

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования позволили установить, что на начальной стадии анодного растворения сплава Co—Cu—Sn в сернокислых растворах наблюдается процесс селективного растворения кобальта и накопление на поверхности образца меди и олова.

Процесс ионизации кобальтовой составляющей сплава протекает в области потенциалов 0,040—0,34 В. В области потенциалов, близких к бестоковому, электрохимическое окисление кобальта протекает в три стадии при участии трех электронов с замедленной стадией отщепления первого электрона и включает ряд предшествующих химических стадий с участием анионов. При смещении потенциала в положительную область протекает одностадийный одноэлектронный процесс, соответствующий, вероятно, окислению ионов промежуточной валентности. Существенное увеличение скорости процесса наблюдается при введении в сернокислый электролит ионов-депассиваторов более 0,01 моль/дм³. При значительном развитии поверхности лимитирующей стадией процесса ионизации кобальтовой составляющей сплава является нестационарная объемная диффузия электролита и ионов металла в пористой матрице из электроположительных компонентов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Козин Л. Ф. Электроосаждение и растворение многовалентных металлов / Л. Ф. Козин. Киев: Наук. думка, 1989. 464 с.
2. Халдеев Г. В. Структурная коррозия металлов / Г. В. Халдеев. Пермь: ПГУ, 1994. 473 с.
3. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г. Г. Улиг, Р. У. Реви. Ленинград: Химия, 1989. 455 с.

УДК 541.34

**Г. А. БРАНИЦКИЙ, Т. А. АЗАРОВА, В. Г. СОКОЛОВ,
Н. Б. БЕЛЯСОВА, Л. И. АНТОНОВСКАЯ,
Т. Н. КАМЕНСКАЯ, С. М. АЗАРОВ, В. Н. МАКАТУН, В. А. ТАРАСЕВИЧ**

АНТИМИКРОБНЫЕ СВОЙСТВА КЕРАМИКИ С ПЛЕНОЧНЫМИ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИМИ СТРУКТУРАМИ

ВВЕДЕНИЕ

Серебро и некоторые его соединения относятся к числу наиболее эффективных средств защиты человека от бактериального воздействия, и в этой связи понятны причины, по которым они включаются в состав самой различной потребительской продукции [1]. В нашей предыдущей работе [2] показана принципиальная возможность придания микробицидных свойств фильтрующим поверхностям алюмосиликатных материалов (формирование нанодисперсных осадков серебра на пленочном носителе-связке TiO₂), которая может быть реа-

лизована для предотвращения обрастания фильтроэлементов микроорганизмами в процессе работы.

В задачу настоящей работы входило установление взаимосвязи между составом пленочных Ag-содержащих слоев из оксигалогенидов олова на поверхности керамических фильтрующих материалов, их строением и условиями, при которых возникает микробицидная активность образцов в отношении тест-культур разных микроорганизмов: *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Escherichia coli*, *Candida rubrum* и *Pseudomonas fluorescens*.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводили на образцах цилиндрической формы (наружный диаметр 16 мм, высота 70 мм, толщина стенки 4 мм), а также кольцах и сегментах из них (площадь 25—100 мм²). Материал образцов — силикатная керамика (открытая пористость 33—35 %), полученная прессованием с последующим спеканием (850 °С) шихты на основе кристаллического SiO₂ и алюмосиликатного связующего.

Формирование активных поверхностей осуществляли поочередным нанесением пленочных структур из растворов соединений олова и серебра. Для этого вначале использовали 0,1 М раствор SnCl₂ в 0,1 М растворе HCl, после обработки в котором следовала многократная промывка теплой (60 °С) водой для обеспечения гидролиза адсорбированных соединений, образования пленки и предотвращения попадания ионов Sn(II) в раствор нитрата серебра. Затем осуществляли осаждение серебра из 0,1—1,0 % растворов AgNO₃. В ряде опытов в них добавляли 5 % раствор, содержащий иод и иодид калия (5 %). Реактивы имели квалификацию х. ч. и не подвергались дополнительной очистке. Перед обработкой образцы промывали горячей (90 °С) дистиллированной водой и изопропиловым спиртом с последующей сушкой при 60 °С.

