



УДК 543.054:547.466

Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот

Дуванова О.В.¹, Володина Л.В.¹, Зяблов А.Н.¹, Гречкина М.В.¹, Семилетова Е.С.¹, Синяева Л.А.¹, Козлов А.Т.²

¹Воронежский государственный университет, Воронеж

²Воронежский военный авиационный инженерный институт, Воронеж

Поступила в редакцию 29.08.2013 г.

Аннотация

Методом сканирующей силовой микроскопии исследованы полимеры на основе частично имидизированной полиамидокислоты с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот.

Установлено, что экстракция жирных кислот из полученных полимеров с молекулярными отпечатками проходит лучше в дистиллированной воде, чем в бутаноле. Что особенно актуально при использовании ПМО в качестве селективного покрытия в пьезокварцевых сенсорах, в которых предпочтительно проводить реакцию полимеризации не только непосредственно на поверхности сенсора, но и удалять темплат, не разрушая полимер.

Ключевые слова: полиамидокислота, полимеры с молекулярными отпечатками, олеиновая и пальмитиновая кислоты.

By scanning force microscopy the polymers based on partially imidized polyamic acid with molecular imprints of oleic and palmitic acids.

Found that the extraction of fatty acids derived from the molecularly imprinted polymer passes in distilled water is better than butanol. That is especially true when using MIP as a selective coating of piezoelectric sensors in which the polymerization reaction is preferably carried out not only directly on the sensor surface, but also to remove the template without destroying polymer.

Keywords: polyamide acid, molecular imprinted polymers, oleic and palmitic acid.

Введение

В последнее время все больший интерес проявляется к новому типу материалов - полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Это новое поколение сорбентов, важным свойством которых является способность селективно связывать те органические молекулы, в присутствии которых был осуществлен их синтез, и удерживать их в полимере за счет нековалентных взаимодействий различной природы.

ПМО отличаются высокой устойчивостью к химическим и физическим воздействиям: их можно хранить в течение нескольких лет без потери памяти сайтов

молекулярного распознавания. Эти материалы отличает простота получения и относительно низкая стоимость [1].

Наибольшее практическое применение получили ароматические полиимиды (ПИ), в частности полиамидокислота (ПАК). Эти полимеры обладают высокой термостойкостью при длительном температурном воздействии, высокой химической стойкостью при контакте с агрессивными средами и другими специфичными свойствами [2, 3].

Важным этапом исследования полимеров с молекулярными отпечатками является изучение состояния их поверхности. Одним из современных методов оценки морфологии поверхностей служит сканирующая силовая микроскопия, позволяющая выявить особенности строения поверхности материалов [4].

В работах [5, 6] было показано, что мембраны, на основе полиамидокислоты, обладают достаточно однородной поверхностью с незначительным количеством глобул полимера. При этом полученные мембраны характеризуются оптимальным гидрофобно-гидрофильным балансом, хорошей термической устойчивостью, высокой селективностью к определяемым ионам, поэтому они нашли применение в сенсорных технологиях [7, 8, 9].

Целью работы было изучение поверхностей полимеров на основе частично имидизированной полиамидокислоты с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот.

Эксперимент

Пленки ПМО синтезированы на основе частично имидизированной полиамидокислоты (ЧИПАК) – 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида.

Начальные полиимидные композиции различного состава переходят в полиимиды при 423 – 623 К с протеканием многоступенчатых реакций. Как было показано в работе [10] при 423-573 К получают частично имидизированные полиамидокислоты. Наиболее распространенным способом синтеза является двухстадийный метод взаимодействия диангидридов ароматических тетракарбоновых кислот с ароматическими диаминами. На первой стадии протекает реакция ацилирования диамина диангидридом тетракарбоновой кислоты в полярном растворителе с образованием полиамидокислоты, а на втором – термическая дегидроциклизация (имидизация) ПАК с образованием полиимида [2].

Полимеры с молекулярными отпечатками олеиновой (ПМО-Ole) и пальмитиновой кислот (ПМО-Pal) получали следующим образом: готовили полимеризационную смесь, содержащую 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты и 4,4'-диаминодифенилоксида и раствор жирных кислот в N,N-Диметилформамиде (ДМФА), наносили ее на поверхность электрода пьезоэлектрического резонатора микрошпатель. Затем пьезосенсоры высушивали в сушильном шкафу, охлаждали до комнатной температуры и помещали на 24 часа в дистиллированную воду, а также в бутанол для удаления шаблона.

