

ГИГИЕНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

В.Беклемышев¹, И.Махонин¹, Л.Мухамедиева²,
В.Пустовой³, У.Мауджери⁴, К.Филиппов¹
info@institutenano.ru

Новое направление санитарно-гигиенической сертификации наноматериалов – исследование газовыделений из наноконпозитов при создании экологичных и безопасных полимеров, применяющихся в различных отраслях, в том числе в авиакосмической промышленности, например, в длительно функционирующих пилотируемых космических аппаратах и комплексах.

Старение и деструкция полимеров под воздействием термических, термоокислительных, световых, озонных, радиационных и других факторов приводят к выделению летучих органических соединений (газовыделений), оказывающих неблагоприятное влияние на экологию и здоровье человека. Обычный метод ингибирования подобной деструкции сводится к введению в систему стабилизаторов, подавляющих цепные радикальные реакции окисления.

К числу перспективных функциональных материалов относятся полимерные наноконпозиты, модифицированные глинистым слоистым минералом монтмориллонитом. Такие минералы, интеркалированные ионами металлов и используемые для создания наноконпозитов «полимер–слоистый силикат», ста-

ли предметом углубленного изучения. Использование интеркалированного ионами металлов монтмориллонита (в качестве стабилизатора) позволяет реализовать «цепное» ингибирование деструкции полимеров и существенно снизить выделение из них токсичных летучих соединений. Взаимодействие такого стабилизатора с кислородом проходит со скоростью, значительно превышающей этот параметр для других элементарных реакций окисления.

Интеркалирование монтмориллонита

Разработанный метод состоит из двух стадий.

На первой стадии проводится интеркаляция ионов металлов (Ag, Cu, Zn, Co, и/или Ce) в межпакетные пространства слоистой структуры монтмориллоновой глины Na-формы (Ca, Na...) (Mg, Al, Fe)₂ [(Si, Al)₄O₁₀] (OH)₂·nH₂O.

На второй стадии продукт выделяется, сушится и измельчается в планетарных мельницах. В результате получается наноструктурный интеркалированный монтмориллонит с зарегистрированной товарной маркой MoonClay.

При использовании наноструктурированного монтмориллонита в медицинской практике при контакте его частиц с содержащими ионы натрия био-

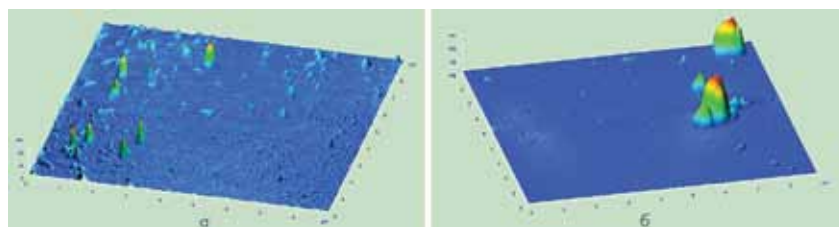


Рис.1. Монтмориллонит в Ag-форме: а – наночастицы (1–20 нм); б – агрегаты наночастиц (200 нм) (АСМ Solver P-47 «NTMDT»)

¹ ЗАО «Институт прикладной нанотехнологии» (Зеленоград).

² Институт медико-биологических проблем РАН (Москва).

³ Институт общей физики РАН (Москва).

⁴ Фонд Сальваторе Мауджери (Италия).

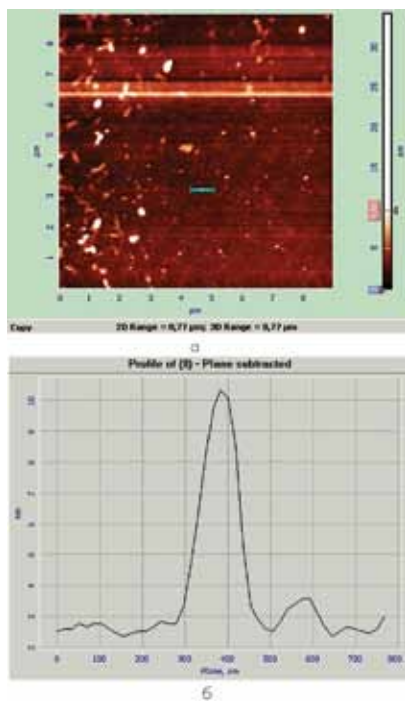


Рис.2. Размеры наночастиц монтмориллонита в Ag-форме (метод сечений): а – цветное отображение размеров: ось Z – нм; оси XY – мкм; б – графическое отображение

логическими жидкостями происходит вытеснение ионов металла из межслоевых пространств глины в биологическую среду (ткани организма). Ионы металла обеспечивают антимикробное, фунгицидное действие и эффект ингибирования окислительных процессов в воспаленных тканях организма.

