



УКРАЇНА

(19) UA (11) 60382 (13) U

(51) МПК

C03C 8/08 (2006.01)

C03C 8/20 (2006.01)

C04B 111/20 (2006.01)

C04B 35/49 (2006.01)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ
І НАУКИ УКРАЇНИДЕРЖАВНИЙ ДЕПАРТАМЕНТ
ІНТЕЛЕКТУАЛЬНОЇ
ВЛАСНОСТІОПИС
ДО ПАТЕНТУ
НА КОРИСНУ МОДЕЛЬвидається під
відповідальність
власника
патенту

(54) БАКТЕРИЦИДНИЙ НЕОРГАНІЧНИЙ ПОРОШОК

1

2

(21) u201000022

(22) 11.01.2010

(24) 25.06.2011

(46) 25.06.2011, Бюл.№ 12, 2011 р.

(72) САВВОВА ОКСАНА ВІКТОРІВНА, БРАГІНА ЛЮДМИЛА ЛАЗАРІВНА, ВОРОНОВ ГЕНАДІЙ КОСТЯНТИНОВИЧ, ВАСЮТІН ФЕДІР АНДРІЙОВИЧ, БАБІЧ ОЛЕНА ВІКТОРІВНА

(73) НАЦІОНАЛЬНИЙ ТЕХНІЧНИЙ УНІВЕРСИТЕТ "ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"

(56) Yulong M. Antibacterial effects of the Cu(II)-exchanged montmorillonite on Escherichia coli K88 and Salmonella choleraesuis / M.Yulong, G.Peng, X. Zirong // Veterinary Microbiology.-2005.- Vol. 105, Issue 2, 31.-P. 113-122.

Sawai J. Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an

indirect conductimetric assay / J.Sawai, T. Yoshikawa // Journal of Applied Microbiology. - 2004. - Vol. 96, Issue 4. - P. 803-809.

Antibacterial effect and the mechanism of Cu²⁺, Zn²⁺-bearing nano-hydroxyapatite // Journal of Inorganic Materials. - 2006. - № 1. - P. 128-132.

CN 1701844 A 30.11.2005

UA 35700 U 25.09.2008

RU 20074674 C1 10.03.1997

CN 1739357 A 01.30.2006

CN 101279108 A 08.10.2008

CN 1701845 A 30.11.2005

CN 1601870 A 16.12.2009

(57) Бактерицидний неорганічний порошок, що містить гідроксіапатит, який відрізняється тим, що додатково містить оксид титану при співвідношенні Ti⁴⁺(Ti⁴⁺+Ca) = 0,03-0,07.

Корисна модель належить до складів неорганічних порошоків на основі гідроксіапатиту, модифікованого оксидом титану, і може бути використаний як бактерицидне при виготовленні склоемалевих виробів побутового та санітарно-технічного призначення.

На сьогоднішній день все більшої уваги набуває створення та використання в різних галузях промисловості і в побуті корозійкостійких до біоагентів матеріалів: пластмас, композиційних матеріалів, спеціальних стекл, а також металевих, полімерних, склокерамічних та склоемалевих покриттів.

Актуальність забезпечення антибактеріальною захисту об'єктів життєдіяльності людини пов'язана зі зростанням та поширенням епідемій, зокрема пташиного грипу та А Н1 / N1. Бактерії, які є стійкими до дії антибіотиків, є проблемою в багатьох країнах. Так, за даними ООН на 2009 рік кожен з десяти європейців, які відвідують лікарні, можуть бути зараженими бактеріальними та вірусними інфекціями. Приблизно 50000 чоловік в Європі помирають кожен рік від інфекцій, які вони

отримали в результаті госпіталізації від інших хвороб.

Разом з антибактеріальним захистом місцевого громадського користування важливою проблемою є також забезпечення стійкості антибактеріальних матеріалів до різних видів грибів, які сприяють розвитку та поширенню небезпечних вірусів та бактерій.

Ефективна бактерицидна дія проти біоагентів - бактерій проявляється при введенні в склад речовин з олігодинамічною дією Ag⁺, Hg²⁺, Cd²⁺, Cu²⁺, Au³⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, As³⁺, Ti⁴⁺, Pb та інших. Однак, у ряді випадків при введенні вищезазначених іонів металів не спостерігається протидія до біоагентів - грибів. Важливість створення корозійкостійких матеріалів до обох видів біоагентів пояснюється протіканням під впливом водяного та органічного середовища, атмосфери як бактеріальної біокорозії, так і грибової. Для вирішення захисту матеріалів від біокорозії ефективним є комбіноване застосування іонів металів з олігодинамічною дією.

