

УДК 541.64 : 543.422.23

Б. П. Николаев, А. М. Шляков, Н. М. Федорова

**АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ СЕТЧАТЫХ СОПОЛИМЕРОВ СОЛОЗА К
В БЛОКЕ МЕТОДОМ ЯМР ^{13}C ВЫСОКОГО РАЗРЕШЕНИЯ
В ТВЕРДОЙ И ЖИДКОЙ ФАЗАХ**

С помощью метода кросс-поляризационной спектроскопии под магнитным углом вращения образца ЯМР ^{13}C исследованы структура и молекулярное движение звеньев твердого сетчатого сополимера Солоза К, продукта радикальной сополимеризации метакриловой кислоты бутилметакрилата и сшивателя N,N'-бис-метилендиакриламида. Получены данные о кинетике полимеризации и «мгновенном» составе сорбента на разных стадиях осадительного режима. Сорбент состоит из слабосшиванных гелевых участков, перемежающихся с жесткими элементами структуры с повышенным содержанием сшивателя. Разрешение спектров ЯМР позволяет проводить количественный анализ состава сополимера. Релаксационное поведение ядер ^{13}C смолы соответствует картине широкого распределения частот молекулярных движений звеньев сополимера.

Анализ состава твердых сетчатых полимеров представляет задачу, не получившую полного решения. Сложность проблемы привлечения метода ЯМР состоит в недостаточном разрешении линий резонанса ядер остова полимера из-за неполного усреднения диполь-дипольных взаимодействий в конформационно-замороженных системах [1–3]. Выше точки стеклования полимера T_c эти взаимодействия эффективно усредняются, что облегчает наблюдение спектров ЯМР в эластомерах и слабосшиванных гелях [4–9]. Большинство полимеров ниже T_c дают спектры ЯМР в виде широких линий, что исключает возможность анализа химического состава. Применение метода кросс-поляризационной спектроскопии под магнитным углом вращения образца ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) позволяет резко ослабить диполь-дипольные взаимодействия спинов и тем самым улучшить разрешающую способность метода [10]. В таком виде метод ЯМР оправдал себя при структурном анализе органических кристаллов [2], твердых гомополимеров [3, 4], углей, сланцев [11] и многих адсорбентов [12]. Сетчатые полизэлектролиты систематически не изучали, хотя по отдельным экспериментам можно предполагать перспективность использования метода ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) в этом направлении [13].

В данной работе спектроскопию ЯМР ^{13}C использовали для изучения состава и процесса формирования сетчатого карбоксильного катионита Солоза К ($^+ \text{H}$ -форма), применяемого для очистки биоактивных соединений в вариантах ионно-гидрофобной хроматографии.

Образцы Солоза К X/Y ($X=6, 20, 24, 30$ мол.%, $Y=40$ мол.%) получены способом радикальной осадительной полимеризации и охарактеризованы по пористости и сорбции [14–17] (X – содержание бутилметакрилата (БМА), Y – содержание сшивателя (МДАА), а $(100\%-(X+Y))$ – содержание метакриловой кислоты (МАК)). Воздушно-сухие образцы смол получали методом инклюдирования с контролем качества удаления $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ методом ЯМР. Измерения спектров ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) выполнены на приборах СХР-100, СХР-300 («Брукер») на частотах 25,14; 75,47 МГц. Регистрацию спада прецессии проводили за время 26 мс с масштабом 4 К/20 кГц, интервалом между импульсами 6 с при напряженности поля декаплера $H_1=16$ Гс в режиме квадратурного детектирования. ВМУ проводили в турбинах из дейтеро-плексигласа конструкции Эндрю с частотой 4 кГц. Измерения КП/ВМУ проведены в режиме однократной поляризации по Пайнсу [18]. Длительность 90-градусного импульса 3,75 мкс. Число накоплений не менее 50, для гидратированных смол $7\cdot 10^4$. Спектры высокого разрешения ЯМР ^{13}C в жидкой фазе и кинетика полимери-

