



УДК 543.054:547.466

Физико-химические свойства и морфология поверхности полиимидов с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты

Дуванова О.В.¹, Соколова С.А.², Дьяконова О.В.²,
Зяблов А.Н.¹, Селеменев В.Ф.¹, Козадеров О.А.¹

¹ФГБОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж

²ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I», Воронеж

Поступила в редакцию 09.08.2016 г.

На основе сополимеров РД и ДФО методом нековалентного импринтинга были получены полиимиды с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты. Методом прямого потенциометрического титрования определены их основные физико-химические характеристики: обменная емкость и степень имидизации. С помощью сканирующей силовой микроскопии проанализирована морфология поверхности исследуемых полиимидов.

Ключевые слова: полиимиды, полимеры с молекулярными отпечатками, пальмитиновая кислота, обменная емкость, степень имидизации, сканирующая силовая микроскопия.

Physical and chemical properties and surface morphology of polyimides with palmitic acid molecular imprints

Duvanova O.V.¹, Sokolova S.A.², D'yakonova O.V.²,
Zyablov A.N.¹, Selemenev V.F.¹, Kozaderov O.A.¹

¹Voronezh State University, Voronezh

²Voronezh State Agricultural University after Emperor Peter the Great, Voronezh

This article is devoted to research of the physico-chemical properties and surface morphology of polyimides with palmitic acid molecular imprints. Polymers with molecular imprints (MIP) of palmitic acid on the basis of copolymers of RD (dianhydride diphenyloxide-3,4,3',4'-tetracarboxy acid and di(4-amino)phenyl ether of resorcinol) and DFO (dianhydride of diphenyloxide-3,4,3',4'-tetracarboxy acid and phenyl ether 4,4'-diaminodiphenyloxide) obtained by non-covalent imprinting. The exchange capacity and the degree of imidization of the studied polyimides are determined by the method of direct potentiometric titration. It is established that almost all imidized polymers, which were formed, have the degree of imidization from 96.1 to 98.6 %. The surface condition of the polyimide was researched by scanning force microscopy. The analysis of the surface morphology of palmitic acid MIP revealed the presence of pores of different shapes and sizes, which are located randomly or with a low degree of orderliness on the films surface.

Keywords: polyimides, polymers with molecular imprints, palmitic acid, exchange capacity, degree of imidization, scanning probe microscopy.

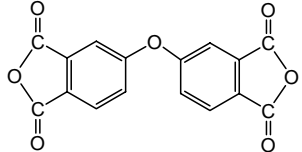
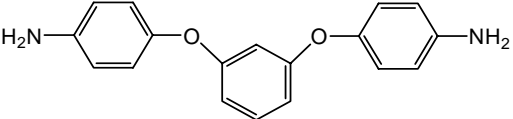
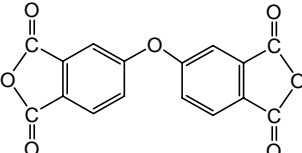
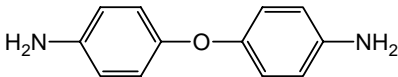
Введение

В настоящее время ведется интенсивный поиск новых материалов для создания высокоселективных химических сенсоров на основе полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО), способных к распознаванию разнообразных молекул среди структурно сходных соединений [1]. Одними из перспективных полимерных материалов являются ароматические полиимиды, характеризующиеся простотой получения тонких пленок, а также повышенной устойчивостью к высоким температурам и агрессивным средам [2]. В процессе эксплуатации лимитирующей стадией переноса молекул аналита в фазу полимера, как правило, является преодоление поверхностного барьера [3]. В этой связи исследование морфологии поверхности полученных ПМО является актуальной задачей.

Эксперимент

Методом нековалентного импринтинга были синтезированы полимеры с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты на основе сополимеров РД и ДФО (табл. 1). Подробная методика получения ПМО представлена в работах [4, 5]. При выборе соотношения предполимеризационная смесь – темплат (ППС:Т) учитывали импринтинг-фактор, который показывает способность распознавать целевые молекулы полимерами с молекулярными отпечатками по сравнению с их прекурсорами. Используемая в качестве молекул-шаблонов пальмитиновая кислота лучше всего распознается ПМО при соотношении ППС:Т в смеси 1:1.

