

ВЛИЯНИЕ СВЕТОВОГО СТАРЕНИЯ НА ФУНГИЦИДНУЮ АКТИВНОСТЬ СЕРЕБРОСОДЕРЖАЩИХ КРЕМНЕЗЕМНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В.М. Богатырев¹, Е.И. Оранская¹, М.В. Галабурда¹, Л.А. Яковенко¹,
К.С. Циганенко², Я.И. Савчук², А.М. Зайченко²

¹ Институт химии поверхности им. А.А. Чуйко Национальной академии наук Украины
ул. Генерала Наумова 17, Киев, 03164, Украина

² Институт микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины,
Киев 03143, ул. Акад. Заболотного 154, Украина

Исследованы образцы кремнеземов, модифицированных соединениями серебра и парой металлов серебро–медь. Содержание серебра составляло от 1,0 до 0,01 ммоль/г SiO₂, а меди – 0,2 – 0,1 ммоль/г. Методами рентгенофазового анализа и электронной спектроскопии исследованы изменения соединений серебра в кремнеземной матрице при световом старении в течение 7–30 дней. Установлено возрастание содержания кристаллического Ag⁰, при этом существенных изменений в фунгицидной активности не наблюдалось.

Введение

В последнее время в мире наблюдается интенсивный рост производства антимикробных материалов. Основными потребителями являются отрасли медицины и здоровья, обеспечение качества воздуха внутри помещений и защита от обрастания плесневыми грибами, пищевая и строительная индустрия, антимикробный текстиль и другие области потребления. Мировой рынок антимикробных покрытий в 2012 г составил 1,6 млрд. долларов США, и прогнозируется рост до 3,3 млрд. долларов США в 2018 году [1]. Опубликованы тысячи работ в области создания и исследования свойств биоцидных наноматериалов с соединениями серебра для различных применений в биотехнологиях, медицине, технике, медицинском приборостроении, санитарной технике. Одним из важных направлений в разработке биоцидных наноматериалов является создание кремнеземных композитов с наночастицами биоактивных металлов и их соединений [2].

Химическое модифицирование кремнеземных наполнителей полимеров соединениями серебра рассматривается как возможность придания полимерным и лакокрасочным материалам устойчивости к биоповреждениям [3, 4]. Особый интерес представляет защита архитектурных и строительных сооружений, детали которых часто подвергаются биокоррозии под действием плесневых грибов [5]. В некоторых случаях повышение биоцидной активности нанокompозитов наблюдается при допировании серебра ионами других металлов – железа, меди, цинка [6, 7].

При многочисленности исследований по синтезу и свойствам содержащих серебро кремнеземных нанокompозитов отсутствуют работы по световой стабильности этих материалов. Изменение свойств полимерных материалов во времени в процессе хранения и эксплуатации называется старением. При световом старении в результате протекающих фотохимических реакций происходит изменение состава материала и изменение его характеристик [8]. Известно, что соединения серебра под действием света со временем значительно темнеют. Фотохимические процессы с участием соединений серебра, являющихся основой черно-белой фотографии, детально изучены [9].

При химическом модифицировании кремнеземных материалов соединениями металлов используются процессы адсорбции и последующего термического

разложения поверхностных соединений. Результаты изучения адсорбции аммиачных комплексов меди и серебра на силикагеле [10] позволили применить такие соединения для получения кремнеземных нанокмозитов.

В ранее выполненных работах показана возможность получения серебросодержащих кремнеземных композитов (СКК) на основе традиционных дисперсных наполнителей полимерных материалов – пирогенных и осажденных кремнеземов. Такие материалы показали эффективные биоцидные свойства в отношении разнообразных бактерий и микромицетов [11, 12]. Целью данной работы является оценка влияния изменений при световом старении фунгицидных свойств кремнеземных наполнителей, модифицированных соединениями серебра и парой соединений металлов серебро–медь.

Материалы и методы

Для синтеза СКК использованы два типа дисперсных кремнеземов. Пирогенный кремнезем марки «ОРИСИЛ» А-380 (Калуш, Украина) и осажденный кремнезем марки NewSil-125 (Wu Xi Que Chen Silicon Chemica ICo., Ltd, Китай). Синтез СКК с использованием AgNO_3 (ГОСТ 1277-750) проводили механохимическим методом, как описано ранее [11]. Модифицирование кремнеземных порошков соединениями серебра и меди проводили жидкофазным методом с использованием аммиачных комплексов металлов. Растворы комплексных соединений получали взаимодействием водных растворов нитрата серебра и ацетата меди $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ГОСТ 5852-79) с аммиаком [12]. После модифицирования кремнезема все образцы подвергали термической обработке на воздухе при температурах 200–550°C (табл. 1).

