

2. Wakihara M., Yamamoto O. Lithium Ion Batteries – Fundamentals and Performance. – New York : Wiley-VCH, 1998. – 247 p.
3. Shen C., Mayorga S. G., Biagioni R., Piskoti C., Ishigami M., Zettl A., Bartlett N. Intercalation of Hexagonal Boron Nitride by Strong Oxidizers and Evidence for the Metallic Nature of the Products // J. Solid State Chem. – 1999. – 147. – P. 7481.
4. Altintas B., Parlak C., Eryigit R., Bozkurt C. Intercalation of graphite and hexagonal boron nitride by lithium // The European Physical Journal B – Condensed Matter and Complex Systems. – 2011. – 79, N 3. – P. 301–312.
5. Croft R. C. New molecular compounds of the layer lattice type. IV. New molecular compounds of boron nitride // Austral. J. Chem. – 1956. – 9, N 2. – P. 206–211.
6. Rudorff W., Stumpp E. // Naturforsch. – 1958. – 13b. – P. 459.
7. Freeman A. G., Larkindale J. P. Preparation, Mössbauer spectra, and structure of intercalation compounds of boron nitride with metal halides // J. Chem. Soc. A. – 1969. – 7. – P. 1397–1308.
8. Ohashi K., Shinjo T. // Bull. Inst. Chem. Res. Kyoto Univ. – 1977. – 55. – P. 441.
9. Hooley J. C. Complexes between lamellar structures and bromine, iodine chloride, and chromyl chloride // Canad. J. Chem. – 1962. – 40. – P. 745–764.
10. Sakamoto M., Speck J. S., Dresselhaus M. S. Cesium and bromine doping into hexagonal boron nitride // J. Mater. Res. – 1986. – 1, N 5 – P. 685.
11. Vondrak J., Sedlarikova M., Liedermann K. The incorporation of SF<sub>6</sub> into graphite and other materials // Collect. Czech. Chem. Commun. – 1998. – 63. – P. 57–63.
12. Mugiya C., Ohigashi N., Mori Y., Inokuchi H. Addition Compounds of Boron Nitride with Alkali Metals and Their Catalytic Activity. // Bull. Chem. Soc. Jpn. – 1970. – 43. – P. 287.
13. Pacilé D., Meyer J. C., Girit C. Ö., Zettl A. The two-dimensional phase of boron nitride: Few-atomic-layer sheets and suspended membranes // Appl. Phys. Lett. – 2008. – 92. – P. 133107 – 1–3.
14. Lutsenko V. G. Conversion of elemental substances and inorganic compounds to carbon nanostructures. // Synthesis, Properties and Applications of Ultrananocrystalline Diamond (D. M. Gruen et al., Eds.) – 2005. – Vol. 192. – P. 289–298.
15. Боримский И. А., Луценко В. Г. Взаимодействие гексагонального и кубического нитрида бора с хлорпроизводными метана. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент – техника и технология его изготовления и применения: Сб. научн. трудов. – Вып. 8. – Киев : ИСМ НАН Украины, 2005. – С. 189–192.
16. Kuksenko S. P., Lutsenko V. G. Li<sup>+</sup>-insertion into fractal Si – nanocarbon composite. // Theodor Grotthuss Electrochemical Conference : Book of abstracts. – Eds. J. Juodkazyte, A. Selskis, Vilnius, DABA, 2005. – P. 95.
17. Луценко В. Г., Пархоменко Н. И. Композиционный материал наноуглерод – фрактальный кремний для Li-ионных аккумуляторов. // Углеродные наноструктуры: Сб. научн. трудов. – Минск : Ин-т тепло- и массообмена НАН Беларуси, 2006. – С. 109–113.

Поступила 30.07.11

УДК 577.152.321

**И. В. Шугалей<sup>1</sup>, А. П. Возняковский<sup>2</sup>, доктора химических наук, М. Ф. Кудояров<sup>3</sup>, канд. техн. наук,  
З. В. Капитonenko<sup>1</sup>, канд. хим. наук**

<sup>1</sup>Санкт-Петербургский государственный технологический институт  
(Технический университет), Россия

<sup>2</sup>ФГУП НИИСК им. Лебедева, Санкт Петербург, Россия

<sup>3</sup>ФТИ им. А. Ф. Иоффе, Санкт Петербург, Россия

## АНТИМИКРОБНЫЕ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ДЕТОНАЦИОННЫХ НАНОАЛМАЗОВ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ

*Исследована возможность применения детонационных наноалмазов для мембран с активной поверхностью.*

**Ключевые слова:** детонационные наноалмазы, антимикробные системы, биологически активная поверхность.

В настоящее время можно говорить о своего рода международном нанотехнологическом буме, в полной мере относящемся и к области медико-биологических наук [1–4]. В настоящее время сформировались новые направления, такие как клеточная хирургия, нанобиотехнология, молекулярная диагностика [1, 3]. Развитие многих медико-биологических направлений немислимо без использования особых материалов, которые сочетают в себе уникальные свойства. Одним из таких материалов являются алмазы детонационного синтеза (ДНА).

