

## РАЗДЕЛ: БИОХИМИЯ

*Е.С. Степанищенко, А.С. Голопятова,  
А.Н. Зяблов., А.Ю. Выборный*

### **Оценка морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками методом сканирующей силовой микроскопии**

*ФГБОУ ВО ВГУ*

**Резюме.** С целью установления особенностей структуры поверхности пленок полимеров с молекулярными отпечатками (ПМО) использовали зондовую микроскопию, позволяющую оценить рельеф и поровый состав объектов с нанометровым разрешением. В ходе работы проводили сравнение ПМО и полимера не подвергшегося импринтированию. Установлены различия в морфологии полученных пленок, что свидетельствует о перестройке структуры полимера в процессе синтеза, приводящей к увеличению количества микропор, в которых преимущественно происходит сорбция целевых веществ. Проведенные исследования помогут в дальнейшем более детально объяснить процессы сорбции, на полимерах с молекулярными отпечатками.

**Ключевые слова:** ПМО, аминокислоты, валин, изолейцин, полиимид, морфология, ССМ.

**Актуальность.** Полимерные материалы в наше время находят активное применение в различных сферах деятельности. Одно из ключевых направлений развития мировой науки в области химии – это создание полимерных материалов, обладающих высокой сорбционной емкостью и селективностью, что позволяет использовать их для разделения веществ [1].

Наиболее перспективными являются полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО). Обусловлено это возможностью практически неограниченного моделирования сорбентов с различными молекулярными шаблонами, способных селективно сорбировать конкретные вещества. Данная технология способно применяется в самых различных сферах деятельности, так как ПМО просты в получении и имеют относительно низкую стоимость [2].

Исследование морфологии поверхности полимеров – один из этапов изучения их свойств. Это помогает сделать выводы о характеристиках поверхности и процессах, происходящих на ее поверхности. Понимание структуры поверхности полимера позволяет задавать и корректировать его свойства так, чтобы в итоге был изготовлен материал с желаемыми характеристиками [3, 4].

Морфологию поверхности полимерной пленки можно оценить с помощью сканирующей силовой микроскопии (ССМ) одной из разновидностей зондовой микроскопии. Этот метод позволяет исследовать полимер, не разрушая его поверхностную структуру. Благодаря этому методу можно получить трехмерную информацию о рельефе поверхности [5, 6].

Целью работы было изучение поверхностей полимеров с молекулярными отпечатками аминокислот валина и изолейцина.

**Материал и методы исследования.** Синтез полимерных пленок с отпечатками аминокислот (импринтинг) проводили по запатентованной ранее в нашей научной группе методике [7-10]. Как показали проведенные исследования, эта методика может быть использована для широкого круга органических веществ: аминокислот, пептидов, красителей, антибиотиков и др. Однако в каждом отдельном случае требуется подбор некоторых параметров: растворителя, температуры синтеза. В данной работе предполимеризационную смесь: темплат (шаблон аминокислоты) готовили в соотношении 1:1. При этом раствор аминокислоты представлял собой аминокислоту: этанол: бутанол в соотношении 1:2:4, соответственно. В работе использовали аминокислоты валин (Val) и изолейцин (iLe) квалификации «х.ч.».

Полученную смесь наносили шпателем на покровное стекло и проводили двухстадийную термообработку (термоимидизацию) в сушильном шкафу. Верхний температурный режим был выбран 120°C, что исключает разложение аминокислот в процессе термоимидизации [7, 8].

После этого образец охлаждали и помещали в дистиллированную воду для удаления молекул аминокислоты [7, 8]. Таким образом были получены пленки ПМО-Val и ПМО-Ile, а также пленки полимера, не подвергшегося импринтингу аминокислот – неимпринтированный полимер (НП).

Структуру поверхностного слоя пленок исследовали на сканирующем силовом микроскопе (Solver P47-PRO, Россия). Эксперименты проводили в режиме «tapping-mode», что исключает физическое воздействие на образец и его повреждение. При этом использовали зонды NSG03. Обработку ССМ-изображений проводили в программе ФемтоСкан-001 [11-12].