Морфологию поверхности полученных пленок исследовали с помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ) «Solver P47 PRO» производства ЗАО «НТ-МДТ» в полуконтактном режиме. Обработку изображений проводили программой ФемтоСкан [11]. Пленки закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы NT-MDT модели HA_NC длиной $87 \pm 2 \mu\text{m}$, жесткость 3,5 Н/м.

Обсуждение результатов

С помощью ССМ визуализировали морфологию полимеров на основе частично имидзированной полиамидокислоты с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот после экстракции шаблона в различных растворителях.

На рис. 1 представлено изображение поверхности пленки частично имидзированной полиамидокислоты без добавления шаблона. Как видно из изображения пленка частично имидзированной полиамидокислоты имеет однородную поверхность с перепадом высот 2-3 нм и содержит 73,7% пор радиусом до 25 нм.

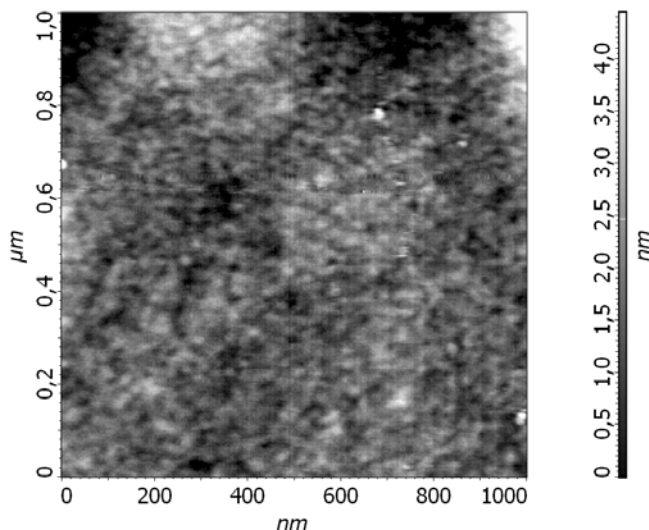


Рис. 1. ССМ-изображение поверхности пленки частично имидзированной полиамидокислоты

В результате термической имидзации образуется комплекс полимер – жирная кислота (рис.2). Строение полимеров разнообразно и весьма сложно. Они состоят из глобул и пор разной формы и размеров, расположенных относительно друг друга в большинстве случаев беспорядочно или с малой степенью упорядоченности [12]. Следует отметить, что в образовании глобулярных структур могут принимать участие не только фрагменты полимерных молекул, но и молекулы жирных кислот адсорбируясь на поверхности полимеров и образуя агломераты, как это видно на рисунке 2. Углубления между глобулами составляют гелевую часть материала представляющую собой нерегулярности упаковки, каналы, поры.

Одним из этапов получения полимеров с молекулярными отпечатками является удаление шаблона из матрицы полимера, как правило, на этом этапе проводят многократную экстракцию различными растворителями.

После удаления шаблона в полимере остаются молекулярные отпечатки – полости, которые в идеале должны быть комплементарны по размеру, форме и расположению функциональных групп молекулярному шаблону [1].

Для оценки влияния растворителя на морфологию поверхности получаемых пленок полимеров исследовали ССМ-изображения ПМО после 24 часов пребывания их в дистиллированной воде и бутаноле. На рис. 3 представлены изображения поверхностей пленок ПМО с олеиновой кислотой, на рисунке 4 - изображения поверхностей пленок ПМО с пальмитиновой кислотой.