Таблица 1. Наименование, состав и условия термообработки образцов

Образцы*	Содержание Ag, ммоль/г SiO ₂	Содержание Cu, ммоль/г SiO ₂	Модификатор	Температура термообработки, °C
10Ag-550	1,0	–	AgNO ₃	550
10Ag-450	1,0	–	AgNO ₃	450
02AgCu	0,2	0,2	Аммиакаты Ag, Cu	200
002Ag	0,02	–	Аммиакат Ag	200
001AgCu	0,01	0,1	Аммиакаты Ag, Cu	200
01Ag	0,1	–	Аммиакат Ag	200
01Cu	–	0,1	Аммиакат Cu	200

* Названия образцов после светового старения дополняли индексом С (например 001AgCu-С)

Рентгенофазовый анализ (РФА) проводили методом порошковой дифрактометрии. Дифрактограммы образцов регистрировали на приборе ДРОН-4-07 (Буревестник, Россия) в излучении CuK_α линии анода с Ni фильтром в отраженном пучке и геометрии съемки по Брэггу–Брентано. Средний размер кристаллитов рассчитывали по уравнению Шеррера. Электронные спектры (ЭС) диффузного отражения в ультрафиолетовой и видимой областях регистрировали на спектрофотометре UV/VIS Lambda 35 (Perkin Elmer).

Для оценки биоцидных свойств СКК по отношению к микроскопическим грибам использовали стандартную методику лунок в агаре на чашках Петри (толщина слоя агара – 3 мм) [13]. В среду вносили суспензию конидий, полученную после 10 сут культивирования грибов в пробирках на скошенном сусло-агаре при температуре 26 °C. Концентрация вносимой суспензии составляла 1×10^6 кл/мл. Навеска препарата-биоцида, вносимого в каждую лунку – 10 мг/лунку, после чего его увлажняли 0,1 мл

стерильной дистиллированной воды. Чашки Петри инкубировали в термостате при 26 °С в течение 7 сут. О проявлении антифунгальной активности судили по наличию или отсутствию зон задержки роста микромицетов вокруг лунок, содержащих препарат нанокompозита или контрольный кремнезем. Все опыты проводили в трехкратной последовательности, с последующей статистической обработкой данных. В работе использованы грибы из Украинской коллекции микроорганизмов Института микробиологии и вирусологии им. Д.К. Заболотного НАН Украины.

Результаты и обсуждение

Полученные образцы исследовали методами РФА и ЭС. Рефлексы на дифрактограммах хорошо фиксируются при содержании металлического серебра более 0,2 ммоль/г. Для меньших концентраций более информативно использование ЭС в видимой и ультрафиолетовой областях спектра [12].

Исследование светового старения методом РФА проводили по следующей методике. Порошок исследуемого образца впрессовывали в кварцевый держатель. После измерения держатель извлекали из прибора и располагали на открытой площадке в условиях рассеянного освещения в лабораторном помещении. Через сутки (или более) держатель вновь устанавливали в прибор для проведения измерений. Таким способом фиксировали изменения фазового состояния серебра в кремнеземной матрице после экспозиции видимым светом в течение 30 сут.

На рис.1 и 2 приведены результаты измерений образцов 10Ag-550 и 10Ag-450. Образцы получены термическим разложением AgNO_3 в поверхностном слое кремнезема. По данным термогравиметрии при температуре 550°С происходит полное разложение адсорбированного нитрата серебра [12].

