

УДК 691.175.5/.8

КОМПОЗИТНАЯ ТРЕКОВАЯ МЕМБРАНА, ПОЛУЧАЕМАЯ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ НАНОСЛОЯ ТИТАНА

© 2022 г. Арно Россю^{a, c}, И. И. Виноградов^{a, b, *}, Г. В. Серпионов^a,
Б. Л. Горберг^d, Л. Г. Молоканова^a, А. Н. Нечаев^{a, b}

^aЛаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова, Объединенный институт ядерных исследований,
Дубна, 141980 Россия

^bГосударственный университет “Дубна”, Дубна, 141980 Россия

^cСтелленбосский университет, Стелленбош, 7602 Южная Африка

^dИвановский государственный химико-технологический университет, Иваново, 153000 Россия

*e-mail: Ily7345@gmail.com

Поступила в редакцию 22.12.2021 г.

После доработки 21.01.2022 г.

Принята к публикации 09.02.2022 г.

Исследована возможность получения композиционной трековой мембраны (ТМ). Поверхность ТМ модифицирована методом планарного магнетронного напыления титана. Изучены особенности структуры и морфологии тонких пленок титана толщиной 80 нм с использованием комбинации методов, таких как атомно-силовая микроскопия, растровая и просвечивающая электронная микроскопия. Методом рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии установлено, что нанослой титана имеет сложный состав, включающий титан, оксид титана, нитрид титана и карбид титана. “Скреч-тест” показал высокую адгезию Ti к ТМ, которая связана с образованием межфазного слоя карбида титана. Установлено, что магнетронное напыление Ti не ухудшает эксплуатационные параметры ТМ и уменьшает краевой угол смачивания воды до величины порядка $33^\circ \pm 2^\circ$. Исследование выживаемости и скорости роста фибробластов китайского хомячка (линия V79) на ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti показало незначительное снижение выживаемости фибробластов на металлизированных мембранах. Титановое напыление подавляет автофлуоресценцию поверхности ТМ, что позволяет использовать ПЭТФ ТМ с Ti в качестве подложки для микроскопического изучения флуоресцирующих биологических объектов как *in vivo*, так и *in vitro*. Полученная ПЭТФ ТМ с Ti может быть использована в качестве основы кожных протезов и мембранно-сорбционных материалов нового поколения. Проведенные исследования показывают, что магнетронное распыление является перспективным подходом к изготовлению металлполимерного мембранного материала.

Ключевые слова: композитная мембрана, трековая мембрана, магнетронное напыление, нанослой, титан, рулонная технология

DOI: 10.31857/S2218117222030038

1. ВВЕДЕНИЕ

Трековые мембраны (ТМ) как пористая система с высокой однородностью размеров и форм пор имеют широкие перспективы для использования в различных мембранных процессах, связанных с биотехнологией, экологией, медициной и аналитической химией [1, 2]. Модификация является одним из наиболее эффективных подходов к решению проблемы улучшения эксплуатационных свойств мембран, а также — к созданию функциональных полимерных пористых систем с заданными структурными и физико-химическими свойствами.

Большое количество работ [3] посвящено разработке методов модификации поверхности ТМ.

Методы могут быть разделены на две группы: методы, заключающиеся в нанесении на поверхность мембраны низко- или высокомолекулярного соединения, формирующего слой с заданными свойствами, и методы, принцип действия которых состоит в изменении физико-химических свойств тонкого приповерхностного слоя полимера мембраны [4–12].

К методам первой группы относятся радиационно-химическая прививка и полимеризация, модификация путем физической или химической адсорбции, фотохимической или химической прививки различных высокомолекулярных соединений [7, 8, 13–19]. К достоинствам методов данной группы можно отнести широкое разнообразие вариантов обработки и огромный спектр

веществ, которые могут быть использованы для модификации. Поэтому указанные методы, как правило, могут быть использованы для получения ТМ с комплексом специфических свойств для прикладных задач.

Вторая группа, в основном, состоит из методов обработки мембран в плазме или в парах сильных окислителей [4, 7, 20–26]. Эти методы используются для очистки поверхности трековых мембран или увеличения степени ее гидрофильности. Большинство методов модификации этой группы можно отнести к газофазным. Основным достоинством данных методов является их универсальность: они могут быть использованы для обработки поверхности мембран из различных классов полимеров и практически с любыми диаметрами пор.

Высокий современный уровень технологических решений для ионно-плазменных методов обработки позволил создать новые подходы к модификации поверхности различных полимерных материалов [8]. В работе [7] описана модификация ТМ из ПЭТФ и полипропилена (ПП) в плазме и низкотемпературной плазме высокочастотного генератора.

Эффективным подходом к модификации поверхности непористых полимерных мембран и полимерных пленок является нанесение тонкого покрытия из металла или керамического компаунда на поверхность полимера. Среди различных технологий нанесения покрытий, магнетронное распыление [22, 23] позволяет изменять как структуру, так и состав самой поверхности материала, что может влиять на различные характеристики поверхности, такие как адгезия, смачиваемость и биосовместимость, без изменения объемных свойств [24–27]. Магнетронное распыление дает возможность осаждать тонкие пленки металлов, керамики и полимеров с различной скоростью осаждения, сохраняя или изменяя соотношение элементов целевых материалов, а также контролируя свойство пленок путем изменения мощности, давления и состава газа в вакуумной камере. Преимуществом магнетронного распыления является то, что этот процесс позволяет осуществлять точный контроль толщины и очень равномерное распределение металла по поверхности ТМ. Это позволяет получать пленки высокой чистоты с хорошей адгезией к подложке и возможностью построения непрерывных технологических линий в зависимости от прочностных характеристик используемых материалов [28]. Однако в настоящее время магнетронное распыление в основном используется для изготовления электронных устройств. Магнетронное распыление не использовалось для крупномасштабной модификации поверхности пористых полимерных мембран. В первую очередь это связано с инженерно-технологическими проблемами, как в

производстве, так и во внедрении высоковакуумного оборудования для промышленной металлизации пористых полимерных мембран. Последние достижения в технологии плазменной обработки текстильных материалов под низким давлением сделали напыление покрытия поверх пористых полимерных мембран более реалистичным [29].

Лаборатория ядерных реакций им. Г.Н. Флерова Объединенного института ядерных исследований (ОИЯИ) совместно с компанией ООО “Ивтехно-маш” изучила влияние параметров процесса (тока пористого материала и давления плазмообразующего газа) и материала носителя на скорость напыления металла, состав и свойства покрытий. Поверхностные нанопокртия алюминия, титана, меди, серебра и нержавеющей стали на полимерных пленках были получены с помощью лабораторных установок планарного магнетронного напыления [11].

В работе представлены результаты применения индустриальных установок магнетронного напыления, используемых для металлизации текстильных материалов. Для этого исследования в качестве целевого, напыляемого на ТМ материала был выбран титан (Ti). С одной стороны, Ti является инертным металлом с хорошей электропроводностью, исключительным химическим сопротивлением, термостабильностью, высокой твердостью, высокой температурой плавления и меньшим количеством кристаллографических дефектов, буферных или адгезивных слоев [30, 31]. Мы прогнозируем, что композитные ТМ с металлизированными слоями могут быть использованы в электроформовании нановолокон на поверхности и создания мембранно-сорбционных материалов нового поколения. Таким образом, мотивация данного исследования заключается в том, чтобы предложить подходы и технологические решения модификации ТМ путем разработки крупномасштабного процесса магнетронного распыления для будущих применений в качестве эффективного метода функционализации поверхности.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе использовалась ПЭТФ ТМ изготовленная из ПЭТФ пленки торговой марки Hostaphan RNK производства фирмы “Mitsubishi polyester film” (Германия). Номинальная толщина пленки составляла 23 мкм, шириной 320 мм, длиной 100 м, плотность материала 1.38 г/см³, флюенс $(2.7 \pm 0.3) \times 10^8$, диаметр пор 0.3 мкм. Поры диаметром 0.3 мкм были охарактеризованы в ЛЯР им. Г.Н. Флерова по точке пузырька. Было установлено, что пористость ПЭТФ ТМ составляет 10–15%. Вся процедура производства ТМ ранее была описана в обзоре [32].

Напыление слоя титана на ПЭТФ ТМ осуществлялось на протяжном магнетронном распылителе УМН-180 с планарным катодом (ООО “Ивтехномаш”). Промышленная установка УМН-180 оснащена 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 производилось со скоростью 20 м/мин. Предварительно поверхность ПЭТФ ТМ подвергалась плазмохимической обработке. Плазмохимическая обработка поверхности увеличивает адгезию нанослоев металла к полимеру в 2–3 раза [33].

