

РОЛЬ СОСТАВА ПОВЕРХНОСТИ И СТРУКТУРЫ ОКСИДА ТИТАНА(IV)
В ПРОЯВЛЕНИИ АНТИМИКРОБНЫХ СВОЙСТВ В ГИБРИДНЫХ
МАТЕРИАЛАХ ПОЛИ-N-ВИНИЛАМИД/ОКСИД ТИТАНА(IV)© 2019 г. О. И. Тимаева^{1,*}, Г. М. Кузьмичева¹, И. П. Чихачева¹, Л. В. Сафьянова¹,
Р. Г. Чумаков², Р. П. Терехова³¹ МИРЭА – Российский технологический университет, Москва, Россия² Национальный исследовательский центр “Курчатовский институт”, Москва, Россия³ Институт хирургии им. А.В. Вишневского МЗ России, Москва, Россия

*E-mail: gertrudejames@mail.ru

Поступила в редакцию 06.04.2018 г.

После доработки 15.08.2018 г.

Принята к публикации 21.08.2018 г.

В процессе гидролиза $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в присутствии поли-N-винилкапролактама (ПВК) или поли-N-винилпирролидона (ПВП) и в водной среде впервые получены образцы, содержащие наноразмерные фазы соответственно η -модификации $\text{TiO}_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (интеркаляты: $\text{TiO}_{2-x} \cdot (n\text{H}_2\text{O}, \text{ПВК})$ или $\text{TiO}_{2-x} \cdot (n\text{H}_2\text{O}, \text{ПВП})$) и со структурой анатаза (TiO_2). Образцы охарактеризованы методами рентгенографии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии, установлена их разная антимикробная активность. Выявлена связь антимикробной активности со структурными особенностями оксида титана(IV), содержанием гидратированного диоксида титана в образцах, а также свободной воды, гидроксильных и SO_4^{2-} -групп на поверхности наночастиц анатаза и η -фазы соответственно. Выбор полимера не оказывает влияния на антимикробную активность.

DOI: 10.1134/S0023476119060213

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время довольно много работ посвящено созданию гибридных материалов на основе полимера с неорганическими наночастицами для применения в антимикробной терапии и медицине. В роли неорганических нанообъектов чаще всего выступают наноразмерные оксиды титана(IV) разных модификаций. Это связано с тем, что они демонстрируют широкий спектр функциональных свойств, включая бактерицидные. Например, наноразмерные оксиды со структурой анатаза (TiO_2) проявляют активность по отношению к микроорганизмам *Staphylococcus aureus*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Vibrio cholera* [1] и уменьшают количество клеток *Escherichia coli* в темноте [2]. По данным [3] образцы с η -фазой ($\text{TiO}_{2-x} \cdot n\text{H}_2\text{O}$) активны по отношению к *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis* и *Bacillus anthracoides*. Согласно классификации [4], зона задержки роста микроорганизмов диаметром более 20 мкм свидетельствует о бактерицидных свойствах, менее 20 мкм – о бактериостатических.

Авторы [5–7] считают, что антимикробная активность наночастиц, включая наноразмерные оксиды титана(IV), зависит от вида микроорганизмов, от состава и заряда поверхности наноча-

стиц, а не от их модификации. Полимерная основа нанокompозитов с оксидами титана, характеризующихся антимикробной активностью, разнообразна. Так, в [8] установлено антибактериальное действие нанокompозитов полистирол/анатаз в отношении *Escherichia coli* и *Staphylococcus aureus* при УФ-облучении, причем высокая активность (99%) достигнута по отношению к *Coli bacillus*, *Staphylococcus aureus*, *Friedlander's bacillus*, *Bacillus subtilis* и *Aspergillus niger* в случае размеров частиц нанокompозитов 20–30 нм [9]. В [10] показано, что при 4 мас. % анатаза в составе нанокompозит полиэтилен/анатаз активен по отношению к *Escherichia coli*. Обнаружена активность композитов полиметилметакрилат/оксид (наноразмерный оксид титана(IV): 80% анатаза и 20% рутила) по отношению к *Klebsiella pneumoniae* [11] и поли(2-(*mpe*m)-бутиламиноэтилметакрилат-*co*-этиленгликольдиметакрилат)/анатаз по отношению к грамположительным бактериям *Staphylococcus aureus* [12].