Для получения наиболее полной информации о влиянии условий формирования пленочных структур на их антимикробные свойства для обработки образцов использовали как свежеприготовленные, так и состарившиеся при хранении в темноте (до одного месяца) растворы SnCl₂: варьировали время обработки в растворах и промывок образцов, длительность и температуру сушки и температурной обработки.

Оценку биоцидных свойств по отношению к бактериям *Pseudomonas fluorescens* осуществляли суспензионным методом. Образцы стерилизовали автоклавированием, вносили в пробирки с суспензией бактерий в питательном бульоне (содержание клеток 10¹ КОЕ/см³) и инкубировали при 30 °С. Об антибактериальных свойствах образцов судили по изменению степени мутности и цвета суспензий через определенные промежутки времени. Для количественной оценки биоцидности материалов (способности вызывать гибель клеток) их вносили в суспензии бактерий с концентрацией 3 · 10³ КОЕ/см³ и инкубировали 24 ч, подсчитывая число сохранивших жизнеспособность бактерий методом посева на плотную среду. Использовали параметр «выживаемости» *B* (%), который определяли по формуле:

$$B = 100 K_1/K_2, \quad (1)$$

где *K*₁ — концентрация жизнеспособных клеток в суспензии с образцом; *K*₀ — исходная концентрация клеток в инокулянте.

Степень антимикробной активности R определяли как

$$R = \lg K_1/K_2, \quad (2)$$

где K_2 — концентрация жизнеспособных клеток в контрольном образце.

Изучение антимикробной активности образцов проводили также в отношении четырех тест-культур микроорганизмов: *Escherichia coli*, *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*, *Candida rubrum* методом их диффузии в питательный агар, который используется для определения чувствительности микробов к антибиотикам [3]. Количество КОЕ тест-суспензии микробов составляло 10^9 в 1 см^3 . В ряде работ [4—6] показана пригодность этого метода для оценки биоцидных свойств галогенидных солей серебра и некоторых других его труднорастворимых соединений, нанесенных из растворов на различные по своей природе материалы.

Как и в случае антибиотиков считали, что культура не чувствительна к биоциду при диаметре зоны просветления (зоны лизиса) ≤ 15 мм вблизи испытуемого образца керамики с серебросодержащей пленкой, помещенного в мясо-пептонный агар с тест-культурой микроорганизмов. Культуру считали малочувствительной при зонах $15—20$ мм (проявление олигодинамического действия) и высокочувствительной при размерах зон ≥ 25 мм.

Структурные исследования материалов до и после модификации проводили методом сканирующей электронной микроскопии на приборе LEO-1420. Содержание серебра определяли методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Liberty RL.

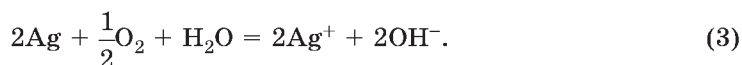
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что непосредственное осаждение серебра из растворов на многие материалы, как правило, сопряжено с рядом трудностей. К таковым, в частности, относится исследуемый фильтрующий материал. Экспериментально установлено, что при его пропитке в растворе AgNO_3 и последующей обработке в растворах восстановителей (NaBH_4 или CH_2O) серебро неравномерно осаждается на керамической поверхности и непрочно удерживается на ней. Если образцы вначале пропитать в растворе восстановителя, а затем в растворе соли серебра, то серебро образуется не только на поверхности, но и в объеме раствора, то есть используется нерационально. То же самое происходит при попытках сформировать пленку галогенидов серебра с использованием растворов, содержащих ионы серебра и галогенид-ионы.

