

На правах рукописи



ВИНОГРАДОВ ИЛЬЯ ИГОРЕВИЧ

**ПОЛУЧЕНИЕ И ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИЯ ГИБРИДНЫХ МЕМБРАН НА ОСНОВЕ  
ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН И НАНОВОЛОКОННОГО СЛОЯ ИЗ ХИТОЗАНА,  
ПОЛУЧЕННОГО ПО ТЕХНОЛОГИИ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ**

Специальность: 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Москва – 2023

Работа выполнена на кафедре химии, новых технологий и материалов в Федеральном государственном бюджетном образовательном учреждении высшего образования «Университет «Дубна».

Научный руководитель: **Нечаев Александр Николаевич**  
кандидат химических наук, доцент кафедры химии, новых технологий и материалов государственного университета «Дубна», заместитель начальника Центра прикладной физики по научной работе Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флёрва Объединённого института ядерных исследований

Официальные оппоненты: **Пенькова Анастасия Владимировна**  
доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии аналитической химии Института химии Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный университет»

**Кильдеева Наталия Рустемовна**  
доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии полимерных материалов и нанокompозитов Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Российский государственный университет им. А.Н. Косыгина»

Ведущая организация: **Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования "Российский химико-технологический университет имени Д.И. Менделеева"**

Защита диссертации состоится «27» июня 2023 г. в 12.00 на заседании диссертационного совета 02.6.013.95 при Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Институте общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук (ИОНХ РАН) по адресу: 119991, Москва, Ленинский проспект, 31.

С диссертацией можно ознакомиться у Ученого секретаря ИОНХ РАН (Ленинский просп., 31) и на сайте ИОНХ РАН: <http://www.igic.ras.ru/>.

Автореферат разослан «26» мая 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук

2

А.В. Полковниченко

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность работы

В последние десятилетия достигнут значительный прогресс в реализации и изучении новых органических и неорганических искусственно полученных мембран с контролируемой структурой. Развитие методов контроля архитектуры искусственных мембран на наноразмерном уровне позволяет существенно расширить области практического применения мембранных процессов. Наиболее перспективными среди мембран с контролируемой архитектурой (структурой) являются трековые мембраны (ТМ). Коммерческие трековые мембраны на основе полиэфирных плёнок представляют собой наукоёмкий продукт межотраслевого применения. Они используются при получении вакцин, сывороток, очистки воды и газовых сред от микрочастиц, в системах анализа (контроля) окружающей среды, медицине, инфузионных и трансфузионных фильтрах, микро- и нанофлюидных устройствах анализа биологических субстанций, биореакторах, в качестве кожных протезов и т. д.

Использование трековых мембран в перспективных и наиболее интенсивно развивающихся областях биотехнологии, медицины и очистки воды сдерживается рядом факторов, таких как невысокая производительность мембран с диаметром пор ниже 0.4 мкм, блокировка пор и высокие адсорбционные потери биологически активных веществ, что зачастую приводит к замещению их другими типами мембран. Таким образом, основная задача исследований заключается в улучшении эксплуатационных параметров, функционализации ТМ из полиэфиров для расширения области их применения. Основным подходом к решению этой задачи является использование методов химического и физического модифицирования поверхности готовой полимерной мембраны. Методы, которые используются для модифицирования ТМ, могут быть разделены на две группы. К первой группе относятся методы, направленные на изменение порового пространства мембран. Это могут быть методы адсорбции и комплексообразования, включая технологию «Layer by layer». Методы второй группы – это группа методов вакуумного напыления, направленная на создание на поверхности мембраны тонкого слоя с заданными свойствами. Анализ литературных данных показал, что электроформование, как метод получения нановолоконных материалов, и его возможности для модифицирования ТМ из полиэфиров не исследованы, а создание гибридных трековых мембран, сочетающих в себе функции и эксплуатационные свойства двух различных типов мембран/фильтров с различными функциональными свойствами, является актуальным для получения новых типов мембран. Сочетание ТМ и нановолоконного слоя, полученного методом электроформования, представляется эффективным способом получения новых гибридных материалов, который

расширит область применения трековых мембран из полиэфиров и позволит эффективно диверсифицировать (использовать) имеющиеся в РФ ускорители тяжёлых ионов. Это является актуальной задачей в фундаментальном, практическом и экономическом аспектах.

Представленная диссертационная работа является частью исследований, проводимых в Лаборатории ядерных реакций им. Г. Н. Флёрва в рамках Проблемно-тематического плана Объединённого института ядерных исследований (ОИЯИ) по теме «Радиационно-физические, радиохимические и нанотехнологические исследования на пучках ускоренных тяжёлых ионов».

### **Цель и задачи работы**

Цель работы заключалась:

– в разработке способов модифицирования трековых мембран методом электроформования на примере разработки/создания мембранно-сорбционного материала; в создании прототипа гибридной мембраны на основе полиэтилентерефталатной микрофильтрационной трековой мембраны с нановолоконным слоем из хитозана, полученного по технологии электроформования; в определении перспективных областей применения получаемых гибридных мембран.

Для достижения поставленной цели, отвечающей формуле «состав-структура-свойства», решались следующие задачи:

- оптимизация параметров формовочного раствора и процесса электроформования нановолоконного слоя из хитозана на поверхности трековой мембраны;
- создание металлизированной трековой мембраны, обеспечивающей адгезию нановолоконного слоя из хитозана к поверхности;
- разработка способов сшивки нановолокон из хитозана (термическим, химическим методом) и оценка устойчивости структуры в водных средах;
- исследование влияния нановолоконного слоя из хитозана на физико-химические (структурные, кристалличность, заряд поверхности) и эксплуатационные свойства (производительность, прочностные характеристики) гибридной мембраны.

В рамках определения перспективных направлений применения полученных гибридных ТМ:

- создание методики функционализации гибридных мембран ферроцианидным комплексом, направленной на увеличение её сорбционной емкости по отношению к ионам цезия.
- функционализация нановолоконного слоя из хитозана коллагеном первого типа на поверхности гибридной мембраны для оценки поверхностной биосовместимости гибридной мембраны по отношению к модельным фибробластам человека.

– разработка способа получения стерилизующих мембран на основе гибридных мембран, отвечающих требованиям стерильного фильтрата при воздействии различных уровней заражения бактериями и гидравлических нагрузках.

#### **Научная новизна работы**

1. Разработана гибридная мембрана на основе металлизированной титаном трековой мембраны с нановолоконным слоем из хитозана, полученного по технологии электроформования. Методом растровой электронной микроскопии установлена зависимость влияния диаметра пор трековой мембраны на диаметр получаемых нановолокон из хитозана.

2. Установлено, что заряд поверхности и изоэлектрическую точку трековой мембраны можно изменять за счет различных рецептур нановолокон и различных типов сшивки нановолоконного слоя.

3. Установлено, что: термическая сшивка приводит к уменьшению диаметра волокна относительно свежесформованных нановолокон из хитозана за счет испарения остатков растворителя; сшивка глутаровым альдегидом увеличивает диаметр волокна относительно свежесформованных нановолокон из хитозана за счет диффузии в волокно сшивающего агента.

4. Определена структура тонкой пленки титана на поверхности трековой мембраны, полученной методом магнетронного распыления.

5. Создан мембранно-сорбционный материал, обладающий микрофильтрационными свойствами очистки воды от продуктов радиационного распада, находящихся в ионной форме и адсорбированных на неорганических частицах, коллоидах и биообъектах.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Метод получения гибридной мембраны на основе металлизированной титаном трековой мембраны и нановолоконного слоя из хитозана, устойчивого в водных средах с инновационными физико-химическими и эксплуатационными свойствами.

2. Рулонный способ получения металлизированной трековой мембраны – коллектора с использованием метода магнетронного напыления титана.

3. Метод функционализации трековой мембраны ферроцианидным комплексом за счет нановолоконного слоя из хитозана для одновременной селективной сорбции цезия в ионной форме и на коллоидах. Экспериментальное подтверждение получения ферроцианидных комплексов на нановолокнах из хитозана с подтверждением их кристаллографической структуры.

