

Гаркуша Б. В., магістр, Макєєва І. С., доцент

Київський національний університет технологій та дизайну

ЕЛЕКТРОХІМІЧНИЙ СИНТЕЗ КОМПОЗИЦІЙНОГО МАТЕРІАЛУ З АНТИБАКТЕРІАЛЬНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ

Анотація. Розроблено композиційний матеріал з антибактеріальними властивостями у вигляді покриття. Основним матеріалом для матриці слугував сплав нікель-олово. В якості інертної фази для композиту використовували наночастки TiO_2 . Введення діоксиду титану у структуру сплаву нікель-олово дозволило отримувати покриття з підвищеною твердістю, адгезією та високою біоцидною активністю по відношенню до бактерій *S. aureus* та *E. Coli*.

Ключові слова: композит, покриття, антибактеріальність, диоксид титану.

Garkusha B. V., Makyeyeva I. S.

Kyiv National University of Technologies and Design

ELECTROCHEMICAL SYNTHESIS OF COMPOSITE MATERIAL WITH ANTIBACTERIAL PROPERTIES

Abstract. A composite material with antibacterial properties in the form of a coating has been developed. The main material for the matrix was a nickel-tin alloy. TiO_2 nanoparticles were used as an inert phase for the composite. The introduction of titanium dioxide into the nickel-tin alloy structure made it possible to obtain a coating with increased hardness, adhesion and high biocidal activity against *S. aureus* and *E. Coli* bacteria.

Keywords: composite, coating, antibacterial, titanium dioxide.

Вступ. Завдяки останнім досягненням у матеріалознавстві та методології біотехнології, а також зростаючому розумінню мікробіології навколишнього середовища, зараз доступна велика різноманітність варіантів дизайну поверхонь з антибактеріальними властивостями. Бактерії, що прикріплюються до поверхні, спричиняють небажані наслідки і стають довгостроковою серйозною проблемою глобального занепокоєння. Колонізація бактерій (особливо патогенних бактерій) на імплантах або медичних пристроях є основною причиною внутрішньо-лікарняних інфекцій, що призводить до високої захворюваності [1, 2]. Наділення поверхонь антибактеріальними властивостями для боротьби з прикріпленими бактеріями є актуальною темою досліджень.

Існує багата кількість різних матеріалів, які використовуються для розробки біомедичних пристроїв. Біомедичні пристрої можуть бути імплантованими (кохлеарні імпланти коліна/тазостегнового суглоба, серцеві клапани, стенти тощо) або не імплантованими (контактні лінзи, катетери, пристрої для фіксації тканин та інш.). Крім того, у деяких випадках вони можуть розсмоктуватися, наприклад деякі шви, імпланти або стенти [3, 4].

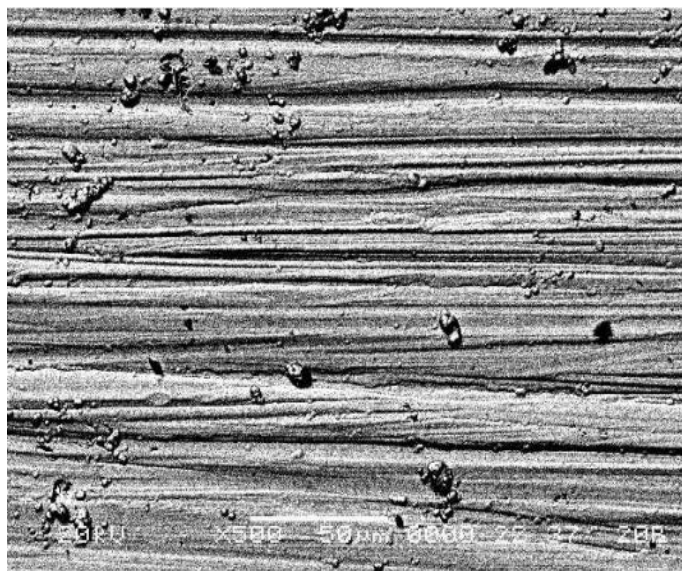
Враховуючи термін служби пристрою та його використання, для виготовлення біомедичних пристроїв використовуються кераміка, полімери та металеві сплави. В кожному процесі імплантації відбувається конкуренція за колонізацію поверхні імплантату між господарем (тканинами людини) і бактеріями. Тому розробка антибактеріальних покриттів для різних підкладок, керамічних, металевих і полімерних, має вирішальне значення для зменшення адгезії та розмноження бактерій. Антибактеріальні покриття швидко стають основним компонентом глобальної стратегії пом'якшення впливу бактеріальних патогенів.

