

УДК 546.824-31:677.494.674

## ПОКРЫТИЕ НА ОСНОВЕ $\text{TiO}_2$ , СФОРМИРОВАННОЕ НА ТКАНИ МЕТОДОМ МАГНЕТРОННОГО НАПЫЛЕНИЯ. ФОТОАКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ТКАНИ

© 2024 г. Н. П. Пророкова<sup>1,\*</sup>, Т. Ю. Кумеева<sup>1</sup>, Б. Л. Горберг<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Россия, 153045 Иваново, ул. Академическая, 1

<sup>2</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет,  
Россия, 153000 Иваново, пр. Шереметевский, 7

\*e-mail: npp@isc-ras.ru

Поступила в редакцию 17.01.2024 г.

После доработки 11.04.2024 г.

Принята к публикации 12.04.2024 г.

Проведена оценка комплекса свойств полиэфирной ткани с покрытиями на основе диоксида титана, а также диоксида титана и серебра, полученными методом магнетронного напыления. Сопоставлены характеристики покрытий, сформированных магнетронным напылением и осаждением диоксида титана, полученного золь–гель-синтезом. С помощью колористического метода проведена оценка фотокаталитических свойств полиэфирной ткани с покрытиями, изучена устойчивость покрытий к истирающим воздействиям. С использованием счетного метода оценены антимикробные свойства ткани с покрытиями.

**Ключевые слова:** диоксид титана, магнетронное напыление, полиэфирная ткань, фотоактивные свойства, антимикробные свойства

**DOI:** 10.31857/S0002337X24040105, **EDN:** MZDKSW

### ВВЕДЕНИЕ

Полиэфирные волокнистые материалы с фотоактивными свойствами широко востребованы как в быту (одежда, обивочные и портьерные ткани, столовое белье со свойствами самоочистки), так и в технике (специальные салфетки, фильтры с антимикробными свойствами). Такие материалы под действием солнечного света обеспечивают деструкцию адсорбированных органических загрязнений и инактивацию контактирующих с ними бактерий [1]. Простым методом придания волокнам и тканям фотохимической активности является формирование на их поверхности устойчивых покрытий на основе фотокатализаторов. Действие фотокатализаторов основано на образовании активных форм кислорода, которые обеспечивают разложение широкого спектра органических соединений до углекислого газа и воды. В качестве фотокатализаторов, пригодных для формирования покрытий на волокнистом материале, большинство исследователей рассматривают наноразмерные кристаллические диоксид титана ( $\text{TiO}_2$ ) и оксид цинка ( $\text{ZnO}$ ), причем  $\text{TiO}_2$  изучен наиболее полно [2, 3].

В ИХР РАН разработан способ придания полиэфирной ткани фотокаталитических свойств путем осаждения на ее поверхности малого количества  $\text{TiO}_2$ , полученного золь–гель-способом [4, 5]. В результате на волокнах формируется ультратонкое покрытие на основе  $\text{TiO}_2$  в форме анатаза. Для повышения его каталитической активности используется допирование металлами, в первую очередь серебром [6, 7]. Адгезия  $\text{TiO}_2$  к волокнистой подложке обеспечивается за счет предварительной активации полиэфирного волокна, основанной на регулируемом слабом гидролизе поверхностно локализованных макромолекул волокнообразующего полимера – полиэтилентерефталата (ПЭТФ) [8, 9]. Но в связи с тем, что при гидролизе образуется сравнительно небольшое количество активных групп, указанным способом можно прочно зафиксировать на поверхности волокнистого материала лишь незначительное количество  $\text{TiO}_2$ .

Однако известно, что высокую адгезию покрытия к волокнистому материалу можно обеспечить без использования специальных приемов его предварительной обработки в случае применения высокоэнергетических воздействий

в процессе нанесения покрытий. В частности, перспективным в плане нанесения металлосодержащих покрытий считается способ реактивного магнетронного напыления — один из методов плазмохимической обработки материалов [10]. Магнетронное напыление является экологически чистым процессом и обеспечивает формирование покрытия с высокой равномерностью [11]. Таким способом можно сформировать покрытие как на основе чистого  $\text{TiO}_2$ , так и содержащее требуемое количество серебра.