4. Способ получения биосовместимых гибридных трековых мембран для создания раневого покрытия нового поколения. Экспериментальное подтверждение интенсивности

биодеструкции, гемосовместимости, цитотоксичности и пролиферативной активности клеточной популяции на гибридных мембранах с нановолоконным слоем из хитозана, функционализированным коллагеном первого типа.

### **Теоретическая значимость работы**

Результаты диссертационной работы расширили научные знания в области мембранных технологий и коллоидной химии, для получения новых типов функциональных трековых мембран.

### **Практическая значимость работы**

Результаты диссертационной работы являются основой для разработки и оптимизации существующих технологий по созданию гибридных мембранных материалов на основе полиэтилентерефталатных (ПЭТФ) трековых мембран с нановолокнами из полимеров, включая биodeградируемые. В свою очередь, гибридные мембраны могут стать основой для получения: новых мембранно-сорбционных материалов в низконапорных устройствах индивидуальной очистки воды от продуктов радиационного распада; гибридных раневых покрытий с дальнейшим применением в комбустиологии и регенеративной медицине; стерилизующих мембран с возможностью полного удаления бактерий, дрожжей и плесневых организмов из обрабатываемой жидкости.

Способ получения гибридных мембран включает в себя масштабируемые процессы, а именно: производство трековых мембран и модифицирование их поверхности нановолоконным слоем из хитозана. Практическая реализация результатов диссертационной работы может быть осуществлена в рамках рулонной технологии изготовления трековых мембран.

### **Методология и методы исследования**

Методологическими основами работы являются экспериментальные исследования в области мембранной технологии и коллоидной химии. Для исследования структурных, эксплуатационных и физико-химических свойств трековой мембраны до и после модифицирования применяли: растровую электронную микроскопию (РЭМ), просвечивающую электронную микроскопию (ПЭМ), атомно-силовую микроскопию (АСМ), ИК спектроскопию с преобразованием Фурье, рентгеновскую фотоэлектронную спектроскопию (РФЭС), малоугловое рентгеновское рассеяние (МУРР), рентгеноструктурный анализ (РСА), атомно-эмиссионную спектроскопию (ИСП - АЭС), электрокинетические методы анализа, газожидкостную порометрию, определение краевого угла смачивания и разрывные методы.

### **Личный вклад соискателя**

Диссертантом созданы способы и методики модифицирования трековых мембран, проведена экспериментальная работа по получению и исследованию нановолоконного слоя из хитозана, созданы гибридные мембраны, функционализирован нановолоконный слой из хитозана с последующим исследованием образцов, обработаны и обобщены полученные результаты и литературные данные, сформулированы положения и выводы, выносимые на защиту.

### **Степень достоверности**

Достоверность полученных результатов обеспечена использованием комплекса современных инструментальных методов физико-химического анализа, высокой воспроизводимостью и статистической оценкой погрешности экспериментальных данных соответствием теоретических и экспериментальных данных.

### **Апробация работы**

Основные результаты исследований были представлены на: Всероссийской научно-практической конференции *«Природа. Общество. Человек»* секция естественные и инженерные науки, подсекция *«Химия и новые материалы»* (Дубна, 2020); Всероссийской конференции с международным участием *«Физическая и аналитическая химия природных и техногенных систем»* на базе Государственного университета «Дубна» (Дубна, 2021); XXVII международной научной конференции *«НАУКА РОССИИ: ЦЕЛИ И ЗАДАЧИ»* (Екатеринбург, 2021); Международном конгрессе: *«Биотехнология: состояние и перспективы развития»* (Москва, 2021); «Всероссийские конкурсы научно-исследовательских работ среди граждан Российской Федерации в интересах Вооруженных Сил Российской Федерации» (Москва, 2021); МЕМБРАНЫ-2022 XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием) (Тула, 2022); X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022».

### **Публикации**

По теме диссертации опубликовано 12 работ, из них 8 статей в журналах, включенных в перечень рецензируемых научных изданий (РИНЦ, Scopus, Web of Science), 4 тезиса в сборниках докладов научных конференций.

### **Объем и структура работы**

Диссертация содержит 142 страницы машинописного текста, 55 рисунков и 11 таблиц. Работа состоит из введения, шести глав, заключения и списка цитируемой литературы. Список литературы содержит 264 ссылки. Публикации с участием автора отмечены литерой А.

Диссертационная работа соответствует паспорту научной специальности 2.6.13. Процессы и аппараты химических технологий, в пунктах: 1. Фундаментальные исследования явлений переноса энергии, массы и импульса в химико-технологических процессах и аппаратах. Разработка физико-химических основ химико-технологических процессов. 9. Методы и способы интенсификации химико-технологических процессов, в том числе, с помощью физико-химических воздействий на перерабатываемые материалы.

## СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

**Во введении** обоснована актуальность темы диссертационной работы, сформулирована цель и поставлены задачи исследования, показана научная новизна и практическая значимость полученных результатов.

**Первая глава** содержит аналитический обзор публикаций о трековых мембранах, способах их изготовления и методах модифицирования. Рассмотрены основы электроформования нановолоконных фильтров, возможность использования различных полимерных материалов и добавок в формовочный раствор, а также варьирование процесса электроформования для получения нановолокон широкого спектра применения. Также рассмотрены основные возможности модифицирования нановолокон, полученных методом электроформования, среди которых можно выделить две основные группы: модифицирование формовочного раствора с последующим электроформованием нановолокон и модифицирование нановолокон функциональными группами после их получения. В представленном аналитическом обзоре публикаций детально рассмотрен хитозан и нановолокна из хитозана, а также способы модифицирования нановолокон функциональными группами. В выводах к главе обоснован выбор исследуемых объектов, сформулированы подходы к созданию гибридных мембран на основе ТМ и нановолоконного слоя из хитозана и поставлены задачи для их решения, включая методы модифицирования поверхности трековых мембран титаном.

**Во второй главе** описаны используемые реагенты и материалы, экспериментальные методики и методы исследований структурных, селективных, поверхностных, мембранных и физико-химических свойств исходных и модифицированных мембран.

В работе были использованы трековые мембраны из полиэтилентерефталата (ПЭТФ) торговой марки Hostaphan RNK производства фирмы "Mitsubishi polyester film" (Германия). Номинальная толщина пленки составляла 23 мкм, плотность материала 1.38 г/см<sup>3</sup>, флюенс  $(2.7 \pm 0.3) \cdot 10^8$ , диаметр пор 0.3 мкм. Для облучения использовали ионы  $Kr^{+8}$  с энергией 240-250 МэВ, угол облучения составлял  $90 \pm 30^\circ$ .

Напыление слоя титана на ПЭТФ ТМ осуществлялось на протяжном магнетронном распылителе УМН-180 с планарным катодом (ООО “Ивтехномаш”). Промышленная установка УМН-180 с объёмом вакуумированной камеры 15 м<sup>3</sup>, оснащённой двумя блоками магнетронного распылителя длиной 2088 мм, которые позволяют наносить покрытия одинаковой толщины с точностью  $\pm 10\%$  на ткани шириной до 180 см. Протяжка материала через зону плазменной обработки и нанесения покрытий производилась со скоростью 20 м/мин, рабочим давлением аргона  $3 \times 10^3$  мм рт. ст. и током магнетрона 20 А. Предварительно поверхность ПЭТФ ТМ подвергалась плазмохимической обработке, после которой на поверхность ТМ распыляли тонкую плёнку титана (Ti). Для обеспечения полного покрытия поверхности ТМ, было решено распылить 80 нм ( $\pm 10\%$ ) Ti.

Нановолоконный слой из хитозана получали методом электроформования на установке Nanon – 01A (MECC Co. LDT Япония). В качестве электрода был выбран барабанный коллектор Ф90ХШ200 (размер 29.7\*21 см).