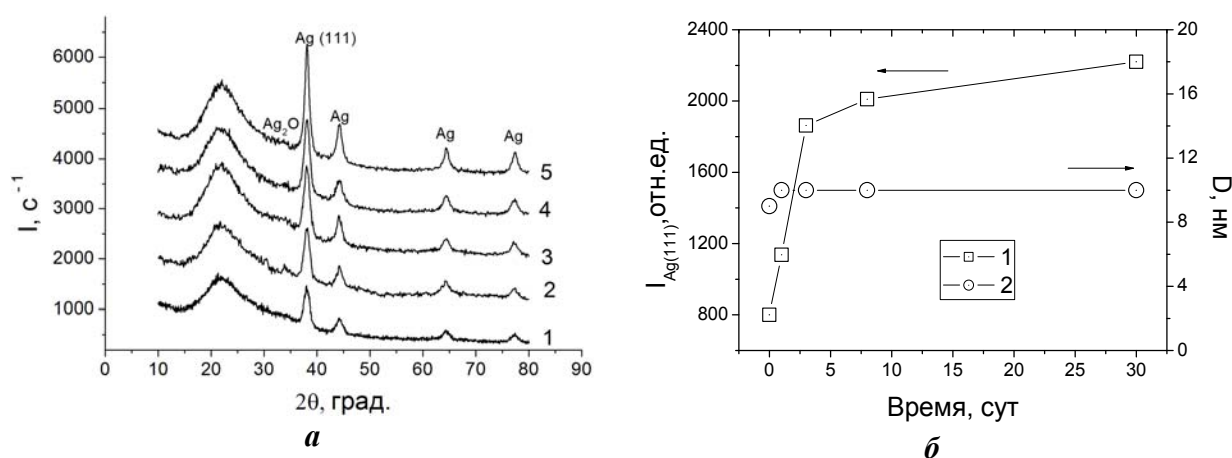


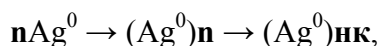
Рис. 1. Рентгенофазовый анализ образца 10Ag-550: *a* – дифрактограммы исходного образца (1) и после экспозиции на свету, сут: 1 (2), 3 (3), 8 (4), 30 (5); *б* – изменение интегральной интенсивности рефлексов (1) и среднего размера кристаллитов серебра (2) при экспозиции на свету.

В обоих образцах в течение 30 сут наблюдается увеличение интенсивности рефлекса (111) серебра и основного рефлекса приписываемого оксиду серебра Ag_2O . Для образца 10Ag-550 с уже сформированной кристаллической фазой Ag^0 характерен наиболее существенный ее рост в первые трое суток экспозиции. Средний размер кристаллитов серебра при этом остается практически неизменным и составляет 10 нм, тогда как в образце 10Ag-450 выраженные рефлексы от кристаллического Ag появляются только после восьми дней экспозиции. В то же время средний размер кристаллитов серебра в этом образце с увеличением экспозиции освещения увеличивается от 10 до 16 нм. Присутствие оксида серебра со средним размером

кристаллитов менее 10 нм наблюдается в обоих образцах на протяжении всего срока светового старения. При этом в образце 10Ag-550 сформировались только следовые количества Ag_2O . В образце 10Ag-450 интенсивность рефлекса Ag_2O через 30 сут составила ~ 40 % от интенсивности рефлекса Ag (111).

Ранее было установлено присутствие в СКК (1,0 ммоль $\text{Ag}/\text{г SiO}_2$) серебра в виде Ag^0 и оксидов Ag_2O , AgO и Ag_2O_3 [12]. Увеличение интегральной интенсивности рефлексов на дифрактограммах со временем экспозиции означает рост содержания кристаллической фазы серебра и его соединений в кремнеземной матрице в процессе светового старения.

Наблюдаемые различия в количестве и соотношении фаз Ag и Ag_2O в процессе светового старения композитов, термически обработанных при 450 и 550 °С, можно объяснить следующим образом. При термолитизе нитрата серебра в кремнеземной матрице образуются зародыши Ag -содержащих фаз. При более низких температурах (до 450 °С) преобладают поверхностные рентгеноаморфные и наноразмерные структуры оксидов серебра. С повышением температуры до 550°С происходит разложение оксидов с образованием объемной фазы Ag^0 и ее дальнейший рост по схеме



где n атомов серебра Ag^0 коалесцируют в кластер $(\text{Ag}^0)_n$, который растет до образования нанокристаллита $(\text{Ag}^0)_{\text{нк}}$.

Присутствие следовых или значимых количеств оксидной фазы во всех исследуемых образцах свидетельствует о том, что разложение AgNO_3 в кремнеземной матрице начинается с формирования оксидов серебра, полное восстановление которых до Ag^0 не достигается при выдержке на свету в течение 30 сут.