Целью настоящей работы являлась оценка комплекса фотоактивных свойств полиэфирной ткани, или ПЭТФ-ткани, с покрытиями на основе чистого диоксида титана, а также диоксида титана и серебра, полученных методом магнетронного напыления.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объекта исследования в работе использовали ПЭТФ-ткань полотняного переплетения поверхностной плотности  $180 \pm 10 \text{ г/м}^2$  с числом нитей  $216 \pm 4$  на 10 см по основе и  $203 \pm 4$  на 10 см по утку. Для напыления на ткань использовали серебро марки Ср. 999.9 (содержание серебра 99.99%) производства компании «Полиметалл»; титан марки ВТ 1-0 (содержание титана 99.7%) производства корпорации ВСМПО-АВИСМА.

Покрытия на основе  $\text{TiO}_2$  и Ag формировали с использованием лабораторной магнетронной установки планарного типа. Процесс нанесения на ПЭТФ-ткань осуществляли при следующих параметрах обработки: расстояние от ткани до мишени 240 мм; давление кислорода  $0.4 \times 10^{-3}$  торр, общее давление ( $\text{Ag} + \text{O}_2$ )  $2.0 \times 10^{-3}$  торр; ток разряда 3 А; время напыления 5 мин. Толщина покрытия из  $\text{TiO}_2$  составляла порядка 100 нм. Толщина покрытия, формируемого магнетронным напылением, приблизительно соответствовала толщине покрытия  $\text{TiO}_2$ , полученного золь-гель-методом, которое обладает высокими фотокаталитическими свойствами [4]. Напыление материалов в магнетроне планарного типа проводили без использования системы охлаждения или подогрева подложки.

Напыление Ag проводили в течение 6 с при давлении аргона  $2.0 \times 10^{-3}$  торр поверх слоя  $\text{TiO}_2$ . Эффективная толщина сформированного покрытия Ag составляла 6 нм.

В ряде экспериментов проводили напыление  $\text{TiO}_2$  на поверхность ткани из углеродного волокна (УВ) в течение 15 и 30 мин для формирования покрытий толщиной 130 и 170 нм соответственно.

Для сравнения осуществляли также формирование на поверхности ПЭТФ-ткани покрытий на основе полученных золь-гель-методом  $\text{TiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$ , допированного Ag. Методы синтеза подробно описаны в работах [4, 5]. Нанесение покрытий на ПЭТФ-ткань осуществляли методом окунания с последующей сушкой при температуре  $40^\circ\text{C}$ .

О фотохимической активности модифицированной ткани судили по степени обесцвечивания нанесенной на ее поверхность капли 0.1%-ного раствора красителя эозина (тетрабромфлуоросцеина) при воздействии ультрафиолетового излучения в течение 5–250 мин. Источником УФ-излучения служила лампа типа VL-6 LC (фирма Vilber Lourmat) мощностью 6 Вт с максимумом излучения при 365 нм. Выбор источника с указанными спектральными характеристиками связан с наличием в области 300–400 нм максимума поглощения у наноразмерного  $\text{TiO}_2$ .

Эффективность фотокаталитического действия модифицированной ткани определяли колориметрическим методом — по уменьшению интенсивности окраски капли индикатора, нанесенного на ткань, после воздействия на образец дозированного УФ-излучения. Интенсивность окраски капли, нанесенной на образец, количественно оценивали по ее цветовым различиям, которые измеряли с использованием цветоизмерительного комплекса, оснащенного программой «Колорист» (версия 4.2.1994, 99 г., авторы Побединский В.С., Телегин Ф.Ю., Данилин И.А.). Цветовые различия во всех случаях измеряли в пяти точках на каждом из трех параллельных образцов ПЭТФ-ткани. Для построения графических зависимостей использовали средние арифметические значения цветовых различий с учетом их средних квадратичных отклонений. Погрешность измерений не превышала 5%. При оценке фотокаталитического действия интенсивно окрашенной ткани из УВ спектрофотометрически определяли изменение цвета раствора эозина с помещенным в него образцом УВ-ткани после воздействия УФ-излучения в течение 250 мин. Электронные спектры поглощения водного раствора эозина регистрировали с помощью спектрофотометра CARY 100 в диапазоне длин волн 400–600 нм. Использовали стандартные кюветы с длиной оптического пути 2 мм.

Устойчивость покрытия к трению оценивали по изменению фотохимической активности ПЭТФ-ткани после 10-кратного истирающего воздействия. Истирающее воздействие заключалось в одновременном приложении нормальной и сдвиговой горизонтальной нагрузок. Такое воздействие реализовывали с использованием

специального прибора оценки устойчивости окраски к трению ПТ-4 [12]. Образец ткани натягивали на предметном столике и истирали миткалем, закрепленным на выступающей резиновой пробке. Трение создавали путем движения столика рукояткой на расстояние 10 см по 10 раз в прямом и обратном направлениях. Общее давление пробки на столик составляло 9,8 Н. Проводилось по 10 параллельных измерений.