**В третьей главе** найдены и оптимизированы режимы электроформования для получения стабильного нановолоконного слоя из хитозана, рецептура раствора хитозан/ПЭО с высоким содержанием уксусной кислоты, массовое соотношение компонентов хитозана и ПЭО в формовочном растворе для электроформования нановолоконного слоя из хитозана. Определены основные режимы, недостатки и проблемы лабораторной установки при электроформовании нановолоконного слоя из хитозана и ПЭО.

Раствор для электроформования был приготовлен путем растворения хитозана и ПЭО в 90 % уксусной кислоте при различных массовых соотношениях хитозан/ПЭО (90/10, 70/30, 50/50, 30/70, 10/90) с концентрацией 4%. Растворы перемешивались на магнитной мешалке в течении 12 часов при частоте 180 об/мин.

Смеси полученных полимеров исследовались на электропроводность с использованием портативного кондуктометра. На рис.1 представлена динамика увеличение электропроводности формовочного 4% раствора хитозан/ПЭО при различном массовом соотношении компонентов. Известно, что электропроводность раствора влияет на процесс электроформования. Проводимость раствора хитозан/ПЭО увеличивается с 55 до 944 мСм/см с увеличением массового соотношения хитозана в растворе, поскольку ПЭО является неионогенным полимером, а хитозан - полиэлектролитом. Электроформование хитозана без ПЭО затруднено, так как раствор хитозана является более проводящим из-за положительных зарядов и поликатионной природы полимерных цепей. Добавление ПЭО уменьшило электропроводность раствора хитозана за счет образования водородных связей,

возникающих между эфирными группами ПЭО и аминогруппами хитозана. Также снижение электропроводности связано с заменой положительно заряженной молекулы нейтральной, что позволило получить устойчивый конус Тейлора при электроформовании.

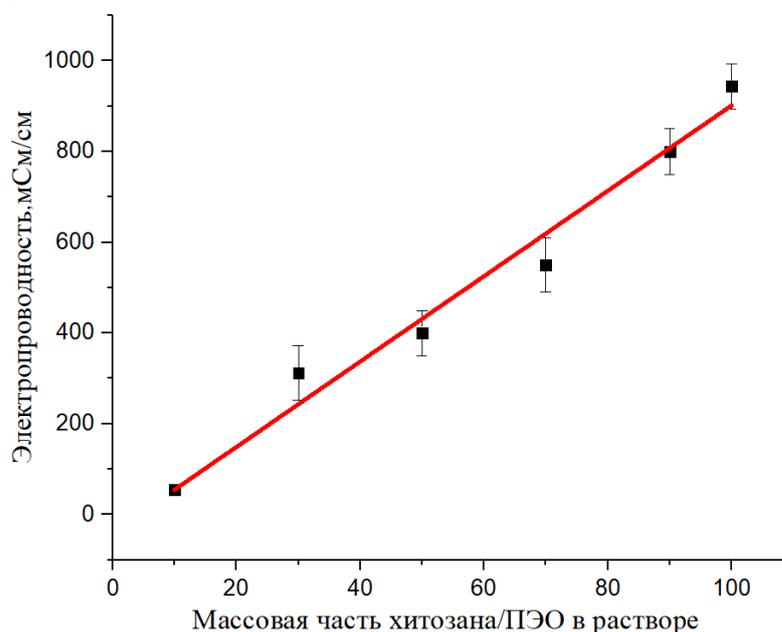


Рис.1. Электропроводность 4% формовочного раствора хитозан/ПЭО при различном массовом соотношении хитозана и ПЭО (100/0, 90/10, 70/30, 50/50, 30/70 и 10/90).

Электроформование нановолокон хитозан/ПЭО производилось на лабораторной установке. Подготовленные формовочные растворы хитозан/ПЭО загружали в пластиковый шприц объемом 5 мл, который помещали в программируемый насос ZS100 CR для регулирования расхода раствора. На алюминиевую фольгу и фильеру подавали высокое напряжение 30 кВ при поддержании скорости подачи раствора в 0.5 мл/ч. Расстояние от фильеры до коллектора составляло 15 см. Время электроформования нановолокон из хитозана составляло 2 часа. Согласно морфологическому анализу можно сделать вывод, что соотношение хитозан/ПЭО 90/10 является оптимальным. Диаметр волокна, согласно данным морфологического анализа, составил  $136.12 \pm 18$ ,  $156.55 \pm 6$ ,  $124.61 \pm 23$ ,  $121.81 \pm 8$ , и  $130,67 \pm 15$  нм для массового соотношения хитозан/ПЭО 90/10, 70/30, 50/50, 30/70, и 10/90 соответственно. После добавления ПЭО в раствор хитозана наблюдается уменьшение диаметра нановолокна.

Определив, что 4% формовочный раствор хитозан/ПЭО с массовым соотношением 90/10 оптимален, было изучено влияние параметров электроформования (расстояние от фильеры до коллектора и напряжения) на структуру нановолокон. При увеличении расстояния от фильеры до коллектора удалось получить устойчивый конус Тейлора, а увеличение напряжения сделало получаемые волокна более цилиндрическими. Более того,

варьирование расстояния до коллектора (рис.2а) и увеличение напряжения (рис.2б) позволило получать нановолокна с меньшими диаметрами.

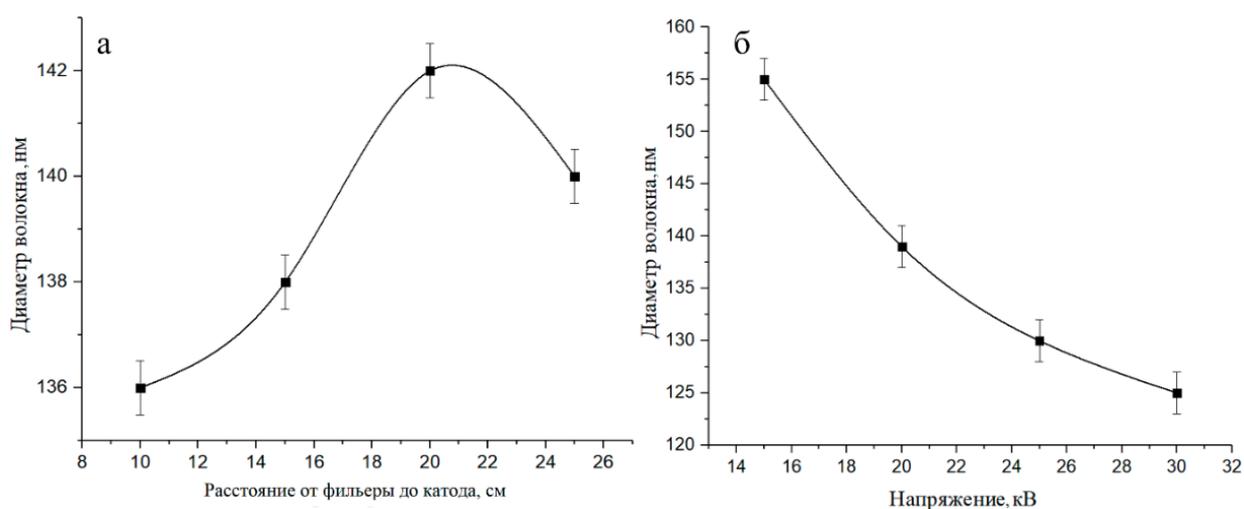


Рис.2. Влияние режимов электроформования нановолоконного слоя из хитозан/ПЭО на диаметр нановолокон в зависимости от а) расстояние от фильеры до катода и б) напряжение приложенной к аноду и катоду.

В результате выполнения первого этапа работы были оптимизированы параметры комплексного формовочного раствора: наиболее подходящая концентрация хитозана в растворе составляет 4 %; добавка ПЭО улучшает качество нановолокон и уменьшает их диаметр; наиболее предпочтительное массовое соотношение хитозан/ПЭО – 90/10 массовых частей. Вязкость полученного раствора составила 1050 мПа\*с, проводимость – 825 мСм/см. Для электроформования нановолокон определены следующие режимы работы: напряжение 28 кВ, скорость дозирования раствора 1 мл/ч, расстояние от фильеры до коллектора 15 см. При получении нановолокон из хитозан/ПЭО температура в лаборатории держалась в пределах 20–23 °С, влажность 40–50%.