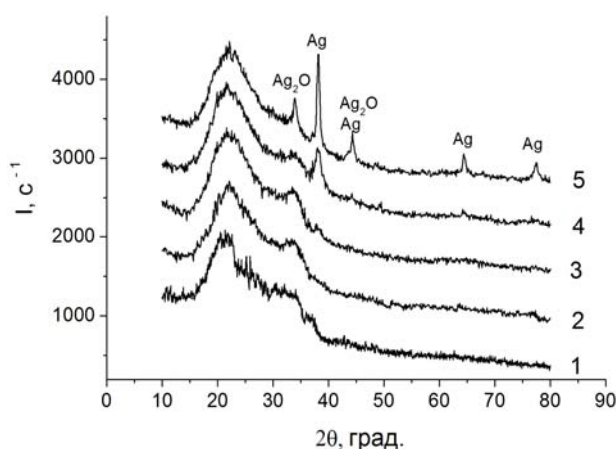


Рис. 2. Дифрактограммы образца 10Ag-450: исходный (1) и после экспозиции на свету, сут: 1 (2), 3 (3), 8 (4), 30 (5).

При малых содержаниях серебра в СКК для изучения их светового старения наиболее приемлемым оказывается метод электронной спектроскопии. На рис. 3 и 4 приведены ЭС образцов СКК с содержанием серебра 0,2–0,01 ммоль/г кремнезема до и после светового старения в течение 7 сут в условиях видимого света лабораторного помещения. Эти образцы были синтезированы термическим разложением адсорбированных аммиакатов металлов [11]. Известно, что термообработка при 200 °С адсорбированного на кремнеземе аммиката серебра сопровождается разложением его до оксида серебра (I) и далее до металла [14]. После синтеза образцы делили на две части. Одну часть порошка помещали в емкость из темного стекла, а вторую ставили экспонировать на свету в помещении лаборатории тонким слоем в чашке Петри.

Электронные спектры диффузного отражения (рис. 3 и рис. 4) приведены в координатах поглощение (функция Кубелка–Мунка) – длина волны (нм). На спектрах

наблюдаются широкие полосы поглощения с максимумами в области 400 нм и 700 нм. Для контроля использовали образцы 01Ag и 01Cu (табл.1) с содержанием по 0,1 ммоль металла на 1 г кремнезема, синтезированные термическим разложением аммиаков серебра и меди (рис.4 б). Разложение спектра (рис.3, а, 1) на гауссовы компоненты с коэффициентом детерминации 0,99 выявили две полосы поглощения с максимумами при 407 и 704 нм. Поглощение при 407 нм может относиться к поверхностному плазмонному резонансу наночастиц серебра [15] а поглощение при 704 нм – к наночастицам оксида меди [12]. Следует отметить, что поглощение в области 400 нм присутствует также и в спектре контрольного образца 01Cu (рис.4 б).

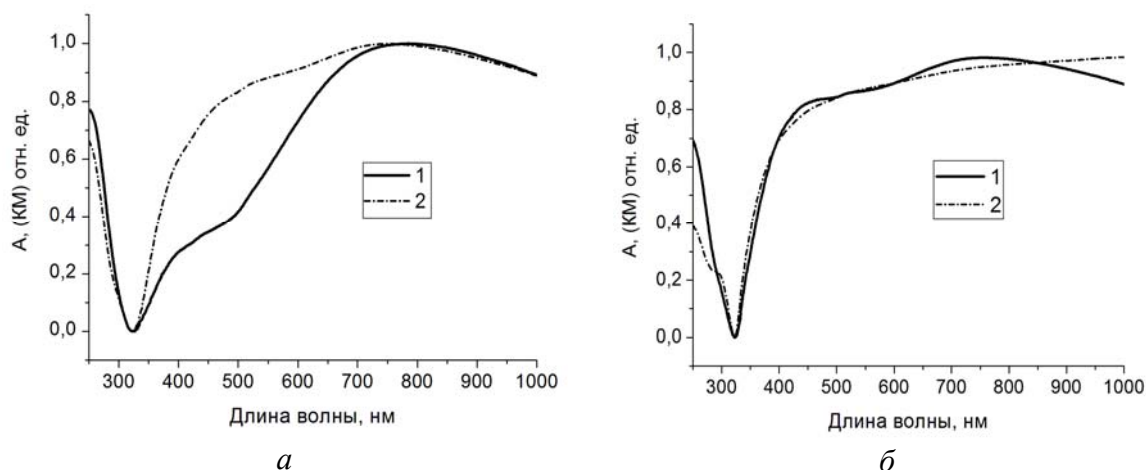


Рис. 3. Спектры диффузного отражения образцов (нормированные) 001AgCu (а) и 02AgCu (б) исходных (1) и после светового старения (2).