Согласно краткому сообщению [13], гибридные материалы на основе поли-N-винилкапролактама (ПВК) ПВК/оксид и на основе поли-N-винилпирролидона (ПВП) ПВП/оксид (оксид – анатаз с η -фазой), полученные гидролизом разных сульфатов титанила в присутствии полиме-

Таблица 1. Условия синтеза образцов с оксидом титана(IV)

Образец	Тип прекурсора	Реакционная среда
1	TiOSO ₄ · xH ₂ O	H ₂ O
2	TiOSO ₄ · xH ₂ SO ₄ · yH ₂ O	
3	TiOSO ₄ · xH ₂ O	2%-ный раствор
4	TiOSO ₄ · xH ₂ SO ₄ · yH ₂ O	ПВП
5	TiOSO ₄ · xH ₂ O	2%-ный раствор
6	TiOSO ₄ · xH ₂ SO ₄ · yH ₂ O	ПВК

Примечание. Продолжительность гидролиза 60 мин.

ров, характеризуются высокой антимикробной активностью по отношению к *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli*, *Candida albicans* (диаметр зоны задержки роста бактерий 35 мм). Эти два полимера из группы поли-N-виниламидов – ПВК (C₈H₁₃ON)_n и ПВП (C₆H₉ON)_n – широко изучают в настоящее время благодаря их биологической совместимости, низкой токсичности и хорошей растворимости в воде в широком интервале концентраций, а амидная группа в молекуле моделирует у них свойства природных белков. Кроме того, ПВК характеризуется температурой затвердевания–плавления и нижней критической температурой растворения в физиологическом интервале температур (33–37°C), что определяет различные области его применения [14]. Бактерицидные свойства у него отсутствуют.

Антимикробная активность, судя по литературным данным, зависит от многих химических и физико-химических свойств бактерицидного наноконструкта (роль микроорганизмов в настоящей работе не рассматриваем), поэтому цель работы – выявить факторы, оказывающие влияние на антимикробную активность образцов в системе поли-N-виниламид–оксид.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Синтез. Образцы в системах ПВК/η-фаза и ПВП/η-фаза получены в процессе гидролиза TiOSO₄ · xH₂SO₄ · yH₂O и TiOSO₄ · xH₂O в присутствии ПВК (1 × 10⁶ Да, [15]) или ПВП (1 × 10⁶ Да, Kollidon 90F, BASF) при рН реакционной среды ~2–3. Образцы с анатазом получены обычным гидролизом тех же прекурсоров в воде (табл. 1). Синтез включал в себя следующие стадии: гидролиз прекурсоров либо в присутствии водного раствора ПВК, либо в воде в течение 60 мин при 90°C; центрифугирование (15 мин, 3000 об./мин); отделение надосадочной жидкости; сушка-осадка в сушильном шкафу (2 ч при 60°C).

Рентгенодифракционный эксперимент. Рентгеновская съемка порошков с вращением проведе-

на на дифрактометре HZG-4: CuK_α-излучение, графитовый монохроматор, пошаговый режим (время набора импульсов 10 с, шаг 0.02°, интервал углов 2θ от 2° до 50°). В работе использована программа обработки дифрактограмм с возможностью корректировки исходных данных [16], которая позволяет описать профили дифракционных отражений аморфных и наноразмерных объектов разными функциями с учетом фона, разделения накладывающихся пиков, восстановления формы рефлекса, расчета рентгенометрических данных и среднего размера кристаллитов: $D = K\lambda/\beta\cos\theta$ (2θ ~ 25° для анатаза, ~5° и ~25° для η-фазы), где λ = 1.54051 Å – длина волны, β – интегральная ширина пика, K = 0.9 – эмпирический коэффициент. Стандартное отклонение ±5%. Качественный и количественный анализ образцов выполнен с использованием программы [17].

Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС). Съемка РФЭС-спектров проведена на спектрометре RHOIBOS 150 (AlK_α-излучение). Частицы порошка наносили на поверхность In-фольги (при съемке спектров давление в камере спектрометра не превышало 2 × 10⁻⁹ торр, мощность источника составляла 100 Вт). Спектры регистрировали в режиме постоянной энергии пропускания 120 эВ. Обзорный спектр записывали с шагом 0.5 эВ, спектры отдельных линий – с шагом 0.05 эВ. Калибровка спектров проведена по пикам Au4f_{7/2} (83.8 эВ) и Ag3d_{5/2} (367.9 эВ).

