

А.Абрамян, М.Афанасьев,
В.Солодовников, В.Беклемышев,
И.Махонин

БИОСОВМЕСТИМЫЕ НАНОМАТЕРИАЛЫ

Применение новых нанокomпозиционных материалов на основе органогиин, модифицированных наночастицами серебра (полимерных нанокomпозитов), значительно улучшает антибактерицидные свойства медицинских стерильных салфеток, бинтов, лечебных покрытий (пластырей), материалов для специальной защитной одежды. А добавление полимерных нанокomпозитов в лаки и краски придает им высокую бактерицидную биоактивность.

Оздоровляющий эффект ионов серебра известен человеку с незапамятных времен. Установлено, что и наночастицы серебра, полученные разными методами, тоже обладают антибактерицидными свойствами.

Наночастицы Ag изучались в нескольких институтах. В Институте биохимии им. А.Н. Баха РАН исследовались наночастицы Ag, полученные методом радиационно-химического синтеза; в Институте эпидемиологии и микробиологии им. Н.Ф. Гамалеи РАМН – биохимически синтезированные частицы. В Институте электрохимии им. А.П.Фрумкина проводилось исследование свойств красок с наночастицами Ag. Оказалось, что радиационно-синтезированные серебряные наночастицы, нанесенные на углеродную ткань или керамические материалы, убивают бактерии кишечной палочки (сегодня на основе этого открытия уже разработаны элементы фильтров для очистки питьевой воды). Не уступают им и наночастицы Ag, синтезированные биохимически.

Специалисты ЗАО "Институт прикладной нанотехнологии" и ООО "Лаборатория Триботехнологии" разработали новые нанокomпозиционные материалы на основе органогиин, модифицированных ионами серебра. Применение этих материалов в производстве экзопротезов (бактерицидных покрытий) значительно повышает их антибактерицидные свойства и увеличивают возможный срок их использования.

Разработка рецептуры и технологии производства модифицированных экзопротезов проводилась совместно с АО "Лакмаимэк" при непосредственном участии Реутовского экспериментального завода.

Применение новых нанокomпозиционных материалов в производстве лакокрасочных материалов позволило создать краску с повышенной биоактивностью. Работы проводились совместно со специалистами НПО "Фалько" и Института электрохимии.

Бактерицидные покрытия на основе композиционных материалов с наночастицами серебра применяются для лечения хронических воспалений, открытых ран, экзем. Частицы серебра имеют размеры от 10 до 30 нм в длину. Они убивают до 150 видов бактерий в течение 30 мин. Продолжительность антибактериального действия покрытия – несколько дней. Предполагается, что новое покрытие будет продаваться в аптеках в виде бактерицидных пластырей.

Разработанная технология может быть применена и для изготовления специализированной одежды (защитной и лечебной).

Добавление композиционных материалов с наночастицами серебра в вододисперсионную краску повышает ее биоактивность. Например, на поверхностях, окрашенных такой краской, быстро снижается концентрация бактерий кишечной палочки и легионеллы (возбудителя тяжелого заболевания легких) до полной их гибели в течение не более четырех часов. Такие краски дают безграничные возможности для дизайна интерьеров, не капают с кисти, быстро высыхают и предохраняют материалы от биодеструкции – гниения и различной порчи. И вместе с тем это – современные высокотехнологичные материалы. Их уникальность – в комплексной пролангированной биоактивности (фунгицидной, бактерицидной).

Рассмотрим технологию получения нанокомпозитных полимерных материалов на основе органоглин.

Последние годы появились полимерные материалы, обладающие комплексом улучшенных или новых свойств. К ним относятся функциональные материалы, называемые полимерными нанокомпозитами, которые могут использоваться в разных отраслях. Для достижения заданных свойств в полимерные композиты вводят пигменты, ингибиторы, антиоксиданты, пластификаторы, наполнители и другие вещества. В случае нанокомпозитов в полимерную матрицу вводят материалы, состоящие из неорганических наночастиц (оксидов, нитридов, карбидов, силикатов и т.д.). Они входят в состав и нанокомпозитов на основе различных глин и полимеров. Основная проблема несовместимости этих неорганических и органических компонентов может быть решена путем модификации глины органическим веществом. Модифицированная глина (органоглина) имеет преимущества перед простой: она хорошо диспергируется в полимерной матрице и взаимодействует с цепочкой полимера.

