

## СВЕРХСШИТЫЕ ПОЛИСТИРОЛЬНЫЕ СОРБЕНТЫ МИКРОПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ В СОРБЦИОННОЙ ОЧИСТКЕ ВОДРАСТВОРИМЫХ ПОЛИМЕРОВ ОТ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

© А. С. Кириллов, Е. Н. Дубров, Н. И. Горшков, В. Д. Красиков

Институт высокомолекулярных соединений РАН,  
199004, г. Санкт-Петербург, Большой пр. В. О., д. 31  
E-mail: a.kirillov2622@gmail.com

Поступила в Редакцию 14 ноября 2022 г.  
После доработки 13 декабря 2022 г.  
Принята к публикации 15 декабря 2022 г.

*Синтезированы микропористые сверхсшитые полистирольные сорбенты со степенями сшивки 100, 150 и 200% на основе гелевого сополимера стирола с 2 мол% дивинилбензола, полученного радикальной суспензионной полимеризацией. Определена площадь кажущейся удельной внутренней поверхности сверхсшитых сорбентов и подтверждено наличие микропор. Структура сорбентов подтверждена методом ИК-спектроскопии. В статических условиях сорбенты полностью поглощают салициловый альдегид из водного раствора. Сорбенты не удерживают поли-N-винилпирролидон и сополимер N-винилпирролидона с N-виниламином. Определены сорбционные характеристики сорбентов по отношению к салициловому альдегиду в динамических условиях. Показана возможность применения микропористых сверхсшитых полистирольных сорбентов для очистки водорастворимых полимеров от низкомолекулярных соединений на модельной системе, содержащей поли(винилпирролидон-со-винилсалицилиденимин) и салициловый альдегид. Чистота сополимера после сорбционной очистки подтверждена методом УФ-спектроскопии.*

Ключевые слова: водорастворимые полимеры; микропоры; очистка; сверхсшитый полистирол; сорбция

DOI: 10.31857/S0044461822080163; EDN: NYLXJS

Одним из часто используемых методов синтеза водорастворимых полимеров медико-биологического назначения (например, сополимеров на основе N-виниламидов), выступающих в качестве носителей лекарственных средств или биологически активных веществ [1, 2], являются реакции полимераналогичных превращений. Получение модифицированных полимеров путем полимераналогичных реакций, как правило, требует использования многократного избытка модифицирующего агента и сопряжено с дальнейшей очисткой продукта от этого агента.

Для выделения водорастворимых биологически активных синтетических полимеров из реакционной смеси после синтеза широко используется экстракция и осаждение, а для их очистки — диализ и эксклюзионная жидкостная хроматография. Традиционные

методы требуют использования больших объемов растворителей, имеют невысокую эффективность и достаточно трудоемки. Для выделения и очистки модифицированных макромолекул также используются различные процедуры, основанные на хроматографических методах группового разделения биологически активных компонентов (твердофазная экстракция, флэш-хроматография на сорбентах различного типа). Этот подход может быть перспективным и при выделении модифицированных биологически активных синтетических полимеров, но редко применяется ввиду ограниченного выбора стационарных фаз, подходящих для этих целей [3].

Для сорбционной очистки биологически активных синтетических полимеров от низкомолекулярных соединений сорбент должен обладать высокой

сорбционной емкостью, селективностью сорбции по отношению к молекулам различных размеров, способностью к сорбции соединений различной полярности, а также способностью смачиваться водой и водно-органическими растворителями. Для решения таких задач перспективными представляются сверхсшитые полистирольные сорбенты, имеющие микропористую или бипористую структуру, которые были разработаны В. А. Даванковым и М. П. Цюрупой [4].

Получение сверхсшитых полистирольных сорбентов основано на сшивании фенильных колец линейных цепей полистирола в растворе или в набухшем геле сополимера стирола и дивинилбензола бифункциональными сшивающими агентами (монохлордиметиловый эфир, метилаль и др.) по реакции Фриделя–Крафтса [5]. При этом в получаемой сетке образуются микропоры с размерами 1.5–3 нм [6]. Эти поры являются пустотами между полимерными цепями, которые удерживаются метиленовыми мостиками на расстоянии друг от друга. Не только уникальная микропористая структура, но и наличие незначительного количества заряженных центров, появление которых вызвано использованием в процессе синтеза кислот Льюиса (хлоридов железа, титана и др.), приводит к появлению центров связывания [7]. Такие материалы способны поглощать любые растворители, даже термодинамически несовместимые с полистирольной матрицей (вода, спирты, эфиры и др.), за счет стремления сетки к релаксации внутренних напряжений [8]. Для сверхсшитых полистиролов характерны большая удельная внутренняя поверхность (до  $1800 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ ), большой объем пор, а также высокая сорбционная способность по отношению ко многим полярным и неполярным соединениям [9]. Помимо перечисленных свойств сверхсшитые полистирольные сорбенты микропористой структуры, ввиду наличия пор размером не более 3 нм, позволяют осуществлять селективную сорбцию соединений, основанную на различии в размере молекул [10]. Молекулы низкомолекулярных соединений диффундируют внутрь порового пространства частиц сорбента и удерживаются в нем, в то время как диффузия и, как следствие, удерживание крупных молекул невозможно по стерическим причинам. Совокупность свойств сверхсшитых полистиролов, а также возможность создания микропористой структуры позволяют рассматривать их как перспективные сорбенты для очистки водорастворимых биологически активных синтетических полимеров от низкомолекулярных соединений.

