МЕМБРАНЫ И МЕМБРАННЫЕ ТЕХНОЛОГИИ, 2024, том 14, № 3, с. 238–246

УДК 544.77.023.5+620.3

МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТНЫХ ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН ФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СИЛАНАМИ ДЛЯ ИММОБИЛИЗАЦИИ НАНОЧАСТИЦ СЕРЕБРА

© 2024 г. И. Н. Фадейкина[a,b], Е. В. Андреев[a], К. Н. Гринь[a], А. Н. Нечаев[a,b]

[a]*Объединенный институт ядерных исследований, 141980, г. Дубна Московской области, ул. Жолио-Кюри, д. 6*

[b]*Государственный университет "Дубна", 141980, г. Дубна Московской области, ул. Университетская, д. 19*

Поступила в редакцию 29.11.2023 г.
После доработки 25.01.2024 г.
Принята к публикации 12.02.2024 г.

Работа посвящена получению гибридных полиэтилентерефталатных трековых мембран с иммобилизованными наночастицами серебра, проявляющих эффект гигантского комбинационного рассеяния света. Была проведена модификация трековых мембран 3-аминопропилтриэтоксисиланом и 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом с использованием якорных групп на основе гидратированных форм алюминия и последующая иммобилизация наночастиц серебра. Полученные трековые мембраны были исследованы с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии, определены величины дзета-потенциала поверхности образцов мембран на каждой стадии модификации. Наличие наночастиц серебра на поверхности трековых мембран было подтверждено методами растровой электронной микроскопии, спектроскопии поглощения в ультрафиолетовой и видимой области, спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света с использованием тестового вещества 4-аминотиофенола. Предложенный подход позволит создать сенсоры на основе гибридных трековых мембран с возможностью селективного концентрирования пробы и дальнейшего детектирования широкого спектра веществ методом спектроскопии гигантского комбинационного рассеяния света.

Ключевые слова: гибридные трековые мембраны, функционализация поверхности, силанизация, АПТЭС, МПТЭС, наночастицы серебра, гигантское комбинационное рассеяние

DOI: 10.31857/S2218117224030063, **EDN:** MRRSJZ

ВВЕДЕНИЕ

Трековые мембраны (ТМ) представляют собой пористые тонкие пленки, полученные путем облучения материалов высокоэнергетичными частицами с последующим травлением. ТМ нашли применение в биотехнологии, электронике, химической промышленности [1–3]. Однако, без дополнительной модификации их применение ограничено свойствами полимерного материала, из которого изготовлены ТМ. Наиболее распространенными подходами к изменению свойств поверхности ТМ являются: обработка полимерами (поливинилпирролидон, полиэтиленимин [3], напыление тонких оксидных пленок (TiO_2, SiO_2) [4], осаждение наночастиц (Ag, Au, Cu, квантовых точек) [5–9]. Иммобилизация наночастиц (НЧ) металлов позволяет расширить область применения ТМ и использовать их как подложки для детектирования различных веществ в низких концентрациях при условии возникновения эффекта гигантского комбинационного рассеяния (ГКР) света. Но существует проблема эффективного закрепления многих модификаторов на ТМ с получением равномерного и устойчивого слоя.

Эффективным способом изменения поверхностных свойств ТМ является использование бифункциональных молекул, способных химически или электростатически связаться с полимером и с НЧ одновременно. В качестве таких молекул можно использовать силаны, которые обладают бифункциональной природой и низкой стоимостью [10]. Применение наиболее распространенных силанов, таких как 3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) и 3-меркаптопропилтриэтоксисилан (МПТЭС), основано на способности НЧ металлов связываться с амино- и тиогруппами.

Часто силанизацию проводят для оксидных поверхностей, таких как TiO_2, SiO_2, Al_2O_3 [10–11]. В случае модификации полимерных пленок, поверхностных гидроксильных групп, способных к

непосредственному взаимодействию с силанами, существенно меньше, что осложняет процессы взаимодействия и затрудняет образование ковалентных связей с поверхностью ТМ.

В работах [12–13] встречаются упоминания об использовании соединений титана и алюминия для создания функционального слоя при пришивке силанов на поверхность полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) ТМ. Покрытия получали напылением TiO_2 или Al_2O_3. Также в работе [13] показано взаимодействие одновалентных, двухвалентных и трехвалентных атомов металлов с подложкой из ПЭТФ, отмечено, что лучше всего на поверхности в качестве сшивающих агентов показали себя атомы трехвалентных металлов, в частности алюминия. Благодаря промежуточному слою, содержащему алюминий, закрепление силанов может происходить более эффективно, что позволит в дальнейшем провести иммобилизацию НЧ серебра (НЧ-Ag), которые не закрепляются на немодифицированной ПЭТФ ТМ [14]. Эти частицы имеют высокие значения плазмонной активности и коэффициента экстинкции [15–16] и активно применяются для получения эффекта ГКР света, благодаря которому можно проводить анализ веществ с низкой концентрацией [17].

Целью данной работы является модификация трековых мембран 3-аминопропилтриэтоксисиланом (АПТЭС) и 3-меркаптопропилтриэтоксисиланом (МПТЭС) с использованием якорных групп на основе алюминия и дальнейшая иммобилизация НЧ-Ag на модифицированную поверхность для получения эффекта ГКР света. Это позволит с одной стороны, подтвердить иммобилизацию НЧ-Ag, а с другой – использовать образцы в качестве подложек для обнаружения органических веществ в достаточно низких концентрациях.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Используемые реактивы

3-аминопропилтриэтоксисилан (АПТЭС) (99%, Sigma Aldrich); $AlCl_3 \cdot 6H_2O$, Вектон, 99.9%; K_2CO_3 (99%, Sigma Aldrich); 4-аминотиофенол (4-АТФ) (Sigma Aldrich, 97%); 3-меркаптопропилтриэтоксисилан (МПТЭС) (99,9 %, Sigma Aldrich); этанол (99,9%, Merc); HCl (37%, PanReac); KCl (>99.0%, Sigma Aldrich); деионизованная вода (ДИ) (Milli-Q, Millipore) – удельное сопротивление 18 МОм·см при 22°С.

