

Docta Roma, Tomasz K. Sosnowski

WPŁYW NANOCZĄSTEK GLINOKRZEMIANÓW STOSOWANYCH W PRODUKCJI NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH NA AKTYWNOŚĆ POWIERZCHNIOWĄ SURFAKTANTU PŁUCNEGO



Dorota Kondej, Tomasz R. Sosnowski

**WPŁYW NANOCZĄSTEK GLINOKRZEMIANÓW
STOSOWANYCH W PRODUKCJI
NANOKOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH
NA AKTYWNOŚĆ POWIERZCHNIOWĄ
SURFAKTANTU PŁUCNEGO**

CIOP  PIB

Warszawa, 2013

Opracowano i wydano w ramach II etapu programu wieloletniego „Poprawa bezpieczeństwa i warunków pracy” (2011-2013) finansowanego w zakresie badań naukowych i prac rozwojowych ze środków Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego/Narodowego Centrum Badań i Rozwoju oraz zadań służb państwowych przez Ministerstwo Pracy i Polityki Społecznej.

Koordinator programu: Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

Autorzy

mgr inż. Dorota Kondej – Centralny Instytut Ochrony Pracy – Państwowy Instytut Badawczy

prof. nadzw. dr hab. inż. Tomasz R. Sosnowski – Wydział Inżynierii Chemicznej i Procesowej, Politechnika Warszawska

Projekt okładki

Jolanta Maj

© Copyright by Centralny Instytut Ochrony Pracy –
Państwowy Instytut Badawczy, Warszawa 2013

ISBN 978-83-7373-135-6

CIOP  PIB

Spis treści

1. Wprowadzenie	5
2. Budowa układu oddechowego człowieka.....	6
3. Mechanizmy oczyszczania układu oddechowego	7
4. Struktura i rola surfaktantu płucnego.....	8
4.1. Charakterystyka surfaktantu płucnego	8
4.2. Skład surfaktantu płucnego	9
4.3. Funkcje surfaktantu płucnego	10
5. Metody badania aktywności powierzchniowej surfaktantu płucnego.....	11
5.1. Metoda pulsującego pęcherzyka	12
5.2. Metoda wagi Langmuira-Wilhelmy'ego	15
6. Nanonapełniacze stosowane w produkcji nanokompozytów polimerowych.....	17
6.1. Glinokrzemiany warstwowe.....	18
6.2. Metody wytwarzania nanokompozytów polimerowych.....	22
7. Wpływ nanocząstek glinokrzemianów na aktywność surfaktantu płucnego.....	24
7.1. Nanocząstki glinokrzemianów stosowane w badaniach	24
7.2. Ocena wpływu nanocząstek glinokrzemianów na aktywność powierzchniową modelowego surfaktantu płucnego	25
7.3. Ocena wpływu nanocząstek glinokrzemianów na właściwości powierzchniowe głównego składnika surfaktantu płucnego	29
8. Profilaktyka techniczna i organizacyjna	33
9. Podsumowanie	35
10. Piśmiennictwo	36

1. Wprowadzenie

Pracownicy w środowisku pracy są narażeni na wdychanie wielu szkodliwych substancji. Rozwój nanotechnologii i związane z tym coraz szersze stosowanie nanomateriałów wiąże się z powstaniem nowych zagrożeń. Według opinii ekspertów Europejskiej Agencji Bezpieczeństwa i Zdrowia w Pracy [6, 7] to właśnie nanocząstki (i inne nanoobjekty), uwalniane w niezamierzony sposób podczas wytwarzania i przetwarzania produktów, będą w najbliższej przyszłości jednym z głównych zagrożeń dla zdrowia pracowników.

Nanomateriały są podstawą produkcji wielu wyrobów, w tym nanokompozytów polimerowych. Szacuje się, że do 2020 r. popyt na nie w USA, na najbardziej dynamicznie rozwijającym się pod tym względem rynku, osiągnie ponad 35 mld USD [26]. Nanokompozyty są uważane za materiały XXI w. i przewiduje się, że w najbliższych latach zakres ich stosowania będzie się dynamicznie rozszerzał.