Микробиологические исследования выполнены методом “колодцев” в отношении микроорганизмов *Staphylococcus aureus*, *Escherichiacoli*, *Candidaalbicans*. Взвесь бактерий определенного вида, содержащую 10⁷–10⁸ КОЕ в 1 мл, засевают “газоном” в чашки Петри на агар Мюллера–Хинтона в количестве 0.2 мл. На поверхности агара, засеянного культурами микроорганизмов, с помощью тонкостенного цилиндра диаметром 6–8 мм делают лунки, в которые помещают образцы испытываемого материала. Чашки ставят в термостат при 37°C на 24 ч. Результаты оценивают по размеру зоны задержки роста микроорганизмов вокруг лунки; диаметр зон задержки роста микробов определяют с помощью линейки, включая диаметр самой лунки [18]. Степень чувствительности микроорганизмов к исследуемым образцам определяется диаметром зоны задержки роста микроорганизмов: чем он больше, тем выше чувствительность [4]. Микробиологические исследования проведены в боксе микробиологической защиты второго класса, оснащенном УФ-лампой с ламинарным потоком воздуха.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Образцы с анатазом. Согласно рентгенометрическим данным образцы 1 и 2 (рис. 1) содержат основную фазу со структурой анатаза (2θ ~ 25°,

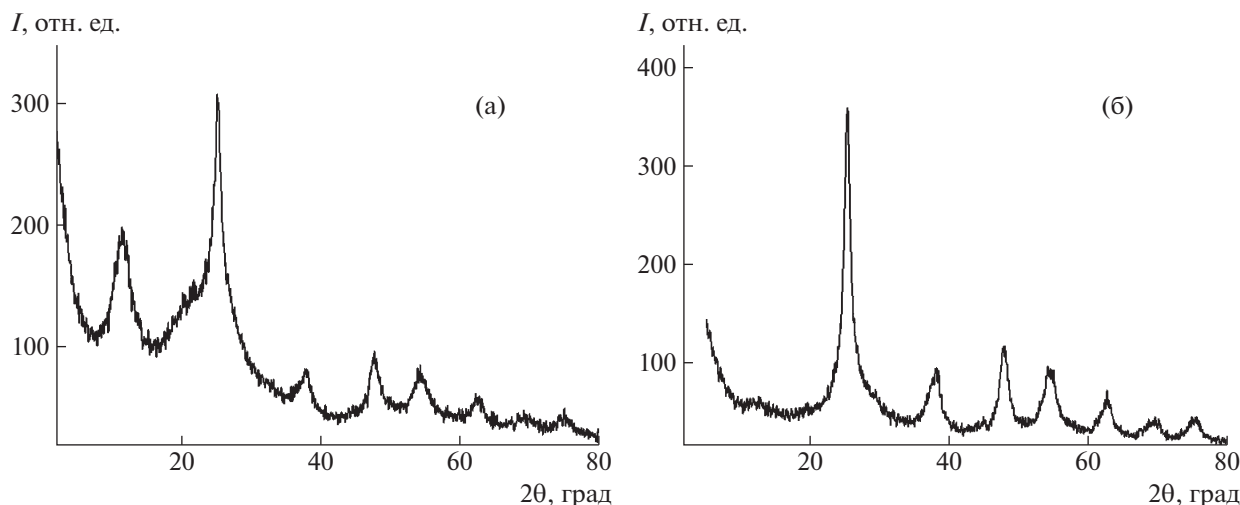


Рис. 1. Дифрактограммы образцов 1 (а) и 2 (б).

38°, 48°, 55°, 62°, 70°, 75°; JCPDS 89-4921) и примесную — рентгеноаморфный гидратированный диоксид титана переменного состава $\text{TiO}_{2-x}(\text{OH})_{2x} \cdot y\text{H}_2\text{O}$ с характерным диффузным отражением при $2\theta \sim 11^\circ\text{--}12^\circ$ [19]. Кроме того, на дифрактограмме образца 1 (рис. 1а) к наиболее интенсивному дифракционному отражению анатаза 101 при $2\theta \sim 25^\circ$ слева примыкает отражение при $2\theta \sim 22^\circ$ с уширенным профилем, $d = 4.097 \text{ \AA}$. Средние размеры кристаллитов образцов 1 и 2 равны $D = 58(3)$ и $D = 74(3) \text{ \AA}$ соответственно, т.е. у образца 1 они существенно меньше.

