

**МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ПРОЦЕССОВ СОРБЦИИ
ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА СВЕРХКРИТИЧЕСКИМ
ДИОКСИДОМ УГЛЕРОДА ПРИ ПОМОЩИ МЕТОДОВ
СПЕКТРОСКОПИИ ЯМР ^{13}C И RRCOSY**

В настоящее время исследование процессов сорбции сверхкритического диоксида углерода (scCO_2) является важной актуальной задачей в области «зеленой» химии для подбора условий получения новых полимерных материалов.

В настоящей работе представлен подход, основанный на методах ЯМР-спектроскопии применительно к оценке изменения характеристик полимерной матрицы в среде scCO_2 . Применение СКФ в процессах сорбции высокопористыми полимерными материалами лекарственных соединений является одним из перспективных путей создания таких медицинских материалов. Одной из наиболее распространенных сред является scCO_2 из-за ряда уникальных свойств, таких как отсутствие поверхностного натяжения и высокая проникающая способность. Представленная в работе методология также обеспечивает новый способ измерения сорбции CO_2 и набухания в объеме полимера, протекающих параллельно. В работе на примере полиметилметакрилата (ПММА) и scCO_2 будет представлена разработанная методология при помощи методов спектроскопии ЯМР ^{13}C , RRCOSY для процессов сорбции порошка полимера. Выбор ПММА для отработки подходов ^{13}C ЯМР спектроскопии обусловлен большим объемом экспериментальных исследований системы ПММА- CO_2 различными методами и при различных параметрах состояния.

Основной принцип использования метода RRCOSY строится на инвертировании релаксационных кривых с одним или несколькими релаксационными распределениями [2], согласно уравнению 1:

$$L(g(-R_n)) = \int g(R_n) \exp(R_n t) dR_n \quad (1)$$

В частности, используемая в данной работе спектроскопия обратного преобразования Лапласа T_1 – T_2 RRCOSY [3] совмещает в себе две импульсные последовательности, одна из них используется с применением восстановления продольной намагниченности после насыщения сигнала ЯМР, закодированной в τ_1 , и последовательность CPMG (Carr–Purcell–Meiboom–Gill), закодированной в τ_2 . Учитывая

обозначения, обратное преобразование Лапласа в данном случае примет вид:

$$M_{RRCOSY}(\tau_1, \tau_2) = \iint (1 - \exp\left(\frac{-\tau_1}{T_1}\right) \exp\left(\frac{-\tau_2}{T_2}\right) L(T_2, T_1) dT_1 dT_2 + E(t) \quad (2)$$

Выражение для матриц P для импульсной последовательности RRCOSY записывается в виде:

$$P_{T_1 T_2} = 2 \left[U_2^{-1} \exp([R_1 + K] t_1) M(O) \right]^o \left[1_{1 \times N} U_2 \right]^T \quad (3)$$

При разработке методологии получения физико-химических характеристик становится необходимым найти «маркеры» или «отпечатки пальцев», позволяющие характеризовать процессы сорбции и набухания системы ПММА/CO₂. Единственным возможным способом получения «маркеров» является изменение спектральных характеристик одного сигнала: частоты резонанса, полуширины на полувысоте и интегральной интенсивности.

Для решения поставленной задачи была проведена серия экспериментов ¹³C ЯМР с последующей обработкой спектрального контура линий резонансных сигналов CO₂. Для обработки спектрального контура линий резонансных сигналов ¹³C ЯМР спектров в жидкостях применяется функция Лоренца. Данная обработка спектров позволила определить резонансные частоты максимумов сигналов, значения полуширин на полувысоте и величины интегральных интенсивностей резонансных сигналов ¹³C молекулы CO₂. При анализе полученных спектров ¹³C ЯМР (рисунок 1) можно видеть только два сигнала, один из которых представляет собой триплет в слабом поле и принадлежит запаянному в ампуле дейтерированному бензолу, который был использован для калибровки резонансной частоты, составляющей 128.39 м.д., а второй, находящийся в сильном поле - синглет - CO₂.

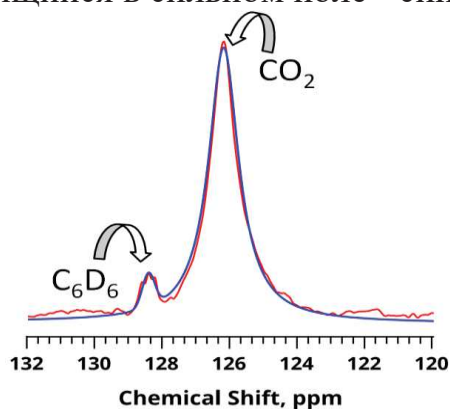


Рисунок 1 – Пример аппроксимации спектрального контура резонансного сигнала профилями Лоренца

На рисунке 2 приведен график зависимости величин химического сдвига ^{13}C ЯМР scCO_2 от времени.