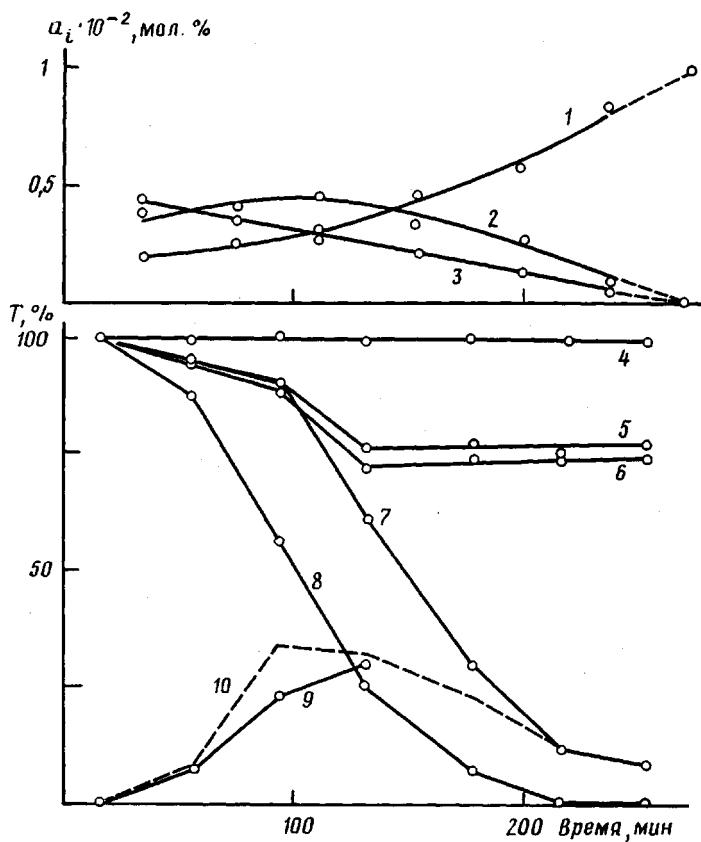


Рис. 1. Кинетические кривые изменения «мгновенного» состава сетчатого сополимера МДАА (1), МАК (2), БМА (3) и интенсивности линий ЯМР ^{13}C внешнего эталона (4), $^6\text{CH}_3\text{COOD}$ (5), ДМФА (6), БМА $-\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ (7), БМА $-\text{C}=\text{CH}_2$ (8) и БМА $-\text{CH}_3-\text{CH}_2-$ (9). Кривая 9 относится к сателлитной уширеннои низкополевой линии БМА, а кривая 7 к суммарной интенсивности обеих линий. Кривая 10 представляет ход изменения разницы интегральных интенсивностей кривых 7 и 8

зации измерены с альтернированием фазы и обратным импульсным подавлением (1,5 Вт) по протонам без вращения образца, располагаемого по оси магнитного поля $H_0=7,1$ Гц.

Реакцию полимеризации осуществляли в запаянных ампулах диаметром 10 мм спектрометра СХР-300 при 70°. Инициатор (ДАК) вводили до нагревания смеси, которую дегазировали аргоном высокой степени чистоты. За кинетикой реакции следили путем периодической регистрации накапливаемых спектров (время накопления 32 мин) через интервалы 10–50 мин в спектральном диапазоне 16 кГц. Точность поддержания температуры реакции $\pm 1^\circ$. Ход реакции отрабатывали в емкостях диаметром 100 мм, т. е. реальных условиях синтеза рабочих партий полимера.

Кинетику формирования сетчатой структуры сорбента Солова К 20/40 в блоке изучали путем измерения интегральных интенсивностей линий ЯМР ^{13}C мономеров в ходе реакции полимеризации МАК, БМА, DMAA в плохом растворителе — смеси 30%-ного раствора уксусной кислоты (УК) в $^2\text{H}_2\text{O}$ («Изотоп», 98% ^2H) с ДМФА соотношения 1 : 2. Фаза полимера глубокой конверсии из-за компактизации при осаждении имеет короткое время T_2 порядка микросекунды [19–21]. Поэтому при конечном времени экспозиции 30 мин и узком спектральном диапазоне 16 кГц в спектре наблюдали только линии мономеров, МДАА и растворителя (табл. 1). Конверсия сомономеров по данным ЯМР ^{13}C представлена на рис. 1. Начальные количества сомономеров на момент регистрации первого спектра после 32 мин накоплений нормированы на единицу. По данным конверсии МАК, БМАА, DMAA, вычисленных по величине раскрытия связей $\text{C}=\text{C}$, построены графики зависимостей «мгновенного» состава в параметрах a_i концентрации каждого из сомономеров. В силу конечного времени измерения спектра Δt параметр состава a_i является усредненной за время Δt величиной, т. е. результатом интегрирования состава, входящего в соответствующие уравнения формальной кинетики реакции полимеризации.

Таблица 1

Хим. сдвиги линий в спектре ЯМР ^{13}C высокого разрешения жидкофазных компонентов смеси в реакции синтеза сетчатого сополимера Солоза К 20/40

Компонент	Химический сдвиг линии, м. д.									
	$\text{CH}_3-\text{C=}$	C=	$\text{O}-\text{CH}_2$	$\text{O}-\text{CH}_2-\text{*CH}_3$	$\text{*CH}_2-\text{CH}_3$	CH_3	$\text{CH}_2=$	C=O	$-\text{CH}=$	$-\text{CH}_2-$
БМА	18,61	137,35	65,5	31,39	19,93	14,22	126,54	168,58	-	-
МАК	18,66	137,73	-	-	-	-	126,47	170,18	-	-
МДАА	-	-	-	-	-	-	128,00	167,56	131,61	45,02
УК	-	-	-	-	-	21,39	-	174,65	-	-
ДМФА	-	164,58	-	-	-	31,90	-	-	-	-
						37,20				

