



Анализ морфологии поверхности молекулярно-импринтированных полимеров

Зяблов А.Н.

Воронежский государственный университет, Воронеж

Аннотация

В работе получены полимеры с молекулярными отпечатками аминокислоты – глицина. Морфологию поверхности полимерных пленок исследовали методом сканирующей силовой микроскопии в полуконтактном режиме, что позволяет наиболее полно оценить их рельеф при большей площади сканирования

Введение

Анализ поверхностей и межфазных границ приобрел особую значимость в современной аналитической химии, поскольку 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].

Получаемая информация особенно важна для разработки и производства тонкопленочных структур, полимеров, композиционных материалов, в частности, для создания полимеров с молекулярными отпечатками, способных к распознаванию и связыванию разнообразных молекул-мишеней с высокой аффинностью и специфичностью.

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

Синтетические молекулярно-импринтированные полимеры (МИПы), или полимеры с молекулярными отпечатками, получают в результате молекулярного импринтинга – кополимеризации функционального и сшивающего мономеров в присутствии молекул-шаблонов (template – лекало, образец, трафарет) или импринт-молекул (imprint – отпечаток, оттиск, штамп). Этот процесс представлен на рис. 1. При полимеризации комплексы мономеров с шаблонами фиксируются в определенных позициях жесткой полимерной структуры. Последующее удаление шаблона путем экстракции растворителем или химического разрушения связей приводит к возникновению в полимере молекулярных отпечатков – полостей, комплементарных шаблону по размеру, форме и расположению функциональных групп. Благодаря «молекулярной памяти», заложенной в сверхсшитой

полимерной решетке, эти участки способны к повторному высокоспецифичному взаимодействию с шаблоном или его структурным аналогом [2].

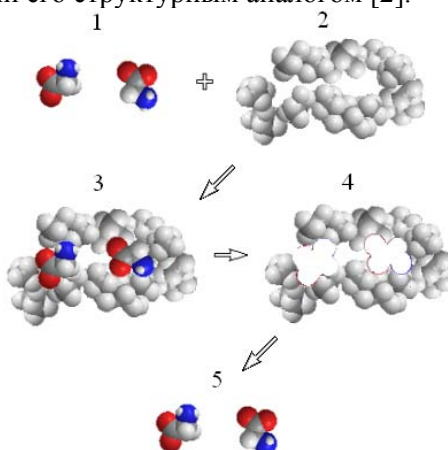


Рис. 1. Схема синтеза полимерных материалов с молекулярными отпечатками
1 – молекулы-шаблоны; 2 – мономер; 3 – полимер, содержащий молекулы-шаблоны;
4 – полимер, содержащий молекулярный отпечаток; 5 – молекулы-шаблоны
экстрагированные из полимера

В работе были синтезированы полиимидные пленки на основе ароматической полиамидокислоты (ПАК) и нитрата целлюлозы – коллоксилина. Полиамидокислота (ПАК) – ароматический сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом. Под действием воды и при повышении температуры ПАК деструктурируются и циклизуются (имидизируются) до полиимидов [3]. Для получения полимера с молекулярными отпечатками глицина водно-этанольный раствор аминокислоты добавляли к раствору полиамидокислоты. Полученную смесь наносили на покровное стекло. Процесс имидации ПАК проводили термической обработкой ее раствора при 170°C в течение 30 минут, в результате чего образовывался сильно-сшитый ароматический полиимид (ПИ).

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) [4]. В качестве молекулы-шаблона также использовали глицин. Образовавшийся вязкий раствор наносили на подложку.

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

Обсуждение результатов

Для исследования морфологии поверхности полимерных пленок был использован метод сканирующей силовой микроскопии. Главное достоинство ССМ метода – возможность получения с нанометровым пространственным разрешением изображения поверхности как проводящих, так и непроводящих материалов.

На рис. 2 и 3 представлены изображения поверхности полиимидной (ПИ) и коллоксилиновой пленок. Как видно из изображений ПИ обладает более однородной поверхностью с незначительным количеством глобул полимера, чем коллоксилин. Перепад высот для полиимидной пленки составляет 60 нм, для коллоксилиновой – 180 – 200 нм.