Выявленная к настоящему времени разнообразная биологическая активность ДНА [5–7] подтолкнула исследователей к разработке антимикробных средств на основе ДНА.

ДНА активно вступают в разнообразные химические реакции [9–11], проявляют амфотерные свойства, то есть ведут себя как «надмолекула» с регулируемыми свойствами, обладают низкой токсичностью. Таким образом, используя один базовый материал, можно существенно изменять его свойства, что крайне важно для биологии и медицины, учитывая что основополагающим принципом создания новых физиологически активных веществ является связь структура–активность [12].

Одним из интереснейших особенностей ДНА является уникальная структура поверхности, на которой присутствует огромное количество разнообразных функциональных групп, сочетание которых в одной химической структуре традиционного органического соединения практически невозможно [4, 13].

Многие из структурных фрагментов, обнаруженных на поверхности кластера ДНА, присутствуют в структуре традиционных антибиотиков, обуславливая их антимикробное действие [14]. Поэтому интерес к исследованию антимикробного действия нового материала – наноалмазов детонационного синтеза – не был неожиданным.

Особую значимость для прикладного использования ДНА в качестве материала и компонента изделий с бактерицидными свойствами играет установленное авторами регулируемое проокислительное действие ДНА [15], то есть способность стимулировать продукцию активных форм кислорода (АФК), что является важнейшим фактором антимикробной активности [16–17].

Учитывая вышеизложенное, нами проводилось тестирование ДНА на антимикробную активность с использованием широкого спектра бактерий и микроскопических грибов. Установлено, что микроскопические грибы (микроспиды) более чувствительны по отношению к ДНА, чем бактерии.

Из большого числа протестированных нами культур наиболее выраженной чувствительностью к ДНА обладают микроспиды: *Cladosporium herbarum*, *Ulocladium chartarum*, *Penicillium spinulosum*, *Penicillium glaviforme*, активно повреждающие различные объекты во влажном климате. Таким образом, ДНА являются перспективным материалом для создания систем защиты от микробного поражения. Важным вопросом является создание изделий, разработка технологии применения систем антимикробной защиты. Возможны различные варианты использования ДНА в системах микробиологической защиты: прямое внесение в среду, разработка самоотверждающихся покрытий по принципу золь-гель технологий [18], создание ДНА наполненных пленок, мембран, ДНА наполненных фильтров и, возможно, другие технические решения. Для покрытия больших поверхностей, имеющих сложную форму, наиболее подходящим способом является разработка самоотверждающихся покрытий, содержащих добавки как индивидуальных ДНА, так и в сочетании с другими активными наполнителями, способными усиливать антимикробное действие детонационных наноалмазов. В качестве таких добавок могут быть использованы классические биоциды: соединения, олова [19], серебра [20], хрома, органические соединения [19], а также фотосенсибилизирующие добавки [21], которые будут усиливать биоцидное действие при эксплуатации таких покрытий на открытом воздухе. Тип разрабатываемых покрытий в первую очередь диктуется условиями их использования, а области применения таких покрытий крайне разнообразны. Это строительство и архитектура, хранение пищевых продуктов, кормов, семенного материала, ветеринария и медицина, легкая промышленность, службы экстренной помощи населению в чрезвычайных ситуациях. В зависимости от потребностей и условий техническое решение может быть реализовано в виде золь-композиции, простого добавления ДНА и ДНА композитов в воду и пищу. На основе ДНА могут быть разработаны гели и мази, пленки, модульные изделия из полимерных материалов с включением ДНА в конструкционные материалы, изделия с нанесением ДНА-содержащих материалов на рабочую поверхность модуля [18]. Это могут быть композиционные изделия, построенные по типу сэндвич-структур. В настоящее время наиболее перспективными направлениями работы в области биозащитных систем на основе ДНА является разработка самоотверждающихся покрытий содержащих ДНА [18], бактерицидных пленок [22] и мембран, а также фильтрующих модулей, содержащих ДНА в активной рабочей зоне [23]. Для

медицинских целей наибольший интерес представляет создание ультрапористых систем, обеспечивающих высокую водо-газопроницаемость и обладающих выраженными антимикробными свойствами (рис.1). Структура такой, разработанной нами системы, может быть представлена в виде сэндвича, состоящего из пористой подложки, на поверхность которой нанесен ультратонкий микронный слой полимера, содержащий активные добавки [24–25], в нашем случае ДНА.

