

## Фотокаталитические прозрачные покрытия на поверхности наконечников волоконно-оптических жгутов медицинского назначения

С.К.Евстропьев, В.М.Волынкин, В.М.Киселев, К.В.Дукельский, К.С.Евстропьев, В.В.Демидов, Ю.А.Гатчин

*Представлены результаты разработки золь–гель-метода получения тонких прозрачных в видимой части спектра оксидных покрытий из  $TiO_2$ – $MgO$  на поверхностях наконечников волоконно-оптических жгутов медицинского назначения. Такие покрытия обладают способностью генерировать синглетный кислород под действием УФ излучения и характеризуются высокой антибактериальной активностью.*

**Ключевые слова:** фотокаталитические и бактерицидные свойства, оптическое волокно, синглетный кислород.

В настоящее время большое число исследований направлено на разработку материалов, обладающих фотокаталитическими свойствами. Эти свойства различных порошкообразных оксидных материалов изучались во многих работах. Однако использование порошков невозможна в изделиях и устройствах, когда необходимо сохранить их прозрачность. Примером устройств, для которых актуально создание прозрачного фотокаталитического слоя, способного генерировать синглетный кислород, являются волоконно-оптические жгуты, получающие все более широкое применение в медицине, в частности в онкологии [1]. Именно для таких применений перспективно использование тонких прозрачных фотокаталитических покрытий, наносимых на рабочую поверхность изделия.

Разрабатываемые фотокаталитические покрытия способны под действием УФ излучения (например, под действием солнечного света) генерировать синглетный кислород и фотохимически разлагать находящиеся на их поверхности органические соединения и примеси. В качестве наиболее распространенного и эффективного материала для фотокаталитических покрытий выступает диоксид титана ( $TiO_2$ ) [2, 3].

Цель настоящей работы – разработка тонкого прозрачного фотокаталитического покрытия, наносимого на поверхность наконечника волоконно-оптического жгута медицинского назначения. Малая толщина и низкий уро-

вень поглощения света материалом наносимого покрытия обеспечивают сохранение высокой прозрачности волоконно-оптического жгута с фотоактивным наконечником в видимой части спектра. В то же время прозрачность оптических волокон в ближней УФ области спектра способна обеспечить возможность передачи по ним УФ излучения к фотоактивному наконечнику и генерацию им синглетного кислорода в непосредственной близости от объекта медицинского исследования.

В работе использовались гибкие регулярные волоконно-оптические стеклянные жгуты (ООО «ВОТ», С.-Петербург), обладающие высокой прозрачностью в видимой и ближней УФ областях спектра. Жгуты состояли из 50 единичных волокон диаметром 14,5 мкм, помещенных в герметичную полимерную оболочку. Световой диаметр жгута составлял 1,6 мм, а его разрешающая способность –  $35\text{ мм}^{-1}$ . Наконечники волоконно-оптических жгутов представляли собой тонкие стеклянные плоскопараллельные пластины диаметром 3 мм.

В работах [4, 5] были исследованы двухкомпонентные ( $TiO_2$ – $SiO_2$ ,  $TiO_2$ – $P_2O_5$ ,  $TiO_2$ – $MgO$ ) фотокатализаторы и показано, что введение  $SiO_2$ ,  $MgO$  и  $P_2O_5$  позволяет модифицировать структуру  $TiO_2$ -покрытий, изменять их морфологию и сорбционные свойства. Поэтому в настоящей работе в качестве оксидных материалов для создания фотокаталитических покрытий использовались  $TiO_2$  и  $MgO$ .

Для формирования покрытий применялся золь–гель-метод. В качестве исходных компонентов пленкообразующих растворов были взяты тетраэтоксититан, перхлорат магния, высокомолекулярный ( $M_w = 1300000$ ) поливинилпирролидон и смесь органических растворителей. Нанесение покрытий осуществлялось путем погружения стеклянных пластин в пленкообразующие растворы с последующим их извлечением и сушкой при  $80^\circ\text{C}$  в течение 24 ч. Высушенные пластины подвергались термообработке в лабораторной электропечи при температуре  $530^\circ\text{C}$  в течение 2 ч. Толщина сформированных оксидных покрытий составляла 200–250 нм.