После предварительной плазмохимической обработки на поверхность ТМ распыляли тонкую пленку Ti. Предварительный анализ методом растровой электронной микроскопии (РЭМ) и атомно-силовой микроскопии (АСМ) показал, что Ti, нанесенный на поверхность ТМ, имеет мелкозернистую структуру со средним размером зерен 20–30 нм. Поэтому было решено распылить 80 нм ($\pm 10\%$) Ti, чтобы обеспечить полное покрытие поверхности ТМ.

Важно отметить, что основным недостатком ТМ является низкая пористость по сравнению с другими коммерческими полимерными мембранами (полученными с помощью фазовой инверсии). Однако в этом случае низкая пористость является преимуществом при работе с протяжным магнетронным распылителем. Мембраны, полученные с помощью фазовой инверсии, не обладают достаточной механической прочностью как ТМ, что приводит к разрыву в момент протяжки через магнетронную камеру. Кроме того, высокая температура плавления ПЭТФ (260°) позволяет распылять титан без разрушения ПЭТФ ТМ.

Исследование структуры и свойств ПЭТФ ТМ с Ti проводилось представленными ниже методами. Растровая электронная микроскопия и атомно-силовая микроскопия использовалась для морфологического анализа поверхности. В работе использовался РЭМ высокого разрешения SU-8020 (Hitachi, Япония) в режиме вторичных электронов. Методом АСМ, на микроскопе Ntegra (NT-MDT, Россия), работающего в режиме скольжения со стандартным кантилевером NSG10, была определена толщина, шероховатость и зернистость слоя титана на ПЭТФ ТМ. Морфологию, состав и кристалличность структуры тонких пленок Ti изучали на просвечивающем электронном микроскопе (ПЭМ) высокого разрешения JEOL JEM-2100.

Для определения концентрации химических элементов в слое титана на ПЭТФ ТМ использовался метод рентгенофлуоресцентного анализа (РФС). Рентгенофлуоресцентные спектры были

получены на приборе K-alpha (Thermo Fisher) с монохроматизированным источником рентгеновского излучения (Al K α , 1486.68 эВ). Профилирование глубины проводилось с помощью пучка моноатомных ионов Ag⁺ мощностью 2 кэВ, растянутого на площади 1 × 1 мм². Параметры спектрального сбора и процедура деконволюции была описана в другой работе [34].

Для оценки механических свойств (адгезия, устойчивость к царапанию) слоя Ti на поверхности ПЭТФ ТМ был выполнен скретч-тест на коммерческой установке OPX (CSM Instruments) с использованием микро- (MST) и нано- (NST) модулей. Для определения предела прочности на растяжение использовалась разрывная машина серии AGS-X (Shimadzu). Исследуемые образцы имели сечение 10 × 0.023 мм. Рабочий отрезок составлял 40 мм.

Определение гидрофобности/гидрофильности ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti проводилось методом краевого угла смачивания на приборе Krüss DSA100 (Krüss GmbH, Германия). Капля формировалась из деионизированной воды объемом 3 мкл (18.2 Мом см, Milli-Q Advantage A10, Millipore, США). Водопроницаемость образцов изучалась на стенде из фильтрационных ячеек Millipore в тупиковом режиме при давлении воды от 0.2 до 0.5 бар с шагом в 0.1 бар. Определение размера пор проводилось с использованием комбинации методов РЭМ, водопроницаемости и точки пузырька. Измерение диаметра пор методом точки пузырька проводилось с помощью прибора POROLUX 1000.

Из образцов исходной ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti были собраны мембранные кассетные модули производства ЗАО “Владисарт” в соответствии с патентом RU 2687921 и RU 2687906. Опытную работу проводили с использованием испытательного стенда тангенциальной фильтрации на базе фильтродержателя АСФ-007 в комплекте с кулачковым насосом (производительность до 7 м³/ч, напор до 7 бар) и наливной емкостью на 60 л.

Для исследования выживаемости и скорости роста фибробластов китайского хомячка (линия V79) использовали адгезивные подложки на основе ионо-трековой мембраны из полиэтилентерефталата, а также полиэтилентерефталатной мембраны, модифицированной титаном. Стерилизованные трековые мембраны (160 град, 2.5 ч) помещали на дно неадгезивной чашки Петри диаметром 60 мм (Eppendorf), после чего припайвали мембрану по краям таким образом, чтобы мембрана полностью покрывала дно чашки.

Для оценки выживаемости фибробластов китайского хомячка в подготовленные чашки Петри добавляли культуральную среду (Игла (ПанЭко) с добавлением 20% фетальной телячьей сыворотки (Sigma Aldrich), 0.3 мг/мл L-глутамина (ПанЭко),

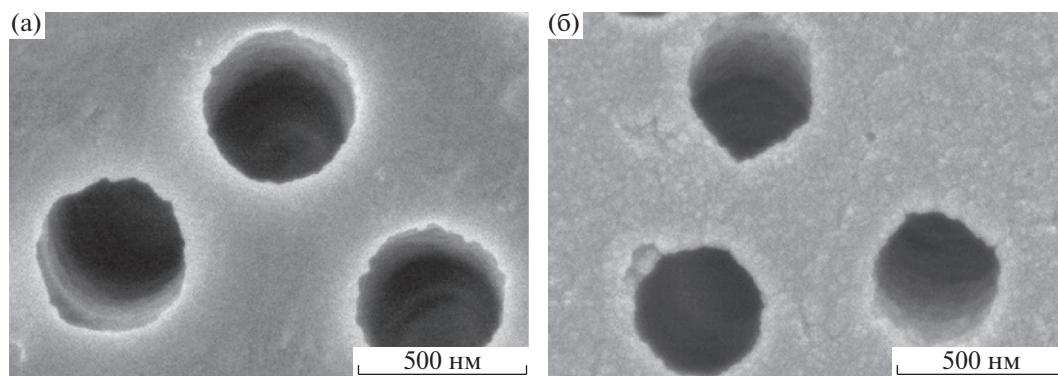


Рис. 1. Микрофотографии с РЕМ: а – ПЭТФ ТМ; б – ПЭТФ ТМ с Ti.

100 ед./мл пенициллина и 100 мкг/мл стрептомицина (ПанЭко)), а также разведенную суспензию фибробластов из расчета 200 клеток на одну чашку. Инкубировали в течение 10 дней. За это время одиночные клетки образуют колонии, которые можно фиксировать и окрашивать с помощью трипанового синего. После этих процедур производился подсчет колоний, и оценка количества выросших колоний на двух типах трековых мембран в расчете на количество внесенных фибробластов (то есть процент выживших от 200 нанесенных, в качестве контроля использовали адгезивный флакон (Corning)).

Для расчета скорости роста фибробластов китайского хомяка на полиэфирных трековых мембранах в подготовленные чашки Петри покрытые ПЭТФ ТМ или ПЭТФ ТМ с Ti с культуральной средой (DMEM (Sigma Aldrich) с добавлением 10% фетальной телячьей сыворотки (Sigma Aldrich), 0.3 мг/мл L-глутамина (ПанЭко), 100 ед./мл пенициллина, 100 мкг/мл стрептомицина) добавляли суспензию фибробластов (300000). Фибробласты выращивали в термостате при температуре 37°C и 5% концентрации CO₂ в течение 24, 48 и 72 ч. Затем клетки смывали с чашек и их количество измеряли при помощи цитометра (BioRad). Процент выживших в монослое фибробластов измеряли с помощью цитометра (BioRad) с добавлением трипанового синего. Все исследования проводили в нескольких повторностях для каждой экспериментальной точки.

Регистрацию флуоресценции (длина волны возбуждающего света $\lambda = 475$ нм) проводили при помощи флуоресцентного микроскопа Zeiss Axioskop и цифровой камеры (Olympus CCD). В качестве флуоресцирующего объекта использовали клетки дрожжей *S. cerevisiae* из дрожжевой GFP коллекции (Yeast GFP Clone Collection (Invitrogen, Carlsbad, CA, USA), продуцирующие флуоресцентный белок Ssa1-GFP. Подготовку образца осуществляли следующим образом: на предметное стекло помещали ПЭТФ ТМ, либо ПЭТФ

ТМ, модифицированную титаном; наносили суспензию дрожжевых клеток, накрывали покровным стеклом.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

3.1. Морфология и элементный анализ поверхности ПЭТФ ТМ с Ti

Для понимания того, как тонкий слой Ti, полученный магнетронным распылением на протяжной установке УМН-180 с планарным катодом, изменяет морфологию поверхности ПЭТФ ТМ, методом РЭМ были получены микрофотографии поверхности образцов (рис. 1). Поле распыления Ti топология поверхности оставалась такая же, как у ПЭТФ ТМ (рис. 1а, 1б). Однако несмотря на то, что поры сохраняли свою круглую форму, было замечено уменьшение диаметра пор с 0.45 до 0.42 мкм. Во избежание несогласованности данных по размерам пор следует отметить, что данные, указанные в экспериментальной части получены по точке пузырька. Из-за особенностей методики получения ПЭТФ ТМ поры имеют форму песочных часов.