Установлено, что серебро легко осаждается на поверхности керамических образцов, если перед помещением в раствор AgNO_3 их обработать в кислых растворах SnCl_2 и промыть водой. Аналогичный методический прием широко используется для активации поверхности неорганических и органических материалов с целью химического осаждения на них из растворов металлов и сплавов (Cu, Ni, Co, Ni—P, Ni—B и др.) [7]. В таких случаях материалы после пропитки в растворах SnCl_2 и промывки в воде для формирования пленки гидроксохлоридов Sn(II) обрабатывают в разбавленных ($\sim 0,01$ %) растворах PdCl_2 .

Состав продуктов гидролиза растворов SnCl_2 достаточно хорошо изучен [8]. Это малорастворимые оксигалогениды $\text{Sn}(\text{OH})_{1,5}\text{Cl}_{0,5}$ и до конца не установленные, более сложные полимерные соединения $\text{Sn}(\text{II})$. Они могут образовываться не только на твердой поверхности (в виде частиц с размерами ~ 3 нм и небольших островков ~ 25 нм), но и в объеме растворов SnCl_2 при их длительном хранении. В свежеприготовленных растворах около 95 % коллоидных частиц имеют размеры от 5 нм до 20 нм. Процессы, протекающие в растворах при хранении, зависят от концентрации и pH растворов, условий хранения (в темноте, на свету), количества растворенного кислорода и др. При протекании параллельных процессов окисления и гидролиза $\text{Sn}(\text{II})$ в химический состав коллоидных частиц, образующихся в объеме растворов SnCl_2 , могут входить соединения $\text{Sn}_4(\text{OH})_6\text{Cl}_2$, $\text{Sn}_{21}\text{Cl}_{16}(\text{OH})_{14}\text{O}_6$, SnO_2 , Sn_2O_3 , $\text{Sn}_3\text{O}_2(\text{OH})_2$ и $\beta\text{-Sn}$. Не исключается возможность образования подобных соединений в составе продуктов гидролиза, формирующихся на поверхности обрабатываемых в растворах материалов.

Целесообразно отметить, что, судя по известным данным, чистое металлическое серебро не проявляет антибактериальной активности. Такое свойство проявляют ионы серебра при их чрезвычайно малой концентрации ($\sim 2 \cdot 10^{-11}$ г-ион/дм³). Это так называемое «олигодинамическое действие» открыто в 1893 г. Нагели. Переход ионов Ag^+ в воду из металла можно представить в виде реакции, протекающей с участием кислорода:



Этот переход может осуществляться иначе, если на поверхности серебра присутствует оксид серебра Ag_2O . Характерно, что в изучавшихся ранее разных по составу системах он всегда обнаруживался в очень малых количествах. В качестве примера можно привести тонкопленочные структуры из серебра и диоксида титана, обладающие антимикробной активностью при облучении УФ-излучением [9].

Оксид серебра в воде малорастворим, однако он придает раствору основную реакцию: растворенная часть гидратируется до AgOH , который диссоциирует на ионы Ag^+ и OH^- . В работе [10] отмечается, что упомянутое «олигодинамическое действие» может проявлять и металлическое серебро, если оно загрязнено примесями или содержит промоторы (трудно растворимые оксиды или гидроксиды, например, титана, олова, цинка, тантала, алюминия и др., а также некоторые фосфаты). В их присутствии могут возникать локальные гальванические токи, облегчающие переход следовых количеств серебра в раствор. Есть основания считать, что это условие соблюдается не только в случае различных препаратов коллоидного серебра, но также в случае металлического серебра. Подтверждением могут быть полученные нами данные об антимикробных свойствах серебряного электрода и серебряного катализатора Д-53, предназначенного для промышленного использования в процессах парциального окисления метанола в формальдегид (табл. 1).

В обоих случаях размеры зон лизиса меньше 20 мм, что может быть следствием проявления невысокой чувствительности тест-культур к исследованным образцам.