Однако после световой экспозиции форма спектральной кривой существенно изменилась. Значительно возросло поглощение в области 400 нм. Разложение этого спектра на гауссовы компоненты показало наличие трех полос с максимумами при 402, 485 и 684 нм (коэффициент детерминации 0,98). Такая спектральная картина объясняется образованием при световом старении наночастиц кристаллического серебра с различными размерами и формой [15]. После световой экспозиции изменился и характер спектра образца 02AgCu. Визуально цвет порошка изменился от голубоватого оттенка после синтеза до светло-серого после светового старения. При этом появилась новая полоса поглощения при ~ 295 нм, которую можно отнести к образованию заряженных кластеров серебра [15, 16]. Поглощение в области 300 нм появилось также и в состаренном образце 002Ag-C (рис.4 а).

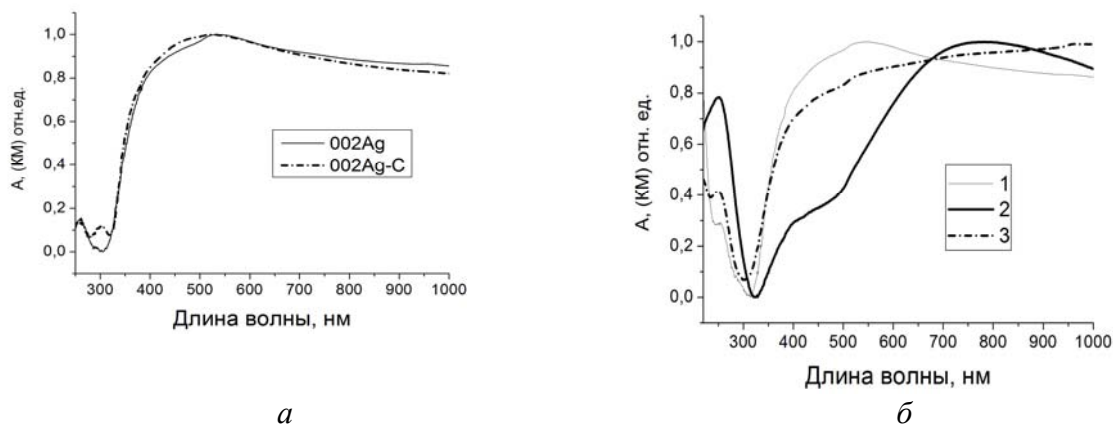


Рис. 4. Спектры диффузного отражения образцов (нормированные): а – 002Ag (1), 002Ag-C (2); б– 01Ag (1), 01Cu (2), NewSil-125 (3)

Слабо выраженная широкая полоса поглощения в области поверхностного плазмонного резонанса в образце 001AgCu до светового старения может быть связана с несколькими факторами. С одной стороны, это низкая концентрация соединений серебра в адсорбционном слое кремнезема. С другой – десятикратное превышение мольной концентрации меди в отношении серебра, что может тормозить поверхностную миграцию соединений серебра и формирование объемных структур.

Таким образом, световое старение всех рассмотренных образцов сопровождается изменениями в дифрактограммах и электронных спектрах, которые можно отнести к формированию новых кристаллических фаз и кластеров серебра в кремнеземной матрице. Следует отметить, что присутствие наноструктур оксидов меди не препятствует образованию новых структурных форм серебра в процессе световой экспозиции СКК.

Антифунгальную активность СКК проверяли на девяти тест-культурах разных видов микромицетов. В качестве контроля использовали исходные кремнеземы А-300 и NewSil-125, которые не проявляли биоцидной активности в отношении всех грибов. Полученные данные (табл.2) показывают, что антифунгальные свойства исследуемых образцов после их светового старения могут варьировать. Из табл. 2 видно, что в отношении гриба *Paecilomyces variotii* наблюдается увеличение активности состаренных композитов как с серебром (38 %), так и с парой серебро–медь (25 %), а в отношении *Aspergillus oryzae* – никаких изменений не наблюдалось. В то же время, отмечено снижение активности исследуемых образцов в отношении *Aspergillus niger* на 5–15 %. Биоцидная активность состаренного образца 002Ag увеличилась на 47 % в отношении *Trichoderma viride*, тогда как изменения антифунгальной активности для образца 001AgCu-C не отмечено.