Таблица 1. Мономерный состав предполимеризационной смеси

Полимер (сополимер)	Начальные составы полиимидов	
	Название	Структурная формула
РД	Диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты	
	Ди(4-амино-) фениловый эфир резорцина Диамин «Р»	
ДФО	Диангидрид дифенилоксид-3,4,3',4'-тетракарбоновой кислоты	
	Ди(4-амино-) фениловый эфир 4,4'-диаминоди-фенилоксид (ДАДФО)	

Обменную емкость (E) и степень имидизации (R) исследуемых полиимидов (ПИ) определяли методом прямого потенциометрического титрования [6]. Сначала пленки высушивались при 353 К до постоянной массы, затем взвешивались на аналитических весах, заливались дистиллированной водой и выдерживались в течение нескольких суток. Далее с помощью потенциометра рН-150М проводилось потенциометрическое титрование 0.01 М раствором гидроксида натрия с использованием микробюретки гра-

дуировкой по 0.01 см^3 . Конечную точку титрования определяли графическим методом, анализируя кривые титрования.

На основании обработки кривых титрования рассчитывались обменная емкость и степень имидизации ПИ по уравнениям:

$$E = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot C_{\text{NaOH}}}{m}, \quad \text{ммоль/г} \quad (1)$$

где V_{NaOH} и C_{NaOH} - соответственно объем и концентрация щелочи, пошедшей на титрование; m - масса полиимида.

$$R = \frac{E_o - E_i}{E_o} \cdot 100 \% \quad (2)$$

где E_o и E_i – соответственно обменная емкость исходной полиаминокислоты и полиимида; E_o , была рассчитана из формулы элементарного звена полиаминокислоты.

Морфологию поверхности ПМО исследовали с помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ) «Solver P47 PRO» производства ЗАО «НТ-МДТ» в полуконтактном режиме. Обработку изображений проводили программой ФемтоСкан [7]. Пленки закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы NT-MDT модели HA_NC длиной 87 ± 2 мкм, жесткостью 3.5 Н/м.

Обсуждение результатов

Синтез полиимидов осуществляется в две стадии: на первой – протекает реакция ацилирования диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе с образованием полиаминокислоты, а на второй – термическая дегидроциклизация (имидизация) с образованием ПИ, этот процесс характеризуется степенью имидизации.

В зависимости от температуры синтеза могут быть получены как частично имидизированные полимеры с изменяющимся в широком диапазоне остаточным количеством карбоксильных групп, так и полиимиды. На основании представленных в табл. 2 результатов полученные пленки можно охарактеризовать как полиимиды.

Таблица 2. Обменная емкость и степень имидизации ПИ с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты.

Полимер	E, ммоль/г	R, %
РД	0.07	97.3
ПМО _{рд} -Palmitic	0.13	96.1
ДФО	0.06	98.6
ПМО _{дфо} -Palmitic	0.09	97.7

Полимеры с молекулярными отпечатками можно также считать пористыми мембранами, в которых форма и размеры пор соответствуют структуре шаблона (темплата).

Изображения поверхностей пленок исследуемых ПИ с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты представлены на рис. 1.

При формировании отпечатков проводят удаление шаблона из полимера, как правило, многократной экстракцией различными растворителями. Так, в данной работе при получении полимеров с молекулярными отпечатками жирной кислоты шаблоны экстрагировали вначале водно-спиртовыми растворами, а затем дистиллированной водой.

Установлено, что после пребывания в водно-спиртовом растворе полимеры имеют высокую зернистость поверхности с остаточным содержанием глобул, представляющих собой ассоциаты жирной кислоты и спирта. После второй стадии экстракции молекул-шаблонов дистиллированной водой шероховатость поверхности полимерной пленки уменьшается [8]. Отсутствуют глобулы и фибриллы, что свидетельствует о десорбции жирных кислот с поверхности полимера. Перепад высот на рельефе поверхности полученных полимеров составляет 3.5 нм (для РД) и 6.5 нм (для ДФО).