**Полученные результаты и их обсуждение.** Как известно, зондовая микроскопия является одним из современных высокоточных методов анализа поверхности твердых тел с разрешением в несколько нм. Сканирование поверхности микрондами в режиме «tapping-mode» позволяет оценить рельеф поверхности с большим перепадом высот, что исключает возможность сломать зонд, но при этом охватывает широкий диапазон пор, трещин, разломов.

На рис. 1 представлено ССМ-изображение поверхности пленки неимпринтированного полимера. Перепад высот составляет 0.4-1.2 нм, что говорит об однородности поверхности. Поровый состав преимущественно состоит из микро- (61%) и мезопор (24%). Распределение пор по размерам представлено в табл. 1 и на рис. 2.

**Таблица 1 – Распределение пор на поверхности неимпринтированного полимера и полимеров с молекулярными отпечатками**

| Поры, r, нм | Доля пор n, % |         |         |     |
|-------------|---------------|---------|---------|-----|
|             | НП            | ПМО-Val | ПМО-Ile |     |
| Ультро-     | 1             | 2       | 0       | 0   |
| Микро-      | 10            | 61      | 97.5    | 89  |
| Мезо-       | 25            | 24      | 2.5     | 9.5 |
| Макро-      | 50            | 4       | 0       | 1.5 |
|             | 150           | 3       | 0       | 0   |

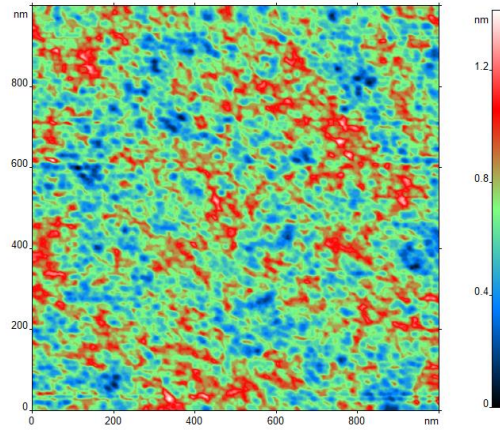


Рис. 1. Изображение поверхности пленки не импринтированного полимер

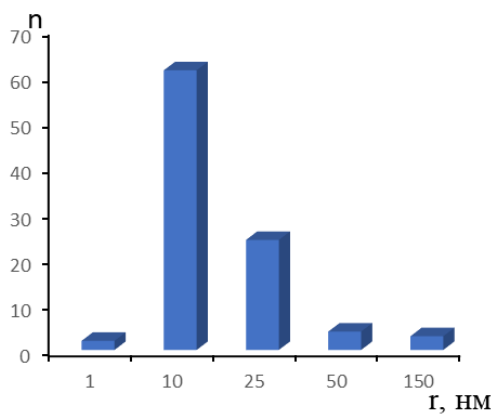


Рис. 2. Распределение пор (%) не импринтированного полимера

Удаление молекул шаблона из полимера является одним из этапов получения ПМО. После этого в полимере остаются отпечатки, которые в идеальном случае должны совпадать с размером, расположением и форме молекулы шаблона [13].

На рисунке 3 представлены изображения поверхностей пленок ПМО валина (а) и изолейцина (б).