Для более глубокого морфологического анализа поверхности методом АСМ была измерена толщина, шероховатость и зернистость слоя Ti. Скорость осаждения Ti первоначально оценивалась методом “ступеньки” на кремниевых пластинах. Кремниевые пластины были выбраны из-за прочности, в сравнении с ПЭТФ пленкой, и незначительной разницей в скорости осаждения Ti. Установлено, что толщина напыленного слоя Ti равна 80 нм (рис. 2а). Скорость распыления составила 4–5 Å/с. Для определения морфологии поверхности методом АСМ, чтобы избежать влияния пор и ложных профилей, были выбраны небольшие области между порами ПЭТФ ТМ с Ti. Среднюю шероховатость для ПЭТФ ТМ можно найти в другой работе [34].

Слой Ti на поверхности ПЭТФ ТМ имеет разницу по высоте около 10–20 нм. Это может быть

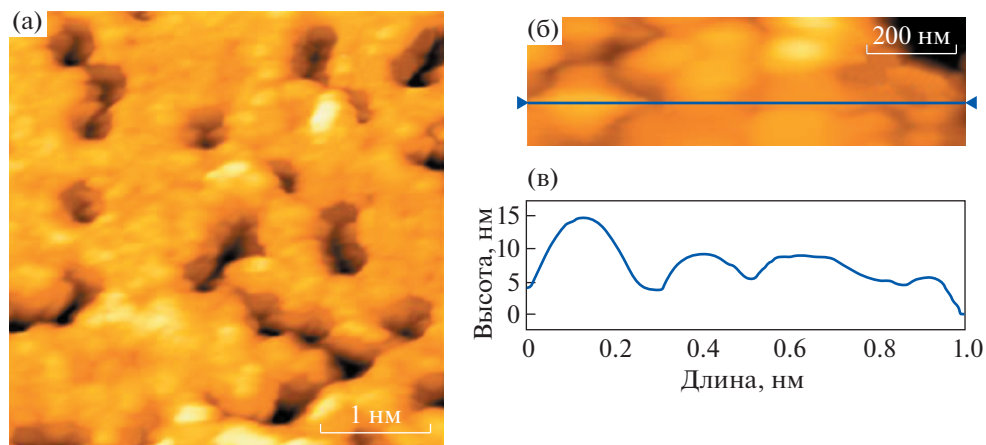


Рис. 2. АСМ-изображения ПЭТФ ТМ с Тi: а, б – поверхность; в – профиль высот, вдоль синих линий на изображении б.

связано с тем, что ПЭТФ ТМ с Тi сохраняет шероховатость поверхности ПЭТФ ТМ [35]. На рис. 2в поверхность ПЭТФ ТМ с Тi имеет нанокристаллиты с достаточной однородной размерностью и пространственным распределением [36, 37]. Такая морфология поверхности развивается за счет физико-химического травления ПЭТФ пленки после ионного облучения.

Морфология и кристалличность структуры нанопленки Тi на поверхности ПЭТФ ТМ также была охарактеризована с помощью метода ПЭМ. Для этого нанослой Тi был отделен от поверхности ПЭТФ ТМ путем растворения мембраны в горячем растворе гидроксида натрия (NaOH). Дифракционная картина нанослоя Тi дала основание утверждать, что микродифракция характерна для микрокристаллического Тi. Слой Тi является непрерывным по всему образцу, т.е. покрывает всю поверхность ПЭТФ ТМ и частично стенки пор. На рис. 3а представлен типичный вид нанослоя Тi сверху с низким увеличением. На данном изображении видно, что “отверстия” в слое соответствуют размерам пор в растворенной ПЭТФ ТМ. На рис. 3б, в нижней части изображения можно наблюдать остатки нерастворенной ПЭТФ ТМ. Среди отделенных пленок Тi, которые частично покрывали внутренние стенки ПЭТФ ТМ, можно выделить трубки длиной до 1 мкм с диаметром ~0.3 мкм.

Микроструктура нанослоя Тi представлена на рис. 4. Слой является однородным и состоит из мелких кристаллитов с характерным размером зерен ~5 нм. Дифракционная картина, полученная из данной области, представлена на рис. 4в. Структура характерна для поликристаллических материалов, состоящих из мелких кристаллитов со случайной ориентацией. Из анализа кристаллической решетки можно заключить, что структура нанослоя Тi состоит исключительно из фазы fcc (пространственная группа $Fm\bar{3}m$) с длиной

волны ≈ 0.417 нм. Фактическим составом нанослоя Тi является не Тi (металлический), а оксид титана $\sim TiO_x$ с 50–54 атомным процентом кислорода (O).

В подтверждении вышеописанного высказывания об оксидном составе нанослоя Тi, методом РФС изучен химический состав поверхности и элементное глубинное профилирование ПЭТФ ТМ с Тi. На рис. 5а представлены спектры Тi 2р собранные с поверхности ПЭТФ ТМ с Тi.

Спектр поверхности ПЭТФ ТМ с Тi является достаточно сложным, включая пики оксидов Тi и металлического Тi. Благодаря деконволюции спектра со спин-орбитальным расщеплением, равным 5.7 эВ для оксидов и 6.03 эВ для Тi(0) [38], удалось обнаружить четыре пары пиков. Они были отнесены к TiO_2 (энергия связи $Ti2p_{3/2} = 458.6$ эВ), Ti_2O_3 (энергия связи $Ti2p_{3/2} = 457.2$ эВ), TiO (энергия связи $Ti2p_{3/2} = 455.4$ эВ) и металлическому Тi (энергия связи $Ti2p_{3/2} = 453.8$ эВ). Атомное отношение Тi, связанного в TiO_2 к Ti_2O_3 , к TiO к Тi(0) составляло 4.64 : 0.63 : 0.42 : 1 (69.3, 9.4, 6.3, и 14.9%). Объемный состав нанопленки Тi на поверхности ПЭТФ ТМ был исследован методом глубинного профилирования РФС с использованием пучка Ag^+ с энергией 2 кэВ. Таким образом, были рассмотрены изменения концентрации элементов в профиле глубины с извлечением спектров некоторых стабильных веществ (рис. 5б). Для ПЭТФ ТМ с Тi содержание атомов Тi было относительно постоянным (~35 ат. %) по всему нанослою Тi, в то же время содержание атомов кислорода и азота постепенно уменьшалось. Дополнительные циклы травления, проведенные после достижения поверхности ПЭТФ ТМ, показали, что концентрация Тi сохранялась (7–8 ат. %) и уменьшалась только после 300 циклов (~3000 с). Данные результаты согласуются с исследованиями на ПЭМ, показывающие наличие относитель-

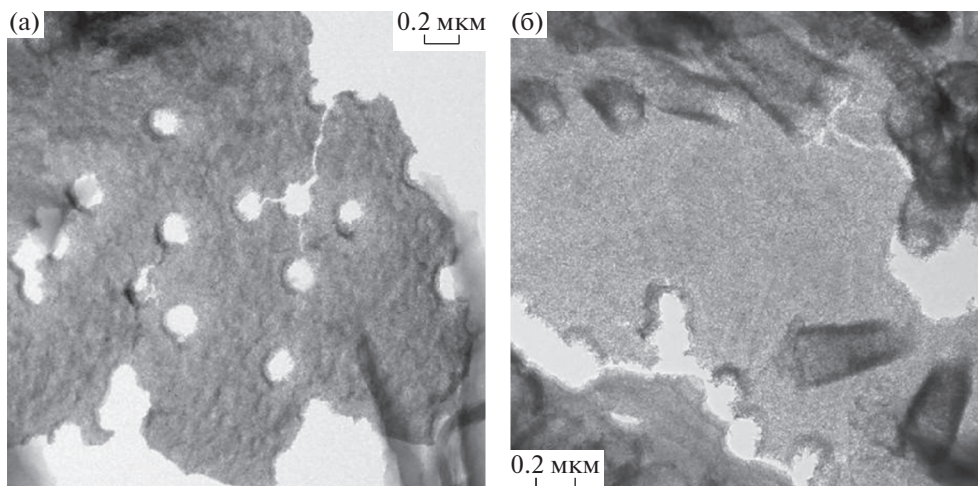


Рис. 3. Микрофотографии с ПЭМ: а – нанослой Ti, отделенный от ПЭТФ ТМ; б – “трубок” Ti из пор ПЭТФ ТМ.

