

НАНОМАТЕРИАЛИ И НАНОТЕХНОЛОГИИ В ТЕКСТИЛНОТО ПРОИЗВОДСТВО И ТЯХНОТО ВЪЗДЕЙСТВИЕ ВЪРХУ ЗДРАВЕТО НА ХОРАТА И ОКОЛНАТА СРЕДА

Василка Пенчева, Стоян Пенчев, Петър Петров

Институт по електроника "Акад. Емил Джаков" - Българска Академия на Науките

РЕЗЮМЕ

Изключително бързото навлизане на научните достижения и иновативни техники от областта на изследванията на наноматериалите в почти всички съвременни производства, включително и в текстилните производства, провокира освен оправдани интереси, така и редица въпроси относно безопасността им за човека и природата. Като всяка друга нова технология, така и нанотехнологиите се нуждаят от съпровода на мотивирано критично отношение.

Ключови думи: наноматериали, нанотехники в текстила, безопасност

NANOMATERIALS AND NANOTECHNOLOGY IN TEXTILE PRODUCTION AND THEIR INFLUENCE ON HUMAN HEALTH AND NATURAL ENVIRONMENT

Vasilka Pencheva, Stoyan Penchev, Peter Petrov

Institute of Electronics - Bulgarian Academy of Sciences

ABSTRACT

A boom of implementation of the scientific achievements and innovative techniques in the area of nanomaterial research is marked in nearly all contemporary productions including textile. Except reasoned interest, it raises a series of inquiries about their safety to human population and the surrounding medium. Like every other novel technology, nanotechnologies require the attendance of motivated critical attitude.

Keywords: nanomaterials, nanotechniques in textile, safety of clothing

ВЪВЕДЕНИЕ

В настоящата работа е представен анализ на проблемите, които възникват при използването на нанотехнологичните продукти, през всички етапи на изследването, производството и приложението им, като не се пропуска от контрол и безопасността за човешкото здраве и околната среда. Една от препоръките на Европейска агенция за безопасност и здраве, към Европейската комисия, от 2008 г., [1], при работа с наноматериали е свързана с попу-

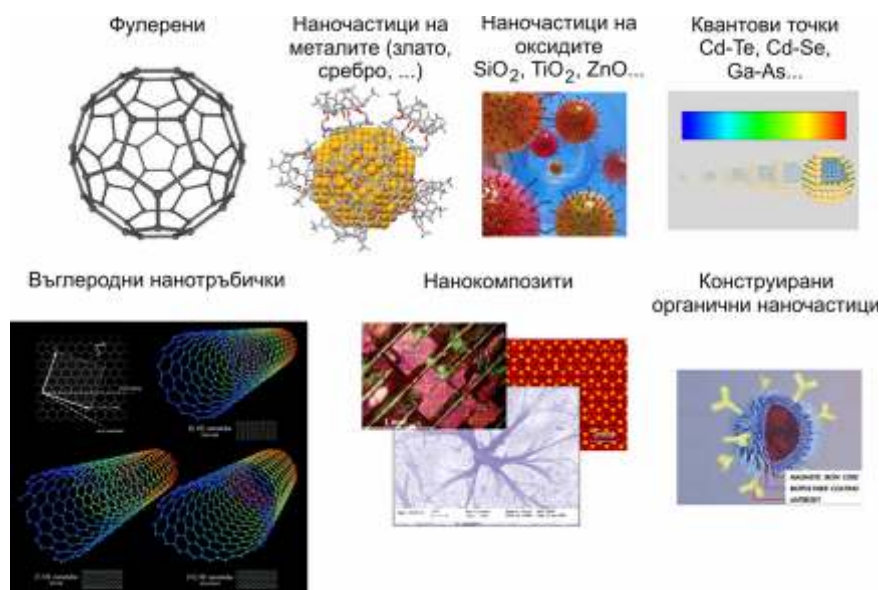
ляризирането на възникващите проблеми при стандартизацията и метрологията в областта на приложение на нанотехнологиите в различни производства и въздействието на наночастиците върху човека и околната среда. За ползата и рисковете от най-използваните наноматериали в съвременния живот, поради все по-честото им присъствие в много потребителски продукти - от многофункционални материали до текстил и неговите приложения за облекла и в потребностите на бита.

