

## ИЗУЧЕНИЕ СВОЙСТВ КОЛЛОДИЕВЫХ ПЛЕНОК\*

В работе получены и исследованы полимерные коллодиевые пленки. Определены процентное содержание азота и степень этерификации коллодия, а также возможные конформации макромолекул нитрата целлюлозы, которые в значительной степени влияют на физико-химические и технологические свойства исследованных пленок. С помощью оптического метода определена толщина коллодиевых пленок.

Нитраты целлюлозы, коллодиевые пленки, степень замещения, оптический метод толщинометрии, ИК-спектроскопия.

Среди экспресс-методов аналитической химии, которые отличаются быстродействием, надежностью и минимальной пробоподготовкой, отдельную группу составляют химические и биологические сенсоры. В ряде случаев такие сенсоры разрабатывают на основе оптически прозрачных полимерных материалов – полистирола, полиметилметакрилата, триацетилцеллюлозы и др. В качестве такого материала также может выступать нитрат целлюлозы, который является природным полимером и в отличие от синтетических не загрязняет окружающую среду, так как разлагается микроорганизмами. В связи с этим целью работы являлось получение и исследование пленок на основе нитрата целлюлозы (коллодиевых пленок), которые в дальнейшем могут быть использованы для сорбции нуклеиновых кислот.

Как известно, свойства полимеров определяются не только химическим строением и размером макромолекул, но и их физической структурой (конформацией, упаковкой и т.п.). Роль структурных факторов в данном случае весьма значительна.

Нитраты целлюлозы – сложные эфиры целлюлозы, имеющие общую формулу –  $[C_6H_7O_2(OH)_{3-x}(ONO_2)_x]_n$ , где  $x$  – степень этерификации или степень замещения (СЗ). СЗ нитратов целлюлозы может изменяться от 0 до 3, ее рассчитывают на основании содержания азота  $[N]$  (%) по формуле [4]:

$$CЗ = \frac{3,6 \cdot [N]}{31,1 - [N]} \quad (1)$$

СЗ – одна из важнейших характеристик, в значительной степени определяющая физико-химические и технологические свойства этого полимера. Предельное содержание азота, отвечающее степени этерификации трех OH-групп, составляет 14,4 %, при этерификации двух OH-групп – 11,1 % и одной OH-группы – 6,8 %.

В зависимости от СЗ различают следующие виды технических нитратов целлюлозы:

- коллоксилин 10,7–12,2 % N;
- пироксилин № 2 12,2–12,5 % N;
- пироксилин № 1 13,0–13,5 % N.

Как уже было отмечено, свойства НЦ зависят от СЗ. Наиболее важными свойствами являются растворимость и пластифицируемость. При этом главной особенностью НЦ является их разноразветвленность. В общем случае цепи НЦ включают в себя восемь типов элементарных единиц: один незамещенный глюкопиранозный цикл; три монозамещенных (2-, 3- и 6-монозамещенные); три дизамещенных (2,3-, 2,6- и 3,6-дизамещенные); один 2,3,6-тризамещенный пиранозный цикл [1] (рис. 1).

В работе [1] приведены параметры элементарной ячейки НЦ (СЗ близка к максимальной), полученные разными исследователями. Параметры ромбической элементарной ячейки, полученные разными авторами, достаточно близки, что позволяет считать их достоверными (табл. 1).

Значение периода идентичности (ПИ) – 2,54 нм, и соответствующие меридиональные рефлексы на дифрактограмме тринитратов целлюлозы (ТНЦ) указывают на наличие упаковки цепей НЦ в виде спирали  $5_2$  (пять элементарных звеньев на 2 витка), а у целлюлозы ПИ – 10,3 Å, что соответствует спирали  $2_1$  (конформация плоского зигзага с двумя звеньями на период идентичности) [7].