Разработана также методика оценки содержания катионов металлов в наноструктурированном монтмориллоните с точностью до $\pm 5\%$.

Исследование нанодисперсных коллоидов монтмориллонита в Cu-, Pb-, Zn-, Ag-, Se-формах

В результате ультразвуковой обработки удалось получить почти однородный коллоид со средним размером наночастиц 1–2 нм.

Размеры наночастиц определялись с использованием атомно-силовой микроскопии (рис.1,2) и составили 1–2 нм, а их агрегаты достигали 200–400 нм. Гидродинамические

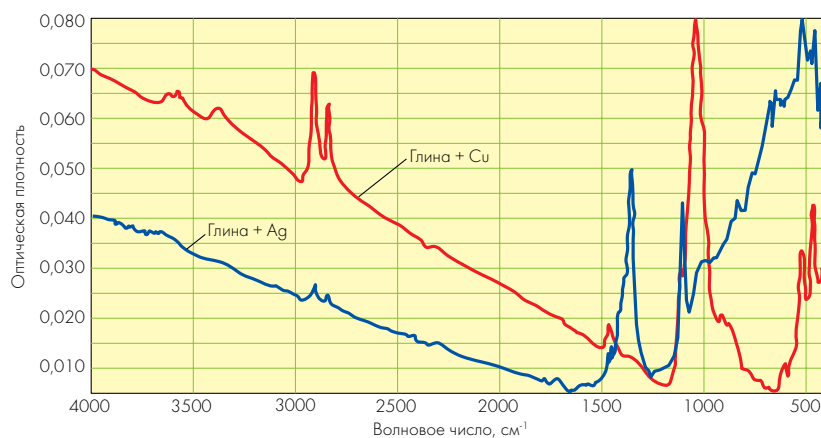


Рис.3. ИК-спектры монтмориллонита, интеркалированного ионами Ag^+ и Cu^{2+} . Ось Y – оптическая плотность, ось X – волновое число (cm^{-1})

радиусы частиц в коллоидном растворе измерялись методом динамического рассеяния света (ДРС). Определено, что диаметры частиц с сольватированной оболочкой находятся в диапазоне от 370 до 844 нм.

Следует отметить, что полученные методом ДРС размеры наночастиц на порядок превышают их величину при прямых измерениях на атомно-силовом микроскопе, а также величину, полученную по методике малоуглового рентгеновского рассе-

яния. Это объясняется тем, что методом ДРС измеряется размер частицы с сольватированной оболочкой, причем метод позволяет определить распределение частиц по размерам в коллоиде.

ИК-спектроскопия монтмориллонита

Методом ИК-спектроскопии исследованы состояние, расслоение и степень интеркаляции нанодисперсных коллоидов монтмориллонита в Ag- и

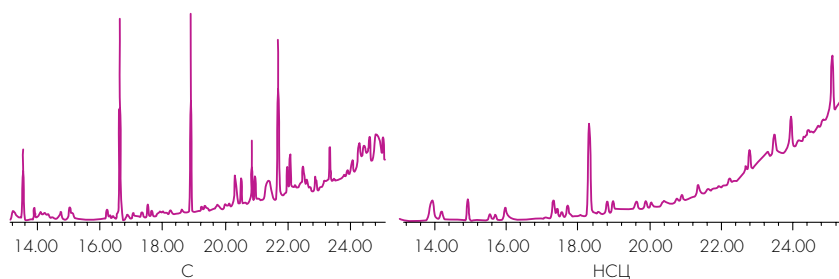


Рис.4. Основные хроматографические пики ЛОС-продуктов газовой выделения из силикона (С) и нанокompозита силикона с монтмориллонитом в цериевой форме (НСЦ)

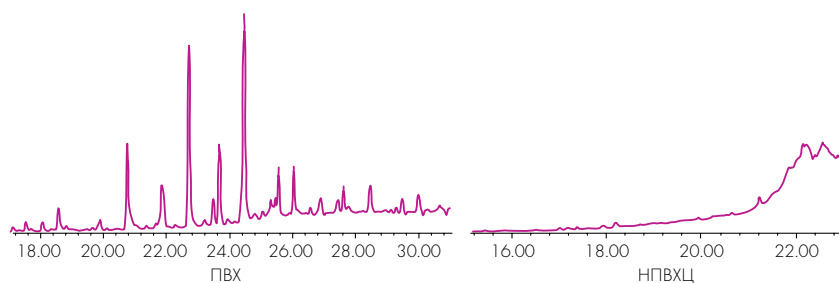


Рис.5. Основные хроматографические пики ЛОС-продуктов газовой выделения из ПВХ и нанокompозита ПВХ с монтмориллонитом в цериевой форме (НПВХЦ)