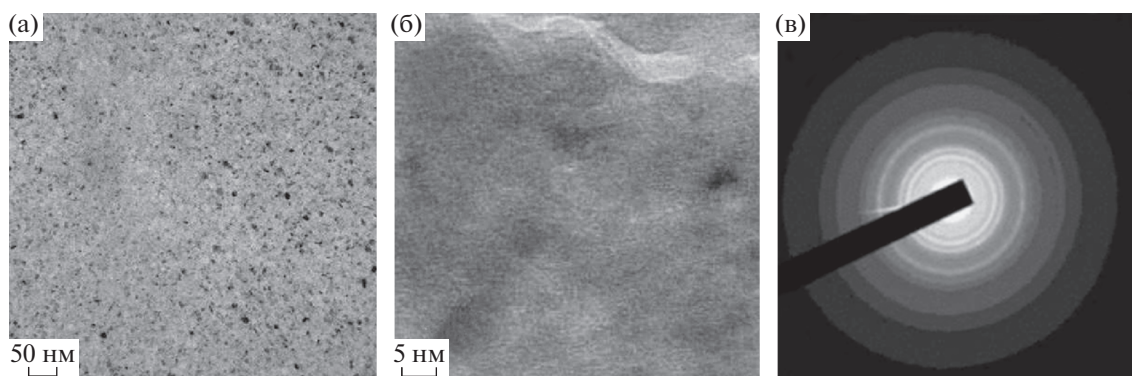


Рис. 4. Микрофотография ПЭМ: а – нанослой Ti, отделенного от ПЭТФ ТМ, в низком разрешении; б – нанослой Ti, отделенного от ПЭТФ ТМ, в высоком разрешении; в – дифракционная картина нанослой Ti, отделенного от ПЭТФ ТМ.

но длинных титановых нанотрубок (~ 0.8 мкм), выраженных в порах.

Деконволюция спектров C1s и N1s позволила извлечь концентрационный профиль глубины TiN и TiC (рис. 5в). Пик C1s TiC (282 эВ) и пик N1s TiN (397 эВ) были асимметричными [39]. Максимальное содержание TiC находится на границе нанослой Ti и ПЭТФ ТМ. Содержание TiC изменяется пропорционально общей атомной концентрации углерода в образце. На рис. 6 графически представлено поперечное сечение ПЭТФ ТМ с Ti.

Профильный состав нанослой Ti, полученный при магнетронном распылении на ПЭТФ ТМ, неоднороден, поскольку на его формирование может влиять множество факторов. В данном случае дегазация ПЭТФ ТМ приводит к изменению значительной части нанослой титана, а именно появлению оксида, карбида и нитрида титана. Согласно морфологическому анализу поверхности можно заключить, что нанослой Ti на

поверхности ПЭТФ ТМ является монолитным, повторяющим структуру ПЭТФ ТМ. Структура нанослой Ti состоит из кристаллитов с характерным размером зерен ~ 5 нм.

3.2. Эксплуатационные характеристики ПЭТФ ТМ с Ti

Для оценки механических свойств (адгезия, устойчивость к царапанию) слоя Ti на поверхности ПЭТФ ТМ был выполнен скретч-тест. На основании полученных данных о профиле царапин были определены изменения измеряемых нагрузок, соответствующих различным стадиям разрушения покрытия. Разрушение покрытия на исследуемых образцах происходило в среднем при нагрузке 3.8–8.6 мН (коэффициент трения μ_c был равен 0.28 и 0.57 соответственно). Небольшие критические нагрузки, скорее всего, связаны с низкой твердостью ПЭТФ ТМ. Наибольшая прочность нанослой Ti наблюдалась в “узкой по-

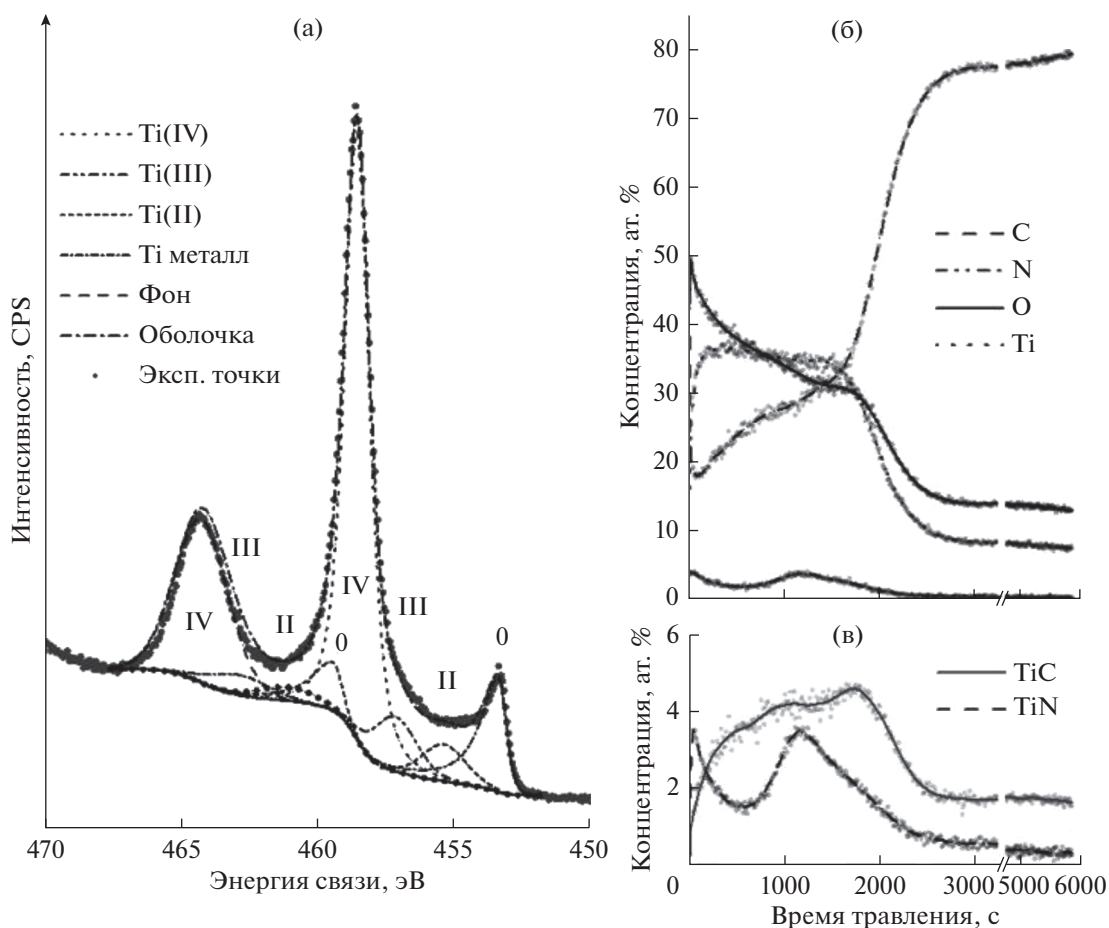


Рис. 5. РФА спектры, собранные с поверхности ПЭТФ ТМ с Тi: а – спектры Тi 2р; б, в – спектры глубинной концентрации атомов.

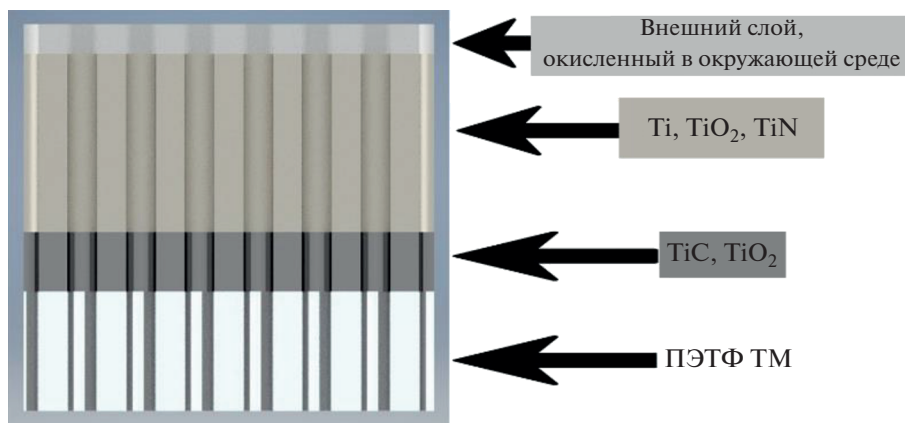


Рис. 6. Иллюстрация состава осажденной тонкой пленки Тi в соответствии с анализом данных РФС.

