

Список литературы

1. Kochanek, K. "A Universal Computer Audiometer for Objective Hearing Testing and Screening" / K. Kochanek, L. Sliwa, J. Zajac, H. Skarzynski // IEEE International Workshop on Medical Measurement and Applications, Warsaw, Poland, May 4-5, 2007. – pp. 1–3.
2. Азаров И.С. Система коррекции слуха на мобильной вычислительной платформе / И.С. Азаров, М.И. Вашкевич, С.В. Козлова, А.А. Петровский // Информатика. – 2014. – № 2 (42). – С. 6–25.
3. Козлова С.В. Применение мобильного приложения Petralex для коррекции слуховых нарушений / С.В. Козлова, М.И. Вашкевич // Оториноларингология. Восточная Европа. – 2018. – №1. – С. 81–89.

ИК СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ ИСХОДНЫХ МАТРИЦ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА И ПОЛИПРОПИЛЕНА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ БИОСПЕЦИФИЧЕСКИХ СОРБЕНТОВ

Е.В. КОРОЛИК, М.В. ГОЛЬЦЕВА, В.А. ЖУКОВСКАЯ, Г.Г. ЛУБНЕВСКАЯ, А.А. ИВАНОВ

Белорусский государственный медицинский университет, Республика Беларусь

Аннотация. Методом ИК спектроскопии проведен анализ структуры модифицированных матриц на основе различных гранул полиэтилена и полипропилена для получения биоспецифического сорбента. Показано образование привитой полиакриловой кислоты в результате радиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты на гранулах полиэтилена и полипропилена. Установлено, что при повышении дозы облучения свыше 6 Гр происходит разрушение кристаллической структуры, характерной для исходного ПЭ, что приводит к увеличению степени прививки ПАК на ПЭ.

Ключевые слова: ИК спектры, полиэтилен, полипропилен, радиационная прививочная полимеризация, акриловая кислота, биоспецифический сорбент.

Abstract. The structure of modified matrices based on various granules of polyethylene and polypropylene was analyzed using IR spectroscopy to obtain a biospecific sorbent. The formation of grafted polyacrylic acid as a result of the radiation graft polymerization of acrylic acid on polyethylene and polypropylene granules is shown. It was established that with an increase in the irradiation dose above 6 Gy, a destruction of the crystal structure characteristic of the initial PE occurs, which leads to an increase in the degree of drafting of PAA on PE.

Keywords: infrared spectrum, polyethylene, polypropylene, radiation graft polymerization, acrylic acid, biospecific sorbent.

Введение

Существует целый ряд заболеваний, при которых даже самая современная медикаментозная терапия не приносит желаемых результатов. В таких случаях эффективными оказываются методы эфферентной терапии, один из которых – гемосорбция [1]. Данный метод заключается в избирательном извлечении из крови патогенетически значимых компонентов и метаболитов, а также белков, пептидов, липидов и их производных. Для этого используются биоспецифические сорбенты. Они состоят из носителя - вещества, составляющего основу сорбента – матрицы, и иммобилизованного на нем биоспецифического лиганда, который обеспечивает селективное извлечение из биологических сред токсических метаболитов. Для установления физико-химических свойств разрабатываемого сорбента возможно использование как химических, так и высокочувствительных спектроскопических методов. Колебательная спектроскопия раскрывает при этом обширные возможности для детального анализа структуры получаемого биоспецифического гемосорбента. Метод инфракрасной спектроскопии является одним из немногочисленных комплексных методов, позволяющим установить качественные и количественные изменения в процессах модификации полимеров, являющихся матрицей гемосорбента, а так же способа присоединения к последней лиганда.

Цель данной работы – ИК спектроскопическое исследование структуры исходных и модифицированных матриц на основе полиэтилена и полипропилена путем радиационной прививки акриловой кислоты с целью их дальнейшего использования в качестве матриц для биоспецифического гемосорбента.

