

СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ БИОЦИДНЫХ ПЛЕНОК ИЗ СОЕДИНЕНИЙ ОЛОВА И СЕРЕБРА В ОРГАНИЧЕСКИХ РАСТВОРИТЕЛЯХ НА ПОВЕРХНОСТИ КЕРАМИКИ

Г. А. Браницкий¹, С. М. Азаров², Т. А. Азарова²,
В. Г. Соколов¹

¹*Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
Минск, Беларусь*

²*Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси,
Минск, Беларусь*

Побудительным мотивом для оценки полезности использования органических растворов для решения задач, относящихся к проблеме защиты изделий и материалов от воздействия микроорганизмов, явились хорошо известные литературные данные о том, что из таких растворов можно получать однородные пленки на твердой поверхности с широким диапазоном физических и оптических свойств в соответствии с требованиями техники [1].

Наиболее важное свойство неорганических соединений в органических растворителях состоит в том, что они имеют тенденцию к образованию полимолекул или полисольватированных групп в растворе и образуют гели со слабой склонностью к кристаллизации при высыхании. Известно и то, что из таких растворов можно получать многослойные пленки с регулируемым составом и структурой. Наконец, можно получать слои с распределенными в них частицами металлов и оксидов металлов (Ag, Au, Pt, TiO₂, Al₂O₃ и др.) в коллоидном состоянии с комплексом полезных для практики оптических и каталитических свойств. Все это давало основание предположить, что использование органических растворов неорганических соединений сможет выявить и реализовать отличающиеся от известных подходы к приданию антимикробных свойств различным по химической природе материалам путем формирования на их поверхности биоцидных пленок регулируемого состава.

В данной работе рассматриваются результаты изучения бицидных свойств керамических материалов с поверхностью сформированными композиционными пленками из растворов соединений олова и серебра в органических растворителях, применяемых в процессах стерилизующей очистки жидкостей.

Использованные в работе 1 %-ные растворы SnCl_2 в диметилацетамиде (Sn ДМАА) и изопропиловом спирте (Sn ИПС), а также AgNO_3 в этих же растворителях (Ag ДМАА, Ag ИПС) прозрачны, бесцветны и остаются такими же при длительном хранении не только в темноте, но и на свету.

Из растворов Sn ДМАА и Sn ИПС на твердой поверхности (стекло, керамика) образуются пленки толщиной до 100–150 нм, которые после испарения растворителя, сушки и промывки в воде образуют твердый однородный слой из оксигалогенидов олова – твердых рентгеноаморфных продуктов гидролиза SnCl_2 и частичного его окисления. После сушки и непродолжительного прогрева (150 °С, 1 ч) их не удастся удалить с поверхности с помощью скотча.

Такие же по качеству равномерные пленки образуются из растворов, полученных путем смешивания растворов Sn ДМАА или Sn ИПС с растворами AgNO_3 в тех же растворителях (ДМАА или ИПС). Смешанные растворы представляют собой устойчивые при хранении золи. В сформированных из них пленках кроме рентгеноаморфных продуктов гидролиза SnCl_2 присутствуют наноразмерные частицы AgCl . Структура пленок из зольей представлена на рис. 1.

Золи SnAg ДМАА и SnAg ИПС в отличие от растворов, из которых они приготовлены, чувствительны к воздействию на них света, причем не только ультрафиолетового, но и видимого. В большей мере это относится к золям SnAg ДМАА и в меньшей к золям SnAg ИПС, что можно рассматривать как следствие различия их химического состава и строения. При облучении зольей SnAg ДМАА УФ-светом (лампа ДРТ-1000) ощутимое изменение цвета становится заметным через 0,5–1 мин, а в случае зольей SnAg ИПС – при временах до 100 раз больших. Появление максимума в спектре поглощения в области 410 нм на началь-

