КОЛЛОИДНЫЙ ЖУРНАЛ, 2024, том 86, № 2, с. 286–293

УДК544.723

ОСОБЕННОСТИ ПОЛИИМИДНЫХ ПЛЕНОК С МОЛЕКУЛЯРНЫМИ ОТПЕЧАТКАМИ ЭРИТРОЗИНА И ИНДИГОКАРМИНА

© 2024 г. С. А. Хальзова[1, *], А. Н. Зяблов[2], А. Ю. Выборный[2]

[1]Муниципальное унитарное предприятие "Очистные сооружения" Борисоглебского городского округа Воронежской области, ул. Привольная, 2а, Борисоглебск, Борисоглебский район, Воронежская область, 397166 Россия

[2]Воронежский государственный университет Министерства науки и высшего образования Российской Федерации, Университетская пл., 1, Воронеж, 394018 Россия

**e-mail: ahalzov@mail.ru*

Поступила в редакцию 26.11.2023 г.
После доработки 22.12.2023 г.
Принята к публикации 25.12.2023 г.

Получены полиимидные пленки с молекулярными отпечатками эритрозина и индигокармина. Методами сканирующей силовой микроскопии и ИК-спектроскопии изучены структура и морфология поверхности пленок. Установлено, что в полимерах с молекулярными отпечатками (ПМО) увеличивается шероховатость поверхности, при этом высота рельефа составляет 3–4 нм, удаление молекул темплата приводит к перераспределению в полимерах с молекулярными отпечатками пор по размеру. Сорбцию красителей пленками ПМО проводили в статических условиях. Рассчитаны степени извлечения и импринтинг-фактор для полимеров с молекулярными отпечатками красителей, полученные высокие их величины указывают на избирательность ПМО к целевой молекуле темплата.

Ключевые слова: полиимиды, полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО), полимер сравнения (ПС), красители, импринтинг-фактор, гидрато-разделенная пара

DOI: 10.31857/S0023291224020138, **EDN:** DFRHMF

ВВЕДЕНИЕ

Полиимиды и полимеры на основе полиамидокислоты нашли применение в биотехнологии, медицине, электротехнике, а также в качестве основы для различных термо- и биостойких материалов и композитов [1, 2]. Отличительной чертой полиимидов является одновременное содержание нескольких различных функциональных групп, а именно амидных, карбоксильных, а также аминогрупп. Совокупность этих структурных элементов дает возможность изменять полимерную цепь, благодаря способности создавать разные сополимеры, а также дает возможность конструировать полимеры, селективные к биоактивным веществам пленки [3, 4]. Отмечается, что полиимиды обладают диэлектрическими свойствами, химической стойкостью, хорошо поддаются микрообработке [5–7]. Для решения аналитических и природоохранных задач, проблем медицины и биохимии требуется получение новых универсальных, селективных и экологически безопасных материалов, которые могут быть использованы в качестве сорбентов, химических и биологических сенсоров, материалов для адресной транспортировки лекарственных веществ [8, 9]. Так, в частности, для создания селективных сенсоров могут быть использованы полимеры с молекулярными отпечатками (ПМО) на основе полиимидов, что позволяет селективно определять в растворах целевые молекулы веществ [10–13].

В процессе синтеза полимеров с молекулярными отпечатками между полимерной сеткой и молекулами–шаблонами (темплатами) происходят взаимодействия за счет образования ковалентных или нековалентных связей. Последующее удаление темплата приводит к образованию полостей, причем их форма, размер и расположение функциональных групп соответствуют используемому темплату. Благодаря "молекулярной памяти", заложенной в полимерной матрице, эти полости способны к повторному взаимодействию с темплатом [14–16]. Наличие полостей позволяет использовать ПМО как носители лекарственных средств, что значительно расширяет возможности их применения для решения аналитических, медицинских задач и биотехнологий.

Синтетические красители широко используются в пищевой и медицинской индустрии. Содержание красителей строго регламентировано,

но если в пищевой промышленности ведется контроль, то в фармацевтической промышленности строгого учета содержания красителей нет. Эритрозин и индигокармин используют для окраски оболочек таблеток, биотканей, в стоматологии. Эритрозин запрещен для применения в пищевой промышленности, но не в фармакологии.

Применение ПМО в качестве селективного слоя сенсоров значительно расширяет спектр возможностей определения красителей в пищевых матрицах, лекарственных препаратах и др. [17–20].