Обликът на 21-то столетие, без съмнение, ще се определя от успехите на нанотехнологиите в различните производства и обслужващите ги научни области. Научните достижения през последните десетилетия направиха реалност използването на фулерените, графена, нанометалите (сребро, злато...), наноксидите (SiO_2 , TiO_2 , ZnO ...), нанокомпозитите, квантовите точки (Cd-Te , Cd-Se , Ga-As ...), многообразието от наноконструкции от органически частици (*Фигура 1*) [2].

Нанотехнологиите и техните производни стремително превземат всички сфери на живота. Навлизането на научните достижения и иновативни техники с използване на наноматериали, увеличи неимоверно и възможностите за създаване на популярните интелигентни/ умни/ интерактивни тъкани - (Smart/ interactive textiles - SIT), [3]. Тези материи се оказаха изключително функционални, защото са създадени да чувстват и реагират пасивно или обратимо на стимулиране от разнороден характер: светлинно, механично, термично, химично, електрично, магнитно и др. Основно тяхно качество е, че притежават почти неограничени възможности за стимулирана промяната на цвета си, благодарение на нанодобавките в цикъла на производството и активирането от посочените стимуланти на техните физико-химични свойства.

Научните изследвания и приложенията в областта отварят широко вратата на един нов свят, с неподозирани досега възможности на материята, доказателство за което дава връчената Нобелова награда по физика за 2016 г. на Дейвид Таулес, Дънкан Холдейн и Джей Костерлиц за откритията им, които позволиха по-добро теоретично разбиране на загадките на материята и създадоха нови перспективи за разработване на новаторски материали с екзотични свойства, както се съобщава в комюникето на Нобеловия комитет.

Производството и потреблението на текстил, в широкия им смисъл, като влакна, тъкани, трикотаж, нетъкани материали, в световен мащаб не намалява обема си, дори нараства, пропорционално с нарастване на демографския брой на хората, дори не се влияе съществено от различните световни кризи. Променя се значително географията на водещите производители в света, (Китай, Турция, Индия) и значително по-малко се променят основните консуматори на текстил - Европа, САЩ, Япония, Русия. През последните десетилетия се наблюдава качествена промяна на асортиментите текстил (технически, медицински, за военни приложения, за спортни, модни, защитни облекла, за офиса и дома), дължащи се на растящата роля на нанотехнологиите в производството на текстил.



Фигура 1 Многообразните постижения на съвременните нанотехнологии [2].

Точното определяне на продукцията произведена с нанотехники е трудно да се дефинира, за сега тя има предимно оценъчен характер, защото отсъства ясно определение, разграничаващо продукцията получена с конвенционални от тази с нанотехнологии [4].

Производството и използването на нанотехнологичните продукти постави и наложи да се приеме достатъчно коректна дефиниция за наноматериал. На този проблем бе отделено специално внимание в

пътните карти за развитие на нанотехнологиите във водещите страни - САЩ, 2008 г. [5], Европейски съюз, 2011 г. [6], Япония, Русия, Китай.

Усилията на редица специални организации, в рамките на страните от Европейския съюз, след взаимен обмен и анализ на информацията, позволиха в рамките на Семинар в Европейската комисия от 29.11.2011 г., Брюксел, [6], ЕС първи да излезе с дефиниция за наноматериалите. Формулировката описва наноматериалите, като "естествен,

съпътстващ или произведен материал, съдържащ частици в необвързано състояние или под формата на агрегат, или агломерат, при което външният размер в едно или повече измерения на поне 50% от общия брой частици е в обхвата 1 - 100 nm".