Материалы и методы

В работе исследовались образцы исходных матриц и матриц биоспецифических сорбентов на основе полиэтилена (ПЭ) и полипропилена (ПП), модифицированных радиационной прививочной полимеризацией акриловой кислотой (АК). В качестве исходных материалов использовался ПЭ высокого давления (гранулы 3,0×5,0 и 1,5×3,0 мм) марки 15803-020 (ГОСТ 16337-77) и ПП марки Бален – 01130, ГОСТ 12.1.044 (гранулы – не менее 2 мм и 3,0×5,5 мм). Прививку полиакриловой кислотой (ПАК) на ПЭ и ПП проводили методом радиационной прививочной полимеризации

[2-3] в 20%-ом водном растворе акриловой кислоты γ -лучами ^{60}Co при комнатной температуре на установке РХМ γ -20. Время эксперимента – 3 часа, доза – 6 Гр. Для ингибирования гомополимеризации акриловой кислоты использовали соль Мора в концентрации 4 г/л. В качестве сшивающего агента использовали N,N'-метилден-бис-акриламид (МБАА). Для удаления гомополимера из реакционной смеси, который может образовываться в процессе прививочной полимеризации, модифицированные гранулы ПЭ и ПП отмывали дистиллированной водой при комнатной температуре в течение 24 часов с пятикратной заменой воды. Все образцы были синтезированы в лаборатории прикладной биохимии Института биоорганической химии НАН Беларуси.

ИК спектры пропускания в области частот 4000-400 см^{-1} регистрировались на ИК-Фурье спектрометре Nicolet 6700 (США) при спектральном разрешении 2 см^{-1} и числе сканирований 256, при этом прибор постоянно продували сухим воздухом. Для ИК спектроскопического анализа гранулы исходных образцов ПЭ, ПП и модифицированных ПЭ и ПП сушили при 90 $^{\circ}\text{C}$ в течение 2 часов, а затем получали микросрезы с поверхности гранул (толщина среза ~ 5 $\mu\text{м}$). ИК спектры МНПВО регистрировали с помощью серийной приставки, используя кристалл KRS-5 с углом отражения 45 $^{\circ}$.

Результаты и их обсуждение

В данной работе были получены и проанализированы ИК спектры исходных и модифицированных образцов матриц для биоспецифических сорбентов на основе ПЭ (гранулы 3,0×5,0 мм) и ПП (гранулы не менее 2,0 мм и 3,0 ×5,0 мм).

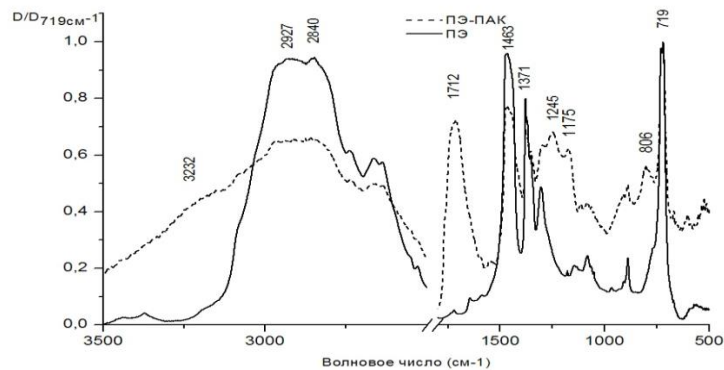


Рис. 1. ИК спектры поглощения исходного полиэтилена (гранулы 3,0×5,0 мм) и модифицированной матрицы полиэтилен - полиакриловая кислота

На рисунке 1 приведены ИК спектры поглощения образцов исходного ПЭ и ПЭ -ПАК. Известно, что в ИК спектре ПЭ имеется ряд полос поглощения в интервалах при 3100 - 2600 и 1500 - 700 см^{-1} , обусловленных валентными и деформационными колебаниями группы CH_2 , соответственно. В техническом полиэтилене наряду с группами CH_2 присутствуют и группы CH_3 , колебания которых проявляются тоже в этих областях [4]. В ИК спектре исходного ПЭ в области частот 3100 - 2700 см^{-1} наблюдается широкая полоса, контур которой сильно искажен из-за сильного поглощения излучения исследуемым образцом в рассматриваемой области (Рис.1).