Трековые мембраны и их модификация

Использовали ПЭТФ трековые мембраны. Толщина мембраны составляла 19 мкм, плотность пор $2.7 \cdot 10^8$ см$^{-2}$, диаметр пор по данным растровой электронной микроскопии (РЭМ) 0.42 мкм со среднеквадратичным разбросом 0.01 мкм. ТМ изготовлены в Лаборатории ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований. Технология изготовления описана в работе [18].

Модификация ТМ проводилась в несколько этапов. На первом этапе 1.5 М раствор $AlCl_3$, в который далее добавляли 1 М раствор K_2CO_3 до значения pH = 3.5 (pH-метр Mettler Toledo SG2-ELK). ТМ заранее промыли в течение 5 минут на шейкере в этаноле, а затем в деионизованной воде. Далее поместили в 10 мл подготовленного коллоидного раствора, содержащего гидратированные формы Al^{3+}, выдерживали в течение 90 мин на шейкере. После обработки в растворе, полученные образцы модифицированных коллоидным раствором трековых мембран (ТМ-Al) однократно промыли в ДИ воде и поместили в сушильный шкаф Binder ED23 при T = 120°С на 90 мин.

Для проведения дальнейшей модификации ТМ приготовили раствор АПТЭС с концентрацией 0.01 М, добавляли 1 М раствор HCl до значения pH = 7. Высушенные образцы ТМ-Al обработали в 10 мл приготовленного раствора АПТЭС на водяной бане при 60°С в течение 90 мин, после чего пленки ТМ-Al-АПТЭС промывали в ДИ воде в течение 5 мин на шейкере и сушили при 120°С в течение 90 мин в сушильном шкафу.

Другая часть подготовленных образцов ТМ-Al обрабатывалась 10 мл раствора МПТЭС с концентрацией 0.01 М также на водяной бане при 60°С в течение 90 мин. После этого пленки ТМ-Al-МПТЭС промывали в ДИ воде в течение 5 мин на шейкере и сушили при 120°С в течение 90 мин в сушильном шкафу.

В качестве образцов сравнения использовали ТМ, полученные аналогичным образом, но без этапа модификации коллоидным раствором, содержащим гидратированные формы Al^{3+}. Для этого отмытые в этаноле и ДИ воде ТМ обработали в 10 мл приготовленного раствора АПТЭС на водяной бане при 60°С в течение 90 мин, после чего пленки ТМ-АПТЭС промывали в ДИ воде в течение 5 мин на шейкере и сушили при 120°С в течение 90 мин в сушильном шкафу. Другая серия ТМ, также отмытых в этаноле и ДИ воде, обрабатывалась 10 мл раствора МПТЭС с концентрацией 0.01 М на водяной бане при 60°С в течение 90 мин. После этого пленки ТМ-МПТЭС промывали в ДИ воде в течение 5 мин на шейкере и сушили при 120 °С в течение 90 мин в сушильном шкафу.

Синтез коллоидных наночастиц серебра и их иммобилизация на модифицированных ТМ

Электрохимические НЧ-Ag получали методом импульсного электрического разряда между серебряными электродами, погруженными в дистиллированную воду. Принцип действия установки для

генерации разрядов в жидкой среде описан в [19], некоторые исследования получаемых наночастиц в иммобилизованном состоянии и в растворе описаны в предыдущих исследованиях [13, 19].

Коллоидные растворы НЧ-Ag объемом 20 мл, полученные электроискровым методом, фильтровали через ТМ при давлении 0.2 бар на ТМ-Al-АПТЭС и ТМ-Al-МПТЭС ТМ, помещая образец ТМ с площадью 12.56 см^2 в фильтрационную ячейку (Amicon stirred cell, Merck Millipor). Далее образцы сушили на воздухе.

Методы исследования

Для оценки знака заряда поверхности мембраны измеряли электрокинетический потенциал протекания. Образцы ТМ площадью 4.91 см^2 помещали в ячейку с хлорсеребряными электродами. Измеряли зависимость разности потенциалов ΔE от давления, при пропускании 0.01 М раствора KCl (pH = 6.78) через ТМ. Величину ΔE определяли цифровым вольтметром В7-78/1 с чувствительностью 1 мкВ. ζ -потенциал рассчитывали по формуле Смолуховского [21]:

$$\zeta = \frac{k \cdot \eta}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \cdot \frac{\Delta E}{\Delta P} \qquad (1)$$

где k – удельная электропроводность раствора KCl, Ом$^{-1}$·м$^{-1}$; η – вязкость раствора, Па·с; ε – диэлектрическая проницаемость среды; ε_0 – диэлектрическая постоянная, Ф/м; ΔE – потенциал течения, В; ΔP – перепад давления, Па.

Для характеризации распределения НЧ-Ag по размерам использовали метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) (Thermo Scientific Talos F200iS/TEM). В качестве несущей подложки брали медные сетки для ПЭМ с тонкой пленкой аморфного углерода (SPI supplies). Для осаждения наночастиц подложку погружали в суспензию НЧ-Ag и затем высушивали. При помощи программы JMicroVision 1.3.4 на основе микрофотографий были рассчитаны размеры НЧ и среднеквадратичный разброс по диаметрам.