Таким образом, целью работы было получение полиимидных пленок с молекулярными отпечатками эритрозина и индигокармина, исследование их сорбционных свойств, морфологии поверхности и межмолекулярных взаимодействий с молекулами темплата.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза полимеров с молекулярными отпечатками использовали сополимер 1,2,4,5-бензолтетракарбоновой кислоты с 4,4'-диаминодифенилоксидом (ТУ-6-19-283-85, ОАО МИПП НПО “Пластик”). Шаблонами (темплатами, Т) были синтетические красители (85%, “Люмекс”): эритрозин (Е127) и индигокармин (Е132). Предполимеризационную смесь (ППС) и водно-этанольный раствор красителя (1 мг/см^3) в объемном соотношении (ППС : Т = 1 : 1) наносили на керамическую подложку, нагревали при 80°С в течение 1 ч в сушильном шкафу LF-25 (АО “ЛОИП”, г. Санкт-Петербург), затем нагревание продолжали при 180°С в течение 30 мин, что приводит к образованию полиимида по двухстадийной схеме, описанной в работах [21–23]. Далее полученные пленки помещали в дистиллированную воду на 24 ч для удаления темплата. В аналогичных условиях были получены неимпринтированные полимеры (полимеры сравнения).

Толщина полученных пленок измерена эллипсометром ЛЭФ-754 с рабочей длиной волны излучения HeNe лазера – 632.8 нм и составила 1–1.2 мкм.

ИК-спектры полученных полимеров снимали на приборе VERTEX-70 “Брукер” (Германия). Морфологию поверхности пленок исследовали сканирующим силовым микроскопом (СЗМ) Solver P47 PRO, (г. Зеленоград). Сканирование образцов проводили в полуконтактном режиме зондом длиной 87 ± 2 мкм фирмы NT-MDT модели HA_NC, жесткость 3.5 Н/м. Обработку изображений проводили в программе FemtoScan Online [24].

Для оценки способности полученных полимеров сорбировать красители из водных растворов использовали метод переменных концентраций. Зависимости представляли в координатах изотерм сорбции $A = f(C_{равн})$. Навески полимеров массой 0.015 г помещали в 5 см^3 водного раствора красителя, при постоянном перемешивании термостатировали 15–30 мин при температуре 20°С, после чего проводили определение оптической плотности раствора при характеристической длине волны (Е127 – 526 нм, Е132 – 610 нм) на спектрофотометре ПЭ-5300В (“Промэколаб”, г. Санкт-Петербург). Время установления сорбционного равновесия для красителя Е127 составляет 15 мин, а для красителя Е132 – 30 мин.

Сорбционную способность ПМО изучали в статических условиях путем контроля степени извлечения из водного раствора и коэффициента распределения красителя. Степень извлечения (R, %) красителей из раствора определяли по уравнению:

$$R,\ \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \cdot 100\%,$$

где C_0 – концентрация определяемого красителя в водном растворе перед сорбцией, г/дм^3; C – концентрация красителя в растворе после сорбции, г/дм^3.

Коэффициенты распределения (D) красителей находили по уравнению:

$$D = \frac{R,\ \%}{(100 - R,\ \%)} \cdot \frac{V}{m},$$

где V – объем анализируемого раствора, дм^3, m – масса навески сорбента, г.

Для оценки способности сорбента с молекулярными отпечатками распознавать краситель по сравнению с неимпринтированным полимером рассчитывали импринтинг-фактор:

$$IF = \frac{D_{ПМО}}{D_{ПС}},$$

где $D_{ПМО}$ – коэффициент распределения вещества на полимере с молекулярными отпечатками, $D_{ПС}$ – коэффициент распределения вещества на неимпринтированном полимере (полимере сравнения, ПС) [25].

По экспериментально установленной максимальной сорбционной емкости ПМО были рассчитаны удельная поверхность полимера $S_{уд}$ [26] и площади проекции молекул красителей на поверхность сорбента (S_i) [27] по формуле:

$$S_i = \frac{S_{уд} \cdot 10^{21}}{A_m \cdot N_A},$$

где $S_{уд}$ – удельная поверхность полимера м^2/г, A_m – максимальная сорбционная емкость ммоль/г, N_A – число Авогадро, 6.02×10^{23} моль$^{-1}$.