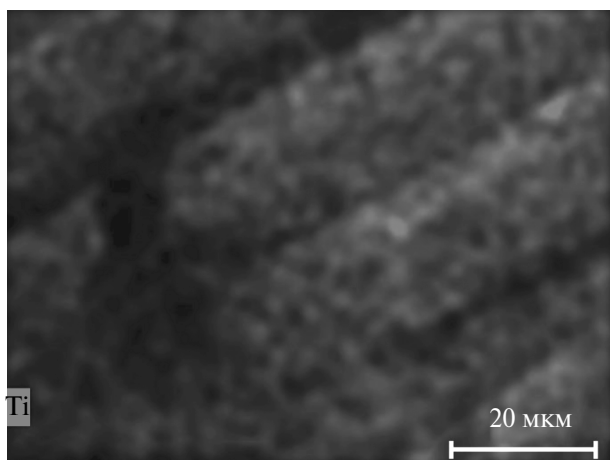
Оценку влияния модифицированного волокнистого материала на жизнедеятельность патогенных микроорганизмов проводили с использованием типичных тестовых культур: *Staphylococcus aureus* 6538-Р ATCC=209-Р FDA (золотистый стафилококк, далее *S. aureus*) и *Escherichia coli* штамм М-17 (кишечная палочка, далее *E. coli*) – соответственно *грам*-положительная и *грам*-отрицательная бактериальные культуры, *Candida albicans* ССМ 8261 (ATCC 90028) (кандида альбиканс, далее – *C. albicans*) – дрожжеподобные микроскопические грибы. Испытание с использованием каждого из микроорганизмов проводили на трех параллельных образцах ПЭТФ-ткани, причем от каждого образца были отобраны по три пробы. В целях количественного определения микробиологической активности образцов ПЭТФ-ткани применяли так называемый «счетный» тест, используемый для оценки эффективности антимикробной отделки текстильных материалов [13]. Он основан на подсчете количества колоний микробов, образующихся при 24-часовом контакте стандартной навески модифицированного волокнистого материала с физиологическим

раствором, в который введено определенное количество колоний микробов в виде суспензии. Для того чтобы избежать ошибок при подсчете колоний микроорганизмов и сократить длительность подсчета, оценку воздействия выполняли на основе определения роста микробной культуры нефелометрическим методом (по изменению мутности раствора).

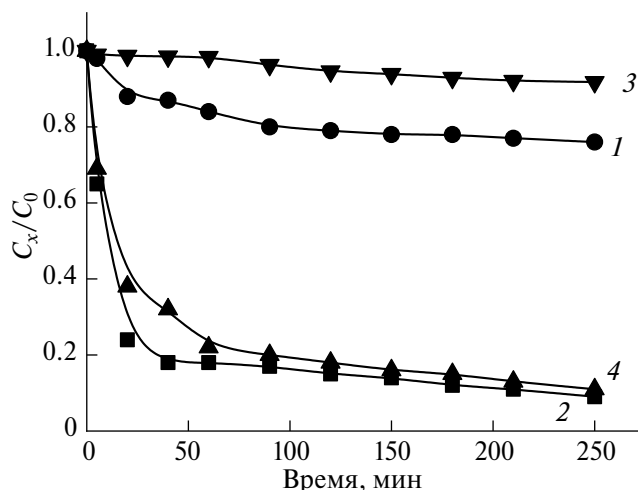
## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Покрытие на основе TiO<sub>2</sub>, сформированное на ПЭТФ-ткани методом магнетронного напыления, отличается высокой равномерностью. Об этом свидетельствуют данные СЭМ, приведенные на рис. 1.

Оценку фотокаталитической активности ПЭТФ-ткани с нанесенным на ее поверхность покрытием на основе TiO<sub>2</sub> проводили колориметрическим методом. На рис. 2 представлены зависимости отношения насыщенности цвета капли раствора эозина, нанесенного на ткань, после воздействия УФ-излучения к ее исходной насыщенности ( $C_x/C_0$ ) от продолжительности УФ-облучения образца. Приведенные зависимости отражают изменения насыщенности цвета как для ткани с покрытием, сформированным с использованием магнетронного напыления, так и для ткани с покрытием аналогичной толщины, полученным на основе TiO<sub>2</sub>, синтезированным золь–гель-методом. Там же представлены кривые, дающие представление о влиянии на свойства модифицированной TiO<sub>2</sub> ПЭТФ-ткани интенсивного истирающего воздействия.