Из двух образцов с анатазом более высокую активность по отношению к микроорганизмам *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и грибам *Candida albicans* проявляет образец 1, а у образца 2 активность к грибам *Candida albicans* отсутствует (рис. 2).

Если сравнивать между собой составы поверхности образцов (данные РФЭС), то на поверхности наночастиц образца 1 по сравнению с образцом 2 меньше содержание элементов Ti и O в виде связи Ti—O (примерно в 6 раз), O в виде OH-групп (примерно в 1.3 раза), S в виде SO_4^{2-} (примерно в 1.2 раза) (табл. 2). Для образца 1 характерны дополнительные полосы в S_{2p} -спектре (~ 174 и 176 эВ), которые не удалось отнести ни к каким связям, и полосы в O_{1s} -спектре (~ 534 и $\sim 538 \text{ эВ}$), соответственно, отнесенные к физически и/или химически адсорбированным молекулам воды и свободной (*liquid like*) воде [20] (табл. 2).

Не исключено, что появление дополнительного отражения в области углов $2\theta \sim 22^\circ$ на дифрактограмме образца 1 вызвано большим содержанием молекул воды (табл. 2) или/и групп OH, которые формируют в структуре анатаза новую кристаллическую плоскость с большим межплоскостным расстоянием ($d = 4.097 \text{ \AA}$) по сравнению

с наиболее реакционно-активной плоскостью (101) анатаза ($d = 3.520 \text{ \AA}$). Либо в данных условиях синтеза образуется новая низкотемпературная, метастабильная, весьма неустойчивая при комнатной температуре фаза наноразмерного оксида титана(IV). Кроме того, в образце 1 с анатазом самое большое содержание рентгеноаморфного гидратированного диоксида титана, судя по соотношению интенсивностей отражений диоксида и 101 анатаза. Не исключено, что большая антимикробная активность образца 1 по сравнению с образцом 2 обусловлена большим общим содержанием молекул воды в диоксиде и анатазе и на поверхности наночастиц. Это согласуется с данными об антимикробной активности оксида титана(IV) [30].

Образцы с η-фазой. На дифрактограммах образцов 3–6 (рис. 3а–3г) отсутствуют дифракционные отражения, принадлежащие ПВК ($2\theta \sim 9^\circ$,

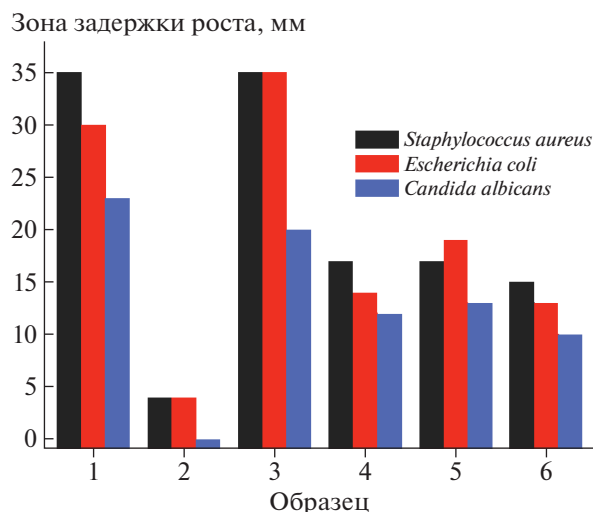


Рис. 2. Результаты изучения антимикробной активности полученных образцов.

