

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИТРАТЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ СОРБЦИИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

Короткая Е.В.

В работе представлены результаты исследования нитратцеллюлозных пленок, полученных методом отливания и на вращающейся цилиндрической поверхности. С помощью растрового электронного микроскопа проведен анализ состояния поверхности нитратцеллюлозных пленок. Определены общая пористость, максимальный размер пор, водопоглощение и водопроницаемость, нитратцеллюлозных пленок, полученных методом отливания на неподвижной поверхности.

Ключевые слова: нитратцеллюлозные пленки, степень замещения, состояние поверхности, физико-химические свойства, ИК-спектроскопия

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время актуальной является разработка и создание химических и биологических сенсоров. В ряде случаев такие сенсоры разрабатывают на основе оптически прозрачных полимерных материалов – полистирола, полиметилметакрилата, триацетилцеллюлозы и др. Полимерной матрицей для создания таких сенсоров может служить нитрат целлюлозы (НЦ) [1–3], который в отличие от синтетических полимерных материалов, не загрязняет окружающую среду, так как разлагается микроорганизмами. Соединения на основе НЦ сочетают хорошие эксплуатационные качества со сравнительно простой технологией получения, дешевизной и доступностью исходного сырья. Пленкообразование происходит за счет физического испарения растворителей. В каждом конкретном случае необходимо подбирать соответствующие растворители и оптимальные условия получения пленок. Растворимость НЦ в доступных растворителях и высокие механические свойства получаемых пленок позволяют использовать этот эфир целлюлозы для производства лаковых покрытий, биологических мембран и т.п.

В данной работе представлены результаты исследований свойств нитратцеллюлозных пленок, с целью их использования для сорбции нуклеиновых кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были получены и исследованы нитратцеллюлозные пленки различной толщины. Физико-химические и технологические свойства НЦ пленок в значительной степени зависят от таких характеристик как молеку-

лярная масса, степень полимеризации и степень замещения (СЗ).

Для получения пленок использовали НЦ с содержанием азота $12,2 \pm 0,1 \%$, и СЗ – 2,26.

Молекулярную массу и степень полимеризации НЦ определяли методом вискозиметрии [4]. Для этого готовили серию разбавленных растворов НЦ в ацетоне с концентрацией $0,05 \div 0,25 \text{ г/см}^3$. Вязкость разбавленных растворов НЦ в ацетоне определяли при температуре 25°C , используя капиллярный вискозиметр Оствальда. Средневязкостную молекулярную массу (\bar{M}_v) и средневязкостную степень полимеризации (\bar{P}_v) НЦ рассчитывали по уравнению Марка – Хаувинка:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha = K \bar{P}_v^\alpha.$$

Характеристическую вязкость определяли графически исходя из соотношения $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)$. Зависимость приведенной вязкости $\left(\frac{\eta_{уд}}{c} \right)$ от концентрации растворов НЦ в ацетоне представлена на рисунке 1.

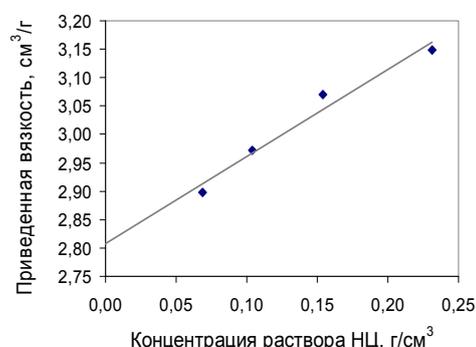


Рисунок 1 – Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора НЦ.

Средневязкостная молекулярная масса и средневязкостная степень полимеризации НЦ соответственно составили $\bar{M}_v = 122 \cdot 10^3$ и $\bar{P}_v = 289$.

НЦ пленки получали методом отливания на неподвижной поверхности [5], а также на вращающейся цилиндрической поверхности (частота вращения 1500 об./мин), используя в обоих случаях в качестве растворителя смесь этилового спирта и диэтилового эфира в соотношении 1:3. Толщина пленок варьировалась количеством растворенного НЦ. Толщину пленок определяли оптическим методом [4].

Проведенные исследования показали, что метод формирования НЦ пленок с помощью центробежных сил на цилиндрической поверхности позволяет получать пленки толщиной от 0,9 до 50 мкм.

Для выяснения структурных особенностей исследуемых пленок, выявления функциональных групп, а также для установления характера внутри- и межмолекулярных взаимодействий, определяющих физико-химические и физико-механические свойства полимерного материала, полученные пленки исследовали методом ИК-спектроскопии.