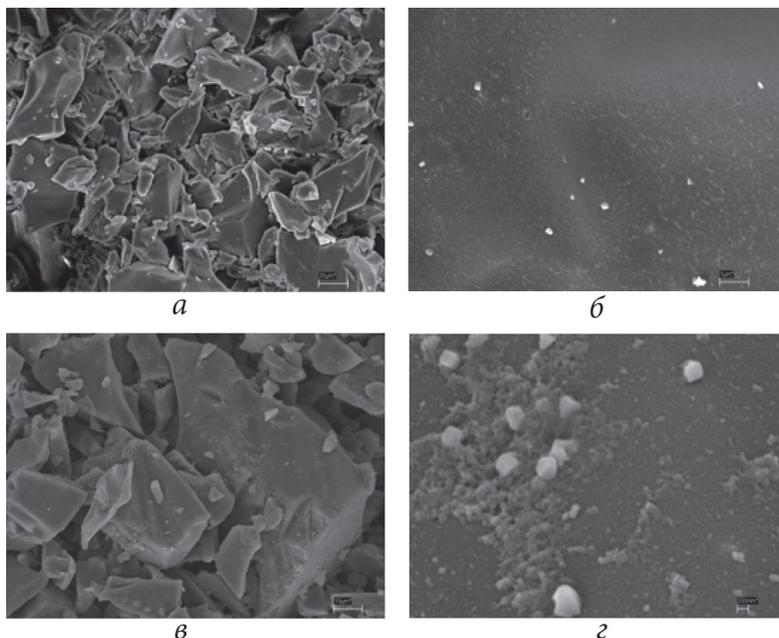


Рис. 1. Микрорельеф поверхности керамики с пленочными структурами, сформированными из зольей SnAgDMAA (а, б) и SnAgИПС (в, г)

ной стадии фотолиза зольей позволяет считать, что образование крупных частиц происходит через стадию образования кластеров небольшого размера.

Облученные УФ-светом золи, так же как и необлученные, устойчивы при хранении в темноте в течение 2–3 дней и хорошо смачивают поверхность керамики. Они формируют равномерные по толщине пленки, в составе которых может присутствовать не только хлорид серебра, но также продукт фотолиза – металлическое серебро с его высокой поверхностной концентрацией. Для пленок из SnAg ДМАА это иллюстрируется ЭМ снимками на рис. 2, а, б: частицы Ag монодисперсны и представляют собой достаточно хорошо ограненные микрочастицы, преимущественно с близкой к квадратной формой и размерами до 400 нм. В случае пленок из зольей SnAg ИПС при одинаковом времени облучения (60 мин) поверхностная концентрация ча-

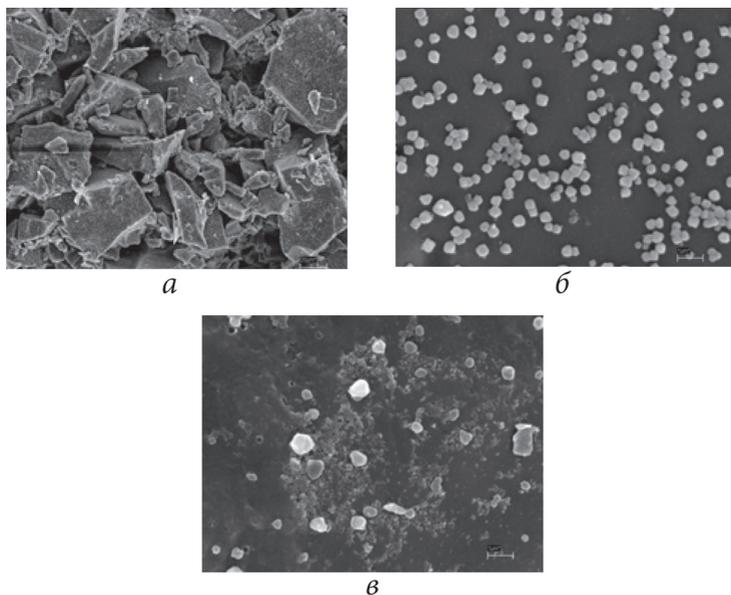


Рис. 2. Микрорельеф поверхности керамики с пленочными структурами, сформированными из облученных УФ-светом (60 мин) золей SnAgDMAA (а, б) и SnAgИПС (в)

стиц фотолитического серебра намного меньше. На рис. 2, в они видны в составе агрегатов и в виде отдельных частиц с формой, близкой к квадратной, треугольной и гексагональной, и размерами, достигающими 1 мкм.

