

ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ И СВОЙСТВА КОЛЛОДИЕВЫХ ПЛЕНОК*

В работе получены и исследованы полимерные коллодиевые пленки. Определена общая пористость, максимальный размер пор, водопоглощение и водопроницаемость полученных коллодиевых пленок. Предложена технология и аппаратное оформление для получения коллодиевых пленок с помощью центробежных сил на цилиндрической поверхности. С помощью растрового электронного микроскопа проведен анализ состояния поверхности полученных коллодиевых пленок.

Коллодиевые пленки, технология получения пленок, растровая электронная микроскопия, пористость.

Введение

Нитрат целлюлозы (НЦ) является одним из наиболее широко применяемых эфиров целлюлозы. Специфические свойства НЦ определяют области их применения. Растворимость нитратов целлюлозы в доступных растворителях и высокие механические свойства получаемых пленок позволяют использовать этот эфир целлюлозы для производства кинопленки, лаковых покрытий, биологических мембран и т.п. Соединения на основе НЦ сочетают хорошие эксплуатационные качества со сравнительно простой технологией получения, дешевизной и доступностью исходного сырья. Пленкообразующие системы на основе всех эфиров целлюлозы термопластичны. Пленкообразование происходит за счет физического испарения растворителей. В каждом конкретном случае необходимо подбирать соответствующие растворители и оптимальные условия получения пленок. Существуют различные методики получения пленок на основе практически важных производных целлюлозы – нитратов, ацетатов и др.

Развитие техники непрерывно предъявляет все новые требования к физико-механическим и физико-химическим свойствам нитратов целлюлозы, выдвигает задачу создания материалов с заданным комплексом свойств. Сегодня актуальны разработка и создание химических и биологических сенсоров. Полимерной матрицей для создания таких сенсоров может служить НЦ [1–4]. В данной работе представлены результаты исследований, направленных на разработку технологии получения пленок на основе нитрата целлюлозы (коллодиевых пленок) с целью их использования для сорбции нуклеиновых кислот при создании биосенсоров.

Материалы и методы

Для получения коллодиевых пленок требуемого качества применяли коллодий марки р. 67.554.70 (соответствующий требованиям ФС 42-1136-98), производства Промышленной химико-фармацевтической компании ОАО «Медхимпром».

Общую пористость коллодиевых пленок (W) определяли по методу Манеголда. Для этого коллодиевые пленки взвешивали в двух несмешивающихся жидкостях (четырёххлористом углероде и воде). Общую пористость рассчитывали по формуле

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

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

Максимальный размер пор коллодиевых пленок определяли методом точки пузырька, используя уравнение

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

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

Толщину пленок определяли оптическим методом [5].

Водопоглощение коллодиевых пленок оценивали по количеству воды, которое поглощает пленка в течение 24 ч пребывания в воде, и выражали в % от массы образца.

Водопроницаемость коллодиевых пленок определяли согласно ГОСТ 22944-78 «Кожа искусственная и пленочные материалы. Методы определения водопроницаемости».

Состояние поверхности полученных в работе коллодиевых пленок исследовали с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6390LV в режиме рельефа. Низковакуумный режим данной модели позволяет изучать влажные или непрозрачные образцы без напыления. Обработку изображений проводили программой FORMAT JEOL/EO version 1.0. Пленки располагали на предметном столике в горизонтальном положении.

Результаты и их обсуждение

В результате проведенных ранее исследований [5] было показано, что основные характеристики исследуемого коллодия, определяющие его физико-химические и технологические свойства, отвечают требованиям, предъявляемым к НЦ, используемым для получения пленок.

Одним из способов получения пленок на основе НЦ является отливание на стеклянной или металлической поверхности. В лабораторных условиях коллодиевые пленки получали в результате испарения растворителя на неподвижной поверхности [5], а также на вращающейся цилиндрической поверхности. Схема установки для получения коллодиевых пленок с помощью центробежных сил на цилиндрической поверхности представлена на рис. 1.