При переносе методики электроформования нановолоконного слоя из хитозан/ПЭО с алюминиевой фольги на микрофильтрационную трековую мембрану был выявлен ряд проблем: электроформование нановолоконного слоя на поверхность микрофильтрационной трековой мембраны приводит к неоднородности нановолоконного слоя; плохая адгезия нановолоконного слоя к поверхности микрофильтрационной трековой мембраны; быстрая деструкция нановолоконного слоя в водных растворах.

**Четвертая глава** посвящена исследованию применения индустриальной установки магнетронного напыления для создания токопроводящего нанослоя титана на поверхности трековой мембраны (далее - ПЭТФ ТМ+Ті или ТМ – коллектора). Для этого исследования в качестве целевого, напыляемого на трековую мембрану материала, был выбран Ті. С одной стороны, Ті является инертным металлом с хорошей электропроводностью,

исключительным химическим сопротивлением, термостабильностью, высокой твердостью, высокой температурой плавления и небольшим количеством кристаллографических дефектов, буферных или адгезивных слоев. Таким образом, цель данного исследования заключается в том, чтобы предложить подходы и технические решения модифицирования трековой мембраны путем разработки крупномасштабного процесса магнетронного распыления для будущих применений в качестве эффективного метода функционализации поверхности.

Возможность применения промышленной установки магнетронного напыления УМН-180, разработанной ООО «Ивтехномаш», используемой для металлизации тканей, позволила получать гибридные мембраны рулонными технологиями. Согласно РЭМ и АСМ, получаемый нанослой Ti на поверхности трековой мембраны полностью повторяет структуру подложки. При напылении 80 нм слоя титана на поверхность трековой мембраны происходило сужение диаметра пор с 0.45 мкм до 0.42 мкм с сохранением круглой формы (рис.3). Нанослой Ti является однородным и состоит из мелких кристаллитов с характерным размером зерен ~ 5 нм.

Структурный анализ поверхности показал, что в напыленном нанослое Ti содержится азот в низкой концентрации, который был обнаружен в форме TiN, что, вероятно, связано с дегазацией трековой мембраны в момент магнетронного распыления. Наличие TiC связано с появлением побочных продуктов первых осаждаемых слоев Ti на поверхность трековой мембраны.

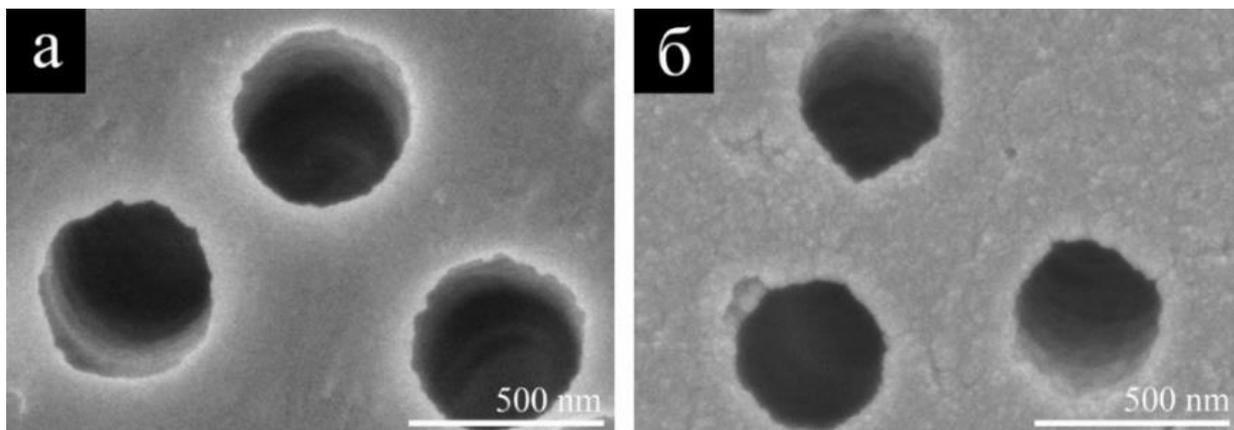


Рис.3. Микрофотографии с РЭМ: а – ПЭТФ ТМ; б – ПЭТФ ТМ + Ti.

Нанослой Ti имеет хорошую адгезию к поверхности трековой мембраны. Согласно скретч-тесту, разрушение покрытия на исследуемых образцах происходило в среднем при нагрузке 3.8–8.6 мН (коэффициент трения  $\mu_c$  был равен 0.28 и 0.57 соответственно). Кроме того, испытание на растяжение показало, что нанесение нанослоя Ti на поверхность трековой мембраны не приводит к изменению прочностных характеристик. Согласно

полученным кривым напряжения-деформации значения максимальной нагрузки трековой мембраны ( $\sigma = 30.58 \pm 2.54$  МПа) и трековой мембраны с Ti ( $\sigma = 28.67 \pm 2.78$  МПа) существенно не отличаются. Экспериментальные данные показывают, что ПЭТФ ТМ имеет краевой угол смачивания, равный  $72 \pm 2^\circ$ , указывающий на гидрофобно-гидрофильный характер поверхности. После распыления нанослоя Ti на поверхность ПЭТФ ТМ краевой угол смачивания уменьшился до  $33 \pm 2^\circ$ , что указывает на гидрофильный характер поверхности.

**Пятая глава** посвящена масштабированию процесса электроформования хитозана на установке рулонного типа Nanon-01 и влиянию нановолоконного слоя из хитозана на физико-химические и эксплуатационные свойства гибридных мембран. Созданы условия электроформования нановолоконного слоя из хитозана, из растворов с низкой концентрацией уксусной кислоты для дальнейшего применения в комбустиологии и регенеративной медицине. Даны оценки влияния трековой мембраны на процессы электроформования, изучено влияние термической и химической сшивки нановолоконного слоя из хитозана на физико-химические и эксплуатационные характеристики.

В выводах к главе 3 сказано, что для решения проблемы неоднородности и усиления адгезии нановолоконного слоя к ТМ необходимо металлизировать поверхность, что было сделано в главе 4, и перенести процесс оптимизации электроформования на коммерческую установку Nanon – 01А. Для этого электроформование нановолоконного слоя из хитозан/ПЭО выполняли на установке Nanon – 01А (MECC Co. LTD Япония).

Для оценки влияния ТМ на процесс электроформования были дополнительно исследованы следующие образцы: необлученная ПЭТФ пленка, ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0.3 мкм, ПЭТФ ТМ с диаметром пор 1.0 мкм. В случаях с ПЭТФ и ПЭТФ ТМ в качестве осадительного электрода коллектора наблюдалось отслоение нановолоконного слоя из хитозана. Однородный слой был получен только на необлученной ПЭТФ пленке. Образцы были исследованы методом РЭМ. На основании анализа микрофотографий нановолоконного слоя из хитозана были получены гистограммы распределения волокон по диаметру. Аппроксимацией полученных гистограмм по функции Гаусса было определено, что средний диаметр волокна  $175 \pm 3$  нм,  $154 \pm 2$  нм,  $104 \pm 2$  нм и  $83 \pm 3$  нм для необлученной ПЭТФ пленки, ПЭТФ ТМ с диаметром пор 0,3 мкм, ПЭТФ ТМ с диаметром пор 1.0 мкм и ПЭТФ ТМ+Ti соответственно. Выявлено, что уменьшение диаметра пор ТМ приводит к увеличению среднего диаметра волокна. Предполагается, что изоляция барабанного коллектора пленкой ПЭТФ или ПЭТФ ТМ приводит к уменьшению напряженности электрического поля и потенциала между коллектором и фильерой. Напряженность поля под ПЭТФ пленкой и ПЭТФ ТМ растет, а во всем остальном межэлектродном пространстве

падает. В результате случайно разделенного по времени и поверхности изолятора возникают искровые газовые разряды, замыкающие электрическую цепь процесса электроформования волокна, и поддерживают в нем зарядовый баланс. Вследствие этого наблюдается неоднородность нановолоконного слоя. «Облака» из нановолокон на поверхности свидетельствуют о возникновении паразитирующего искрового газового разряда, приводящего к неоднородности слоя. Увеличение диаметра волокна также связано с падением напряженности электрического поля и потенциала.