лосе” при средней критической нагрузке в 8.6 мН. Наименьшая прочность нанослоя Тi наблюдалась в “широкой полосе”. Покрытие разрушалось практически сразу при средней нагрузке в 3.8–3.9 мН.

Нанесение нанослоя Тi на ПЭТФ ТМ образует последовательную комбинацию двух мембран.

Таким образом, мы получаем композиционную мембрану [40]. В этом случае прочностные характеристики мембраны могут изменяться. Согласно полученным кривым напряжения-деформации, форма кривых и значения максимальной нагрузки ПЭТФ ТМ ($\sigma = 30.58 \pm 2.54$ МПа) и ПЭТФ ТМ с Тi ($\sigma = 28.67 \pm 2.78$ МПа) существенно не отли-

Таблица 1. Диаметр пор, измеренный различными методами

Метод определения диаметра пор	Диаметр пор образцов, мкм	
	ПЭТФ ТМ	ПЭТФ ТМ с Ti
Водопроницаемость	0.35	0.34
Точка пузырька	0.30	0.32
РЭМ	0.45	0.42

* Допустимая погрешность $\pm 10\%$.

чаются. Поэтому процесс магнетронного распыления существенно не ухудшает прочностные свойства ПЭТФ ТМ на растяжение. Несмотря на то, что некоторое травление поверхности ПЭТФ ТМ происходит во время нанесения первых слоев Ti, потеря максимального напряжения/деформации, скорее всего, связана с хаотичным распределением пор в исследуемых образцах. Кроме того, нанослой Ti на поверхности ПЭТФ ТМ хорошо держится, это можно увидеть во время растяжения образцов. Нанотрубки Ti, осажденные на стенках пор, изменяют форму от кругов до эллипсов, аналогично тому, что наблюдается для пор без напыления Ti [41].

Из-за особенностей методики получения ПЭТФ ТМ поры имеют форму песочных часов. Для ТМ метод точки пузырька является стандартом для определения размера пор. Значения размера пор, записанные в техническом паспорте мембраны, получены по методу точки пузырька. По данным морфологического анализа поверхности образцов было выявлено, что средний диаметр пор составляет $400 \text{ нм} \pm 10\%$. Однако этот метод не дает полного представления о геометрии пор по всей их длине. Поэтому диаметр пор был исследован методами водопроницаемости и точки пузырька [42]. Результаты эксперимента обобщены в табл. 1.

В ходе эксперимента по измерению диаметра пор исследуемых образцов было обнаружено, что распыление Ti на поверхность ПЭТФ ТМ травит существующие поры. Это может быть результатом либо предварительной плазменной очистки поверхности, либо самого распыления материала [7, 43]. При контакте с обработанной поверхностью химически активная холодная плазма вызывает множество физических и химических процессов. Основными реагентами этих процессов являются высокоактивные короткоживущие химические соединения, образующиеся в больших количествах. Следует также отметить, что, когда электрический разряд находится в непосредственном контакте с поверхностью, она также облучается ультрафиолетовым излучением и подвергается воздействию энергичных ионов и электронов [44]. В момент магнетронного распыления не использова-

лись дополнительные охлаждающие элементы, что приводит к повышению температуры процесса распыления и поверхности ТМ. Согласно нашим предположениям, это кристаллизует верхние слои ТМ и вытравливает поры. Травление продолжается до тех пор, пока не образуется первичный слой напыляемого материала. После этого происходит постепенное наслоение распыляемого материала, в ходе которого диаметр пор уменьшается, а длина капилляров увеличивается.

Исследование проницаемости показало, что образцы ПЭТФ ТМ с Ti имели самую высокую производительность по воде. Это напрямую связано с ионно-плазменной предобработкой ТМ, которая может приводить к дополнительному растравливанию пор [45]. При фильтрации воды через данный образец, жидкость хорошо смачивает поверхность пор, что приводит к увеличению проницаемости, сохраняя при этом форму пор “песочных часов”, как описано В. Березкиным и др. [46].

Для того чтобы охарактеризовать смачиваемость поверхности ПЭТФ ТМ с Ti был применен метод краевого угла смачивания. Этим методом измеряется угол между касательной к водной пленке и испытываемой поверхностью. Из полученных результатов было выявлено, что нанослой Ti на поверхности ПЭТФ ТМ уменьшает краевой угол смачивания. Этот эффект уменьшает загрязнение поверхности органическими веществами.

Экспериментальные данные показывают, что ПЭТФ ТМ имеет краевой угол смачивания, равный $72^\circ \pm 2^\circ$. Это указывает на гидрофобно-гидрофильный характер поверхности [47]. После распыления нанослоя Ti на поверхность ПЭТФ ТМ, краевой угол смачивания, стал равным $33^\circ \pm 2^\circ$, характер поверхности становится ближе к гидрофильной поверхности.

3.3. Определение эффективности микрофильтрационного фильтр-элемента на основе ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti для очистки раствора гибридомы

Исследования по разделению суспензионной культуральной среды гибридомы были выполнены с целью определить эффективность микрофильтрационного фильтр-элемента на основе ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti для очистки раствора от клеток и дебриса. Рабочая температура культуральной жидкости составляла 30°C . Концентрация среды для культивирования клеток составляла 1 г/л , а общее содержание белка около 5 г/л . Наличие частиц в суспензии – клетки гибридомы и дебрис. Для испытаний модулей: ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti использовали культуральную среду, содержащую специфичные иммуноглобулины анти-В. Пилотные испытания микрофильтрационного фильтр-элемента из ПЭТФ ТМ произ-

водили с использованием 60 л культуральной среды гибридомы. Молекулярная масса целевого продукта: 150 кДа (IgG), 900 кДа (IgM). Использовали культуральную среду гибридомы содержащую моноклональные антитела (иммуноглобулины класса IgM) для определения групп крови (А и В). Объем культуральной среды, содержащий анти-В составил 85 л. Культуральной среды с анти-А объем составил 160 л. Молекулярная масса балластных белков ≤ 50 кДа.

При тестировании ПЭТФ ТМ с Ti получили следующие показатели: начальная скорость фильтрации при давлении в 1 бар составила $3571 \text{ мл/мин} \times 1 \text{ м}^2$; при этом через 8 мин производительность по фильтрату составила $714 \text{ мл/мин} \times 1 \text{ м}^2$. В связи с резким падением производительности, было принято решение остановить процесс и не проводить исследования по анализу специфичности и контроля титра суспензии. При тестировании ПЭТФ ТМ получили следующие показатели: начальная скорость фильтрации при давлении в 1 бар составила $4571 \text{ мл/мин} \times 1 \text{ м}^2$; через 26 мин производительность по фильтрату составила $2857 \text{ мл/мин} \times 1 \text{ м}^2$ (рис. 7).

Согласно полученным данным в ходе выполнения опытной работы было установлено, что наиболее эффективным фильтр-элементом для очистки культуральной среды гибридомы содержащей иммуноглобулин являются мембранные каскадные модули изготовленные из ПЭТФ ТМ. Фильтр-элемент из ПЭТФ ТМ с Ti не эффективен из-за повышенной адсорбции биологически-активных веществ и клеток на поверхности металлизированной мембраны несмотря на более высокую степень гидрофильности поверхности как сообщалось ранее в пункте 3.2.

3.4. Биосовместимость ПЭТФ ТМ с титановым напылением

Так как мы прогнозируем, что ПЭТФ ТМ с Ti могут быть использованы в электроформовании нановолокон на поверхности и создания мембранно-сорбционных материалов нового поколения, была исследована биосовместимость полученных мембран. Предполагается, что данный вид мембран в комбинации с нановолокнами высокополимерных веществ (коллаген, гиалурановая кислота, хитозан и т.д.) может быть использован в виде кожных протезов и мембранно-сорбционных материалов нового поколения [48–50]. Таким образом, было решено исследовать влияние ПЭТФ ТМ с титановым напылением на пролиферацию живых клеток (фибробластов китайского хомячка).

С помощью использования световой и сканирующей электронной микроскопии было продемонстрировано, что фибробласты китайского хо-

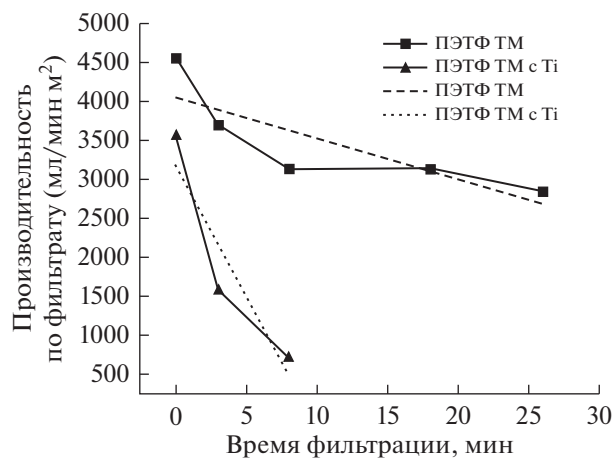


Рис. 7. Производительность по фильтрату при использовании микрофильтрационного фильтр-элемента на основе ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti для очистки раствора от клеток и дебриса.

