

УДК 618.7.03; 628.58; 57.083

Прозрачные бактерицидные двухкомпонентные оксидные покрытия на основе $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ и $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ на стеклах

© 2017 г. В. М. Волынкин*, канд. хим. наук; С. К. Евстропьев***, доктор хим. наук; А. В. Караваева***, канд. биол. наук; К. В. Дукельский**,****, канд. техн. наук; В. М. Киселев*, доктор физ.-мат. наук; М. В. Быков****; К. С. Евстропьев**, аспирант

*Государственный оптический институт им. С.И. Вавилова, Санкт-Петербург

**Университет ИТМО, Санкт-Петербург

***Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия, Санкт-Петербург

****Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А. Бонч-Бруевича, Санкт-Петербург

E-mail: evstropiev@bk.ru

Поступила в редакцию 22.09.2016

Приведены результаты разработки и исследования свойств прозрачных бактерицидных двухкомпонентных оксидных покрытий на основе $\text{TiO}_2\text{-ZnO}$ и $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ на стеклах. Установлено, что покрытия состоят из однородных по размеру (10–15 нм) оксидных наночастиц и характеризуются высокой прозрачностью в видимой области спектра. Показано, что двухкомпонентные оксидные покрытия обладают более высокими бактерицидными свойствами по сравнению с однокомпонентными аналогами.

Ключевые слова: прозрачные бактерицидные покрытия, синглетный кислород, оксидные материалы.

Коды OCIS: 160.0160; 310.0310; 160.2750; 160.4236

ВВЕДЕНИЕ

В оптических и светотехнических приложениях широко используются покрытия различного функционального назначения (интерференционные, просветляющие, отражающие, защитные). В последние годы большое число исследований посвящено разработке покрытий, обладающих фотокаталитическими и бактерицидными свойствами [1–15], среди которых полимерные или композиционные покрытия. Однако оксидные покрытия благодаря большей стабильности, механической прочности и долговечности во многих применениях более перспективны. Широко известным примером таких материалов являются покрытия из диоксида титана, обеспечивающие под действием ультрафиолетового (УФ) излучения удаление органических загрязнений с поверхности изделия [7, 8].

Бактерицидные свойства различных оксидных материалов (TiO_2 , ZnO , MgO и др.) являются объектом интенсивных исследований [1, 2, 4–6, 10, 15]. Показано, что проблемы создания оксидных бактерицидных слоев во многом близки разработ-

кам фотокаталитических покрытий на различных материалах [5].

По данным публикации [4] бактерицидное действие MgO в значительной мере определяется выделением из него активного кислорода. Известно, что у многих материалов оно резко возрастает с увеличением степени их дисперсности, что в свою очередь является прямым следствием увеличения удельной поверхности бактерицидного материала. Так, в работе [10] были отмечены высокие бактерицидные свойства наночастиц оксидов цинка и титана.

Увеличение дисперсности оксидных материалов значительно усиливает бактерицидный эффект за счет резкого увеличения их удельной поверхности, а значит, и площади контакта с окружающей средой. Так, в работе [1] было показано, что нанокристаллы MgO обладают сильным бактерицидным действием.

В большинстве исследований в качестве объектов использовались порошки различных оксидных материалов. Однако использование порошкообразных материалов невозможно в изделиях или

устройствах, в которых необходимо сохранить прозрачность или внешний вид изделия, например, при остеклении зданий, в экранах современных мониторов, мобильных телефонов и планшетных компьютеров.

Поэтому в таких применениях целесообразно использовать тонкие прозрачные слои оксидного бактерицидного материала. Примером подобных слоев является описанное в работе [2] покрытие, содержащее MgO и Al₂O₃.

В работах [6, 15] было показано, что двухкомпонентные оксидные материалы обладают более высокими бактерицидными свойствами по сравнению с их однокомпонентными аналогами. Поэтому целью настоящей работы являлась разработка и исследование бактерицидных свойств двухкомпонентных прозрачных оксидных покрытий на стеклах.

В настоящей работе приведены результаты разработки и исследования свойств прозрачных бактерицидных покрытий на основе TiO₂-ZnO и TiO₂-MgO на стеклах.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Методика получения покрытий основана на использовании пленкообразующих растворов, содержащих термически разлагаемые соли металлов, тетраэтоксититана, высокомолекулярного поливинилпирролидона ($M_s = 1300000$, *Sigma Aldrich*) и оптимизированную комбинацию растворителей.

