

МОДИФИКАЦИЯ ПЭТФ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ПОЛИЭТИЛЕНИМИНОМ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ МЕЖМОЛЕКУЛЯРНОЙ СШИВКИ

Д.А. Рассахатская, С.А. Бадмаева

*Государственный университет «Дубна», г. Дубна
(ФЕИИ, кафедра химии, новых технологий и материалов)
Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна*

Комбинация трековых мембран с наночастицами плазмонных металлов (Ag, Au) обеспечивает формирование такого оптического свойства поверхности, как эффект гигантского комбинационного рассеяния [1]. Для адсорбции коллоидных наночастиц на поверхность ТМ необходимо учитывать природу поверхностных групп ТМ, стабилизирующих и закрепляющих наночастицы на поверхности. Прочность связи наночастиц и поверхности ТМ обеспечивается слоем модификатора. Адсорбция модифицирующего вещества происходит в несколько слоев, которые непрочно связаны друг с другом.

Для образования прочного полимолекулярного модификационного слоя используется метод межмолекулярной сшивки. Разработка методов межмолекулярной сшивки компонентов является актуальной задачей работ по модификации полимеров.

В ходе работы в качестве модификатора полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) ТМ использовался разветвленный линейный полиэтиленимин [2]. После модификации на поверхности ТМ образуется неустойчивый полимолекулярный слой модифицирующего вещества, для межмолекулярной сшивки которого в работе рассматриваются глутаровый альдегид (ГА), лимонная и янтарная кислоты.

Для модификации образцы ПЭТФ ТМ площадью 12,3 см² погружались в водный раствор ПЭИ с концентрацией 0,1% и выдерживались в течение 30 минут на шейкере. После этого промывались в деионизованной воде на шейкере в течение 10 минут и просушивались. Для сшивки образовавшегося в следствие модификации на поверхности ТМ полимолекулярного слоя ПЭИ некоторые образцы выдерживались в растворе 2,5% глутарового альдегида на водяной бане при 37,5 °С в течение 60 минут, затем промывались в деионизованной воде. Другие образцы помещались в 2% раствор лимонной или янтарной кислот на водяной бане при температуре 70 °С в течение 60 минут и снова промывали деионизованной водой.

2,5 % раствор глутарового альдегида готовили разбавлением исходного 25% водного раствора однократным раствором фосфатно-солевого буфера. Для приготовления 2%-х растворов кислот их навески растворялись в деионизованной воде, а затем рН был доведен до значения в диапазоне 8,8 – 9,5 путем добавления 1М раствора NaOH.

Были получены 5 видов образцов одинаковой площади: немодифицированная ПЭТФ ТМ; модифицированная полиэтиленимином ПЭТФ ТМ; ПЭТФ ТМ, модифицированные ПЭИ и обработанные отдельно растворами глутарового альдегида, лимонной кислоты и янтарной кислоты.

Так как прямых способов подтверждения межмолекулярной сшивки слоев модификатора на поверхности ТМ не существует, используются косвенные методы. Одним из таких методов является адсорбция наночастиц серебра (НЧ Ag). Наличие их на поверхности и плотность заполнения ТМ позволяет сделать выводы об устойчивости молекулярного слоя модификатора и качестве модификации.

Исходный раствор НЧ Ag и растворы, образовавшиеся после адсорбции НЧ Ag на поверхность ТМ, исследовались спектрофотометрическим методом на спектрофотометре (Evolution 600, Thermo Scientific), что позволяет сделать относительную оценку количества адсорбированных наночастиц. Результаты измерений представлены на рис. 1.

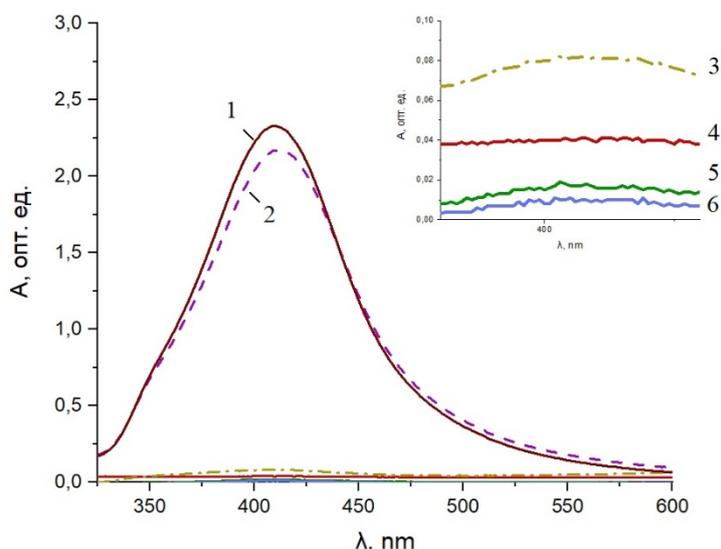


Рис. 1. Спектры оптического поглощения в области плазмонного резонанса НЧ Ag: 1 - исходный раствор НЧ Ag, раствор НЧ Ag после фильтрации через: 2 - ПЭТФ ТМ, 3 - ПЭТФ ТМ ПЭИ, 4 - ПЭТФ ТМ ПЭИ + ГА, 5 - ПЭТФ ТМ ПЭИ + лимонная кислота, 6 - ПЭТФ ТМ ПЭИ + янтарная кислота

На поверхность немодифицированной ПЭТФ осадилось незначительное количество НЧ Ag. Эффективность адсорбции наночастиц на модифицированные и обработанные сшивающими агентами ТМ, рассчитанная по относительному изменению интенсивности поглощения в полосе поверхностного плазмонного резонанса приведена в таблице 1.