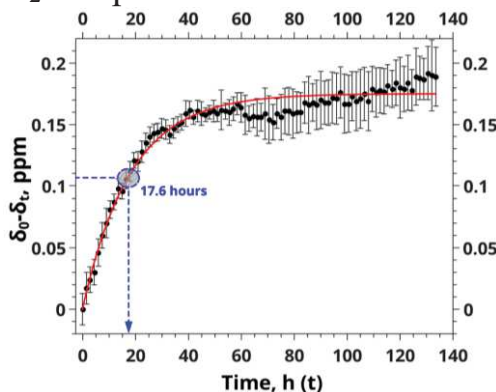


Рисунок 2 - График зависимости изменения параметра химического сдвига сигнала ^{13}C CO_2 от времени, аппроксимированный одно экспоненциальной моделью

Как видно из рисунка 2, использование данной математической модели позволило аппроксимировать экспериментальную кривую с высокой точностью ($R^2=0.961$). Для дальнейшего анализа полученных результатов требуется дополнительные методы, которые можно будет использовать при обосновании выбора кинетической модели интерпретации экспериментальных данных. Одним из эффективных методов для того, чтобы различить типы молекулярной лабильности CO_2 в материале, в том числе и в полимерной матрице, является спектроскопия RRCOSY. Двумерная карта корреляций, полученная на основе применяемого метода, представлена на рисунке 3.

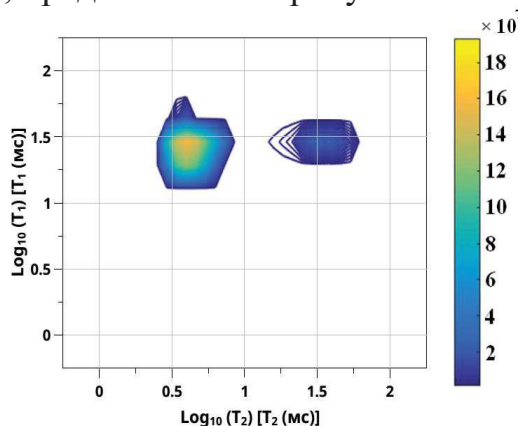


Рисунок 3 – Двумерная карта корреляций, полученная на основе разработанного метода

При помощи специально разработанной программы, которая позволяет производить построение и численное интегрирование полученных спектров 2D ILT, были получены значения интегральных интенсивностей, которые составили 0.15 к 14.72. Таким образом, в полимерной матрице существуют два ярко выраженных сайта, которые

по физическому смыслу отвечают за свободные молекулы CO₂ и импрегнированные в полимерную матрицу, причем численное интегрирование данных сайтов показало существенное превышение концентрации CO₂ в полимерной матрице над свободными.

По результатам ЯМР ¹³C эксперимента получили, что количество сорбированного скCO₂ в часовом масштабе составило 24.9%. В тоже время общее количество сорбированного CO₂ за все время согласно RRCOSY составляет 98.1%. Представленный подход позволит осуществлять подбор оптимальных технологических процессов, связанных с получением новых полимерных материалов на основе сверхкритических флюидов (СКФ) [4].

*Исследование было поддержано грантом
Российского научного фонда (проект № 22-13-00257).*

ЛИТЕРАТУРА

1. Konstantinos Anagnostakos Antibiotic-impregnated PMMA hip spacers Current status / Konstantinos Anagnostakos, Oliver Fürst, Jens Kelm // Acta Orthopaedica. – 2006. – 77 (4). – p. 628–637.
2. Jing Huei Lee Two-dimensional inverse Laplace transform NMR: altered relaxation times allow detection of exchange correlation / Jing Huei Lee, Christian Labadie, Charles S. Springer Jr., Gerard S. Harbison // J. Am. Chem. Soc. – 1993. – 115, 17. – p. 7761–7764.
3. Y.-Q. Song T₁–T₂ Correlation Spectra Obtained Using a Fast Two-Dimensional Laplace Inversion / Y.-Q. Song, L. Venkataramanan, M.D. Hürlimann, M. Flaum, P. Frulla, C. Straley // Journal of Magnetic Resonance. – 2002. – 154. – p. 261–268.
4. Sobornova V.V. Molecular Dynamics and Nuclear Magnetic Resonance Studies of Supercritical CO₂ Sorption in Poly(Methyl Methacrylate) / Sobornova V.V., Belov K.V., Dyshin A.A., Gurina D.L., Khodov I.A., Kiselev M.G. // Polymers. – 2022. – 14. – 5332.