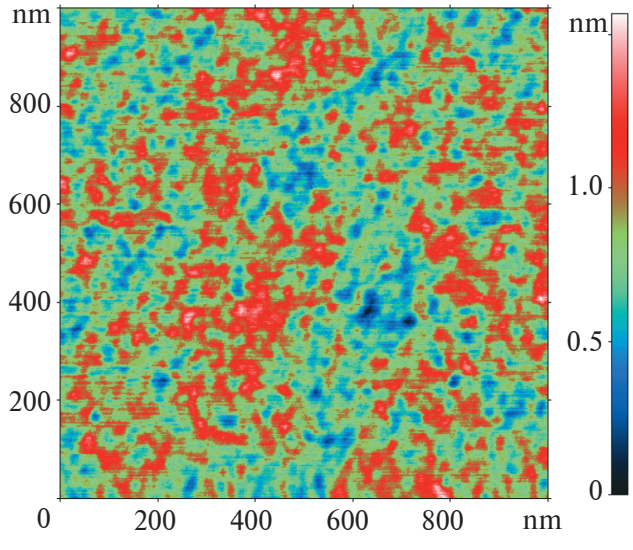

Рис. 1. ССМ-изображение поверхности пленки на основе полиимида (ПС).

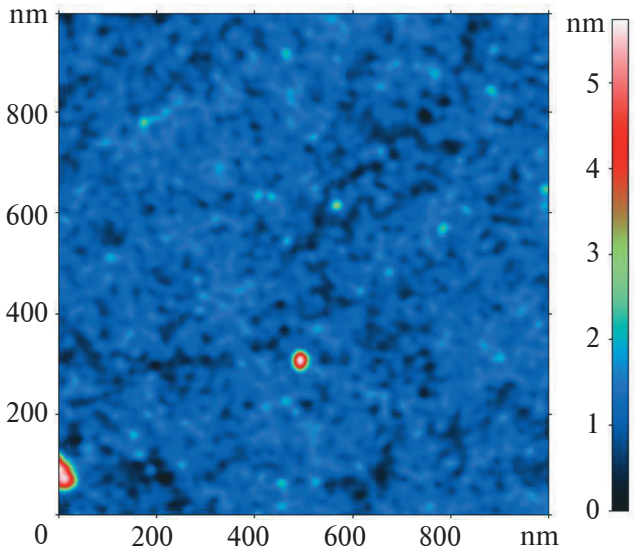

Рис. 2. ССМ-изображение поверхности пленки полимера с молекулярным отпечатком красителя E127.

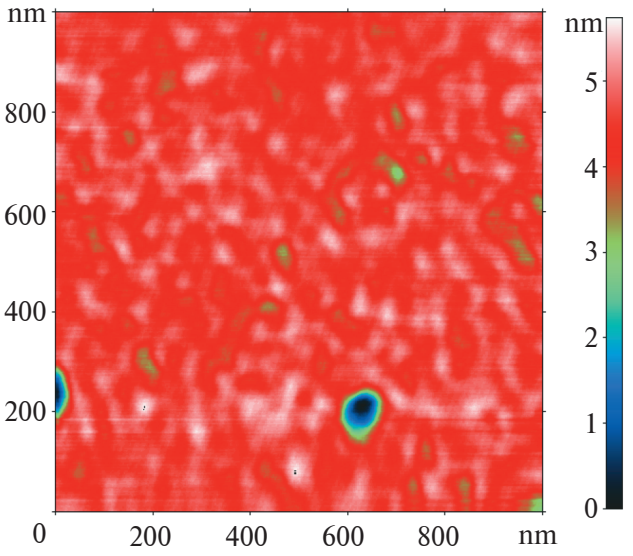

Рис. 3. ССМ-изображение поверхности пленки полимера с молекулярным отпечатком красителя E132.

Таблица 1. Содержание пор (%) в синтезированных полимерных пленках

Классификация пор *r*, нм		ПАК	ПМО-E127	ПМО-E132
		n, %	n, %	n, %
ультра-	1–10	нет	нет	нет
микро-	10–25	69.9	76.2	66.8
мезо-	25–50	26.6	22.9	30.9
макро-	>50	3.5	0.9	2.3

Таблица 2. Параметры шероховатости поверхности полиимидных пленок

Пленка	Наибольшая высота рельефа, S_{max}, нм	Среднеарифметическое отклонение рельефа, S_a, нм	Высота неровностей рельефа по 10 точкам, S_z, нм
ПАК	1.48	0.13	0.16
ПМО-E127	5.52	0.44	0.61
ПМО-E132	2.65	0.45	0.56

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В результате анализа поверхности полиимидной пленки без добавления красителя с помощью ССМ выявлено, что высота рельефа составляет 0.5–1.5 нм с содержанием микропор 69.9% (рис. 1). В то же время анализ морфологии пленок ПМО показал, что происходит небольшое изменение количества пор и их размера (табл. 1) с преобладанием микропор, увеличивается шероховатость поверхности (табл. 2). При этом пленки ПМО-E127 (рис. 2) и ПМО-E132 (рис. 3) имеют незначительное количество дефектов поверхности, а высота рельефа составляет 3–4 нм. Таким образом, после удаления молекулы темплата на поверхности пленки остаются полости (молекулярные