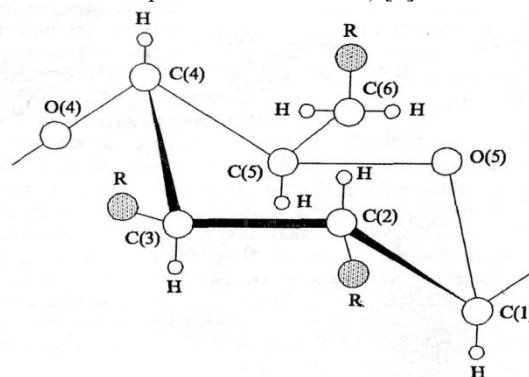


Рис. 1. Элементарное звено нитрата целлюлозы R = –OH или –ONO<sub>2</sub>

\* Работа выполнена в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009–2013 годы. Гос. контракт П 23-44.

Таблица 1

Значение периода идентичности  
нитрата целлюлозы

Степень замещения	Период идентичности, нм
2,8	2,56
2,8	2,57
2,8	2,54
2,9	2,54
2,9	2,54

Таким образом, появление объемных нитратных заместителей приводит к раскручиванию спирали макромолекулы (угол закрутки спирали меняется от 180° для целлюлозы до 144° для нитрата целлюлозы). В НЦ со степенью замещения менее трех возможны конформационные состояния цепей от спирали 2<sub>1</sub> до спирали 5<sub>2</sub> в зависимости от степени замещения НЦ.

В работе были получены и исследованы коллоидные пленки различной толщины. Коллодий – 4 % раствор нитрата целлюлозы в эфире с добавлением спирта (обычно в соотношении 7:1). Для получения пленок использовали коллодий р. 67.554.70 (соответствующий требованиям ФС 42-1136-98) производства Промышленной химико-фармацевтической компании ОАО «Медхимпром».

Как уже было отмечено, физико-химические и технологические свойства коллоидных пленок в значительной степени зависят от таких характеристик, как молекулярная масса, степень полимеризации, СЗ и процентное содержание азота в исходном растворе коллодия. Для определения этих характеристик нами были использованы различные методы анализа.

#### Определение средневязкостной молекулярной массы

Вязкость полимерных растворов является важным параметром при изучении молекулярной структуры полимеров [4, 5, 6]. Вязкость разбавленных растворов коллодия в ацетоне определяли при температуре 25 °С, используя капиллярный вискозиметр Оствальда. Средневязкостную молекулярную массу ( $\bar{M}_v$ ) и средневязкостную степень полимеризации ( $\bar{P}_v$ ) НЦ рассчитывали по уравнению Марка-Хоувинка:

$$[\eta] = K \bar{M}_v^\alpha = K \bar{P}_v^\alpha, \quad (2)$$

где  $[\eta]$  – характеристическая вязкость (в дл/г);  $K$  и  $\alpha$  – константы для данного полимера в данном растворителе.

Характеристическую вязкость определяли графически исходя из соотношения  $[\eta] = \lim_{c \rightarrow 0} \left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)$ . Зависимость приведенной вязкости  $\left( \frac{\eta_{sp}}{c} \right)$  от концентрации растворов коллодия представлена на рис. 2.

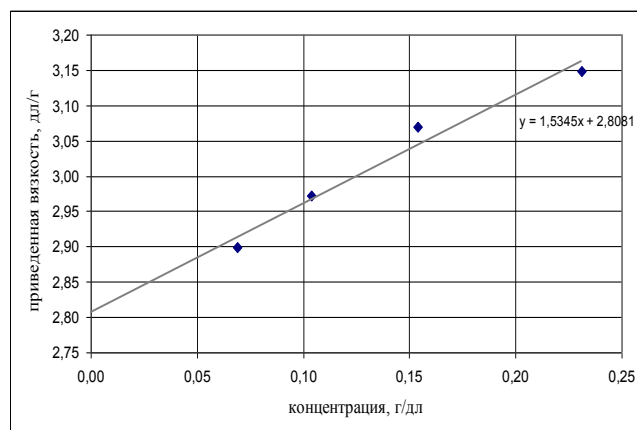


Рис. 2. Зависимость приведенной вязкости от концентрации раствора коллодия

Сопоставление полученных нами значений  $[\eta] = 2,808$  дл/г,  $\bar{M}_v = 122 \cdot 10^3$  и  $\bar{P}_v = 289$  с литературными данными [4] свидетельствует о том, что СЗ исследуемой НЦ лежит в пределах от 2 до 2,5, что, в свою очередь, указывает на преобладание упаковки цепей НЦ в виде спирали 5<sub>2</sub>. Это позволяет предположить равномерное распределение нитратных групп на поверхности НЦ, что важно для процесса сорбции нуклеиновых кислот.