Для выявления компонент указанной выше полосы поглощения был получен ИК спектр МНПВО исходного ПЭ, представленный на рисунке 2.

В ИК спектре ПЭ (Рис.1) дублетная полоса поглощения с максимумами при 719 и 728 см^{-1} обусловлена колебаниями $\gamma(\text{CH}_2)$: 719 см^{-1} - в аморфной и кристаллической частях ПЭ, а полоса при 728 см^{-1} – только в кристаллической [4]. При химической модификации ПЭ акриловой кислотой соотношение рассматриваемых полос поглощения не изменяется. Это означает, что степень кристалличности ПЭ при данных условиях эксперимента сохраняется, что позволяет наиболее интенсивную компоненту при 719 см^{-1} использовать в качестве внутреннего стандарта.

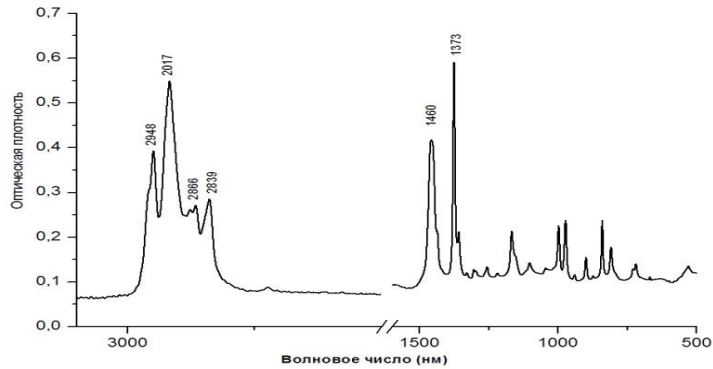


Рис. 2. ИК спектр МНПВО исходного полиэтилена

Как видно из рисунка 1 в ИК спектре поглощения ПЭ, модифицированного прививочной полимеризацией АК, помимо полос поглощения ПЭ, присутствуют интенсивные полосы при 1712 и 1245см^{-1} , менее интенсивные полосы при 1175 см^{-1} и 806 см^{-1} . а также широкая полоса в области частот $3500 - 3100\text{ см}^{-1}$. По своему положению, форме и соотношению интенсивностей полос при 1712 , 1245 , 1175 см^{-1} и 806 см^{-1} подобны полосам поглощения ПАК, что может служить доказательством образования привитого полимера. В спектральном интервале частот $3500 - 3100\text{ см}^{-1}$, как известно [4], проявляются валентные колебания групп ОН и NH. Поэтому наблюдаемая широкая полоса в области $3500 - 3100\text{ см}^{-1}$ может быть обусловлена валентными колебаниями как групп ОН привитого полимера ПАК и остаточного мономера АК, а также группами NH, принадлежащими сшивающему агенту МБАА. Наличие остаточного мономера привело бы к появлению полосы валентных колебаний групп $\text{C}=\text{C}$, расположенной в области частот $1640 - 1600\text{ см}^{-1}$ [3]. Поскольку такая полоса в рассматриваемом спектре не наблюдается, значит остаточный мономер в исследуемом образце отсутствует. Что касается МБАА, то его вкладом в поглощение при $3500 - 3100\text{ см}^{-1}$ можно пренебречь, так как он добавлялся в реакционную смесь в количестве всего 1% от массы АК. Поэтому появление в спектре ПЭ, модифицированного привитой ПАК, широкой полосы в области $3500 - 3100\text{ см}^{-1}$, следует отнести исключительно за счет групп ОН привитого полимера.

