



УКРАЇНА

(19) UA (11) 28910 (13) U
(51) МПК (2006)
C02F 1/50
B22F 9/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІ

ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під
відповідальність
власника
патенту

(54) НАНОМАТЕРІАЛ З БІОЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ "ШУМЕРСЬКЕ СРІБЛО"

1

2

(21) u200709612

(22) 27.08.2007

(24) 25.12.2007

(72) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA,
КАПЛУНЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA

(73) КОСІНОВ МИКОЛА ВАСИЛЬОВИЧ, UA,
КАПЛУНЕНКО ВОЛОДИМИР ГЕОРГІЙОВИЧ, UA

(56)

(57) 1. Наноматеріал з біоцидними властивостями, що містить наночастинки срібла і наночастинки міді в хелатній формі, як розчинник використовують деіонізовану воду, який

відрізняється тим, що наночастинки срібла і міді мають поверхневий електричний заряд і об'єднані в агрегати наночастинок, що є сукупністю короткозамкнутих гальванічних пар з наночастинок срібла і міді.

2. Наноматеріал з біоцидними властивостями за п. 1, який відрізняється тим, що містить компоненти в наступних кількостях, мг/л:

наночастинки срібла	0,001...1000
наночастинки міді	0,1...1000
деіонізована вода	решта.

Корисна модель відноситься до області нанотехнологій і може бути використана в якості біоцидної добавки до різних речовин і композицій для додання їм бактерицидної, фунгіцидної, віруліцидної і спороцидної активності і може застосовуватись в санітарії, будівництві, медицині, косметології, сільському господарстві, комунальному господарстві, в харчовій промисловості та інших областях.

Відома металовмісна біоцидна добавка для лакофарбних матеріалів, в якості якої використовується органічна або неорганічна сполука, яка містить срібло, що створює стійкі комплексні катіони або аніони срібла з константою нестійкості не вище за 10^{-2} , і яка взята в кількості 10^{-1} - 10^{-12} мас. % з розрахунку на срібло [Патент Росії №2215011. СОСТАВ С БИОЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ. МПК7 C09D5/14. Опубл. 2003.10.27]

Недоліком цього препарату є низька фунгіцидна і віруліцидна активність.

В останнє десятиліття в якості бактерицидного засобу успішно застосовуються нанорозмірні частинки срібла і міді, які проявляють виражену біологічну (антимікробну) активність. Наночастинки срібла отримують у вигляді водного розчину або рідкого розчину в граничному вуглеводні. Такі частинки можуть бути отримані на основі методу біохімічного синтезу в зворотних мицелах [Патент RU 2147487, В 22 F 9/24, 20.04.2000]. Добре відомі антимікробні, фунгіцидні,

антиоксидантні, імуномодуючі, протизапальні і інші важливі властивості наночастинок міді, які найефективніше проявляються в присутності срібла. Срібло, навіть в мінімальних дозах, значно підсилює властивості міді. Це вказує на каталітичні властивості срібла по відношенню до міді в біохімічних реакціях, де ці метали виступають як синергісти. Їх сумісна дія на мікроорганізми значно вища, ніж у срібла і у міді окремо. Мідно-срібні колоїдні розчини наночастинок володіють антимікробною, вірулітичною і фунгіцидною дією при мінімальному прояві токсичних і алергічних властивостей. Мідь є складовою частиною великої кількості металоферментів, вона грає ключову роль в обмінних процесах. Сучасні наукові дослідження показали, що склади з сріблом і міддю в нанодисперсному стані набагато менш токсичні в порівнянні з складами, в яких ті ж метали знаходяться в іонному стані, отриманому розчиненням солей. Наприклад, наночастинки міді в 7 разів менш токсичні іонів міді, що перевірене на великій кількості експериментів, проведених вченими [див. Арсентьева И. П. Использование биологических активных препаратов на основе наночастиц металлов в медицине и сельском хозяйстве. Доклад на совещании: «Индустрия наносистем и материалы: оценка нынешнего состояния и перспективы развития». Москва, Центр «Открытая экономика», Опубл. 07.02.2006, <http://www.strf.ru/client/doctrine.aspx>].

(13) U

(11) 28910

(19) UA

Сумісне використання декількох металів, зокрема, срібла і міді для отримання бактерицидних водних розчинів відомо з давніх часів. Наприклад, дослідниками шумерської культури знайдені металеві судини, виготовлені з комбінації металів - срібла і міді, які використовувалися для лікувальної мети. Це знаменита ваза Ентемени і мідні глеки з срібним носиком. Мідь і срібло - це метали-синергісти. Їх сумісна дія на мікроорганізми значно вища, ніж у срібла і у міді окремо. Дослідники вважають, що при зберіганні води в вазі Ентемени у воду генерувалися іони срібла і міді, і вода перетворювалася на цілющий і омолоджуючий еліксир. Таким чином, шумери першими використовували спільно срібло і мідь для отримання цілющого розчину. Ваза Ентемени збереглася до наших днів як пам'ятник шумерської культури і знаходиться в Дуврі [див. Морозов Н. А. «Миражи исторических пустынь», Том 9. «История человеческой культуры в естественно-научном освещении. Христос, в 10-ти томах», — М. Крафт+Леан, 1997 - 2003; Петкова С. М. Справочник по мировой культуре и искусству, М., 2005г. - 507 с.].