#### Приготовление коллоидных пленок

К раствору коллодия (сухой остаток 4,2 %) добавляли смесь этанола и диэтилового эфира (1:3) и перемешивали 3 мин на магнитной мешалке. Полученный раствор выливали в чашку Петри (d = 9 см) и сушили на воздухе. Через 15–20 мин в эту чашку Петри наливали дистиллированную воду и всплывавшую пленку высушивали до воздушно-сухого состояния на фильтровальной бумаге. Толщина пленок варьировалась объемом исходного раствора коллодия.

#### Определение толщины пленки

Толщина пленки может в значительной степени повлиять на процесс сорбции нуклеиновых кислот, так как с увеличением толщины пленки изменяется ее пористость.

Определение толщины пленки, полученной из раствора коллодия объемом 1,3 см<sup>3</sup>, производили с помощью микрометра, предназначенного для измерения толщины от 50 мкм (цена деления 10 мкм). Толщина пленки составила 51,3±0,5 мкм. При определении толщины пленки, полученной из раствора коллодия объемом 0,9 см<sup>3</sup>, механическим способом погрешность измерения составила 11 %. Поэтому для определения толщины пленок менее 50 мкм нами был выбран оптический метод толщинометрии (рис. 3), основанный на поглощении пленками оптического излучения.

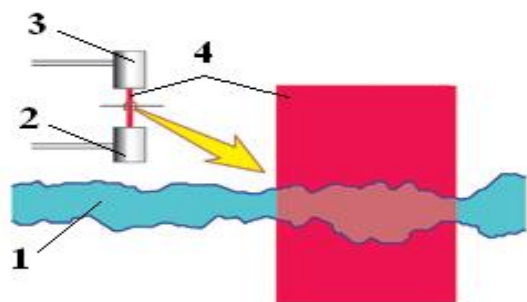


Рис. 3. Схема измерения толщины пленки (1):  
2 – приемник; 3 – излучатель; 4 – поток излучения

Поглощение света описывается законом Бугера-Ламберта, согласно которому интенсивность ( $I$ ) плоской волны монохроматического света уменьшается при прохождении через поглощающую среду по экспоненциальному закону:

$$I = I_0 e^{-kl}, \quad (3)$$

где  $I_0$  и  $I$  – значения интенсивности падающего и прошедшего света;  $l$  – толщина поглощающей среды;  $k$  – показатель поглощения среды, который зависит от химической природы и состояния поглощающей среды и от длины волны света  $\lambda$ .

Для изучения толщины коллоидных пленок нами был использован интервал видимой области спектра 300÷800 нм. Поскольку показатель поглощения зависит от  $\lambda$ , для определения толщины пленки нами был выбран диапазон длин волн, соответствующий максимальной чувствительности фотоэлемента – 500÷600 нм (рис. 4). Толщина коллоидной пленки, полученной из раствора коллодия объемом 0,9 дм<sup>3</sup>, рассчитанная по закону Бугера-Ламберта с усреднением по выбранному диапазону спектра, составила 36,7±0,2 мкм.