Препоръчва се това описание да е в сила за различните сектори и да се използва за всякакви регулаторни цели. До дефиницията, като солидно определение, се е достигнало на основата на актуални прецизни научни данни и широко допитване до компетентните среди на общността. Определението е необходимо на промишлеността за яснота и съгласуване на регулаторната рамка, в тази важна икономическа област, за потребителите, които заслужават точна информация относно употребата на тези вещества.

Използването на нанотехнологичните продукти постави и налага да се реши задачата за обезпечаване на безопасност относно здравето на хората взаимодействащи с тези продукти. Необходимо е да се постигне баланс между безопасността на нанотехнологиите върху здравето на сега населяващите планетата хора и бъдещите поколения, от една страна, и необходимостта да не се спира прогреса в производството и внедряването на нови видове нанопродукти, с полезни за хората и природата свойства.

НАНОЧАСТИЦИ И НАНОТЕХНОЛОГИИ

Наночастиците не са ново изобретение. Те съществуват в природата в определени форми, различни от тези на синтезираните от антропогенна дейност. В приземния атмосферен слой, например, попадат наночастици, които са следствие

от редица естествено протичащи природни процеси, като изхвърляне на големи количества пепел при вулканична дейност, дим от пожари, пренос на пясъчни маси от пустините, кристали сол от морските и океански водни басейни и др. Живите организми на нашата планета са еволюирали в среда, с незначително количество естествени наноразмерни частици. Това е навярно причината за липса на изградени съответни механизми за защита спрямо тях. Наночастиците, поради малките си размери, са способни с удивителна лекота да преодоляват защитните механизми и предпазни бариери: на кожата, на плацентата, на клетъчните мембрани, на имунната система, на дихателната и хранителната системи (**Фигура 2**).

Прегледът на съвременното производство на наноразмерни материали и приложението им в разнообразни продукти показва, че повече от 90% от тях са нанопраховете (използването им е започнало още преди 50-те години на 20-ти век и до "нанобума" те са наричани ултрадисперсни прахове [7]), използвани в текстилната индустрия, нанокатализаторите и нанопорестите материали (филтрите). Един вид от ултрадисперсните прахове - полихлорирани бифенили в големи количества са добавяни като компонент в промишлените диелектрични течности за електропроизводство и в електротехниката. Досега, в атмосферата са изхвърлени огромни количества от тях, които са се натрупали в живите организми и ги правят изключително устойчиви на биодegradация. По последни оценки те са един от основните замърсители на средата за обитаване, наред с хлорорганичните пестициди и радионуклидите [8].



Фигура 2 Съпоставка на размерите в наносвета и конвенционалния живот

Синтезираните наночастици съществуват в многочислени варианти, притежават различни свойства, което ги прави необичайни и привлекателни, предлагат нови възможности за приложение, които отсъстват в класическата химия на по-едромащабния състав на съответните вещества. Тяхната уникалност, свързана с манипулиране на размера им, се дължи на това, че докато за частици с размери около 100 nm, все още са в сила законите на класическата физика, то за по-малките размери, без рязка граница, вече нараства ролята на законите на квантовата физика, отговорни за промените в свойствата: разтворимост, прозрачност, цвят, електропроводност, температура на топене, отражателна способност и други. Наночастиците притежават по-голяма реакционна способност, тъй като броят на повърхностните им атоми расте с намаляване на геометричния им размер. Поради известната склонност на повърхностните атоми да образуват съединения, се налага необходимостта наночастиците да бъдат покривани или съхранявани в специални защитни среди, (газови, течни), за да се ограничи свързването помежду им или с други частици и увеличат размера си. Високата концентрация на повърхностните атоми в наноклъстерите, които се съдържат предимно в ненаситените химически съединения, прави тези наноматериалите особено практични в процесите на катализа, (ускорява химичните реакции без разход на катализатор и все по-популярни в химическите методи прилагани в производствата на съвременната текстилна индустрия.