Таблица 2. Элементный состав поверхности образцов 1–6 и положения пиков

Элемент	Элементный состав, ат. %						Положения пиков, эВ
	1	2	3	4	5	6	
Ti в виде Ti–O	1.5	9.5	1.7	7.6	3.4	2.0	459 [21]
Ti в виде Ti–N	– ¹	– ¹	0.4	0.3	1.0	1.0	455 [22]
O в виде адсорб. H ₂ O	16.3	– ¹	7.4	– ¹	– ¹	3.5	534 [23]
O в виде свободной H ₂ O	14.2	– ¹	– ¹	– ¹	– ¹	– ¹	538 [20]
O в виде OH	20.8	26.9	29.4	20.4	26.6	18.5	532 [21, 24]
O в виде Ti–O	10.7	33.6	10.4	29.6	15.8	9.8	530 [25]
– ²	5.0	– ¹	– ¹	– ¹	– ¹	– ¹	174
– ²	2.9	– ¹	– ¹	– ¹	– ¹	– ¹	176
S в виде SO ₄ ^{2–}	3.0	2.6	4.9	– ¹	1.1	1.7	170 [26]
	2.5	4.1	2.7	3.1	2.5	1.2	169 [26]
C в виде C=O; O–C=O	– ³	– ³	– ³	– ³	– ³	– ³	286–289 [27]
C в виде N–C=O	– ³	– ³	21.3	17.6	11.0	28.4	287 [28]
C в виде C–C	– ³	– ³	11.6	14.5	35.9	28.8	285 [28]
N в виде N–C=O	– ¹	– ¹	3.3	2.4	1.8	1.9	402 [29]
N в виде C–N	– ¹	– ¹	1.0	1.0	1.8	2.8	400 [24]

Примечание. ¹ – линии не обнаружены; ² – происхождение линий неизвестно; ³ – образцы содержат поверхностные загрязнения.

$d \sim 10 \text{ \AA}$ и $2\theta \sim 17^\circ$, $d \sim 5 \text{ \AA}$) [31] или ПВП ($2\theta \sim 11^\circ$, $d \sim 8 \text{ \AA}$ и $2\theta \sim 22^\circ$, $d \sim 4 \text{ \AA}$) [32].

Образцы 4–6, полученные гидролизом $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ или $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в присутствии ПВК и ПВП (табл. 1), содержат η -фазу и примесь анатаза, о чем свидетельствует дифракционное отражение анатаза при $2\theta \sim 38^\circ$ ($d \sim 2.4 \text{ \AA}$), которого нет у η -фазы [19, 21] (рис. 3а–3в). В ряду образцов 4–6–5 увеличивается содержание η -фазы (табл. 3) и уменьшается межплоскостное расстояние, соответствующее характерному для этой фазы малоугловому отражению d_{001} , из-за уменьшения количества межслоевой воды вместе с ПВК или ПВП в квазислоистой структуре η -модификации, так как эти материалы представляют собой интеркаляты состава $\text{TiO}_{2-x} \cdot (n\text{H}_2\text{O}, \text{ПВК})$ и $\text{TiO}_{2-x} \cdot (n\text{H}_2\text{O}, \text{ПВП})$. Средний размер кристаллитов η -фазы, оцененный по отражению при $2\theta \sim 5^\circ$, в этом ряду образцов практически не изменяется (30 \AA), а определенный по отражению при $2\theta \sim 25^\circ$ уменьшается (табл. 3).

Образец 3, полученный гидролизом $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в присутствии ПВП, двухфазный (рис. 3г): наряду с η -фазой (на дифрактограмме есть второе, характерное для η -фазы отражение при $2\theta \sim 33^\circ$) он содержит рентгеноаморфный гидратированный диоксид титана. Отсутствие первого, отличающего η -фазу от других наноразмерных оксидов титана(IV) дифракционного отражения при $2\theta \sim 5^\circ$, вызвано полным удалением молекул воды вместе с ПВП из межслоевого пространства

структуры η -модификации (табл. 3). Это указывает на последнюю стадию ее разложения перед образованием анатаза и возможность вхождения ПВП или в диоксид, или, наиболее вероятно, в оболочку наночастиц, что вызывает некоторое уменьшение среднего размера кристаллитов (табл. 3).

На поверхности образцов 3–6 в значительных количествах присутствуют титан, кислород, углерод, сера, азот (табл. 2), т.е. часть элементов, входящих в состав ПВК и ПВП. В C_{1s} -спектрах этих же образцов обнаружены два пика при ~ 286 и ~ 289 эВ, относящихся к C=O и O–C=O соответственно, которые соответствуют углеродсодержащему поверхностному загрязнению [27]. Полосы, характеризующие связи C–C (~ 285 эВ) и группу N–C=O (~ 287 эВ), совпадают с полосами загрязнения, поэтому количественная оценка полимера в гибридных материалах была проведена на основе N_{1s} -спектров (табл. 2), из которой следует приблизительно одинаковое содержание ПВК и ПВП в образцах 3–6.