Біокорозія тугоплавких, неметалічних, силікатних матеріалів (ТНСМ), зокрема, склоемалевих

(13) U

(11) 60382

(19) UA

покриттів спричинена зростанням біоагентів в мікропорах матеріалу. Біоагенти сприяють створенню напруги розтягнення, що призводить до зміни структури матеріалу, а з часом і до його руйнування. Результатом дії біоагентів є зменшення міцності матеріалу та втрата інших споживчих характеристик. Продукти життєдіяльності біоагентів також можуть визивати алергічні реакції. Візуально біокорозія проявляється у вигляді кольорових плям та нальоту на поверхні ТНСМ.

Відома розробка порошку монтморіллону (ММТ-Cu), який використовується як бактерицидний агент. За результатами дослідження антибактеріальних властивостей Cu(II), щодо дії *Escherichia coli* ATCC K88 і *Salmonella choleraesuis* ATCC 50020 були встановлено, що порошок характеризується високими антибактеріальними властивостями, але не проявляє фунгіцидної дії [1].

Японськими вченими Технологічного інституту м. Канагава [2] було проведено ряд досліджень щодо встановлення антибактеріальної активності порошоків CaO, MgO, ZnO методом непрямой кондуктометрії. Порошки CaO, MgO показали значний бактерицидний ефект проти дії грибів. Порошок ZnO також гальмував ріст грибів, однак такий ефект вимагав його значної кількості більше ніж 100 мг на мл⁻¹, що позначиться в свою чергу на токсичності матеріалу. Використання CaO та MgO також не є ефективним, оскільки їх введення до складу склоемалевого покриття вплине на збільшення температури випалу.

Найбільш близьким за технічною сутністю є антибактеріальний композиційний нанопорошок, що вміщує іони Cu²⁺ та Zn²⁺, який використовується в ендопротезуванні при одержанні біоактивних стекел та покриттів на їх основі з метою взаємодії з метаболізмом бактерій і нейтралізації їх ферментів [3]. Даний порошок характеризується високою біосумісністю, однак має невисоку бактерицидну дію і не може протидіяти таким мікробам, як *Staphylococcus aureus*, *Streptococcus Pneumoniae* та іншим стійким хвороботворним бактеріям.

В основу корисної моделі покладено завдання - розробити склад неорганічного порошку для склоемалевого покриття з високою антибактеріальною та антигрибковою стійкістю при незначному підвищенні собівартості покриття.

З врахування сучасних тенденцій, щодо зниження вартості продукції та підвищення її конкурентоспроможності, найбільш ефективними при одержанні антикорозійних до біоагентів склоемалевих покриттів є неорганічний порошок на основі гідроксіапатиту, модифікованого оксидом титану.

Технічний результат забезпечується тим, що в рішенні, яке пропонується, бактерицидний неорганічний порошок містить гідроксіапатит і відповідно до корисної моделі містить оксид титану при співвідношенні $Ti^{4+}(Ti^{4+} + Ca) = 0,03 - 0,07$.

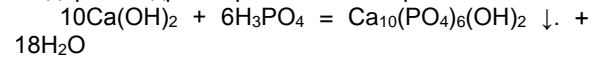
Методом вирішення знешкодження біоагентів на поверхні склоемалевих покриттів з використанням гідроксіапатиту, модифікованого оксидом титану є застосування гетерогенного фотокаталізу - безпечного та високоефективного способу розкладання мікроорганізмів під дією світла в присутності каталізатору. Основну роль в процесі розщеплен-

ня речовин на поверхні фотокаталізатору під дією світла відіграє утворення вільних носіїв заряду - електронів та вакансій при опроміненні поверхні фотокаталізатору світлом з довжиною хвилі менше 390 нм. В якості каталізаторів використовують широко відомі TiO₂ та ZnO. Фотокаталітичну активність можуть проявляти SnO₂, CeO₂ та іншу речовини.

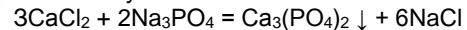
Механізм дії TiO₂ як каталізатора полягає в:

- поглиннанні світла - зародження пар - вакансія;
- дифузії електронів та вакансій до поверхні напівпровідника;
- об'ємній рекомбінації електронів та вакансій;
- поверхневій рекомбінації електронів та вакансій;
- реакції електронів та вакансій з адсорбованими молекулами.

Гідроксіапатит було одержано розчинним методом. При осадженні з водних розчинів при pH > 6 одержали дрібнокристалічний порошок.



Як реагенти для одержання гідроксі апатиту можуть використовуватися, наприклад, хлорид кальцію та фосфат натрію. На початковій стадії реакції утворюються аморфні осади фосфатів кальцію зі співвідношенням Ca / P, яке не обов'язково співпадає зі стехіометричним 1,67, що є характерним для гідроксіапатиту. Лише протягом тривалого періоду (5-10 днів) відбувається кристалізація гідроксіапатиту.



Форма кристалів гідроксіапатиту, який отримують методом осадження, може бути різноманітною: стрижні, голки, округлі частки, тонкі пластини. Гідроксіапатит проявляє високу біологічну сумісність і використовується як матриця для одержання неорганічного порошку.