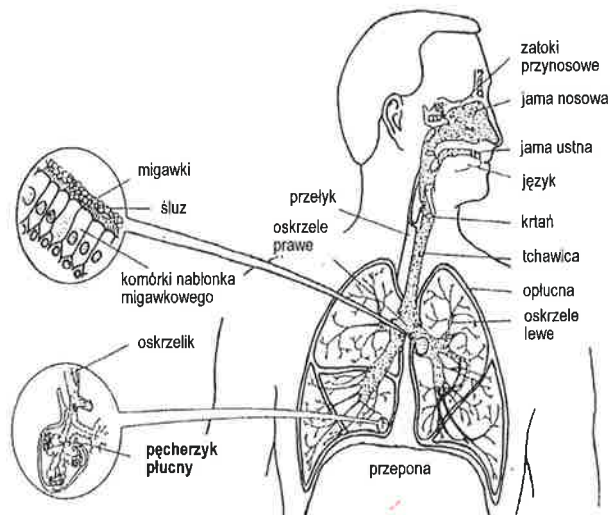
Bardzo dobre właściwości wytrzymałościowe i fizykochemiczne nanokompozytów polimerowych uzyskuje się przez dodanie do konwencjonalnych polimerów nanonapełniaczy, m.in. nanocząstek glinokrzemianów [11, 21]. Wprowadzenie nanonapełniaczy do polimeru powoduje wyraźne zwiększenie modułu elastyczności, zwiększa stabilność termiczną, poprawia właściwości barierowe, odporność na rozpuszczalniki organiczne, zwiększa współczynnik tłumienia ognia, polepsza właściwości optyczne oraz zmniejsza współczynnik rozszerzalności liniowej.

Stosowanie nanomateriałów w gospodarce przynosi niewątpliwe korzyści, ale wiedza na temat ich wpływu na zdrowie pracowników jest niepełna. Niniejsza broszura ma na celu przybliżenie zagadnienia wpływu nanocząstek występujących w środowisku pracy, mogących przedostać się do płuc wraz z wdychanym powietrzem, na funkcjonowanie układu oddechowego człowieka, ze szczególnym uwzględnieniem wpływu nanocząstek glinokrzemianów stosowanych w produkcji nanokompozytów polimerowych na aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego.

Opracowanie jest przeznaczone dla pracodawców i pracowników zatrudnionych w warunkach narażenia na nanocząstki, dla osób odpowiedzialnych za bezpieczeństwo i higienę pracy w przedsiębiorstwach oraz dla laboratoriów wykonujących badania środowiska pracy.

2. Budowa układu oddechowego człowieka

Głównym zadaniem układu oddechowego jest dostarczenie tlenu zawartego we wdychanym powietrzu do krwi i wydalenie dwutlenku węgla. Na rysunku 1 przedstawiono schematycznie budowę układu oddechowego człowieka.



Rys. 1. Budowa układu oddechowego [32]

W układzie oddechowym człowieka wyróżnia się:

- ▶ **górne drogi oddechowe**, na które składają się jama nosowa, jama ustna i gardło
- ▶ **dolne drogi oddechowe**, tworzone przez krtań, tchawicę i oskrzela
- ▶ **część oddechową** tworzoną przez płuca, w których skład wchodzi m.in. oskrzeliki i pęcherzyki płucne.

Powietrze, podczas wdechu, dostaje się do organizmu człowieka przez nos i/lub usta, a następnie jest rozprowadzane przez kolejno rozwidlające się przewody drzewa oskrzelowego do części oddechowej. Właściwa wymiana gazowa zachodzi w pęcherzykach płucnych, których łączną liczbę szacuje się na ok. 800 mln, a ich powierzchnię na ok. 100 m². Wdychane powietrze

zawiera cząstki aerozolowe, które mogą ulegać depozycji w poszczególnych rejonach układu oddechowego. Wdychany i kumulowany materiał, przedostający się do płuc, stanowi potencjalne zagrożenie dla zdrowia i życia człowieka. Układ oddechowy jest wyposażony w mechanizmy obronne, dzięki którym dochodzi do usunięcia części zatrzymanych cząstek i ograniczenia niekorzystnego działania wdychanych zanieczyszczeń.