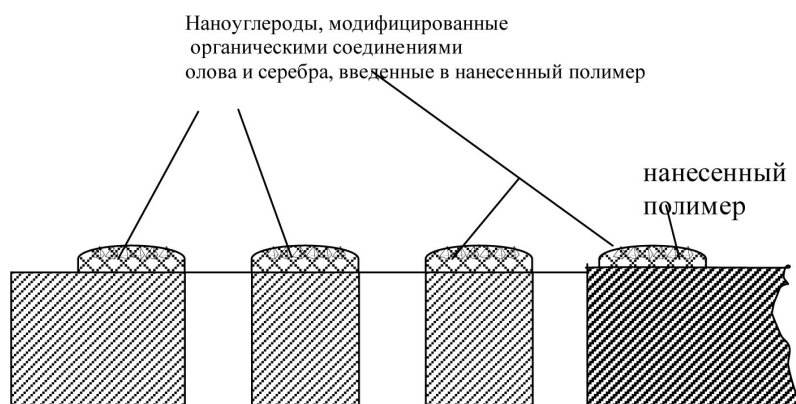


Рис. 1. Сэндвич-мембрана, содержащая активный наполнитель в ультратонком полимерном слое

надежна в эксплуатации. Для серийного производства систем антимикробной защиты мембрана должна быть стандартизована по пористости, обеспечивая заданные скорости фильтрации по газу или жидкости и, конечно, должна обеспечивать антимикробную защиту. Важнейший вопрос, который необходимо решить при создании наполненных полимерных антимикробных покрытий – это сохранение антимикробной активности при иммобилизации действующего начала в пленке, что обеспечит экологичность таких материалов и минимизирует побочное действие при их использовании. Использование ДНА в таких системах является чрезвычайно перспективным, так как сам материал – детонационные наноалмазы – практически нетоксичен ( $LD50 = 7000$  мг/кг при внутрижелудочном введении белым крысам [15]), хорошо совмещается как с высокомолекулярными, так и низкомолекулярными соединениями органического и неорганического происхождения [4]. Следовательно, ДНА должны хорошо совмещаться с полимерными соединениями и легко формировать пленку, а также могут служить основой для создания многокомпонентных легирующих добавок в полимерное покрытие, работающих по принципу синергизма.

Этапы проведения такой разработки включают прежде всего выбор подложки, выбор полимера, формирующего микронный слой на поверхности подложки, совместимого с активным антимикробным наполнителем, и, самое главное, формирующего такую наполненную пленку, в которой

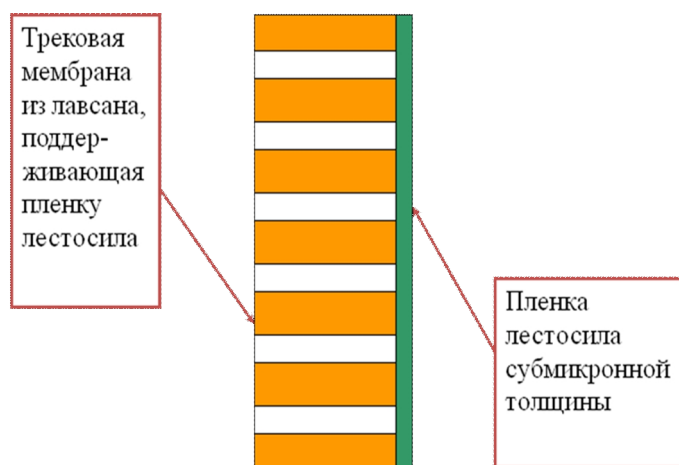


Рис. 2. Сэндвич-мембрана, сформированная методом заливки

антимикробная добавка сохраняет свои бактерицидные свойства и при этом активно не вымывается из сэндвичевого покрытия, что позволяет использовать даже такие биоциды, которые при всей своей эффективности по экологическим требованиям не могут быть использованы путем простого внесения в среду.