ИК-спектры исследуемых нитратцеллюлозных пленок (рис. 2.) имеют в области частот валентных колебаний групп ОН широкую асимметричную полосу поглощения с максимумами около 3550 см^{-1} , что соответствует нитратам целлюлозы высокой степени замещения [5, 6].

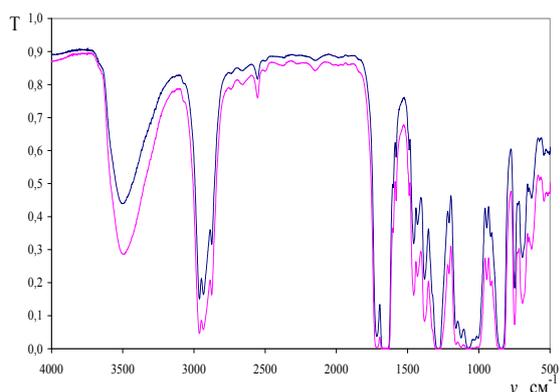


Рисунок 2 – ИК-спектры НЦ пленок: — пленка толщиной 51,3 мкм; — пленка толщиной 36,7 мкм.

Необходимо отметить, что в спектрах исследуемых НЦ пленок не обнаружено полосы поглощения незамещенных ОН-групп, которую можно было бы достоверно отнести к свободным ОН-группам. Следовательно, можно предположить, что все непроэтерифи-

цированные группы ОН включены в водородную связь.

В области $1600 - 1750 \text{ см}^{-1}$ в спектрах НЦ пленок присутствует очень интенсивная полоса, обусловленная асимметричными валентными колебаниями групп NO_2 . Сложный вид полосы $\nu_{\text{as}}(\text{NO}_2)$ – расщепление в максимуме, появление выступов в длинноволновой части контура, можно объяснить различным положением нитратных групп у $\text{C}_{(2)}$, $\text{C}_{(3)}$, $\text{C}_{(6)}$ и возможностью существования их поворотных изомеров.

В спектрах исследуемых пленок в области $1200 - 1500 \text{ см}^{-1}$ имеются полосы поглощения 1460 , 1380 и 1300 см^{-1} . Полосу 1460 см^{-1} следует отнести к внутренним деформационным колебаниям CH_2 одного из изомеров групп CH_2ONO_2 . Полоса 1380 см^{-1} соответствует высоко замещенным НЦ и ее можно отнести к деформационным колебаниям СН в группах CH_2ONO_2 [5, 6]. Полоса 1300 см^{-1} обусловлена симметричными валентными колебаниями групп NO_2 .

Из-за сильного взаимодействия структурных элементов НЦ трудно сделать отнесение частот в области $1000 - 1200 \text{ см}^{-1}$ к колебаниям отдельных связей и углов. Можно лишь отметить существенное влияние групп на колебания структур, содержащих С–О связи. В данной области также проявляется ряд полос, обусловленных поглощением нитратных групп, 850 , 640 и 790 см^{-1} . Эти полосы следует соответственно отнести к валентным колебаниям N–O, внеплоскостным маятниковым колебаниям NO_2 , и к плоскостным деформационным колебаниям NO_2 .

Проведенные исследования подтвердили предположение о равномерном распределении групп NO_2 на поверхности полученных НЦ пленок.

Состояние поверхности полученных в работе НЦ пленок исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390LV в режиме рельефа. Обработку изображений проводили программой FORMAT JEOL/EO version 1.0. Пленки располагали на предметном столике в горизонтальном положении.

На рисунке 3 показана поверхность пленки, полученной методом отливания. Как видно из изображений поверхность НЦ пленки неоднородна, на ней имеются концентрические кольца, которые, по всей видимости, образуются при испарении растворителя с поверхности пленки.

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НИТРАЦЕЛЛЮЛОЗНЫХ ПЛЕНОК ДЛЯ СОРБЦИИ НУКЛЕИНОВЫХ КИСЛОТ

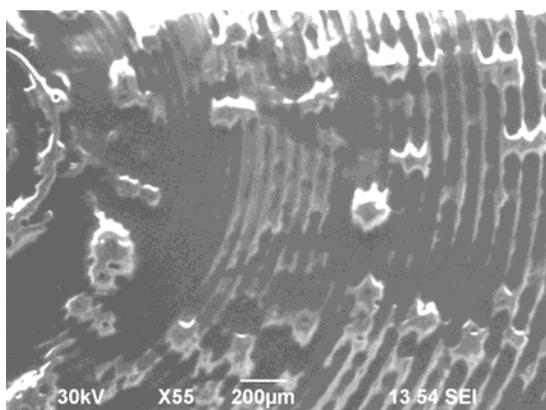


Рисунок 3 – РЭМ – изображение поверхности коллодиевой пленки полученной отливанием на неподвижной поверхности.