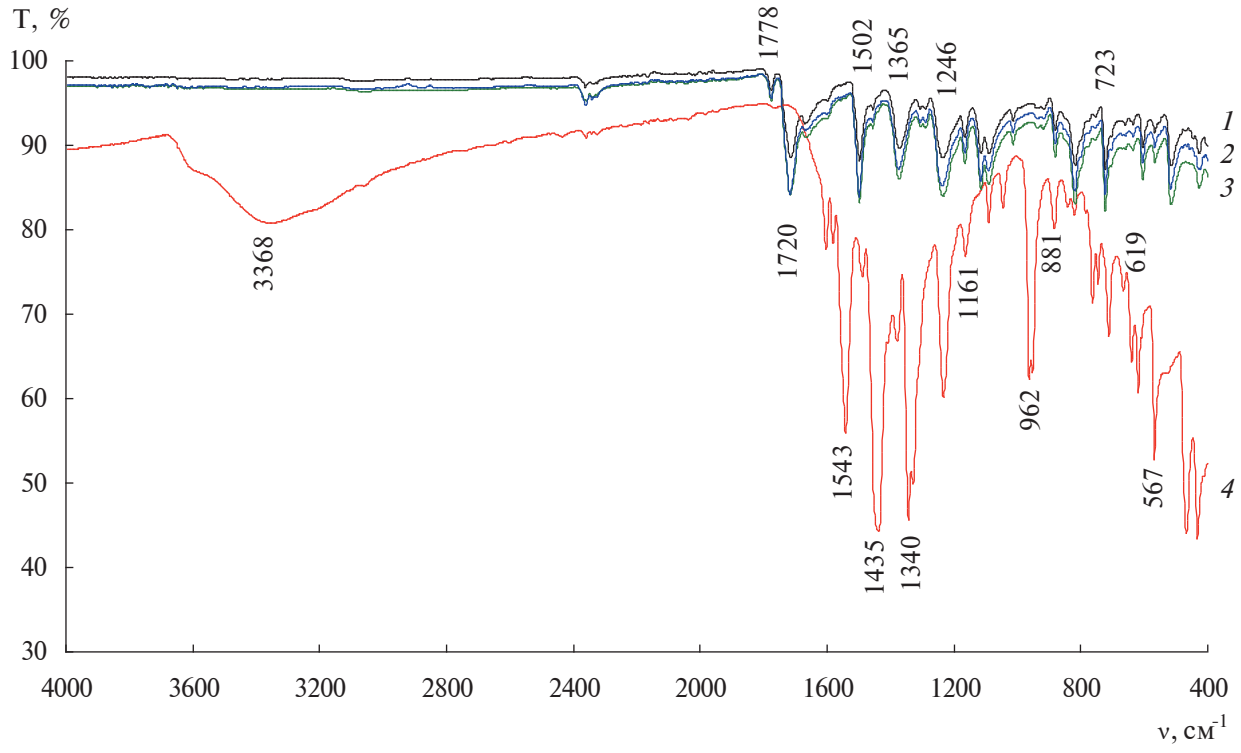

Рис. 4. ИК-спектр красителя эритрозина (Е127) и полимерных пленок на основе полиимида: *1* – чистый полимер; *2* – полимер после удаления красителя; *3* – полимер с красителем; *4* – краситель.