Цель работы — направленный синтез микропористых сверхсшитых полистирольных сорбентов с

заданным диаметром частиц и поровыми характеристиками для сорбционной очистки сополимера N-винилпирролидона с N-винилсалицилденимином, являющегося эффективным макромолекулярным хелатором для связывания металлов [11], от салицилового альдегида.

### Экспериментальная часть

Стирол ( $\geq 99\%$ , кат. № S4972, Sigma-Aldrich), дивинилбензол (80%, кат. № 414565, Sigma-Aldrich), NaCl (х.ч., АО «Химреактив»),  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (х.ч., АО «Химреактив»), поливиниловый спирт (тех., АО «ЛенРеактив»), перекись бензоила (75%, кат. № 517909, Sigma-Aldrich),  $\text{FeCl}_3$  (97%, кат. № 157740, Sigma-Aldrich), формалин 37% (тех., АО «ЛенРеактив»), HCl 37% (х.ч., АО «БЕКТОН»),  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (х.ч., АО «ЭКОС-1»), 1,2-дихлорэтан (х.ч., АО «ЭКОС-1»), N-винилпирролидон (ВП) ( $\geq 99\%$ , кат. № V3409, Sigma-Aldrich), N-винилформамид (98%, кат. № 447331, Sigma-Aldrich), поли-N-винилпирролидон (кат. № PVP40, Sigma-Aldrich), салициловый альдегид ( $\geq 99\%$ , кат. № 84160, Sigma-Aldrich) были использованы без дополнительной очистки.

*Синтез гелевого сополимера стирола с 2 мол% дивинилбензола.* В трехгорлую яйцевидную колбу, снабженную механической мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещали 120 мл водной фазы, содержащей 0.02 г  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0.4 г поливинилового спирта и 4.0 г NaCl. Добавляли органическую фазу, содержащую 20 мл стирола, 0.63 мл дивинилбензола и 0.77 г перекиси бензоила. Сополимеризацию вели 10 ч при  $85^\circ\text{C}$  и постоянной скорости перемешивания  $1800 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Полученные гранулы сополимера отфильтровывали, промывали горячей водой, ацетоном и холодной водой, после чего мокрым просевом через сито с размером ячеек 20 мкм удаляли примесь мелких частиц. Гранулы сушили на воздухе, а затем в сушильном шкафу при  $60^\circ\text{C}$ . Выход сополимера составил 85% (15.7 г).

*Синтез монохлордиметилового эфира* проводили по методике [12].

*Синтез сверхсшитых полистирольных сорбентов.* 5 г сополимера помещали в трехгорлую круглодонную колбу, снабженную механической мешалкой, термометром и обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, добавляли 30 мл 1,2-дихлорэтана, а также расчетное количество монохлордиметилового эфира, после чего смесь оставляли на ночь для полного набухания сополимера. Затем реакционную смесь охлаждали до  $0^\circ\text{C}$  на ледяной бане и вносили расчетное количество  $\text{FeCl}_3$  (0.3 моль на 1 моль

моноклордиметилового эфира) при интенсивном перемешивании ( $500 \text{ об} \cdot \text{мин}^{-1}$ ). Охлаждение и перемешивание продолжали 1 ч, после чего в течение 2 ч реакцию вели при температуре  $50^\circ\text{C}$  (ниже температуры кипения моноклордиметилового эфира). Далее температуру повышали до  $80^\circ\text{C}$  и вели реакцию в течение 8 ч. Полученные гранулы сверхсшитого сополимера промывали на фильтре Шотта ацетоном, смесью ацетона с  $0.5 \text{ M HCl}$ ,  $0.5 \text{ M}$  раствором  $\text{HCl}$  и дистиллированной водой. Сорбент сушили при  $110^\circ\text{C}$  в сушильном шкафу в течение 6 ч.

*Синтез сополимера N-винилпирролидона с N-виниламином* — поли(винилпирролидон-со-виниламин)а проводили по методике [11].