Постановка завдання складалась у розробці композиційного матеріалу з антибактеріальними властивостями. Основним матеріалом для матриці був сплав нікель-олово, який має високу корозійну стійкість і не виявляє дратівливої дії на шкіру людини

[5–7]. В якості інертної фази для композиту використовували наночастки TiO_2 . Завдяки унікальним властивостям нанорозмірний TiO_2 широко використовується у якості фотокаталізатору для розкладу органічних забрудників та інгібіторів, які модифікують мікроорганізми [8]. Метою роботи було дослідження антибактеріальних властивостей композитів нікель-олово та нікель-олово-діоксид титану.

Результати досліджень. Композит одержували у вигляді покриття на мідній пластинці. У попередній роботі [9] описано механізм формування сплаву нікель–олово, приведена структура та морфологія покриття.

Композити нікель-олово та нікель-олово-діоксид титану осаджували із фторидно-хлоридного електроліту методом електролізу. Введення у електроліт TiO_2 призводить до незначної зміни характеру покриття, на поверхні спостерігається утворення сфероїдів розміром 6–8 мкм. Ведення TiO_2 до електроліту призводило до зміни структури поверхні покриття з укрупненням кристалітів, які формуються на поверхні, рис. 1.



Джерело: авторська розробка.

Рис. 1. Мікрофотографія (СЕМ) поверхні покриття нікель-олово при концентрації TiO_2 у розчині, 2 г/дм^3

Згідно з даними елементного аналізу, встановлено, що введення в електроліт діоксиду титану в кількості 2 г/дм^3 призводить до його впровадження до складу композиту. У покритті Sn - Ni зміст TiO_2 складає 0,7 ат. %, табл. 1.

Таблиця 1

Елементний аналіз композитного покриття

Елемент	Sn	Ni	Ti
C, %	62,2	34,5	0,7

Джерело: розроблено автором на основі [9].

Визначено адгезію та мікротвердість сплаву Ni–Sn та композиту Ni–Sn– TiO_2 , що представлено в табл. 2.

Таблиця 2

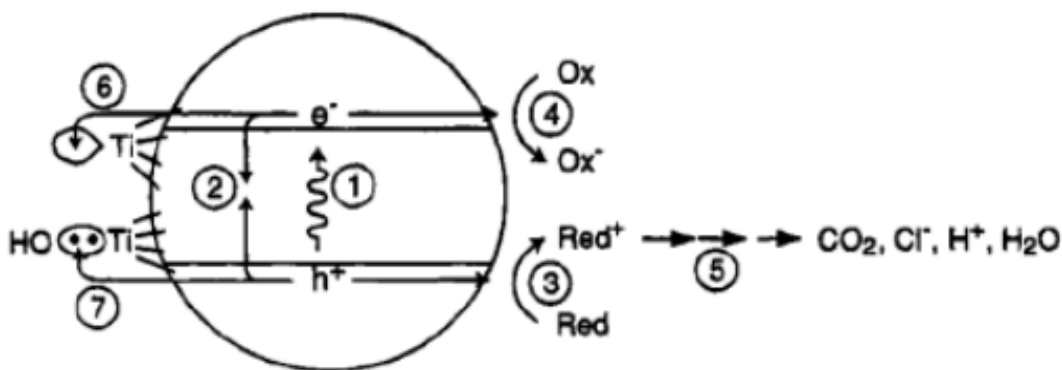
Властивості покриттів Ni–Sn и Ni–Sn– TiO_2

	Ni–Sn	Ni–Sn– TiO_2
Мікротвердість, HV	405	439
Адгезія, МПа/см ²	0,51	0,65

Джерело: розроблено автором на основі [9].

Мікротвердість покриття Ni–Sn склала 405 HV, адгезія – 0.51 Мпа·см⁻². Введення у електроліт TiO₂ у кількості 2 г·дм⁻³ приводить до росту мікротвердості та адгезії до 439 HV та 0.65 Мпа·см⁻² відповідно.

Наноструктурований TiO₂ – активний фотокаталізатор, який під дією м'якого ультрафіолетового випромінювання стимулює хімічні реакції розкладу органічних сполук. У загальному вигляді послідовність всіх процесів, що відбуваються на частинках TiO₂ під дією світла з достатньою енергією фотонів, можна представити наступним чином (рис. 2).



Джерело: [10].

