

DOI: 10.12737/22019

Лукуцова Н.П., д-р техн. наук, проф.,
Пыкин А.А., канд. техн. наук, доц.,
Головин С.Н., студент,
Боровик Е.Г., студент

Брянский государственный инженерно-технологический университет

ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ БЕЗОПАСНОСТЬ НАНОМОДИФИЦИРУЮЩИХ ДОБАВОК ДЛЯ КОМПОЗИЦИОННЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ*

natluk58@mail.ru

Исследованы устойчивости и размерность частиц дисперсных фаз наномодифицирующих добавок для композиционных строительных материалов, получаемых в результате ультразвукового диспергирования минеральных компонентов (диоксида титана, алюмосиликатного, углерод-силикатного, магний-силикатного) в водных средах органических стабилизаторов. Проведена оценка экологической безопасности разработанных наномодифицирующих добавок с учетом потенциально-го риска образования наноаэрозолей.

Ключевые слова: наномодифицирующие добавки, суспензия, дисперсная фаза, счетный медианный диаметр, средний геометрический диаметр, наноаэрозоль, экологическая безопасность.

Введение. Продвижение нанотехнологий из научных лабораторий в массовое производство требует тщательного изучения стадий жизненного цикла нанообъектов и наноструктурированных материалов, включая разработку и управление производственными процессами, а также вопросов обеспечения безопасности при изготовлении, поставке, применении и утилизации наноматериалов для сотрудников предприятий, потребителей и окружающей среды [1–5].

По мере расширения сфер применения нанопродукции увеличивается риск воздействия нанообъектов (наночастиц, нанопластин, нановолокон), их агрегатов и агломератов, в том числе размерами более 100 нм (НОАА), на здоровье человека. Работники нанотехнологических производств подвержены риску воздействия НОАА на рабочих местах, а потребители – при высвобождении НОАА из готовой продукции. Особое внимание следует уделять токсичности НОАА при ингаляционном поступлении (вдыхании) в организм человека [6–8].

Потенциальные риски для здоровья человека при вдыхании НОАА подразделяют на следующие группы:

– проникновение НОАА в недоступные для микрочастиц отделы биологических систем, благодаря размерам (НОАА попадают из легких в систему кровообращения и далее – во все органы; после осаждения НОАА в полости носа может произойти их перемещение в головной мозг);

– высокая степень токсичности НОАА по сравнению с микрочастицами той же массы, в связи с большей удельной площадью поверхности, отличными от микрочастиц физико-химическими и биологическими характеристиками;

– осаждение и задержание в легких устойчивых к биодеградации и нерастворимых НОАА (например, углеродных нанотрубок) из-за большего соотношения между длиной и диаметром (данные НОАА вызывают воспалительные процессы и заболевания легких).

При изготовлении и применении НОАА, особенно в виде летучих и малорастворимых веществ, следует учитывать опасность образования в воздухе наноаэрозолей – метастабильных взвесей твердых или жидких частиц в газе размерами от 1 до 100 нм, вероятность формирования которых зависит от устойчивости и размерности частиц, высвобождаемых из НОАА [6–8].

В настоящее время в строительной индустрии широко развиты нанотехнологии, связанные с получением наномодифицирующих добавок (НМД) для улучшения структуры и повышения свойств композиционных строительных материалов: цементных, гипсовых, керамических и др.

Эффективным решением вопроса по обеспечению экологической безопасности наномодифицирующих добавок являются физические способы синтеза НМД в жидком виде с использованием природного или техногенного наноструктурированного сырья (опал-кристаллитовых пород, биогенного диоксида кремния, микрокремнезема, кальцита, шунгитовых пород, бентонита, метакаолина, серпентинита, волластонита, диоксида титана и др.) [9]. В данном направлении большим потенциалом обладает способ ультразвукового диспергирования (до уровня НОАА) исходных наноструктурированных микрокомпонентов в жидких дисперсионных средах органических стабилизаторов (ПАВ) [10].

При изготовлении и применении суспензий с нанодисперсными твердыми фазами риск прямого ингаляционного поступления НОАА в организм человека отсутствует. Однако снижение стабилизирующей активности ПАВ и наступление интенсивной агрегации могут привести к высвобождению (например, в процессе испарения вместе с молекулами дисперсионной среды) легких и слабосвязанных наночастиц, являющихся источником образования опасных наноаэрозолей [6, 7].