Текстилт, произведен чрез използване на нанотехнологии, се различава по принципа на създаването си: "отгоре-надолу" или "отдолу-нагоре", т.е. чрез раздробяване на субстратите (в широкия смисъл на думата), до наноразмери и формирането от наночастици на обемен продукт или самосборка от наночастици на обемен продукт. И в двата случая определението подразбира, безусловно, строго организирана от наночастици структура на нанопродукта и появата на нови или съществено подобрени свойства на материала [4]. Под такова изискване за наноматериали попадат малка част от текстилните материали. Подобно е по-ложението и в много други области на науката и техниката. Изключение прави областта на електрониката, откъдето водят началото си нанотехнологиите въобще.

Има текстил, произведен с използването на готови наночастици, предварително получени чрез методите на нанотехнологиите, т.е. "отгоре-надолу" или "отдолу-нагоре" и тези видове "модерен" текстил са преобладаващо много, като притежават нови качества, нови функционални приложения. За потребителите, в крайна сметка, има значение не толкова принципът, чрез който е получен продукта, а е важно качеството, новите функции и безопасността.

ВИДОВЕ НАНОВЛАКНА И ОБЛАСТИ НА ПРИЛОЖЕНИЕ

Влакна с наноразмерен диаметър може да се произвеждат, и по двата технологични метода: "отдолу - нагоре", чрез самосборка и "отгоре - надолу", чрез разцепление на струята на влакнообразуващия полимер в присъствието на електрично поле, известно, като електроформиране (electrospinning). Технологиите са с универсални възможности и се прилагат за влакнообразуващи полимери с естествен, изкуствен и синтетичен състав. Основното изискване е да няма деструкция на полимерите в процесите на разтваряне и топене, аналогично на изискването при производството на химически влакна по традиционните филерни методи [1, 9]. Високата стойност на производството по тази технология все още го ограничава, но се наблюдава нарастване на обема на продукцията. Приложението на тези нановлакна с различно съдържание е основно за медицински цели - изработване на медицинско защитно облекло, филтри и други видове технически текстил.

Предлагат се все по-активно и друг вид влакна, които се запълват с наночастици, с вариращ състав, размери и форми. Това са нанопродукти от втори тип, както бе посочено. Производството на тези влакна е по традиционните методи, като наночастиците се въвеждат в разтвора или в стопения полимер, от който се изтеглят влакната. В зависимост от състава на въведените наночастици влакната придобиват нови електропроводящи, фото-, био-, магнито-активни и други свойства или значително подобряват изходните си свойства, механичната здравина, например. Този вид влакна се наричат още и композитни, а свойствата им се определят от свойствата на матрицата и на нанонапълнителя. Обемът, на произведените по тази технология влакна, е също ограничен в сравнение с обема на традиционно произведените. Производството им е скъпо и е съпроводено все още от проблеми със съвместимостта на наночастиците и матрицата на полимера, възникват проблеми с разтворите и стопилките на полимерите при източване на влакната. Технологиите са в процес на настройка и оптимизация, търсят се възможности за поевтиняване на производството. Областта на приложение на композитните влакна, запълнени с наночастици, се определя от изключително привлекателните и функционалните им свойства. Те са новото поколение свръхлеки, свръхздрави конструктивни композити с приложение във всички видове транспортни средства, за защитни многофункционални облекла, за текстил предназначен за спортни и медицински продукти.

Около новото поколение биотехнологични влакна, свързани с генномодифицирани естествени влакна, се появиха противоречиви мнения, доколкото ги свързват с продуктите предлагани от фирмата "Монсанто", придобила не особено добра све-

товна известност. Фирмата разработва и отглежда генномодифициран памук, с 30-40% по-висока механична устойчивост, в сравнение с немодифициран висококачествен памук. Поради ред все още отворени за дискусия проблеми, този вид памучни влакна не получиха широко разпространение. Основното им предназначение е за изработване на текстил с повишена механична устойчивост, за връхни памучни облекла, подлагани на износване, избелване с агресивни препарати, при което се губят до 20% от здравината на изделието [1].