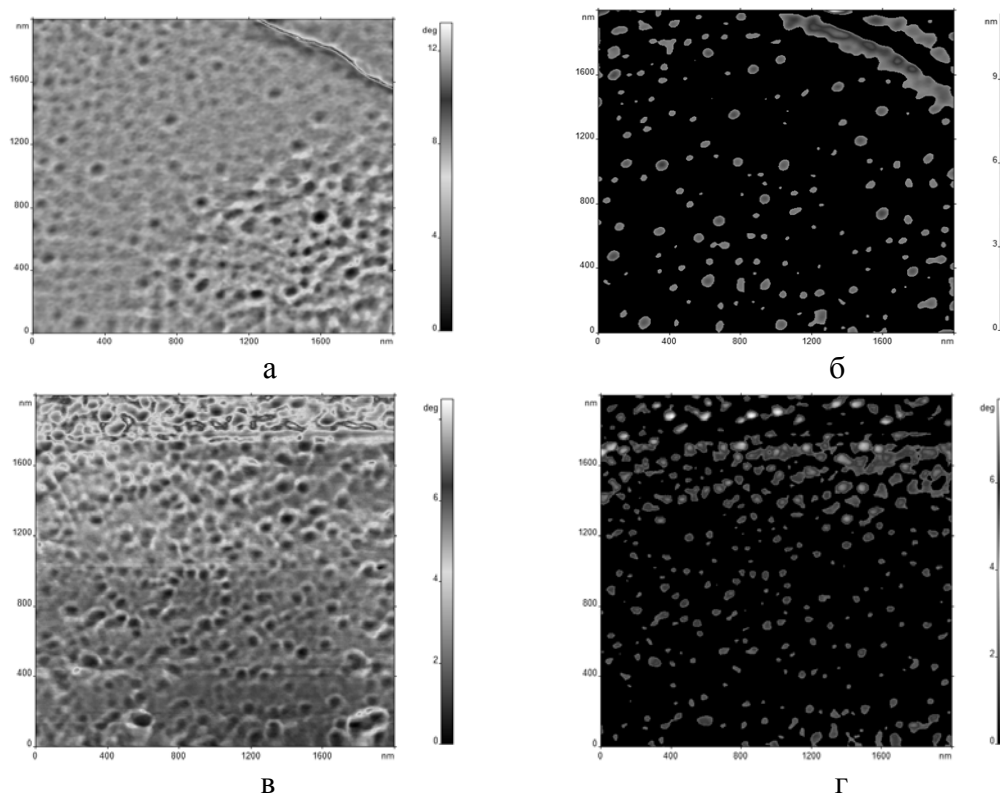


Рис. 1. ССМ-изображение поверхности полиимидов с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты: а – ПИ на основе РД в режиме фазового контраста; б – ПИ на основе РД для расчета пор; в – ПИ на основе ДФО в режиме фазового контраста; г – ПИ на основе ДФО для расчета пор.

Анализ морфологии поверхности ПМО пальмитиновой кислоты, проведенный методом сканирующей силовой микроскопии, выявил также наличие на поверхности пленок пор разной формы и размеров (табл.3), расположенных беспорядочно или с малой степенью упорядоченности.

Таблица 3. Структурные характеристики ПМО на основе РД и ДФО

ПМО	Пористость Р, %	Средний радиус пор, нм	Доля пор, %			
			Крупные 50-100нм	Средние		Мелкие <10нм
				25-50нм	10-25нм	
РД-Palmitic	10.3	27.2	1.1	25.3	56.2	17.4
ДФО-Palmitic	11.2	21.2	2.8	21.0	57.4	18.8

Заключение

На основе сополимеров РД и ДФО методом нековалентного импринтинга были получены полимеры с молекулярными отпечатками пальмитиновой кислоты. В результате двухстадийного синтеза образуются практически полностью имидизированные полимеры со степенью имидизации 96.1-98.6 %. Анализ морфологии поверхности полимерных пленок показал, что поверхность исследуемых ПМО характеризуется довольно однородным рельефом, отсутствием глобулярных и фибриллярных структур и в основном наличием мезо- и макропор диаметром от 10 до 50 нм.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУзам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 951.