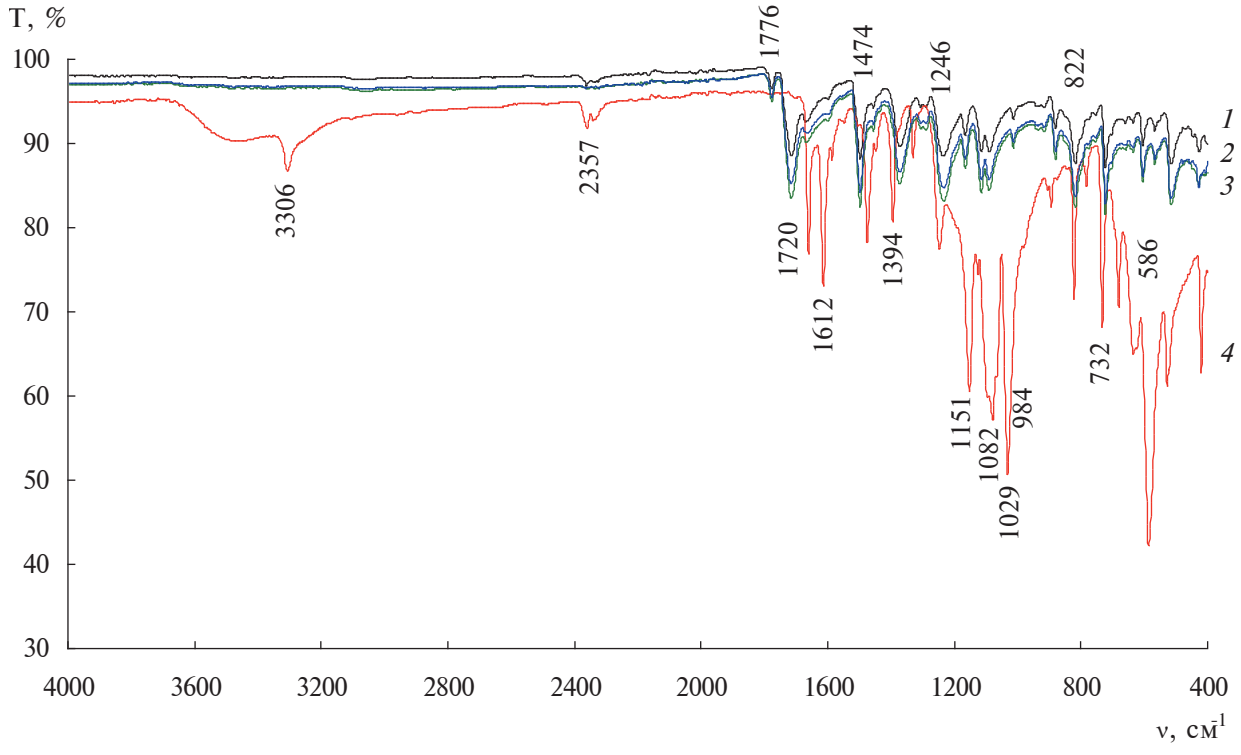

Рис. 5. ИК-спектр красителя индигокармина (Е132) и полимерных пленок на основе полиимида: *1* – чистый полимер; *2* – полимер после удаления красителя; *3* – полимер с красителем; *4* – краситель.

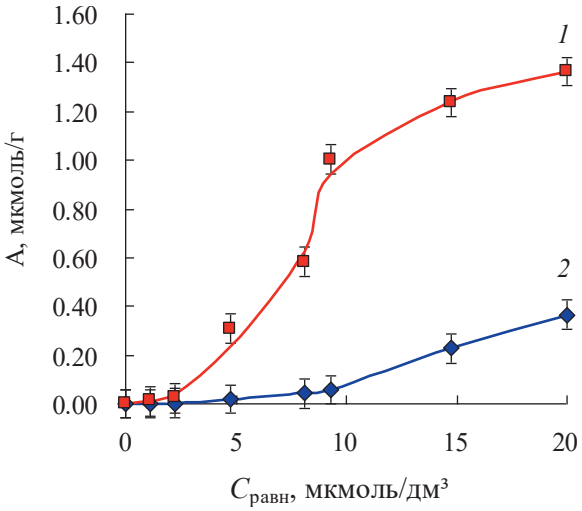

Рис. 6. Изотерма сорбции красителя эритрозина (Е127) (pH 6.90): *1* – ПМО-Е127; *2* – ПС.

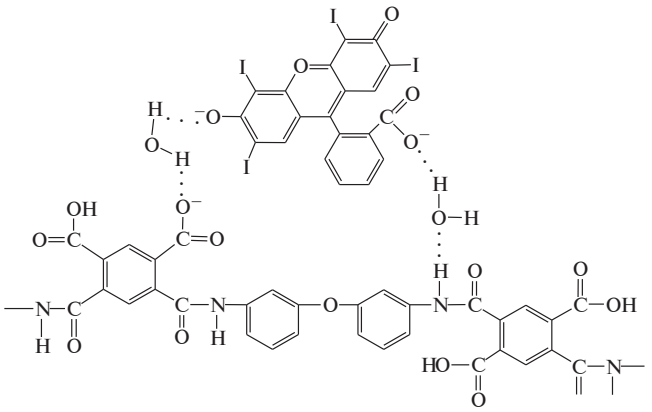

Рис. 7. Схема образования водородных связей молекул эритрозина Е127 и полиимида.