На первом этапе исследований проведено сопоставление бактерицидных свойств однокомпонентных покрытий (TiO₂ и ZnO) и двухкомпонентного покрытия (ZnO-TiO₂). Для получения двухкомпонентного оксидного покрытия была исследована возможность использования композиции, содержащей поливинилпирролидон (ПВП), тетраэток-

сититан, нитрат цинка, полярные органические растворители и воду.

При взаимодействии тетраэтоксититана с водой, присутствующей в растворе, или атмосферной влагой происходит быстрая реакция гидролиза этого соединения



В результате конденсации молекул Ti(OH)₄, образующихся в результате гидролиза, происходит быстрое формирование в растворе коллоидных частиц диоксида титана. Эксперименты показали, что образовавшийся коллоидный раствор (золь) при комнатной температуре способен быстро увеличивать вязкость, переходя в гель, что приводило к утрате возможности его использования для нанесений покрытий. Поэтому для контроля скорости химической реакции (1) и замедления процесса гелеобразования содержание воды в пленкообразующем растворе было ограничено.

Наличие в составе пленкообразующих растворов высокомолекулярного поливинилпирролидона способствует формированию однородных наноразмерных частиц оксидов в формирующемся покрытии и улучшает адгезию раствора к поверхности стекла [2, 16]. В табл. 1 приведен химический состав этих пленкообразующих композиций и сформированных на поверхности стеклянных подложек оксидных покрытий.

На втором этапе была исследована возможность получения двухкомпонентного прозрачного покрытия на основе MgO-TiO₂, обладающего способностью эффективно генерировать активный синглетный кислород. Химический состав исследованной пленкообразующей композиции и сформированного на поверхности стекла покрытия приведены в табл. 2.

Таблица 1. Химический состав пленкообразующих растворов и полученных из них оксидных покрытий

№	Химический состав раствора, мас %							Химический состав покрытия, мас %	
	Пропанол-2	1-метил-2-пирролидон	Пропиленкарбонат	ПВП	H ₂ O	Zn(NO ₃) ₂	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	ZnO	TiO ₂
1	33,32	16,66	44,98	0,83	1,43	2,77	–	100	–
2	34,75	17,38	46,92	0,87	–	–	0,08	–	100
3	34,05	17,03	45,97	0,85	0,70	1,36	0,04	97,4	2,6

Таблица 2. Химический состав пленкообразующего раствора для получения покрытия на основе MgO-TiO₂

№	Химический состав пленкообразующего раствора, мас %					Химический состав оксидного покрытия, мас %	
	Циклогексанон	ПВП	Ti(OC ₂ H ₅) ₄	Ацетон	Mg(ClO ₄) ₂	MgO	TiO ₂
4	17,5	0,6	0,4	80,9	0,6	43,4	56,6

После нанесения покрытий на стекло все образцы подвергались сушке и термообработке при 530 °С. Толщина сформированных оксидных покрытий составляла 200–250 нм.

Измерение спектров пропускания образцов стекол с покрытиями в настоящей работе осуществлялось на спектрофотометре UV-3600 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 250–1000 нм. Для возбуждения фотолюминесценции покрытий использовалось излучение светодиода HPR40E-50UV (максимум полосы генерации 370 нм). Спектры люминесценции исследовались на спектрометре SDH-IV (SOLAR Laser Systems, Республика Беларусь).

Для исследования морфологии полученных покрытий использовался сканирующий электронный микроскоп Hitachi S3400N.

В определении бактерицидных свойств покрытий применялась методика, основанная на диффузии в агар, описанная в работах [15, 17]. В качестве тест-микроорганизмов использовались представитель грам-положительных бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P и представитель грам-отрицательных бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922. Антибактериальная эффективность оценивалась путем определения формирования зон ингибирования в питательном агаре, которые образуются на засеянной бактериями поверхности. Схема определения бактерицидных свойств покрытий, использованная в настоящей работе, проиллюстрирована на рис. 1.

Процесс проведения испытаний включал несколько этапов:

1. Приготовление питательной среды. Питательную среду — мясопептонный агар (МПА) готовили из сухой среды. После автоклавирования питательную среду проверяли на стерильность и на ростовые свойства, затем разливали в стерильные чашки Петри (диаметр 90 мм) по 20 мл, предварительно расплавив ее на водяной бане. Чашки оставляли при комнатной температуре для застывания.