Эффективность фунгицидного действия исследуемых препаратов по отношению к комплексу микроскопических грибов, являющихся активными деструкторами промышленных материалов, можно характеризовать изменением среднего значения биоцидной активности. Уменьшение среднего значения антифунгального действия по отношению ко всем исследуемым грибам образца 002Ag составило 6,6 %, образца 001AgCu – 7,1 %, что находится в пределах статистической погрешности. С другой стороны, из литературы известно влияние размеров и формы наночастиц серебра на его биоцидную активность: бактерицидные свойства возрастают с уменьшением размера частиц и присутствием острых граней в нанокристаллитах серебра [15].

Таблица 2. Влияние светового старения на фунгицидную активность СКК

Образцы	Диаметр зоны задержки роста микромицетов, мм								
	<i>Paecilomyces variotii</i>	<i>Penicillium funiculosum</i>	<i>Aspergillus terreus</i>	<i>Aspergillus niger</i>	<i>Aspergillus oryzae</i>	<i>Penicillium chrysogenum</i>	<i>Trichoderma viride</i>	<i>Stachybotrys chartarum</i>	<i>Penicillium aurantiogriseum</i>
NewSil-125	0	0	0	0	0	0	0	0	0
002 Ag	18	35	32	21	14	40	17	30	30
002 Ag-C	25	33	24	20	14	30	25	21	29
001 AgCu	19	21	29	25	14	29	23	17	21
001 AgCu-C	24	16	21	22	14	22	23	24	18

В данной работе ставили задачу выявить возможные изменения при световом старении в структуре соединений серебра в кремнеземной матрице, как индивидуально, так и в присутствии наноструктур оксидов меди, и оценить влияние этих изменений на фунгицидные свойства нанокомпозитов. Выяснение механизмов физико-химических преобразований соединений серебра в кремнеземных нанокомпозитах не являлось целью данной работы и может быть предметом дальнейших исследований.

Выводы

В процессе светового старения СКК наблюдаются изменения в составе Ag-содержащих соединений в сторону увеличения содержания кристаллического и кластерного Ag в кремнеземной матрице. Присутствие наноструктур оксидов меди не препятствует образованию новых структурных форм серебра. Наблюдаемые изменения не сопровождаются существенным снижением или повышением фунгицидной активности нанокомпозитов в отношении всей группы исследованных грибов. Таким образом, модифицированные серебром дисперсные кремнеземы могут быть перспективными наполнителями лакокрасочных материалов для повышения устойчивости покрытий к биокоррозии.

Литература

1. Antimicrobial Coatings Market: Global Forecast, Market Share, Size, Growth and Industry Analysis 2012-2018. – Transparency Market Research, 2013. – 96 p.
2. Demirci S., Ustaoglu Z., Yilmazer G.A., Sahin F., Bac N. Antimicrobial Properties of Zeolite-X and Zeolite-A Ion-Exchanged with Silver, Copper, and Zinc Against a Broad Range of Microorganisms // *Appl. Biochem. Biotechnol.* – 2014. – V. 172, N 3. – P. 1652–1662.
3. Guo L., Yuan W., Lu Zh., Chang M. Li. Polymer/nanosilver composite coatings for antibacterial applications. // *Colloids Surf., A.* – 2013. – V. 439. – P. 69-83.
4. Min S.-H., Yang J.-H., Kim J.Y., Kwon Y. Development of white antibacterial pigment based on silver chloride nanoparticles and mesoporous silica and its polymer composite // *Microporous Mesoporous Mater.* – 2010. – V. 128, Iss. 1–3. – P. 19-25.
5. Zielecka M., Bujnowska E., Kępska B., Wenda M., Piotrowska M. Antimicrobial additives for architectural paints and impregnates // *Prog. Org. Coat.* – 2011. – V. 72, Iss. 1–2. – P. 193-201.
6. Zhang, N., Xue, F., Yu, X., Zhou, H. & Ding, E. Metal Fe³⁺ ions assisted synthesis of highly monodisperse Ag/SiO₂ nanohybrids and their antibacterial activity // *Journal of Alloys and Compounds.* – 2013. – V. 550. – P. 209–215.
7. Sowa-Söhle E.N., Schwenke A., Wagener Ph., Weiss A., Wiegel H., Sajti C.L., Haverich A., Barcikowski S., Loos A. Antimicrobial efficacy, cytotoxicity, and ion release of mixed metal (Ag, Cu, Zn, Mg) nanoparticle polymer composite implant material // *BioNanoMat.* – 2013. – V. 14, Iss. 3-4. – P. 217-227.
8. Химическая энциклопедия, т.4. – Москва: «Большая российская энциклопедия», 1995. – С. 821-822.
9. Свиридов В.В. Фотохимия и радиационная химия твердых неорганических веществ. – Минск, 1964. – 390 с.
10. Smith G.W., Jacobson H.W. Characteristics of adsorption of complex metalamines and other complex ions of zinc, copper, cobalt, nickel and silver on silica gel // *J. Phys. Chem.* – 1956. – V. 60. – P. 1008–1012.
11. Богатырев В.М., Оранская О.И., Галабурда М.В., Геращенко И.И., Осолодченко Т.П., Юсыпчук В.И. Кремнеземные нанокомпозиты с соединениями серебра, меди, цинка и их антимикробные свойства // *Химия, физика и технология поверхности.* – 2016. – Т.7, №1. – С. 44-58.