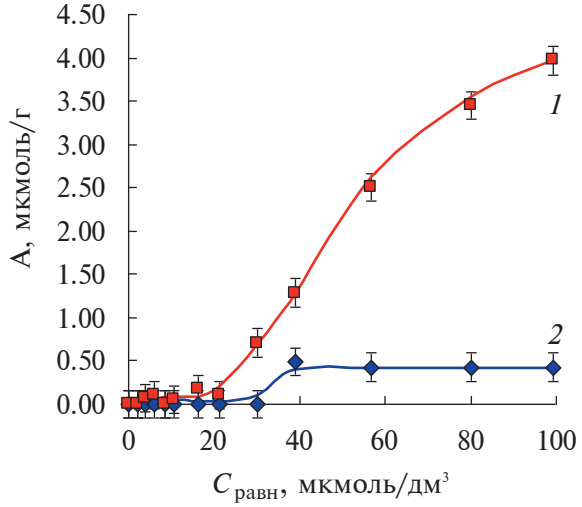

Рис. 8. Изотерма сорбции красителя индигокармина (Е132) (pH 6.99): *1* – ПМО-Е132; *2* – ПС.

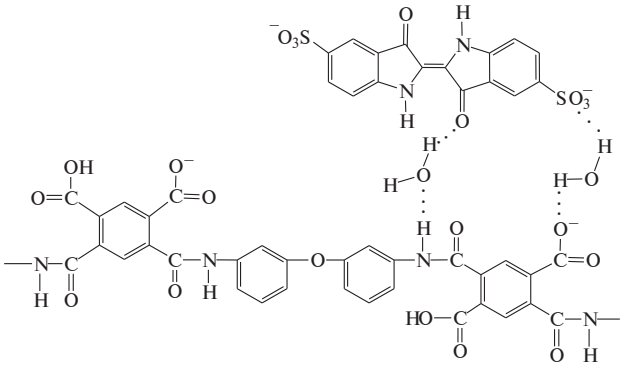

Рис. 9. Схема образования водородных связей молекул индигокармина Е132 и полиимида.

отпечатки), которые комплементарны по форме и размеру, а также по расположению функциональных групп в молекуле красителя.

Структурно-групповой анализ, проведенный по ИК-спектрам полимеров, выявил увеличение интенсивности характеристических полос пропускания для полиимида с молекулами-шаблонами и отсутствие существенных изменений в ИК-спектрах ПМО и их полимеров сравнения (рис. 4, 5).

По данным сорбции красителей исследованными полимерами установлено, что из-за слабого взаимодействия между молекулами растворителя и эритрозина Е127 (рис. 6) изотерма S-типа (по классификации Ч. Джайлса) [28] характеризуется вогнутой линией относительно оси концентрации. Параллельная ориентация молекул красителя Е127 относительно поверхности пленки при малых концентрациях приводит к занятию активных центров полимера [28]. Сорбция Е127 на поверхности полиимида (рис. 7) может проходить за счет образования водородной связи между функциональной группой красителя и водой (2364 $см^{-1}$; $COO^- \cdots H_2O$) и водой и функциональной группой полиимида (1373 $см^{-1}$; $=NH \cdots H_2O$) (рис. 4) [29, 30].

В случае с индигокармином Е132 (рис. 8) из-за взаимодействия красителя с растворителем

Таблица 3. Характеристики адсорбции красителя ПМО и ПС ($n = 5$, $P = 0.95$)

Сорбент	Краситель	R, %	S_r, %	D, дм^3/г	S_r, %	IF	S_r,%
ПС	E127	18.1 ± 0.9	3.8	0.0150 ± 0.0007	3.5	7.3	4.1
ПМО-E127		79.3 ± 4.3	4.3	0.110 ± 0.005	3.8		
ПС	E132	4.4 ± 0.2	3.7	0.0121 ± 0.0006	3.8	3.7	4.1
ПМО-E132		88.1 ± 3.2	2.9	0.044 ± 0.002	3.2		

Таблица 4. Максимальная емкость (A_m) и площадь поверхности S_i сорбента, приходящаяся на молекулу красителя

Краситель	$S_{0,}$ нм^2	X_m, мг/г	a, нм^2	$S_{уд}$, м^2/г	A_m, мкмоль/г	S_i, нм^2
Эритрозин, E127	6.24	1.01	1.41	1.07	1.36	1.31
Индигокармин, E132	4.08	1.35	0.92	1.78	3.97	0.74

Примечание: X_m – величина монослойной адсорбции; a – площадь “посадочной площадки” одной молекулы, S_0 – площадь одной молекулы.