Спектры поглощения покрытий измерялись спектрофотометром UV-3600 (Shimadzu, Япония) в диапазоне длин волн 300–1000 нм, а спектры люминесценции – спектрометром SDH-IV (SOLAR Laser Systems, Республика

С.К.Евстропьев. АО «ГОИ им. С.И.Вавилова», Россия, 199053 С.-Петербург, Кадетская линия, 5, корп. 2; Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверский просп., 49; e-mail: evstropiev@bk.ru

В.М.Волынкин, В.М.Киселев. АО «ГОИ им. С.И.Вавилова», Россия, 199053 С.-Петербург, Кадетская линия, 5, корп. 2

К.В.Дукельский. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверский просп., 49; Санкт-Петербургский государственный университет телекоммуникаций им. проф. М.А.Бонч-Бруевича, Россия, 193232 С.-Петербург, пр. Большевиков, 22, корп. 1

К.С.Евстропьев, Ю.А.Гатчин. Университет ИТМО, Россия, 197101 С.-Петербург, Кронверский просп., 49

В.В.Демидов. АО «НИТИОМ “ВНЦ ГОИ им. С.И.Вавилова”», Россия, 192171 С.-Петербург, ул. Бабушкина, 36, корп. 1

Поступила в редакцию 24 октября 2017 г.

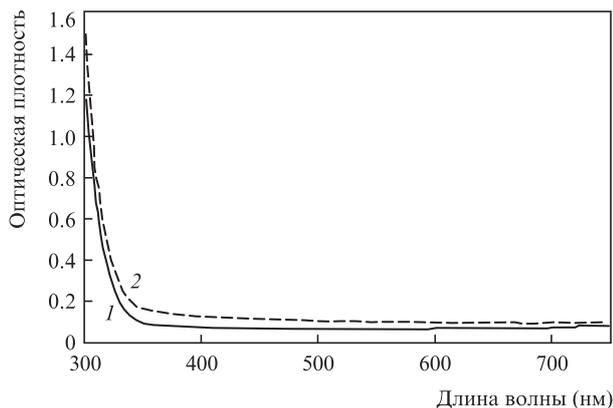


Рис.1. Спектры поглощения стеклянного наконечника без покрытия (1) и наконечника с покрытием из  $0.67\text{MgO}-0.33\text{TiO}_2$  (2).

Беларусь). Для возбуждения фотолюминесценции материала использовалось излучение светодиода HPR40E-50UV с максимумом интенсивности на  $\lambda = 370$  нм.

На рис.1 приведены спектры поглощения стеклянного наконечника без покрытия, а также наконечника с покрытием из  $0.67\text{MgO}-0.33\text{TiO}_2$ . Видно, что наконечник с оксидным покрытием высоко прозрачен во всем видимом диапазоне спектра (коэффициент пропускания  $T \approx 85\%-86\%$ ).

На рис.2 приведены спектры фотолюминесценции ( $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм) для покрытий на основе  $\text{TiO}_2$  и  $0.67\text{MgO}-0.33\text{TiO}_2$ . В спектрах наблюдается характерная полоса люминесценции синглетного кислорода с  $\lambda_{\text{max}} = 1270$  нм, соответствующая электронному переходу  $^1\Delta_g - ^3\Sigma_g$  [6]. Это свидетельствует об эффективной генерации покрытиями хими-

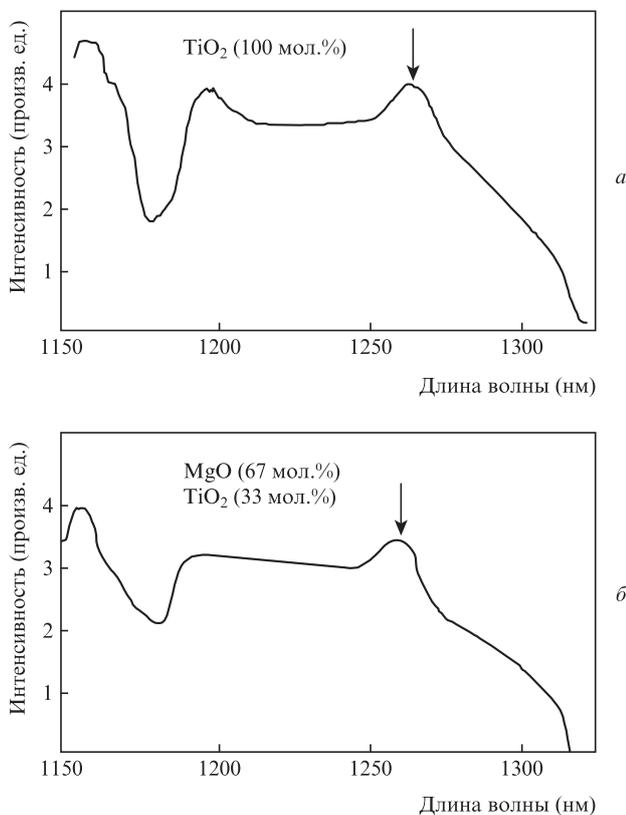


Рис.2. Спектры фотолюминесценции покрытий из  $\text{TiO}_2$  (а) и  $0.67\text{MgO}-0.33\text{TiO}_2$  (б) ( $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм). Стрелкой отмечен максимум полосы люминесценции синглетного кислорода.