Степень осаждения НЧ-Ag на модифицированных ТМ оценивали с помощью спектров поглощения коллоидного раствора НЧ серебра в ультрафиолетовой и видимой областях. Спектры получали с помощью двухлучевого спектрофотометра Evolution 600 (Thermo Scientific) при ширине щели 2 нм, шаге сканирования 1 нм и скорости сканирования 240 нм/мин, длина оптического пути составляла 1 см. Спектры получали до и после пропускания раствора НЧ-Ag через модифицированную ТМ.

Метод РЭМ использовали для изучения морфологии поверхности образцов ТМ с осажденными НЧ-Ag. Эксперимент осуществляли на микроскопе высокого разрешения HITACHI SU 8020 с холодным полевым катодом. Предварительно на образцы напыляли 5 нм сплав платины и палладия для повышения уровня электропроводности исследуемой поверхности.

Для подтверждения успешной модификации силанами и осаждения НЧ-Ag на поверхности ТМ использовали приставку для энергодисперионного анализа на микроскопе HITACHI S-3400N.

В качестве дополнительного подтверждения осаждения НЧ-Ag на ТМ и оценки возможности применения полученных подложек для детектирования аналита применяли спектроскопию комбинационного рассеяния света, которую проводили на спектрометре “Инспектр” МиксСплиттер. Длина волны возбуждающего лазера 532 нм (Nd:YAG (2w)), диаметр пятна от сфокусированного пучка 4 мкм. В качестве тестового вещества использовали раствор 4-аминотиофенол (4-АТФ) концентрации 10^{-7} М в этаноле. Для измерения наносили 2 мкл раствора 4-АТФ на модифицированную мембрану и давали полностью высохнуть. Измерения проводили в четырех точках образца, полученные данные усредняли. Спектры полученных образцов сравнивали со спектрами исходной ТМ ПЭТФ. Рассчитывали относительный коэффициент усиления сигнала комбинационного рассеяния полученных подложек, при сравнении с кремниевой подложкой с известным коэффициентом усиления (Производитель “Инспектр” МиксСплиттер).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для успешной модификации поверхности ТМ кремнийорганическими соединениями требуется создать дополнительные функциональные группы (якорные группы). В работах [22–28] рассмотрено взаимодействие растворов солей алюминия с пленками ПЭТФ, которые являются источником металла-комплексообразователя, образующего гидратированные катионы, способные взаимодействовать с локализированным отрицательным зарядом в структуре ПЭТФ. В водных растворах солей алюминия, металл образует гидратные формы типа $Al(OH)_2^{+}$, $Al(OH)^{2+}$, $Al_{13}O_4(OH)_{24}^{7+}$, $Al_2(OH)_4^{2+}$, $Al_4(OH)_8^{4+}$ и $Al_5(OH)_{10}^{5+}$ [23], что приводит к взаимодействию ионов алюминия с карбоксильными группами ПЭТФ и изменению дзета-потенциала поверхности.

В данной работе в качестве такого промежуточного соединения был выбран гидроксид алюминия, получаемый за счет гидролиза хлорида алюминия в присутствии карбоната калия. Общая схема модификации представлена на рис. 1, основные этапы модификации ТМ можно описать следующим образом: 1) – получение функционального слоя, содержащего алюминий (ТМ–Al);

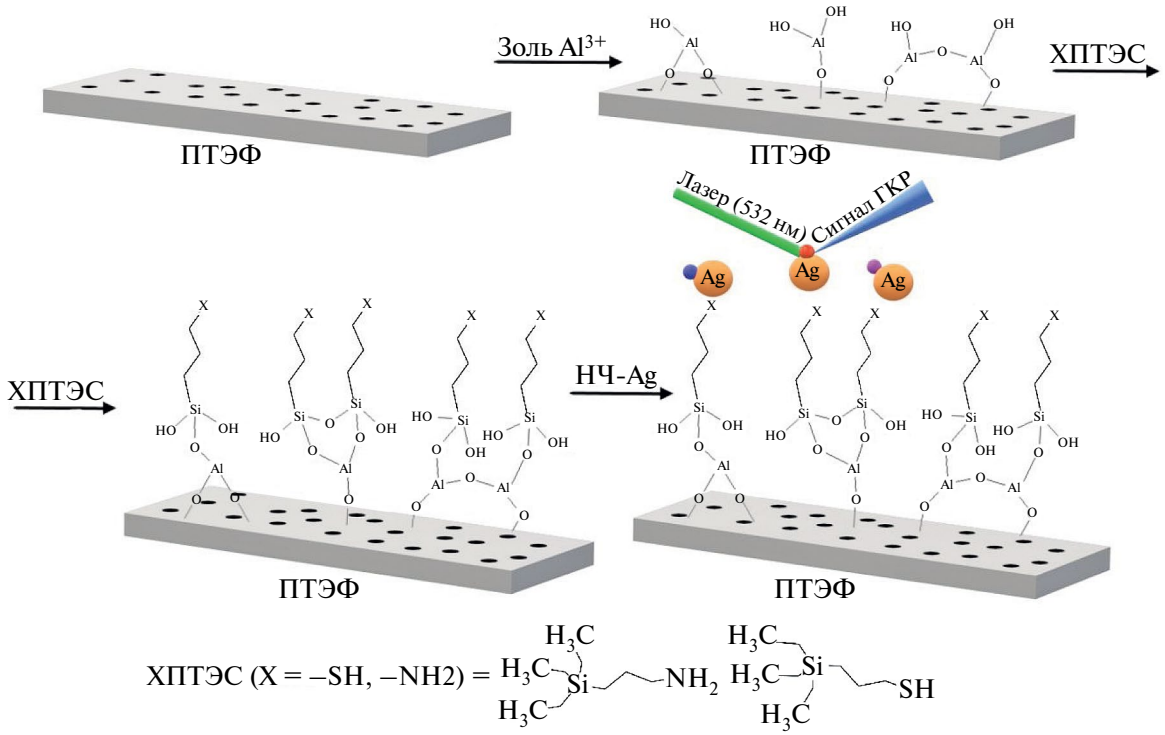

Рис. 1. Схема процесса модификации ТМ ХПТЭС (X = –SH, $–NH_2$), с последующей иммобилизацией НЧ-Ag на их поверхности.