3. Mechanizmy oczyszczania układu oddechowego

Obrona układu oddechowego przed oddziaływaniem wdychanych zanieczyszczeń pyłowych jest zróżnicowana anatomicznie i czynnościowo w zależności od miejsca w układzie oddechowym.

Penetracja cząstek aerozolowych do drzewa oskrzelowego jest ograniczona na skutek specyficznej geometrii górnych dróg oddechowych, w których podczas napływu powietrza są w dużej mierze eliminowane cząstki większe niż 5 μm oraz większość nanocząstek (tj. cząstek mniejszych niż 100 nm). Miejsca szczególnie intensywnej depozycji cząstek to jama nosowa, tylna ściana gardła oraz krtań. Cząstki wydzielone w górnych drogach oddechowych są odkrztuszane wraz ze śliną lub połknięte. Kichanie oraz usuwanie wydzieliny nosowej to również naturalne, mechaniczne drogi pozbywania się depozytów aerozolowych z organizmu.

Cząstki deponowane w obrębie drzewa oskrzelowego podlegają transportowi śluzowo-rzęskowemu. Nabłonek w tym obszarze jest urzęsiony. Oskrzela są powleczone warstwą śluzu składającego się z ciekłej warstwy zolu o małej lepkości (w pobliżu ściany przewodu oddechowego) i znacznie gęstszej warstwy żelu (od strony powietrza), w którym zatrzymują się zdeponowane cząstki. Rzęski nabłonka poruszają się rytmicznie w warstwie zolu i w ten sposób napędzają ruch warstwy śluzu. Przepływ śluzu odbywa się w kierunku wyższych partii układu oddechowego, dzięki czemu następuje transport cząstek osadzonych w drzewie oskrzelowym do tchawicy i górnych dróg oddechowych. Oczyszczanie śluzowo-rzęskowe jest procesem stosunkowo szybkim. Szacuje się, że czas przebywania (retencja) cząstek w oskrzelach wynosi 20-40 godzin [30].

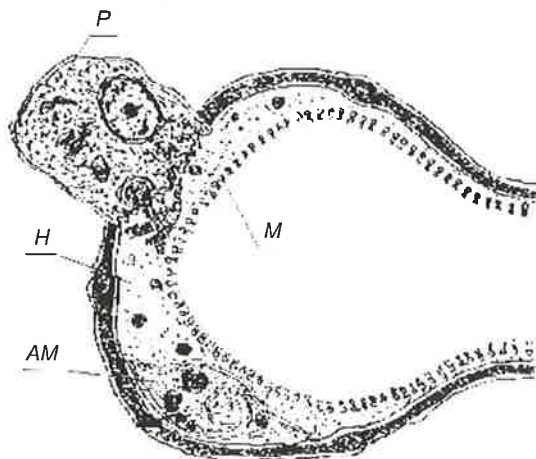
W obszarze oddechowym nie występuje nabłonek urzęsiony, a więc w oskrzelikach i pęcherzykach płucnych nie ma warunków do transportu śluzowo-rzęskowego. Przez długi czas uważano, że jedynym mechanizmem neutralizacji cząstek osadzonych w płucach jest fagocytoza, która polega na wychwytywaniu i pochłanianiu zdeponowanego materiału przez komórki żerne – makrofagi. Makrofagi płucne mają zdolność identyfikacji obcych cząstek obecnych w świetle pęcherzyków i migracji do nich na drodze chemotaksji. Cząstki są pochłaniane i przemieszczane wraz z makrofagami do węzłów limfatycznych. Obecnie ważną rolę w usuwaniu cząstek z obszaru oddechowego przypisuje się surfaktantowi płucnemu.