Изменение a_i во времени описывает кинетику присоединения мономера M_i к макрорадикалу RM_j^{\cdot} в реакции $M_i+RM_j^{\cdot} \rightarrow RM_i^{\cdot}$, которая проходит в конечном числе первичных центров, инициируемых ДАК. По достижении критической MM^{\cdot} RM_j^{\cdot} -радикал выделяется из раствора в виде глобул — зародышей новой фазы набухшего полимера. В течение 150 мин наблюдали ускорение реакции вследствие гель-эффекта [20, 21] (рис. 2). Расход мономеров внутри глобул при бинодальном распаде системы компенсируется диффузией из внешней среды с синергизмом массопередачи мономеров, УК и ДМФА, как это видно из постоянства отношений интенсивности их линий ЯМР (рис. 1, кривые 5, 6). Интенсивность линий ЯМР УК и ДМФА монотонно уменьшалась в течение 90 мин, а затем в интервале 100–130 мин падала на 15%, чему сопутствовало уменьшение сигнала ЯМР ^2H дейтероводы, добавляемой в смесь для резонансной стабилизации магнитного поля H_0 . Уменьшение величины сигнала ЯМР растворителей связано с отклонением времен релаксации T_1/T_2 ядер растворителя от единицы при сольватации полимера [21]. Таким образом, полимеризация в стадии микрорасслоения сопровождается поглощением растворителя и мономеров растущими первичными образованиями, стабилизуемыми межмолекулярными связями $\text{H} \dots \text{H}$ групп COOH и NH с растворителем.

Экстраполяция кривых расхода a_i на начало реакции (рис. 1) дает основание считать начальный состав центров полимеризации равным $X/Y=50/(15-20)$. Как известно [14–17], смолы Солоза К 50/У при $Y < 20$ имеют морфологию непрерывного гелевого типа. Начиная с критической концентрации сшивателя $Y=20-25$ сорбент приобретает пористость, а начальные центры полимеризации имеют вид гелевых глобул, в последующем сшиваемых МДАА в блок. Действительно, после 50%-ной конверсии суммарного мономера начинается доминирование расхода МДАА по отношению к БМА и МАК с образованием жестких структур. Образование гелевых глобул как первичного структурного элемента подтверждается несовпадением кривых 7 и 8 (рис. 1) и появлением в спектре сателлитных уширенных линий групп $-\text{CH}_2\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ БМА рядом с основными линиями мономеров (рис. 3). Величину смещения, ширину и факт зарождения линий — сателлитов групп УК, ДМФА и групп $=\text{C}-\text{CH}_3$ БМА и МАК нельзя объяснить эффектом диамагнитного экранирования глобул при размерах меньше 1 мкм [22]. Разность расхода БМА по величине падения интенсивности линий $^2\text{CH}_2^*\text{CH}_3$, $^2\text{C=CH}_2$ БМА в течение 2 ч точно соответствует величине нарастания сателлитных линий $^2\text{CH}_2^*\text{CH}_3$ БМА (рис. 1).

Происхождение сигнала связано с конформационной подвижностью цепей между узлами, образуемыми сшивателем МДАА. Первоначально

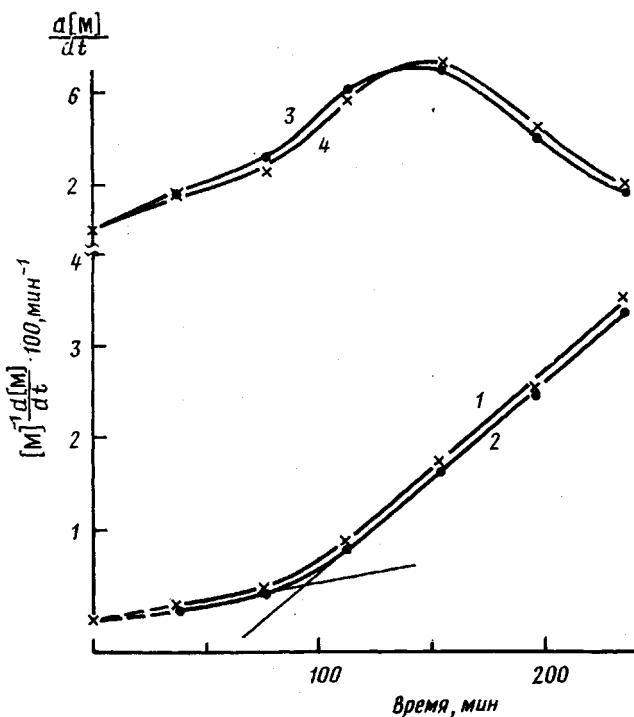


Рис. 2. Зависимость относительной $d[M]/[M]dt$ (1, 2) и абсолютной $d[M]/dt$ (3, 4) скоростей расхода сшивателя МДАА, измеряемой по убыванию интенсивности линий ЯМР ^{13}C групп $\text{CH} =$ (1, 3) и $\text{CH}_2 =$ (2, 4)

(100 мин) наблюдается монотонный рост доли гелевой слабосшитой части полимера симбатно числу и размеру глобуллярных частиц [16]. По истечении этого времени начинается вторая фаза реакции, которая характеризуется ухудшением магнитной однородности образца и изменением относительной скорости расхода МДАА $d[M]/[M]dt$ (рис. 2). «Мгновенный» состав полимера во второй фазе реакции, по данным рис. 1, соответствует элементам структуры $X/Y = (21-24)/(30-45)$, постепенно переходящей к $X:Y = 0:100$. Полное раскрытие связей $\text{C}=\text{C}$ ДМАА в глобуллярных частицах завершается во второй фазе реакции с началом интенсивного синерезиса, во время которого нарастает скорость расхода МДАА при формировании сильносшитых участков сетки полимера. В результате формируется гетеросетчатый сорбент, в котором слабосшитые гелевые, способные набухать части образуются в виде глобуллярных частиц на этапе бинодального распада среды [23], причем конечный продукт содержит элементы структуры всех предшественников в ряду Солоза К с $0 < Y < 100$.