Антимикробная активность образцов 4–6 по отношению к микроорганизмам *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Candida albicans* почти одина и та же, за исключением, пожалуй, образца 5, который более активен по отношению к *Escherichia coli*. На поверхности этих образцов находится примерно одинаковое количество серы в виде групп SO_4^{2-} . Образец 6 содержит на поверхности 3.5 ат. % кислорода в виде адсорбированных мо-

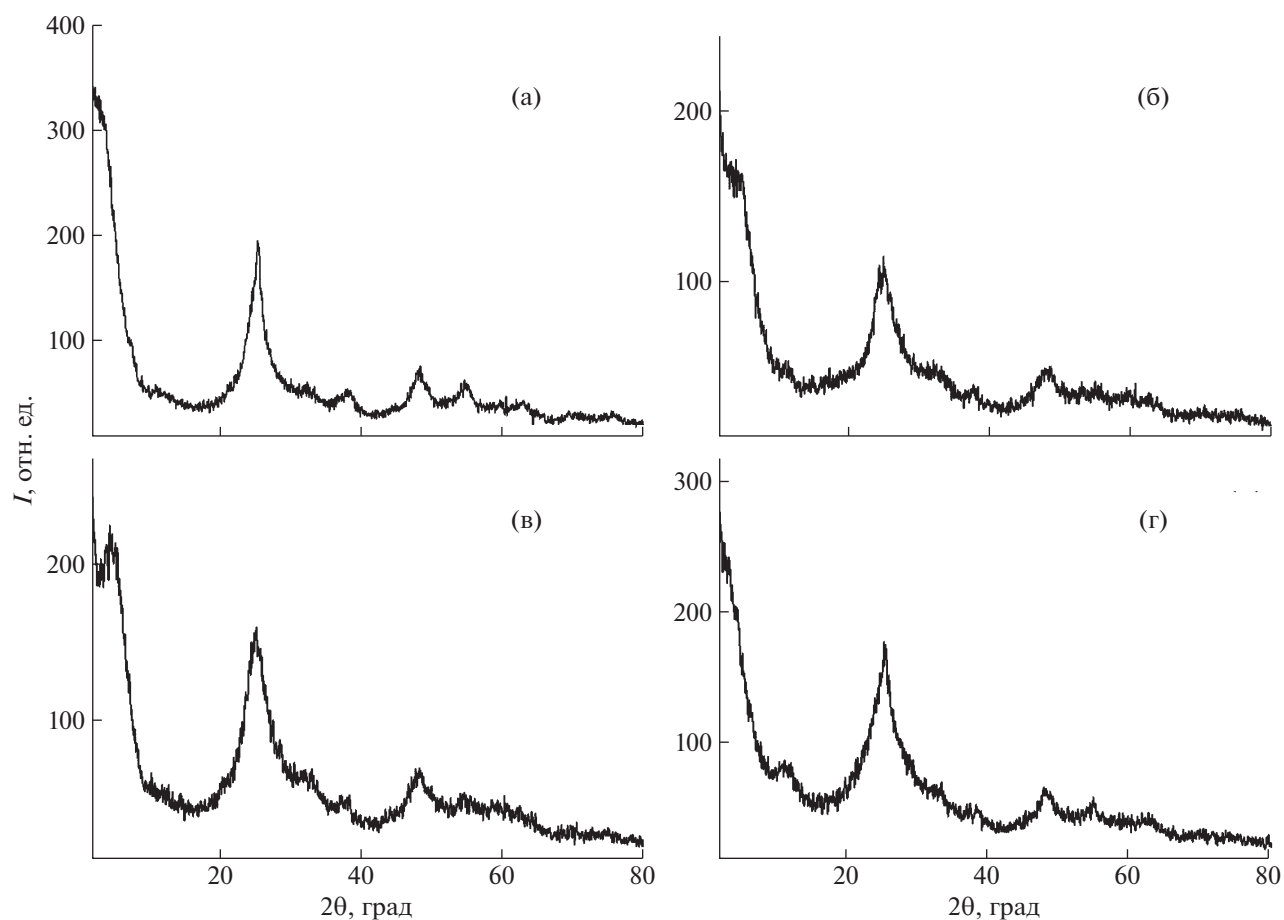


Рис. 3. Дифрактограммы образцов 4 (а), 6 (б), 5 (в) и 3 (г).