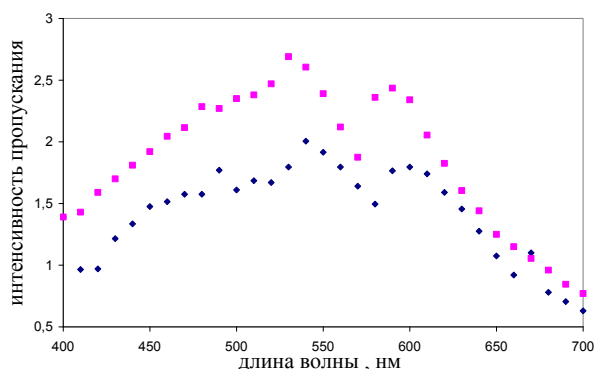


Рис. 4. Спектр пропускания коллоидных пленок:

- ◆ – пленка толщиной 51,3 мкм;
- – пленка толщиной 36,7 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.

На рис. 5 приведены ИК-спектры коллоидных пленок различной толщины.

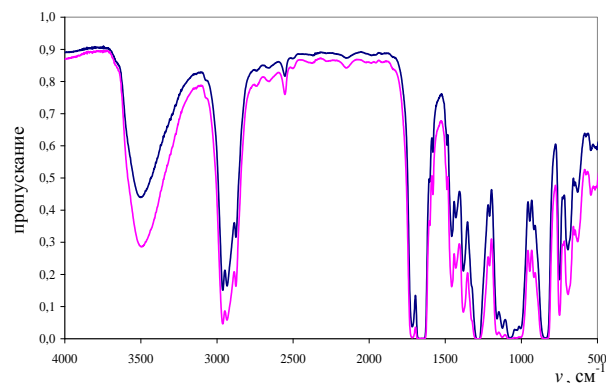


Рис. 5. ИК-спектры коллоидных пленок:

- пленка толщиной 51,3 мкм;
- пленка толщиной 36,7 мкм

ИК-спектры исследуемых коллоидных пленок имеют в области частот валентных колебаний групп ОН широкую асимметричную полосу поглощения с максимумами около 3550 см<sup>-1</sup>, что соответствует нитратам целлюлозы высокой степени замещения. В спектрах других простых и сложных эфиров целлюлозы аналогичных степеней замещения максимум лежит в более длинноволновой области – 3480–3500 см<sup>-1</sup>. Проводя корреляцию между смещением этой полосы и энергией водородных связей [2, 3], можно утверждать, что в НЦ основная часть ОН-групп включена в более слабые водородные связи типа ОН...ОНО<sub>2</sub> по сравнению с другими эфирами целлюлозы. Скорее всего, гетерогенность процессов нитрации определяет присутствие различных типов Н-связей и отдельных непротерифицированных целлюлозных участков.

Необходимо отметить, что в спектрах исследуемых коллоидных пленок не обнаружено полосы поглощения незамещенных ОН-групп, которую можно было бы достоверно отнести к свободным ОН-группам. Следовательно, можно предположить, что все непротерифицированные группы ОН включены в водородную связь.

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

В спектрах исследуемых пленок в области 1200–1500 см<sup>-1</sup> имеются полосы поглощения 1460, 1380 и 1300 см<sup>-1</sup>. Полосу 1460 см<sup>-1</sup> следует отнести к внутренним деформационным колебаниям CH<sub>2</sub> одного из изомеров групп CH<sub>2</sub>ONO<sub>2</sub>. Полоса 1380 см<sup>-1</sup> соответствует высокозамещенным НЦ, и ее можно отнести к деформационным колебаниям СН

в группах  $\text{CH}_2\text{ONO}_2$ . Полоса  $1300\text{ см}^{-1}$  обусловлена симметричными валентными колебаниями групп  $\text{NO}_2$ .

Из-за сильного взаимодействия структурных элементов НЦ трудно сделать отнесение частот в области  $1000\text{--}1200\text{ см}^{-1}$  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  $790\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы следует соответственно отнести к валентным колебаниям N–O, внеплоскостным маятниковым колебаниям  $\text{NO}_2$  и к плоскостным деформационным колебаниям  $\text{NO}_2$ .

Проведенные исследования подтвердили предположение о равномерном распределении нитратных групп на поверхности коллоидных пленок.