Слабосшитые гели полимеров отличаются высокой сегментальной подвижностью цепей между местами сшивок и дают спектры ЯМР, близкие «жидкостным» [5-9]. Воспользовавшись этим обстоятельством, измерили спектры ЯМР гелевой части Солоза К 20/40 со скалярным подавлением ^{13}C { ^1H }. В спектре (рис. 4, кривая 1) отсутствуют линии ЯМР групп COO , жесткой сетки полимера и просматривается суперлоренцевский контур линий групп CH_2 , CH_3 , БМА и МАК. По оценкам спиновой плотности практически все ядра ^{13}C этих групп БМА и МАК дают вклад в контур этой линии. Отсутствие в спектре линий каркаса полимера свидетельствует о сохранении жесткой структуры сетки после набухания и может быть объяснено следующим образом. Наличие ограничений движения ядер в узлах сетки ведет к замораживанию высокочастотных движений с временами корреляции выше периода ларморовской прецессии ω_c^{-1} . Секулярная (диагональная) часть гамильтонiana H_d диполь-дипольных взаимодействий не усредняется до нуля. Неусредненная часть второго момента H_d при большой длине участка цепи (n сегментов между узлами) уменьшена в n^2 раз по сравнению с жесткой решеткой спинов [24]. Если пред-

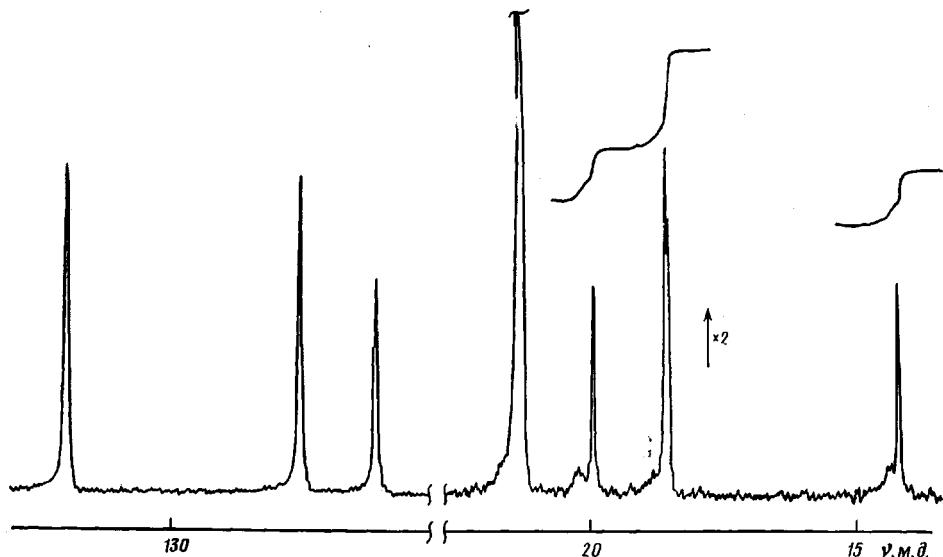


Рис. 3. Спектр ЯМР ^{13}C жидкофазной части реакционной смеси синтеза сорбента Солоз К 20/40, измеренного во временном интервале 77–109 мин при 70°

положить, что межспиновый вектор $^{13}\text{C}-^1\text{H}$ групп БМА совершает движение с максимумом спектральной плотности функции корреляции $I(\omega)$ в диапазоне медленных движений решетки ω_0 и быстрых пероориентаций «хвоста» БМА $\omega_1 \gg T_2^{-1}$, то скорость релаксации ^{13}C можно рассматривать по формализму теории [25], считая, что гамильтониан равен

$$\bar{H}_d(t) = \langle H_d \rangle + [H_d(t) - \langle H_d \rangle], \quad (1)$$

где $\langle H_d \rangle$ – усредненная часть по медленным движениям; $[\dots]$ – флуктуирующая с коротким временем корреляции. В такой записи $H_d(t)$ второй момент линии M_2 складывается из M_2^0 жесткой решетки и усеченного момента M_2^1 . Наблюдаемая часть спектра ЯМР ^{13}C Солоза К 20/40 обусловлена второй частью гамильтониана. В терминах теории этот результат означает сужение линий до $\Delta\omega$ [26] в соответствии с выражением

$$\Delta\omega^2 = M_2 \pi^{-1} \cdot 2 \arctg [\alpha \Delta\omega \tau_c], \quad \alpha \approx 1, \quad (2)$$

где τ_c – время корреляции высокочастотных движений ядер ^{13}C , ^1H .

