



УДК 543.054:54.062

Морфология поверхности полимеров с молекулярными отпечатками на основе полиимида

© 2020 Меренкова А.А.¹, Ву Хоанг Иен^{1,2}, Гречкина М.В.¹, Зяблов А.Н.¹¹Воронежский государственный университет, Воронеж²Университет пищевой промышленности, Хошимин, Вьетнам

Поступила в редакцию 19.11.2020 г.

DOI: 10.17308/sorpchrom.2020.20/3144

В работе получены полимеры с молекулярными отпечатками бензоата натрия на поверхности электродов пьезосенсоров. Широкое использование консервантов в пищевой промышленности способствует развитию экспресс-методов их анализа модифицированными пьезосенсорами. Цель работы: анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками, полученных на основе полиимида методом сканирующей силовой микроскопии.

Полимеры с молекулярными отпечатками получены на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом, производства ОАО МИПП НПО «Пластик», г. Москва. В качестве темплата использовали бензоат натрия. Предполимеризационную смесь нанесли на поверхность электродов пьезосенсоров шпателем или методом штампования. Проводили термоимидизацию в сушильном шкафу в два этапа: первый этап проходил при 80°C, второй – при 120°C. После полимеризации пленки, сенсоры охлаждали до комнатной температуры, затем помещали их в дистиллированную воду на 24 часа для удаления шаблона.

Исследование морфологии поверхности полученных полимерных пленок проводили с помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ) «Solver P47 PRO» производства ЗАО «НТ-МДТ» в полуконтактном режиме зондом NSG03 с жесткостью 1.74 Н/м. Обработку изображений проводили программой ФемтоСкан-001.

Анализ морфологии поверхности пленок показал, что нанесение предполимеризационной смеси штампом приводит к формированию более равномерной поверхности с перепадом высот от 1.4 до 2.6 нм. Использование шпателя приводит к формированию более шероховатой поверхности с высотами в диапазоне 0.9-3.4 нм. Таким образом предложенная методика нанесения смеси является перспективной поскольку позволяет получать более воспроизводимые по толщине и шероховатости поверхности, что позволит повысить точность анализа веществ пьезосенсорами модифицированными этими полимерами.

При этом следует учесть, что при формировании полимерной пленки молекулы-шаблона частично или полностью заглубляются в матрицу полимера, а также располагаются на ее поверхности, образуя глобулярные структуры. Экстракция шаблона с поверхности полимера приводит к появлению полостей комплементарных молекулам бензоата натрия.

Ключевые слова: бензоат натрия, полиимид, полимер с молекулярным отпечатком (ПМО), сканирующая силовая микроскопия (ССМ).

Введение

Одними из популярных, в последнее время, являются полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Особый интерес к ним связан с их достоинствами, такими как: простота получения, высокая селективность, термостойкость и химическая стойкость к агрессивным средам [1-3].

Высокая селективность этих полимеров обусловлена наличием в их структуре центров молекулярного распознавания, представляющие собой полости, комплементарные молекулам-шаблонам [4,5].

Для получения таких молекулярных отпечатков в предполимеризационную смесь вводят молекулы-шаблона (темплата) и проводят полимеризацию по ковалентному или нековалентному механизму, а затем из полученного полимера удаляют шаблон различными способами [6-9].

Области применения полимеров с молекулярными отпечатками весьма разнообразны: в хроматографии, в методах разделения и концентрирования, в сенсорных системах и др. [1, 10]. Особый интерес представляет использование ПМО в качестве селективных материалов в сенсорных системах с возможностью проведения синтеза непосредственно на поверхности электродов сенсоров [11, 12].

Анализ морфологии их поверхности является одним из этапов исследования свойств полимеров и позволяет сделать вывод о свойствах поверхности и процессах, происходящих на них. В связи с этим, целью работы было: анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками, полученных на основе полиимида методом сканирующей силовой микроскопии.

Экспериментальная часть

Полимеры с молекулярными отпечатками получали на основе сополимера диангирида 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом, производства ОАО МИПП НПО «Пластик» (Москва). В качестве темплата использовали бензоат натрия. Предполимеризационную смесь наносили на поверхность электрода пьезосенсора шпателем или методом штампования. Затем пьезосенсоры высушивали в сушильном шкафу, охлаждали до комнатной температуры и помещали на 24 часа в дистиллированную воду для удаления шаблона. В аналогичных условиях, но в отсутствие шаблона были получены полимеры сравнения (ПС).