*Синтез сополимера N-винилпирролидона с N-винилсалицилиденимином* — поли(винилпирролидон-со-винилсалицилиденимин)а проводили по методике [13].

*Кажущуюся удельную внутреннюю поверхность* сверхсшитых образцов определяли методом низкотемпературной сорбции–десорбции азота на приборе Quantachrome и рассчитывали с помощью программного обеспечения NovaWin по теории Брунауэра–Эммета–Теллера.

*ИК-спектроскопия.* Гранулы сополимера и сверхсшитых образцов были предварительно высушены и раздроблены в тонкий порошок. ИК-спектры записывали в таблетке KBr на Фурье-спектрометре IRAffinity-1S (Shimadzu) в средней ИК-области ( $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ ) с разрешением  $2 \text{ см}^{-1}$ .

*Сорбция в статических условиях.* Сорбцию поли-N-винилпирролидона с молекулярными массами (ММ) 25 и 40 кДа ( $c = 2 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ ) и салицилового альдегида ( $c = 1.17 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ ) в статических условиях осуществляли путем перемешивания навески сверхсшитого сополимера массой  $m$   $0.05 \text{ г}$ , предварительно смоченного  $0.1 \text{ мл}$  метанола, с аликвотой испытуемого водного раствора объемом  $5 \text{ мл}$  на универсальном перемешивающем устройстве вортекс MSV-3500 (Biosan) в течение 2 ч при температуре  $25^\circ\text{C}$ .

По окончании процесса сорбции гранулы отфильтровывали и определяли равновесную концентрацию сорбата в растворе. Концентрацию салицилового альдегида определяли спектрофотометрическим методом на спектрофотометре СФ-2000 в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя  $10 \text{ мм}$  при длине волны  $325 \text{ нм}$ . Десорбцию салицилового альдегида осуществляли метанолом. Определение равновесной концентрации поли-N-винилпирролидона проводили на ВЭЖХ хроматографе Smartline (Knauer) с бинарным градиентом на стороне высокого давления, диодно-матричным детектором и термо-

статом колонок при длине волны  $210 \text{ нм}$  на колонке для гель-проникающей хроматографии PSS Suprema,  $10 \text{ мкм}$ ,  $8 \times 300 \text{ мм}$  (Polymer Standards Service) по предварительно построенной концентрационной калибровочной зависимости.

*Сорбция салицилового альдегида в динамических условиях.* Для проведения экспериментов по сорбции салицилового альдегида в динамических условиях в полипропиленовый картридж объемом  $3 \text{ мл}$  и диаметром  $4 \text{ мм}$  помещали навеску сверхсшитого полистирольного сорбента  $m$   $0.05 \text{ г}$ , высота слоя сорбента  $5 \text{ мм}$ . Картридж последовательно кондиционировали  $5 \text{ мл}$  метанола и  $15 \text{ мл}$  бидистиллированной воды, полученной с помощью бидистиллятора UD-2016 (Ulab). Далее с помощью перистальтического насоса пропускали раствор салицилового альдегида ( $c_0 = 1.17 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ ) с объемной скоростью фильтрации  $W$   $0.5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ . На выходе из картриджа отбирали фракции объемом  $0.5 \text{ мл}$  и измеряли их оптические плотности в кварцевых кюветах с толщиной поглощающего слоя  $10 \text{ мм}$  при длине волны  $325 \text{ нм}$ . Строили выходные кривые удерживания в виде зависимостей  $c/c_0$  от  $V$ , где  $c_0$  и  $c$  — начальная концентрация салицилового альдегида и его концентрация на выходе из картриджа;  $V$  — объем раствора салицилового альдегида, пропущенный через картридж (мл). По полученным кривым определяли объем «до проскока» ( $V_{1\%}$ ). За величину  $V_{1\%}$  принимали объем раствора  $V$  (мл), пропущенного через картридж, до порции фильтрата с концентрацией салицилового альдегида, равной  $1\%$  от исходной. Полученные данные использовали для расчета динамической сорбционной емкости до проскока (ДСЕ):