Следовательно, наблюдаемая кривая является огибающей линий ЯМР боковых ответвлений БМА и групп свободного вращения CH_3 , и не отражает структурный состав по ядрам, входящим в узлы или жесткие элементы матрицы смолы. Сужение линий таких групп вызвано усреднением диполь-дипольных взаимодействий в результате внутримолекулярного движения групп, присоединенных к матрице, участвующей в низкочастотных движениях с частотами $\nu < 10^6$ Гц [27]. Эффект аналогичен усилению линий резонанса ^{13}C в спектрах остатков Lys белков [28] и гидрофобных радикалов модифицированных сорбентов [12]. При дегидратации карбоксильных ионитов наибольшему воздействию и конформационным перестройкам подвергаются гелевые участки, что должно приводить к уменьшению свободного объема вращения боковых групп.

На рис. 4 (кривые 3–5) приведены спектры ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) образцов сухих смол с содержанием БМА 6, 20 и 30 %. В области 178 м.д. отчетливо просматривается линия группы COO , которая не проявляется при съемке со скалярным подавлением (кривая 1). Большая ширина линии этой группы в сравнении с кристаллическими полимерами и твердой ПМАК [2, 3], слабая зависимость от величины поля H_0 (согласно дополнительным измерениям на приборе СХР-100) свидетельствует о резко выраженной нерегулярности сетки по отношению к гомополимерам. Многие линии в спектре испытывают частичное наложение, ядра ^{13}C остава поли-

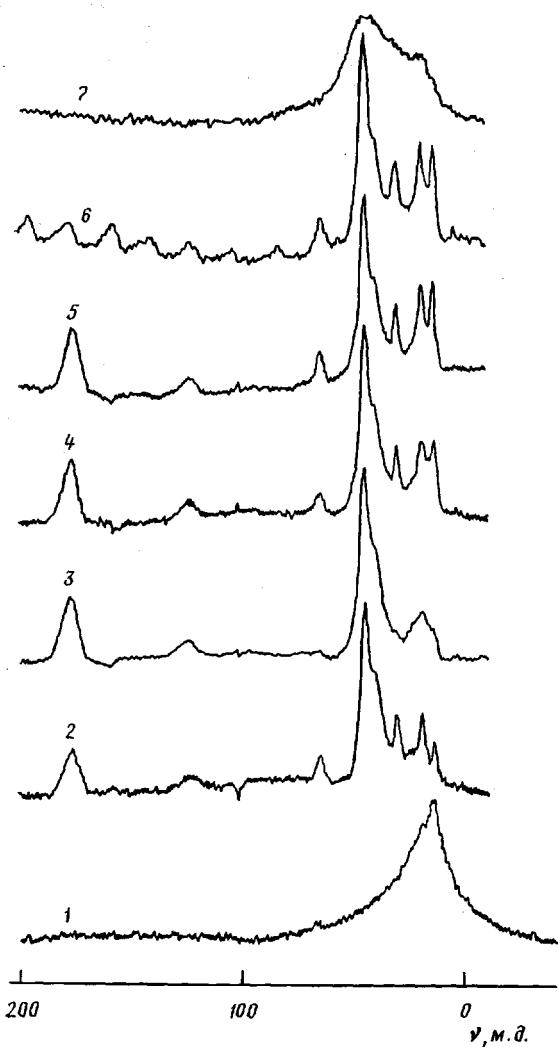


Рис. 4

Рис. 4. Спектр ЯМР ^{13}C высокого разрешения со скалярным подавлением ^{13}C (^1H) образца полностью оводненной в D_2O смолы Солова К 24/40 (1) и спектры ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) смолы Солова К 24/40, высушенной из D_2O (2), высушенных из ацетона смол Солова К 6/40 (3), 20/40 (4), 30/40 (5-7). Спектры 5 и 6 измерены при вращении образца со скоростью 4 (5) и 1,48 кГц (6); спектр 7 – без вращения

Рис. 5. Спиновая поляризация сигналов 13,7 (1) и 45,1 (2) ядер ^{13}C в режиме КП/ВМУ в зависимости от времени контакта

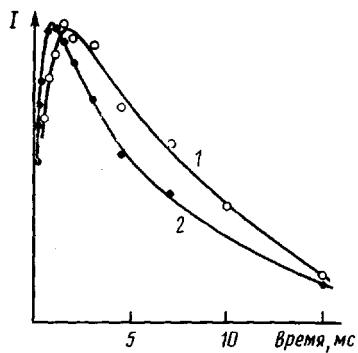


Рис. 5

мера групп $^3\text{CH}^*\text{CH}_2$, $^3\text{C} - ^3\text{CH}_2$ дают линии в пределах общего контура с выделяющимися пиками 45,1; 40,8; 38 м. д. Линия резонанса CH_2O БМА (65,5 м. д.) сохраняет индивидуальность и монотонно увеличивается в ряду смол с возрастающим содержанием БМА (рис. 4, кривые 3–5). Ширина линии 178 м. д. мало зависит от мощности подавления, но заметно меняется от скорости вращения (кривые 5–7). В спектре присутствуют сателлиты вращения (± 4 кГц) линии COO, которые отсутствуют у алкильных групп. Указанные особенности свидетельствуют об анизотропном экранировании ядер ^{13}C групп COO и их иммобилизации в сетке полимера, которая допускает флуктуации ориентации групп COO с $\nu \approx 3$ кГц [29].