Морфологию поверхности полученных образцов исследовали с помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ) «Solver P47 PRO» производства ЗАО «НТ-МДТ» в полуконтактном режиме. Обработку изображений проводили программой ФемтоСкан [13]. Пленки закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом NSG03 длиной 150 ± 10 мкм, жесткость 1.74 Н/м.

Обсуждение результатов

Ранее [14] для нанесения предполимеризационной смеси на сенсор использовали шпатель. Однако получаемые поверхности имели большой разброс по высотам (до 60 нм!) и развитую шероховатость поверхности при низкой воспроизводимости морфологии поверхности. ССМ-изображения поверхностей пленок полимеров на электродах пьезосенсоров, полученные штампованием и нанесением шпателем предполимеризационных смесей, представлены на рисунке 1.

Как видно из рисунка, пленка, полученная при нанесении предполимеризационной смеси штампованием, обладает более равномерной поверхностью с перепадом высот от 1.4 до 2.6 нм, в то время как с использованием шпателя получена пленка с высотами в диапазоне 0.9-3.4 нм.

При синтезе полимеров с молекулярными отпечатками, молекулы-шаблона могут частично или полностью заглубиться в матрицу полимера, так и располагаться на ее поверхности, образуя при этом глобулярные структуры [12] (рис. 2. а).

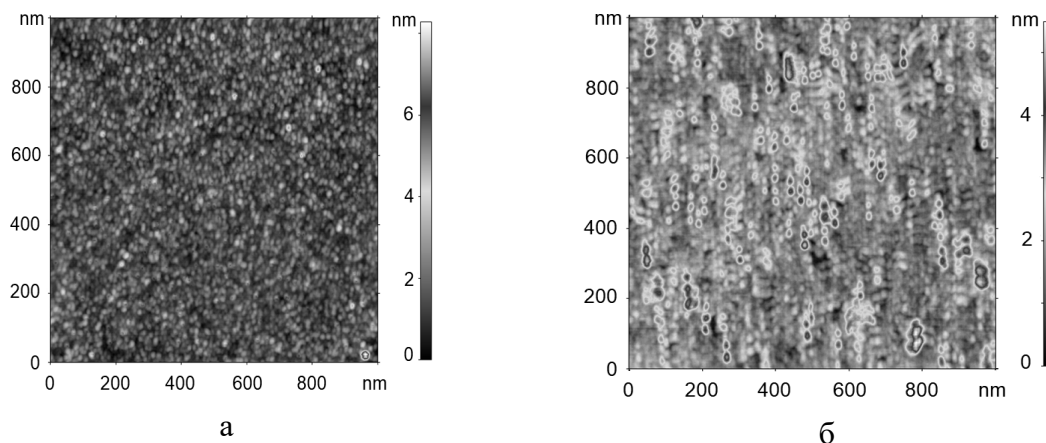


Рис. 1. ССМ-изображения поверхностей пьезосенсоров, модифицированных полимером сравнения: а – нанесение предполимеризационной смеси проводилось методом штампования; б – нанесение предполимеризационной смеси проводилось шпателем

Fig. 1. SFM images of piezoelectric sensor surfaces modified with reference polymer: a – the application of the prepolymerisation mixture was carried out by stamping; b – the application of the prepolymerisation mixture was carried out with a spatula