лекул H_2O , а образец 5 — наибольшее количество кислорода в виде OH-групп (табл. 2). Отметим, что интеркаляты ПВП/ η -фаза и ПВК/ η -фаза, полученные гидролизом $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ (образ-

цы 3 и 5), содержат большее количество серы по сравнению с образцами, синтезированными в процессе гидролиза $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ (образцы 4 и 6, табл. 2). В образце 3 с самой высокой

Таблица 3. Рентгенографические данные для образцов 1–6

hkl	1			2			3			4			5			6		
	Анализ + ГД			Анализ + ГД			Анализ + ГД			50% η -фаза + + 50% анатаз			65% η -фаза + + 35% анатаз			56% η -фаза + + 44% анатаз		
	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$D, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$D, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$D, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$D, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$D, \text{Å}$	$d, \text{Å}$	$I, \%$	$D, \text{Å}$
001 ¹	—	—	—	—	—	—	—	—	—	23.9	100	30	20.5	100	30	22.5	100	30
—	7.74	43	30	6.914	2	20	7.85	26	25	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	4.097	36	20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
101 ²	3.520	100	60	3.519	100	75	3.515	52	30	3.506	38	45	3.555	51	35	3.524	48	35
—	—	—	—	—	—	—	2.717	11	50	2.768	3	50	2.726	6	55	2.754	10	40
004 ²	2.3671	15	50	2.3582	20	60	2.342	16	40	2.367	5	50	2.3782	6	45	2.371	4	60
200 ³	1.8963	26	60	1.8799	22	75	1.8889	20	35	1.8919	10	50	1.8883	15	40	1.8802	14	40

Примечание. ГД — гидратированный диоксид титана; d — межплоскостное расстояние; I — интенсивность; D — средний размер кристаллитов.

¹Для η -фазы.

²Для анатаза.

³Для анатаза и η -фазы.

антимикробной активностью среди образцов с η -фазой (рис. 2) содержится наибольшее количество кислорода в виде ОН-групп (29,4%), серы в виде групп SO_4^{2-} и наименьшее количество титана и кислорода в виде связи Ti–O по сравнению с образцами 4–6. На поверхности наночастиц образца 3 большое количество адсорбированных молекул воды (7,4%). Это подтверждает связь антимикробной активности с присутствием воды на поверхности наночастиц и не исключает ее корреляцию с содержанием серы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Впервые получены в процессе гидролиза $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot y\text{H}_2\text{O}$ и $\text{TiOSO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ в присутствии ПВК или ПВП и охарактеризованы интеркаляты с ПВК или ПВП в межслоевом пространстве структуры η -фазы: $\text{TiO}_{2-x} \cdot (n\text{H}_2\text{O}, \text{ПВК})$ и $\text{TiO}_{2-x} \cdot (n\text{H}_2\text{O}, \text{ПВП})$. Все образцы проявляют активность по отношению к *Staphylococcus aureus*, *Escherichia coli* и *Candida albicans*. Наибольшая антимикробная активность у интеркалята ПВП/ η -фаза, который отличается составом образца (последняя стадия разложения η -фазы + анатаз + рентгеноаморфный гидратированный диоксид титана; не исключается нахождение ПВП в оболочке наночастиц с ядром η -фазы) и поверхностью наночастиц с большим содержанием воды и серы, чем у других аналогичных образцов. Самая большая антимикробная активность достигнута для образца с анатазом с наибольшим количеством молекул воды в образце и на поверхности наночастиц. Выявлены специфические особенности кристаллической структуры анатаза и η -фазы в составе образцов с большой антимикробной активностью.