Величина сигнала резонанса ^{13}C в режиме КП/ВМУ определяется динамической поляризацией ядер ^{13}C при выравнивании спиновых температур ^{13}C , ^1H во вращающейся системе координат. Деполяризация спинов описывается выражением при $t \rightarrow \infty$

$$S \sim S_0 \exp [-t_c/T_{1\rho} (^1\text{H})], \quad (3)$$

где t_c – время контакта спинов; $T_{1\rho} (^1\text{H})$ – время спин-решеточной релаксации протонов отдельных групп во вращающейся системе координат. Большие времена адиабатического размагничивания ^{13}C в дипольном поле спинов ^1H , характер зависимости $T_{1\rho}$ от $H_1(^{13}\text{C})$ в большинстве твердых аморфных полимеров говорят в пользу спин-решеточного механизма ре-

Таблица 2

Времена релаксации $T_{1\rho}$ (^1H) отдельных групп звеньев сополимера Солоза К 20/40 в воздушно-сухом и гидратированном состояниях (51%)

Форма смолы	Значения $T_{1\rho}$, мс					
	$^*\text{CH}-^*\text{CH}_2$ $^*\text{C}-^*\text{CH}_2$	*COO	BMA: CH_3-CH_2 МАК: $^*\text{CH}_3-\text{C}=\text{C}$	BMA $^*\text{CH}_3-\text{CH}_2$	BMA OCH_2-CH_2	BMA O^*CH_2
Воздушно-сухая	6,5±0,1	6,5±0,1	6,5±0,1	8,7±0,2	6,5±0,2	5,7±0,2
Оводненная	6,4±0,2	6,4±0,4	8,1±0,3	11,0±0,8	5,7±0,4	4,5±0,4

лаксации ^{13}C [2–4] и оправдывают использование выражения (3). Для сетчатых полимеров такие подробные данные отсутствуют, но, по-видимому, не будет ошибкой распространить на них это заключение. Допуская, что измеряемое $T_{1\rho}$ Солоза К имеет спин-решеточную природу и управляется низкочастотными движениями сетки околовзвукового диапазона, и считая $H_1(^{13}\text{C})=16$ Гц больше локальных дипольных полей, зависимость $T_{1\rho}$ от τ_c можно описать в рамках теории спектральной плотностью движения звеньев цепи [5, 6, 25].

На рис. 5 представлена динамика изменения сигналов ЯМР ^{13}C во вращающейся системе координат сухого сорбента Солоза К 20/40. По соотношению (3) рассчитаны времена $T_{1\rho}$ различных групп (табл. 2). Миллисекундный диапазон $T_{1\rho}$ и отсутствие расстройки условия Хартманна – Хана от величины поля H_1 образцов Солоза К, согласно теории [30, 31], свидетельствует о том, что сорбент имеет жесткую структуру. Сегментальное движение сетки заморожено и допускаются только кооперативные движения с частотами $v=(2\pi T_{1\rho})^{-1}\approx 20$ Гц, что совпадает с оценками этой величины для ПМАК ниже T_c [4, 29].

Благодаря несовпадению времен $T_{1\rho}$ групп COO, CH_2 и CH_3 , максимальные значения намагниченности $M(^{13}\text{C})$ в эффекте Хартманна – Хана достигаются неодновременно (рис. 5). Поэтому количественные соотношения между числом ^{13}C и интенсивностью линий ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) в простой, пригодной для расчетов форме существуют для спинов с близким характером релаксационного поведения [11]. Пользуясь индивидуальностью линии ЯМР группы $-\text{OCH}_2-$ BMA и предполагая одинаковые $T_{1\rho}$ алкильных групп остова сорбента, рассчитали по линейным соотношениям площадей сигналов состав конечных продуктов синтеза Солоза К. Расчетные значения состава оказались в полном соответствии с валовой загрузкой мономеров в реактор. Оценки состава по интенсивности линии COO дали расхождения $>100\%$ из-за существенного вклада в релаксацию механизма анизотропного химического сдвига [2, 10]. Совпадение теоретически ожидаемых значений состава Солоза К с экспериментальными по методу ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) и средним составом, по данным кинетики расхода мономеров, доказывает возможность использования спектроскопии ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) в качестве аналитического метода исследования состава карбоксильных смол и справедливость предположения о первостепенном значении низкочастотных движений сетки полимера для установления равновесия спинов ^{13}C , ^1H во вращающейся системе координат.