12. Bogatyrov V.M., Galaburda M.V., Zaichenko O.M., Tsyganenko K.S., Savchuk Ya.I. Biocidal activity of the precipitated silica with surface compounds of Ag, Cu and Zn // Surface. – 2015. – Iss. 7(22). – P. 119-125.
13. Методы экспериментальной микологии / Под ред. В.И. Билай. – Киев: Наук. думка, 1982. – 550 с.
14. Котельникова Т.А., Зубарева Н.А., Кузнецов Б.В. Синтез и свойства нанокompозитов серебро-кремнезем концентрационный фактор // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2015. – Т. 15, Вып. 4. – С. 493-501.
15. 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.
16. Ershov B.G., Henglein A. Time-Resolved Investigation of Early Processes in the Reduction of Ag⁺ on Polyacrylate in Aqueous Solution // J. Phys. Chem. B. – 1998. – V. 102. – P. 10667-10671.

**ВПЛИВ СВІТЛОВОГО СТАРІННЯ НА ФУНГІЦИДНУ АКТИВНІСТЬ
СРІБЛОВМІСНИХ КРЕМНЕЗЕМНИХ НАНОКОМПЗИТИВ
В.М. Богатирьов¹, О.І. Оранська¹, М.В. Галабурда¹, Л.О. Яковенко¹,
К.С. Циганенко², Я.І. Савчук², О.М. Зайченко²**

¹*Інститут хімії поверхні ім. О.О. Чуйка Національної академії наук України
вул. Генерала Наумова 17, Київ, 03164, Україна*

²*Інститут мікробіології і вірусології ім. Д.К. Заболотного НАН України,
вул. Академіка Заболотного 154, Київ, 03143, Україна*

Досліджено зразки кремнеземів, модифікованих сполуками срібла та парою металів срібло-мідь. Вміст срібла становив від 1,0 до 0,01 ммоль/г SiO₂, а міді – 0,2–0,1 ммоль/г. Методами рентгенофазового аналізу та електронної спектроскопії досліджено зміни із сполуками срібла при світловому старінні зразків впродовж 7–30 днів. Встановлено підвищення вмісту кристалічного Ag⁰, при цьому суттєвих змін у фунгіцидній активності не спостерігалось.

**INFLUENCE OF AGING UNDER THE LIGHT ON THE FUNGICIDAL
ACTIVITY OF SILVERCONTAINING SILICA NANOCOMPOSITES**

**V.M. Bogatyrov¹, O. I. Oranska¹, M.V. Galaburda¹, L.O. Yakovenko¹,
K.S. Tsyganenko², Ya.I. Savchuk², O.M. Zaichenko²**

¹*Chuiko Institute of Surface Chemistry, National Academy of Sciences of Ukraine,
17 General Naumov Str., Kyiv 03164, Ukraine*

²*Zabolotny Institute of Microbiology and Virology, National Academy of Sciences of Ukraine,
154 Acad. Zabolotnoho Str., Kyiv 03143, Ukraine*

A series of samples of silica, modified with compounds of silver and silver-copper were investigated. The silver content was from 1.0 to 0.01 mmol/g SiO₂, and copper – 0.2 - 0.1 mmol/g. Changes of the silver compounds in the silica matrix during aging under influence of the light during 7-30 days have been investigated using XRD analysis and UV/VIS spectroscopy. The increase in the content of crystalline Ag⁰ have been established, while significant changes in fungicidal activity were not observed.