Сравнительный анализ полученных образцов показал, что использование ТМ – коллектора увеличивает адгезию нановолоконного слоя к поверхности и уменьшает диаметр получаемых нановолокон до 80–90 нм (согласно РЭМ). Нановолоконный слой однороден по всей поверхности гибридной мембраны. Данная ТМ была выбрана как основная для создания гибридных мембран.

Недостатком традиционно полученного нановолоконного слоя из хитозана является высокое содержание уксусной кислоты в растворе. Было установлено, что минимальная концентрация уксусной кислоты, необходимая для растворения хитозана, составляет 5%. Для обеспечения условий электропроводимости формовочного раствора в него добавлялся этиловый спирт. Установлено, что из формовочного водно-спиртового раствора хитозан/ПЭО с 5 объемными частями уксусной кислоты возможно получение нановолокон из хитозан/ПЭО. Формовочный водно-спиртовой раствор (далее - Х/ПЭО/СН<sub>3</sub>СООН (5%)) имеет следующий состав: 4% хитозан/ПЭО 90/10 массовых частей, растворенный в водно-спиртовом растворе с содержанием уксусной кислоты в объемном соотношении (вода/спирт/ уксусная кислота) 55/40/5 частей.

Для предотвращения деструкции нановолоконного слоя из хитозан/ПЭО в водных растворах использовали термическую и химическую сшивку. Термическую обработку образцов проводили в сушильном шкафу при температуре 120 °С в течение 1 часа (далее – ТЕМП). Химическую сшивку нановолоконного слоя из хитозана производили в парах глутарового альдегида (ГА) в вакуумном сушильном шкафу. Раствор 25% глутарового альдегида объемом 10 мл помещали в вакуумный сушильный шкаф к образцам, устанавливали температуру 37°С, откачивали воздух до предельного вакуума  $3 \cdot 10^{-3}$  мбар внутри камеры вакуумного лабораторного шкафа, и нановолокна подвергались химической сшивке в течение 24 часов (далее – ПГА)).

Применение метода электроформования нановолоконного слоя из хитозан/ПЭО, осуществляемого на базе коммерческой установки Nanon-01A, позволяет получать гибридные мембраны на основе ПЭТФ ТМ. Для получения однородного повторяющегося нановолоконного слоя из хитозана рекомендуется использовать металлизированную ПЭТФ

ТМ как осадительный электрод коллектора. Установлено, что для электроформования нановолоконного слоя из хитозана на поверхность трековой мембраны, покрытой нанослоем титана, можно использовать как электроформовочный раствор, содержащий концентрированную уксусную кислоту, так и раствор с низкоконцентрированной уксусной кислотой (рис.4).

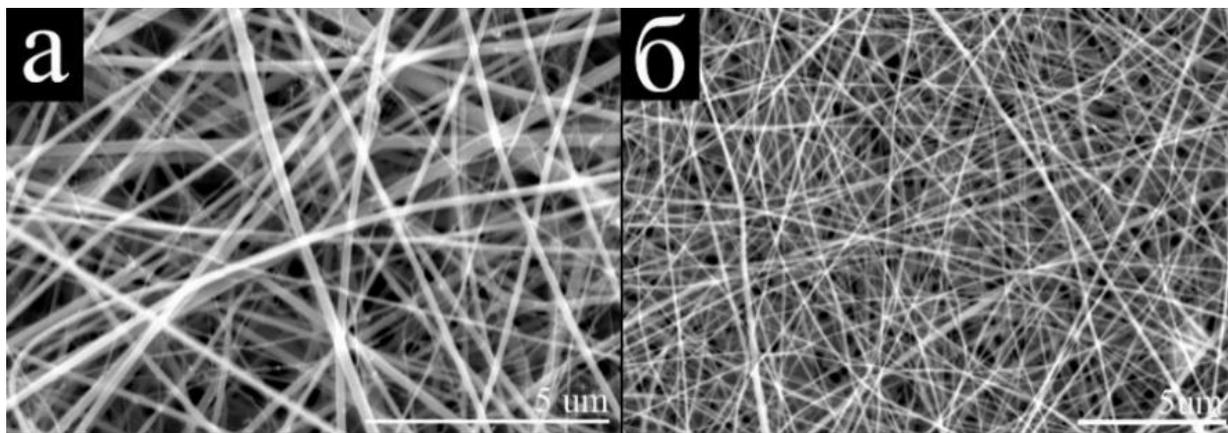


Рис.4 – Типичная микрофотография нановолоконного слоя хитозан/ПЭО на поверхности ПЭТФ ТМ +Ti: а – Х/ПЭО/СН<sub>3</sub>СООН(90%); б – Х/ПЭО/СН<sub>3</sub>СООН(5%).

Уменьшение концентрации уксусной кислоты приводит к уплотнению нановолоконного слоя, что, в свою очередь, увеличивает прочностные характеристики получаемой гибридной мембраны. Термическая и химическая сшивка нановолоконного слоя позволяет получать нановолокна из хитозана, устойчивого в водных средах. Термическая сшивка снижает водопроницаемость гибридной мембраны из-за набухания волокна и перекрытия большей части пор трековой мембраны с нанослоем титана в процессе фильтрации воды на 30%. Нановолоконный слой, сшитый как в парах, так и в водном растворе глутарового альдегида, вносит незначительные изменения в проницаемость воды через гибридную мембрану благодаря отсутствию набухания нановолокон в процессе фильтрации. Отклонение водопроницаемости гибридной мембраны от трековой мембраны с нанослоем титана на 5–10% связано с частичным перекрытием пор нановолокнами из хитозана (табл.1).

Исследование электроповерхностных свойств показало, что заряд поверхности гибридных мембран можно изменять за счет различного типа сшивки нановолоконного слоя из хитозана. После модифицирования ТМ с нанослоем титана и нановолоконным слоем из хитозана дзета-потенциал кардинально меняется. Заряд поверхности гибридной мембраны относительно ТМ – коллектора увеличивается. Гибридная мембрана с нановолоконным слоем из хитозана, полученным из формовочного раствора с высоким содержанием уксусной кислоты и сшитым термически, имеет самое большое значение

дзета-потенциала. Наибольшее значение дзета-потенциала было получено на гибридной мембране с нановолоконным слоем из хитозана, сшитым в парах глутарового альдегида (табл.1).

Таблица 1 – Эксплуатационные характеристики гибридных мембран, полученных при различном процентном содержании уксусной кислоты в формовочном растворе (процентное содержание  $\text{CH}_3\text{COOH}$  90% и 5%) и условиях сшивки.

	ПЭТФ ТМ+Ti	ПЭТФ ТМ+Ti +Х/ПЭО/ $\text{CH}_3\text{COOH}$ (90%)/ ТЕМП	ПЭТФ ТМ+Ti +Х/ПЭО/ $\text{CH}_3\text{COOH}$ (5%)/ ТЕМП	ПЭТФ ТМ+Ti +Х/ПЭО/ $\text{CH}_3\text{COOH}$ (90%)/ ПГА	ПЭТФ ТМ+Ti +Х/ПЭО/ $\text{CH}_3\text{COOH}$ (5%)/ ПГА
W по воде, $\text{м}^3/\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{МПа}$	0.032±0.005	0.028±0.005	0.023±0.005	0.032±0.005	0.032±0.005
W по газу, $\text{м}^3/\text{с} \cdot \text{м}^2 \cdot \text{МПа}$	8.34±0.34	7.34±0.34	7.34±0.34	8.00±0.34	7.34±0.34
ζ при pH=7, мВ	-21±1	-26±1	-19±1	-46 ±1	-38±1
σ, МПа	28.7±2.8	25.3±1.1	34.7±1.7	32.6±1.5	36.1±1.3
ΔD волокна по СЭМ, нм	-	91±1	103±1	176±1	136±2
ΔD волокна по МУР, нм	-	104.2	-	125.0	-

Установлено, что при электроформовании 1 мл формовочного раствора на ТМ – коллектор формата А4, толщина нановолоконного слоя составляет  $10 \pm 1$  мкм. Предельная величина нановолоконного слоя составляет  $100 \pm 1$  мкм.