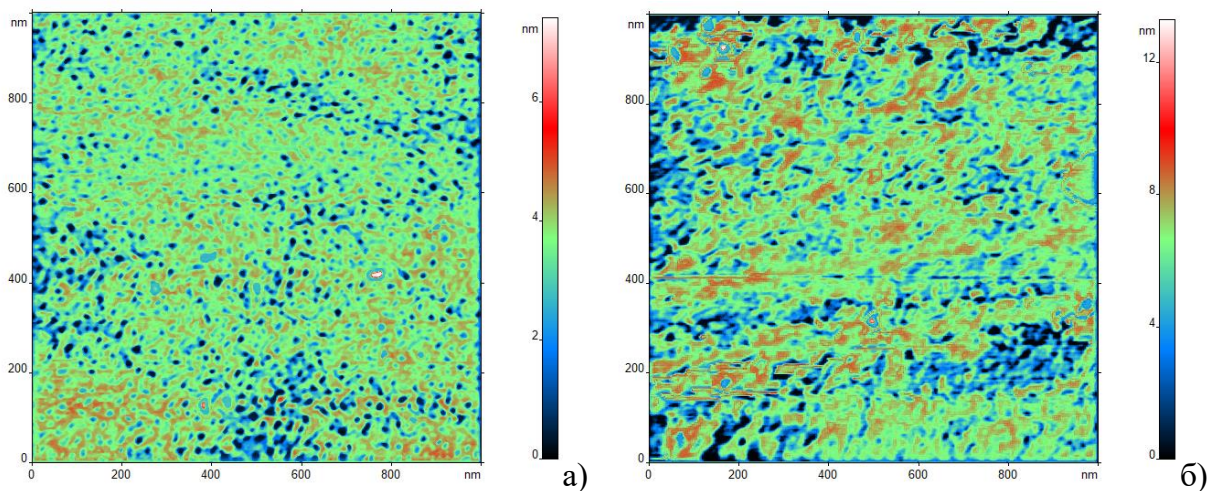


Рис. 3. Изображение поверхности пленки ПМО: а)-Val; б) -iLe

Сводная диаграмма распределения пор в полученных полимерных пленках представлена на рисунке 4. Как видно из полученных данных при синтезе ПМО увеличивается количество микропор, что как следствие, должно приводить к увеличению центров связывания полимер–аминокислота [14].

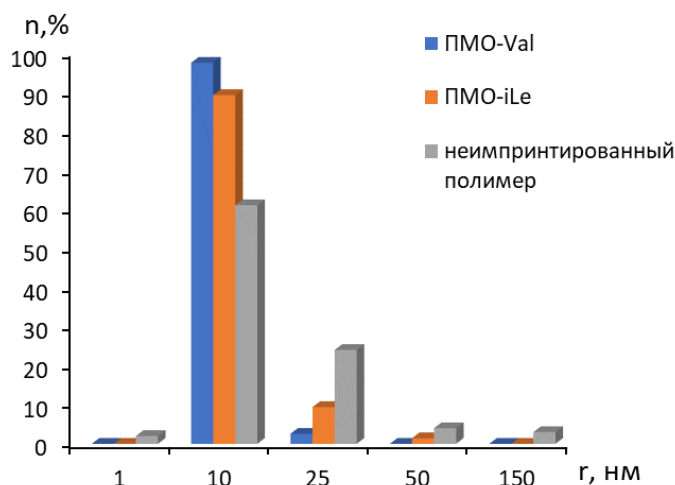


Рис. 4. Сравнение количества пор (%) в полимерных пленках

**Выводы.** Исследованы поверхности ПМО-Ile, ПМО-Val и неимпринтированного полимера. На поверхности пленок ПМО было обнаружено наличие большого количества микропор это позволяет предположить, что сорбция целевых молекул преимущественно будет протекать именно в микропорах данных полимеров. Полученные результаты позволят в дальнейшем более детально интерпретировать результаты сорбции в процессах разделения веществ.

#### Литература / References.

1. Назаров В.Г. Моделирование процессов поверхностной модификации, морфологической структуры и функциональных характеристик полимерных материалов: дис. ... док. техн. наук / В.Г. Назаров; Московский Политехнический ун-т. – Москва, 2022. – 314 с.
2. Исследование морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками методом сканирующей силовой микроскопии / Г.А. Голядкина [и др.] // Пожарная безопасность: проблемы и перспективы. 2010. – Т. 1. – С. 322-323.
3. Быстров, С. Г. Методология диагностики на наноразмерном уровне локального физико-химического строения поверхности и межфазных слоев полимерных композиционных материалов: специальность 01.04.01 "Приборы и методы экспериментальной физики": автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Быстров Сергей Геннадьевич. – Ижевск, 2010. – 32 с.
4. Исследование состояния поверхности мембран на основе полиамидокислоты / Дьяконова О.В., Зяблов А.Н., Котов В.В., Елисеева Т.В., Селеменов В.Ф., Фролова В.В. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. № 4. С. 501-506.
5. Исследование состояния поверхности мембранных материалов методом сканирующей зондовой микроскопии / Дьяконова О.В., Соколова С.А., Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2008. Т. 8. № 5. С. 863-868.
6. Влияние морфологии поверхности непористых полимерных мембран на их газоразделительные свойства / Т.С. Сазанова [и др.] // Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева, - Нижний новгород.
7. Пат. 138636 Российская Федерация, МПК G01N27/406, G01N27/12. Пьезоэлектрический