На первый взгляд, решение требует, однако, серьезных проверок и обоснований. Во-первых, необходимо подобрать тип подложки, которая должна отвечать многим требованиям.

В частности она должна быть прочной, не должна оказывать вредных воздействий на организм человека и животных, то есть должна быть изготовлена из нетоксичного материала, при необходимости выдерживать процедуру стерилизации, должна быть

антимикробная добавка сохраняет свои бактерицидные свойства и при этом активно не вымывается из сэндвичевого покрытия, что позволяет использовать даже такие биоциды, которые при всей своей эффективности по экологическим требованиям не могут быть использованы путем простого внесения в среду.

Нами в качестве такой подложки предлагается трековая мембрана [24], на которой формировался слой полимера – лестосила (рис. 2)

Важнейшим вопросом разработки заключается прежде всего выбор полимера, формирующего микронный слой. В качестве такого полимера на первом этапе был выбран лестосил (блок-

достаточно хорошей растворимости, возможностью быстрого удаления растворителя и формирования равномерного слоя субмикронной толщины на поверхности подложки, прочностью связывания с поверхностью подложки, а также возможностью восстановления пор после формирования субмикронного покрытия.

Технология восстановления пористости после формирования сэндвич-структуры также является авторской. После формирования такого мембранного изделия проводились его тестовые испытания на антимикробную активность с параллельной модификацией микронного слоя различными антимикробными допантами.

В качестве таких допантов использовали ДНА, соединения олова (дибутилдилауринат олова), коллоидное серебро, сложные легирующие смеси, одновременно содержащие ДНА и коллоидное серебро, ДНА и оловоорганические соединения. Выбор допантов был не случаен, так как соединения серебра издревле известны как антимикробные средства [20], а соединения олова также используются как антимикробные препараты [19]. Использование предлагаемых технологий позволяет резко снизить количество активной добавки, что очень важно для такого дорогого материала как коллоидное серебро. В случае же соединения олова, его иммобилизация важна по причине высокой токсичности оловоорганических соединений [19] и его эффективное антимикробное действие в пленке практически без выхода в окружающую среду позволит создать высокоэффективные так называемые «зеленые» антимикробные покрытия, гарантирующие высокую эффективность и безопасные в использовании. Нами проводилось тестирование разработанных пористых антимикробных сэндвич-покрытий на основе ДНА-наполненных трековых мембран на культуре микроскопического гриба- *Penicillium glaviforme*. Результаты тестирования антимикробных покрытий с использованием выбранной тест-культуры на твердой агаризованной среде представлены в виде сводной таблицы.

**Результаты тестирования композиционных антимикробных сэндвич-покрытий на основе трековых мембран с использованием культуры - *Penicillium glaviforme* на твердой агаризованной среде**

Характеристика антимикробного слоя сэндвич-покрытия	Результаты тестирования на антимикробное действие
Слой лестосила на трековой мембране	Антимикробное действие отсутствием
Слой лестосила, содержащий добавки ДНА	умеренное антимикробное действие
Слой лестосила, содержащий добавки дибутилдилаурината олова	Слабое ингибирование роста
Слой лестосила, содержащий добавки коллоидного серебра	Антимикробное действие практически отсутствует
Слой лестосила. Содержащий добавки ДНА и дибутилдилаурината олова	Практически полное ингибирование роста культуры
Слой лестосила, содержащий добавки ДНА и коллоидного серебра	Умеренное ингибирование роста культуры

При этом было показано, что выход токсичного соединения олова в среду отсутствует, что позволяет отнести сформированное наполненное сэндвич-покрытие к безопасным экологичным покрытиям так называемого «зеленого» типа.

Таким образом установлено, что ДНА могут рассматриваться как эффективные нетоксичные допанты для создания антимикробных покрытий различного назначения.

Для продвижения разработки на рынок необходимо провести тестирование разработанных покрытий с использованием широкого набора тест-культур, оптимизировать покрытие по содержанию добавок-допантов в полимерную матрицу, расширить круг допантов с целью поиска более эффективных антимикробных добавок, работающих в предлагаемых условиях иммобилизации и обладающих широким спектром антимикробного действия, а также изучить влияние физических воздействий, таких как свет, ультразвук, которые способны усиливать антимикробное действие, разработать технологию изготовления подобных антимикробных покрытий большой площади, сопоставить эффективность антимикробного действия разработанных покрытий при иммобилизации активных добавок в микронных пленках различных полимеров с целью усиления антимикробного эффекта, так как, возможно, расширение круга допантов приведет к необходимости смены

иммобилизующего полимера. Предлагаемая разработка позволит создать серию современных материалов с антимикробным действием, пригодных для создания изделий различного назначения.