Легенда: (1) генерація носіїв заряду під дією світла; (2) рекомбінація носіїв заряду з виділенням тепла; (3) окиснення за участю дірки у валентній зоні; (4) відновлення за участю електрона в зоні провідності; (5) розклад органічних речовин; (6) взаємодія електрона в зоні провідності з поверхневими групами з утворенням іонів Ti⁺³ на поверхні; (7) взаємодія дірки у валентній зоні з поверхневою титанольною групою.

Рис. 2. Схема фотоелектрохімічних процесів, що відбуваються при освітленні частинок TiO₂

TiO₂ з дефектами на поверхні збільшує фотокаталітичний рух. Такі унікальні властивості цього оксиду застосовуються для розкладу органічних забруднень та інгібіторів, які модифікують мікроорганізми. Широке використання TiO₂ базується на його ефективній фотокаталітичній активності та великій хімічній стабільності.

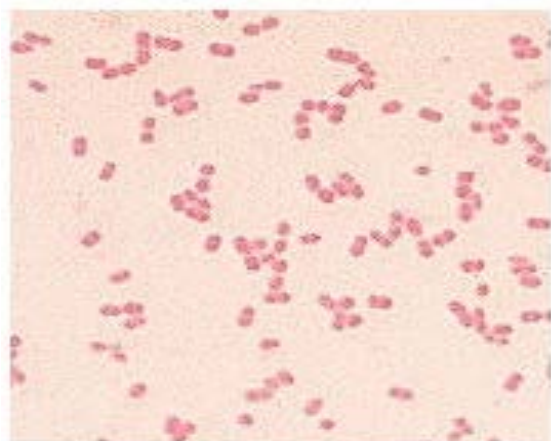
Композити з такими наночастинками виявляють високу ефективність проти резистентних бактерій за рахунок пригнічення життєдіяльності збудника інфекції у результаті уповільнення специфічного для мікроорганізмів метаболічного процесу.

Антибактеріальні властивості отриманого композиту вивчали по відношенню до грампозитивних *Staphylococcus aureus* (S. Aureus) та грамнегативних *Escherichia coli* (E. Coli) бактерій.

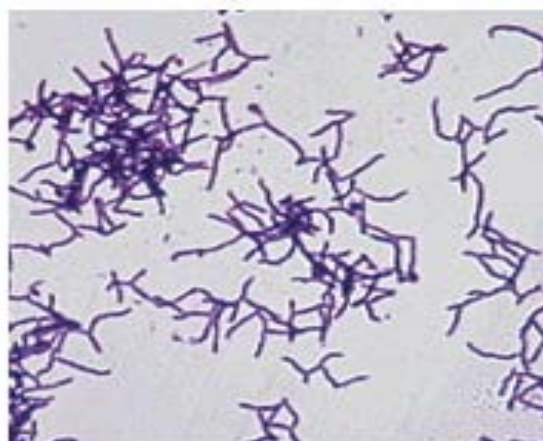
Присутність в покритті діоксиду титану зменшувала кількість бактеріальних колоній на поверхні зразків. Тенденція спостерігається як для S. aureus, так і для E. coli.

Антибактеріальна активність зразків по відношенню до тест – бактерій при інкубуванні протягом 4 та 12 годин збільшується з збільшенням вмісту діоксиду титана в покритті як і для S. aureus, так и для E. coli. Показник антибактеріальної активності збільшується від 1.4 до 1.5 для E. coli та від 1.3 до 1.7 для S. aureus при часі інкубування 4 години. З збільшенням часу інкубування R також збільшується до значення 1.84 для E. coli та 2.44 для S. aureus при концентрації діоксиду титана в електроліті 2 г/дм³.

Концентрація життєздатних бактерій S. aureus на поверхні зразків при обробці УФ опромінюванням інтенсивністю 0.01 мВ/м² протягом 1 години зменшується від 130 до 70 КОЕ/мл (табл. 3 та 4).



Gram Negative



Gram Positive

Джерело: [2].

Рис. 3. Загальний вигляд грампозитивних *Staphylococcus aureus* (S. Aureus) та грамнегативних *Escherichia coli* (E. Coli) бактерій

Таблиця 3

Антибактеріальна активність зразків по відношенню до тест - бактерій

Концентрація TiO ₂ в електроліті, г/л	<i>S. aureus</i>				<i>E. coli</i>			
	4 години		12 годин		4 години		12 годин	
	CFU/мл	K ₁	CFU/мл	K ₁	CFU/мл	K ₁	CFU/мл	K ₁
0	2.6·10 ⁴	1.33	2.9·10 ⁷	1.96	2.4·10 ⁴	1.40	2.8·10 ⁷	1.51
1	2.0·10 ⁴	1.44	1.6·10 ⁷	2.23	1.9·10 ⁴	1.50	2.1·10 ⁷	1.64
2	1.0·10 ⁴	1.74	9.8·10 ⁶	2.44	2.1·10 ⁴	1.29	1.3·10 ⁷	1.84
Контрольний зразок	5.6·10 ⁵	-	2.7·10 ⁹	-	6.1·10 ⁵	-	9.2·10 ⁸	-

Джерело: розроблено автором на основі [9].