Таким образом, наблюдаемые изменения в ИК спектре модифицированной матрицы по сравнению с исходным ИК спектром ПЭ свидетельствуют об образовании привитой полиакриловой кислоты в результате радиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты на гранулах полиэтилена, а интенсивность полосы поглощения при 1712 см^{-1} , обусловленная валентными колебаниями групп $\text{C}=\text{O}$ ПАК, может быть использована для оценки содержания привитой акриловой кислоты.

Основным требованием к сорбентам медицинского назначения является высокая сорбционная емкость по отношению к удаляемым веществам. Одним из способов ее увеличения – это возрастание контактной поверхности сорбента, которая достигается в нашем случае за счет использования мелких гранул. С этой целью в работе были исследованы и образцы ПЭ-ПАК на основе гранул ПЭ размером $1,5 \times 3,0\text{ мм}$, полученных при тех же условиях синтеза, что и образцы ПЭ-ПАК на основе гранул ПЭ размером $3,0 \times 5,0\text{ мм}$. Механизм образования привитой ПАК в результате радиационной прививочной полимеризации на гранулах ПЭ разного размера одинаков и степень прививки в этих образцах примерно одна и та же. Из этого следует, что размеры гранул исходного носителя не влияют на степень прививочной полимеризации ПАК на исходный полиэтилен.

В настоящее время, в качестве носителя для модифицированной матрицы при получении биоспецифических сорбентов наряду с ПЭ используется и полипропилен [3]. Поэтому в работе были исследованы образцы модифицированной матрицы на основе ПП.

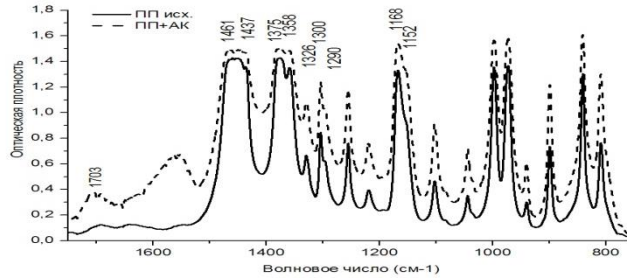


Рис. 3. ИК спектры поглощения исходного полипропилена и модифицированной матрицы полипропилен - полиакриловая кислота

Как видно из рисунка 3, в ИК спектре модифицированной матрицы полипропилена, по сравнению с ИК спектром исходного ПП, наблюдается появление новой полосы поглощения в области $1750 - 1660 \text{ см}^{-1}$ слабой интенсивности, обусловленное валентными колебаниями групп $\text{C}=\text{O}$ ПАК. Это свидетельствует, что при данных условиях эксперимента, степень прививки ПАК незначительна. По всей вероятности, для модификации матрицы на основе ПП необходимы другие условия радиационного воздействия, чем для ПЭ матрицы.

Известно [1], что при увеличении привеса ПАК на ПЭ, увеличивается и гемосовместимость матрицы. Одним из способов увеличения содержания привитой ПАК при радиационной прививке к ПЭ является изменение дозы облучения. С этой целью в работе было проведено исследование образцов модифицированных матриц на основе ПЭ, полученных при разных дозах облучения (Рис.4.)