Таблица 1

Результаты исследования микростатических свойств
серебряного электрода и катализатора Д-53

Образец	Размеры зон лизиса, мм			
	<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Candida rubrum</i>
Серебряный электрод	19	16	18	16
Катализатор Д-53	18	16	13	14

В связи с изложенным становятся понятными причины, по которым в состав эффективных антимикробных средств включаются серебро и его галоидные соединения вместе с промоторами, облегчающими появление в окружающем их пространстве ионов Ag^+ . Механизм этого процесса не всегда понятен, однако есть основание считать, что промоторы стабилизируют серебро в форме Ag^+ . В составе антимикробных композиций, используемых для медицинских целей, содержание серебра или галогенидов серебра в сочетании с промоторами может составлять 1—75 вес. %. При этом до 25 вес. % приходится на долю серебра [6].

По аналогии можно предположить, что в случае исследуемых нами пленочных структур оксигалогениды Sn(II) могут выполнять функцию промотора реакции $Ag \rightarrow Ag^+$ и облегчать диффузию ионов Ag^+ в раствор. Это предположение получило экспериментальное подтверждение в опытах, результаты которых рассматриваются далее.

Как показали проведенные исследования, во всех случаях пленки оксигалогенидов олова без каких-либо трудностей могут быть сформированы как на поверхности керамических образцов, так и на поверхности стекол в параллельно проводившихся опытах. После промывки в воде и сушки на воздухе они прозрачны, а их толщина не превышает 150—200 нм. По данным электронной микроскопии пленки хорошо воспроизводят микрорельеф поверхности исходной керамики и имеют мелкозернистое строение с размерами элементов менее сотни нанометров (частицы неразличимы методом СЭМ). Пленки, содержащие серебро, имеют хорошую прочность сцепления с керамикой, их адгезия еще более возрастает после прогрева на воздухе при 150 °С в течение 30—60 мин.

По данным электронной микроскопии серебро неравномерно распределяется по поверхности керамики в виде Ag -содержащих частиц, максимальные размеры которых не превышают 200 нм (рис. 1). Отдельные частицы имеют квадратную форму, но в подавляющем большинстве случаев их форма неправильна. Скопления из таких близко расположенных друг к другу частиц на гладких участках могут занимать площадь более 100 μm^2 . На керамической поверхности, имеющей поры, в содержащей серебро пленке заметны разрывы (указано стрелками на рис. 1).

В табл. 2 представлены лучшие результаты изучения антимикробных свойств образцов с пленочными структурами из оксигалогенидов олова и серебра в отношении тест-культур микроорганизмов, которые свидетельствуют о более высокой антимикробной активности исследуемых образцов в сравнении с металлическим серебром (см. табл. 1). Это относится практически ко всем исследованным керамическим образцам с серебросодержащими пленочными структурами.