Целью работы является исследование устойчивости и размерности наномодифицирующих добавок для композиционных строительных материалов, получаемых в виде суспензий способом ультразвукового диспергирования диоксида титана, алюмосиликатного, углерод-силикатного и магний-силикатного компонентов в водных средах органических стабилизаторов, и оценка их экологической безопасности с учетом потенциального риска образования наноаэрозолей.

Методика. Для получения НМД в качестве дисперсных фаз использовались диоксид титана рутильной структурной модификации марки Р-1 (по ГОСТ 9808), алюмосиликатный, углерод-силикатный и магний-силикатный минеральные компоненты и органические стабилизаторы: поливиниловый спирт (неионогенное ПАВ) марки 16/1 и суперпластификатор С-3 (анионоактивное ПАВ) в виде сухого вещества. Дисперсионной фазой служила дистиллированная вода.

Поливиниловый спирт (ПВС) в обычном агрегатном состоянии малотоксичен, относится к группе горючих материалов. При нагревании свыше 180 °С и горении из ПВС выделяются высокоопасные продукты деструкции, содержащие оксид углерода, ацетальдегид, формальдегид и уксусную кислоту. Поэтому при использовании ПВС запрещается контакт с открытым огнем. Рабочие помещения должны быть оборудованы приточно-вытяжной вентиляцией [11].

Суперпластификатор С-3 является умеренно-опасным веществом (третий класса опасности). При хранении С-3 не выделяет вредных веществ, не изменяет токсиколого-гигиенических характеристик материалов. В помещениях, где проводятся работы с С-3, необходимо предусматривать приточно-вытяжную вентиляцию [12].

Диоксид титана по степени действия на организм относится к четвертому классу опасности (малоопасное вещество). Он пожаро- и взрывобезопасен, не горюч и не поддерживает горения. При работе с TiO_2 следует избегать прямого контакта с пигментом, предотвращать

образование пыли, использовать средства индивидуальной защиты органов дыхания.

В качестве алюмосиликатного компонента использовался метакаолин ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$) – дисперсный материал с удельной поверхностью не менее 1200 м²/кг, содержащий аморфные модификации оксида алюминия Al_2O_3 (более 50 %) и оксида кремния SiO_2 (около 43 %), получаемый после специальной термической обработки и помола каолиновой глины [13].

Углерод-силикатный компонент приготавливался путем двухстадийного тонкого помола (в шаровой мельнице и виброистирателе) до удельной поверхности от 360 до 380 м²/кг шунгитовой породы, содержащей около 30 % углерода С и более 56 % оксида кремния SiO_2 .

В качестве магний-силикатного компонента использовался продукт тонкого помола (в виброистирателе) до удельной поверхности от 320 до 350 м²/кг отсеков от дробления антигоритового серпентинита ($Mg_6(Si_4O_{10})(OH)_8$), содержащего около 59 % оксида кремния SiO_2 и свыше 3 % оксида магния MgO .

Метакаолин, шунгитовая порода, антигритовый серпентинит являются малоопасными веществами (четвертый класс опасности). Они не токсичны, не горючи, пожаро- и взрывобезопасны, не оказывают вредного воздействия при контакте с человеком и окружающей средой, характеризуются низкой радиоактивностью (не более 370 Бк/кг) [12, 14].

Ультразвуковое диспергирование исходных минеральных компонентов в водных средах органических стабилизаторов проводилось запатентованным способом с помощью импульсного активатора ванного типа ПСБ-4035-04 [15].

Устойчивость к агрегации дисперсных фаз суспензий оценивалась по счетному медианному диаметру (СМД), а размерность – по среднему геометрическому диаметру (СГД) частиц с помощью прибора 90Plus/BI-MAS – автоматической системы для определения диаметров и полидисперсности частиц методом фотонно-корреляционной спектроскопии.

Исследование устойчивости и размерности осуществлялось на стадии интенсивной агрегации дисперсных фаз полученных суспензий (через 2 месяца хранения). В этот период на поверхности суспензий сосредоточены самые легкие и слабосвязанные наночастицы, которые являются наиболее вероятными источниками образования опасных наноаэрозолей.