**Рис. 1.** Распределение Ti в покрытии, сформированном методом магнетронного напыления на ПЭТФ-ткани.



**Рис. 2.** Фотокаталитическая активность ткани с покрытиями на основе TiO<sub>2</sub>: 1 – нанесенным магнетронным напылением; 2 – полученным золь–гель-синтезом; 3 – нанесенным магнетронным напылением и подвергнутым трению; 4 – полученным золь–гель-синтезом и подвергнутым трению.

Из рис. 2 видно, что покрытие, сформированное с помощью магнетронного напыления, придает ткани фотокаталитическую активность. Однако она заметно меньше, чем у покрытия, которое сформировано на основе  $\text{TiO}_2$ , полученного золь-гель-методом. Истирающее воздействие на ткань с покрытием на основе  $\text{TiO}_2$  приводит к дополнительному снижению фотокаталитической активности в случае магнетронного напыления. Фотокаталитическая активность покрытия, нанесенного из суспензии, практически не изменяется.

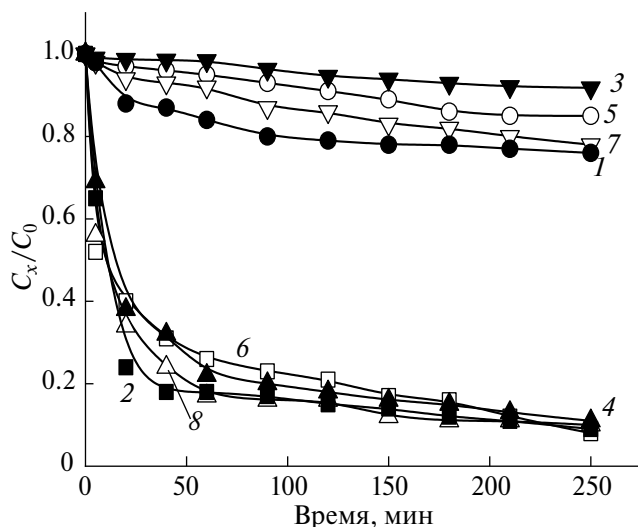
О том, как влияет на фотокаталитическую активность ПЭТФ-ткани добавление в покрытие серебра, судили на основании зависимостей, представленных на рис. 3. Введение  $\text{Ag}$  в покрытие из  $\text{TiO}_2$  оказывает незначительное влияние на его фотохимическую активность. По-видимому, невысокая фотохимическая активность покрытия, сформированного магнетронным напылением, может быть связана с тем, что  $\text{TiO}_2$  в покрытии находится не только в кристаллической, но и в аморфной форме.

Известно, что  $\text{TiO}_2$  обладает способностью эффективно ингибировать жизнедеятельность патогенных бактерий при облучении светом видимого и УФ-диапазонов [14–16]. Большинство исследователей считает, что ингибирование бак-

терий осуществляется по фотокаталитическому механизму. Его основой является дезактивация бактерий под действием различных радикалов, которые образуются в присутствии фотокатализатора при участии как фотоэлектронов из зоны проводимости, так и фотодырок из валентной зоны [17, 18]. Однако, как было показано выше, ткань с покрытием на основе  $\text{TiO}_2$ , нанесенным методом магнетронного напыления, проявляет сравнительно низкую фотокаталитическую активность, поэтому вопрос о том, обладает ли такая ткань антимикробными свойствами, требует дополнительного изучения. Согласно современным представлениям о механизме образования тонких пленок в результате плазменного напыления [19], сформированное на поверхности материала покрытие прочно связано с подложкой. Поэтому оценку антимикробного действия покрытия на основе  $\text{TiO}_2$  осуществляли на основе «счетного» метода, используемого для оценки антимикробного действия немигрирующих препаратов. Данные об антимикробной активности ПЭТФ-ткани с покрытиями на основе  $\text{TiO}_2$ , сформированными различными способами, представлены в табл. 1. Видно, что антимикробное действие ткани с покрытием, сформированным магнетронным напылением, значительно выше, чем с покрытием, полученным при осаждении синтезированным золь-гель-методом  $\text{TiO}_2$ .