сорбция его незначительна до концентрации 25 мкмоль/дм^3, затем она резко увеличивается, что описывается изотермой V-типа (классификация по IUPAC) [28, 31]. Анализ ИК-спектров показал, что сорбция E132 на поверхности полиимида протекает через гидрато-разделенную пару, как и при сорбции эритрозина, о чем свидетельствуют полосы пропускания характеристических частот колебаний функциональных групп красителя и воды (1117 см$^{-1}$; SO_3^- ... H_2O) или (1612 см$^{-1}$; >C=O ··· H_2O), а также воды и функциональных групп полиимида (2357 см$^{-1}$; COO^- ··· H_2O) или (1365 см$^{-1}$; = NH ... H_2O) (рис. 5, 9) [29, 30].

Сорбционные характеристики для полученных полимеров представлены в табл. 3. Для полимеров сравнения (ПС) значения коэффициентов распределения на порядок ниже, чем для ПМО красителей. Для ПМО красителей характерны высокие значения степеней извлечения и импринтинг-фактор, что указывает на селективность к молекуле красителя.

В результате плотного заполнения поверхности полиимидной пленки молекулами эритрозина и индигокармина их площади проекций (S_i) не сильно отличаются от рассчитанных значений площадей молекул (a) (табл. 4), что указывает на увеличение дисперсионного взаимодействия с активными центрами поверхности и сохранение образовавшихся Н-связей между функциональными группами молекул красителя и молекулами воды. Вероятно, молекулы красителя в адсорбционном слое располагаются перпендикулярно относительно поверхности сорбента. Таким образом, сорбция красителей происходит за счет образования гидрато-разделенной пары между полиимидом (сорбентом) и красителем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе определены равновесные характеристики сорбции красителей полиимидными пленками с молекулярными отпечатками. Изотермы сорбции имеют S-образную форму. Рассчитанные сорбционные характеристики и импринтинг-фактор свидетельствуют о том, что полимеры с молекулярными отпечатками на основе полиимида обладают наибольшей сорбируемостью молекул красителя, чем их полимеры сравнения. Рассчитанные характеристики площади проекции молекул красителя и данные ИК-спектроскопии указывают на их перпендикулярную ориентацию относительно поверхности сорбента, а также на образование водородных связей с полиимидом через гидрато-разделенную пару. Полученные пленки предполагается использовать в создании модифицированных сенсоров и сенсорных систем, которые могут быть использованы в научных исследованиях, а также применяться для анализа или очистки сточных вод.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена без какой-либо финансовой поддержки.

СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Зуев В.В.* Основы создания полимеров медицинского назначения. Университет ИТМО, 2022.
2. *Адрова Н.А., Бессонов М.И., Лайус Л.А., Рудаков А.П.* Полиимиды – новый класс термостойких полимеров. Ленинград: Наука, 1968.
3. *Крутько Э.Т., Прокопчук Н.Р.* Перспективные пути создания новых термостойких материалов на основе полиимидов // Труды БГТУ: Химия, технология органических веществ и биотехнология. 2013. № 4. С. 145–149.
4. *Мишина А.А., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф.* Моделирование полимеров с молекулярными отпечатками глицина на основе полиамидокислоты и коллоксилина // Известия высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. 2010. Т. 53. № 4. С. 20–24.
5. *Jiang X., Sui X., Lu Y. et al.* In vitro and in vivo evaluation of a photosensitive polyimide thin-film microelectrode array suitable for epiretinal stimulation // Journal of Neuroengineering and Rehabilitation. 2013. V. 48. № 10. P. 1–12. https://doi.org/10.1186/1743-0003-10-48
6. *Lago N., Yoshida K., Koch P.K. et al.* Assessment of biocompatibility of chronically implanted polyimide and platinum intrafascicular electrodes // IEEE Transactions on Biomedical Engineering. 2007. V. 2. № 54. P. 281–290. https://doi.org/10.1109/TBME.2006.886617
7. *Lee K.B., He J., Singh A. et al.* Polyimide-based intracortical neural implant with improved structural stiffness // Journal of Micromechanics and Microengineering. 2004. V. 1. № 14. P. 32–37. https://doi.org/10.1088/0960-1317/14/1/305
8. *Kanno M., Kawakami H., Nagaoka S. et al.* Biocompatibility of fluorinated polyimide // Journal of Biomedical Materials Research. 2002. V. 1. № 60. P. 53–60. https://doi.org/10.1002/jbm.1280
9. *Rusu R.D., Damaceanu M.D., Constantin P.C.* Intelligent Polymers for Nanomedicine and Biotechnologies. Boca Raton: Taylor & Francis, 2018.
10. *Зяблов А.Н., Калач А.В., Жиброва Ю.А., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В.* Определение глицина в водных растворах пьезосенсором, модифицированным полимером с молекулярным отпечатком // Журн. аналит. химии. 2010. Т. 65. № 1. С. 93–95. https://doi.org/10.1134/S106193481001017X
11. *Жиброва Ю.А., Зяблов А.Н., Селеменев В.Ф., Дьяконова О.В., Соколова С.А.* Полимеры с молекулярными отпечатками для пьезокварцевых сенсоров. Сообщение 2. Анализ морфологии поверхности пленки коллоксилина // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2008. Т. 8. № 5. С. 853–857.
12. *Зяблов А.Н., Максимов М.С., Селеменев В.Ф., Жиброва Ю.А., Калач А.В.* Анализ морфологии поверхности модифицированного пьезокварцевого резонатора // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2006. Т. 6. № 5. С. 869–874.
13. *Бондаревский А.С., Ермолаева Т.Н.* Биомимические сенсоры с рецепторными покрытиями на основе полимеров с молекулярными отпечатками // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2007. Т. 7. № 1. С. 171–179.
14. *Гендриксон О.Д., Жердев А.В., Дзантиев Б.Б.* Молекулярно-импринтированные полимеры и их применение в биохимическом анализе // Успехи биолог. химии. 2006. Т. 46. С. 149–192.
15. *Ермолаева Т.Н., Чернышова В.Н., Бессонов О.И.* Микро- и наночастицы полимеров с молекулярными отпечатками – синтез, характеристика и применение в пьезокварцевых сенсорах // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2015. Т. 15. № 3. С. 345–365.
16. *Благутина В.В.* Отпечатки молекул // Химия и жизнь. 2011. № 3. С. 2–8.
17. *Болотов В.М.* Пищевые красители: классификация, свойства, анализ, применение. СПб.: ГИОРД, 2008.
18. *Хальзова С.А., Кривоносова Д.А., Зяблов А.Н., Дуванова О.В.* Определение синтетических красителей Е102, Е110, Е122 и Е124 в безалкогольных напитках модифицированными пьезосенсорами // Аналитика и контроль. 2017. Т. 21. № 2. С. 85–92. http://dx.doi.org/10.15826/analitika.2017.21.2.006
19. *Hilal I., Ahmet K.* Electrochemical determination of indigo carmine in food and water samples using a novel platform based on chiral amine-bis(phenolate) boron complex. Dyes and Pigments, 2022. Vol. 197. https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2021.109921
20. *Xiaoyu Z., Wenshuai H., Yanfei W. et al.* Decoration of graphene with 2-aminoethanethiol functionalized gold nanoparticles for molecular imprinted sensing of erythrosine // Carbon. 2018. V. 127. P. 618–626. https://doi.org/10.1016/j.carbon.2017.11.041
21. *Бессонов М.И., Котон М.М., Кудрявцев В.В., Лайус Л.А.* Полиимиды – класс термостойких полимеров. Ленинград: Наука, 1983.
22. *Бессонов М.И., Кузнецов Н.П., Котон М.М.* О температурах переходов ароматических полиимидов и физических основах их химической классификации // Высокомолекул. соединения. 1978. Т. 20. № 2. С. 347–353.
23. *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 // Сорбц. и хроматограф. процессы. 2005. Т. 5. № 6. С. 824–831.
24. Scanning Probe Microscopy Image Processing Software “FemtoScan Online”. Moscow: Advanced Technologies Center. spm@nanoscopy.org (accessed on March 11, 2017).
25. *Кудринская В.А., Дмитриенко С.Г.* Влияние растворителя на сорбционные свойства полимеров с молекулярными отпечатками кверцетина // Со-

рбц. и хроматограф. процессы. 2009. Т. 9. № 6. С. 824–829.

26. *Яшкин С.Н., Кольцов Л.В., Лосева М.А.* Молекулярная адсорбция на границе раздела «жидкий раствор – твердый адсорбент». Самара: Самарский государственный технический университет, 2012.
27. *Когановский А.М., Левченко Т.М., Кириченко В.А.* Адсорбция растворенных веществ. Киев: Наукова думка, 1977.
28. *Липатов Ю.З., Сергеева Л.С.* Адсорбция полимеров. Киев: Наукова думка, 1972.
29. *Тарасевич Б.Н.* ИК спектры основных классов органических веществ: справочные материалы. Москва: МГУ, 2012.
30. *Silverstein R.M., Webster F.X.* Spectrometric Identification of Organic Compounds. New York: John Wiley & Sons, Inc. 1997.
31. *Sing K.S.W., Everett D.H., Haul R.A.W., Moscou L., Pierotti R.A., Rouquerol J., Siemieniewska T.* Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity [IUPAC Recommendations 1984] // Pure Appl. Chem. 1985. V. 57. № 4. pp. 603–619.