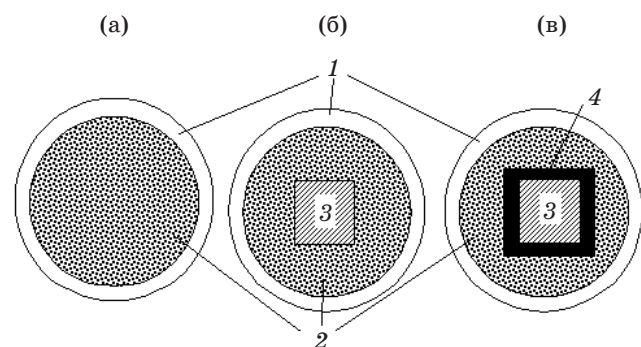


Рис. 1. Схема определения бактерицидных свойств покрытий. 1 — чашка Петри, 2 — инокулюм, 3 — испытуемый образец с покрытием, 4 — зона задержки роста.

2. Приготовление инокулюма. Для него использовали чистую суточную культуру микроорганизмов, выросших на плотной питательной среде. Незначительное количество материала петлей переносили в пробирку со стерильным физиологическим раствором, доводя плотность инокулюма до 1×10^9 КОЕ/мл по бактериальному стандарту мутности. Инокулюм использовался в течение 15 мин после приготовления.

3. Инокуляция подготовленных чашек Петри. Для их инокуляции 0,1 мл инокулюма вносили в центр чашки и осторожно распределяли шпателем Дригальского по всей поверхности (посев «газоном») (рис. 1а).

4. Не позднее, чем через 15 мин после инокуляции на поверхность питательной среды с помощью стерильного пинцета накладывались стекла (рис. 1б). Полученные в чашках Петри образцы инкубировали при комнатной температуре.

5. После окончания инкубации чашки помещали кверху дном на темную матовую поверхность так, чтобы свет падал на них под углом 45° (учет в отраженном свете). Зона задержки роста измерялась с точностью до 1 мм (рис. 1в).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Результаты испытаний бактерицидных свойств покрытий, полученных из растворов 1–3, а также контрольного образца стекла без покрытия приведены в табл. 3. На основании данных таблицы можно сделать вывод о том, что покрытие, сформированное на поверхности стекла при использовании раствора 2, содержащего в качестве основного пленкообразующего компонента органическое соединение титана, не обладающее бактерицидными свойствами, не подавляет развитие бактерий. Эксперименты показали, что наибольшую активность против бактерий *Staphylococcus aureus* ATCC 209P проявляет покрытие на основе ZnO-TiO₂, сформированное при использовании раствора 3, содержащего в качестве основного пленкообразующего компонента смесь тетраэтоксититана и нитрата

Таблица 3. Антибактериальная активность в условиях естественного освещения образцов покрытий на основе ZnO, TiO₂ и ZnO-TiO₂

Образец	Зона задержки роста, мм	
	<i>S. aureus</i>	
1	1	
2	–	
3	2	
Контрольный образец	–	

цинка. Отметим, что повышенная по сравнению с однокомпонентными аналогами бактерицидная активность материалов на основе $ZnO-TiO_2$, полученных из порошкообразных продуктов, была приведена ранее в публикации [15].

Результаты испытаний бактерицидных свойств покрытия на основе $MgO-TiO_2$, полученного из раствора 4, а также контрольного образца стекла без покрытия приведены в табл. 4, которые показывают, что покрытие демонстрирует хорошие бактерицидные свойства, подавляя развитие бактерий *Escherichia coli* ATCC 25922.

Электронно-микроскопический снимок поверхности покрытия на основе $MgO-TiO_2$, изготовленного из раствора 4, представлен на рис. 2. Структура материала покрытия представляет собой однородные наночастицы (размер 10–15 нм), полностью покрывающие поверхность стекла. Наблюдаемая на рис. 2 морфология покрытия обеспечивает высокое значение удельной поверхности материала, что, согласно данным работы [1], способствует увеличению бактерицидных свойств покрытия.

Спектр пропускания стекла с покрытием из $MgO-TiO_2$, полученным из раствора 4, представлен на рис. 3. Коротковолновая граница прозрачности этого образца находится в области 350–360 нм. Из рисунка видно, что он характеризуется высокой прозрачностью во всем видимом спектральном диапазоне (85–86%). Таким образом, сформирован-

Таблица 4. Антибактериальная активность в условиях естественного освещения образца покрытия на основе $MgO-TiO_2$

Образец	Зона задержки роста, мм	
	<i>Escherichia coli</i>	
4	1	
Контрольный образец	–	

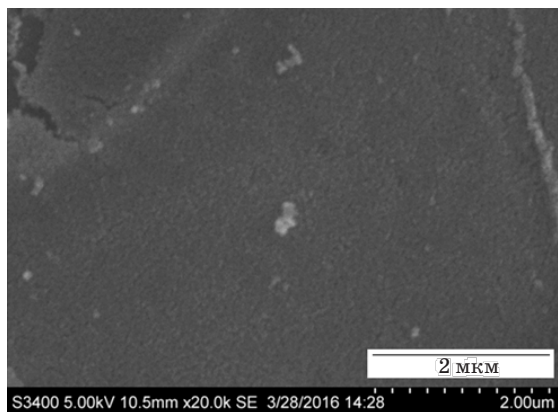


Рис. 2. Электронно-микроскопический снимок поверхности покрытия, сформированного из пленкообразующего раствора 4.