Следует отметить, что УФ-облучение образцов с покрытиями на основе  $\text{TiO}_2$ , сформированными магнетронным напылением, в отличие от покрытий на основе  $\text{TiO}_2$ , полученных золь-гель-синтезом, не приводит к дополнительному повышению их антимикробной активности. Из этого следует, что воздействие на патогенные микроорганизмы покрытия из  $\text{TiO}_2$ , сформированного магнетронным напылением, реализуется не по присущему полупроводникам фотохимическому механизму, а по механизмам, традиционным для преобладающего количества металлсодержащих наночастиц [20, 21].

Некоторые исследователи связывают воздействие металлсодержащих наночастиц с высвобождением ионов с поверхности наночастиц и токсическим влиянием этих ионов на клетки микроорганизмов [22, 23]. Другие считают, что металлсодержащие наночастицы выступают как самостоятельные биоцидные агенты, а ионы выполняют лишь вспомогательные функции [24, 25]. В отличие от кристаллического  $\text{TiO}_2$  аморфный инактивирует жизнедеятельность патогенных бактерий по одному из описанных механизмов, т.е. проявляет антимикробную активность даже в отсутствие облучения [26]. Можно предположить, что высокая антимикробная активность при отсутствии УФ-облучения ПЭТФ-ткани



**Рис. 3.** Фотокаталитическая активность ткани с покрытиями на основе: 1 –  $\text{TiO}_2$ , нанесенным магнетронным напылением; 2 –  $\text{TiO}_2$ , полученным золь-гель-синтезом; 3 –  $\text{TiO}_2$ , нанесенным магнетронным напылением и подвергнутому трению; 4 –  $\text{TiO}_2$ , полученным золь-гель-синтезом и подвергнутому трению; 5 –  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}$ , нанесенным магнетронным напылением; 6 –  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}$ , полученным золь-гель-синтезом; 7 –  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}$ , нанесенным магнетронным напылением и подвергнутому трению; 8 –  $\text{TiO}_2$  и  $\text{Ag}$ , полученным золь-гель-синтезом и подвергнутому трению.

**Таблица 1.** Антимикробные свойства ПЭТФ-ткани с покрытиями на основе TiO<sub>2</sub>

Вид покрытия на ПЭТФ-ткани	Рост (+) или ингибирование (-) патогенных культур, %		
	<i>E. coli</i>	<i>Staphylococ. aureus</i>	<i>Candida albicans</i>
Облучение УФ (365 нм) 6 Вт, 3 ч			
TiO <sub>2</sub> , магнетронное напыление	- 100 ± 5	- 80 ± 7	- 93 ± 4
TiO <sub>2</sub> , осаждение (золь–гель-синтез)	+ 31 ± 3	+ 63 ± 5	+ 83 ± 7
TiO <sub>2</sub> и Ag, магнетронное напыление	- 98 ± 6	- 79 ± 6	- 90 ± 5
TiO <sub>2</sub> , допированный Ag, осаждение (золь–гель-синтез)	- 50 ± 4	+ 35 ± 3	+ 8 ± 1
Без облучения			
TiO <sub>2</sub> , магнетронное напыление	- 97 ± 6	- 85 ± 4	- 93 ± 6
TiO <sub>2</sub> , осаждение (золь–гель-синтез)	+ 41 ± 3	+ 75 ± 5	+ 97 ± 5
TiO <sub>2</sub> и Ag, магнетронное напыление	- 99 ± 7	- 88 ± 5	- 93 ± 6
TiO <sub>2</sub> , допированный Ag, осаждение (золь–гель-синтез)	- 10 ± 2	+ 53 ± 4	+ 38 ± 3

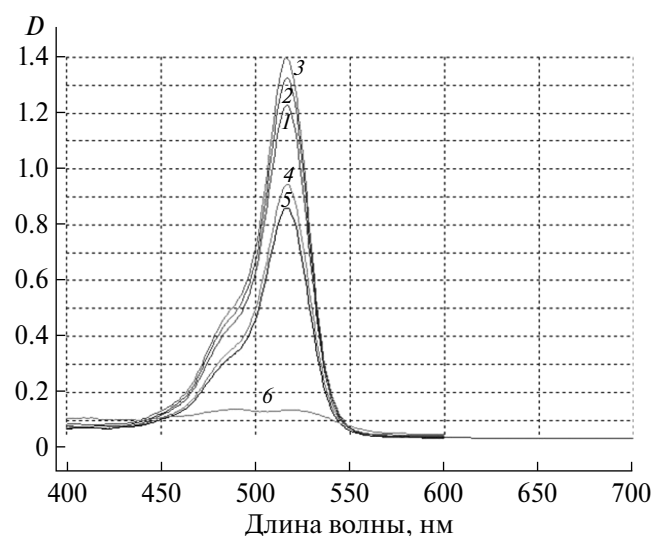
с покрытием, сформированным магнетронным напылением, связана с наличием в составе покрытия значительной доли аморфного TiO<sub>2</sub>.

