

ИК- и ЯМР-спектроскопии позволил определить кинетические характеристики процесса сорбции диоксида углерода в полимерную матрицу при сверхкритических параметрах состояния. Удалось выявить механизмы, обуславливающие кинетические изменения интегральных характеристик спектров ЯМР и установить их величины. Разработанная методика позволяет *in situ* исследовать сорбцию диоксида углерода в широком диапазоне параметров состояния полимерной матрицей. В результате получается набухшая полимерная матрица, причем степень набухания полимерной матрицы может управляться за счет изменения параметров состояния (давления и температуры) проведения процесса.

Установлены характеристические времена набухания полимера и сорбции диоксида углерода в полимерную матрицу при сверхкритических параметрах состояния. Было проведено сравнение результатов, полученных с помощью различных методик ЯМР- и ИК-спектроскопии друг с другом, с литературными данными, а также с результатами теоретического расчета. Сравнение теоретических расчетов экспериментальных результатов ИК- и ЯМР-спектроскопии показывают хорошее согласие между всеми использованными методами.

МЕТОД СПИНОВОГО ЗОНДА ДЛЯ ОЦЕНКИ ГИДРОФИЛЬНОСТИ СШИТЫХ БИОПОЛИМЕРОВ НА ПРИМЕРЕ ЖЕЛАТИНОВ

Е.М. Зубанова¹, Е.Н. Голубева¹, Е.А. Немец², В.И. Севастьянов²

Химический факультет МГУ имени М.В. Ломоносова¹, г. Москва, Россия

²Национальный медицинский исследовательский центр трансплантологии и искусственных органов имени академика В.И. Шумакова, г. Москва, Россия

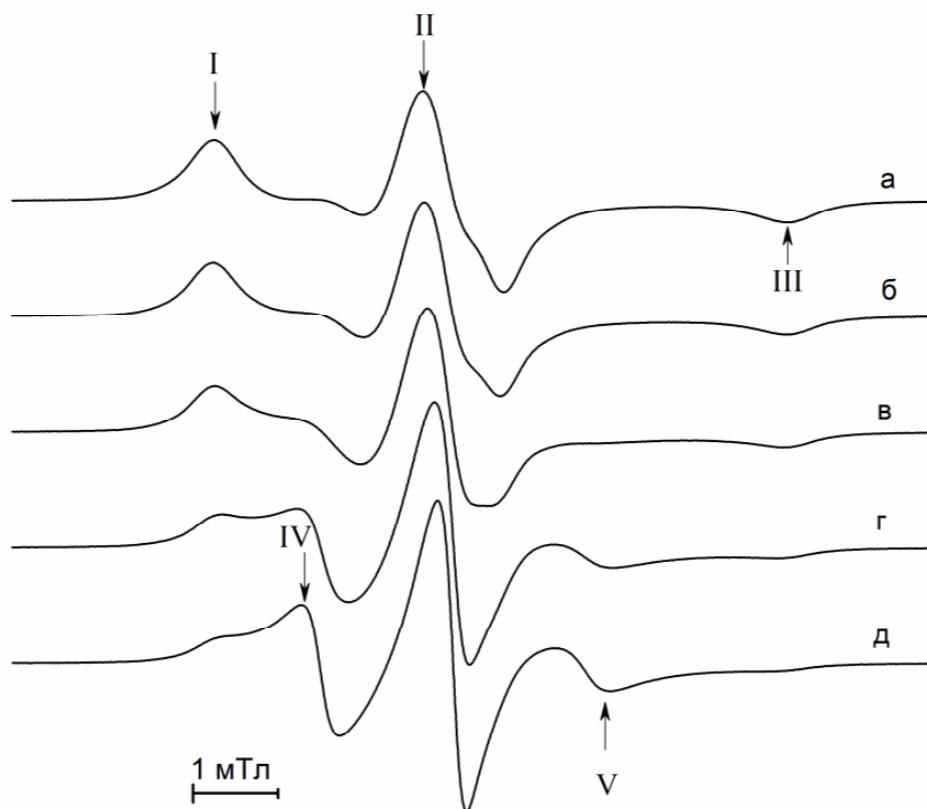
Методом электронного парамагнитного резонанса на основе методики спинового зонда были получены изотермы сорбции паров воды биополимерами на основе желатина и его аналога, полученного путем термощивки. Показано, что при температуре 300 К скорость достижения равновесной структуры набухшего полимера при постоянной влажности в случае сшитого желатина более чем в три раза ниже, чем для исходного желатина.