Предполагается, что гибридная мембрана с нановолоконным слоем из хитозана, полученная из раствора с низким содержанием уксусной кислоты и сшитая термическим методом, может применяться в регенеративной медицине благодаря отсутствию большого количества уксусной кислоты и химически вредных соединений, образующихся в процессе сшивки. Гибридная мембрана с нановолоконным слоем из хитозана, полученная из раствора с высоким содержанием уксусной кислоты и сшитая глутаровым альдегидом, может применяться в сорбции тяжелых металлов из воды. Разработанные методики получения гибридных мембран и применение установки Nanon-01A позволяют масштабировать процесс получения опытно-экспериментальных образцов для вышеизложенных приложений в медицине, био- и химических технологиях.

**Шестая глава** посвящена определению перспективных направлений применения гибридных трековых мембран и анализу концепций.

### **Мембранно-сорбционные материалы**

Для проверки концепции создания нового мембранно-сорбционного материала для одновременной сорбции цезия в ионной и коллоидной форме гибридную трековую

мембрану функционализировали ферроцианидным комплексом. Показаны результаты исследования эксплуатационных и сорбционных параметров гибридной мембраны. Экспериментально подтверждено получение упорядоченных ферроцианидных комплексов вдоль нановолокон из хитозана с подтверждением кристаллографической структуры сорбента для сорбции ионов цезия.

Схематичное представление подхода к созданию прототипа мембранно-сорбционного материала состоит из нескольких функциональных слоев. Микрофльтрационная трековая мембрана выступает в роли мембранного сепаратора коллоидных частиц и гидробионтов с адсорбированными на их поверхности ионами цезия. Крупнопористый, фильтрационный нановолоконный слой из хитозана и ферроцианидного комплекса должен обеспечивать селективную сорбцию следовых количеств растворенных в воде ионов цезия. Главный компонент нановолокон – хитозан, благодаря своей полисахаридной природе и анионитным свойствам, обеспечивает эффективную сорбцию переходных металлов, включая медь. Медь выступает связующим звеном между хитозаном и ферроцианида калия -  $K_4[Fe(CN)_6]$  для получения иммобилизованного ферроцианидного комплекса меди и калия (Cu - ФЦК).

Установлено, что модифицирование нановолоконного слоя из хитозана, сшитого глутаровым альдегидом, ферроцианидом калия приводит к образованию комплексных соединений ферроцианида калия и меди вдоль нановолокон. Комплексные соединения выглядят в виде «чешуек» размером  $\sim 500$  нм хаотично расположенных по всей длине нановолокон.

Методом рентгеноструктурного анализа (PANalytical EMPYREAN на Cu  $K\alpha$ -излучении в угловом диапазоне  $2\theta=5\div 60^\circ$  с шагом  $0.02^\circ$ ) было зарегистрировано, что состав гибридной мембраны содержит соединение  $K_2Cu[Fe(CN)_6]$ , которое обладает тетрагональной элементарной ячейкой с параметрами  $a = 9.85 \text{ \AA}$ ,  $c = 10.50 \text{ \AA}$ . Электронные дифракционные картины, полученные на просвечивающем электронном микроскопе (Thermo Scientific Talos F200i S/TEM), свидетельствуют о том, что в образцах присутствуют два вида структур: кристаллиты с предположительно кубической элементарной ячейкой с параметрами решетки  $a \approx 10 \text{ \AA}$  и кристаллиты триклинной сингонии с 6-слойной укладкой определенных атомных плоскостей.

Так как полученный материал позиционируется как мембранно-сорбционный, немаловажными параметрами являются удельная производительность по дистиллированной воде, заряд поверхности и сорбционная способность по отношению к ионам цезия.

Согласно эксплуатационным характеристикам, гибридная мембрана несущественно снижает свои показатели удельной производительности относительно ПЭТФ ТМ+Тi. Заряд поверхности после модифицирования гибридной мембраны Cu-ФЦК снижается, и изоэлектрическая точка возвращается к исходному значению гибридной мембраны с нанослоем титана ( $pI = 4.52$ ). Следовательно, после модифицирования нановолоконного слоя из хитозана ферроцианидом меди и кальция все основные группы – OH и – NH<sub>2</sub> закрываются и это приводит к снижению заряда поверхности.

Для определения времени, при котором сорбция ионов цезия на исследуемой гибридной мембране выходит на плато, была исследована кинетика адсорбции цезия из 0.001М раствора CsCl (рис.5а). Количество сорбированного цезия определяли методом ИСП-ОЭС. Сорбция ионов цезия через 60 мин достигла 91% от предельной сорбционной емкости по уравнению Ленгмюра.

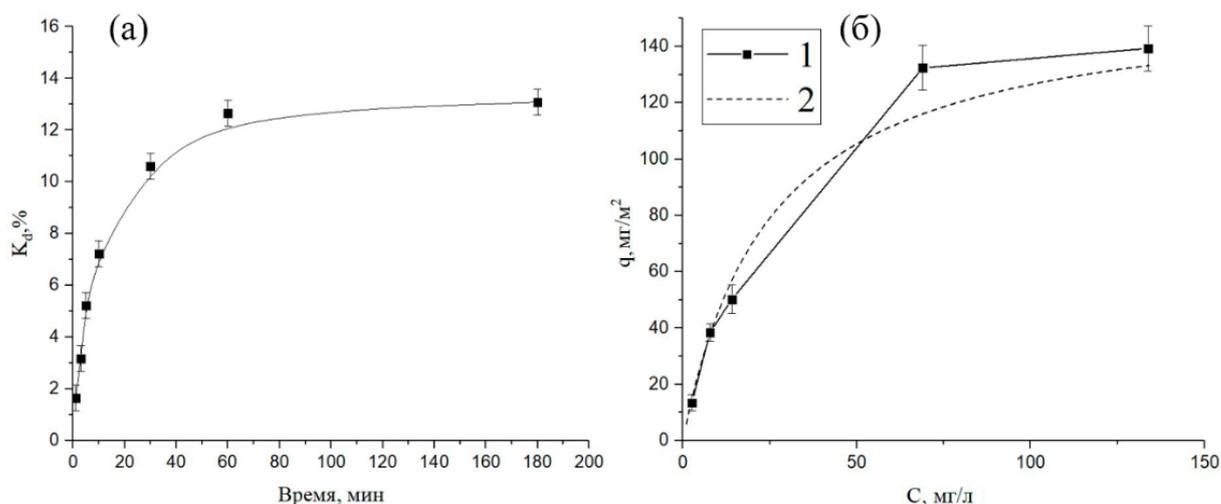


Рис.5. а – Кинетика адсорбции ионов цезия из 0.001М раствора CsCl ПЭТФ ТМ + Ti + ХИТ + Cu-ФЦК по данным ИСП-ОЭС; б – изотерма адсорбции ионов цезия из растворов CsCl ПЭТФ ТМ + Ti + ХИТ + Cu-ФЦК: 1 – экспериментальная; 2 – аппроксимация экспериментальных данным по уравнению Ленгмюра.

Сорбционная емкость ( $q$ ) гибридной мембраны, согласно данным с оптико-эмиссионного спектрометра, с индуктивно-связанной плазмой PlasmaQuant PQ 9000 Elite (Analytik Jena, Германия), составила  $13.4 \pm 1.1$  мг/м<sup>2</sup> (рис.5б). Коэффициент сорбции ( $K_d$ ) был равен 65% относительно  $10^{-5}$  М раствора CsCl. С помощью аппроксимации изотерм по Ленгмюру, предельная сорбционная емкость полученного материала составила  $158.1 \pm 14.8$  мг/м<sup>2</sup>.