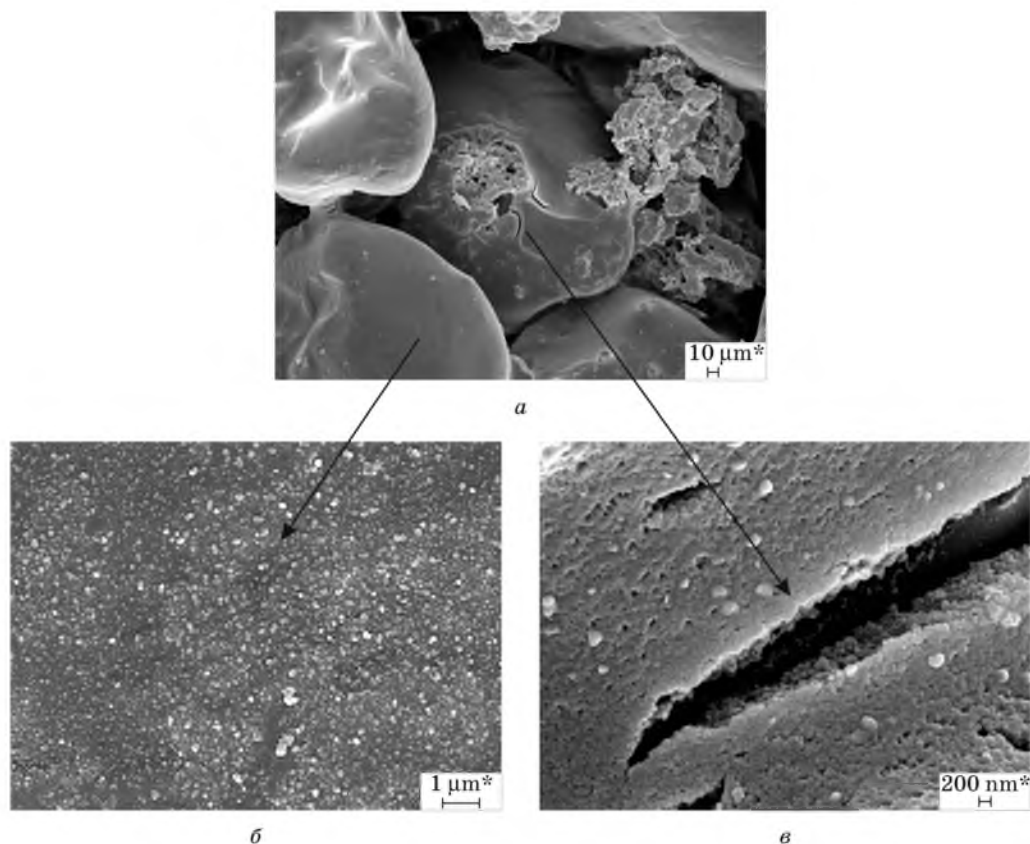


Рис. 1. Микроструктура Ag-содержащего слоя на основе пленок оксигалогенидов олова

Таблица 2

Антимикробная активность керамических образцов с Ag-содержащими пленочными структурами

Размеры зон лизиса, мм			
<i>Escherichia coli</i>	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>	<i>Candida rubrum</i>
25	24	23	29

Необходимо отметить, что образцы с оксигалогенидами олова, не содержащие серебро, не проявляли антимикробных свойств в отношении всех изучавшихся тест-культур. В этом состоит их принципиальное отличие от оловоорганических соединений, в особенности производных с тремя органическими группами, которые благодаря высокому биоцидному действию и нетоксичности широко используются (преимущественно за рубежом) для борьбы с вредителями сельскохозяйственных культур (грибки, бактерии, насекомые и др.), а также как бактериостатики, в производстве бумаги из древесной пульпы [11].

На данном этапе исследований выявлена взаимосвязь между антимикробными свойствами керамических образцов и некоторыми условиями формирования пленочных структур. Так, для увеличения биоцидной активности образцов целесообразно использовать состарившиеся растворы SnCl_2 , а также прогревать образцы.

В табл. 3 и 4 представлены результаты исследования биоцидных свойств керамических образцов с пленочными структурами в отношении бактерий *Pseudomonas fluorescens*. Из данных табл. 3 следует, что образцы, не содержащие серебра, не обладают бактерицидными свойствами, так как не способны ингибировать рост бактерий даже в течение суток в суспензии с минимальной концентрацией клеток (10^1 КОЕ/см³).

Таблица 3

**Рост бактерий *Pseudomonas fluorescens*
в присутствии керамических образцов**

Длительность инкубирования, сутки	Интенсивность мутности бактериальных суспензий, содержащих керамические образцы, модифицированные агентами					
	Исходная керамика	SnCl_2	$\text{SnCl}_2, \text{AgNO}_3$	$\text{SnCl}_2, \text{I}_2$	$\text{SnCl}_2, \text{I}_2; \text{AgNO}_3$	$\text{SnCl}_2, \text{I}_2; \text{AgNO}_3; \text{CH}_2\text{O}$
	Образец 1	Образец 2	Образец 3	Образец 4	Образец 5	Образец 6
1	+	+	-	+	-	-
2	++++	++++	-	++++	-	-
3	++++	++++	-	++++	-	-
5	++++	++++	+++	++++	-	-
Добавление к суспензиям по 2 см ³ питательного бульона						
7	Испытания прекращены				-	-
9					-	++
12					-	+++
Добавление к суспензиям по 2 см ³ питательного бульона						
16	Испытания прекращены				-	Испытания прекращены
21					-	
26					-	

Примечание. (-) — отсутствие роста; (+), (++) , (+++) — промежуточная интенсивность роста; (++++) — наиболее интенсивный рост клеток.