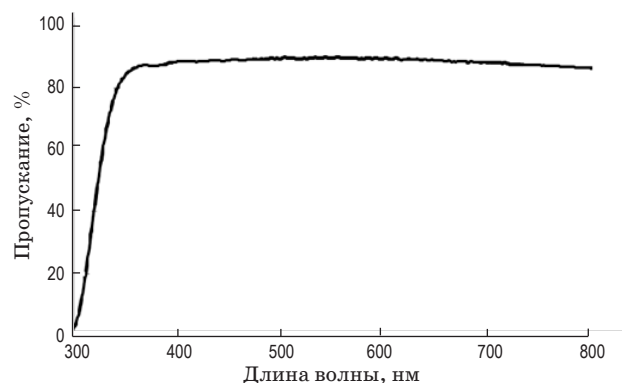


Рис. 3. Спектр пропускания стекла с покрытием на основе $MgO-TiO_2$, полученным из раствора 4.

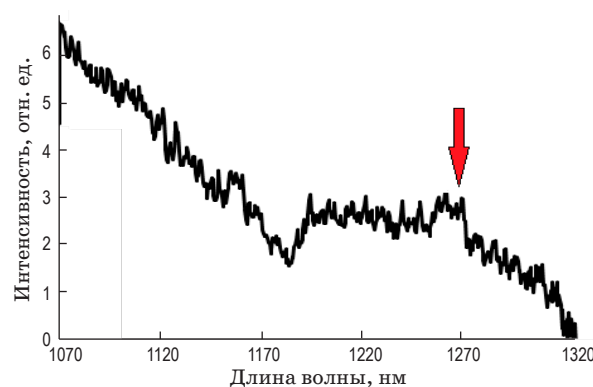


Рис. 4. Спектр люминесценции покрытия на основе $MgO-TiO_2$, полученного из раствора 4, при возбуждении УФ излучением (370 нм).

ное на поверхности стекла покрытие обладает как высокой прозрачностью в видимой области спектра, так и бактерицидными свойствами.

Изучение спектров фотолюминесценции показало наличие полосы люминесценции с длиной волны в максимуме $\lambda_{max} = 1270$ нм (рис. 4), что свидетельствует об эффективной генерации покрытиями химически активного синглетного кислорода [18], играющего важную роль в фотокаталитических процессах и бактерицидном действии покрытий. Наблюдаемая небольшая интенсивность пика связана с малой толщиной сформированного покрытия.

На основании полученных экспериментальных результатов затруднительно предложить детальный физико-химический механизм бактерицидного действия синтезированных в работе покрытий, что может являться объектом дополнительных исследований.

ВЫВОДЫ

Экспериментально показана возможность формирования золь-гель методом прозрачных в видимой области спектра покрытий на основе $ZnO-TiO_2$ и $MgO-TiO_2$, обладающих бактерицидными свой-

ствами. Прозрачные покрытия из MgO-TiO₂, наряду с бактерицидными свойствами, обладают также способностью эффективно генерировать химически активный синглетный кислород. По-