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

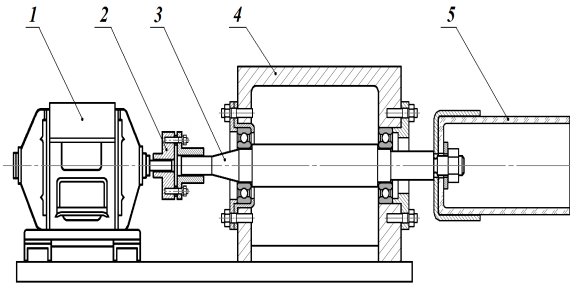


Рис. 1. Установка для получения коллоидных пленок: 1 – электродвигатель; 2 – муфта; 3 – вал; 4 – станина; 5 – стеклянный стакан

Суть метода получения коллоидных пленок с помощью центробежных сил состоит в следующем: на вращающуюся цилиндрическую поверхность (частота вращения 1500 об/мин) наносится раствор полимера, под действием центробежной силы раствор ровным слоем распределяется по поверхности. После испарения растворителя, которое происходит очень быстро благодаря вращению, на подложке остается тонкая пленка. Пленка легко снимается с поверхности цилиндра при обработке ее небольшим количеством воды.

Исходный коллоид имеет вязкую сиропообразную консистенцию, поэтому он неравномерно распределяется по вращающейся поверхности и образующаяся пленка получается неоднородной по толщине. Для улучшения качества получаемых пленок использовали смесь этилового спирта и диэтилового эфира в объемном соотношении 1:3 соответственно. Объемное соотношение коллоидов – спирто-эфирная смесь изменяли в пределах 1:2÷200. Минимальный объем раствора коллоидов в спирто-эфирной смеси, необходимого для образования пленки, зависит от площади поверхности, на которой она образуется. Экспериментальным путем был определен минимальный объем раствора, необходимого для получения равномерной по толщине пленки на поверхности стакана диаметром 9 см и высотой 16 см, – 30 см³. Установлено, что толщина пленки зависит от объема коллоидов в спирто-эфирной смеси, нанесенной на поверхность цилиндра (рис. 2).

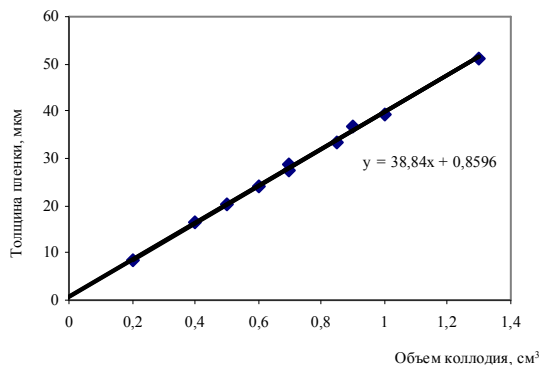


Рис. 2. Зависимость толщины пленки от объема коллоидов

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

Были исследованы свойства пленок (структура поверхности, водопоглощение и водопроницаемость) толщиной 27,6 и 39,5 мкм, полученных методом отливания, а также с помощью центробежных сил на цилиндрической поверхности.

Для исследования структуры поверхности полимерных коллоидных пленок нами был использован метод растровой электронной микроскопии.

Основные типы сигналов, которые генерируются в процессе работы РЭМ, – это сигнал детектора вторичных электронов (ВЭ или режим рельефа), отраженных электронов (ОЭ или режим фазового контраста), дифракции отраженных электронов (ДОЭ), потери тока на образце (ПЭ или детектор поглощенных электронов), ток, прошедший через образец (ТЭ или детектор прошедших электронов), характеристическое рентгеновское излучение (РСМА или рентгеноспектральный микроанализ; ВДА или волнодисперсионный анализ), световой сигнал (КЛ или катодoluminesценция).

Обычно для получения информации о структуре поверхности используются вторичные и/или отраженные (обратно-рассеянные) электроны. Контраст во вторичных электронах сильнее всего зависит от рельефа поверхности, тогда как отраженные электроны несут информацию о распределении электронной плотности (области, обогащенные элементом с большим атомным номером, выглядят ярче). Поэтому обратно-рассеянные электроны, которые генерируются одновременно со вторичными электронами, несут информацию о морфологии поверхности [6, 7].

На рис. 3 представлены изображения поверхности коллоидной пленки толщиной 27,6 мкм, полученной методом отливания.