мячка могут прикрепляться к ионно-трековым адгезивным матрицам, распластываться и пролиферировать (рис. 8).

В ходе исследования влияния модификации титаном ПЭТФ мембраны на выживаемость одиночных колоний фибробластов китайского хомячка получены следующие результаты (табл. 2).

Исходя из приведенных данных, можно сделать вывод, о том, что модификация трековых мембран с помощью напыления титана не способствует увеличению выживаемости одиночных колоний фибробластов, а наоборот снижает количество выросших колоний. Однако, снижение выживаемости одиночных колоний фибробластов по сравнению с немодифицированной ПЭТФ мембраной незначительное.

В ходе исследования влияния модификации титаном ПЭТФ мембраны на скорость роста фибробластов китайского хомячка получены следующие результаты (рис. 9).

В соответствии с данными, представленными на гистограмме, модификация ПЭТФ мембраны титаном не увеличивает скорость роста фибробластов китайского хомячка. Выживаемость фибробластов в монослое после 72 ч культивации на ПЭТФ мембране и ПЭТФ мембране, модифицированной титаном, составляет 92 и 89% соответственно.

Полученные результаты показывают, что полиэтилентерефталатные трековые мембраны, модифицированные титаном, можно использовать в целях прикладной медицины (тканевая инженерия). Процент выживших фибробластов, культивируемых на ПЭТФ мембранах и ПЭТФ мембранах, модифицированных титаном, практически одинаков. Данный результат продемонстрирован в двух независимых экспериментах: для одиноч-

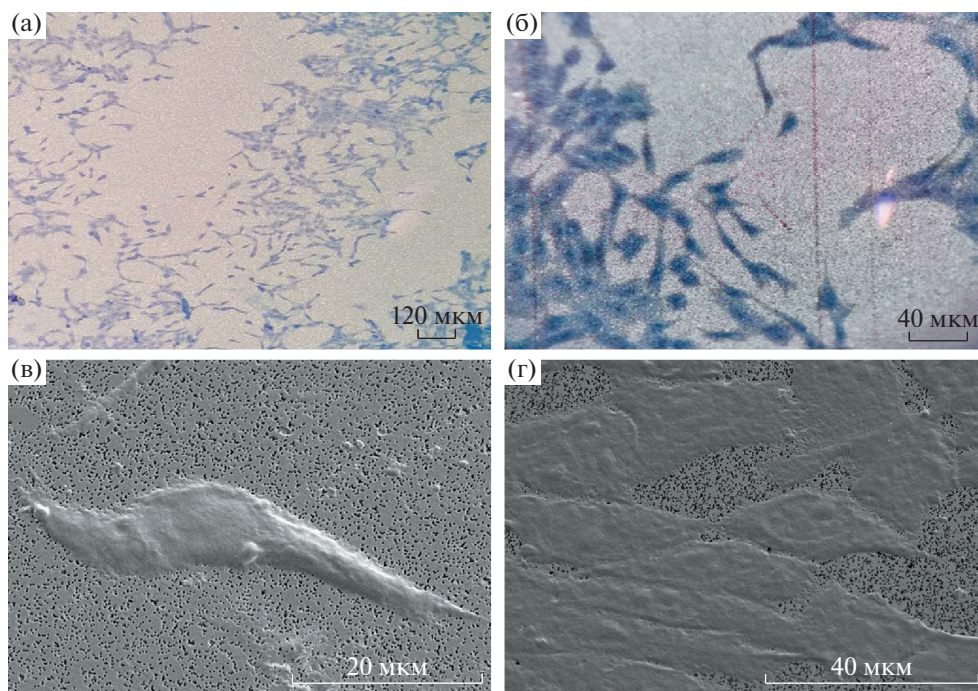


Рис. 8. Адгезия фибробластов китайского хомячка на ионно-трековых мембранах из полиэтилентерефталата (а, в) и полиэтилентерефталата, модифицированного Ti (б, г) (а, б – световая микроскопия, в, г – электронная микроскопия).

ных колоний фибробластов и для фибробластов, образующих монослой. Стоит отметить, что выживаемость фибробластов, культивируемых на двух типах трековых мембран в монослое выше, чем в составе одиночных колоний. При создании искусственных кожных протезов на основе трековых мембран, модифицированных титаном, стоит учитывать скорость образования фибробластами монослоя: примерно в полтора раза ниже, чем на трековых адгезивных матрицах из

ПЭТФ. Таким образом, кожные протезы на основе трековых мембран обеспечивают высокие показатели выживаемости фибробластов при выращивании монослоя, способствуют газообмену формирующейся ткани с окружающей средой и отделению экссудата, а также, благодаря своей микропористой регулярной структуре, защищают поврежденные ткани от попадания патогенных микроорганизмов. Кроме того, эластичность ионно-трековых адгезивных матриц на основе полиэтилентерефталатных мембран позволяет легко переносить монослой клеток на раневую поверхность.

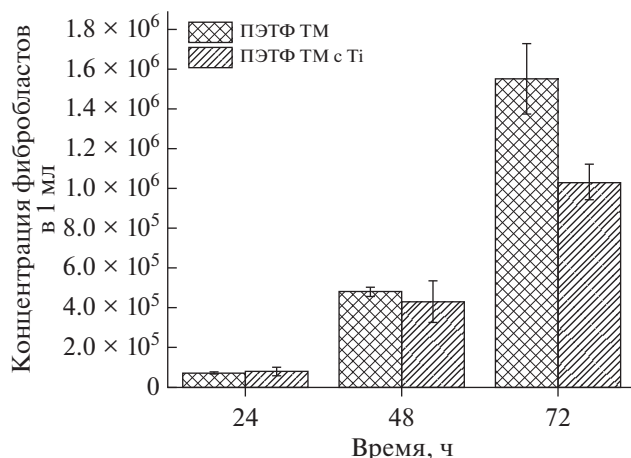


Рис. 9. Зависимость скорости роста фибробластов китайского хомячка от времени культивирования на полиэфирных мембранах.

3.5. Регистрация флуоресценции зеленого флуоресцентного белка *in vivo*, на подложках из ПЭТФ мембраны, модифицированной титаном

Фундаментальные и прикладные исследования культивации клеток *in vivo* на ионно-трековых матрицах зачастую требуют привлечения микроскопических методов, в частности метода флуоресцентной микроскопии. Однако, анализ флуоресцирующих объектов на подложках из ПЭТФ затрудняется в связи с наличием автофлуоресценции полиэтилентерефталата. Чтобы оценить влияние модификации титаном ПЭТФ подложки на качество изображений, а также на снижение автофлуоресценции по сравнению с немодифицированной ПЭТФ мембраной использовали клетки дрожжей *S. cerevisiae*, продуцирую-