Процессы сорбции в ионитах проходят при прямом участии растворителя, обеспечивающего диссоциацию групп COOH и гидрофобное связывание противоионов. Ранее показано, что сорбция аминокислот и ионов аммония сопровождается появлением в спектре частот молекулярного движения замедленных мод с $v\approx 1-10$ МГц [32, 33]. Очевидно, спектр частот противоиона должен нести на себе отпечаток спектра движений матрицы ионита. В связи с этим вопрос о влиянии набухания на релаксацию ^{13}C сетки сорбента представляется актуальным. На рис. 6 помещен спектр ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) смолы Солоза К 20/40 в гидратированной форме. При схожести вида воздушно-сухой (рис. 4) и увлажненной смолы

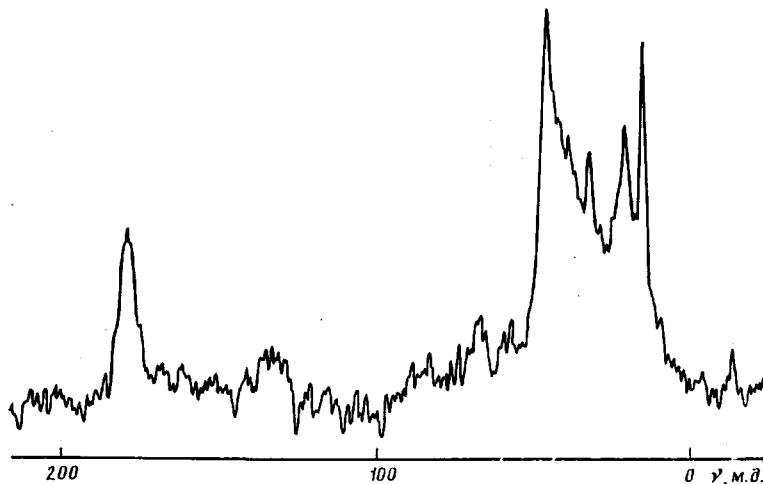


Рис. 6. Спектр ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) образца Солоза К 24/40 в полностью набухшем состоянии

можно отметить некоторое усиление линий в сильном поле. Гидратация смолы не устраниет полностью статических диполь-дипольных взаимодействий подвижных радикалов БМА и CH_3 -групп МАК, как можно было бы ожидать из факта выявления линий ЯМР ^{13}C с усредненным гамильтонианом $[\bar{H}_d(t) - \langle H_d \rangle]$. Остаточная часть гамильтониана $\langle H_d \rangle$ обусловлена анизотропным характером переориентации радикалов БМА, происходящей с временами корреляции $\tau_c > 1$ мс. Сужение конуса доступности угловых координат перемещения межспиновых векторов CH из-за иммобилизации на жесткой матрице вносит затягивание в «хвостовую» часть автокоррелятора и вызывает появление дополнительного члена в неусредненной по коротким временам $\tau_c (M_2 \tau_c^2 \ll 1)$ части гамильтониана [24, 26, 34, 36], которая обеспечивает сужение линии ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ). Пластифицирующее действие воды в гелевых участках существенно не сказывается на низкочастотной части $I(\omega)$ и сводится к «выпрямлению» цепей бутильных радикалов и увеличению свободы вращения CH_2 , CH_3 -групп. Динамическая картина близка поведению метиленовых цепей, пришитых к поверхности неорганических сорбентов, гребнеобразных полимеров, сеток полизопрена с наполнителем, аминокислотных остатков белков и комплексов донорных цепных молекул [3, 11, 28, 35, 36].

Полученные данные доказывают широкую структурную и динамическую гетерогенность смол Солоза К, сетка которой при содержании МДАА $> 20\%$ имеет жесткие элементы. Перевод смолы в набухшее состояние не сказывается существенным образом на жестких элементах структуры сорбента. Сохранение низкочастотных составляющих кооперативных движений сегментов в сетке, свойственных твердой сухой смоле, после набухания подтверждает гетерогенность структуры, в которой гелевые участки существуют с сильно спищими. Достигаемое спектральное разрешение метода ЯМР ^{13}C (КП/ВМУ) при анализе тройных сетчатых сополимеров Солоза К в сочетании со спектроскопией высокого разрешения ЯМР в жидкой фазе допускает исследование количественного состава сорбентов на разных стадиях процесса полимеризации и может быть рекомендовано для применения на карбоксильных ионитах других типов.

Авторы выражают признательность за помощь в выполнении работы Э. Т. Липмаа, Л. Н. Петрову, А. Г. Болдыреву, В. А. Пасечнику.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рот Г.-К., Келлер Ф., Шнайдер Х. Радиоспектроскопия полимеров. М., 1987. С. 380.
2. Vanderhart D. L., Earl W. L., Garroway A. N. // J. Magn. Res. 1981. V. 44. P. 361.
3. Слоним И. Я., Аршава Б. М. Химия и технология высокомолекулярных соединений. Т. 23. М., 1987. С. 101.