Създадена е генномодифицирана нишка, като тази в паяжините, превъзхождаща по здравина всички естествени и химически влакна, с еквивалент на здравината дори по-добър от този на стоманена жица със същата дебелина. До създаването им се е стигнало след изучаване структурата на генома на паяжинната нишка. Известно е, че здравината на нишката на паяжината многократно превишава тази на копринената нишка, изпредена от копринената буба, макар по химичен състав и двете са на белтъчна основа, имащи близост, но с различен набор на аминокиселините, различна геометрия на макромолекулите на белтъка, различен характер на взаимодействието на тези молекули, което определя и разликата в механичната им здравина. След това се имплантира в апарата на наследствеността на копринена буба, на дрожди и на определен вид микроорганизми, гени отговорни за производство на белтък идентичен с този на нишката на паяжината. Най-добър резултат се е получил при микроорганизмите. Техният микробиологичен генномодифициран белтък е използван за производството на белтъчни влакна от вида "паяжинна нишка". Това изключително здраво влакно намира приложение в области, където са необходими леки и много здрави материали: за бронезилетки, импланти в медицината, въпреки много високата му цена.

Обещаващ е опитът да бъдат научени копринени буби да вложат в изработваната от тях копринена нишка въглеродни нанотръбички, които предават два пъти по-голяма здравина на нишката и тя може да издържи най-малко 50% по-високо напрежение преди да се скъса, в сравнение с традиционно получена такава. Бубите са хранени с листа от черница, напръскани с 0.2 % воден разтвор с въглеродни нанотръбички [10]. При обработване, на вече усукани традиционно получени пашкули, е необходимо нановъглерода да бъде разтворен с токсични химически разтворители, които може да останат в коприната. Копринените влакна се загряват до 1050°C, за да се карбонизира коприненият протеин и след това се изследва тяхната проводимост и структура. Резултатите по-казват, че влакната на модифицираната коприна имат по-подредена кристална структура и провеждат електричество, за разлика от обикновените копринени влакна.

Сред влакната от ново поколение са и тези на основата на полимлечната киселина - полилактид-

ни влакна, получавани по сложна технология, комбинираща биотехнологична фаза последвана от традиционна химическа технология. Изходната суровина е от естествени материали, съдържащи полизахариди (царевица, картофи), от които се получава глюкоза и млечна киселина чрез сладко-кисела ферментация. Последователно се получават лактид и полилактид, от които чрез традиционна химическа технология се получават полилактидни влакна. Приложението им е в медицината за изработване на импланти.

От прегледа на различните видове ново поколение влакна, може да се обобщи, че за производството им не са необходими въглеродороди, което ги прави много перспективни за бъдещето, позволява надграждане и модернизирание на традиционните технологии за производството им. Необходимо е оптимизирано развитие на технологичните процеси, с цел да се намали цената на производството и да се увеличи конкурентната способност с естествените и химическите влакна на въглеродородна база.