Таблица 1 Эффективность адсорбции НЧ Ag

Модификаторы и сшивающие агенты	Эффективность, %
Немодифицированная ТМ	6,95
ПЭИ	99,27
ПЭИ и глутаровый альдегид	98,28
ПЭИ и лимонная кислота	96,52
ПЭИ и янтарная кислота	99,61

Полученные данные свидетельствуют о том, что присутствие на поверхности ТМ кросс-линкеров не препятствует адсорбции наночастиц серебра.

Качество покрытия наночастицами серебра поверхности ТМ, следовательно, и качество межмолекулярной сшивки полимолекулярного слоя модификатора косвенно было определено методом сканирующей электронной микроскопии.

При модификации ТМ полиэтиленмином первый слой полимера устойчив, но часто ПЭИ осаждается полимолекулярным слоем, который является менее стабильным. Условия, в которых проводится адсорбция НЧ Ag на поверхности, способствует смывке всех последующих слоев модификатора, в результате чего сами частицы коагулируют на поверхности ТМ (рис. 2 (а)). Это приводит к неравномерному покрытию наночастицами поверхности ТМ и, как следствие, к нестабильной работе биосенсоров в дальнейшем.

На микрофотографиях (рис. 2 (б), (в), и (г)) наблюдается равномерное осаждение наночастиц, отсутствие коагуляции на всех поверхностях, изученных микроскопом. Из этого можно сделать вывод о том, что сшивающие агенты делают полимолекулярный слой модификатора более устойчивым. В таблице 2 приведены значения плотностей распределения наночастиц на поверхности ТМ.

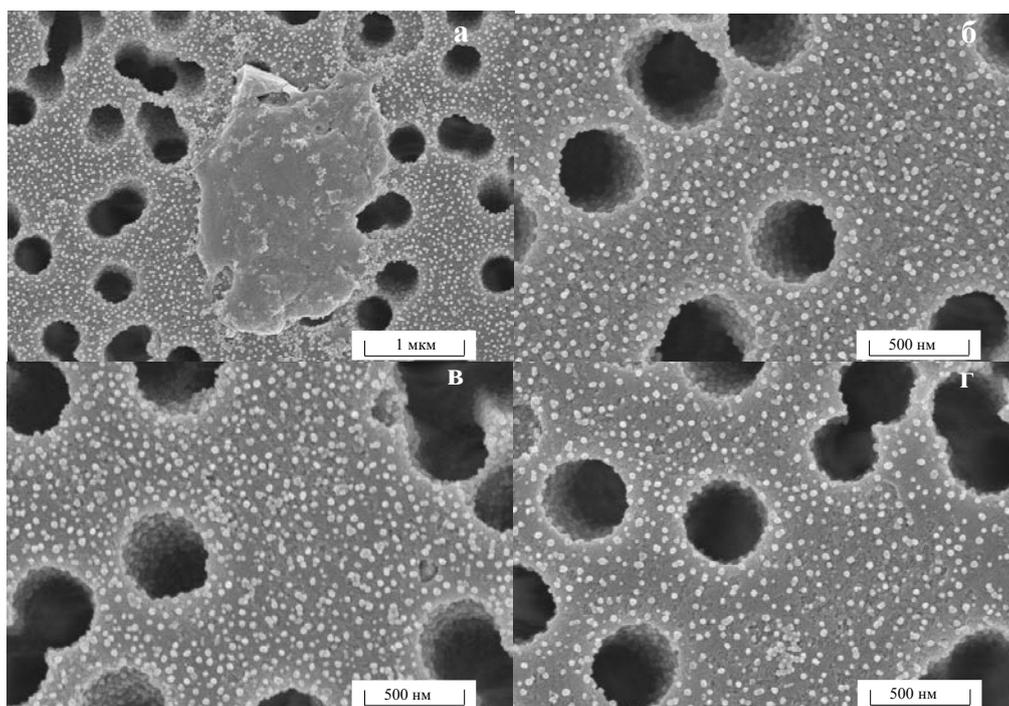


Рис. 2. Поверхность ПЭТФ ТМ, обработанная ПЭИ, после осаждения наночастиц серебра (при увеличении в 25 тыс. раз) (а); поверхность ПЭТФ ТМ ПЭИ, обработанная глутаровым альдегидом (б), янтарной кислотой (в) и лимонной кислотой (г), после осаждения наночастиц серебра (при увеличении в 50 тыс. раз)

Таблица 2 Плотность осаждения наночастиц серебра на поверхность ТМ

Сшивающие агенты	Плотность, кол-во шт./мкм ²
Глутаровый альдегид	253±10
Янтарная кислота	293±8
Лимонная кислота	222±40

Исходя из полученных данных, можно сделать вывод о том, что янтарная кислота как сшивающий агент, наиболее эффективна и дает наибольшую плотность распределения.

В отличие от ГА, обладающего сильно выраженными биоцидными свойствами, янтарная и лимонные кислоты и их соли в качестве сшивающих агентов позволят в дальнейшем использовать модифицированные ТМ для различных биологических исследований и применений в биосенсорике.

Литература

1. Yaraki M. T. Metal Nanoparticles-Enhanced Biosensors: Synthesis, Design and Applications in Fluorescence Enhancement and Surface-enhanced Raman Scattering / M. T. Yaraki, Y. N. Tan // Chemistry – An Asian J. – 2020. – Vol. 15, No. 20. – P. 3180-3208.
2. Electric Discharge Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticle Solutions Using Various Modifiers for Immobilization on the Surface of Track-Etched Membranes / I. N. Fadeikina, E. V. Andreev, O. V. Kristavchuk [et al.] // Inorganic Materials. – 2023. – Vol. 59, No. 3. – P. 337-347.