4. Schaefer J., Sjejskal E. O., Buchdahl R. // Macromolecules. 1977. V. 10. № 2. P. 384.
5. Doskočilova D., Schneider B., Jakes J. // J. Magn. Res. 1978. V. 29. № 1. P. 79.
6. Doskočilova D., Tao D. D., Schneider B. // Czech. J. Phys. 1975. V. 25. P. 202.
7. Ford W. T., Mohanraj S., Periyasamy M. // Brit. Polymer J. 1984. V. 16. № 4. P. 179.
8. Jokota K., Aber A., Hosaka S., Sakai I., Saito H. // Macromolecules. 1978. V. 11. № 1. P. 25.
9. Asakura T., Suzuki K., Horie K., Mita S. // Makromolek. Chem. 1981. V. 182. S. 2289.
10. Хеберлен У., Меринг М. ЯМР высокого разрешения в твердых телах. М., 1980. С. 504.
11. Hays G. R. // Analyst. 1982. V. 107. № 1272. P. 241.
12. Belton P. S., Tanner S. F. // Nuclear Magnetic Resonance. V. 15. N. Y.; L. 1986. P. 148.
13. Cote G., Laupretre S., Chassagnard C. // Reactive Polymers. 1987. V. 5. P. 141.
14. Малько Е. И., Виноградов Е. Л., Воробьев В. П., Болдырев А. Г., Думпес Ю. Я., Федорова Н. М., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1984. Т. 26. № 6. С. 446.
15. Малько Е. И., Виноградов Е. Л., Болдырев А. Г., Думпес Ю. Я., Тагер А. А. // Высокомолек. соед. Б. 1983. Т. 25. № 12. С. 883.
16. Болдырев А. Г., Думпес Ю. Я., Малько Е. И., Федорова Н. М., Горбунов А. А., Соловьева Л. Я., Писаревский Ю. С., Виноградов Е. Л., Воробьев В. П., Морозов С. М., Пасечник В. А. // Хроматографические и фильтрационные методы очистки и концентрирования биологических препаратов. М., 1983. С. 19.
17. Малько Е. И., Тагер А. А., Воробьев В. П., Поживило К. С., Думпес Ю. Я., Федорова Н. М., Пасечник В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 5. С. 959.
18. Pines A. // Proc. I Special. Colloque Ampere./Ed. by Hennel J. W. Krakow. 1973. Р. 165.
19. Kurogi T. // Polymer J. 1987. V. 19. № 2. P. 285.
20. Гладышев Г. П., Попов В. А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М., 1974. С. 243.
21. Маклаков А. И., Дериносский В. С. // Успехи химии. 1979. Т. 49. № 4. С. 749.
22. Лукьянов А. Е., Булыгин А. Н., Николаев Б. П. // Коллоид. журн. 1983. Т. 45. № 1. С. 81.
23. Dušek K. // Polymer Networks: Structural and Mechanical Properties. N. Y.; L., 1971. P. 245.
24. Готлиб Ю. Я., Лишиц М. И., Шевелев В. А., Лишанский И. С., Баланина И. В. // Высокомолек. соед. А. 1976. Т. 18. № 10. С. 2299.
25. Абрагам А. Ядерный магнетизм. М., 1963. С. 551.
26. Doskočilova D., Schneider B. // Advances Colloid Intern. Sci. 1978. V. 9. P. 63.
27. Levine J. K., Partington P., Roberts G. C. // Molec. Phys. 1973. V. 25. № 3. P. 497.
28. Wittebort R. J., Szabo A. // J. Chem. Phys. 1978. V. 69. № 4. P. 1722.
29. McCall D. // J. Elastomers and Plast. 1976. V. 8. P. 60.
30. Stejskal E. O., Schaefer J., Waugh J. S. // J. Magn. Res. 1977. V. 28. № 1. P. 105.
31. Curran S. A., Padwa A. R. // Macromolecules. 1987. V. 20. № 3. P. 625.
32. Николаев Б. П., Пасечник В. А., Петров Л. Н., Полякова Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1983. Т. 25. № 11. С. 2285.
33. Николаев Б. П., Шляков А. М., Пасечник В. А., Петров Л. Н., Полякова Е. А. // Высокомолек. соед. А. 1985. Т. 27. № 8. С. 1642.
34. Gutowsky H. S., Pake G. E. // J. Chem. Phys. 1950. V. 18. № 2. P. 162.
35. Naito A., Gamapatty S., Akasaka K., McDowell C. A. // J. Magn. Res. 1983. V. 54. P. 226.
36. Albert K., Evers B., Bayer E. // J. Magn. Res. 1985. V. 62. P. 428.
37. Николаев Б. П. // Хим. физика. 1984. Т. 3. № 11. С. 1511.

Всесоюзный научно-исследовательский институт особо чистых биопрепаратов

Поступила в редакцию
12.04.88

B. P. Nikolaev, A. M. Shlyakov, N. M. Fedorova

ANALYSIS OF THE STRUCTURE OF SOLOSE K NETWORK COPOLYMERS IN BULK BY ^{13}C NMR OF HIGH RESOLUTION IN SOLID AND LIQUID PHASES METHOD

S u m m a r y

The structure and molecular motion of units of Solose K solid network copolymer being a product of radical copolymerization of methacrylic acid, butyl methacrylate and N,N'-bis-methylenediacrylamide crosslinking agent have been studied using the cross-polarization spectroscopy under magic angle of rotation of a sample ^{13}C NMR method. The data on kinetics of polymerization and «simultaneous» composition of a sorbent on various stages of the precipitation regime are obtained. The sorbent consists of slightly crosslinked gel parts alternating with rigid structure elements with higher content of a crosslinking agent. The resolution of NMR spectra permits to analyze quantitatively the copolymer composition. The relaxational behaviour of ^{13}C nuclei of a resin corresponds to the wide distribution of frequencies of molecular motions of copolymer units.