Состояние TiO<sub>2</sub> в покрытии, нанесенном магнетронным напылением, зависит от условий формирования покрытия. Так, авторы работ [27–29] показывают, что TiO<sub>2</sub> находится в кристаллической форме, а в работах [19, 30, 31], напротив, приводятся доказательства, что в условиях реактивного магнетронного напыления образуется аморфный TiO<sub>2</sub>. Чтобы проверить ранее сделанное предположение о наличии в покрытии, сформированном в условиях проводимого в работе эксперимента, значительной доли аморфной формы TiO<sub>2</sub> ткань с покрытием подвергали отжигу при температуре 400°C в течение 30 мин, т. е. создавали условия, в которых осуществляется кристаллизация аморфного TiO<sub>2</sub> [32].

Поскольку ПЭТФ-подложка при такой температуре будет подвергаться термодеструкции, наносили покрытие на ткань из УВ. В связи с тем, что образцы УВ-ткани интенсивно окрашены, оценивали изменение цвета не нанесенной на ткань капли эозина, а раствора этого красителя с помещенным в него образцом УВ-ткани. Измерение цветовых характеристик проводили после воздействия УФ-излучения в течение 250 мин.

Электронные спектры поглощения водного раствора эозина представлены на рис. 4. Видно, что фотохимическая активность ткани с покрытием TiO<sub>2</sub> после термообработки существенно возрастает, причем интенсивность обесцвечивания раствора красителя увеличивается с ростом

толщины нанесенного покрытия. В присутствии УВ-ткани с покрытием толщиной 170 нм краситель обесцвечивается практически полностью. Это свидетельствует о том, что в результате отжига весь TiO<sub>2</sub> стал кристаллическим.



**Рис. 4.** Спектры поглощения раствора эозина: 1 – исходного; 2 – после УФ-облучения в течение 250 мин; 3 – после взаимодействия с образцом ткани из УВ с покрытием TiO<sub>2</sub> толщиной 130 нм; 4 – после взаимодействия с образцом ткани из УВ с покрытием TiO<sub>2</sub> толщиной 130 нм, подвергнутым отжигу; 5 – после взаимодействия с образцом ткани из УВ с покрытием TiO<sub>2</sub> толщиной 170 нм; 6 – после взаимодействия с образцом ткани из УВ с покрытием TiO<sub>2</sub> толщиной 170 нм, подвергнутым отжигу.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Магнетронное напыление обеспечивает формирование на ПЭТФ-ткани равномерного покрытия из  $\text{TiO}_2$ , придающего ткани хорошие антимикробные свойства. Фотохимическая активность ткани с таким покрытием невелика, что связано со значительной долей аморфного  $\text{TiO}_2$  в покрытии. Для получения волокнистого материала с хорошими фотохимическими свойствами можно конвертировать аморфный  $\text{TiO}_2$  в кристаллический посредством использования высокотемпературного отжига ткани с покрытием. Однако в этом случае требуется использовать в качестве волокнистой подложки для магнетронного напыления покрытия термоустойчивую ткань, например из УВ.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Работа выполнена с использованием оборудования Центра коллективного пользования научным оборудованием “Верхневолжский региональный центр физико-химических исследований”, Центра коллективного пользования научным оборудованием ИГХТУ.