*Досліджено використання детонаційних наноалмазів для мембран з біологічно активною поверхнею.*

**Ключові слова:** детонаційні наноалмази, антимікробні системи, біологічно активна поверхня.

*The detonation nanodiamonds utilization for membranes with biologically active surface was investigated.*

**Key words:** detonation nanodiamonds, anti-microbial systems, the biologically active surface.

#### Литература

1. Балабанов В. И. Нанотехнологии. Наука будущего – М.: Эксмо, -2009. – 256 с.
2. Pison U, Welte T, Giersig M, Groneberg D. A. Nanomedicine for respiratory diseases. Eur J Pharmacol. – 2006. –533, N 1–3. – P. 341–350.
3. Роко М. К., Уильямс Р. С., Аливисатос П. Нанотехнология в ближайшем десятилетии: прогноз направления исследований. – М.: Мир, 2002. – 291 с.
4. Долматов В. Ю. Ультрадисперсные алмазы детонационного синтеза. Получение, свойства, применение. – СПб.: СПбГПИ, 2003. – 344 с.
5. Теория и практика технологий производства изделий из композиционных материалов и новых металлических сплавов (ТПКММ) / А. П. Пузырь, В. С. Бондарь, А. Г. Тянь и др. – М.: Изд-во «Знание», 2006. – С. 654–658.
6. Бондарь В. С., Пузырь А. П. Наноалмазы для биологических исследований // ФТТ. – 2004. – № 4. – С. 698–701.
7. Влияние материалов, содержащих наноразмерный углерод, на жизнедеятельность различных тест-культур / И. В. Шугалей, О. А. Шилова, А. П. Возняковский и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент- техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2008. – Вып. 11. – С. 268–271.
8. Кулакова И. И. Модифицирование детонационного наноалмаза: влияние на физико-химические свойства // Российский химический журнал им. Д.И. Менделеева. – 2004. – 48, № 5. – С. 98–106.
9. Корольков В. В. Химическое модифицирование поверхности наноалмазов детонационного синтеза: Автореф. дисс. канд. хим. наук. – Москва, 2007. – 25 с.
10. Jee Ah-Young, Lee Minyun. Surface fictionalization and physicochemical characterization of diamond nanoparticles // Current Applied Physics. – 2006. – N 9. – P. 144–147.
11. Дементьев А. П., Маслаков К. И. Химическое состояние атомов углерода на поверхности наноалмазных частиц // ФТТ. – 2004. – 46, № 4. – С. 662–664.
12. Стьюпер Э., Брюггер У. Машинный анализ связи химической структуры и биологической активности. Пер. с англ. – М.: Мир, 1982. – 235 с.
13. Долматов В. Ю. Детонационные наноалмазы: получение, свойства, применение // Успехи химии. – 2001. – 70, № 7. – С. 687–708.
14. Ланчини Д., Паренти Ф. Антибиотики. – М.: Мир, 1985. – 272 с.
15. Ультрадисперсные алмазы как антиоксидантные препараты / И. В. Шугалей, М. А. Илюшин, А. П. Возняковский и др. // Породоразрушающий и металлообрабатывающий инструмент- техника и технология его изготовления и применения. – К.: ИСМ им. В.Н. Бакуля, НАН Украины, 2009. – Вып. 12. – С. 320–326.
16. Пиотровский Л. Б., Кисилев О. И. Фуллерены в биологии. – СПб.: ООО «Издательство “Росток”», 2006. – 336 с.
17. Hedenborg M., Klockars M. Quartz-Dust-Induced Production of Reactive Oxygen Metabolites by Human Granulocytes // Lung. – 1989. – 167. – P. 23–32.
18. Биоактивные микро - и нанокомпозиты для строительных материалов, формируемые зольгель методом / Т. В. Хамова, О. А. Шилова, Д. Ю. Власов и др. // Строительные материалы. – 2007. – № 4. – С. 86–88.
19. Bioinorganic Chemistry: Transition Metals in Biology and their Coordination Chemistry [Hardcover]. /Ed. By Alfred X. Trautwein. – Publisher: Wiley-VCH; 1 edition, 1997. – Jun 5. – 780 p.
20. Synthesis, characterisation and antibacterial applications of water-soluble, silver nanoparticle-encapsulated *b*-cyclodextrin / C. Georgea, S. Kuriakosea, B. Prakashkumara ets // Supramolecular Chemistry. – 2010. – 22, N. 9. – P. 511–516.