Таблица 1. Величина дзета-потенциала ТМ на каждой стадии модификации (pH 6.78)

Образец	ТМ	ТМ-Al	ТМ-Al-АПТЭС	ТМ-Al-МПТЭС
ζ-потенциал, мВ	–36 ± 2	–6.3 ± 0.5	–3.0 ± 0.1	–16.4 ± 0.1

2) – силанизация поверхности АПТЭС (ТМ–Al–АПТЭС) и МПТЭС (ТМ–Al–МПТЭС); 3) – иммобилизация НЧ-Ag (ТМ–Al–ХПТЭС–НЧ Ag). Общая схема модификации ТМ представлена на рис. 1.

Предложенный подход модификации ТМ позволяет закрепить на поверхности силаны, которые благодаря наличию функциональных групп способствуют иммобилизации наночастиц серебра.

На каждом этапе модификации ТМ определяли величину дзета-потенциала и стандартное отклонение, значения представлены в табл. 1.

Из полученных данных можно сделать вывод, что исходные ТМ обладают высоким отрицательным значением дзета-потенциала ($\zeta = -36$ мВ), так как на поверхности ПЭТФ содержится большое количество карбоксильных и гидроксильных групп. В процессе модификации коллоидным раствором, содержащим гидратированные формы алюминия, значение дзета-потенциала увеличилось до –6.3 мВ, что можно объяснить появлением на поверхности гидроксида алюминия, который экранирует карбоксильные группы и тем самым меняет заряд поверхности. Нанесение на ТМ следующего слоя на основе функциональных силанов повлияло на величину дзета-потенциала по-разному, в зависимости от используемого соединения. В случае АПТЭС изменение не значительное, а при нанесении МПТЭС происходит уменьшение заряда. Данное отличие в заряде поверхности связано с различием их функциональных групп, так в состав АПТЭС входит аминогруппа, которая имеет основные свойства, способна протонироваться и придавать поверхности положительный заряд. В свою очередь, в состав МПТЭС входит тиогруппа, которая обладает кислотными свойствами и способна диссоциировать с образованием отрицательного заряда на поверхности.

С помощью метода ПЭМ получены микрофотографии НЧ-Ag (рис. 2), на основании которых были оценены размеры частиц. НЧ-Ag имеют отклонения от сферической формы, средний диаметр частиц 24 нм со значительным среднеквадратичным разбросом, составляющим 10 нм. Такая

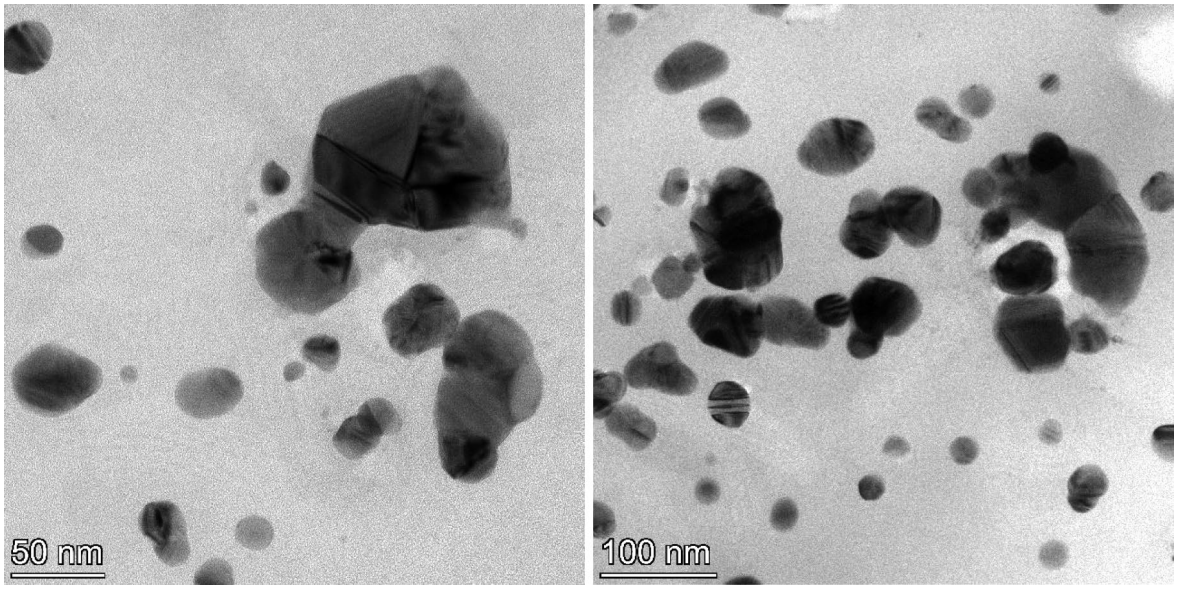

Рис. 2. Микрофотографии, полученные методом ПЭМ отдельных скоплений наночастиц коллоидного серебра НЧ-Ag.

