



УДК 543.831:547.466

## Полимеры с молекулярными отпечатками для пьезокварцевых сенсоров Сообщение 2. Анализ морфологии поверхности пленки коллоксилина

Жиброва Ю.А., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф.,

*ГОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Дьяконова О.В., Соколова С.А.

*Воронежский государственный аграрный университет, Воронеж*

---

### Аннотация

Методом сканирующей силовой микроскопии в контактном режиме, режиме фазового контраста и пьезоэлектрического отклика исследована поверхность пленки коллоксилина сорбированная на электроде пьезокварцевого резонатора. Установлено, что поверхность пленки неоднородна, содержит заряженные участки.

**Ключевые слова:** контактный силовой сканирующий микроскоп, фазовый контраст, пьезоотклик

The surface of colloxiline film was investigated by the method of scanning force microscopy in contact mode, in phase contrast and in piezoelectric response. The films were adsorbed on the electrode of a piezoquartz resonator. It is established, the surface of film was inhomogeneous and contained charged areas.

**Keywords:** Contact Scanning Force Microscopy, Phase Imaging, Piezoresponse

---

### Введение

В настоящее время для определения содержания свободных аминокислот в биологических объектах, в составе лекарственных препаратов используют спектральные, хроматографические и электрохимические методы анализа. Несмотря на то, что современные аналитические приборы позволяют получать разнообразную информацию о качественном и количественном составе анализируемых объектов их использование, в большинстве своем, требует стационарной лаборатории и высококвалифицированного персонала. Поэтому разработка химических сенсоров становится одним из ключевых направлений аналитической техники.

Особое место среди химических сенсоров занимают пьезокварцевые резонаторы благодаря простоте аппаратуры, экспрессности и высокой чувствительности. Однако остается проблема создания селективных сенсоров. Основным способом решения

которой является нанесение на электроды пьезокварцевых резонаторов химических модификаторов, изменяющих условия сорбции определяемых соединений. В качестве таких модификаторов могут быть использованы тонкие пленки различных органических соединений.

Наиболее перспективными, в последнее время, признаны полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Поскольку существует практически неограниченная возможность конструирования сорбентов, селективных к органическим соединениям разных классов.

Анализ поверхностей и межфазных границ дает возможность получать информацию о важных фундаментальных химических процессах, происходящих на поверхности, – коррозии, адсорбции, хемосорбции, окислении, пассивации, диффузии, сегрегации, а также о реакционной способности веществ [1].

Для исследования структуры поверхности полимеров с молекулярными отпечатками успешно применяется сканирующая силовая микроскопия, представляющая собой совокупность методов определения с помощью различных микрозондов локальных механических, электрических, магнитных и других свойств поверхности.

## Эксперимент

Полимеры с молекулярными отпечатками – это новый класс высокомолекулярных соединений, обладающих высокой селективностью в процессах концентрирования и разделения. В работе были синтезированы пленки коллоксилина.

Коллоксилин – продукт частичной этерификации целлюлозы азотной кислотой с содержанием азота до 12%, получали при нагревании (333 – 343 К) в течение 5 – 6 минут смеси целлюлозы, концентрированной серной и азотной кислоты. Затем просушивали на кипящей водяной бане, полученный коллоксилин растворяли в смеси этанола и диэтилового эфира (1:3) [2]. В качестве молекулы-шаблона также использовали глицин. Образовавшийся вязкий раствор наносили на электрод пьезокварцевого резонатора.

В работе использовали пьезоэлектрические кварцевые резонаторы АТ-среза (угол  $35^{\circ}25'$ ) с серебряными электродами диаметром 5 мм и толщиной 0.3 мм (производство ОАО «Пьезокварц», Москва) с номинальной резонансной частотой 2.5 МГц.

Состояние поверхности полученных пленок исследовали с помощью сканирующего силового микроскопа (ССМ) NT-MDT «Solver» в контактном режиме. Обработку изображений проводили программой ФемтоСкан [3]. Пьезорезонаторы закрепляли в держателе в горизонтальном положении. Сканирование осуществляли зондом фирмы MikroMasch модели NSC-15 длиной  $125 \pm 5$  мкм, жесткость 40 Н/м, резонансная частота 325 кГц.

## Обсуждение результатов

Исследование поверхностей пленок коллоксилина проводили в трех режимах: в режиме измерения рельефа поверхности (контактный режим), фазового контраста и пьезоэлектрического отклика. Полученные изображения представлены на рисунках.