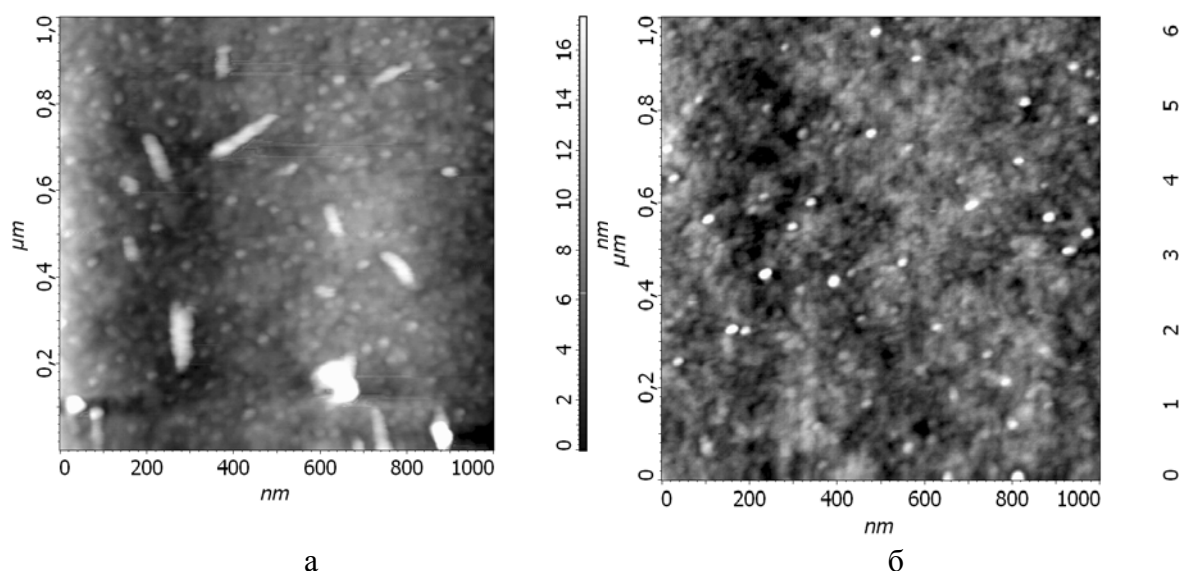


Рис. 2. ССМ-изображение поверхности пленки частично имидизированной полиамидокислоты
а – с олеиновой кислотой; б – с пальмитиновой кислотой

Установлено, что полимеры с олеиновой и пальмитиновой кислотами ведут себя по разному. Так ПМО с олеиновой кислотой после 24 часов пребывания в дистиллированной воде имеет высокую зернистость поверхности с остаточным содержанием глобул (Таблица 1), представляющих собой агломераты олеиновой кислоты. После 24 часов пребывания в бутаноле размеры глобул на поверхности ПМО увеличились в несколько раз. Поскольку полимеры приготовленные на основе частично имидизированной полиамидокислоты, обладают высокой термо- и химической стойкостью [2], можно предположить, что увеличение размеров глобул на поверхности ПМО связано с образованием ассоциатов олеиновой кислоты и бутанола.