ОБЛАСТИ НА ПРИЛОЖЕНИЕ НА РАЗЛИЧНИТЕ ВИДОВЕ НАНОТЕКСТИЛ

В основата на всички видове тъкани са влакната. Традиционните и нановлакната широко се използват за създаване на разнообразни композитни материали, където за матрица се използват голям брой полимери, а за напълнители се употребяват различни материали под формата на фини прахове (от микро- до нано-размерен мащаб) с естествен или химикотехнологичен произход. Присъствието на наноразмерните напълнители осигурява голяма здравина на композитните материали, поради увеличената външна повърхност на взаимодействие и възможността да се проявят междумолекулните сили на сцепление между наночастиците на напълнителя и макромолекулите на полимерната матрица. Производството на нанокомпозити в световен мащаб е едно от най-динамично развиващите се направления в производството на ново поколение тъкани. Това производство стимулира развитието на физиката и химията на полимерите, нанотехнологичните производства на напълнители, като наночастици от въглерод с различни форми (нанотръбички, въглеродни влакна, фулерени, графен и др.), различни наноразмерни метали (злато, сребро и др.), оксиди на метали (силиций, титан, алуминий, галий, цинк) и различни по състав вещества.

Свойствата на новите тъкани, получени чрез "умните" технологии, след откриване механизма на действие при ефекта "лотос", "хамелеон" и други заимствани от природата, ги направиха изключително универсални по отношение на приложението им. Те присъстват от аеро- и космическата индустрия до продуктите на облеклото, дома и офиса. Те са навсякъде около нас: водо- и маслофобни, самопочистващи се, температуроустойчиви и огнеза-

щитни, бактерицидни тъкани, защитни облекла от всевъзможни опасности, за военни, медицински, научни приложения [11, 12, 13].

Колкото и разтегливи да са статистическите показания, според тях, реалният принос на нанотехнологиите в световната икономика се оценява към 2009 г., на участие в 1015 продукта, от които като нанотекстил са определени 115 продукта. Лидерството в този световен принос към производството принадлежи на САЩ, Югоизточна Азия, Европейски съюз. За цялото това производство са използвани най-големи количества колоидно сребро - в 259 продукта, следвано от нановъглеродите - в около 82 продукта, титановия диоксид - в над 50 продукта. Производството на фулерени (C60) е достигнало около 500 тона годишно, на нановъглеродни тръбички около 100 тона годишно, на наносилиций около 100 000 тона годишно, на титанов диоксид около 5000 тона годишно, на цинкови окиси около 20 тона годишно [4]. Тази статистика е посочена дотолкова, доколкото би могла да ни даде представа за количествата наноструктурирани вещества, които се произвеждат и прилагат към настоящия период в ежедневието ни живот.

Горчивият опит на човечеството с приложението на азбеста, пестицидите, генномодифицираните продукти би трябвало да изострят сетивността на хората към все по нарастващото производство и използване на наноматериали, по отношение и на контрола над евентуални нежелани ефекти. За да навредят на човешкото здраве, наночастиците трябва да попаднат в организма ни. Един от тези "прозорци" на проникване е човешката кожа, с площ от около 2 m². Здравата кожа има своите защитни механизми, но те са отслабени при нараняването ѝ, а мненията за поведението и относно проникването на наночастиците засега са доста дискуссионни [14, 15].

Друг начин на проникване на наноразмерните вещества в организмите ни е стомашно-чревният тракт (устата, кухнята, хранопроводът, чревният апарат), които имат площ около 2000 m², отново, за съжаление липсват систематични, целенасочени изследвания относно поведението и реакциите на попадналите в този тракт, а от там и в кръвния поток наночастици [14]. Ожесточени са противоречията между учените, когато става въпрос за пренасяне на изводи от експерименти, направени с опитни животни и пренасянето им към хора.

Обонятелният епител на носната кухина, макар и с площ от 5 cm², не е за пренебрегване, от проникване на наночастиците, поради близостта до тъканите на главния мозък. В тях, поради наличието на хемоенцефалитната бариера - една сложна многостепенна система за защита, която ограничава достъпа на химически вещества до невронните и глиалните клетки вътре в мозъка, която спира по-едромасабните частици, за сега не е изследвано задълбочено, какво е поведението и при наномасабни частици.