Недоліком такого біоцидного препарату на водній основі є низька концентрація іонів срібла і міді у воді і неможливість отримання достатньо насичених концентрованих розчинів цих металів у великих кількостях.

Відомий металовмісний препарат на водній основі з біоцидними властивостями, що містить іони срібла, іони міді, лимонну кислоту, хлорид натрію при наступному вмісті компонентів: іони срібла - 0,00002...0,05мг/л, іони міді - 0,1...1,0мг/л, лимонна кислота -0,5...1000мг/л і хлорид натрію - 5,0...25,0г/л [Патент RU №2209773. АНТИМИКРОБНАЯ КОМПОЗИЦИЯ. МПК7 C02F1/50, A01N59/16, A61L2/16, C02F10/04, C02F103/42. Оpubл. 2003.08.10].

Даний препарат з біоцидними властивостями на основі мідно-срібного водного розчину володіє високими віруліцидними і бактерицидними властивостями навіть при концентраціях, що не перевищують 0,00002мг/л по Ag^+ і 0,1...0,5мг/л по Cu^{2+} , а досягши концентрації іонів срібла і міді відповідно 0,00078мг/л і 1,0мг/л, розчин набуває додатково і фунгіцидні властивості, проте недоліком його є присутність металів срібла і міді в токсичній іонній формі.

Відомий наноматеріал з біоцидними властивостями, що містить суміш наночастинок срібла і міді з розмірами від 2нм до 200нм при вмісті наночастинок металів від $2,5 \times 10^{-6}$ до 0,2 молей в 1кг лакофарбного матеріалу [Патент России №2186810. СОСТАВ С БАКТЕРИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ. МПК7 C09D5/14, B22F9/24. Оpubл. 2002.08.10].

Наночастинки срібла і міді, що використовуються у відомому препараті в якості бактерицидного компоненту, отримують на основі складного і дорогого методу біохімічного синтезу в зворотних міцелах (RU 2147487, C1, 20.04.2000), що приводить до дорожчання препарату і не дозволяє отримувати високі концентрації наночастинок в препараті.

Найбільш близьким до того, що заявляється, є наноматеріал з біоцидними властивостями, що містить наночастинки срібла і наночастинки міді, при цьому наночастинки срібла і наночастинки міді знаходяться в хелатній формі і отримані ерозійно-вибуховим диспергуванням срібних і мідних гранул в деіонізованій воді. При цьому компоненти препарату взяті в наступних кількостях, в мг/л: наночастинки срібла - 0,001...0,1; наночастинки міді - 0,1...100; деіонізована вода - решта [див. Рішення про видачу патенту на корисну модель. МЕТАЛОВМІСНИЙ ПРЕПАРАТ НА ВОДНІЙ ОСНОВІ З БІОЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ „ШУМЕРСЬКЕ СРІБЛО». Заявка № u 2007 05502. МПК (2006) C02F 1/50, B22F 9/16. Дата подання заявки 21.05.2007.]

Недоліком відомого наноматеріалу з біоцидними властивостями є його низька бактерицидна, віруліцидна і спороцидна активність, обумовлена тим, що в ньому не використовується гальванічний ефект нанопар срібло-мідь, а також недостатня концентрація наночастинок в препараті.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення бактерицидної, віруліцидної і спороцидної активності препарату і підвищення концентрації наночастинок в препараті без застосування додаткових хімічних речовин-стабілізаторів.

Запропонований, як і відомий наноматеріал з біоцидними властивостями містить наночастинки срібла і наночастинки міді в хелатній формі, розчинник, в якості якого використовується деіонізована вода, і, відповідно до цієї пропозиції, наночастинки срібла і міді мають поверхневий електричний заряд і об'єднані в агломерати наночастинок, що є сукупністю короткозамкнутих гальванічних пар з наночастинок срібла і міді, при цьому компоненти взяті в наступних кількостях, в мг/л:

Наночастинки	срібла	0,001...1000
Наночастинки	міді	0,1...1000

Деіонізована вода - решта.

Наявність на наночастинках срібла і міді поверхневого електричного заряду сприяє ефективному хелатуванню наночастинок молекулами води і сприяє утворенню агломератів наночастинок. Ефективне хелатування заряджених наночастинок молекулами води дозволяє отримати висококонцентрований наноматеріал з концентрацією наночастинок до 2000мг/л.

Об'єднання наночастинок срібла і міді в агломерати наночастинок дозволяє задіювати електрохімічні явища для підвищення біоцидної активності наноматеріалу.