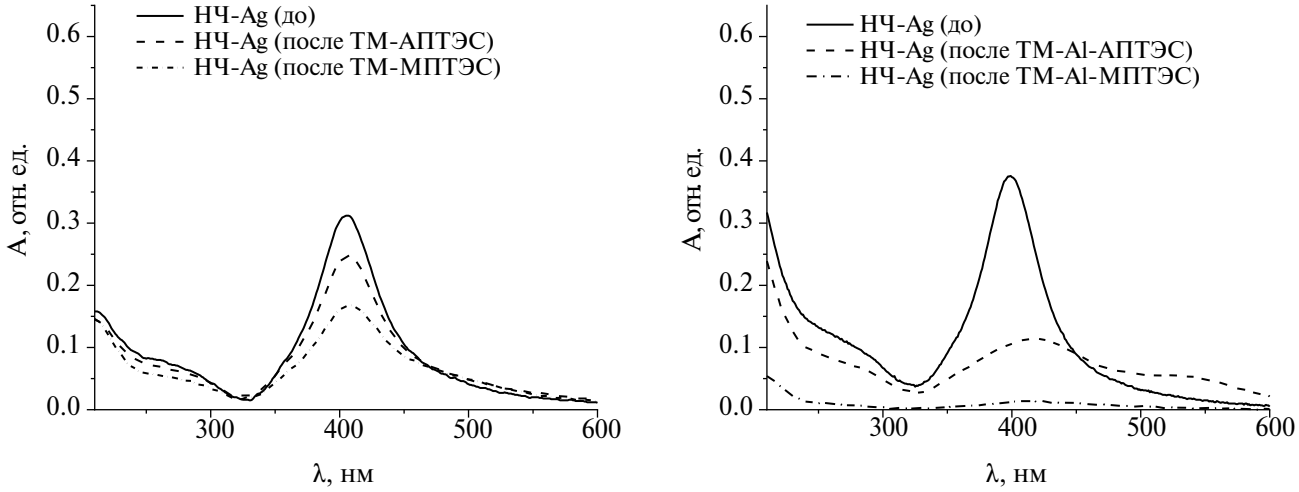

Рис. 3. Спектры поглощения растворов НЧ-Ag в УФ и видимой области до и после иммобилизации на ТМ, модифицированной АПТЭС и МПТЭС без использования якорных групп алюминия (слева) и с использованием якорных групп алюминия (справа).

полидисперсность НЧ-Ag связана с особенностями применяемой методики синтеза.

Применение фильтрации НЧ-Ag позволило осадить НЧ на ТМ в количестве, достаточном для дальнейших исследований. Контроль осаждения осуществляли путем анализа спектров поглощения в УФ и видимой области исходных и пропущенных через ТМ коллоидных растворов НЧ-Ag. Наличие в растворе НЧ-Ag можно определить по присутствию характерного пика плазмонного резонанса (ППР) в области 400 нм. Результаты анализа представлены на рис. 3.

На представленных спектрах можно наблюдать уменьшение интенсивности ППР НЧ-Ag после фильтрации через ТМ–Al–АПТЭС на 86,6%, а через ТМ–Al–МПТЭС на 98,6%, что свидетельствует об их существенной адсорбции на поверхности, чего не наблюдается на образцах ТМ–АПТЭС и ТМ–МПТЭС. На основании полученных результатов можно сделать вывод, что иммобилизация НЧ-Ag лучше проходит на МПТЭС, что может быть объяснено более селективным взаимодействием тиогрупп с серебром, по сравнению с аминогруппами.

После иммобилизации НЧ-Ag поверхность ТМ была изучена при помощи РЭМ, микрофотографии представлены на рис. 4.

На рис. 4 отсутствуют существенные отличия в морфологии поверхности между исходной ТМ (а) и ТМ–Al (б), что связано с небольшой толщиной

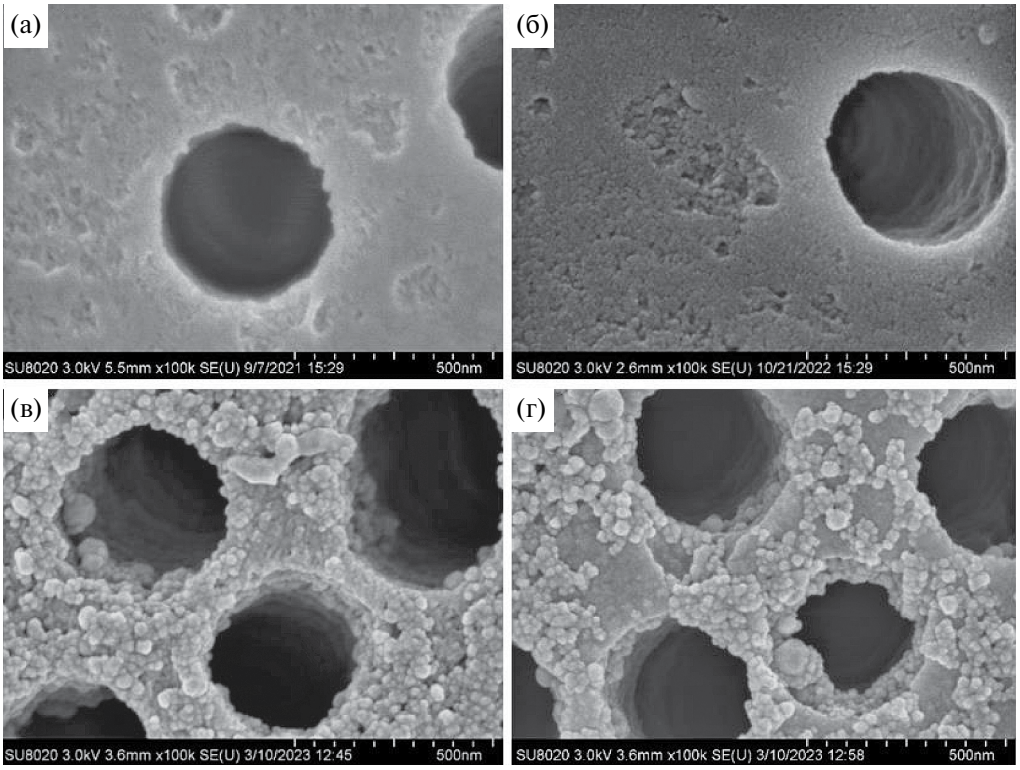

Рис. 4. Микрофотографии ТМ, полученные методом РЭМ: а) ТМ); б) ТМ–Al; в) ТМ–Al–АПТЭС–НЧ-Ag; г) ТМ–Al–МПТЭС–НЧ-Ag.