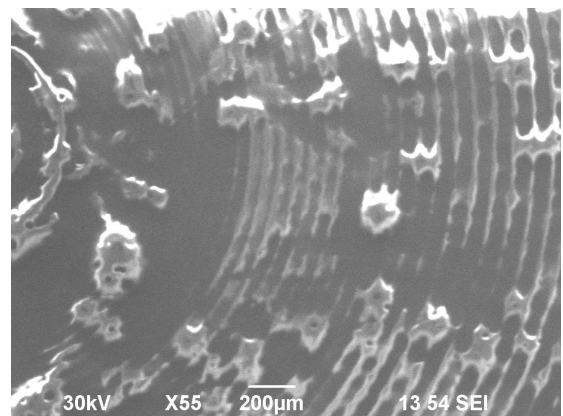


Рис. 3. Электронные фотографии коллоидной пленки толщиной 27,6 мкм: ускоряющее напряжение – 30 kV; кратность увеличения – 55; режим рельефа (SEI)

Как видно из изображений, поверхность коллоидной пленки неоднородна. На поверхности имеются концентрические кольца (см. рис. 3), которые, по всей видимости, образуются при испарении растворителя с

поверхности пленки. На рис. 4 показана поверхность пленок, полученных методом отливания (а), и пленок, полученных на вращающейся цилиндрической поверхности (б), при близких значениях кратности увеличения. Как видно из рисунка, пленки, полученные с помощью центробежных сил, более однородны по толщине и не имеют полос (см. рис. 4б).

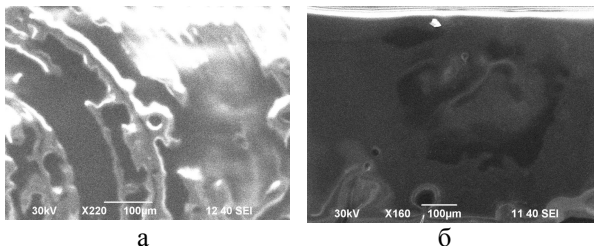


Рис. 4. Электронные фотографии коллодиевой пленки толщиной 27,6 мкм: ускоряющее напряжение – 30 kV; кратность увеличения (а – 220; б – 160); режим рельефа (SEI)

Электронные фотографии пленок позволяют увидеть, что на поверхности пленок присутствуют поры. Поры имеют неправильную форму, и их расположение на поверхности произвольное. Размер пор также различен и достигает 10 мкм.

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 коллодиевых пленок определяли по методу Манеголда. Рассчитанная по уравнению (1) общая пористость коллодиевых пленок составила $12,5 \pm 0,3$ %. Максимальный размер пор в исследуемых коллодиевых пленках, определенный методом точки пузырька, составил $10,1 \pm 0,2$ мкм, что подтверждает данные электронной микроскопии.

На рис. 5 изображена поверхность пленки толщиной 39,5 мкм. При увеличении толщины пленки неоднородность поверхности и наличие пор сохраняются. Однако при наклеивании большого количества слоев друг на друга вероятность присутствия пористых мест будет уменьшаться.

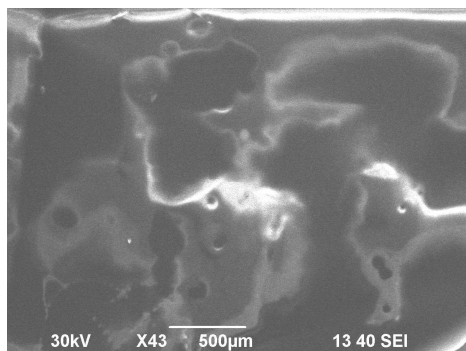


Рис. 5. Электронные фотографии коллодиевой пленки с толщиной 39,5 мкм: ускоряющее напряжение – 30 kV; кратность увеличения – 43; режим рельефа (SEI)

Проведенные исследования поверхности пленки в режиме фазового контакта показали наличие заряженных участков в полимере.

На рис. 6 представлено изображение той стороны поверхности пленки, которая при ее изготовлении была обращена к стеклу. В этом случае изображение передает кристаллическую структуру поверхности стекла. Анализ изображений позволяет сделать вывод, что рельеф поверхности пленки со стороны воздуха отличается от рельефа поверхности пленки со стороны стекла, что необходимо учитывать при ее использовании в практических целях.