Для создания полимерных нанокомпозитов используются органоглины – слоистые природные неорганические структуры, такие как монтмориллонит, гекторит, вермикулит, каолин, сапонит и др.

Структуру природного набухающего *монтмориллонита* и

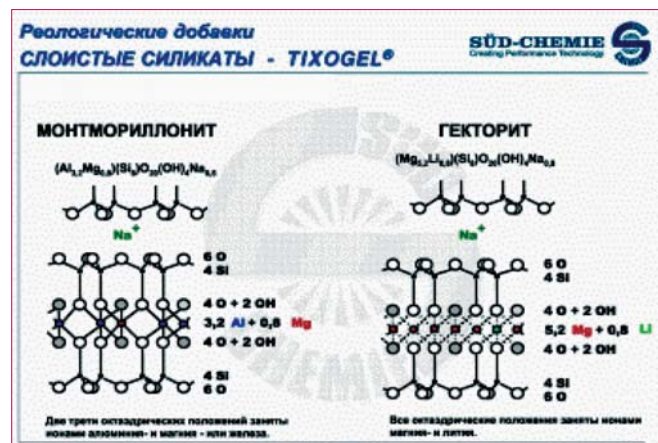


Рис.1. Структура природного монтмориллонита и синтетического аналога – гекторита

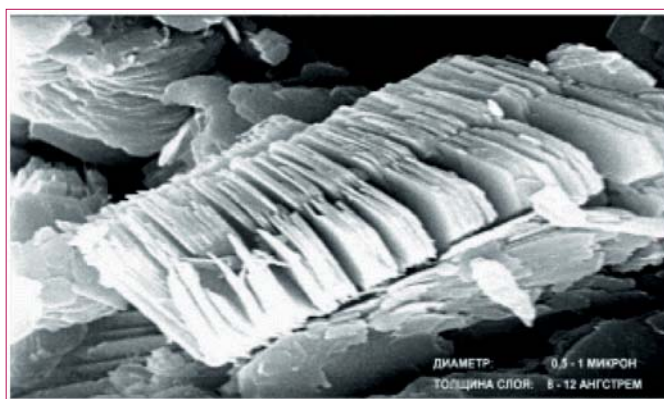
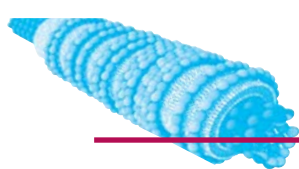


Рис.2. Вид природного монтмориллонита под микроскопом

его синтетического аналога – *гекторита* можно видеть на рис.1, а внешний вид под микроскопом – на рис.2.

Вермикулит – минерал группы гидрослюд подкласса слоистых силикатов с приблизительной формулой $(Mg, Fe^{2+}, Fe^{3+})_3(OH)_2[(Si, Al)_4O_{10}]_4 \cdot nH_2O$. Примеси Ca, Ni. Золотисто-желтые или бурые чешуйчатые агрегаты, реже кристаллы. Твердость 1-1,5; плотность 2,4-2,7 г/см³. При нагревании до 900-1000°C вермикулит вспучивается, увеличиваясь в объеме в 20-30 раз. Теплоизоляционный, звукопоглощающий материал, наполнитель легких бетонов и др.

Деламинированный каолин был получен путем измельчения очищенного каолина. Для улучшения цвето-оптических показателей каолин проходит дополнительную высокоинтенсивную магнитную сепарацию для удаления железных, титановых и других окрашивающих примесей. В результате очистки и обогащения каолин имеет следующий химический состав: Al₂O₃ – 35-37%, Fe₂O₃ < 0,8%, SiO₂ – 48-50%, водорастворимые соли < 0,15%. Используемая современная технология помола позволяет получать тонкие фракции каолина с выдержанным гранулометрическим составом и минимальными отклонениями от размеров гранул основной фракции как в большую, так и



в меньшую сторону.

Для применения в лакокрасочной промышленности, в производстве отделочных материалов, клеев, герметиков, мастик выпускается обогащенный каолин серии "Стандарт" с белизной не ниже 90%. Высокий процент белизны позволяет снизить расход двуоксида титана и белых пигментов. Помимо этого каолин используется в рецептуре ЛКМ как экстендер (распределитель) диоксида титана (TiO_2) в водоразбавляемых красках и способствует увеличению кроющей способности. Будучи тонкодисперсным, слоистым, химически инертным материалом, каолин также служит функциональным наполнителем. Он имеет нейтральный или слабокислый pH.