Таблица 2. Данные EDS ТМ с НЧ-Ag

Образец	Элемент	Атом. %
ТМ–АПТЭС–НЧ-Ag	**Si**	0.05 ± 0.02
	Ag	0.09 ± 0,02
ТМ–МПТЭС–НЧ-Ag	**Si**	0.04 ± 0.02
	Ag	0.08 ± 0.04
ТМ–Al–АПТЭС–НЧ-Ag	**Si**	0.14 ± 0.02
	Ag	0.54 ± 0.03
ТМ–Al–МПТЭС–НЧ-Ag	**Si**	0.14 ± 0.02
	Ag	0.65 ± 0.07

слоя гидроксида алюминия. На микрофотографиях (в) и (г) наблюдали характерные плотно сформированные агломераты НЧ-Ag, неравномерно распределенные по поверхности, имеющие наибольшие скопления вблизи пор.

При осаждении НЧ-Ag на поверхности ТМ, модифицированных АПТЭС, происходит их коагуляция, частицы расположены неравномерно, образуя скопления и крупные коагуляты. При использовании модификатора МПТЭС на поверхности ТМ, также, как и в предыдущем случае, происходила коагуляция НЧ-Ag.

Полученные образцы были исследованы методом энергодисперсионной спектроскопии (EDS) для подтверждения наличия на ТМ кремния, свидетельствующего о закреплении на поверхности модификаторов, и серебра, наличие которого указывает об успешной иммобилизации НЧ. Анализ проводили на серии из трех образцов, на каждом образце в трех точках. Среднее содержание ключевых элементов с указанием стандартного отклонения представлены в табл. 2.

На всех рассмотренных образцах обнаруживаются целевые элементы – кремний, входивший в состав модификаторов, и серебро, иммобилизованное на поверхности в виде наночастиц. При сравнении образцов, содержащих якорные группы алюминия и без них, заметна существенная разница в количестве обнаруженных атомов кремния и серебра. Таким образом, использование этапа обработки ТМ коллоидным раствором, содержащим гидратированный алюминий, способствует закреплению АПТЭС и МПТЭС и улучшает иммобилизацию НЧ-Ag. Для образцов с АПТЭС и МПТЭС содержание элементов, представленное в виде атомных процентов, сопоставимое.

Еще одним подтверждением иммобилизации НЧ-Ag на поверхности ТМ является обнаружение эффекта ГКР света. На образцах ТМ–АПТЭС–НЧ-Ag и ТМ–МПТЭС–НЧ-Ag не содержащих

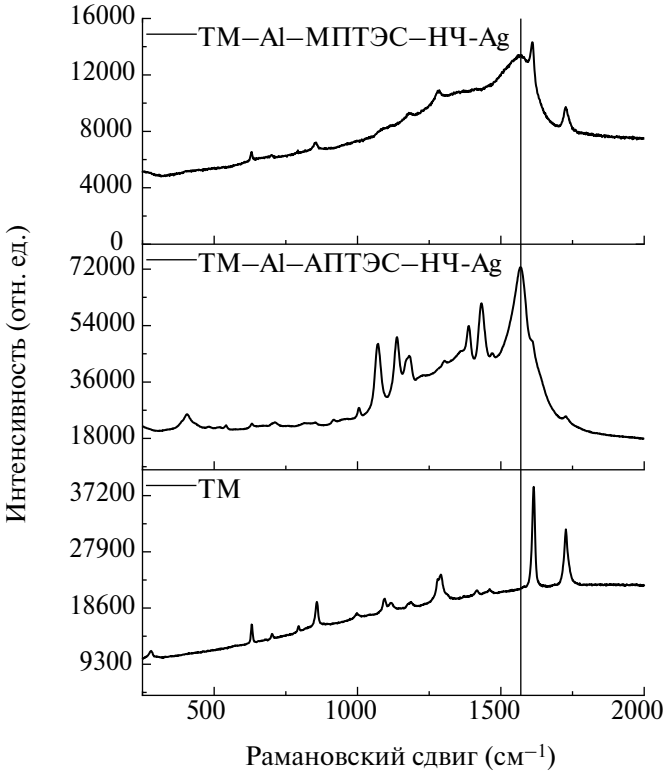

Рис. 5. Спектры КР исходной ТМ, ТМ–Al–АПТЭС–НЧ-Ag, ТМ–Al–МПТЭС–НЧ-Ag с тестовым веществом 4-АТФ (10^{-7} М).

алюминий, обнаружить эффект ГКР света не удалось.

На рис. 5 представлены спектры КР тестового вещества 4-АТФ (10^{-7} М) на поверхности ТМ–Al–АПТЭС–НЧ-Ag и ТМ–Al–МПТЭС–НЧ-Ag.

На представленных спектрах можно наблюдать гашение полос ТМ и появление характеристических полос 4-АТФ. Наличие НЧ-Ag, проявляющих эффект ГКР света, позволяет усилить сигнал КР тестового вещества и определить его наличие даже в очень низких концентрациях. Для полученных образцов определены относительные коэффициенты усиления (КУ) комбинационного рассеяния. Для ТМ–Al–АПТЭС–НЧ-Ag КУ равен 5.34×10^6, для ТМ–Al–МПТЭС–НЧ-Ag КУ составил 1.51×10^6.

Наибольшая плотность заполнения НЧ-Ag, что видно по микрофотографиям и спектрам поглощения, а также наибольший коэффициент усиления наблюдается для образца, модифицированного АПТЭС с иммобилизованными НЧ-Ag.