сенсор на основе молекулярно импринтированного полимера для определения пальмитиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. [и др.] ; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. – № 2013144501/28, заявл. 03.10.2013 ; опубл. 20.03.2014, Бюл. № 8. – 6 с.

8. Пат. 137946 Российская Федерация, МПК H01L41/08. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения олеиновой кислоты / Зяблов А. Н., Дуванова О. В. [и др.]; заявитель и патентообладатель Воронежский госуниверситет. – № 2013144500/28, заявл. 03.10.2013; опубл. 27.02.2014, Бюл. № 6. – 6 с.

9. Определение антибиотиков цефалоспоринового ряда пьезоэлектрическими сенсорами в водных растворах / О.К. Петрова, И.И. Иванова, А.А. Шаповалова, А.Н. Зяблов // Прикладные информационные аспекты медицины. – 2023. – Т. 26, – № 1. – С.56-62.

10. Пьезоэлектрический сенсор на основе молекулярно-импринтированного полимера для определения пальмитиновой кислоты / Зяблов А.Н., Дуванова О.В., Володина Л.В., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В. // Патент на полезную моель RU 138636 U1, 20.03.2014. Заявка № 2013144501/28 от 03.10.2013.

11. Цифровая обработка изображений. достоинства и недостатки / Зяблов А.Н., Жиброва Ю.А., Селеменев В.Ф. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2006. Т. 6. № 6. С. 1424-1429.

12. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software «FemtoScan Online». М. Advanced Technologies Center. spm@nanoscory.org

13. Анализ морфологии поверхности полимеров с молекулярными отпечатками олеиновой и пальмитиновой кислот / Дуванова О.В., Володина Л.В., Зяблов А.Н., Гречкина М.В., Семилетова Е.С., Синяева Л.А., Козлов А.Т. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2013. Т. 13. № 6. С. 884-890.

14. Морфология поверхности полимеров с молекулярными отпечатками на основе полиимида / А. А. Меренкова, Х. И. Ву, М. В. Гречкина, А. Н. Зяблов // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2020. – Т. 20, № 6. – С. 760-764.

**Abstract.**

***E.S. Stepanishchenko, A.S. Golopyatova, A.N. Zyablov., A.Yu. Vyborny***  
***Evaluation of Surface Morphology of Molecular Imprinted Polymers by Scanning Force Microscopy***  
***Voronezh State University***

Probe microscopy was used to determine the surface structure of molecular imprinted polymer (MPR) films, allowing to evaluate the relief and pore composition of objects with nanometer resolution. A comparison was made between CMR and unimprinted polymer. Differences in the morphology of the obtained films have been established, which indicates a rearrangement of the polymer structure during synthesis, leading to an increase in the number of micropores in which the sorption of target substances mainly occurs. The studies carried out will help to further explain in more detail the sorption processes on polymers with molecular fingerprints.

**Keywords:** MPR, amino acids, valine, isoleucine, polyimide, morphology, Scanning Force Microscopy.

**Сведения об авторах:** Степанищенко Евгений Сергеевич – студент, Воронежский государственный университет, enderman008@mail.ru; Голопятова Анна Сергеевна – студент, Воронежский государственный университет, agolopyatova@bk.ru; Выборный Антон Юрьевич - студент, Воронежский государственный университет, antonvyb.job@gmail.com; Зяблов Александр Николаевич – д.х.н., профессор кафедры аналитической химии, Воронежский государственный университет, alex-n-z@yandex.ru.