Использование различных по гранулометрическому составу марок каолина позволит регулировать глянец покрытия (чем меньше размер частиц, тем сильнее глянец). Каолины используются для улучшения текучести, выравнивающих свойств, гладкости, прочности пленок и их атмосферостойкости. Деламинированные каолины предпочтительны для улучшения барьерных свойств, уменьшения выцветания и общей стойкости наружных покрытий.

Каолин гидрофилен, поэтому легко диспергируется в водных системах. Для неводных растворов рекомендуется использовать модифицированные (аппретированные) марки каолина.

Размеры слоев в неорганических глинах составляют порядка 200 нм в длину и 1 нм в ширину, т.е. соотношение линейных размеров частиц достаточно велико. Эти слои образуют скопления с зазорами между ними, называемыми прослойками или галереями. Изоморфное замещение внутри слоев (Mg^{2+} замещает Al^{3+} в октаэдрической или Al^{3+} замещает Si^{4+} в тетраэдрической структурах) генерирует отрицательные заряды, которые электростатически уравновешиваются катионами щелочных или щелочноземельных металлов, расположенных в прослойках. Неорганические катионы внутри прослоек могут замещаться другими катионами. Например, замещение катионными поверхностно-активными веществами (аммоний- и фосфоний-ионы) увеличивает пространство между слоями, уменьшает поверхностную энергию глины и придает поверхности глины гидрофобный характер. Модифицированные таким путем глины лучше совмещаются с полимерами и образуют слоисто-полимерные нанокомпозиты.

Наряду с ионными органическими модификаторами глины могут использоваться и неионные, которые связываются с поверхностью глины за счет водородных связей. В ряде случаев органоглины, полученные с использованием неионных модификаторов, оказываются более химически стабильными, чем органоглины, полученные с использованием катионных модификаторов. Как правило, наименьшая степень десорбции наблюдается в случае неионного взаимодействия между поверхностью глины и органического

модификатора. Способность к десорбции сравнивалась при последовательном промывании органоглин деионизированной водой. Неионные модификаторы относительно устойчивы к десорбции – более 80% модификатора осталось сорбированным после семи промываний. А в случае катионных модификаторов сорбированными осталось только 25% молекул. По всей видимости, водородные связи, образованные между этиленоксидной группой и поверхностью глины, делают эти органоглины химически более стабильными, чем органоглины, полученные по ионному механизму.

Посредством введения органоглины в полимерную матрицу удастся улучшить термическую стабильность и механические свойства полимеров. Достигается это благодаря объединению свойств органического (легкость, гибкость, пластичность) и неорганического (прочность, теплостойкость, химическая устойчивость) материалов.

Полимерный нанокомпозит может быть получен тремя основными методами: в растворе, в расплаве и в процессе синтеза полимера, возможно применение и золь-гель-процесса. Но для получения полимерных нанокомпозитов на основе органоглин наиболее широко используются методы получения в расплаве и в процессе синтеза. Метод получения полимерных нанокомпозитов в расплаве состоит в смешении расплавленного полимера с органоглиной.

При получении полимерного нанокомпозита в процессе синтеза самого полимера мономер мигрирует сквозь галереи органоглины, и полимеризация происходит внутри слоев. Реакция полимеризации может быть инициирована нагреванием, излучением или соответствующим инициатором. При получении полимерных нанокомпозитов изучались также их свойства в зависимости от содержания и природы органоглины. Особое внимание уделено распределению органоглины в композите, морфологии, термическим и механическим свойствам.

Процесс формирования нанокомпозита протекает в несколько стадий. На I стадии происходит образование тактоида – полимер окружает агломераты органоглины, на II – проникновение полимера в межслойное пространство органоглины, в результате чего происходит раздвижение слоев до 2-3 нм. На III стадии происходит частичное расслоение и дезориентация слоев органоглины. На последней стадии происходит расшелушивание. На самом деле, в получаемых полимерных нанокомпозитах могут присутствовать все указанные структуры, что зависит от степени распределения органоглины в полимерной матрице. При избытке органоглины и плохой степени диспергирования возможно присутствие агломератов органоглины в полимерной матрице.