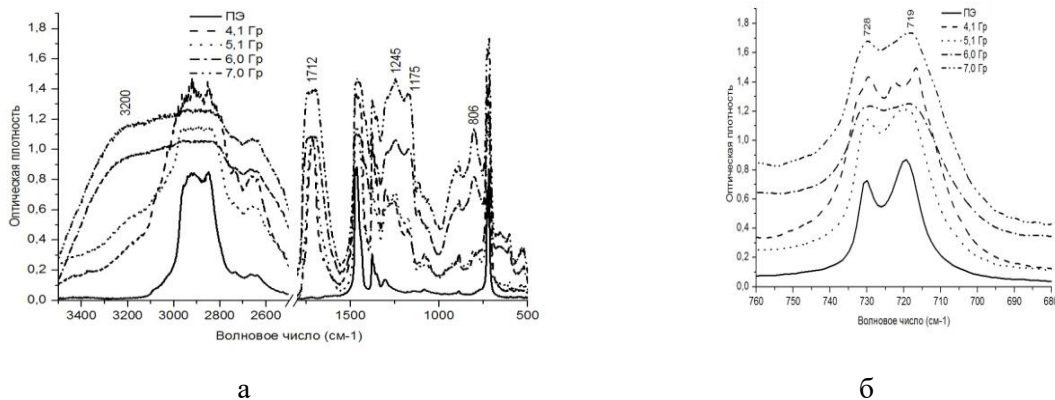


Рис. 4. ИК спектры поглощения исходного полиэтилена и модифицированной матрицы полиэтилен - полиакриловая кислота разной степени замещения в области частот $3600 - 500 \text{ см}^{-1}$ (а) и $760 - 680 \text{ см}^{-1}$ (б)

Как видно из рисунка 4(а), увеличение дозы облучения приводит к росту интенсивности полос поглощения при $1712, 1245, 1175, 806 \text{ см}^{-1}$ и к увеличению поглощения в области частот $3500 - 3100 \text{ см}^{-1}$ с максимумом при 3200 см^{-1} . Причем указанные выше полосы становятся наиболее интенсивными при дозах облучения 6-7 Гр, что свидетельствует об увеличении степени прививки ПАК. Подтверждением этого могут служить и данные, полученные при исследовании зависимости массы привеса привитой акриловой кислоты к полиэтилену от величины поглощенной дозы γ -излучения. Масса привеса привитой акриловой кислоты к полиэтилену увеличивается с ростом дозы облучения ($4,1 \text{ Гр} - 0,34\%$; $5,1 \text{ Гр} - 0,63\%$; $6,0 \text{ Гр} - 1,50\%$; $7,0 \text{ Гр} - 2,40\%$).

Наряду с ростом интенсивностей указанных выше полос происходит и существенное изменение в области частот $760 - 650 \text{ см}^{-1}$, согласно рисунку 4(б). Дублетная полоса поглощения с максимумами при 719 и 728 см^{-1} в ИК спектре ПЭ обусловлена колебаниями $\gamma_r(\text{CH}_2)$: 719 см^{-1} - в аморфной и кристаллической частях ПЭ, а полоса при 728 см^{-1} - только в кристаллической. При модификации ПЭ акриловой кислотой при дозах от 4 до 5 Гр соотношение рассматриваемых полос поглощения практически не изменяется, что свидетельствует о сохранении кристаллической структуры ПЭ при данных условиях эксперимента. С увеличением дозы облучения от 6 Гр и выше наблюдаются изменения относительных интенсивностей указанных выше полос. Можно предположить, что в поверхностном слое гранул ($5-8 \text{ мкм}$) при указанных выше дозах облучения происходит разрушение кристаллической структуры, характерной для исходного ПЭ, что и позволяет увеличить количество привитой АК.

Закключение.

Методом ИК спектроскопии проведен анализ структуры модифицированных матриц на основе различных гранул полиэтилена и полипропилена для получения биоспецифического сорбента. Показано образование привитой полиакриловой кислоты в результате радиационной прививочной полимеризации акриловой кислоты на гранулах полиэтилена и полипропилена. Для получения модифицированной матрицы на основе полипропилена с более высокой степенью прививки необходимо использовать другие условия радиационного воздействия, чем для ПЭ матрицы. Установлено, что при повышении дозы облучения свыше 6 Гр происходит разрушение кристаллической структуры, характерной для исходного ПЭ, что приводит к увеличению степени прививки ПАК на ПЭ.