4. Struktura i rola surfaktantu płucnego

4.1. Charakterystyka surfaktantu płucnego

Surfaktant płucny stanowi pierwszą barierę, która oddziela wdychane powietrze zawarte w pęcherzykach płucnych od tkanki przegrody międzypęcherzykowej, zawierającej kapilary krwionośne. Zgodnie z teorią Clementsa [3] nabłonek pęcherzyka płucnego jest pokryty cienką warstwą cieczy zwanej hipofazą (H), o grubości ok. 0,1 μm (rys. 2).

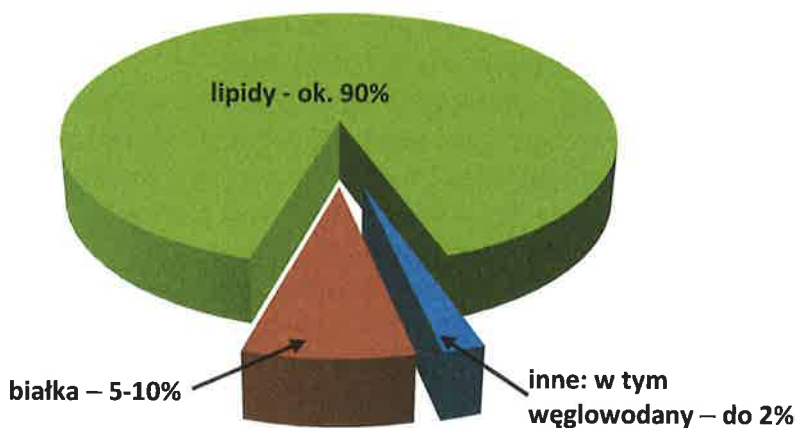
Na powierzchni hipofazy (H) występują substancje powierzchniowo czynne, które tworzą warstwę o grubości jednej cząsteczki, czyli monowarstwę (M). Zespół związków powierzchniowo czynnych zaadsorbowanych na powierzchni hipofazy jest zwany surfaktantem płucnym. Na rysunku 2 uwidoczniło również pneumocyt II typu (P) oraz makrofag płucny (AM). Pneumocyty II typu są wyspecjalizowanymi komórkami, które produkują, magazynują oraz wydzielają większość składników surfaktantu płucnego. Makrofagi płucne (komórki żerne) uczestniczą w usuwaniu zbędnych cząsteczek związków tworzących surfaktant płucny, a także biorą udział w fagocytozie mikroorganizmów i zanieczyszczeń występujących we wdychanym powietrzu. Surfaktant płucny zaadsorbowany na powierzchni międzyfazowej ciecz/gaz wyściółki pęcherzykowej wpływa na wartość napięcia powierzchniowego panującego w pęcherzykach płucnych w czasie cyklu oddechowego [1, 5, 28, 35].



Rys. 2. Struktura układu surfaktantu płucnego wg koncepcji Clementsa: *H* – warstwa cieczy (hipofaza), *AM* – makrofag płucny, *M* – zaadsorbowana monowarstwa surfaktantu, *P* – pneumocyt II typu [31]

4.2. Skład surfaktantu płucnego

Surfaktant płucny jest mieszaniną lipidów (ok. 90% wag.) i białek (ok. 10% wag.) – rysunek 3.



Rys. 3. Skład surfaktantu płucnego

Największą grupę lipidów (80-90% wag.) stanowią fosfolipidy (PL), wśród których dominujący udział wagowy (ok. 80%) mają fosfatydylocholiny (PC). Głównym związkiem w tej grupie jest L- α -dipalmitylofosfatydylocholina (DPPC), która w połączeniu z białkami surfaktantu płucnego odgrywa zasadniczą rolę w obniżaniu napięcia powierzchniowego pęcherzyków płucnych podczas wydechu. Wśród fosfolipidów wyróżnia się ponadto: fosfatydyloglicerole (PG), stanowiące ok. 10% masy fosfolipidów, fosfatydyloetanolaminy (PE) – ok. 5%, fosfatydyloseryny (PS) – do 3% i fosfatydyloinozyty (PI) – 2%. Pozostałą grupę tworzą lipidy obojętne, które mogą stanowić do 20% masy surfaktantu [31].