Основная часть. По данным фотонно-корреляционной спектроскопии счетный медианный диаметр частиц диоксида титана, стабилизированных поливиниловым спиртом, через 2 месяца хранения составляет 200 нм, что в 1,7

раз меньше по сравнению с суперпластификатором С-3. Это говорит о менее ускоренной аг-

регации наночастиц диоксида титана в водной среде ПВС (рис. 1, а, б).

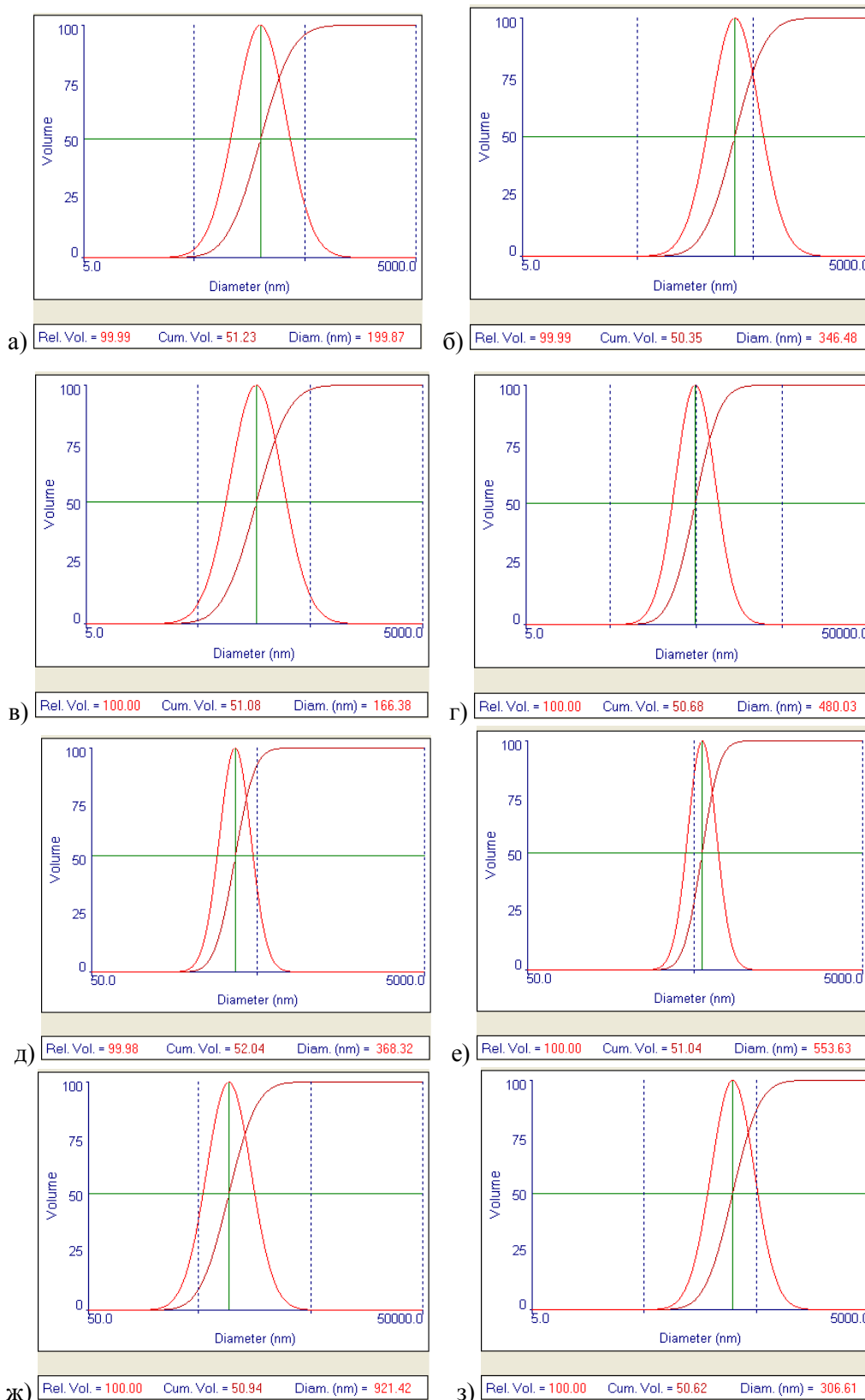


Рис. 1. Медианный диаметр твердых фаз наномодифицирующих добавок через 2 месяца: а, б – на основе диоксида титана в водной среде стабилизаторов ПВС и С-3 соответственно; в, г – то же, на основе метакаолина; д, е – то же, на основе шунгита; ж, з – то же, на основе серпентинита

Установлено, что СМД частиц метакаолина, стабилизированных суперпластификатором С-3,

через 2 месяца хранения составляет 480 нм, что в 2,9 раза больше по сравнению с поливинило-

вым спиртом. То есть более ускоренная агрегация наночастиц алюмосиликатного компонента наблюдается в водной среде С-3 (рис. 1, в, г).