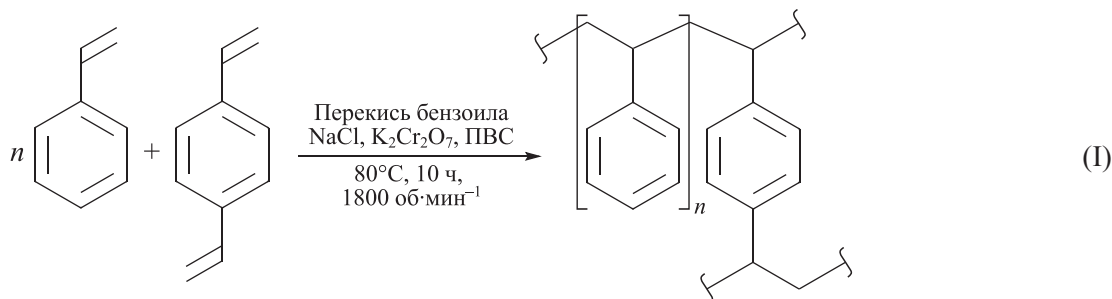
$$\text{ДСЕ} = \frac{cV_{1\%}}{m}.$$

Десорбцию салицилового альдегида осуществляли метанолом. Десорбцию начинали в тот момент, когда концентрация салицилового альдегида на выходе из картриджа достигала значения  $c_0$ .

*Сорбционная очистка поли(винилпирролидон-со-винилсалицилиденимин)а.* Реакционную смесь, содержащую поли(винилпирролидон-со-винилсалицилиденимин) и салициловый альдегид, упаривали до минимального объема на роторном испарителе, после чего к ней добавляли бидистиллированную воду. Полученный раствор пропускали через картридж со сверхсшитым полистирольным сорбентом со скоростью  $0.5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ . Наличие сополимера и отсутствие салицилового альдегида в растворе подтверждали спектрофотометрическим методом.

### Обсуждение результатов

Получение сверхсшитого полистирола возможно двумя способами. Первый способ предполагает сшивание цепей полистирола в растворе, в результате чего получается единый блок геля, дроблением которого получают частицы неправильной формы. Второй двухстадийный способ основан на получении

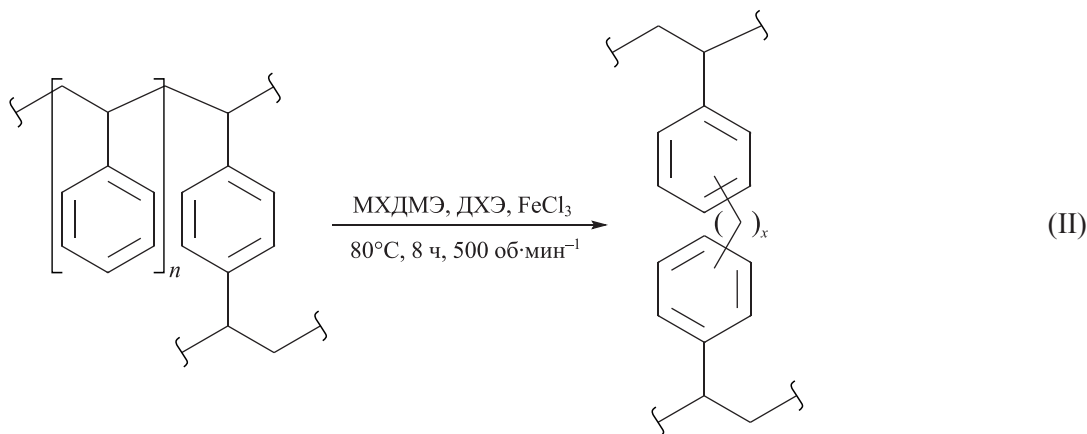


В работе [14] показано, что сверхсшитые полистирольные сорбенты, полученные на основе сополимера с таким количеством дивинилбензола, сорбируют низкомолекулярные соединения, но не молекулы белков, имеющие значительный размер.

сферических гранул гелевого сополимера стирола с небольшим содержанием дивинилбензола (0.3–3 мол%), которые сшивают после их набухания в термодинамически хорошем растворителе.

Таким образом, в качестве исходной матрицы методом радикальной суспензионной полимеризации был синтезирован гелевый сополимер стирола с 2 мол% дивинилбензола (Ст-2ДВБ) по схеме

Полученные гранулы сополимера (размер частиц 80–120 мкм), полностью набухшие в 1,2-дихлорэтано, были сшиты монохлордиметилловым эфиром, который обладает высокой реакционной способностью и не образует продуктов самоконденсации [15], в присутствии  $\text{FeCl}_3$ :



Степень сшивки полученных образцов составила 100 (Ст-2ДВБ-100), 150 (Ст-2ДВБ-150) и 200% (Ст-2ДВБ-200), что соответствует 0.5, 0.75 и 1 моль эфира, введенного в реакцию с 1 моль сополимера. При степени сшивки 100% почти все фенильные кольца цепей сополимера соединены между собой метиленовыми связями, а при степени сшивки 200% большинство колец участвует в образовании межцепных сшивок дважды [16]. При таком способе синтеза возможно получение матрицы с заданными поровыми характеристиками.