Białka to ok. 10% składu surfaktantu. Wśród nich wyróżnia się białka niespecyficzne (głównie albuminy, immunoglobuliny, fibrynogen) i białka specyficzne, zwane apoproteinami. Występują cztery grupy białek specyficznych: SP-A, SP-B, SP-C i SPD. Największą grupę stanowią apoproteiny SP-A (ok. 90% całkowitej masy białek surfaktantu), następnie apoproteiny SP-D (ok. 2-5%) oraz apoproteiny SP-B i SP-C (łącznie ok. 5% masy białek surfaktantu, co daje ok. 1-2% całkowitej masy surfaktantu) [10, 29, 33].

4.3. Funkcje surfaktantu płucnego

Surfaktantowi płucnemu przypisuje się istotne funkcje fizjologiczne i obronne, ważne dla prawidłowego funkcjonowania układu oddechowego człowieka. Ulega on adsorpcji na powierzchni międzyfazowej ciecz-gaz ciekłej wyściółki pęcherzyków płucnych i odgrywa w ten sposób rolę regulatora wartości napięcia powierzchniowego.

Najważniejszymi **funkcjami fizjologicznymi** surfaktantu płucnego są:

- ▶ obniżenie napięcia powierzchniowego w pęcherzykach płucnych, co zapobiega ich zapadaniu się w końcowej fazie wydechu
- ▶ zwiększenie stabilności pęcherzyków płucnych
- ▶ zapobieganie obrzękowi płuc.

Surfaktant pełni również **funkcje obronne**, do których należy zaliczyć:

- ▶ samooczyszczanie pęcherzyków płucnych z zanieczyszczeń aerozolowych dzięki przepływowi cieczy pokrywającej nabłonek pęcherzyków z zaadsorbowanymi na jej powierzchni cząsteczkami surfaktantu
- ▶ działanie bakteriobójcze, polegające na bezpośrednim oddziaływaniu poprzez apoproteiny SP-A na makrofagi zbliżające się do światła pęcherzyka płucnego.

O roli surfaktantu świadczą stany chorobowe układu oddechowego, np. zespół błon szklistych u wcześniaków spowodowany niedoborem lub brakiem aktywności powierzchniowej surfaktantu w następstwie niedojrzałości wytwarzających go pneumocytów II typu, czy obrzęk płuc wywołany przesiąkaniem płynów ustrojowych do przestrzeni powietrznej pęcherzyków płucnych w wyniku wysokiego napięcia powierzchniowego spowodowanego osłabieniem aktywności surfaktantu płucnego.

Wymienione funkcje surfaktantu płucnego mogą ulec zaburzeniu pod wpływem zanieczyszczeń wdychanych przez pracowników na stanowiskach pracy. W przypadku dużej liczby cząstek deponujących się na powierzchni pęcherzyka płucnego może nastąpić znaczący spadek stężenia surfaktantu, prowadzący do upośledzenia jego fizjologicznych funkcji. W drastycznych przypadkach będzie to dotyczyło wszystkich funkcji surfaktantu. W łagodniejszych stanach może nastąpić częściowe upośledzenie mechanizmów związanych z przemieszczaniem cieczy poza obszar pęcherzyka, a więc z funkcjami obronnymi organizmu. Spadek stężenia surfaktantu spowoduje spowolnienie samooczyszczania płuc, prowadząc do efektu ich przeciążenia depozytami, a w konsekwencji – do pylic i zwłóknień [31].

5. Metody badania aktywności powierzchniowej surfaktantu płucnego

Aktywnością surfaktantu płucnego określa się jego zdolność obniżania napięcia powierzchniowego w warunkach dynamicznych wywołanych oddychaniem, czyli cykliczną zmianą wielkości powierzchni międzyfazowej ciecz-powietrze w pęcherzykach płucnych.