Желатин является полипептидом, полученным в результате частичного кислотного или щелочного гидролиза белка соединительных тканей – коллагена. Процесс получения желатина сопровождается денатурацией коллагена с сохранением аминокислотной последовательности. Желатин активно используется в тканевой инженерии и в качестве среды для культивирования клеток. Основным его недостатком при использовании в качестве клеточной среды является высокая скорость деградации в живых системах под действием ферментов. Для уменьшения скорости деградации и улучшения механической и термической стабильности желатин подвергают сшивке, в том числе с использованием сшивающих реагентов, под действием ультрафиолета или высоких температур.

При использовании набухших полимеров в качестве среды для культивирования клеток необходимо учитывать их сорбционные свойства в водных растворах. Основным подходом для оценки скорости и степени набухания является измерение изменения массы полимера в процессе набухания в воде или водных парах. Однако в рамках данного подхода нельзя получить информацию о внутреннем строении полимера и изменении подвижности полимерных цепей при сорбции воды. В данной работе был использован метод электронного парамагнитного резонанса в рамках методики спинового зонда. В рамках этого подхода в полимер помещают стабильный парамагнитный допант (зонд), равномерно распределенный по объему полимера. В качестве зондовых молекул наиболее часто используют нитроксильные радикалы, содержащие парамагнитный фрагмент N–O. Высокая анизотропия магнитно-резонансных параметров нитроксильных радикалов приводит к ярко выраженной зависимости их спектров ЭПР относительно ориентации в пространстве, а также позволяет судить о вращательной подвижности парамагнитных молекул. Таким образом, изменение подвижности нитроксильных радикалов в результате сорбции воды биополимерными матрицами может быть характеристикой степени набухания последних.

В данной работе в качестве полимеров использовали желатин и дегидротермосшитый (ДГТ) желатин, в качестве спинового зонда – нитроксильный радикал TEMPONE. Образцы полимера с допантом получали высушиванием в лиофильной сушке и вакуумном шкафу желатинов, набухших в водном растворе нитроксильного радикала.

При сорбции паров воды форма линий спектров ЭПР TEMPONE в желатинах меняется (см. рисунок).



Спектры ЭПР радикала TEMPONE в желатине при поглощении паров воды от времени при 300 К: а – 0 мин, б – 6 мин, в – 13 мин, г – 36 мин, д – 120 мин

Интенсивности компонент, соответствующих медленному вращению нитрокосильного радикала (I, III), уменьшаются. Появляются новые компоненты, отвечающие более быстрому вращению радикала (IV, V), их интенсивность растет при сорбции паров воды. Изменения в спектрах ЭПР TEMPONE в желатине прекращаются через 2 часа, в то время как в случае сшитого желатина это время составляет более 8 часов. Помимо изменения формы линий спектра при сорбции паров воды желатинами меняются и магнитно резонансные параметры нитрокосильного радикала. Параметр A_{zz} тензора сверхтонкого взаимодействия изменяется от 3,5 мТл для TEMPONE в сухих желатинах до 3,65 мТл в равновесно набухшем желатине в парах воды при 300 К и до 3,55 мТл в равновесно набухшем ДГТ-желатине в тех же условиях. Этот факт объясняется комплексобразованием фрагмента $N-O^\bullet$ с функциональными группами полимера и повышением полярности среды.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (грант № 18-29-06059).