Данные, полученные с помощью метода низкотемпературной сорбции–десорбции азота, свидетель-

ствуют о том, что все синтезированные сверхсшитые образцы имеют микропористую структуру и высокую площадь кажущейся удельной внутренней поверхности ( $S_{уд}$ ) (см. таблицу). В структуре полученных образцов не обнаружены поры размером более 3 нм. Исходный сополимер в сухом состоянии не имеет пор и, как следствие, внутренней поверхности.

Увеличение площади удельной внутренней поверхности и объема пор с увеличением степени сшивки характерно для сверхсшитых полистиролов, так как образование большего числа метиленовых связей между фенильными кольцами способствуют формированию большего количества микропор.



## Характеристики сополимера и сверхсшитых сорбентов

Сорбент	Площадь кажущейся удельной внутренней поверхности, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Объем пор, $\text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$	Средний размер пор, нм
Сополимер стирола с 2 мол% дивинилбензола	0	0	0
Сверхсшитый полистирольный сорбент на основе сополимера стирола с 2 мол% дивинилбензола со степенью сшивки:			
100%	392	0.248	1.6
150%	677	0.421	1.6
200%	834	0.529	1.6

В ИК-спектре сополимера стирола с дивинилбензолом (рис. 1) присутствует полоса при  $753 \text{ см}^{-1}$ , являющаяся характеристической и соответствующая деформационным колебаниям С—Н-связей монозамещенного фенильного кольца [17]. Полоса поглощения при  $2853 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным симметричным колебаниям, а полоса  $2918 \text{ см}^{-1}$  — валентным асимметричным колебаниям алифатических С—Н-связей. Полоса поглощения при  $3023 \text{ см}^{-1}$  соответствует валентным С—Н колебаниям фенильных колец. Интенсивность полосы поглощения при  $753 \text{ см}^{-1}$  с ростом степени сшивки уменьшается, что свидетельствует об увеличении количества связанных между собой фенильных колец. Интенсивная полоса в области  $1700 \text{ см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям полизамещенных ароматических колец и растет с увеличением степени сшивки [18, 19].

Была оценена сорбция в статических условиях стандартов поли-N-винилпирролидона (ММ 25 и

40 кДа) и исходного сополимера поли(винилпирролидон-*co*-виниламин)а для синтеза поли(винилпирролидон-*co*-винилсалицилиденимин)а на сверхсшитых полистирольных сорбентах с различными степенями сшивки (100, 150 и 200%) и установлено, что как гомополимер N-винилпирролидона, так и сополимер с N-виниламином не удерживаются на сорбентах. Также были проведены динамические эксперименты на картриджах и показано, что полимеры элюируются с мертвым объемом. В статических условиях все сорбенты полностью поглощают салициловый альдегид из водного раствора за счет реализации обращенно-фазового механизма удерживания, а также  $\pi$ - $\pi$ -взаимодействий между матрицей сорбента и ненасыщенной системой сорбата. Также для многократного использования сорбента в процессе очистки необходима возможность его регенерации. Для десорбции салицилового альдегида использовали метанол. Степень десорбции при этом составляла 85–90% в