Агломерати наночастинок є сукупністю короткозамкнутих гальванічних пар з наночастинок срібла і міді. Короткозамкнуті гальванічні пари з наночастинок срібла і міді підсилюють біоцидну дію наноматеріалу за рахунок активного розчинення одного з електродів гальванопари - аноду.

Сумісне використання наночастинок срібла і наночастинок міді, що мають поверхневий

електричний заряд, дозволяє розширити спектр біоцидної дії препарату як за рахунок застосування двох металів, що мають різну спрямованість біоцидної дії, так і за рахунок взаємного синергетичного посилення дії срібла і міді при сумісному їх використанні.

Компоненти наноматеріалу узяті в наступних кількостях, в мг/л: наночастинки срібла - 0,001...1000; наночастинки міді - 0,1...1000; деіонізована вода - решта. При концентрації наночастинок срібла менше 0,001мг/л слабо виражена бактерицидна активність препарату. Концентрація наночастинок срібла більше 1000мг/л недоцільна, оскільки приводить до нестійкості наноматеріалу і до випадання в осад надмірних наночастинок. При концентрації наночастинок міді менше 0,1мг/л додавання наночастинок міді незначно підсилює біоцидну активність препарату. Концентрація наночастинок міді більше 1000мг/л недоцільна, оскільки приводить до нестійкості наноматеріалу і до випадання в осад надмірних наночастинок.

Наноматеріал отримують методом ерозійно-вибухового диспергування срібних і мідних гранул в деіонізованій воді. [див. Патент України на корисну модель №23550. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. МПК В22F 9/14. Опубл.25.05.2007. Бюл.№7.]

При ерозійно-вибуховому диспергуванні мідних і срібних гранул виникають свіжоутворені поверхні, які володіють властивістю випускати потік електронів [див. Открытие №290 от 7 июня 1986г. Конюшая Ю. П. Открытия советских ученых. Часть 1. Физико-технические науки. Изд-во МГУ. 1988, с.372-374]. Емісія електронів є результатом високої щільності зарядів свіжоутворених поверхонь. При розділенні поверхонь під час руйнування матеріалу срібних і мідних гранул здійснюється розділення різнойменних зарядів, що приводить до утворення в областях розривів речовини електричного поля напруженістю до 10^7 В/см. Це електричне поле вириває електрони з поверхні матеріалу. Крім того, при вибухах локальних ділянок срібних і мідних гранул виникає явище вибухової електронної емісії [див. Открытие №176 от 24 июня 1976г. Конюшая Ю. П. Открытия советских ученых. Часть 1. Физико-технические науки. Изд-во МГУ. 1988, с.287-288]. За рахунок явища вибухової електронної емісії утворюються потужні потоки електронів в процесі вибухоподібного перетворення речовини на пару і наночастинки.

Ці фізичні явища призводять до того, що наночастинки, знаходячись в потоках електронів, набувають поверхневого електричного заряду. При цьому електричне поле у частинок меншого розміру має більший градієнт потенціалу, чим у частинок великого розміру. При близькому розташуванні дрібних частинок і великих частинок за рахунок електростатичної індукції на локальних ділянках поверхні великої частинки, напроти малої частинки, утворюються наведені (індуковані) заряди протилежного знаку (по відношенню до знаку заряду малої частинки). Тому, на поверхні великої частинки «налипають» малі частинки, утворюючи агломерати з наночастинок.

Агломерати наночастинок є сукупністю короткозамкнутих гальванічних пар з наночастинок срібла і міді. Гальванічні пари утворюють наночастинки срібла і міді за рахунок різних електрохімічних потенціалів срібла і міді.

Функціонально гальванічні елементи, утворені наночастиками Cu і Ag, знаходяться у складі агломератів у включеному стані у вигляді короткозамкнутих гальванічних пар. Короткозамкнуті гальванічні пари з наночастинок срібла і міді підсилюють біоцидну дію наноматеріалу за рахунок активного розчинення одного з електродів гальванопари - аноду.

Диполі води за рахунок дії електростатичного поля наелектризованих наночастинок обволікають наночастинки металу, утворюючи хелатні аквакомплекс. Відомо, що хелати металів володіють сукупністю переваг в порівнянні з неорганічними солями: вони менш токсичні, стійкі у всьому діапазоні рН, легко розчинні у воді [див. Хелаты металлов природных соединений и их применение. Тбилиси: Мецниереба, 1974. - 166 с].

Електризація наночастинок срібла і міді потоками електронів забезпечує утворення стійких хелатних сполук шляхом об'єднання агломератів металевих наночастинок з великою кількістю полярних молекул деіонізованої води, що додає наноматеріалу велику сталість і дозволяє підвищити в ньому концентрацію наночастинок металів, а наноматеріал, при необхідності, можна розбавляти до потрібної концентрації безпосередньо перед застосуванням.