Следует отметить, что количества НЧ-Ag, иммобилизованного на поверхности ТМ, достаточно для обнаружения эффекта ГКР света при концентрации тестового вещества 10^{-7} М.

Данная методика модификации позволяет получить функциональные ТМ, которые можно применять для детектирования аналитов, сорбированных из водных и воздушных сред. В работе для демонстрации возможностей подготовленной подложки использовали тестовое вещество 4-АТФ, однако возможности функциональной ТМ намного больше: детектирование белков, вирусов, фрагментов ДНК.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведена модификация ПЭТФ ТМ АПТЭС и МПТЭС с использованием коллоидного раствора, содержащего гидратированные формы алюминия. На модифицированные ТМ были иммобилизованы НЧ-Ag, полученные электроискровым методом. На каждом этапе модификации проводилось определение величины ζ-потенциала. Заметна общая тенденция к снижению отрицательного заряда поверхности ТМ после введения якорных групп на основе алюминия и посадки АПТЭС и МПТЭС. С помощью методов РЭМ и спектроскопии поглощения в УФ и видимой области было показано, что иммобилизация НЧ-Ag происходит на модифицированной как АПТЭС, так и МПТЭС поверхности ТМ, однако, на ТМ-Al-МПТЭС сорбировалось на 12% больше. Методом EDS для образцов с иммобилизованными НЧ-Ag подтверждено наличие на ТМ атомов кремния и серебра, что может свидетельствовать об успешной модификации функциональными силанами и осаждении НЧ. Для

всех образцов обнаружен эффект ГКР света при использовании 4-АТФ с концентрацией до 10^{-7} М. Таким образом, предложенная методика модификации трековых мембран с помощью коллоидного раствора, содержащего гидратированные формы алюминия, функциональных силанов (АПТЭС и МПТЭС) и иммобилизации НЧ-Ag позволяет создавать подложки, с возможностью селективного концентрирования пробы и дальнейшего детектирования методом спектроскопии ГКР света.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена за счет средств Объединенного института ядерных исследований в рамках проекта “Радиационное материаловедение, нанотехнологические и биомедицинские исследования с пучками тяжелых ионов” (шифр 07-5-1131-2017).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Апель П.Ю., Бобрешова О.В, Волков А.В., Волков В.В., Никоненко В.В., Стенина И.А., Филиппов А.Н., Ямпольский Ю.П., Ярославцев А.Б.* Перспективы развития мембранной науки // Мембраны и мембранные технологии. 2019. Т. 9. С. 59–80. (англоязычная версия Apel P.Yu. at all. Prospects of membrane science development // Membranes and Membrane Technologies. 2019. Т. 1. № 2. С. 45–63.)
2. *Fiodorov V.A., Vasiliev A.B., Bedin S.A., Berezkin V.V., Nazmov V.P., Goldenberg B.G.* Optical properties of regular track-etched poly(ethylene terephthalate) membranes // Membranes and Membrane Technologies. 2019. Т. 1. № 1. С. 27–30.
3. *Ma T., Janot J.-M., Balme S.* Track-Etched Nanopore/Membrane: From Fundamental to Applications. Small Methods. 2020. 4 (9). pp.2000366.
4. *Rossouw A., Kristavchuk O., Olejniczak A. et al.* Modification of polyethylene terephthalate track etched membranes by planar magnetron sputtered Ti/TiO2 thin films // Thin Solid Films. Vol. 725. 2021, p. 138641
5. *Wigginton K. R.* Gold-coated polycarbonate membrane filter for pathogen concentration and SERS-based detection // Analyst. 2010. V. 135. P. 1320–1326.
6. *Taurozzi J. S. Tarabara V. V.* Silver nanoparticle arrays on track etch membrane support as flow-through optical sensors for water quality control // Environ. Eng. Sci. 2007. V. 24. № 1. – P. 122–137.
7. *Фурлетов А. А. и др.* Новый нанокомпозитный материал на основе пенополиуретана и треугольных нанопластинок серебра в качестве твердофазного аналитического реагента для определения ртути (II) // Российские нанотехнологии. 2019. Т. 14. С. 3–9.
8. *Morones-Ramírez J. R.* Bioinspired synthesis of optically and thermally responsive nanoporous membranes // NPG Asia Materials. 2013. Т. 5. №. 6. С. e52-e52.
9. *Orlova A. O. et al.* Formation of structures based on semiconductor quantum dots and organic molecules in track pore membranes // Journal of Applied Physics. 2013. Т. 113. №. 21: 214305-(1-6).
10. *Sypabekova M. et al.* 3-Aminopropyltriethoxysilane (APTES) Deposition Methods on Oxide Surfaces in Solution and Vapor Phases for Biosensing Applications // Biosensors. 2022. V. 13. №. 1. P. 36.
11. *Majoul N., Aouida S., Bessaïs B.* Progress of porous silicon APTES-functionalization by FTIR investigations // Applied Surface Science. 2015. V. 331. P. 388–391.
12. *Ahmed J., Mushtaq S.* Effects of silane-modified Al_2O_3 and its hybrid filler on thermal stability and mechanical properties of ethylene–vinyl acetate copolymer/polyamide composites // Iranian Polymer Journal. 2022. V. 31. №. 12. P. 1571–1581.
13. *Березкин В. В., Нечаев А. Н., Митрофанова Н. В.* Влияние адсорбции поливалентных металлов на электроповерхностные и ион-селективные свойства трековых нанофильтров // Коллоидный журнал. 2003. Т. 65, № 3. С. 311-315. (англоязычная версия: Berezkin V.V., Nechaev A.N., Mitrofanova N.V. Electrosurface and ion-selective properties of track-etched nanofilters: the effect of polyvalent metal adsorption//Colloid Journal. 2003. Т. 65. № 3. С. 279–283)
14. *Криставчук О. В., Никифоров И. В., Кукушкин В. И., Нечаев А. Н., Апель П. Ю.* Иммобилизация наночастиц серебра, полученных электроискровым методом, на поверхности трековых мембран // Коллоидный журнал. 2017. Т. 79. № 5. С.596-605. doi: 10.7868/s0023291217050093 (англоязычная версия: Kristavchuk O.V., Nikiforov I.V., Nechaev A.N., Apel P.Y., Kukushkin V.I. Immobilization of silver nanoparticles obtained by electric discharge method on a track membrane surface // Colloid J. 2017. V. 79. № 5. P. 637–646).
15. *Криставчук О.В., Сохацкий А.С., Козловский В.И. и др.* Структурные характеристики и ионный состав коллоидного раствора наночастиц серебра, полученного методом электроискрового разряда в воде // Коллоидный журнал. 2021. Т 83. №4. С. 423–435. (англоязычная версия: Kristavchuk O.V. at all. Structural characteristics and ionic composition of a colloidal solution of silver nanoparticles obtained by electrical-spark discharge in water // Colloid Journal. 2021. Т. 83. № 4. С. 448-460)
16. *Zheng F. et al.* Plasmonic Au–Ag janus nanoparticle engineered ratiometric surface-enhanced raman