Процесс ускоренной агрегации наблюдается также при использовании С-3 в качестве стабилизатора наночастиц углерод-силикатного компонента. В данном случае СМД частиц шунгитовой породы в водной среде суперпластификатора С-3 увеличивается от 368 до 554 нм (в 1,5 раза) по сравнению с поливиниловым спиртом (рис. 1, д, е).

Для стабилизации наночастиц серпентинита

применение суперпластификатора С-3 является более предпочтительным, поскольку СМД магний-силикатного компонента в водной среде С-3 снижается от 921 до 307 нм (в 3 раза) по сравнению с поливиниловым спиртом (рис. 1, ж, з).

Результаты определения среднего геометрического диаметра показали, что дисперсные фазы исследуемых наномодифицирующих добавок через 2 месяца хранения представляют собой крупные агломераты и агрегаты, СГД которых значительно превышает 100 нм (табл. 1).

Таблица 1

Средний геометрический диаметр дисперсных фаз наномодифицирующих добавок через 2 месяца хранения

Состав НМД		СГД, нм	Диапазон, нм
минеральный компонент	органический стабилизатор		
Диоксид титана	ПВС	396,658	60,23-1118,10
	С-3	751,813	34,12-1230,03
Метакаолин	ПВС	218,97	23,24-1264,28
	С-3	1337,89	219,11-1977,21
Шунгитовая порода	ПВС	385,65	380,02-392,3
	С-3	597,94	346,33-814,71
Серпентинит	ПВС	1235,57	1109,88-9269,97
	С-3	649,52	215,25-969,84

При этом НМД на основе диоксида титана в среде стабилизатора ПВС через 2 месяца хранения включает: 40 % (по объему) частиц минимальным диаметром 60 нм, в среде суперпластификатора С-3 – 24 % диаметром 34 нм; на основе метакаолина: 78 % – 23 нм и 0,7 % – 219 нм; на основе шунгитовой породы: 24 % – 380 нм и 18 % – 346 нм; на основе антигоритового серпентинита: 0,15 % – 1110 нм и 2 % – 215 нм соответственно.

Выводы. С учетом риска образования наноаэрозолей на стадии интенсивной агрегации, экспериментально определены счетный медианный и средний геометрический диаметры дисперсных фаз наномодифицирующих добавок для композиционных строительных материалов, получаемых в виде суспензий способом ультразвукового диспергирования доступных и экологически безопасных минеральных компонентов (диоксида титана, метакаолина, шунгитовой породы, антигоритового серпентинита) в водных средах поливинилового спирта и суперпластификатора С-3.

Наибольшая вероятность образования наноаэрозолей характерна для наномодифицирующей добавки на основе диоксида титана и метакаолина в среде поливинилового спирта. Несмотря на большой счетный медианный и средний геометрический диаметры частиц диоксида титана и метакаолина со стабилизатором ПВС через 2 месяца хранения, объем слабосвя-

занных частиц TiO_2 диаметром 60,23 нм составляет 40 %, а частиц алюмосиликатного компонента диаметром 23,24 нм – 78 %, в результате чего повышается риск их высвобождения в воздух вместе с молекулами воды в процессе испарения.

Для снижения потенциального риска образования опасных наноаэрозолей не следует допускать открытого контакта разработанных наномодифицирующих добавок с воздухом при их хранении, транспортировке и применении.

**Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект №16-33-50071).*

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Анциферова И.В. Наноматериалы и потенциальные экологические риски // Известия высших учебных заведений. Порошковая металлургия и функциональные покрытия. 2010. № 1. С. 48–53.
2. Латышевская Н.И., Стрекалова А.С. Экологические проблемы развития нанотехнологий // Вестник Волгоградского государственного университета. Серия 3: Экономика. Экология. 2011. Т. 3. № 1. С. 224–230.
3. Гирштель Г.Б., Глазкова С.В., Левицкий А.В. Строительные материалы, модифицированные наночастицами // Технологии бетонов. 2013. № 6 (83). С. 48–51.