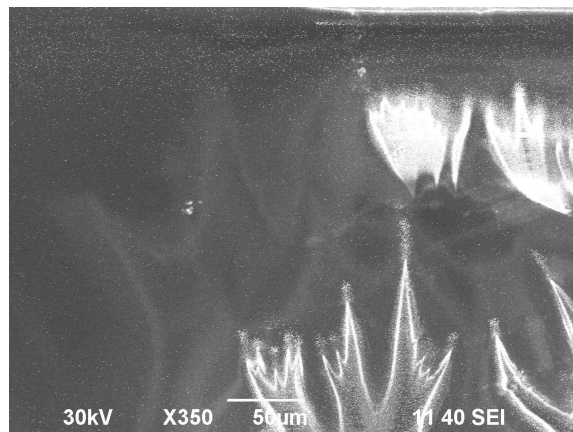


Рис. 6. Электронные фотографии коллодиевой пленки толщиной 39,5 мкм: ускоряющее напряжение – 30 kV; кратность увеличения – 350; режим рельефа (SEI)

Были определены водопроницаемость и водопоглощение исследуемых коллодиевых пленок. Водопроницаемость коллодиевых пленок при температуре 21 °C составила $0,24 \cdot 10^{-12}$ см² / (с·н/м²), водопоглощение при 21 °C за 24 ч составило 2 %.

В результате проведенных исследований предложена технология и аппаратное оформление для получения коллодиевых пленок на вращающейся цилиндрической поверхности. Коллодиевые пленки, полученные на цилиндрической поверхности с помощью центробежных сил, имеют более однородную по толщине поверхность, чем пленки, полученные методом отливания. Определены такие важные характеристики пленок, как общая пористость, максимальный размер пор, водопроницаемость и водопоглощение. Данные электронной микроскопии о максимальном размере пор подтверждены результатами, полученными по методу точки пузырька. Анализ проведенных исследований позволяет сделать вывод о возможности применения коллодия марки р. 67.554.70 для получения пленок – сорбентов нуклеиновых и аминокислот. Это открывает широкие возможности использования природного, легко утилизируемого материала в качестве матрицы биосенсоров для пищевой промышленности.

Список литературы

1. Халдеева, Е.В. Определение рибонуклеазы с помощью амперометрического иммуноферментного сенсора / Е.В. Халдеева, Г.Р. Сафина, Э.П. Медянцева, Г.К. Будников // Поволжск. конф. по анал. химии: тез. докл. – Казань, 2001. – С. 62.
2. Шайдарова, Л.Г. Использование электрокаталитических свойств металлофталоцианинов при разработке холинэстеразных биосенсоров / Л.Г. Шайдарова, С.А. Зиганшина, Р.Ч. Юранец-Лужаева, Э.П. Медянцева, Г.К. Будников // Поволжск. конф. по анал. химии: тез. докл. – Казань, 2001. – С. 56.
3. Захарова, Л.М. Применение полимера с молекулярным отпечатком фенилаланина в анализе крови потенциометрическим методом / Л.М. Захарова, А.С. Никитский // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8. – Вып. 3. – С. 530–532.
4. Бабкина, С.С. Определение констант связывания кадмия (II) и свинца (II) с дезоксирибонуклеиновой кислотой с помощью амперометрического биосенсора / С.С. Бабкина, Н.А. Улахович, Ю.И. Зявкина, И.Н. Моисеева, Е.Е. Филлошина, Е.В. Никитин, В.А. Загуменнов // Химия и химическая технология. – 2005. – Т. 48. – Вып. 1. – С. 22–25.
5. Короткая, Е.В. Изучение свойств коллоидных пленок / Е.В. Короткая, А.М. Осинцев // Техника и технология пищевых производств. – 2010. – № 1. – С. 51–54.
6. Аналитическая химия. Проблемы и подходы / пер. с англ.; под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир, 2004. – Т. 2. – 728 с.
7. Чалых, А.Е. Электронно-зондовый микроанализ в исследовании полимеров / А.Е. Чалых, А.Д. Алиев, А.Е. Рубцов. – М.: Наука, 1990. – 192 с.

ГОУ ВПО «Кемеровский технологический институт
пищевой промышленности»,
650056, Россия, г. Кемерово, б-р Строителей, 47.
Тел./факс: (3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

SUMMARY**E.V. Korotkaya****Collodion Film Formation Technology and Properties**

Collodion polymer films have been obtained and studied. The total porosity, maximum pore size, water absorption and water permeability of the collodion films obtained have been determined. The technology and apparatus for collodion film formation using centrifugal forces and a cylindrical surface have been offered. Using a scanning electron microscope the analysis of the surface condition of the collodion films obtained has been done.

Collodion films, film formation technology, scanning electron microscopy, porosity.

Kemerovo Institute of Food Science and Technology
47, Boulevard Stroiteley, Kemerovo, 650056, Russia
Phone/Fax: +7(3842) 73-40-40
e-mail: office@kemtipp.ru