При опромінюванні покриттів, які отримані з електроліту з 1 г/дм³ диоксиду титану кількість клітин зменшується від 100 КОЕ/мл до 20 КОЕ/мл. Це вказує на наявність антибактеріальної дії диоксиду титану, особливо при дії УФ. Для зразків, отриманих у електролітах з 2 г/дм³ диоксиду титану антибактеріальний ефект збільшується у 1.5 рази у порівнянні з контрольним зразком.

Таблиця 4

**Концентрація життєздатних клітин *Staphylococcus aureus* на поверхні зразків
(Вихідна концентрація: 5.6·10⁵ КОЕ/мл)**

Умови дослідження	Концентрація TiO ₂ в електроліті, г/дм ³ , при осадженні покриття	Концентрація (КОЕ/мл)	K ₂ , %
Без обробки УФ	0	1.3·10 ²	—
	1	1.0·10 ²	23.08
	2	9.0·10 ¹	30.76
Після обробки УФ опромінюванням (I~0.01мВт/см ² , 1 година)	0	7.0·10 ¹	—
	1	2.0·10 ¹	71.43
	2	3.0·10 ¹	57.14

Джерело: розроблено автором на основі [9].

Антибактеріальна активність зразків по відношенню до тест-бактерій при інкубації протягом 4 та 12 годин збільшується з підвищенням вмісту диоксиду титану у покритті як для *S. aureus*, так і для *E. coli*.

Висновки. Композити нікель-олово та нікель-олово-діоксид титану осаджували із фторидно-хлоридного електроліту методом електролізу у вигляді покриттів.

На основі експериментальних даних морфології та фазового складу покриттів встановлено, що введення в електроліт $2 \text{ г/дм}^3 \text{ TiO}_2$ приводить до впровадження діоксиду титану до складу покриття в кількості 0.7 мас. %.

Проведені дослідження показали, що введення нанорозмірного діоксиду титану у структуру сплаву нікель-олово дозволяють отримувати покриття з підвищеною твердістю, адгезією та високою біоцидною активністю по відношенню до бактерій *S. aureus* та *E. Coli*.

Список використаної літератури

1. Hoffmann, M. R., Martin, S. T., Choi, W., Bahnemann, D. W. (1995). Environmental Applications of Semiconductor Photocatalysis. *Chemical Reviews*, Vol. 95, No. 1, P. 69–96.
2. Fluit, A. C., Visser, M. R., Schmitz, F. (2001). Molecular detection of antimicrobial resistance. *Clin. Microbiol. Rev.*, Vol. 14, № 4, P. 836.
3. Freitas, jr. R. A. (2005). Nanotechnology, nanomedicine and nanosurgery. *Int. J. Surg.*, № 3, P. 243–246. DOI: 10.1016/j.ijssu.2005.10.007.
4. Bastarrachea, L. J. et al. (2015). Antimicrobial food equipment coatings: applications and challenges. *Annu Rev Food Sci Technol*, 2015.
5. Langer, R. S., Lendlein, A. (2002). Biodegradable, elastic shape-memory polymers for potential biomedical applications. *Science*, 2002, 1673–1676.
6. Pyanko, A. V., Makarova, I. V., Kharitonov, D. S., Makeeva, I. S., Alisienok, O. A., Chernik, A. A. (2019). Tin–Nickel–Titania Composite Coatings. *J. Inorg. Chemistry*, 55(6), P. 568–575.
7. Woods, J. B. (2005). Antimicrobial for biological warfare agents. *Biol. Weapons Def.*, N.J., 2005. P. 285–315.
8. Zou, Y. et al. (2021). Dual-function antibacterial surfaces to resist and kill bacteria: painting a picture with two brushes simultaneously. *J. Mater Sci Technol.*, 2021.
9. Zou, Y. et al. (2021). Photothermal bactericidal surfaces: killing bacteria using light instead of biocides. *Biomater Sci.*, 2021.
10. Yim, G., Wang, H. H., Davies, J. (2007). Antibiotics as signaling molecules. *Phil. Trans. R. Soc. B.*, Vol. 362, P. 1195–1200.