НАНОМАТЕРИАЛЫ

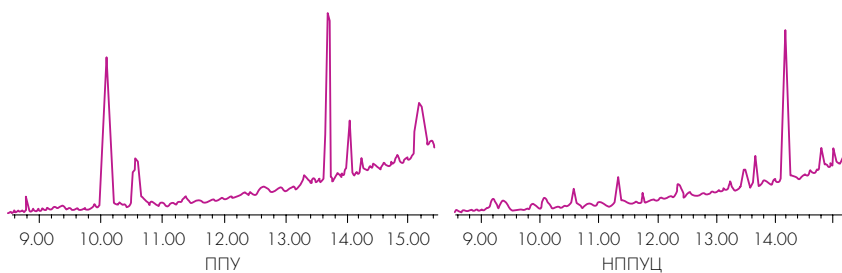


Рис.6. Основные хроматографические пики ЛОС-продуктов газовой выделения из ППУ и нанокompозита ППУ с монтмориллонитом в цериевой форме (НППУЦ)

Си-формах, анализировались области ИК-спектра, связанные с микроструктурой слоистого монтмориллонита (1000–1100 см⁻¹) и межплоскостной водой (1600 см⁻¹).

Определено, что замещение межплоскостного натрия на ионы других металлов приводит к структурной перестройке слоистого минерала, что отражается в изменении спектров ИК-поглощения в области волновых чисел 1000–1600 см⁻¹ (рис.3), причем наибольшее влияние на микро-

структуру минерала оказывает интеркаляция ионов серебра. Структурные изменения в основном затрагивают области, связанные с межплоскостной водой и электрически активными колебаниями связей SiO.

Санитарно-химическая стабильность полимерных нанокompозитных материалов

Традиционное ингибирование деструкции полимеров сводится к введению стабилизато-

ров, подавляющих цепные радикальные реакции.

Методом термодесорбционной хроматомасс-спектрометрии (ГОСТ Р ИСО 16000 «Воздух замкнутых помещений») исследовалось выделение летучих органических соединений (ЛОС) из нанокompозитов – наноструктурированных полимерных материалов: силиконов (С), поливинилхлоридов (ПВХ), пенополиуретанов (ППУ).

По результатам санитарно-химических испытаний полимеров при 25–50°C установлено, что использование монтмориллонита ионных форм (Ce³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Cr³⁺, Mo³⁺, Ag⁺, Co²⁺) в нанокompозитах приводит к уменьшению уровня выделения ЛОС (мкг/см²), главным образом мономерных остатков, на 1–2 порядка (рис.4–6, табл.1, 2).

При повышении температуры выдержки до 50°C качественный состав ЛОС практически не изменялся, различия в интенсивности газовой выделения полимеров возрастали, наблюдался больший разброс в концентрациях некоторых компонентов деструкции основной полимерной цепи, что, возможно, связано с различиями в окислительной способности (величине электроотрицательности) ионов металлов, находящихся в межслоевых пространствах монтмориллонита.

Таким образом, санитарно-химические исследования полимерных нанокompозитов с внедренными в матрицу наноразмерными слоистыми силикатами, интеркалированными ионами металлов (Ce, Cu, Ag и/или Co), обладающих различным сродством к кислороду, показали перспективность применения естественных наноматериалов в качестве стабилизаторов «нецепного» ингибирования при создании полимеров, отличающихся при деструкции существенно сниженным выделением высокотоксичных химических соединений и запаха, а также удлиненным периодом старения. ■

Таблица 1. ЛОС в нанокompозите силикона с монтмориллонитом в цериевой форме

Летучие органические соединения из силикона	Силикон с традиционным ингибитором	Нанокompозит силикона с монтмориллонитом в цериевой форме
	T = 28°C, мкг/см ²	T = 28°C, мкг/см ²
Циклические силоксаны	3,8	3,5·10 ⁻¹
Триметилсилилуксусная кислота	2,4	1,4·10 ⁻¹
Триметилсиланол	1,7	2,2·10 ⁻¹
Триметилметоксисилан	8·10 ⁻¹	4·10 ⁻²
Трихлордокозилсилан	7·10 ⁻¹	3·10 ⁻²
Оксабициклогексанол	1,1	1,7·10 ⁻¹

Таблица 2. ЛОС в нанокompозите ПВХ с монтмориллонитом в цериевой форме

Летучие органические соединения из ПВХ	ПВХ с традиционным ингибитором	Нанокompозит ПВХ с монтмориллонитом в цериевой форме
	T = 28°C, мкг/см ²	T = 28°C, мкг/см ²
Пропилтиосемикарбазид	1,9·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻²
Хлорнитродифенилсульфон	1,3·10 ⁻¹	3,0·10 ⁻²
Изовалериановая кислота	1,1·10 ⁻¹	2,0·10 ⁻²
Пальмитиновая кислота	8·10 ⁻²	2,0·10 ⁻²