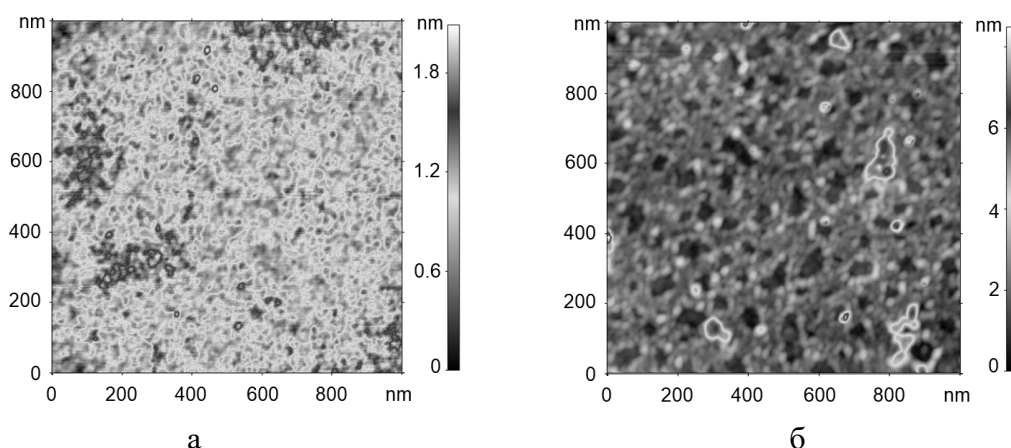


Рис. 2. ССМ-изображения поверхностей пьезосенсоров, модифицированных полимером с бензоатом натрия (а) и полимером с молекулярным отпечатком бензоата натрия (б)

Fig. 2. SFM images of piezoelectric sensor surfaces modified with polymer with sodium benzoate (a) and polymer with molecular imprint of sodium benzoate (b)

После удаления шаблона в полимере остаются полости, которые в идеале должны быть комплементарны молекулярному отпечатку бензоата натрия. Однако их размеры значительно превышают размеры молекулы, что, вероятно, связано с образованием отпечатков как единичными молекулами, так и молекулярными ассоциатами.

Заключение

В работе установлено, что нанесение предполимеризационной смеси методом штампования приводит к формированию равномерной поверхности с небольшим пе-

репадом высот. После удаления шаблона остается высоко развитая пористая поверхность.

Список литературы

1. Лисичкин Г.В., Крутяков В.А. // *Успехи химии*. 2006. Т. 75. № 10. С. 998-1017.
2. Piletsky S., Turner A. Molecular imprinting of polymers. Georgetown. 2006. 208 p.
3. Ye L., Haupt K. // *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2004. Vol. 378. No 8. pp. 1887-1897.
4. Дмитриенко С.Г., Ирха В.В., Кузнецова Л.Ю., Золотов Ю.А. // *Журнал аналитической химии*. 2004. Т. 59. № 9. С. 902-912.
5. Зяблов А.Н. Дисс. док. хим. наук. Воронеж. 2015. 371 с.
6. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2007. Т. 7. № 5. С. 873-877.
7. Дьяконова О.В., Зяблов А.Н., Котов В.В., Елисеева Т.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2005. Т. 5. № 4. С. 501-506.
8. Дьяконова О.В., Соколова С.А., Емельянов Д.Е., Дуванова О.В. и др. // *Технологии и товароведение сельскохозяйственной продукции*. 2013. № 1(2). С. 114-119.
9. Володина Л.В., Дуванова О.В., Зяблов А.Н., Селеменов В.Ф. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2014. Т.14. № 1. С. 111-120.
10. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. // *Успехи биологической химии*. 2006. Т. 46. С. 149-192.
11. Зяблов А.Н., Моничева Т.С., Селеменов В.Ф. // *Аналитика и контроль*, 2012. Т. 16. № 4. С. 406-409.
12. Дуванова О.В., Володина Л.В., Зяблов А.Н., Гречкина М.В. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2013. Т. 13. № 6. С. 884-890.
13. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software «FemtoScan Online». M. Advanced Technologies Center. spm@nanoscopy.org
14. Зяблов А.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2008. Т. 8. № 1. С. 172-175.

Surface morphology molecular imprinted polymers based on polyimide

©2020 Merenkova A.A.¹, Vu Hoang Yen^{1,2}, Grechkina M.V.¹, Zyablov A.N.¹

¹Voronezh State University, Voronezh

²University of Food Industry, Ho Chi Minh, Vietnam

In the study polymers with molecular imprints of sodium benzoate on the surface of the electrodes of piezoelectric sensors were obtained. The widespread use of preservatives in the food industry contributes to the development of express methods for their analysis with modified piezoelectric sensors. The purpose of the study was the analysis of the surface morphology of polymers with molecular imprints obtained based on polyimide by scanning force microscopy.

Polymers with molecular imprints were obtained based on copolymer of dianhydride 1,2,4,5-benzenetetracarboxylic acid with 4,4'-diaminodiphenyl oxide, produced by JSC MIPP NPO "Plastic", Moscow. Sodium benzoate was used as a template. The prepolymerisation mixture was applied on the surface of the electrodes of the piezoelectric sensors with a spatula or by stamping. Thermal imidisation was carried out in an oven in two stages: the first stage was performed at 80°C, the second at 120°C. After film polymerisation, the sensors were cooled to room temperature, then placed in distilled water for 24 hours for the removal of the template.