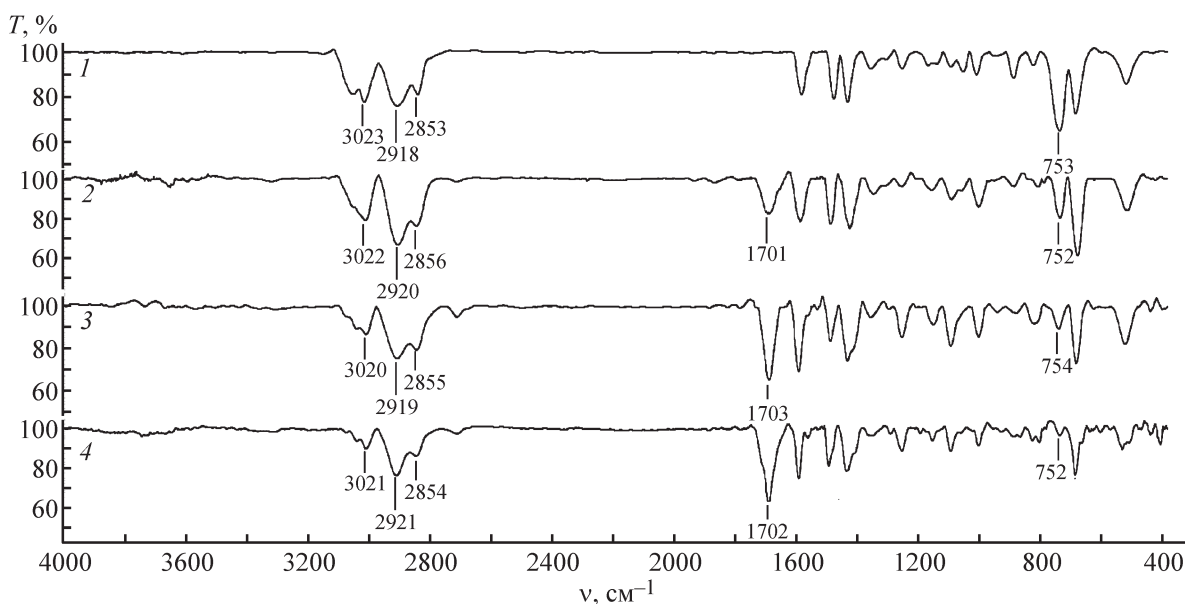


Рис. 1. ИК-спектры сополимера стирола с 2 мол% дивинилбензола (1); сверхсшитых полистирольных сорбентов со степенью сшивки 100 (2), 150 (3), 200% (4) на основе сополимера стирола с 2 мол% дивинилбензола.

зависимости от степени сшивки. Максимальная десорбция салицилового альдегида была достигнута для сорбента Ст-2ДВБ-100 с наименьшей степенью сшивки.

Была изучена сорбция салицилового альдегида в динамических условиях. В качестве основного критерия для сравнения эффективности полученных сорбентов при сорбции салицилового альдегида использовали значение ДСЕ. Были получены выходные кривые удерживания салицилового альдегида (рис. 2), по которым установлены объемы «до проскока» на уровне 1%, который гарантирует практически полное отсутствие салицилового альдегида в очищенном растворе.

Значения ДСЕ составили 234, 351 и 445  $\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$  для сорбентов Ст-2ДВБ-100, Ст-2ДВБ-150 и Ст-2ДВБ-200 соответственно. Наиболее высокое значение ДСЕ получено при использовании сорбента Ст-2ДВБ-200. Отметим, что использованный сорбент можно регенерировать промывкой картриджа метанолом ( $V_{\text{MeOH}} \sim 4$  мл при массе сорбента 0.05 г).

На основании полученных данных сверхсшитый сорбент Ст-2ДВБ-200 был выбран в качестве сорбента для очистки поли(винилпирролидон-*co*-винилсалицилиденимин)а от салицилового альдегида в динамическом режиме. Поли(винилпирролидон-*co*-винилсалицилиденимин) был выделен осаждением в диэтиловый эфир из той же реакционной смеси в

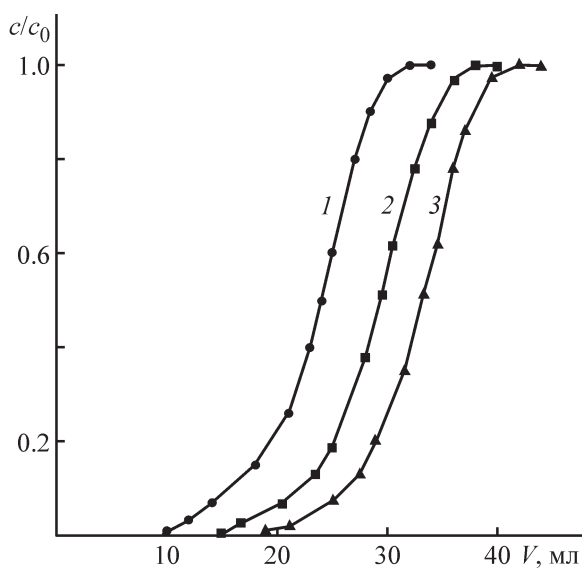


Рис. 2. Выходные кривые удерживания салицилового альдегида из водного раствора на сверхсшитых полистирольных сорбентах со степенью сшивки 100 (1), 150 (2), 200% (3) на основе сополимера стирола с 2 мол% дивинилбензола;  $W = 0.5 \text{ мл} \cdot \text{мин}^{-1}$ ,  $m = 0.05 \text{ г}$ ,  $c_0 = 1.17 \text{ мг} \cdot \text{мл}^{-1}$ .