Список литературы

1. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 10. С. 998-1016.
2. Кулезнев В.Н., Шершнева В.А. Физика и химия полимеров. М. Высш. шк. 1988. 432 с.
3. Тимашев С.Ф. Физико-химия мембранных процессов. М. Химия. 1988. 240 с.
4. Володина Л.В., Дуванова О.В., Зяблов А.Н. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т. 14. № 1. С. 111-120.
5. Дуванова О.В., Дашина А.И., Зяблов А.Н. и др. // *Вестник Воронежского государственного аграрного университета*. 2014. Вып. 3 (42). С. 147-157.
6. Соколова С.А., Дьяконова О.В., Баркалова Л.Ю., Дуванова О.В. и др. // *Технологии и товароведение сельскохозяйственной продукции*. 2014. № 3. С. 81-88.
7. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software "FemtoScan Online" - Moscow: Advanced Technologies Center, spm@nanoscopy.org
8. Дуванова О.В., Володина Л.В., Зяблов А.Н. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 6. С. 884-890.

References

1. Lisichkin G.V., Krutyakov Yu.A., *Russian Chemical Reviews*, 2006, Vol. 75, No 10, pp. 998-1016.
2. Kuleznev V.N., Shershnev V.A. Physics and chemistry of polymers. M., Vyssh. shk, 1988, 432 p.
3. Timashev S.F. Physico-chemistry of membrane processes, M., Himiya, 1988, 240 p.
4. Volodina L.V., Duvanova O.V., Zyablov A.N. et al, *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 1, pp. 111-120.
5. Duvanova O.V., Dashina A.I., Zyablov A.N. et al., *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo agrarnogo universiteta*, 2014, Issue 3 (42), pp. 147-157.
6. Sokolova S.A., D'yakonova O.V., Barkalova L.YU., Duvanova O.V. et al., *Tekhnologii i tovarovedenie sel'skohozyajstvennoj produkcii*, 2014, No 3, pp. 81-88.
7. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software «FemtoScan Online» - Moscow: Advanced Technologies Center, spm@nanoscopy.org
8. Duvanova O.V., Volodina L.V., Zyablov A.N. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 6, pp. 884-890.

Дуванова Ольга Васильевна – ведущий инженер кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж

Duvanova Olga V. - lead engineer, department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh, e-mail: duvanovaov@mail.ru

Соколова Светлана Анатольевна – к.х.н.,
доцент кафедры химии ВГАУ; Воронеж

Дьяконова Ольга Вячеславовна – к.х.н.,
доцент кафедры химии ВГАУ; Воронеж

Зяблов Александр Николаевич – д.х.н., до-
цент кафедры аналитической химии ВГУ; Во-
ронез

Селеменев Владимир Федорович – д.х.н.,
проф. заведующий кафедрой аналитической
химии ВГУ; Воронеж

Козадеров Олег Александрович - к.х.н., до-
цент кафедры физической химии химического
факультета Воронежского государственного
университета, Воронеж

Sokolova Svetlana A. –PhD in Chemistry, asso-
ciate professor of Chair of Chemisrty Voronezh
State Agriculture University; Voronezh, e-mail:
sokolova_chm@mail.ru

Dyakonova Ol'ga V. – PhD in Chemistry, asso-
ciate professor of Chair of Chemisrty Voronezh
State Agriculture University; Voronezh, e-mail:
dyakol@yandex.ru

Zyablov Alexander N. – Dr. Sci.(Chemistry),
associate professor of Chair of Analytical Chemi-
stry Voronezh State University; Voronezh

Selemenev Vladimir F. – Dr. Sci.(Chemistry),
professor, head of Department of Analytical Chemi-
stry, Voronezh State University, Voronezh

Kozaderov Oleg A. - PhD, associate professor,
physical chemistry department,
chemical faculty, Voronezh State University, Vo-
ronezh, E-mail: ok@chem.vsu.ru