



УКРАЇНА

(19) UA (11) 28222 (13) U  
(51) МПК (2006)  
C02F 1/50  
A61L 2/16

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ  
І НАУКИ УКРАЇНИ

ДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ  
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ  
ВЛАСНОСТІ

## ОПИС ДО ПАТЕНТУ НА КОРИСНУ МОДЕЛЬ

видається під  
відповідальність  
власника  
патенту

(54) СПОСІБ ОТРИМАННЯ НАНОМАТЕРІАЛУ З БІОЦИДНИМИ ВЛАСТИВОСТЯМИ "ШУМЕРСЬКЕ СРІБЛО"

1

2

(21) u200709551

(22) 23.08.2007

(24) 26.11.2007

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

(56)

(57) Спосіб отримання наноматеріалу з біоцидними властивостями, що включає концентрацію наночастинок срібла і міді в рідині

шляхом ерозійно-вибухового диспергування мідних і срібних гранул імпульсами електричного струму в деіонізованій воді з енергією імпульсів, яка перевищує енергію сублімації металу, що диспергується, який **відрізняється** тим, що на наночастинках срібла і міді створюють поверхневий електричний заряд і об'єднують наночастинок в агломерати, що є сукупністю короткозамкнутих гальванічних пар з наночастинок срібла і міді.

Корисна модель відноситься до області нанотехнологій і може бути використана для отримання концентрованої 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 і різних інших областях техніки і в побуті.

Добре відомі олігодинамічні властивості іонів срібла. Срібло проявляє біоцидну властивість відносно 650 видів бактерій, вірусів, грибків, стрепто- і стафілококів і ін. Багато форм бактерій, вірусів і грибків використовують спеціальні ферменти для свого кисневого метаболізму. Ефективність срібла проявляється завдяки його здатності інактивувати дію цього ферменту і переривати, таким чином, забезпечення субстанції киснем. Ефект знищення бактерій сріблом надзвичайно високий. Він набагато сильніший за дію карболової кислоти в тій же концентрації і в 8,5 разу сильніший за дію хлору, хлорного вапна, гіпохлориту натрію і інших сильних окислювачів в однакових концентраціях. Для використання цих властивостей рекомендується доводити концентрацію срібла у воді до 0,1...0,2 мг/л [1, стр.71. Кульський Л.А. Серебряная вода. -Киев: Наукова думка, 1987.]. Проте гранично допустимі концентрації (ГДК) іонів срібла, наприклад, в питній воді не повинні перевищувати 0,05 мг/л.

Крім того, іонне срібло достатньо нестійке у воді і випадає в осад, втрачаючи свої антимікробні властивості.

Відомий спосіб отримання дезинфікуючого водного розчину на основі іонів срібла [Патент RU 215971, 302F1/50, A61L2/16, A23L3/00]. Для запобігання випаданню срібла в осад в якості стабілізатора використовується харчова кислота.

Недолік відомого способу полягає у високому вмісті харчової кислоти.

Відомий спосіб отримання дезинфікуючого засобу на основі перекису водню, що додатково містить солі срібла і неорганічні кислоти. Для підвищення дезинфікуючої здатності склад опромінюють червоним світлом [патент Австрії 389802, кл. A01N59/00, заявл. 1987р.].

Недоліком відомого способу є використання кислот, що приводить до корозії труб водопостачання.

Відомий спосіб отримання розчинів іонізованого срібла за допомогою електролізу [Кульський Л.А. Срібна вода. Київ: Наукова думка. 1983]. При проведенні електролізу в якості аноду використовують срібний електрод, на якому здійснюється окислення срібла з подальшим переходом катіона срібла в розчин.

Недоліком цього способу є те, що зразки срібної води нестійкі і втрачають свою бактерицидну активність за рахунок утворення катіонами срібла малоактивних нерозчинних сполук з хлоридами і сульфатами.

(19) UA (11) 28222 (13) U

Для підвищення стабільності водних бактерицидних композицій, що отримуються електролітичним способом, електроліз ведуть в присутності неорганічних азотної [Патент RU 2130964, 311D3/04, опубл. 27.05.1999], сірчаної [Патент RU 2000109478, C02F1/50, опубл. 20.02.2002] або фосфорної [Патент RU 2197270, A61L2/238, опубл. 01.27.2003.] кислот.

Недоліками приведених способів отримання срібловмісних реагентів є залежність бактерицидної активності від складу використовуваного знезаражуваного середовища, а також зниження бактерицидної активності композицій, яке спостерігається при кислих значеннях рН. Для підвищення бактерицидної активності електролітичних водних розчинів іонізованого срібла, які отримують у присутності кислоти, необхідна нейтралізація останньої лужними реагентами.

Сумісне використання срібла з міддю для отримання бактерицидних водних розчинів відоме 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.

Недоліком такого способу отримання дезинфікуючого засобу є низька концентрація срібла і міді у воді і неможливість отримання достатньо насичених розчинів цих металів у великих кількостях.