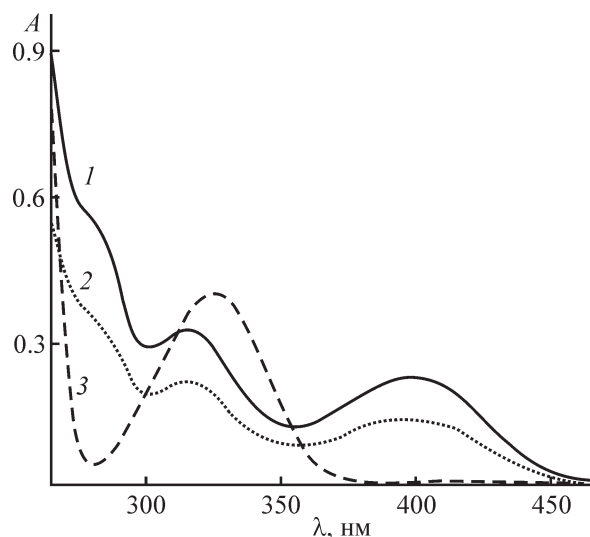


Рис. 3. Спектры поглощения в УФ и видимой области поли(винилпирролидон-*co*-винилсалицилиденимин)а, полученного сорбционной очисткой на сверхсшитом полистирольном сорбенте со степенью сшивки 200% на основе сополимера стирола с 2 мол% дивинилбензола (1); выделенного осаждением в диэтиловый эфир (2); салицилового альдегида (3).

качестве стандарта. Идентификацию сополимера и подтверждение отсутствия салицилового альдегида в растворе после проведения сорбционной очистки осуществляли методом электронной спектроскопии в УФ и видимой области. В спектрах поглощения сополимера, полученного методом осаждения и сорбционной очистки (рис. 3), присутствуют идентичные полосы поглощения при 315 (поглощение салицилидениминовой хромофорной группы) и 400 нм ( $n$ - $\pi$ -переход азометина). Об эффективности сорбционной очистки можно судить по отсутствию в спектре очищенного сополимера полосы поглощения при 325 нм, характерной для салицилового альдегида.

Таким образом, метод сорбционной очистки на микропористых сверхсшитых полистирольных сорбентах сополимеров N-виниламидов от низкомолекулярных соединений эффективен и может быть использован наряду с традиционными способами выделения и очистки сополимеров, при этом является более экспрессным.

## Выводы

Продемонстрирована возможность применения микропористых сверхсшитых полистирольных сорбентов для сорбционной очистки полимеров от низкомолекулярных соединений на примере очистки поли(винилпирролидон-*co*-винилсалицилиденимин)а

от салицилового альдегида. Сшиванием частиц гелевого сополимера стирола и дивинилбензола получены микропористые сверхсшитые полистирольные сорбенты, определены их характеристики, подтверждена сверхсшитая структура. Полученные сорбенты не удерживают поли-N-винилпирролидон и поли(винилпирролидон-со-виниламин), что свидетельствует о недоступности для них порового пространства микропористых сверхсшитых полистирольных сорбентов. Таким образом, микропористые сверхсшитые полистирольные сорбенты могут найти применение в химии высокомолекулярных соединений для очистки полимеров от низкомолекулярных продуктов, инициаторов, мономеров и катализаторов.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация об авторах

*Кириллов Антон Сергеевич*, м.н.с. ИВС РАН  
ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-1350-6775>  
*Дубров Евгений Николаевич*, м.н.с. ИВС РАН  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2387-6278>  
*Горшков Николай Иванович*, к.х.н., с.н.с. ИВС РАН  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-1104-8264>  
*Красиков Валерий Дмитриевич*, д.х.н., г.н.с. ИВС РАН  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2137-7144>