The study of the surface morphology of the obtained polymer films was carried out using a scanning force microscope (SSM) "Solver P47 PRO" manufactured by JSC "NT-MDT" in the semi-contact mode using NSG03 probe with a stiffness of 1.74 N/m. The images were processed using the FemtoScan-001 software.

Analysis of the surface morphology of the films showed that the application of the prepolymerisation mixture with a stamp led to the formation of a more uniform surface with a height difference from 1.4 to 2.6 nm. The use of a spatula led to the formation of a rougher surface with heights in the range of 0.9-3.4 nm. Thus, the proposed method of the application of the mixture is promising since it allows obtaining surfaces with more repro-

ducible thickness and roughness, which will improve the accuracy of the analysis of substances by piezoelectric sensors modified by these polymers.

It should be considered that during the formation of a polymer film, template molecules are partially or completely embedded in the polymer matrix, and they are also located on its surface, forming globular structures. Extraction of the template from the polymer surface led to the appearance of cavities complementary to sodium benzoate molecules.

Keywords: sodium benzoate, polyimide, molecular imprint polymer (MIP), scanning force microscopy (SFM).

References

1. Lisichkin G.V., Krutyakov V.A., *Advances in chemistry*, 2006, Vol. 75, No 10, pp. 998-1017.
2. Piletsky S., Turner A. Molecular imprinting of polymers. Georgetown. 2006. 208 p.
3. Ye L., Haupt K., *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2004, Vol. 378, No 8, pp. 1887-1897.
4. Dmitrienko S.G., Irha V.V., Kuznetsova L.Yu., Zolotov Yu.A., *J. of Analytical Chemistry*, 2004, Vol. 59, No 9, pp. 902-913.
5. Zyablov A.N., Diss. doc Chem. sciences. Voronezh, 2015, 371 p.
6. Dyakonova O.V., Sokolova S.A., Zyablov A.N., Zhibrova Yu.A., *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2007, Vol. 7, No 5, pp. 873-877.
7. Dyakonova O.V., Zyablov A.N., Kotov V.V. et al., *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2005, Vol. 5, No 4, pp. 501-506.
8. Dyakonova O.V., Sokolova S.A., Emelianov D.E., Duvanova O.V. et al., *Technologies and commodity science of agricultural products*, 2013, No 1(2), pp. 114-119.
9. Volodina L.V., Duvanova O.V., Zyablov A.N. et al., *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2014, Vol. 14, No 1, pp. 111-120.
10. Gendrikson O.D., Zherdev A.V., Dzantiev B.B., *Uspekhi biologicheskoi khimii*, 2006, Vol. 46, pp. 149-192.
11. Zyablov A.N., Monicheva T.S., Semenev V.F., *Analitika i kontrol'*, 2012, Vol. 16, No 4, pp. 406-409.
12. Duvanova O.V., Volodina L.V., Zyablov A.N. et al., *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2013, Vol. 13, No 6, pp. 884-890.
13. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software "FemtoScan Online". M. Advanced Technologies Center, spm@nanoscopy.org
14. Zyablov A.N., *Sorbtsionnye I khromatograficheskie protsessy*, 2008, Vol. 8, No 1, pp. 172-175.

Меренкова Анна Андреевна – студент, кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Ву Хоанг Иен – аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж; Преподаватель кафедры Менеджмента качества и безопасности пищевых продуктов, Пищевой Промышленный Университет Хошимина.

Гречкина Маргарита Владимировна - ведущий инженер Центра коллективного пользования научным оборудованием ВГУ, Воронеж

Зяблов Александр Николаевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, Воронеж.

Merenkova Anna A. - student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh. e-mail: merenkova13@mail.ru

Vu Hoang Yen – postgraduate student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh; Lecturer Department of Food Safety and Quality Management, Ho Chi Minh City University of Food Industry. e-mail: yenvh@hufi.edu.vn

Grechkina Margarita V. - lead engineer of Centre for Collective Use of Scientific Equipment, Voronezh State University; Voronezh. e-mail: grechkina_m@mail.ru

Zyablov Alexander N. – Dr.Sci. (Chemistry), professor, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh. e-mail: alex-n-z@yandex.ru