Образец 3 ингибирует рост бактерий в течение трех суток, а образец 6 (дополнительная обработка образца 5 в растворе CH_2O с целью восстановления ионов серебра) — в течение семи. При более длительных испытаниях клеточные суспензии вновь достигают максимальной концентрации. Только образец 5 обеспечивает гибель всех клеток, содержащихся в суспензии, что объясняет отсутствие роста бактерий в течение 26 суток наблюдения.

Количественные параметры биоцидных свойств образцов представлены в табл. 4.

Таблица 4

**Выживаемость бактерий *Pseudomonas fluorescens* в присутствии
керамических образцов с Ag-содержащими пленочными структурами**

Наименование образца	Содержание жизнеспособных клеток, КОЕ/см ³	Выживаемость В, %	Степень антимикробной активности R
Образец 1	$5,6 \cdot 10^8$	100	0
Образец 5	$< 10^1$	$< 0,33$	$> 7,75$
Образец 6	$3,9 \cdot 10^7$	100	1,16

Из данных табл. 3 и 4 следует, что наиболее эффективно проявляют биоцидные свойства структуры из оксигалогенидов, содержащие иод. Можно допустить, что этот результат является следствием формирования пленочной структуры, содержащей в своем составе не только металлическое серебро, но также такие труднорастворимые соединения, как AgCl (ПР $1,8 \cdot 10^{-10}$), AgI (ПР $1,1 \cdot 10^{-16}$) и возможно SnI₂ (ПР 10^{-4}). Их не удастся идентифициро-