### Список литературы

- [1] *Кириш Ю. Э.* Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды: Синтез и физико-химические свойства. М.: Наука, 1998. С. 211–215.
- [2] *Панарин Е. Ф., Лавров Н. А., Соловский М. В., Шальнова Л. И.* Полимеры — носители биологически активных веществ. СПб: Профессия, 2014. С. 10–26.
- [3] *Gorshkov N. I., Murko A. Y., Egorova O. S., Malakhova I. I., Pokhvoshchev Y. V., Krasikov V. D.* Specific features of using ultrashort monolithic columns for analysis of biologically active synthetic polymers labeled with radioactive metal isotopes ( $^{99m}\text{Tc}$ ,  $^{161}\text{Tb}$ ,  $^{68}\text{Ga}$ ) // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2015. V. 51. N 6. P. 1094–1099.  
<https://doi.org/10.1134/s207020511506009x>
- [4] *Tsyurupa M. P., Davankov V. A.* Porous structure of hypercrosslinked polystyrene: State-of-the-art mini-review // *React. Funct. Polym.* 2006. V. 66. N 7. P. 768–779.  
<https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2005.11.004>
- [5] *Davankov V. A., Tsyurupa M. P.* Hypercrosslinked polymeric networks and adsorbing materials: Synthesis, structure, properties and application. New York: Elsevier, 2011. P. 167–179.
- [6] *Castaldo R., Gentile G., Avella M., Carfagna C., Ambrogi V.* Microporous hyper-crosslinked polystyrenes and nanocomposites with high adsorption properties: A Review // *Polymers.* 2017. V. 9. N 12. P. 1–22. <https://doi.org/10.3390/polym9120651>
- [7] *Penner N. A., Nesterenko P. N.* Application of neutral hydrophobic hypercrosslinked polystyrene to the separation of inorganic anions by ion chromatography // *J. Chromatogr. A.* 2000. V. 884. N 1–2. P. 41–51.  
[https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00281-8](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00281-8)
- [8] *Дмитриенко С. Г., Тихомирова Т. И., Аняри В. В., Толмачева В. В., Кочук Е. В., Золотов Ю. А.* Применение сверхсшитых полистиролов для концентрирования и разделения органических соединений и ионов элементов // *ЖАХ.* 2018. Т. 73. № 11. С. 830–842.  
<https://doi.org/10.1134/S004445021811004X>  
*[Dmitrienko S. G., Tikhomirova T. I., Apyar V. V., Tolmacheva V. V., Kochuk E. V., Zolotov Yu. A.* Application of hypercrosslinked polystyrenes to the preconcentration and separation of organic compounds and ions of elements // *J. Anal. Chem.* 2018. V. 73. N 11. P. 1053–1063.  
<https://doi.org/10.1134/S1061934818110047>].
- [9] *Дмитриенко С. Г., Аняри В. В., Толмачева В. В.* Особенности концентрирования полярных биологически активных соединений на сверхсшитом полистироле // *Аналитика.* 2019. Т. 9. № 1. P. 60–67.  
<https://doi.org/10.22184/2227-572X.2019.09.1.60.67>
- [10] *Попов А. Ю., Блинникова З. К., Цюрупа М. П., Даванков В. А.* Синтез и адсорбционные свойства сорбентов ограниченного доступа на базе сверхсшитого полистирола // *Сорбцион. и хроматогр. процессы.* 2017. Т. 17. № 2. С. 183–190.  
<https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2017.17/369>
- [11] *Иванов А. Г., Гаврилова И. И., Красиков В. Д., Панарин Е. Ф.* Водорастворимые металлополимерные комплексы галлия на основе иминопроводных сополимера N-винилпирролидона с N-виниламином // *ЖПХ.* 2019. Т. 92. № 13. С. 1666–1672. <https://doi.org/10.1134/S0044461819130048>  
*[Ivanov A. G., Gavrilova I. I., Krasikov V. D., Panarin E. F.* Water-soluble metal-polymer gallium complexes based on imino derivatives of an N-vinylpyrrolidone/N-vinylamine copolymer // *Russ. J. Appl. Chem.* 2019. V. 92. N 12. P. 1705–1711.  
<https://doi.org/10.1134/S1070427219120113>].
- [12] *Marvel C. S., Porter P. K.* Monochloromethyl ether // *Org. Synth.* 1929. V. 9. P. 58–60.  
<https://doi.org/10.15227/orgsyn.009.0058>
- [13] Пат. РФ 2243977 (опубл. 2005). Способ получения водорастворимых гомо- и сополимеров виниламина.

- [14] Popov A. Yu., Blinnikova Z. K., Tsyurupa M. P., Davankov V. A. Hypercrosslinked polymeric restricted access materials for analysis of biological fluids // *J. Sep. Sci.* 2018. V. 41. N 16. P. 3302–3309. <https://doi.org/10.1002/jssc.201800528>
- [15] Цюрупа М. П., Блинникова З. К., Давидович Ю. А., Даванков В. А. Поиск возможных каталитических систем для синтеза сверхсшитых полистирольных сорбентов // *Сорбцион. и хроматогр. процессы.* 2019. Т. 19. № 4. С. 382–389. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2019.19/776>
- [16] Даванков В. А., Цюрупа М. П. Сверхсшитые полистирольные сорбенты. Структура, свойства, применение. Саарбрукен, Германия: Palmarium Acad. Publ., 2012. С. 7–10.
- [17] Bartholin M., Boissier G., Dubois J. Styrene-divinylbenzene copolymers, 3. Revisited IR analysis // *Die Makromolekulare Chemie.* 1981. V. 182. N 7. P. 973–982. <https://doi.org/10.1002/macp.1981.021820719>
- [18] 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 // *React. Funct. Polym.* 2012. V. 72. N 12. P. 973–982. <https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.03.002>
- [19] Tsyurupa M. P., Borisov Yu. A., Blinnikova Z. K., Platonova N. P., Ul'yanov A. V., Buryak A. K., Davankov V. A. On the origin of absorbance band around 1700  $\text{cm}^{-1}$  in FTIR spectra of hypercrosslinked polystyrene // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2014. V. 50. N 1. P. 59–63. <http://doi.org/10.1134/S2070205114010225>
-