В зависимости от размера микропор в набухшей полимерной сетке она может стать проницаемой не только для малых молекул растворителя, но и для растворенного в нем вещества, молекулы которого имеют значительный объем. Следует отметить, что большая часть ионообменников не является абсолютно жесткими материалами с постоянными размерами пор. Они обычно способны к ограниченному набуханию, что приводит к изменению радиусов и объемов пор (и пустот) [6].

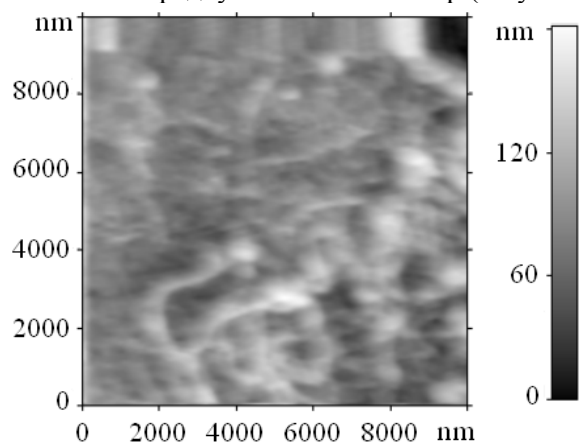


Рис. 2. ССМ-изображение поверхности полиимидной пленки

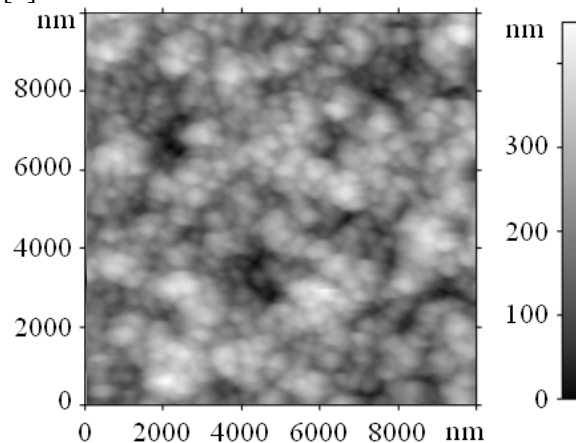


Рис. 3. ССМ-изображение коллоксилиновой пленки

В работе проводили нековалентный молекулярный импринтинг при котором полимеризационный комплекс формируется в результате нековалентных межмолекулярных взаимодействий между молекулами шаблона и функциональными мономерами. На рисунках 3 и 4 представлены изображения поверхности пленок комплексов полимер–аминокислота.

В процессе синтеза происходит уменьшение пор и увеличение количества глобул. Из полученных изображений видно, что происходит перестройка структуры полимеров: уменьшение микро- и макропор и увеличение мезопор. Кроме того часть молекул аминокислот адсорбируется на поверхности полимера.