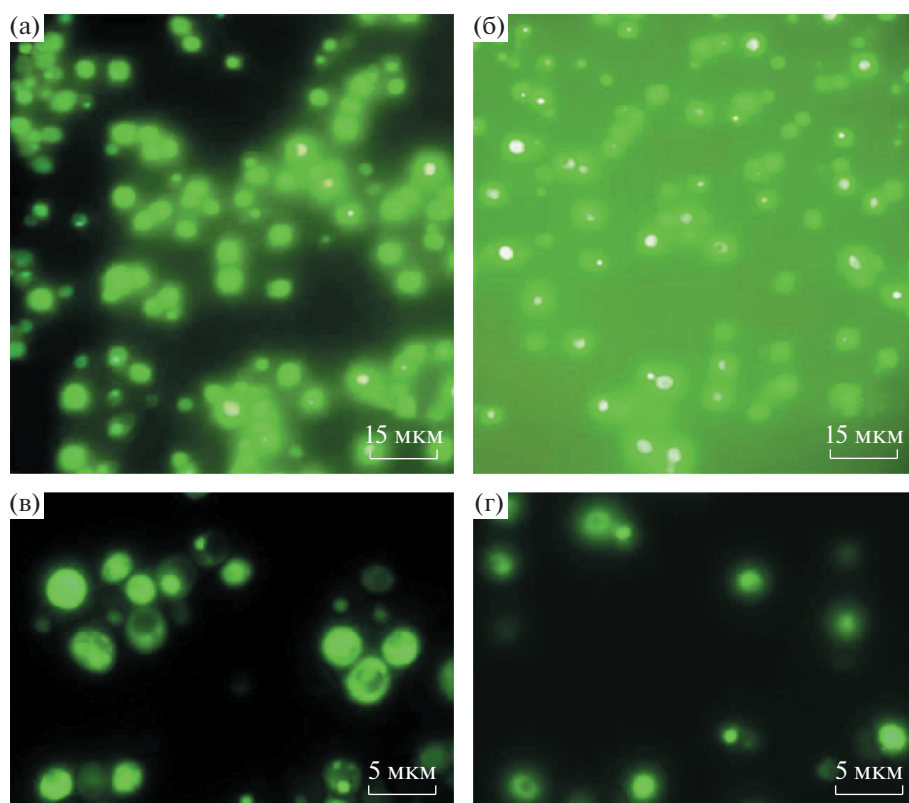


Рис. 10. Регистрация флуоресценции дрожжевых клеток *S. cerevisiae*, продуцирующих флуоресцентный белок Ssa1-GFP, на (а, в) ПЭТФ трековой мембране модифицированной Ti и на (б, г) немодифицированной ПЭТФ трековой мембране ((а, б) – Камера 1 – 48MP AI QUAD CAMERA, (в, г) – Камера 2 – Olympus CCD).

Таблица 2. Выживаемость одиночных колоний фибробластов, культивируемых на ПЭТФ ТМ и ПЭТФ ТМ с Ti мембранах

	ПЭТФ ТМ	ПЭТФ ТМ с Ti
Общее количество колоний, %	72 ± 5	68 ± 1

щие зеленый флуоресцирующий белок GFP. Было продемонстрировано, что титановое напыление на поверхности трековой мембраны из ПЭТФ блокирует автофлуоресценцию полиэтилентерефталатной подложки. Таким образом, в результате данного эффекта могут быть получены более четкие изображения (рис. 10).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Возможность применения промышленной установки магнетронного напыления УМН-180, разработанной ООО «Ивтехномаш», используемой для металлизации тканей, позволяет получать композитные мембраны на основе ПЭТФ ТМ и нанослоя титана рулонными технологиями. Согласно РЭМ и АСМ получаемый нанослой Ti

на поверхности ПЭТФ ТМ полностью повторяет структуру подложки. При напылении 80 нм слоя титана, на поверхность ПЭТФ ТМ, происходило сужение диаметра пор с 0.45 до 0.42 мкм с сохранением круглой формы. 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 процентной концентрации. Азот был обнаружен в форме TiN, что, скорее всего, связано с дегазацией ПЭТФ ТМ в момент магнетронного распыления. Наличие TiC связано с появлением побочных продуктов первых осаждаемых слоев Ti на поверхность ПЭТФ ТМ. Полученный нанослой Ti имеет хорошую адгезию к поверхности ПЭТФ ТМ. Кроме того, испытание на растяжение показало, что нанесение нанослоя Ti на поверхность ПЭТФ ТМ не приводит к изменению прочностных характеристик. Нанесение нанослоя Ti на поверхность ПЭТФ ТМ значительно уменьшает краевой угол смачивания. Наиболее эффективным фильтр-элементом для очистки культуральной среды гибридомы содержащей иммуноглобулин являются мембранные кассетные модули изготовленные из ПЭТФ ТМ. Фильтр-элемент из

ПЭТФ ТМ с Ti не эффективен из-за повышенной адсорбции биологически-активных веществ и клеток на поверхности металлизированной мембраны несмотря на более высокую степень гидрофильности поверхности. Модификация ПЭТФ мембраны титаном не увеличивает скорость роста фибробластов китайского хомячка. Выживаемость фибробластов в монослое после 72 ч культивации на ПЭТФ мембране и ПЭТФ мембране, модифицированной титаном, составляет 92% и 89% соответственно. Полученная ПЭТФ ТМ с Ti может быть использована в качестве основы кожных протезов и мембранно-сорбционных материалов нового поколения. Кроме того, трековая мембрана, модифицированная Ti может быть использована в качестве подложки для микроскопического изучения флуоресцирующих биологических объектов как *in vivo*, так и *in vitro*, поскольку титановое напыление значительно снижает уровень автофлуоресценции полиэтилентерефталата.

БЛАГОДАРНОСТЬ

Авторы статьи выражают особую благодарность д. х. н. П.Ю. Апелью за значимые замечания и советы при планировании и проведении исследования и О.Л. Ореловичу за микрофотографии поверхности образцов, полученные методом РЭМ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Apel P.Y.* // Radiat. Meas. 2001. V. 34. № 1–6. P. 559–566.
2. *Apel P.Y.* // Encyclopedia of Membrane Science and Technology. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2013. V. 192. P. 1–25.
3. *Ulbricht M.* // Polymer (Guildf). 2006. V. 47. № 7. P. 2217–2262.
4. *Сергеев А.В., Хатайбе Е.В., Березкин В.В., Нечаев А.Н., Чихачева И.П., Зубов В.П., Мchedlishvili Б.В.* // Коллоидный журн. 2003. Т. 65. № 1. С. 93–97. (английская версия: *Sergeev A.V., Khataibe E.V., Berezkin V.V., Nechaev A.N., Mchedlishvili B.V., Chikhacheva I.P., Zubov V.P.* // Colloid J. 2003. V. 65. № 1. P. 84–88.)
5. *Пронин В.А., Горнов В.Г., Липин А.В., Лобода П.А., Мchedlishvili Б.В., Нечаев А.Н., Сергеев А.В.* // Журн. технической физики. 2001. Т. 71. № 11. С. 96–100.
6. *Yoshida M., Asano M., Omichi H., Spohr R., Katakai R.* // Radiat. Meas. 1997. V. 28. № 1–6. P. 799–810.
7. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V., Elinson V.M., Potryasai V.V., Orelovich O.L.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 2000. V. 171. № 4. P. 448–454.
8. *Bogaerts A., Neyts E., Gijbels R., van der Mullen J.* // Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. 2002. V. 57. № 4. P. 609–658.
9. *Rossouw A.* // Department of Electrical and Electronic Engineering University of Stellenbosch. 2013. № March.
10. *Rossouw A., Artoshina O.V., Nechaev A.N., Apel P.Yu., Petrik L., Perold W.J., Pineda-Vargas C.A.* // Exotic Nuclei. 2015. № 14. P. 591–596.
11. *Artoshina O.V., Semina V.K., Kochnev Y.K., Nechaev A.N., Apel P.Y., Milovich F.O., Iskhakova L.D., Ermakov R.P., Rossouw A., Gorberg B.L.* // Inorg. Mater. 2016. V. 52. № 9. P. 945–954. (русская версия: *Артошина О.В., Милович Ф.О., Россоу А., Горберг Б.Л., Исхакова Л.Д., Ермаков Р.П., Семина В.К., Кочнев Ю.К., Нечаев А.Н., Апель П.Ю.* // Неорганические материалы. 2016. Т. 52. № 9. С. 1010–1020.)
12. *Artoshina O.V., Semina V.K., Nechaev A.N., Apel P.Y., Rossouw A.* // Pet. Chem. 2015. Т. 55. № 10. С. 759–768. (русская версия: *Артошина О.В., Россоу А., Семина В.К., Нечаев А.Н., Апель П.Ю.* // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 243–253.)
13. *Dmitriev S.N., Kravets L.I., Sleptsov V.V.* // Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms. 1998. V. 142. № 1–2. P. 43–49.
14. *Tao Meng, Rui Xie, Yong-Chao Chen, Chang-Jing Cheng, Peng-Fei Li, Xiao-Jie Ju, Liang-Yin Chu* // J. Memb. Sci. 2010. V. 349. № 1–2. P. 258–267.
15. *Hiroki A., Asano M., Yamaki T., Yoshida M.* // Chem. Phys. Lett. 2005. V. 406. № 1–3. P. 188–191.
16. *Toufik M., Mas A., Shkinev V., Nechaev A., Elharfi A., Schue F.* // Eur. Polym. J. 2002. V. 38. № 2. P. 203–209.
17. *Машенцева А.А., Хасен Т.Г., Краснов В.А., Жумажанова А.Т., Касымжанов М.Т.* // Вестник НЯЦ РК. 2020. Т. 1. С. 5–11.
18. *Korolkov I.V., Mashentseva A.A., Güven O., Gorin Y.G., Zdorovets M.V.* // Radiat. Phys. Chem. Elsevier Ltd. 2018. V. 151. P. 141–148.
19. *Bosykh E.O., Sohoreva V.V., Pichugin V.F.* // Pet. Chem. 2014. V. 54. № 8. P. 267–271.
20. *Fink D., Rojas-Chapana J., Petrov A., Tributsch H., Friedrich D., Kuppers U., Wilhelm M., Apel P.Yu., Zrinehd A.* // Sol. Energy Mater. Sol. Cells. 2006. V. 90. № 10. P. 1458–1470.
21. *Алисиенок О.А., Шидловская В.Е., Мельникова Е.Б., Козловский А.Л., Здоровец М.В., Кутузов М.Д., Шумская Е.Е., Канюков Е.Ю.* // Актуальные проблемы физики твердого тела сборник докладов VIII Международной научной конференции. 2018. Т. 3. С. 206–208.
22. *Shen Y.G., Mai Y.W., Zhang Q.C., McKenzie D.R., McFall W.D., McBride W.E.* // J. Appl. Phys. 2000. V. 87. № 1. P. 177–187.
23. *Prasanna Kumari T., Manivel Raja M., Atul Kumar, Srinath S., Kamat S.V.* // J. Magn. Magn. Mater. Elsevier. 2014. V. 365. P. 93–99.
24. *Maksimov A.I.* // Khimicheskie Volokna. 2004. V. 36. № 5. P. 22–25.
25. *Khlebnikov N., Polyakov E., Borisov S., Barashev N., Biramov E., Maltceva A., Vereshchagin E., Khartov S., Voronin A.* // Jpn. J. Appl. Phys. 2016. V. 55. № 1. P. 01AG02.
26. *Park S.C., Yoon S.S., Nam J.D.* // Thin Solid Films. 2008. V. 516. № 10. P. 3028–3035.