Белите дробове, активната площ на които достига около 140 m² (приблизително с размер на корт за тенис), е вероятно най-широко отвореният прозорец за проникване на наночастиците в живите дишащи организми. За механизмите на взаимодействие на частиците с този вид човешка тъкан, видовете заболяемост, от продължително въздействие, от вида на попадналото вещество или размерите му, съществува не малко количество изследвания над пушачи и работещи в запрашена/замърсена среда, които биха хвърлили светлина и върху проблемите, в случая с наноразмерни субстанции. Изследвания извършени в Германия, признати и от Световната здравна организация [14], насочват към изявена връзка между честотата на инфарктите на сърцето и дишането на въздух с висока концентрация на наночастици, с пре-пратка към силно замърсената градска среда.

Проникването на наномасабни субстанции в биосферата не би могло да се прогнозира, до какви промени или проблеми може да доведе - липсва натрупана информация. Опитът на човечеството, с опазване на средата на обитаване на планетата ни, показва почти непреодолими трудности, неразбиране, нежелание да се разходват средства за обезопасяване, неутрализиране на отходните газове, прахови, течни и твърди технологични отпадъци от разнообразните антропогенни дейности. Налице са нарушения в балансирания състав на земната атмосфера, водещ до набор от неблагоприятни климатични промени.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Завидната по бързина скорост на създаване и внедряване на наноматериалите в световен аспект, което наблюдаваме през последните години, контрастира с изоставащите и дори липсващи изследвания и въвеждането на нови документи за контрол, (хармонизацията им с досега действащите), касаещи превенцията на здравето на производители и потребители на иновативните продукти и отклика в околната среда.

Не правят изключение и проблемите от този характер и в областта на производството на текстилни изделия. В научни публикации и медии не липсват предупреждения от страна на учени и неправителствени организации, в които се посочва, че икономическите изгоди от използване на наноматериали и нанотехнологии в текстилната индустрия са толкова големи, че негативните проблеми, които могат да възникнат поради недостатъчно осъзната и пренебрегната необходимост да се проучи задълбочено и осигури безопасност за всички засегнати, може да струва твърде скъпо на цялото общество.

ЛИТЕРАТУРА

1. European Agency for Safety and Health at Work, European risk observatory report - Expert forecast on emerging chemical risks related to occupational

- safety and health, Luxembourg&Office for Official Publications of the European Communities 2009.
2. <http://www.nanonewsnet.ru/kvanty-nanografen.kansnelson.html>
3. Gonzalez Jose A., "Advanced in Technology: Smart & Engineered Textiles", Proc./ Department of Human Ecology, Protective Clothing Research Group/, University of Alberta-Edmonton, pp.43.
4. Кричевский Г. Е. Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. Издание первое. - М.: 2011. - 528 с.
5. <http://www.foresight.org/>
6. European Commission's DG Employment, Social Affairs and Inclusion, Report "Working with Nanomaterials", a seminar on policy, practice and the role of public authorities in dealing with uncertain risks, Brussels, 29 November 2011.
<http://www.traveiller-mieux.gouv.fr/ING/pdf/>
7. Г. Високов, П. Пиргов, "Ультрадисперсии прахове", София, 1998, 397 стр.
8. DECHEMA (Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie) & VCI (Verband der Chemischen Industrie), <http://www.dw-world.de/...3307,00.htm>
9. Кричевский Г.Е., Все или почти все отеки, Т.1-2, М., "Известия", 2013, 240 с.
10. Nano Lett., 2016: (DOI:10.1021/acs.nanolett.6bo3597)
11. Chad A. Mirkin, Mihail C. Roco, Mark C. Hersam. Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020: Retrospective and Outlook. Spring 2014.
12. Military Textiles. Edited by Eugene Wilusz. Woodhead Publ. Ltd., Oxford, 2009, 484 p.
13. Textile for protection. Edit by R.A.Scott, Woodhead Publ. Ltd., Oxford, 2009, 754 p
14. <http://www.safenano.org/>
15. http://www.nanonewsnet.ru/2008/When_nanoparticles_seep_right_throught_skin/