Созданный гибридный мембранно-сорбционный материал, на основе трековой мембраны и нановолоконного слоя из хитозана, модифицированного Cu-ФЦК, полностью

подтверждает предположение, что гибридная мембрана, полученная из раствора хитозан/ПЭО с высоким содержанием уксусной кислоты и сшитой в парах глутарового альдегида, может применяться для сорбции тяжелых металлов из воды.

### **Стерилизующие мембраны**

В большинстве случаев для ухода за пациентами требуются стерилизующие мембраны. Стерилизующая мембрана определяется как мембрана, способная к полному удалению бактерий, дрожжей и плесневых организмов из обрабатываемой жидкости. Эта мембрана должна обеспечивать стерильный фильтрат при воздействии различных уровней заражения бактериями и гидравлических нагрузках. Для обеспечения такой производительности мембранные устройства и системы тестируются производителем в экстремальных условиях в соответствии с ГОСТ Р ИСО 13408-2-2007 (Асептическое производство медицинской продукции).

При испытании микрофильтрационной трековой мембраны с диаметром пор 0.3 мкм на способность задерживать микроорганизмы наблюдается нестерильный поток на выходе. Две микрофильтрационные ТМ обеспечивают стерильный поток на выходе, но удельная производительность снижается в 6 раз, по сравнению с исходной удельной производительностью ТМ. Разработанная гибридная мембрана может выступать в качестве стерилизующей мембраны, если создать более сложную структуру в виде «сэндвича», который представляет собой две гибридные мембраны, сложенные вместе волоконными слоями навстречу друг другу. Структура в виде «сэндвича» позволяет предотвращать слипание двух трековых мембран, что приводит к падению удельной производительности по воде в 2 раза, по сравнению с исходной удельной производительностью ТМ.

Полученный фильтр на основе «сэндвича» из двух гибридных трековых мембран классифицируется как стерилизующий, если он выдерживает бионагрузку в виде клеток *Brevundimonas diminuta* в количестве не менее  $10^7$  КОЕ/см<sup>2</sup> обеспечивая стерильный поток на выходе. Исследованные 8 образцов гибридных трековых мембран – «сэндвичей» обеспечивают стерилизующую фильтрацию бактериальной суспензии штамма синегнойной палочки типа *Brevundimonas diminuta ATCC 19146*, содержащей  $10^7$  КОЕ/см<sup>2</sup> при скорости потока 0.5-1.0 мл/мин.

### **Раневые покрытия**

Инновационным подходом в конструировании раневых покрытий нового типа может стать технология получения новых гибридных мембранных материалов, разработанных на базе микрофильтрационной трековой мембраны и нановолоконного слоя из биоразлагаемого природного полимера (хитозан, коллаген, гиалуроновая кислота и т.д.). Наличие микропор, в сочетании с пластичностью ТМ, может обеспечить, газо- и

водопроницаемость, а также атравматичность использования раневого покрытия и защиту от инвазии экзогенной микрофлоры. Для придания ТМ новых функциональных свойств, как, например, цитосовместимость, клеточная адгезия, контролируемое высвобождение биологически активных веществ и др., использовался метод электроформирования на поверхности ТМ нановолоконного биослоя из хитозана и коллагена. Коллаген является наиболее распространенным белком межклеточного матрикса и обладает низкой иммуногенностью, хорошей биосовместимостью и биоразлагаемостью.

Для получения нановолоконного биослоя использовался 6.5% раствор хитозана, коллагена и ПЭО с массовым соотношением 47.5/47.5/5 частей. Для растворения сухой навески использовали растворитель с низкой концентрацией уксусной кислоты. Процедуру электроформирования нановолоконного биослоя производили по методике, описанной в главе 5. Для стабилизации биослоя использовали термическую и химическую сшивку. Экспериментально были подтверждены результаты эксплуатационных, физико-химических параметров, биосовместимости и биодegradации гибридной мембраны. Также была подтверждена интенсивность биодеструкции, гемосовместимости, цитотоксичности и пролиферативной активности клеточной популяции на гибридных мембранах с нановолоконным слоем из хитозана, функционализированным коллагеном первого типа.

Морфологический анализ поверхности показал, что основным структурным элементом биослоя раневого покрытия являются спонтанно переплетенные между собой волокна, толщиной  $170 \pm 40$  нм. Полученные результаты показывают, что на поверхности раневого покрытия, сшитого термически, волокна на 25-30% толще, чем на поверхности раневого покрытия, сшитого глутаровым альдегидом, при этом количество волокон сопоставимо между собой.

Исследование влаго- и газопроницаемости оценивали с целью охарактеризовать способность биоматериала обеспечивать водо- и газообмен между раневой полостью и окружающей средой. Установлено, что нанесение хитозан/коллагена на гибридную мембрану с нанослоем титана вызывает снижение газопроницаемости и водопроницаемости биоматериала на 20% и 50% соответственно. Кроме того, установлено, что на проницаемость биоматериала влияет и способ сшивки хитозан/коллагена. Например, водопроницаемость гибридной мембраны с нановолоконным слоем из хитозан/коллагена, сшитым термически, в два раза ниже по сравнению с гибридной мембраной с нановолоконным слоем из хитозан/коллагена, сшитым глутаровым альдегидом. При этом гибридная мембрана с нановолоконным слоем из хитозан/коллагена, сшитым термически, демонстрирует высокую газопроницаемость. Поддержание оптимальной влажности раневого ложа способствует репарации ткани, а способность биоматериала обеспечивать

газо- и влагообмен является одним из требований, предъявляемым к современным раневым покрытиям.

Контактируя с раневой поверхностью, биоматериалы могут подвергаться воздействию сред с разной кислотностью. Анализ микрофотографий показал, что исследуемые образцы обладают разной устойчивостью к деградации в фосфатно-солевом буфере. После инкубации в фосфатно-солевом буфере в течении 48 часов волокна биослоя, сшитых глутаровым альдегидом, сохраняют свою форму, а волокна биослоя, сшитые термически, подверглись деградации.

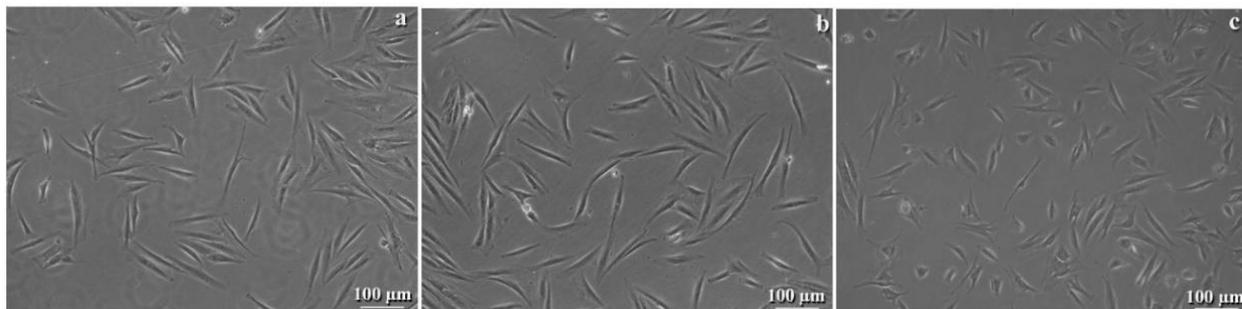


Рис.6. Изображение фибробластов через 24 ч после совместной инкубации с биоматериалами. Подписи к рисункам: контроль (а), гибридная мембрана с нановолоконным слоем из хитозан/коллагена, сшитым термически (б), гибридная мембрана с нановолоконным слоем из хитозан/коллагена, сшитым глутаровым альдегидом (с), увеличение  $\times 200$ .