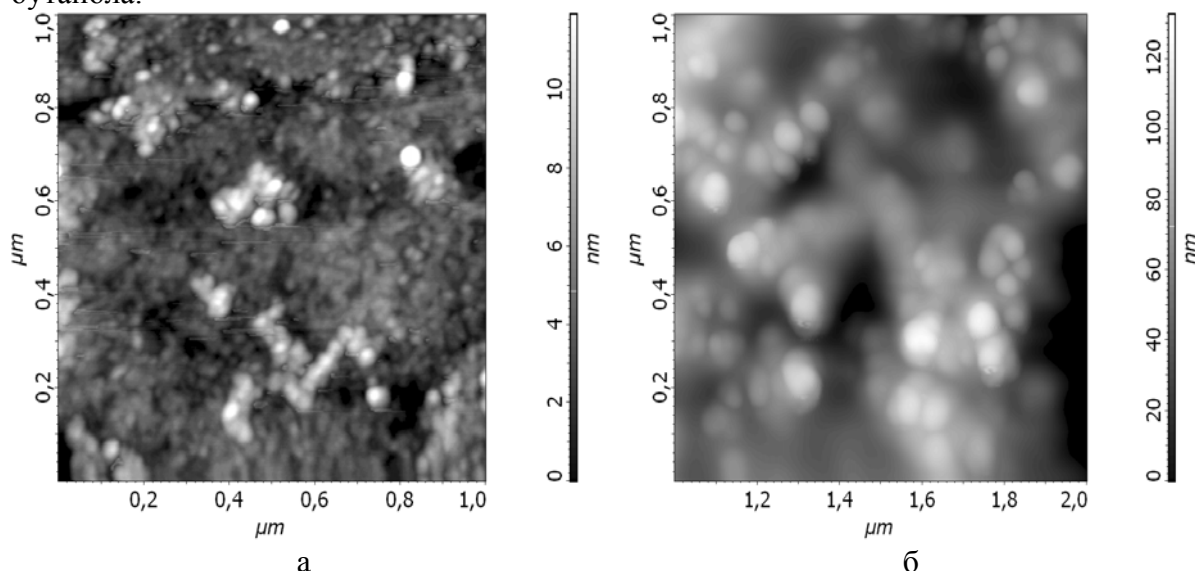


Рис. 3. ССМ-изображение поверхности пленки полимера с молекулярным отпечатком олеиновой кислоты после 24 часов пребывания:
а – в дистиллированной воде; б – в бутаноле

Для ПМО с пальмитиновой кислотой после 24 часов пребывания в дистиллированной воде характерна самая низкая шероховатость поверхности. Отсутствие глобул на поверхности пленки полимера с молекулярным отпечатком свидетельствует о том, что адсорбированная пальмитиновая кислота практически полностью перешла в раствор.

Таблица 1. Параметры шероховатости поверхности, полученные с помощью сканирующей силовой микроскопии

Образец	Максимальная высота, нм	Средняя арифметическая шероховатость Sa, нм	Средняя квадратичная шероховатость Sq, нм
ЧИПАК	4.43	0.19	0.25
ЧИПАК+Ole	17.31	1.14	1.54
ПМО-Ole в воде	11.92	0.84	1.15
ПМО-Ole в бутаноле	132.41	14.88	18.92
ЧИПАК+Pal	9.05	0.46	0.62
ПМО-Pal в воде	6.18	0.43	0.56
ПМО-Pal в бутаноле	26.79	0.58	1.13

После 24 часов пребывания в бутаноле поверхность ПМО становится зернистой. Однако не образуется таких крупных ассоциатов «жирная кислота – бутанол», как в случае с олеиновой кислотой. Тем не менее рельеф поверхности сильно изменяется, перепад высот составляет 26,79 нм (для полимера отмытого в дистиллированной воде перепад высот 6,18 нм) (Таблица 1).

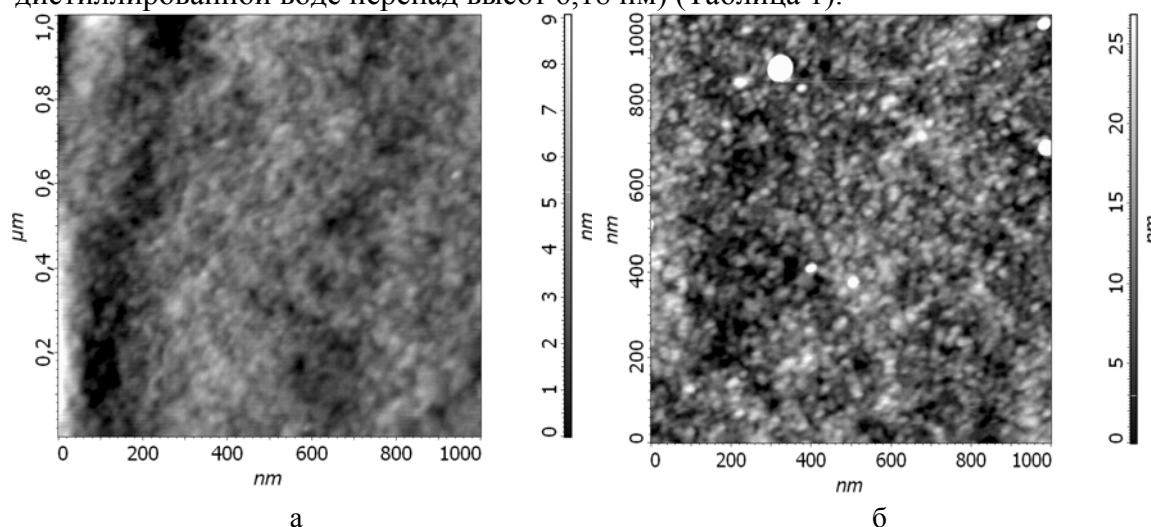


Рис.4. ССМ-изображение поверхности пленки полимера с молекулярным отпечатком пальмитиновой кислоты после 24 часов пребывания:
а – в дистиллированной воде; б – в бутаноле

Таким образом, установлено, что экстракция жирных кислот из полученных полимеров с молекулярными отпечатками проходит лучше в дистиллированной воде, чем в бутаноле. Что особенно актуально при использовании ПМО в качестве селективного покрытия в пьезокварцевых сенсорах, в которых предпочтительно проводить реакцию полимеризации не только непосредственно на поверхности

сенсора, но и удалять темплат, не разрушая полимер и не загрязняя поверхность кварцевого элемента.