4. Maynard A.D., Kuempel, E.D. Airborne nanostructured particles and occupational health // J. Nanoparticle Res.. 2005. № 7. pp. 587-614.

5. Ku B.K., Maynard A.D. Comparing aerosol surface-area measurement of monodisperse ultrafine silver agglomerates using mobility analysis, transmission electron microscopy and diffusion charging // J. Aerosol Sci.. 2005. № 36 (9). pp.1108–1124.

6. ГОСТ Р 56662-2015. Нанотехнологии. Часть 8. Процессы нанотехнологического производства. Термины и определения. Введ. 2015.10.21. М.: Стандартинформ, 2016. 35 с.

7. ГОСТ Р 56748.1-2015. Нанотехнологии. Наноматериалы. Менеджмент риска. Часть 1. Общие положения. Введ. 2015.11.23. М.: Стандартинформ, 2016. 40 с.

8. ГОСТ Р 54597-2011. Воздух рабочей зоны. Ультрадисперсные аэрозоли, аэрозоли наночастиц и наноструктурированных частиц. Определение характеристик и оценка воздействия при вдыхании. Введ. 2011.12.07. Стандартинформ, 2012. 40 с.

9. Баженов Ю.М., Алимов Л.А., Воронин В.В. Структура и свойства бетонов с наномодификаторами на основе техногенных отходов. Монография. Москва: МГСУ, 2013. 204 с.

10. Лукутцова Н.П., Кулеш И.А., Антонен-

кова О.Е., Пыкин А.А., Устинов А.Г., Мацаенко А.А., Суглобов А.В. Кинетические модели для оценки агрегативно-седиментационной устойчивости высокодисперсных добавок к бетону и раствору, полученных ультразвуковым диспергированием минеральных компонентов в водной среде // Строительство и реконструкция. 2015. № 1 (57). С. 130–136.

11. ГОСТ 10779-78. Спирт поливиниловый. Технические условия. Введ. 1980.01.01. М.: Изд-во стандартов, 1987. 24 с.

12. Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Ширко С.В., Мацаенко А.А. Технико-экологическое обоснование получения наномодификатора для бетона // Строительство и реконструкция. 2012. № 3. С. 42–47.

13. Брыков А.С. Метакаолин // Цемент и его применение. 2012. № 4. С. 36-40.

14. ТУ 5729-097-12615988-2013. Метакаолин МКЖЛ. Введ. 2013.10.20. г. Пласт.: ЗАО «Пласт-Рифей», 2013. 16 с.

15. Патент РФ 2563264. Способ изготовления комплексной нанодисперсной добавки для высокопрочного бетона / Лукутцова Н.П., Пыкин А.А., Суглобов А.В.; заявитель и патентообладатель ФГБОУ ВПО «БГИТА». - № 2014131704/03, заявл. 30.07.2014; опубл. 20.09.2015.

Lukuttsova N.P., Pykin A.A., Golovin S.N., Borovik E.G.
ENVIRONMENTAL SAFETY NANOMODIFIERS ADDITIVES FOR COMPOSITE BUILDING MATERIALS

Investigated the stability and the dimension of the particles of the dispersed phase nanomodifiers additives for composite building materials, received in the result of ultrasonic dispersion of mineral components (titanium dioxide, silica-alumina, carbonate-silicate, magnesium-silicate) in aqueous media of organic stabilizers. The assessment of environmental security developed nanomodifiers supplements given the potential risk of nanosprays.

Key words: nano-additives, suspension, dispersed phase, count median diameter, geometric mean diameter, nanospray, environmental safety.

Лукутцова Наталья Петровна, доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой производства строительных конструкций.

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

Пыкин Алексей Алексеевич, кандидат технических наук, доцент кафедры производства строительных конструкций.

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

E-mail: alexem87@yandex.ru

Головин Сергей Николаевич, студент кафедры производства строительных конструкций.

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспект Станке Димитрова, д. 3.

E-mail: s.n.golovin@mail.ru

Боровик Екатерина Григорьевна, студент кафедры производства строительных конструкций.

Брянский государственный инженерно-технологический университет.

Адрес: Россия, 241037, г. Брянск, проспек Станке Димитрова, д. 3.

E-mail: catya.b59@gmail.com