В области частот валентных колебаний групп СН в спектрах коллоидных пленок проявляются две полосы поглощения при  $2950$  и  $2970\text{ см}^{-1}$ , в этом случае имеет место резонанс Ферми валентного колебания  $\nu_a(\text{CH}_2)$  и составной частоты  $\nu_a(\text{NO}_2) + \nu_s(\text{NO}_2)$ ; наблюдаемые при этом перераспределение интенсивностей и сдвиги частот хорошо объясняют зависимость интенсивности полос поглощения СН- и  $\text{CH}_2$ -групп в этом спектральном диапазоне от степени замещения НЦ. Авторы [2, 8] показали, что зависимость относительной интенсивности полосы  $2970\text{ см}^{-1}$  от содержания азота в НЦ имеет линейный характер. Эта зависимость дает основание предполагать сравнительно равномерное распределение  $\text{ONO}_2$ -групп вдоль молекулярных цепей полимера в процессе этерификации, она может быть использована в аналитических целях для определения степеней замещения НЦ. Уравнение, предложенное ими для расчета процентного содержания азота, имеет вид:

$$\varepsilon = \frac{D_{\nu=2970}}{D_{\nu=2920}} = -0,81 + 0,13[N]. \quad (4)$$

Процентное содержание азота  $[N]$  в исследуемых коллоидных пленках, рассчитанное по формуле (4), составило  $12,2\%$ , а степень замещения, рассчитанная по формуле (1), –  $2,26$ .

Таким образом, определенные в результате проведенных исследований характеристики коллодия: характеристическая вязкость  $[\eta] = 2,808\text{ дл/г}$ , средневязкостный молекулярный вес ( $\overline{M}_v = 122 \cdot 10^3$ ), средневязкостная степень полимеризации ( $\overline{P}_v = 289$ ),  $SZ = 2,26$ , а также анализ ИК-спектров полученных пленок позволяют сделать вывод о возможности применения коллодия, соответствующего требованиям ФС 42-1136-98, для получения пленок – сорбентов нуклеиновых кислот и аминокислот. Это открывает широкие возможности использования природного, легко утилизируемого материала в качестве оптических биосенсоров, для пищевой промышленности.

#### Список литературы

1. Коваленко, В.И. Молекулярно-структурная неоднородность нитратов целлюлозы / В.И. Коваленко // Успехи химии. – 1995. – Т. 64. – № 8. – С. 803–816.
2. Жбанков, Р.Г. Инфракрасные спектры и структура углеводов. – Минск: Наука и техника, 1972. – 456 с.
3. Жбанков, Р.Г. Инфракрасные спектры целлюлозы и ее производных. – Минск: Наука и техника, 1964. – 338 с.
4. Целлюлоза и ее производные / под ред. Н. Байклза и Л. Сегала; пер. с англ. – М.: Мир, 1974. – 500 с.
5. Рабек, Я. Экспериментальные методы в химии полимеров / пер. с англ. – М.: Мир, 1983. – Ч. 1. – 383 с.
6. Шур, А.М. Высокомолекулярные соединения. – М.: Высшая школа, 1981. – 656 с.
7. Нугманов, О.К. Молекулярно-кристаллическая структура целлюлозы / О.К. Нугманов, А.И. Перцин, Л.В. Забелин, Н.Г. Марченко // Успехи химии. – 1987. – Т. 56. – С. 1339.
8. Панов, В.П. Внутри- и межмолекулярные взаимодействия в углеводах / В.П. Панов, Р.Г. Жбанков. – Минск: Наука и техника, 1988. – 359 с.

ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт пищевой промышленности»,  
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей,  
47.  
Тел. (3842) 73-36-07

## SUMMARY

E.V. Korotkaya, A.M. Osintsev

### Study of properties of collodion films

Polymeric films of collodion have been manufactured and investigated. The percentage of nitrogen and the degree of collodion etherification as well as probable conformations of cellulose nitrate macromolecules, which substantially influence physical, chemical and technological properties of investigated films have been determined. The collodion films thickness has been determined by optical method.

Cellulose nitrate, collodion films, degree of etherification, optical thickness measurement, IR-spectroscopy.