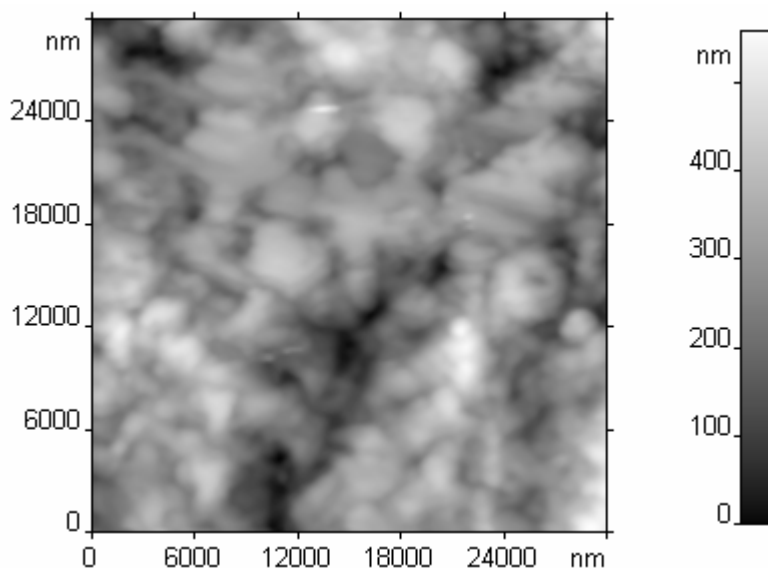


Рис. 1. ССМ изображение коллоксилиновой пленки полученное в контактном режиме

Контактный режим (Рис.1) является основным в сканирующей силовой микроскопии, предназначенный для измерения рельефа поверхности с нанометровым горизонтальным и субнанометровым вертикальным разрешением. В этом режиме микроскоп регистрирует взаимодействие зонда с поверхностью образца за счет сил Ван-дер-Ваальса. Отклонения кантилевера от заданного угла изгиба, вызванные изменением рельефа под зондом в процессе сканирования образца, фиксируются и представляются на компьютере в виде трехмерного изображения рельефа поверхности. Как видно из рисунка, поверхность пленки неоднородна. Перепад высот составляет  $\sim 300 - 400$  нм.

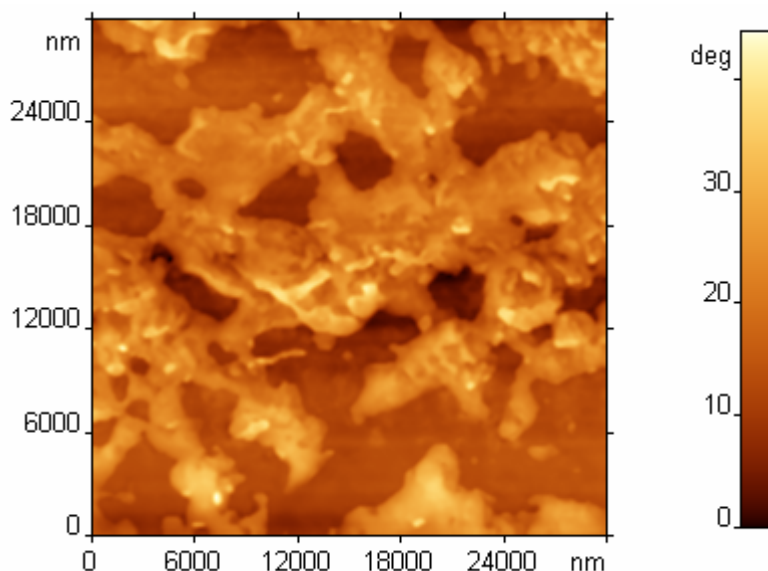


Рис. 2. ССМ изображение коллоксилиновой пленки полученное в режиме фазового контраста

В работе также использован режим фазового контраста (Рис. 2). Он позволяет с высоким пространственным разрешением исследовать неоднородность различных свойств на поверхности материалов. В частности, режим фазового контраста

позволяет различить области, отличающиеся по химическому составу, адгезионным и упругим свойствам. Принцип действия основан на детектировании разности фаз между механическими колебаниями зонда вблизи поверхности образца и электрическим сигналом, возбуждающим эти колебания с помощью пьезопривода.