21. Sarna T., Menon J.A., Sealy R.C. Photo-active additives to bioactive compounds // Photochem. Photobiol. – 1985 – 42, N 5. – P. 529–532.
22. Создание легированных органо-неорганических пленок для защиты каменных памятников культурного наследия от биоразрушений / Т. В. Хамова, В. Ю. Власов, В. Ю. Долматов, и др. // Тонкие пленки и наноструктуры. Материалы Международной научной конференции. – М.: МИРЭА, 2005. – Ч. 2. – С. 199–201.
23. Патент РФ 2021823. Мембранное устройство и способ его изготовления / Басин Б. Я., Зеликсон Б. М., Гуревич К. Я. - Бюлл. «Изобретения». –1994, Вып 20.
24. Возняковский А. П., Кудояров М. Ф., Патрова М. Я. Модификация поверхности трековой мембраны ультратонкими пленками полисилоксановых блок-сополимеров //Письма в Журнал технической физики. – 2007. –33. – № 16. – С. 86–94.
25. Кудояров М. Ф., Возняковский А. П., Басин Б. Я. Трековые мембраны: получение, применение в медицине и биологии и перспективы. Статьи. // Российские нанотехнологии. – 2007. –2, № 9–10. – С. 90–95.
26. Структура упорядоченных фаз в полидифенилсилоксане / В. С. Папков, М. В. Герасимов, С. В. Бузин и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1996. – 38, № 10. – С. 1687–1693.

Поступила 23.07.11

УДК 546.26:432.2

**И. Г. Варшавская, В. Л. Буховец**, кандидаты химических наук

*Институт физической химии и электрохимии им. А. Н. Фрумкина РАН, г. Москва*

#### **ПОЛУЧЕНИЕ АМОРФНЫХ ПЛЕНОК ГИДРОГЕНИЗИРОВАННОГО УГЛЕРОДА В НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЕ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА**

*Исследовано осаждение пленок гидрогенизированного аморфного углерода из смеси циклогексан-аргона и метана в низкотемпературной плазме тлеющего разряда при использовании двух электрических разрядов: частотой 50 Гц для создания проводящей среды и активации газа в положительном столбе тлеющего разряда, 5–80 и 250 кГц для управления потоком ионов на поверхность осаждения, а также соотношение параметров процесса, свойств и микроструктуры пленок.*

**Ключевые слова:** пленки гидрогенизированного аморфного углерода, низкотемпературная плазма, тлеющий разряд, активация газа, параметры процесса, микроструктура.

Аморфные пленки гидрогенизированного углерода, или а-С:Н пленки, являются нанокompозитным материалом. Согласно двухфазной или кластерной модели, они состоят из  $sp^2$ - и  $sp^3$ -кластеров углерода, а также содержат  $-CH_3$ ,  $-CH_2$ ,  $-CH$  группы и оборванные связи, либо из  $sp^2$ -кластеров, включенных в углеводородную матрицу с преимущественной  $sp^3$ -гибридизацией валентных орбиталей атомов углерода [1]. Содержание водорода может составлять 20–60%. В состав а-С:Н пленок могут быть инкапсулированы кластеры, содержащие атомы других элементов, в частности металлов. Такие нанокompозитные структуры могут существовать благодаря аллотропии углерода – способности атома находиться в различных валентных состояниях.

Наличие  $sp^3$ -углерода в алмазоподобном углероде обеспечивает его свойствами, алмаза: механической твердостью, химической и электрохимической инертностью, большой шириной запрещенной зоны. Понятие «алмазоподобный углерод» включает не только безводородный (а-С), но и гидрогенизированный алмазоподобный углерод (а-С:Н), который обычно получают осаждением из газовой фазы, активированной электрическим разрядом [2]. Плазмообразующими газами в этом случае могут быть различные газообразные углеводороды, пары жидких углеводородов, их смеси, а также смеси с другими газами.

Алмазоподобный углерод можно получить различными методами, но обязательным условием образования  $sp^3$ -кластеров углерода является ионная бомбардировка поверхности растущей пленки. Осаждению из углеводородной плазмы электрического газового разряда присущи большая гибкость в расположении подложки и геометрии камеры, поскольку покрытие осаждается на любой поверхности, экспонированной в плазме (в противоположность пучковым методам, могут быть покрыты большие