Для оценки биосовместимости полученной гибридной мембраны использовались тесты на гемосовместимость и цитотоксичность. При контакте с эритроцитами некоторые материалы могут вызывать деградацию клеток и высвобождение гемоглобина. Уровни гемолиза оценивали путем измерения оптической плотности раствора в результате высвобождения гемоглобина из эритроцитов после разрушения мембраны. Уровень гемолиза при взаимодействии с биосовместимыми гибридными мембранами колебался от 2% до 5%. Эти значения находятся в пределах установленного диапазона стандарта ISO 10993-4:2002. Это говорит о том, что ТМ+Тi и биосовместимые гибридные мембраны, сшитые термически и глутаровым альдегидом, практически не повреждают мембрану эритроцитов при контакте. Следовательно, эти биоматериалы являются гемосовместимыми.

Для оценки биосовместимости образцов использовали тесты на гемосовместимость и цитотоксичность. Цитотоксичность биоматериалов оценивали по изменению скорости роста фибробластов человека при совместной инкубации с биоматериалами. Через сутки после посева более 90% клеток в контроле имели веретеновидную форму и длину тела

129±26 мкм (Рис.6а). Морфометрические характеристики клеток, инкубированных с гибридной мембраной с нановолоконным слоем из хитозан/коллагена сшитым термически, сопоставимы с контрольными значениями, большинство клеток веретеновидной формы, с длиной тела 122±25 мкм (Рис.6б). Фибробласты, инкубированные с гибридной мембраной с нановолоконным слоем из хитозан/коллагена, сшитым глутаровым альдегидом, отличаются по форме и размерам от клеток в контроле. Так примерно у 50% клеток длина тела составляет 87±12 мкм, около 20% клеток имеют сферическую форму и только 30% обладают морфометрическими характеристиками сопоставимыми с контролем, т.е. имеют длину тела 122±24 мкм (рис.6в).

Таким образом, варьируя способ фиксации биополимерного слоя, можно регулировать физико-химические и биофункциональные свойства раневого покрытия. Сочетание высокой биосовместимости натуральных полимеров и стабильности синтетических материалов может быть успешной стратегией при изготовлении раневых покрытий нового типа с заданными функциональными свойствами. Гибридные мембраны, с нанесенным нановолоконным слоем из хитозан/коллагена, могут использоваться для производства раневого покрытия.

#### **Выводы.**

1. В результате проведенных исследований создана новая гибридная мембрана на основе металлизированной титаном трековой мембраны и нановолоконного слоя из хитозана, полученного методом электроформования. При этом предложен способ и найдены оптимальные режимы модифицирования металлизированной титаном трековой мембраны из полиэтилентерефталата нановолоконным слоем из хитозана с использованием формовочного раствора, содержащего высокую (90%) и низкую концентрацию (5%) уксусной кислоты. Установлено также, что использование проводящего интерфейса из титана увеличивает адгезию нановолокон к поверхности ТМ.

2. Разработан способ рулонного получения металлизированной трековой мембраны с использованием магнетронного напыления титана. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что в напыленном нанослое Ti содержится соединения титана с азотом, углеродом и кислородом в низких концентрациях.

3. Разработан способ функционализации трековой мембраны ферроцианидным комплексом за счет нановолоконного слоя из хитозана для одновременной селективной сорбции цезия в ионной форме и на коллоидах. Предельная величина адсорбции гибридной мембраны равна 158±15 мг/м<sup>2</sup>. Селективность гибридной мембраны составляет 85.2% по отношению к 5\*10<sup>-5</sup> М раствору CsCl.

4. Предложен метод получения стерилизующих фильтров на основе гибридных трековых мембран. Фильтр, полученный на основе «сэндвича» из двух гибридных трековых мембран, можно классифицировать как стерилизующий в соответствии с ГОСТ Р ИСО 13408-2-2007 (выдерживает биоагрузку при фильтрации суспензии бактерий синегнойной палочки типа *Brevundimonas diminuta* в количестве не менее  $10^7$  КОЕ/см<sup>2</sup> обеспечивая стерильный поток на выходе).

5. Разработан способ функционализации нановолоконного слоя из хитозана коллагеном первого типа на поверхности гибридной мембраны для увеличения биосовместимости трековой мембраны. При этом показано, что уровень гемолиза при взаимодействии с биосовместимыми гибридными мембранами колебался от 2% до 5%. Эти значения находятся в пределах установленного диапазона стандарта ISO 10993-4:2002.

Полученные гибридные мембраны являются основой для создания: новых гибридных мембранно-сорбционных материалов в низконапорных устройствах индивидуальной очистки воды от продуктов радиационного распада; гибридных раневых покрытий с дальнейшим применением в комбустологии и регенеративной медицине; стерилизующих мембран с возможностью полного удаления бактерий, дрожжей и плесневых организмов из обрабатываемой жидкости.

#### **Основные положения диссертации изложены в следующих работах:**

1. Perea O., Rossouw A., **I.I. Vinogradov I.I.** [et al.] Chitosan/PEO nanofibers electrospun on metallized track-etched membranes: fabrication and characterization // *Materials Today Chemistry*. – 2021. –V.20. – P. 13.
2. Арно Россоу, **Виноградов И. И.**, Серпионов Г. В. [и др.] Композитная трековая мембрана, получаемая методом магнетронного напыления нанослоя титана // *Мембраны и Мембранные технологии*. — 2022. — Т.12. — № 3. — С. 1-13.
3. Arnoux Rossouw, Boris Gorberg, **Ilya Vinogradov** [et al.] Ti and TiO<sub>2</sub> magnetron sputtering in roll-to-roll fabrication of hybrid membranes // *Surfaces and Interfaces* – 2022. –V.31. – P.11.
4. **Виноградов И. И.**, Серпионов Г. В. Петрик Л, Нечаев А.Н. Композитная мембрана на основе трековой мембраны и нанокаркаса хитозана // *Мембраны и Мембранные технологии* — 2021. — Т.11. — № 6. — С. 447-459.
5. **Виноградова И. И.**, Еремин П. С., Поддубиков А. В. [и др.] Биопластичный материал на основе ионно-трековых раневых покрытий и нанокаркаса хитозана // *Биотехнология* — 2021. — Т.37. — № 5. — С. 55-60.

6. Серпионов Г.В., Кошлань Н.А., **Виноградов И.И.** [и др.] Возможность применения ионно-трековых матриц на основе полиэфиров для создания искусственной соединительной ткани // Биотехнология — 2021. — Т.37. — № 5. — С. 66-71.

7. Markov P. A., **Vinogradov I. I.**, Elena Kostromina [et al.] A wound dressing based on a track-etched membrane modified by a biopolymer nanoframe: physical, chemical, and biological characteristics// Eur. Polym. J.– 2022. – V. 181. – P. 111709.

8. Dmitry Temnov, Arnoux Rossouw, **Иiya Vinogradov** [et al.] / Thermo-activation spectroscopy of track-etched membranes based on polyethylene terephthalate films irradiated by swift Xe ions // Radiation Physics and Chemistry. – 2022. – V. 191. – P. 109868.

#### **Тезисы докладов на научных конференциях**

9. **Виноградов И.И.**, Нечаев А.Н., Арно Россоу Композитные мембраны на основе трековой мембраны и нано-каркасов хитозана // Наука России: Цели и задачи. Сборник научных трудов по материалам XXVII международной научно-практической конференции. – 2021. – Т.1. – С. 106-109.

10. **Виноградов И.И.**, Нечаев А.Н., Еремин П.С., Гильмутдинова И.Р. Биоактивный биопластичный материал на основе ионно-трековых раневых покрытий и нано-каркаса хитозана // Материалы международного конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития» – 2021. – С. 22.

11. **Виноградов И.И.**, Андреев Е.В., Юшин Н.С. Гибридная трековая мембрана с возможностью селективной сорбции ионов цезия – 137 // МЕМБРАНЫ-2022. XV Юбилейная всероссийская научная конференция (с международным участием): тезисы докладов. – 2021. – С. 137-139.

12. Густова М.В., **Виноградов И.И.**, Густова Н.С., Нечаев А.Н. Изучение сорбции цезия модифицированной трековой мембраной // X Российская конференция с международным участием «Радиохимия-2022»: сборник тезисов. – 2022. – С.86.