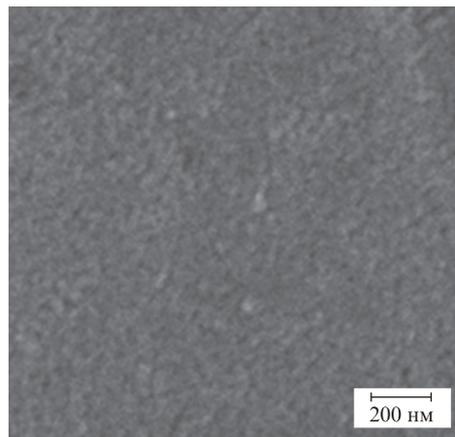


Рис.3. Изображение поверхности  $\text{MgO}-\text{TiO}_2$ -покрытия на стеклянном наконечнике, полученное с помощью электронного микроскопа.

чески активного синглетного кислорода, играющего важную роль в фотокаталитических процессах.

По данным электронно-микроскопического анализа, полученные на поверхности стеклянного наконечника прозрачные покрытия состоят из однородных по размеру (15–20 нм) плотно упакованных между собой оксидных наночастиц, полностью покрывающих поверхность стекла (рис.3). Малый размер оксидных частиц и их однородность по размерам обеспечивают высокую прозрачность покрытий.

На рис.4 представлена схема, иллюстрирующая конструкцию и фотоактивное действие волоконно-оптического жгута с прозрачным фотокаталитическим и бактерицидным наконечником. Эксперименты показали, что использование наконечника с разработанным тонким  $\text{TiO}_2-\text{MgO}$ -покрытием сохраняет высокую прозрачность волоконно-оптического жгута, а также обеспечивает генерацию наконечником синглетного кислорода под действием распространяющегося по волокнам УФ излучения с  $\lambda_{\text{ex}} = 370$  нм.

Необходимо отметить, что использование в медицине волоконно-оптических жгутов с фотокаталитическими наконечниками перспективно не только для исследования и диагностики заболеваний внутренних органов, но и для активного воздействия на них химически активным синглетным кислородом. В научной и патентной литературе подобные фотокаталитические наконечники для волокон-

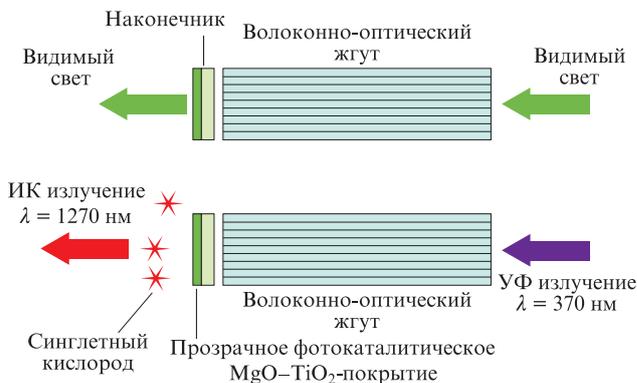


Рис.4. Схема, иллюстрирующая конструкцию и фотоактивное действие волоконно-оптического жгута с прозрачным фотокаталитическим и бактерицидным наконечником.

но-оптических жгутов до настоящего времени не были описаны.

Таким образом, в работе экспериментально показана возможность создания волоконно-оптических жгутов с наконечником, покрытым оксидным слоем из  $\text{TiO}_2\text{-MgO}$ , обладающим способностью генерировать синглетный кислород под действием распространяющегося по волокнам УФ излучения. Бактерицидное покрытие на наконечнике формируется золь-гель-методом и характеризуется высокой прозрачностью в видимой части спектра.

Авторы выражают благодарность сотрудникам ООО «ВОТ» П.В.Безбородкину и А.П.Безбородкину за предоставленные образцы волоконно-оптических жгутов.

Работа частично поддержана грантом Правительства РФ №074-U01.

1. Гельфонд М.Л. *Практическая онкология*, **8** (4), 204 (2007).
2. Zhang Jinhui, Li Si, Chen Long, Pan Yi, Yang Shuangchun. *IOSR J. Engineering*, **2**, 50 (2012).
3. Toshihiro D., Yoshio N. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 4420 (2007).
4. Федотова М.П. Автореф. канд. дисс. (Томск, ТГУ, 2009).
5. Jung Hyun Suk, Lee Jung-Kun, Nastasi Michael, Kim Jeong-Ryeol, Lee Sang-Wook, Kim Jin Young, Park Jong-Sung, Hong Kug Sun, Shin Hyunho. *Appl. Phys. Lett.*, **88**, 013107 (2006).
6. Krasnovsky A.A., Ambartzumian R.V. *Chem. Phys. Lett.*, **400**, 531 (2004).