лученные результаты позволяют сделать вывод о возможности использования разработанных покрытий в различных оптических и медицинских приложениях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Huang Lei, Li Dian-Qing, Lin Yan-Jun, Wei Min, Evans D.G., Duan Xue. Controllable preparation of nano-MgO and investigation of its bactericidal properties // *J. Inorganic Biochemistry*. 2005. V. 99. № 5. P. 986–993.
2. Евстропьев С.К., Дукельский К.В., Толстой М.Н., Карпенко М.А. Бактерицидное оксидное покрытие и способ его получения // Патент РФ 2395548. 2008.
3. Koper O.B., Klabunde J.S., Marchin G.L., Klabunde K.J., Stoimenov P., Bohra L. Nano-scale powders and formulations with biocidal activity toward spores and vegetative cells of Bacillus species, Viruses, and Toxins // *Current Microbiology*. 2002. V. 44. P. 49–55.
4. Sawai J., Kojima H., Igarashi H., Hashimoto A., Shoji S., Sawaki T., Hakoda A., Kawada E., Kokugan T., Shimizu M. Antibacterial characteristics of magnesium oxide powder // *World J. Microbiology and Biotechnology*. 2000. V. 16. № 2. P. 187–194.
5. Basnet P., Larsen G.K., Jadeja R.P., Hung Y.-C., Zhao Y. α -Fe₂O₃ nanocolumns and nanorods fabricated by electron beam evaporation for visible light photocatalytic and antimicrobial applications // *ACS Appl. Mater. and Interfaces*. 2013. V. 5. № 6. P. 2085–2095.
6. Mala M., Ravichandran K., Pandiarajan S., Srinivasan N., Ravikumar B., Catherine K., Pushpa Siriya, Swaminathan K., Arun T. Formation of hexagonal plate shaped ZnO microparticles — a study on antibacterial and magnetic properties // *Ceramic International*. 2016. V. 42. № 6. P. 7336–7346.
7. Zhang Jinhui, Li Si, Chen Long, Pan Yi, Yang Shuangchun. The progress of TiO₂ photocatalyst coating // *IOSR J. Engineering*. 2012. V. 2. № 8. P. 50–53.
8. Федотова М.П. Высокодисперсные бикомпонентные фотокатализаторы на основе диоксида титана // Автореферат на соиск. ученой ст. канд. хим. наук. 2009. Томск. Томский государственный университет. 22 с.
9. Jung Hyun Suk, Lee Jung-Kun, Nastasi M., Kim Jeong-Ryeol, Lee Sang-Wook, Kim Jin Young, Park Jong-Sung, Hong Kug Sun, Shin Hyunho. Enhancing photocatalytic activity by using TiO₂-MgO core-shell-structured nanoparticles // *Appl. Phys. Lett.* 2006. V. 88. P. 13107.
10. Shams Tabrez Khan, Javed Ahmad, Maqsood Ahamed, Javed Musarrat, Abdulaziz A. Al-Khedhairi. Zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles induce oxidative stress inhibit growth, and attenuate biofilm formation activity of *Streptococcus mitis* // *J. Biological Inorganic Chemistry*. 2016. V. 21. P. 295–303. doi 10.1007/s00775-016-1339-x
11. Jianfeng Jin, Wenying Liu, Wenyan Zhang, Qinghua Chen, Yanbo Yuan, Lidou Yang, Qintao Wang. Nano-ZnO/ZnO-HAPw prepared via sol-gel method and antibacterial activities of inorganic agents on six bacteria associated with oral infections // *J. Nanoparticle Research*. 2014. 16:2658. doi 10.1007/s11051-014-2658-x
12. Tran N., Mir A., Mallik D., Sinha A., Nayar S., Webster T.J. Bactericidal effect of iron oxide nanoparticles on *Staphylococcus aureus* // *Intern. J. Nanomedicine*. 2010. V. 5. P. 277–283.
13. Applerot G., Lellouche J., Perkas N., Nitzan Y., Gedanken A., Banin E. ZnO nanoparticle-coated surfaces inhibit bacterial biofilm formation and increase antibiotic susceptibility // *RSC Advances*. 2012. V. 2. № 6. P. 2314–2321. doi 10.1039/C2RA00602B
14. Zhongbing Huang, Xu Zheng, Danhong Yan, Guangfu Yin, Xiaming Liao, Yunqing Kang, Yadong Yao, Di Huang, Baoqing Hao. Toxicological effect of ZnO nanoparticles based on bacteria // *Langmuir*. 2008. V. 24. № 8. P. 4140–4144.
15. Jaškova V., Hochmannova L., Vytřasová J. TiO₂ and ZnO nanoparticles in photocatalytic and hygienic coatings // *Intern. J. Photoenergy*. 2013. V. 2013. Article ID 795060. 6 p. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/795060>
16. Дукельский К.В., Евстропьев С.К. Формирование защитных наноразмерных покрытий на основе Al₂O₃ (Al₂O₃-AlF₃) на поверхности стекла // *Оптический журнал*. 2011. Т. 78. № 2. С. 71–81.
17. Определение чувствительности микроорганизмов к антибактериальным препаратам: методические указания. М.: Федеральный центр Госсанэпиднадзора Минздрава России, 2004. 91 с.
18. Киселев В.М., Кисляков И.М., Бурчинов А.Н. Генерация синглетного кислорода на поверхности оксидов // *Опт. спектр*. 2016. Т. 120. № 4. С. 15–25.