В таблице приведены отдельные результаты изучения микробицидных свойств образцов с серебросодержащими пленочными структурами, сформированными из золей. Из них следует, что размеры зон ингибирования у образцов со структурами, сформированными из необлученных золей, практически во всех случаях составляют не менее 20 мм. Это можно рассматривать как результат проявления образцами отчетливо выраженных микробицидных свойств в отношении тест-культур всех изучавшихся микроорганизмов. Если учесть некоторые небольшие различия в размерах зон, наблюдаемых в параллельных опытах, то можно считать, что микробицидные свойства не ухудшаются в тех слу-

чаях, когда образцы после приготовления промываются в горячей и холодной воде, не прогреваются или прогреваются при 150 °С.

Из таблицы следует, что в случае образцов с пленочными структурами, сформированными из облученных УФ-светом зольей, в отличие от необлученных наблюдаются заметно бóльшие и хорошо воспроизводимые в параллельных опытах размеры зон ингибирования роста отдельных бактерий. Причиной улучшения микробицидных свойств может быть то, что в данном случае в присутствии твердых продуктов гидролиза SnCl_2 создаются благоприятные условия для появления в среде микроорганизмов ионов Ag^+ , являющихся причиной их гибели, не только из хлорида серебра, но также из наноразмерных частиц фотолитического серебра. Косвенным подтверждением сказанному являются результаты опытов с золями SnAg ИПС, в которых процессы образования частиц фотолитического серебра в условиях проводившихся опытов кинетически заторможены и в данном случае их заметного влияния на микробицидные свойства образцов не наблюдается.

Микробицидные свойства образцов керамики с пленочными структурами, сформированными из зольей SnAg ИПС (образцы 1, 2) и SnAg ДМАА (образцы 3–8) при разных условиях обработки

Номер образ-ца	Условия обработки	Размер зон ингибирования, мм			
		Escherichia coli	Staphilococcus aureus	Bacillus subtilis	Candida rubrum
1	Прогрев 150 °С, 1 ч	21	22	20	20
2	Промывка в воде, 90 °С	23	21	21	22
3	Прогрев 150 °С, 1 ч	22	20	24	22
4	Промывка в воде, 90 °С	20	20	20	20
5	Без промывки	20	20	22	20
6	Промывка и прогрев при 150 °С	20	18	22	24
7	УФ, 10 мин	28	21	24	25
8	УФ, 45 мин	28	21	24	25

Результатом процесса нанесения композиционных пленок из растворов соединений олова и серебра в органических растворителях является формирование на поверхности пористой керамики

тонкого микрогетерогенного пленочного покрытия. Оно не изменяет конфигурацию и размеры пор фильтрующего материала и поэтому не может существенно влиять на его транспортные характеристики. Как показали проведенные исследования, различия значений газопроницаемости, среднего размера пор и начальной производительности образцов силикатной керамики с пленочными покрытиями не выходят за границы средних отклонений этих характеристик в стандартной партии образцов без биоцидного слоя.

Результаты проведенных исследований свидетельствуют о принципиальной возможности использования органических растворов SnCl_2 и AgNO_3 для формирования на поверхности керамических материалов микрогетерогенных пленочных серебросодержащих композиций, защищающих их от воздействия микроорганизмов.

Выводы. Рассмотренные способы получения пленок из соединений олова и серебра в органических растворителях позволяют формировать на поверхности керамики микрогетерогенные пленочные композиции из продуктов гидролиза SnCl_2 в сочетании с наноразмерными частицами AgCl и Ag .

Пленочные структуры придают материалам микробоцидные свойства в отношении тест-культур разных микроорганизмов: *Escherichia coli* (*E. coli*), *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*), *Bacillus subtilis* (*Bacil. s*) и *Candida rubrum* (*Cand. r*).

Формирование биоцидных добавок пленочных структур из органических растворов можно рассматривать как перспективный способ защиты фильтрующих керамических материалов от биозагрязнения в процессе эксплуатации.

Литература

1. Шредер, Х. Осаждение окисных слоев из органических растворов / Х. Шредер // Физика тонких пленок. – М: Мир, 1972. – Т. 5. – С. 84–139.