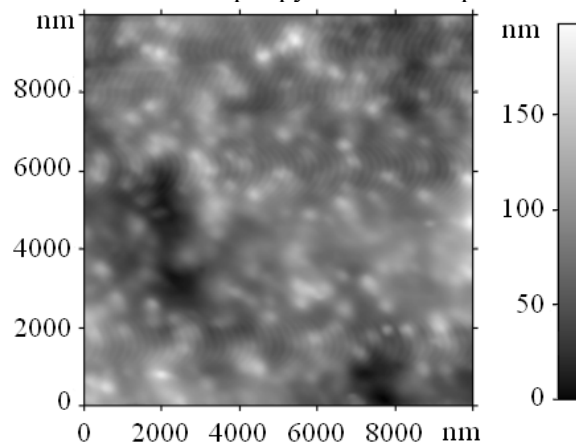


Рис. 4. ССМ-изображение поверхности полиимидной пленки с глицином

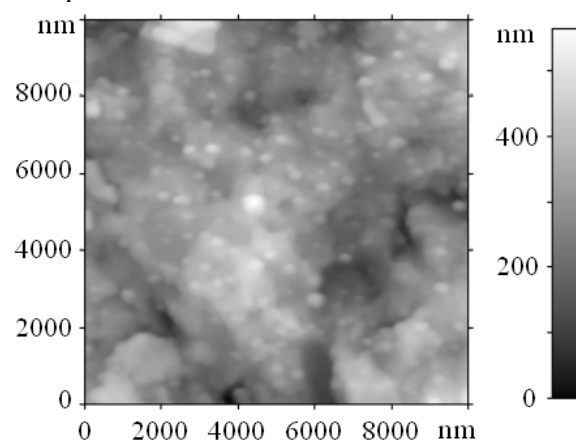


Рис. 5. ССМ-изображение коллоксилиновой пленки с глицином

Следующим этапом работы было удаление шаблона из полимеров. На рисунках 6 и 7 представлены изображения поверхностей полимерных пленок после удаления глицина. По полученным данным остаточное содержание шаблона-глицина в матрице составляет 7 %.

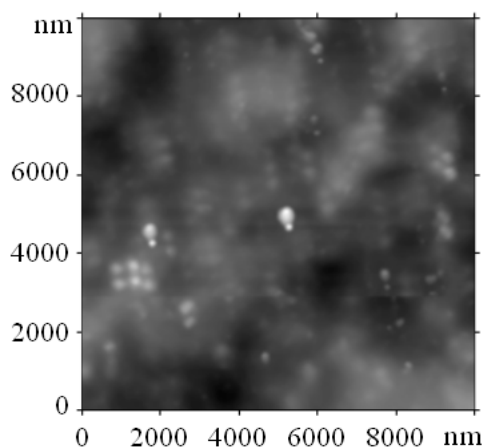


Рис. 6. ССМ-изображение поверхности полиимидной пленки после удаления глицина

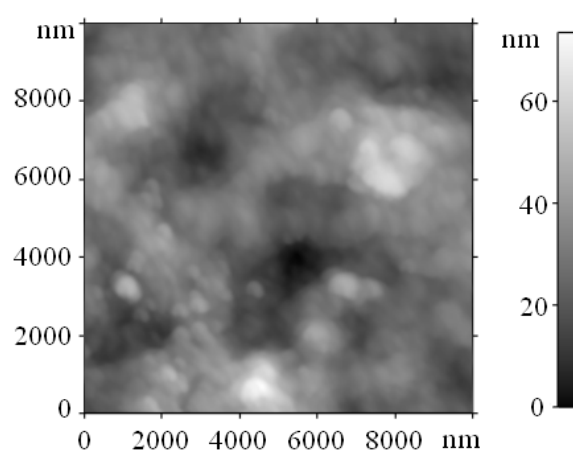


Рис. 7. ССМ-изображение коллоксилиновой пленки после удаления глицина

После удаления шаблона в полимере остаются молекулярные отпечатки – полости, которые в идеале должны быть комплементарны по размеру, форме и расположению функциональных групп молекулярному шаблону. Можно ожидать, что синтезированный материал будет обладать высокой специфичностью по отношению к молекулам шаблона или близких к нему по строению соединений [7].

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. Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б. Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе // Успехи биологической химии, 2006. – Т. 46. – С. 149 – 192.
3. Дьяконова О.В., Котов В.В., Селеменев В.Ф., Воишев В.С. Ионообменные свойства полиамидокислотных пленок с различной степенью имидизации// Журн. физ. химии, 1998, Т.72, №7, С.1275 – 1279.
4. Шестаков А.С. Высокомолекулярные соединения. – Воронеж.: Изд-во ВорГУ, 2004. – 48 с.
5. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software "FemtoScan Online" - Moscow: Advanced Technologies Center, spm@nanoscopy.org
6. Самсонов Г.В., Меленевский А.Т. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии. – Л.: Наука, 1986. – 229 с.
7. Лисичкин Г.В., Крутяков Ю.А. Материалы с молекулярными отпечатками: синтез, свойства, применение // Успехи химии, 2006, Т.75, № 10, С. 998 – 1017.