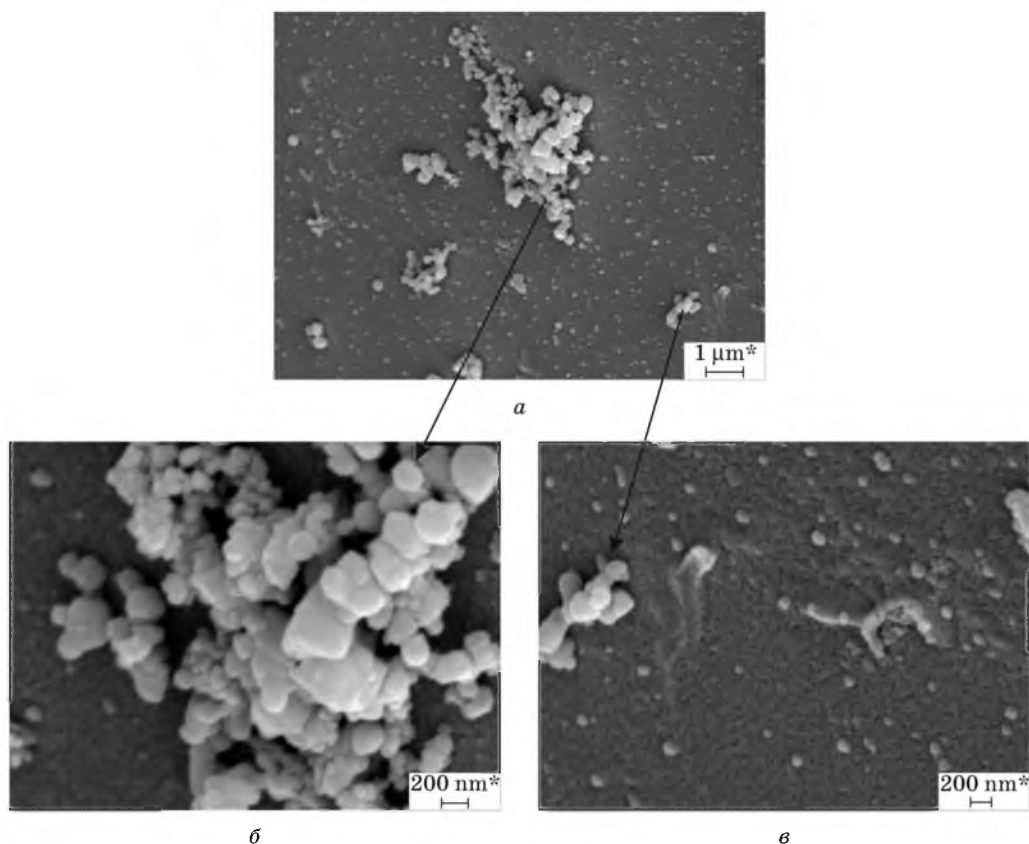


Рис. 2. Микроструктура Ag-содержащего слоя на основе пленок оксигалогенидов олова с добавками иода

вать методом рентгеноструктурного анализа, однако можно предположить, что именно они визуализируются на электронно-микроскопических снимках поверхности Ag-содержащего слоя (рис. 2) в виде равномерно частиц округлой формы, распределенных либо равномерно, либо входящих в состав агрегатов и агломератов (см. стрелки на рис. 2).

Представленные результаты дают основание полагать, что необходимым условием проявления биоцидности пленочными структурами является присутствие в них ионов серебра. В рассмотренных случаях оксигалогениды олова могут выполнять функцию стабилизатора серебра, присутствующего как в легко окисляемой высокодисперсной форме, так и в форме труднорастворимых соединений, являющихся источниками Ag-ионов, обеспечивающих антимикробную защиту керамики. Это допущение находит косвенное подтверждение в опытах с обработкой образцов в растворах сильных восстановителей (CH_2O , NaBH_4). Так, восстановление ионов серебра должно улучшить свойства образцов, тем не менее их антимикробная активность в отношении всех изучавшихся тест-культур заметно уменьшается. Снижается она также после обработки образцов в 25 % растворе аммиака — растворителе галогенидов серебра.

ВЫВОДЫ

1. Установлено, что на поверхности керамических материалов при обработке в растворах SnCl_2 и AgNO_3 формируются микрогетерогенные пленочные структуры из оксигалогенидов олова, нанодисперсных частиц серебра и его трудно растворимых соединений, придающие образцам антимикробные свойства.

2. Ионы серебра, как сильный окислитель многих органических соединений, являются биологически активным агентом антимикробной защиты керамики. В пленочных структурах их источником служит серебро и его трудно растворимые соединения, стабилизированные оксигалогенидами олова.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Schneider D.* // Newsletter Tools and Products in Micro and Nanotechnology. 2007. Vol. 12, № 6. P. 1—6.
2. *Браницкий Г. А., Азарова Т. А., Соколов В. Г.* и др. // Химические проблемы создания новых материалов и технологий: сб. ст. Минск, 2008. Вып. 3. С. 383—391.
3. Постановление Министерства сельского хозяйства и продовольствия Республики Беларусь № 68. 2007.
4. *Pratt A. S.* Pat. 4849223. USA. 1989.
5. *Edwards N., Mitchell S. B.* Pat. 4906466. USA. 1990.
6. *Edwards N., Mitchell S. B., Pratt A. S.* Pat. 5413788. USA. 1995.
7. Химическое осаждение металлов из водных растворов // Под ред. В. В. Свиридова. Минск, 1987. 270 с.
8. *Рева О. В.* // Химические, электрохимические и фотохимические превращения соединений олова в гетерогенных системах: дис. ...канд. хим. наук. Минск, БГУ. 1999.
9. *Page K., Palgrave R., Parkin I.* et al. // J. Mater. Chem. 2007. Vol. 17. P. 95—104.
10. *Ремь Г.* // Курс неорганической химии. М.: Мир, 1966. Т. 2. 836 с.
11. *Гриневуд Н., Эрншо А.* // Химия элементов. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. Т. 2. С. 375.