Авторы благодарят О.Ю. Кузнецова (ИГМА, г. Иваново) за помощь в проведении микробиологических исследований.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Prorokova N.P., Odintsova O.I., Rummyantseva V.E., Rummyantsev E.V., Konovalova V.S. Giving Improved and New Properties to Fibrous Materials by Surface Modification // *Coatings*. 2023. V. 13. P. 139-141. <https://doi.org/10.3390/coatings13010139>
2. Senić Ž., Bauk S., Vitorović-Todorović M., Pajić N., Samolov A., Rajić D. Application of  $\text{TiO}_2$  Nanoparticles for Obtaining Self-Decontaminating Smart Textiles // *Sci. Technol. Rev.* 2011. V. 61. № 3-4. P. 63-72.
3. Wang J., Zhao J., Sun L., Wang X. A Review on the Application of Photocatalytic Materials on Textiles // *Text. Res. J.* 2014. V. 85. № 10. P. 1104-1118. <https://doi.org/10.1177/0040517514559583>
4. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Агафонов А.В., Иванов В.К. Модифицирование полиэфирной ткани наноразмерным диоксидом титана с целью придания фотоактивности // *Перспективные материалы*. 2017. № 1. С. 19-29.
5. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Холодков И.В. Фотохимическая активность полиэфирных тканей, модифицированных наноразмерным диоксидом титана, допированным металлами // *Все материалы. Энциклопедический справочник*. 2017. № 10. С. 2-8.
6. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Герасимова Т.В., Агафонов А.В. Влияние структуры наноконструктов на основе диоксида титана, допированного железом, на фотохимическую активность модифицированных ими полиэфирных тканей // *Неорган. материалы*. 2017. Т. 53. № 12. С. 1365-1371. <https://doi.org/10.7868/S0002337X17120181>
7. Prorokova N., Kumeeva T., Kholodkov I. Formation of Coatings Based on Titanium Dioxide Nanosols on Polyester Fibre Materials // *Coatings*. 2020. V. 10 (1). № 82. P. 1-14. <https://doi.org/10.3390/coatings10010082>
8. Пророкова Н.П., Хорев А.В., Вавилова С.Ю. Химический способ поверхностной активации волокнистых материалов на основе полиэтилентерефталата. Часть 1. Исследование действия растворов гидроксида натрия и препаратов на основе четвертичных аммониевых солей // *Химические волокна*. 2009. № 3. С. 11-16.
9. Пророкова Н.П., Кумеева Т.Ю., Кузьмин С.М., Холодков И.В. Модифицирование поверхностно-барьерным разрядом полиэфирных волокнистых материалов в целях улучшения их гидрофильности // *Журн. прикл. химии*. 2016. Т. 89. № 1. С. 119-127.
10. Артошина О.В., Милович Ф.О., Россоу Д.А., Горберг Б.Л., Исхакова Л.Д., Ермаков Р.П., Семина В.К., Кочнев Ю.К., Нечаев А.Н., Апель П.Ю. Структура и фазовый состав тонких пленок  $\text{TiO}_2$ , нанесенных на поверхность металлизированных трековых мембран из полиэтилентерефталата методом реактивного магнетронного напыления // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 9. С. 1010-1020. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16080029>
11. Xu Y., Xu W., Huang F., Wei Q. Preparation and Photocatalytic Activity of  $\text{TiO}_2$ -Deposited Fabrics // *Hindawi Publ. Corporation Int. J. Photoenergy*. V. 2012. P.852675. 5 p. <https://doi.org/10.1155/2012/852675>
12. Красители для текстильной промышленности / Под ред. Бяльского А.Л., Карпова В.В. М.: Химия, 1971. 312 с.
13. ASTM E2149 - 10 Standard Test Method for Determining the Antimicrobial Activity of Immobilized Antimicrobial Agents under Dynamic Contact Conditions. USA, 2001.
14. Rincon A.G., Pulgarin C. Photocatalytic Inactivation of E. Coli.: Effect of (Continuous-intermittent) Light Intensity and of (Suspended-fixed)  $\text{TiO}_2$  Concentration // *Appl. Catal. B: Environ.* 2003. V. 44. № 3. P. 263-284. [https://doi.org/10.1016/S0926-3373\(03\)00076-6](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(03)00076-6)