Dalej przedstawiono wybrane metody badania aktywności surfaktantu płucnego, które mogą być stosowane w badaniach wpływu nanozłatek występujących w środowisku pracy na jego właściwości. Są to metody dynamiczne oparte na pomiarze napięcia powierzchniowego podczas zmian wielkości powierzchni międzyfazowej, takie jak:

- ▶ metoda pulsującego pęcherzyka
- ▶ metoda wagi Langmuira-Wilhelmy'ego.

5.1. Metoda pulsującego pęcherzyka

Jedną z podstawowych metod pomiaru dynamicznego napięcia powierzchniowego jest metoda pulsującego pęcherzyka. Polega ona na wytworzeniu drobnego pęcherzyka powietrza na końcu kapilary, która jest zanurzona w badanym surfaktancie. Tłoczek pulsatora powoduje pulsowanie hydrauliczne cieczy. Zmiany ciśnienia zachodzące w trakcie wymuszonych pulsacji pęcherzyka są rejestrowane przez układ zawierający przetwornik ciśnienia. Pomiar podciśnienia w cieczy otaczającej pęcherzyk podwieszony do ujścia kapilary otwartej do atmosfery umożliwi określenie, zgodnie z równaniem Younga-Laplace'a, chwilowego napięcia powierzchniowego, σ :

$$\sigma = \frac{r\Delta P}{2} \quad (1)$$

gdzie:

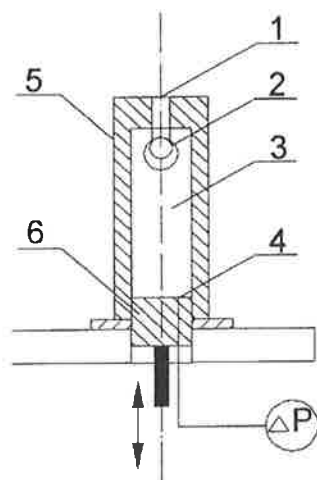
r – promień pęcherzyka

ΔP – różnica między ciśnieniem atmosferycznym i ciśnieniem wewnątrz pęcherzyka.

Na rysunku 4 przedstawiono schemat ideowy tensjometru z pulsującym pęcherzykiem (ang. *pulsating bubble surfactometer* – PBS).

Zasada działania przyrządu oraz jego budowa zapewniają podobieństwo procesów przebiegających w tensjometrze oraz pęcherzyku płucnym podczas cyklu oddechowego. Komora pomiarowa tensjometru jest wypełniona substancją powierzchniowo czynną o właściwościach zbliżonych do właściwości naturalnego surfaktantu płucnego. Jako substancje reprezentujące naturalny surfaktant płucny stosuje się m.in. preparaty farmaceutyczne, które podawane są w stanach niedoboru endogennego surfaktantu płucnego, np. w zapobieganiu zaburzeniom i leczeniu zespołu zaburzeń oddychania u wcześniaków. Wewnątrz komory znajduje się cienka kapilara, na której końcu zostaje wytworzony pęcherzyk powietrza. Całość jest umieszczona w komorze termostatującej w temperaturze zbliżonej do temperatury ciała człowieka (ok. 37 °C). Kapilara w pewnym sensie imituje oskrzelik oddechowy, natomiast pęcherzyk powietrzny – pęcherzyk płucny. Oscylacje wielkości pęcherzyka przebiegają w zakresie od 0,55 mm (mak-