*Исследования проведены в лаборатории "Наноскопии и нанотехнологий"
ЦКПНО ВГУ.*

Работа выполнена при финансовой поддержке ФЦП «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009 – 2013 годы Grant-00020/8/711/2012-1.2.1-12-000-1003-036.

Список литературы

1. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Дуйсебаева Т.Б., Михайлик Ю.В., Золотов Ю.А. Синтез и исследование сорбционных свойств полимеров с отпечатками 4-гидроксibenзойной кислоты // Журнал аналит. химии. 2006. Т.61. №1. С.18-23.
2. Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А. Полиимиды – класс термостойких полимеров. Л.: Наука, 1983. 328 с.
3. Зяблов А.Н. Анализ морфологии поверхности молекулярно-импринтированных полимеров // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т.8. Вып.1. С.172-175.
4. Жиброва Ю.А., Зяблов А.Н., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. Метод сканирующей зондовой микроскопии в изучении структуры пор слабоосновных анионообменников // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т.4. №6. С.819-823.
5. Дьяконова О.В., Зяблов А.Н., Котов В.В., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф., Фролова В.В. Исследование состояния поверхности мембран на основе полиамидокислоты // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т.4. Вып.6. - С.824–831.
6. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. Особенности формирования структуры полиамидокислотных мембран в зависимости от температуры синтеза // Сорбционные и хроматографические процессы. 2007. Т.7. Вып.5. - С.873–877.
7. Зяблов А.Н., Калач А.В., Жиброва Ю.А. и др. Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 1. С. 93–95.
8. Зяблов А.Н., Моничева Т.С., Селеменев В.Ф. Детектирование аминокислот в препарате "ВСАА" пьезокварцевыми сенсорами, модифицированными полимерами с молекулярными отпечатками // Аналитика и контроль. 2012. Т. 16. № 4. - С. 406 - 409.
9. Введение в сенсорный анализ : монография / А.В. Калач, А.Н. Зяблов, В.Ф. Селеменев. - Воронеж : Научная книга, 2007. - 164 с.
10. Дьяконова О.В. Структура и электрохимические свойства частично имидизированных полиамидокислотных мембран: Дисс.... канд. хим. наук. – Воронеж. : ВГУ, 1999. 158 с.
11. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software "FemtoScan Online" - Moscow: Advanced Technologies Center, spm@nanoscopy.org
12. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск : Наука. Сибирское предприятие РАН, 1999. – 470 с.

Дуванова Ольга Васильевна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

Володина Лилия Викторовна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

Зяблов Александр Николаевич – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

Гречкина Маргарита Владимировна – ведущий инженер кафедры физики полупроводников и микроэлектроники ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-84-81

Семилетова Елена Сергеевна – студентка кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

Синяева Лилия Александровна – аспирант кафедры аналитической химии ВГУ; Воронеж, тел. +7(473)220-89-32

Козлов Александр Тимофеевич – д.б.н., проф., зав. кафедрой экологии, Воронежский военный авиационный инженерный институт, Воронеж

Duvanova Olga V. – postgraduate student department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh

Volodina Liliya V. – postgraduate student department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh

Zyablov Alexander N. – assistant professor Chair of Analytical Chemistry Voronezh State University; Voronezh

Grechkina Margarita V. – lead engineer of Physics of Semiconductors and Microelectronics department Voronezh State University; Voronezh

Semiletova Elena S. – student of Analytical Chemistry, Voronezh State University, Voronezh

Sinyeva Liliya A. – postgraduate student department of analytical chemistry, Voronezh State University; Voronezh

Kozlov Alexander T. – prof., Head. Department of Ecology, Voronezh Military Aviation Engineering Institute, Voronezh