27. *Kravets L.I., Gilman A.B., Yablokov M.Yu., Elinson V.M., Mitu B., Dinescu G.* // Russ. J. Electrochem. 2013. V. 49. № 7. P. 680–692.
28. *Seshan K.* // Handbook of Thin Film Deposition: Techniques, Processes, and Technologies: Third Edition. 2012. 1–392 p.
29. *Горберг Б.Л., Иванов А.А., Мамонтов О.В., Стегнин В.А.* Узел катода магнетронного распылителя: пат. RU2 555 264. РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ. 2006. № 19. С. 1–7.
30. *Tsuchiya T., Hirata M., Chiba N.* // Thin Solid Films. 2005. V. 484. № 1–2. P. 245–250.
31. *Chawla V., Jayaganthan R., Chawla A.K., Chandra R.* // J. Mater. Process. Technol. 2009. V. 209. № 7. P. 3444–3451.
32. *Apel P.Y., Dmitriev S.N.* // Adv. Nat. Sci. Nanosci. Nanotechnol. 2011. V. 2. № 1.
33. *Gorberg B.L., Ivanov A., Mamontov O., Stegnin V.A., Titov V.* // Russ. J. Gen. Chem. 2013. V. 83. № 1. P. 157–163.
34. *Артошина О.В., Россоу А., Семина В.К., Нечаев А.Н., Апель П. Ю.* // Мембраны и мембранные технологии. 2015. Т. 5. № 4. С. 243–253. (английская версия: *Artoshina O.V., Semina V.K., Nechaev A.N., Apel P.Y., Rossouw A.* // Pet. Chem. 2015. V. 55. № 10. P. 759–768.)
35. *Solovieva A., Timofeeva V., Erina N., Vstovsky G., Krivandin A., Shatalova O.V., Apel P., Mchedlishvili B., Timashev S.* // Colloid J. 2005. V. 67. № 2. P. 217–226.
36. *Dinelli F.* // Polymer (Guildf). 2000. V. 41. № 11. P. 4285–4289.
37. *Ellen Wohlfart, Fernández-Blázquez J.P., Arzt E., Campro A.* // Plasma Process. Polym. 2011. V. 8. № 9. P. 876–884.
38. *Biesinger M., Lau L., Gerson A., Smart R.* // Appl. Surf. Sci. Elsevier B.V. 2010. V. 257. № 3. P. 887–898.
39. *Lewin E., Persson P., Lattemann M., Stüber M., Gorgoi M., Sandell A., Ziebert C., Schäfers F., Braun W., Halbritter J., Ulrich S., Eberhardt W., Hultman L., Siegbahn H., Svensson S., Jansson U.* // Surf. Coatings Technol. 2008. V. 202. № 15. P. 3563–3570.
40. *Кестинг П.Е.* Синтетические полимерные мембраны. М.: Химия, 1991. 231–287 с.
41. *Janssen R.* Deformation and Failure in Semi-Crystalline Polymer Systems. Strain, 2002. P. 50.
42. *Sartowska B., Starosta W., Apel P., Orelovitch O., Blonskay I.* // Acta Phys. Pol. A. 2013. V. 123. № 5. P. 819–821.
43. *Kravets L., Dmitriev S., Sleptsov V., Elinson V.M.* // Desalination. 2002. V. 144. № 1–3. P. 27–34.
44. *Molokanova L.G., Kochnev Yu.K., Nechaev A., Chukova S.N., Apel P.* // High Energy Chem. 2017. V. 51. № 3. P. 182–188.
45. *Kravets L., Dmitriev S., Dinescu G., Lazea A., Sätulu V.* // Plasma Processes and Polymers. 2009. V. 6. P. S796–S802.
46. *Beriozkin V.V., Zagorsky D., Nechaev A., Tsiganova T.V., Mitrofanova N., Apel P., Mchedlishvili B.* // Radiat. Meas. 2001. V. 34. № 1–6. P. 593–595.
47. *Акименко С.Н., Мамонова Т.И., Орелович О.Л., Маекава Я., Йошида М., Апель П.Ю.* // Крит. технол. Мембраны. 2002. Т. 12. С. 187.
48. *Pereao O., Uche C., Vinogradov I. I., Nechaev A.N., Opeolu B., Petrik L.* // Mater. Today Chem. Elsevier Ltd, 2021. V. 20. P. 100416.
49. *Виноградов И.И., Еремин П.С., Поддубиков А.В., Гильмутдинова И.Р., Нечаев А.Н.* // Биотехнология. 2021. Т. 37. № 5. С. 55–60.
50. *Виноградова И.И., Петрик Л., Серпионов Г.В., Нечаев А.Н.* // Мембраны и мембранные технологии. 2021. Т. 11. № 6. С. 1–13. (английская версия *Vinogradova I.I., Petrik L., Serpionov G.V., Nechaeva A.N.* // Membranes and Membrane Technologies. 2021. V. 3. № 6. P. 400–410.)

Composite Track Membrane Produced by Roll Technology of Magnetron Sputtering of Titanium Nanolayer

Arnoux Rossouw^{1, 3}, I. I. Vinogradov^{1, 2, *}, G. V. Serpionov¹, B. L. Gorberg⁴,
L. G. Molokanova¹, and A. N. Nechaev^{1, 2}

¹Flerov Laboratory of Nuclear Reactions, Joint Institute for Nuclear Research, Dubna, 141980 Russia

²State University “Dubna”, Dubna, 141980 Russia

³Stellenbosch University, Stellenbosch, 7602 South Africa

⁴Ivanovo State University of Chemical Technology, Ivanovo, 153000 Russia

*e-mail: Ily7345@gmail.com

The possibility of obtaining a composite track membrane (TM) is investigated. The TM surface was modified by the method of planar magnetron deposition of titanium. The parameters of the magnetron installation operation, such as the deposition rate, the working pressure in the chamber, and the magnetron current, have been optimized. The features of the structure and morphology of the 80 nm thick titanium layer have been studied using a combination of methods such as atomic force microscopy, scanning, and transmission electron microscopy. X-ray photoelectron spectroscopy revealed that the titanium nanosheet has a complex composition, including titanium, titanium oxide, titanium nitride, and titanium carbide. The Scratch test showed high adhesion of Ti to TM, which is associated with the formation of an interfacial layer of titanium carbide. It is established that magnetron deposition of Ti does not worsen the operational parameters of TM and reduces the marginal angle of water wetting to a value of about $33^\circ \pm 2^\circ$. Study of survival and growth rate of

fibroblasts of Chinese hamster (V79 line) on PET TM and PET TM with Ti, a slight decrease in the survival rate of fibroblasts on metalized membranes was shown. Titanium sputtering suppresses autofluorescence of the TM surface, which makes it possible to use PET TM with Ti as a substrate for microscopic examination of fluorescent biological objects both *in vivo* and *in vitro*. The resulting PET TM with Ti can be used as the basis of skin prostheses and membrane-sorption materials of a new generation. The conducted studies show that magnetron sputtering is a promising approach to the manufacture of metal-polymer membrane material.

Keywords: composite membrane, track membrane, magnetron sputtering, nanolayer, titanium, roll technology