Для досягнення антикорозійної дії до біоагентів до складу гідроксіапатиту (ГАП) - матриці додають оксид титану - наповнювач при співвідношенні $Ti^{4+}(Ti^{4+} + Ca^{2+}) = 0,03 - 0,07$.

Суміш ГАП та TiO₂ змішують та просіюють крізь сито № 63 декілька разів для рівномірного розподілення наповнювача в матриці. Суміш спресовують у вигляді циліндрів з висотою та діаметром 1 см. Модифікований гідроксіапатит - спікають при температурі 580-660 °C у муфельній печі протягом 2 годин.

За даними РФА, ДТА та ІЧ-спектроскопії синтезований неорганічний порошок має структуру гідроксіапатиту з включенням кристалів TiO₂, що є необхідною умовою при синтезі бактерицидних неорганічних порошоків. Після термообробки не спостерігається якісних змін структури синтезованих порошоків.

Антибактеріальний та антигрибковий ефект неорганічного порошку - бактерицидного наповнювача оцінювали шляхом його введення у титанову склоемалеву фрити ЕСП-117 у кількості від 1 до 5 мас.% на 100 мас.% фрити.

Емалевий шлікер з одержаної композиції склоемалевої фрити та бактерицидного наповнювача наносили на попередньо заґрунтований ме-

талеий субстрат і випалювали при температурі 820 °С. Емальовані пластини було простерилізовано при 200 °С протягом 2 годин в автоклаві. Колонії *Escherichia coli* та *Aspergillus niger* були вирощені в бульйоні при 37 °С. Розчинені бактерії та гриби разом з розчином були поміщені на дно чашок Petri, таким чином щоб шар бактерій знаходився у тісному контакті з емальованою пластиною. Антибактеріальна активність емальованої поверхні визначалася як ступінь скорочення росту бактерій та грибів на ній.

Найвищим антибактеріальним ефектом $E_{аб}$ до дії *Escherichia coli* та антигрибковим ефектом склоемалевого покриття $E_{ар}$ до дії *Aspergillus niger* характеризуються склади композиційних склое-

малевих покриттів НП-4 та НП-5 з вмістом синтезованого неорганічного порошку від 1 до 5 мас. % при співвідношенні $Ti^{4+}/(Ti^{4+}+Ca^{2+})=0,06-0,07$ (табл.), композиційне склоемалеве покриття НП 2 з вмістом синтезованого неорганічного порошку 5 мас. % при співвідношенні $Ti^{4+}/(Ti^{4+}+Ca^{2+})=0,04$ композиційне склоемалеве покриття НП 3 з вмістом синтезованого неорганічного порошку 5 мас. % при співвідношенні $Ti^{4+}/(Ti^{4+}+Ca^{2+})=0,05$. Зниження $E_{аб}$ та $E_{ар}$ спостерігається при співвідношенні $Ti^{4+}/(Ti^{4+}+Ca^{2+})=0,03-0,05$ в композиційному склоемалевих покритті НП 1 з вмістом синтезованого неорганічного порошку від 1 до 5 мас. % та для НП-2, НП-3 з вмістом синтезованого неорганічного порошку від 1 до 3 мас. %.

Таблиця

	Маркування неорганічного порошку														
	НП-1			НП-2			НП-2			НП-4			НП-5		
$Ti^{4+}/(Ti^{4+}+Ca^{2+})$	0,03			0,04			0,05			0,06			0,07		
Содержание НП, мас. %	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5	1	3	5
$E_{аб}, \%$	55	60	60	60	60	75	65	65	80	85	85	85	90	90	90
$E_{ар}, \%$	45	45	50	60	60	70	65	65	75	75	75	80	82	85	85

Реалізація корисної моделі в промисловості дозволить отримувати якісне антибактеріальне та антигрибкове склоемалеве покриття без використання дефіцитної та багатокоштовної сировини при значному зниженні собівартості продукції.

Джерела інформації.

1. Yulong M. Antibacterial effects of the Cu(II)-exchanged montmorillonite on *Escherichia coli* K88 and *Salmonella choleraesuis* / M.Yulong, G.Peng, X. Zirong // *Veterinary Microbiology*.-2005.- Vol. 105,

Issue 2, 31.-P. 113-122.

2. Sawai J. Quantitative evaluation of antifungal activity of metallic oxide powders (MgO, CaO and ZnO) by an indirect conductimetric assay / J.Sawai, T. Yoshikawa // *Journal of Applied Microbiology*. - 2004. - Vol. 96, Issue 4. - P. 803-809.

3. Antibacterial effect and the mechanism of Cu_{2+} , Zn_{2+} bearing nano-hydroxyapatite // *Journal of Inorganic Materials*. - 2006. - № 1. - P. 128-132.