scattering aptasensor for Ochratoxin A detection // Analytical chemistry. – 2019. V. 91. №. 18. P. 11812-11820.

17. *17.Wang Y. Q. et al* Size-dependent SERS detection of R6G by silver nanoparticles immersion-plated on silicon nanoporous pillar array // Applied surface science. 2012. V. 258. №. 15. P. 5881–5885.
18. *18. Apel P.Y., Track-Etching* // Encycl. Membr. Sci. Technol, John Wiley & Sons. Inc. Hoboken. NJ. USA. 2013. pp. 1–25.
19. *Фадейкина И.Н., Андреев Е.В., Криставчук О.В. и др*. Электроискровой синтез коллоидного раствора наночастиц серебра с использованием различных модификаторов для иммобилизации на поверхности трековых мембран // Неорганические материалы. 2023. Т. 59. № 3. С. 349–360. (англоязычная версия: *Fadeikina I. N., Andreev E. V., Kristavchuk O. V. et al.* Electric Discharge Synthesis of Colloidal Silver Nanoparticle Solutions Using Various Modifiers for Immobilization on the Surface of Track-Etched Membranes // Inorganic Materials. 2023. Vol. 59. No. 3. pp.1–11).
20. *20. Lee P. C. Meisel D.* Adsorption and surface-enhanced Raman of dyes on silver and gold sols // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 17. P. 3391–3395.
21. *Саббатовский К. Г., Виленский А. И., В. Д. Соболев и др.* Электроповерхностные и структурные свойства трековых мембран на основе полиэтилентерефталата // Коллоидный журнал. 2012. Т. 74. № 3. С. 353–358. (англоязычная версия: K.G. at all. Electrosurface and structural properties of poly(ethylene terephthalate) track membranes // Colloid Journal. 2012. Т. 74. № 3. С. 328–333).
22. *Elkins K. M., Nelson D. J.* Spectroscopic approaches to the study of the interaction of aluminum with humic substances // Coordination Chemistry Reviews. 2002. V. 228. №. 2. P. 205–225.
23. *Song J. et al.* Preferential binding properties of carboxyl and hydroxyl groups with aluminium salts for humic acid removal // Chemosphere. 2019. V. 234. P. 478–487.
24. *Sandrin L., Sacher E.* X-ray photoelectron spectroscopy studies of the evaporated aluminum/corona-treated polyethylene terephthalate interface // Applied surface science. 1998. V. 135. №. 1–4. P. 339–349.
25. *Zhang Y. et al.* Enhanced removal of polyethylene terephthalate microplastics through polyaluminum chloride coagulation with three typical coagulant aids // Science of the Total Environment. 2021. V. 800. P. 149589.
26. *Lei J. et al.* A new interfacial polymerization method for forming metal/conductive polymer Schottky barriers // Synthetic metals. 1992. V. 47. №. 3. P. 351–359.
27. *Bou M. et al.* Chemistry of the interface between aluminium and polyethyleneterephthalate by XPS // Applied surface science. 1991. V. 47. №. 2. P. 149–161
28. *Akhter S., Zhou X. L., White J. M.* XPS study of polymer/organometallic interaction: Trimethyl aluminum on polyvinyl alcohol polymer // Applied surface science. 1989. V. 37. №.2. P. 201–216.

Modification of Track-Etched Polyethylene Terephthalate Membranes with Functionalized Silanes for Immobilizing Silver Nanoparticles

I. N. Fadeikina[1,2], E. V. Andreev[1], K. N. Grin[2], A. N. Nechaev[1,2]

[1]Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, Moscow oblast, 141980 Russia

[2]Dubna State University, Dubna, Moscow oblast, 141982 Russia

The present study is dedicated to obtain hybrid polyethylene terephthalate track membranes. For this purpose, the modification of track-etched membranes was performed with 3-aminopropyltriethoxysilane and 3-mercaptopropyltriethoxysilane using additional cross-linking groups based on hydrated forms of aluminum salts and silver nanoparticles were immobilised. The resulting track membranes were studied using energy-dispersive X-ray spectroscopy. Zeta-potential of samples' surface on each modification step was determined. The presence of silver nanoparticles on track membranes surface was confirmed by scanning and transmission electron microscopy, UV-Vis spectroscopy, and surface-enhanced Raman scattering using 4-aminothiophenol. The proposed approach allows to create surfaces to concentrate selectively compounds with further detection by surface-enhanced Raman scattering.

Keywords: hybrid track-etched membranes, surface-enhanced Raman scattering (SERS), functional silanes, silver nanoparticles