15. *Shchukin D.G., Ustinovich E.A., Kulik A.I., Sviridov D.V.* Heterogeneous Photocatalysis in Titania-containing Liquid Foam // *Photochem. Photobiol. Sci.* 2004. V. 3. P. 157-159.  
<https://doi.org/10.1039/b313935b>
16. *Robertson J.M.C., Robertson P.K.J., Lawton L.A.* A Comparison of the Effectiveness of TiO<sub>2</sub> Photocatalysis and UVA Photolysis for Destruction of Three Pathogenic Microorganisms // *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 2005. V. 175. № 1. P. 51-56.  
<https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2005.04.033>
17. *Prasad G.K., Agarwal G.S., Singh Beer, Rai G.P., Vijayaraghavan R.* Photocatalytic Inactivation of *Bacillus Anthracis* by Titania Nanomaterials // *J. Hazard. Mater.* 2009. V. 165. P. 506-510.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.10.009>
18. *Maness P.C., Smolinski S., Blake D.M., Huang Z., Wolfrum E.J., Jacoby W.A.* Bactericidal Activity of Photocatalytic TiO<sub>2</sub> Reaction: toward an Understanding of Its Killing Mechanism // *Appl. Environ. Microbiol.* 1999. V. 65. № 9. P. 4094-4098.  
<https://doi.org/10.1128/AEM.65.9.4094-4098.1999>
19. *Гончаров А.А., Добровольский А.Н., Костин Е.Г., Петрик И.С., Фролова Е.К.* Структура и фотокаталитические свойства наноплёнок диоксида титана, осаждённых методом реактивного магнетронного напыления // *Металлофиз. новейшие технол.* 2014. Т. 36. № 5. С. 613-632.
20. *Kon K., Rai M.* Metallic Nanoparticles: Mechanism of Antibacterial Action and Influencing Factors // *J. Comparative Clin. Pathology Res.* 2013. № 2/1. P. 160-174.
21. *Palza H.* Antimicrobial Polymers with Metal Nanoparticles // *Int. J. Mol. Sci.* 2015. V. 16. № 1. P. 2099-2116.  
<https://doi.org/10.3390/ijms16012099>
22. *Lemire J.A., Harrison J.J., Turner R.J.* Antimicrobial Activity of Metals: Mechanisms, Molecular Targets and Applications // *Nat. Rev. Microbiol.* 2013. V. 11. P. 371-384.  
<https://doi.org/10.1038/nrmicro3028>
23. *Gunawan C., Teoh W.Y., Marquis C.P., Amal R.* Cytotoxic Origin of Copper(II) Oxide Nanoparticles: Comparative Studies with Micron-sized Particles, Leachate, and Metal Salts // *ACS Nano.* 2011. V. 5. № 9. P. 7214-7225.  
<https://doi.org/10.1021/nn2020248>
24. *Morones J.R., Elechiguerra J.L., Camacho A., Holt K., Kouri J.B., Ramírez J.T., Yacaman M.J.* The Bactericidal Effect of Silver Nanoparticles // *Nano-technology.* 2005. V. 16. P. 2346-2353.  
<https://doi.org/10.1088/0957-4484/16/10/059>
25. Крутяков Ю.А., Кудринский А.А., Оленин А.Ю., Лисичкин Г.В. Синтез и свойства наночастиц серебра: достижения и перспективы // *Успехи химии.* 2008. Т. 77. № 3. С. 242-269.
26. *Gonçalves M. C., Pereira J.C., Matos J.C., Vasconcelos H.C.* Photonic Band Gap and Bactericide Performance of Amorphous Sol-Gel Titania: An Alternative to Crystalline TiO<sub>2</sub> // *Molecules.* 2018. V. 23. P. 1677.  
<https://doi.org/10.3390/molecules23071677>
27. *Xu Y., Wang H., Wei Q., Liu H., Deng B.* Structures and Properties of the Polyester Nonwovens Coated with Titanium Dioxide by Reactive Sputtering // *J. Coat. Technol. Res.* 2010. V. 7. № 5. P. 637-642.  
<https://doi.org/10.1007/s11998-010-9243-8>
28. *Xu Y., Xu W., Huang F.* Surface and Interface Analysis of Fibers Sputtered with Titanium Dioxide // *J. Eng. Fibers Fabr.* 2012. V. 7. № 4. P. 7-12.  
<https://doi.org/10.1177/155892501200700409>
29. *Герасименко Ю.В., Логачёва В.А., Ховив А.М.* Синтез и свойства тонких плёнок диоксида титана // *Конденсированные среды и межфазные границы.* 2010. Т. 12. № 2. С. 113 - 118.
30. *Hou Y.-Q., Zhuang D.-M., Zhang G., Zhao M., Wu M.-S.* Influence of Annealing Temperature on the Properties of Titanium Oxide thin Film // *Appl. Surf. Sci.* 2003. V. 218. P. 97-105.
31. *Eufinger K., Janssen E., Poelman H., Poelman D., De Gryse R., Marin G.B.* The Effect of Argon Pressure on the Structural and Photocatalytic Characteristics of TiO<sub>2</sub> Thin Films Deposited by d.c. Magnetron Sputtering // *Thin Solid Films.* 2006. V. 515. P. 425-429.  
<https://doi.org/10.1016/J.TSF.2005.12.247>
32. *Venkatachalam S., Hayashi H., Ebina T., Nanjo H.* Preparation and Characterization of Nanostructured TiO<sub>2</sub> Thin Films by Hydrothermal and Anodization Methods // *Optoelectronics - Advanced Materials and Devices* / Ed. Pyshkin S.L., Ballato J.M. Rijeka: InTech., 2013. <http://dx.doi.org/10.5772/51254>