Список литературы

1. Кирковский В.В. Физико-химические методы коррекции гомеостаза./В.В. Кирковский. – М.: Издательский дом «Русский врач», 2012. – 216с.
2. Francis S., Radiation – induced grafting of diallyldimethylammonium chloride onto acrylic acid grafted polyethylene / S. Francis, B.R. Dhanawadea, D. Mitraa, L. Varshneya, S. Sabharwala // Radiation Physics and Chemistry. – 2009. – Vol. 78. – P. 42 – 47.
3. Tong G. Supercritical carbon dioxide-assisted preparation of polypropylene grafted acrylic acid with high grafted content and small gel percent / Tong Gang-shenga // The Journal of Supercritical Fluids. – 2009. – V. 48. – P. 261 – 268.
4. Дехант И. Инфракрасная спектроскопия полимеров / И. Дехант, Р. Данц, В. Киммер, Р. Шмольке; под ред. Э.Ф. Олейника. – М.: Химия, 1976. – 472 с.

УДК 535.371: 543.422.4

АНАЛИЗ СТРУКТУРЫ И СВЯЗЫВАЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ ОСНОВНЫХ ТРАНСПОРТНЫХ БЕЛКОВ ПЛАЗМЫ КРОВИ ПАЦИЕНТОВ С ДИСЛИПИДЕМИЕЙ МЕТОДАМИ ИК СПЕКТРОСКОПИИ И ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО ЗОНДИРОВАНИЯ

Е.В. КОРОЛИК¹, А.А. ИВАНОВ¹, Н.И. ИНСАРОВА¹, В.Г. ЛЕЩЕНКО¹,
А.Э. ДИКЕВИЧ², А.К. КОРОЛИК², В.В. КИРКОВСКИЙ²

¹ Белорусский Государственный Медицинский Университет, Республика Беларусь

² Минский научно-практический центр хирургии, трансплантологии и гематологии, Республика Беларусь

Аннотация. В работе проведено исследование структурно-функционального состояния основных транспортных белков плазмы крови – сывороточный альбумин и липопротеины – у пациентов с дислипидемией разного генеза (ишемическая болезнь сердца и лакунарный инфаркт головного мозга) методами флуоресцентного зондирования и ИК спектроскопии. Показано, что повышение связывания анионного зонда АНС в плазме крови пациентов по сравнению с контрольной группой обусловлено структурными изменениями в липопротеинах низкой и очень низкой плотности. Установлено, что наиболее высокая активность этих липопротеинов в отношении анионных гидрофобных субстанций отмечается при ишемической болезни сердца.

Ключевые слова: метод флуоресцентного зондирования, ИК спектроскопия, дислипидения, плазма крови, сывороточный альбумин человека, липопротеины низкой и очень низкой плотности.

Abstract. The study of the structural and functional state of the main transport proteins of blood plasma - serum albumin and lipoproteins - in patients with dyslipidemia of different genesis (coronary heart disease and lacunary brain infarction) using fluorescence probing and IR spectroscopy methods has done. It is shown that an increase in the binding of the anion probe ANS in the blood plasma of patients compared with the control group is due to structural changes in the low and very low density lipoproteins. It has been established that the highest activity of these lipoproteins in relation to anionic hydrophobic substances is observed in ischemic heart disease.

Keywords: fluorescence probing method, IR spectroscopy, dyslipidemia, blood plasma, human serum albumin, low and very low density lipoproteins.

Введение

В последние годы все больший интерес вызывает структура и метаболизм липидов в организме. Атеросклероз является причиной наиболее серьезных сердечно-сосудистых заболеваний, в частности, ишемической болезни сердца, которая может привести к развитию инфаркта миокарда, а также инфаркту головного мозга [1]. На долю основных сердечно-сосудистых заболеваний, вызываемых атеросклерозом, приходится в целом примерно половина смертных случаев среди взрослого населения. Поэтому любая дополнительная информация о структурно - функционального состояния основных транспортных белков плазмы крови у пациентов с дислипидемией позволит более четко подходить к вопросу о коррекции нарушений липидного обмена, которая является актуальной про-