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (соглашение № 4.1069.2017/ПЧ; 2017–2019).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kumar P.S.M., Francis A.P., Devasena T. // J. Environ. Nanotech. 2014. V. 3. № 3. P. 73.
2. Verdier T., Coutand M., Berton A., Roques C. // Coatings. 2014. V. 4. P. 670.
3. Serkhacheva N.S., Yashina N.V., Prokopov N.I. et al. // Nanotechnologies in Russia. 2016. V. 11. № 1–2. P. 99.
4. Блатун Л.А. // Раны и раневые инфекции. Журнал им. Проф. Б.М. Костюченка. 2015. Т. 2. № 3. С. 36.
5. Buzea C., Pacheco Ii., Robbie K. // Biointerphases. 2007. V. 2. № 4. P. 17.
6. Hajipour M.J., Fromm K.M., Ashkarran A.A. et al. // Trends Biotechnol. 2012. V. 30. № 10. P. 499.
7. Zanoaga M., Tanasa F. // Proceed. 3d Int. Conf. on Nanotechnologies and Biomedical Engineering 55. 2016. P. 309.
8. Wang Z., Li G., Peng H. et al. // J. Mater. Sci. 2005. V. 40. № 24. P. 6433.
9. Zhang Q., Peng H., Zhang Z. et al. // J. Dispersion Sci. Technol. 2007. V. 28. P. 937.
10. Hashim A.N., Salih W.K. // Int. J. Sci. Eng. Res. 2016. V. 7. № 2. P. 81.
11. Mirhoseini F., Salabat A. // Tech. J. Eng. Appl. Sci. 2015. V. 5. № 1. P. 115.
12. Kong H., Song J., Jang J. // Environ. Sci. Technol. 2010. V. 44. № 4. P. 5672.
13. Тимаева О.И. // Тез. докл. X конкурса проектов молодых ученых в рамках 19-й междунар. выставки “ХИМИЯ-2016”, Москва, 19–22 сентября 2016 г. С. 52.
14. Кири Ю.Э. // Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды. М.: Наука, 1998. 252 с.
15. Кири Ю.Э., Каранутадзе Т.М., Шумский В.И. и др. // Патент АС SU 1613446 А1. Способ получения поли-N-винилкапролактама. 1990. Бюл. № 46.
16. Кузьмичева Г.М., Подбельский В.В., Степанов А.Н. и др. // Программа для обработки дифрактограмм наноразмерных и аморфных веществ и расчет характеристик субструктуры. Свидетельство на программу ЭВМ № 2017610699.
17. Кузьмичева Г.М., Подбельский В.В., Гайнанова А.А. // Программа для качественного и количественного рентгеновского анализа многофазных образцов. Свидетельство на программу ЭВМ № 2016616402.
18. Доценко Б.М., Бирюкова С.В., Тамм Т.И. и др. // Методические рекомендации по экспериментальному (доклиническому) изучению лекарственных препаратов для местного лечения гнойных ран. М.: МЗ СССР, 1989.
19. Dadachov M. // Patent US 2006/0171877. Novel Titanium Dioxide, Process of Making and Method of Using Same. United States Patent Application Publication.
20. Lundholm M., Siegbanh H., Holmberg S. et al. // J. Electr. Spectr. Related Phenomena. 1986. V. 40. P. 163.
21. Vasilyeva I., Kuzmicheva G., Pochtar A. et al. // New J. Chem. 2016. V. 40. P. 151.
22. Choi W.S., Hwang S.K., Lee C.M. // J. Vacuum Sci. Technol. A. 2000. V. 18. P. 2914.
23. Wang L.Q., Baer D.R., Engelhard M.H. et al. // Surf. Sci. 1995. V. 344. P. 237.
24. Suganys A., Shanmugavelayutham G., Rodriguez C.S. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2017. V. 50. P. 145402.
25. Abidov A., Allabergenov B., Lee J. // Int. J. Mater. Mech. Manufact. 2013. V. 1. № 3. P. 294.
26. Ohno T., Mitsui T., Matsumura M. // Chem. Lett. 2003. V. 32. P. 364.
27. Moulder J.F., Stickle W.F., Sobol P.E., Bomben K.D. // Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy. Perkin Elmer: Eden Prairie, MN, USA, 1992. V. 40.
28. Kim H.J., Bae I.S., Cho S.J. et al. // Nanoscale Res. Lett. 2012. V. 7. P. 30.
29. Wilson D.J., Rhodes N.P., Williamsa R.L. // Biomaterials. 2003. V. 24. P. 5069.
30. Голубева И.С. // Анализ бактерицидной активности пленок диоксида титана. Автореф. дисс. канд. хим. наук. Саратов, 2013.
31. Чихачева И.П., Тимаева О.И., Кузьмичева Г.М. и др. // Кристаллография. 2016. Т. 61. № 3. С. 413.
32. Teng J., Bates S., Engers D. et al. // J. Pharm. Sci. 2010. V. 99. P. 3815.