Режим пьезоотклика (Рис. 3) является уникальным инструментом для исследования локальных пьезоэлектрических свойств материалов. В основе его лежит регистрация локального пьезоотклика материала при приложении переменного электрического поля с помощью проводящего зонда микроскопа. Позволяет с нанометровым пространственным разрешением исследовать доменную структуру сегнетоэлектриков, измерять неоднородность пьезоэлектрических свойств материалов.

Программное обеспечение микроскопа позволяет проводить вычитание или сложение изображений. Так при вычитании изображения поверхности коллоксилиновой пленки в фазовом контрасте из изображения в режиме пьезоотклика проявляются элементы поверхности скрытые при предварительном исследовании (Рис.4).

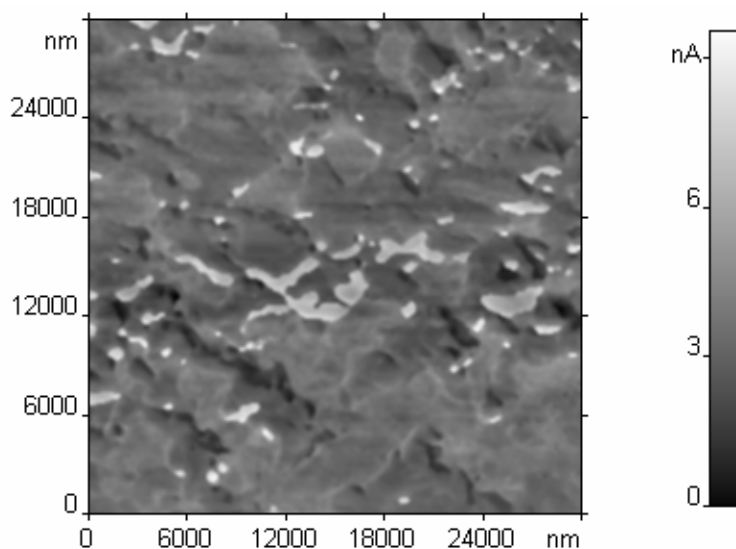
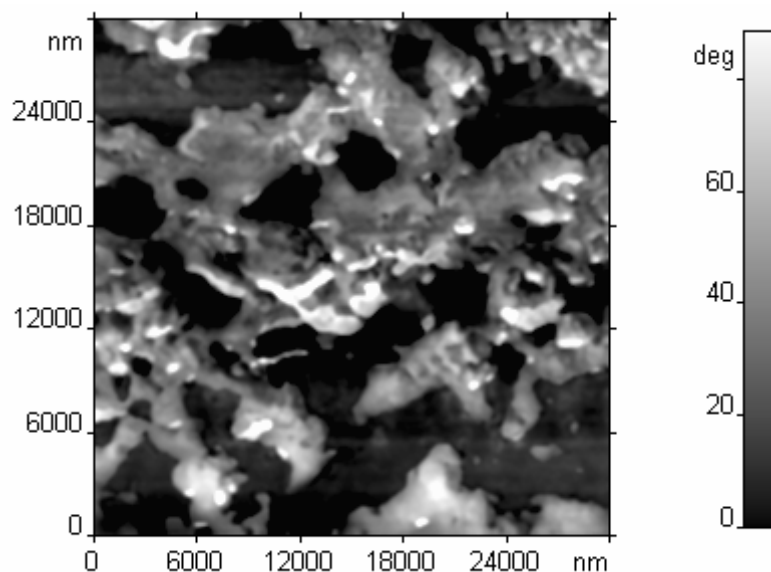


Рис. 3. ССМ изображение коллоксилиновой пленки полученное в режиме пьезоэлектрического отклика



---

Рис. 4. ССМ изображение коллоксилиновой пленки после сложения изображений

Таким образом, рассмотренные изображения поверхности коллоксилиновой пленки сорбированной на электроде пьезокварцевого резонатора доказывают ее неоднородность. Проведенные исследования поверхности пленки в режиме пьезоэлектрического отклика показали наличие заряженных участков в полимере. При дополнительной обработке изображений выявлены ранее скрытые элементы структуры.

### Список литературы

1. Аналитическая химия. Проблемы и подходы./ Пер. с англ. Под ред. Р. Кельнера, Ж.-М. Мерме, М. Отто, М. Видмера. – М.: Мир, 2004. –Т.2. – 728 с.
2. Шестаков А.С. Высокомолекулярные соединения. – Воронеж.: Изд-во ВорГУ, 2004. – 48 с.
3. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software "FemtoScan Online" - Moscow: Advanced Technologies Center, [www.nanoscopy.net](http://www.nanoscopy.net)