Відомий спосіб отримання срібловмісного і мідьвмісного реагенту для знезараження води, який передбачає обробку води шляхом її пропускання через електролізер з електродами із сплаву міді і срібла, що переважно містять 97% Cu і 3% Ag, при цьому поляриність і потенціал електродів періодично змінюють [див. Патент US 4680114, C02F1/46, 1987].

Недоліком цього способу є низька бактерицидна активність реагенту і наявність в ньому іонів металів, що робить його токсичним.

В останнє десятиліття в якості бактерицидного засобу успішно застосовуються нанорозмірні частинки срібла і міді, які проявляють виражену біологічну (антимікробну) активність. Наночастинки отримують у вигляді водного розчину або рідкого розчину в граничному вуглеводні. Такі частинки можуть бути отримані на основі методу біохімічного синтезу в зворотних

міцелах [Патент RU 2147487, B22F9/24, 20.04.2000]. Недоліком відомого способу є його складність і неможливість отримання наноматеріалу з високою концентрацією в ньому наночастинок срібла і міді.

Добре відомі антимікробні, фунгіцидні, антиоксидантні, імуномодельючі, 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>].

Найбільш близьким до пропонованого є спосіб отримання наноматеріалу з біоцидними властивостями, що включає концентрацію наночастинок срібла і міді в рідині шляхом ерозійно-вибухового диспергування мідних і срібних гранул імпульсами електричного струму в деіонізованій воді з енергією імпульсів, що перевищує енергію сублімації металу, що диспергується (див. Патент України на корисну модель №24378. СПОСІБ ОТРИМАННЯ СРІБЛОВМІСНОГО РЕАГЕНТУ „ШУМЕРСЬКЕ СРІБЛО" ДЛЯ ЗНЕЗАРАЖЕННЯ ВОДИ ПЛАВАЛЬНИХ БАСЕЙНІВ. МПК (2006) C02F1/50, A61L2/16. Опубл. 25.06.2007. Бюл. №9].

Недоліком відомого способу є низька бактерицидна, віруліцидна і спороцидна активність отриманого наноматеріалу, а також недостатня концентрація в ньому наночастинок срібла і міді.

В основу корисної моделі поставлена задача підвищення бактерицидної, віруліцидної і спороцидної активності наноматеріалу і отримання концентрованого наноматеріалу без втрати його стійкості і без застосування додаткових хімічних речовин-стабілізаторів.

Запропонований, як і відомий спосіб отримання наноматеріалу з біоцидними властивостями включає концентрацію наночастинок срібла і міді в рідині шляхом ерозійно-вибухового диспергування мідних і

срібних гранул імпульсами електричного струму в деіонізованій воді з енергією імпульсів, що перевищує енергію сублімації металу, що диспергується, і, відповідно до цієї пропозиції, на наночастинках срібла і міді створюють поверхневий електричний заряд і об'єднують наночастинки в агломерати, що є сукупністю короткозамкнутих гальванічних пар з наночастинок срібла і міді.

Створення 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 2000 мг/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.

Спосіб отримання наноматеріалу з біоцидними властивостями «Шумерське срібло» здійснюють методом ерозійно-вибухового диспергування срібних і мідних гранул імпульсами електричного струму в деіонізованій воді з енергією імпульсів, яка перевищує енергію сублімації металу, що диспергується [див. Патент України на корисну модель №23550. Спосіб ерозійно-вибухового диспергування металів. МПК B22F9/14. Опубл.25.05.2007. Бюл.№7.) Для цього в діелектричну судину з електродами поміщають гранули срібла і міді. Через гранули пропускають імпульси електричного струму з амплітудою імпульсів струму 0,8...2кА. Диспергування гранул здійснюють в діелектричній рідині з великим питомим опором - в деіонізованій воді.

Під час надходження на електроди електричних імпульсів з енергією, що перевищує енергію сублімації випарованого металу приблизно в 1,5...2 рази, в точках контакту металевих гранул один з одним і з електродами виникають іскрові розряди, в яких здійснюється диспергування металу. Ділянки поверхні металевих гранул плавляться і вибухоподібно руйнуються на найдрібніші наночастинки і пару.

При ерозійно-вибуховому диспергуванні мідних і срібних гранул виникають свіжоутворенні 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 різноіменних зарядів, що приводить до утворення в областях розривів речовини електричного поля напруженістю до 107 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 Cu і Ag за рахунок різних електрохімічних потенціалів срібла і міді.

Функціонально гальванічні елементи, утворені наночастинками 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. -166с].

Створення поверхневого електричного заряду на наночастинках срібла і міді потоками електронів забезпечує утворення стійких хелатних сполук шляхом об'єднання великої кількості полярних молекул деіонізованої води і агломератів металевих наночастинок, що додає наноматеріалу велику сталість і дозволяє підвищити в ньому концентрацію наночастинок металів, а отриманий

наноматеріал, при необхідності, можна розбавляти до потрібної концентрації безпосередньо перед застосуванням.