Поверхность пленок, полученных на вращающейся цилиндрической поверхности (рисунок 4), более однородна и не имеет концентрических полос. Проведенные исследования поверхности пленки в режиме фазового контакта показали наличие заряженных участков в полимере.

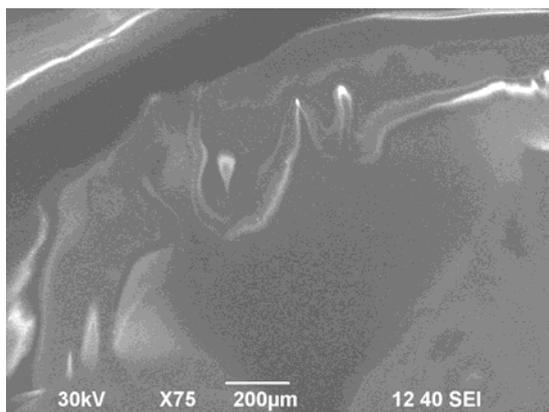


Рисунок 4 – РЭМ-изображение поверхности коллодиевой пленки полученной на вращающейся цилиндрической поверхности.

Пористость является одной из важных характеристик полимерных пленок, которая характеризуется величиной объема пустот в пленке. Размер пор пленки необходимо знать для того, чтобы определить частицы какого размера могут проходить через поры пленки, а какие будут задерживаться в ней. Общую пористость (W) НЦ пленок, полученных отливанием на неподвижной поверхности, определяли по методу Манеголда. Для этого НЦ пленки взвешивали в двух несмешивающихся жидкостях (четырёххлористом углероде и воде). Рассчитанная по формуле (1) общая пористость НЦ пленок составила $12,5 \pm 0,3\%$.

$$W = \frac{V_n - V}{V_n} \cdot 100\% \quad (1)$$

где V и V_n и – объем сухой и пропитанной водой пленки.

Максимальный размер пор в исследуемых НЦ пленках, определенный методом точечного пузырька (уравнение 2) составил $10,1 \pm 0,2$ мкм.

$$r_{\max} = \frac{2\sigma \cos \theta}{p} \quad (2)$$

где σ - поверхностное натяжение на границе воздух – жидкость; p – давление; θ - угол смачивания жидкостью материала мембраны.

Водопоглощение НЦ пленок оценивали по количеству воды, которое поглощает пленка в течении 24 ч пребывания в воде, и выражали в % от массы образца. Водопроницаемость НЦ пленок при температуре 21°C составила $0,24 \cdot 10^{-12} \text{ см}^2 / (\text{сек} \cdot \text{н/м}^2)$, водопоглощение при 21°C за 24 ч. составило 2 %.

В результате проведенных исследований установлено, что НЦ пленки, полученные с помощью центробежных сил, имеют более однородную по толщине поверхность, чем пленки, полученные методом отливания. Для пленок полученных методом отливания определены такие важные характеристики как: общая пористость, максимальный размер пор, водопроницаемость и водопоглощение. Анализ проведенных исследований позволяет сделать вывод о возможности применения НЦ пленок для сорбции нуклеиновых кислот, это открывает широкие возможности использования природного, легко утилизируемого материала в качестве матрицы биосенсоров.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Халдеева Е.В., Сафина Г.Р., Медянцева Э.П., Будников Г.К. // Тезисы докладов Поволжск. конф. по анал. химии. Казань, 2001. С. 62.
2. Захарова Л.М., Никитский А.С. // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – Вып. 3. С. 530-532.
3. Бабкина С.С., Улахович Н.А., Зявкина Ю.И., и др. // Химия и химическая технология. 2005. Т. 48. Вып. 1. С. 22-25.
4. Короткая Е.В., Осинцев А.М. // Техника и технология пищевых производств. 2010. №1. С. 51-54.
5. Жбанков Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. Минск: Наука и техника, 1972. 456 с.
6. Панов В.П., Жбанков Р.Г. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в углеводах. Минск: Наука и техника, 1988. 359 с.
7. Целлюлоза и ее производные / Под ред. Н. Байклза и Л. Сегала, пер с англ. М: Мир, 1974. 500 с.