symalny promień) do 0,4 mm (minimalny promień), co odpowiada stopniowi kompresji w pęcherzyku płucnym. Ponadto zakres zmienności tempa pulsacji pęcherzyka powietrznego w PBS (od 1 do 100 cykli/min) umożliwia przeprowadzanie badań z pulsacją zbliżoną do częstości oddechowej człowieka. Zarówno w pęcherzyku płucnym podczas cyklu oddechowego (wydech-wdech), jak i w pęcherzyku powietrznym w PBS podczas cyklu kompresja-ekspansja, obserwuje się podobne zjawisko, tj. cykliczną zmianę stężenia powierzchniowego substancji tworzącej monowarstwę. Gdy powierzchnia pęcherzyka płucnego podczas wdechu zwiększa się, stężenie powierzchniowe surfaktantu płucnego maleje. Natomiast podczas wydechu, wraz ze zmniejszaniem się pola powierzchni pęcherzyka, rośnie wartość stężenia powierzchniowego surfaktantu. W wyniku pomiarów uzyskuje się zależność napięcia powierzchniowego od wielkości powierzchni międzyfazowej (tj. powierzchni pęcherzyka) w cyklu ekspansja-kompresja (odpowiednio wdech-wydech).

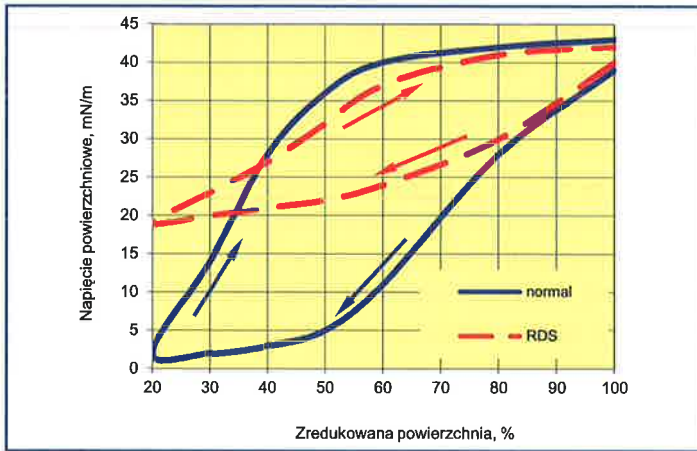


Rys. 4. Schemat i zasada działania tensjometru z pulsującym pęcherzykiem: 1 – kapiłara otwarta do atmosfery, 2 – pęcherzyk powietrza, 3 – badany surfaktant, 4 – przetwornik ciśnienia, 5 – naczynko pomiarowe, 6 – tłoczek pulsatora

Istotnymi cechami przypisywanymi prawidłowo funkcjonującemu układowi oddechowemu są:

- ▶ osiągnięcie niskiej, dochodzącej niemal do zera, wartości napięcia powierzchniowego na szczycie wydechu
- ▶ wyraźne zjawisko histerezy napięcia powierzchniowego w trakcie cyklu wdech-wydech.

Odwierciedleniem zmian aktywności powierzchniowej surfaktantu płucnego, i w efekcie zaburzenia jego funkcji, jest zmiana wartości minimalnego napięcia powierzchniowego oraz kształtu pętli histerezy w cyklu kompresja-ekspansja (tzn. cyklu wydech-wdech) – rysunek 5.



Rys. 5. Porównanie pętli histerezy napięcia powierzchniowego wyznaczonych dla preparatów surfaktantu płucnego pobranych od pacjenta zdrowego (normal) oraz chorego (RDS)

Do liczbowego opisu pętli histerezy i oceny aktywności powierzchniowej surfaktantu płucnego stosuje się następujące kryteria ilościowe:

- ▶ minimalną wartość napięcia powierzchniowego w cyklu kompresja-ekspansja powierzchni (σ_{\min}):

$$\sigma_{\min} = \min \{ \sigma(A) \} \quad (2)$$

- ▶ znormalizowane pole histerezy w cyklu (HA_n) – wskaźnik zaproponowany przez Nottera i wsp. [23], opisujący wartość pola histerezy wyznaczoną dla cyklu kompresji i ekspansji odniesioną do jednostkowej zmiany powierzchni:

$$HA_n = \frac{[\int_A \sigma dA]_{\text{ekspansja}} - [\int_A \sigma dA]_{\text{kompresja}}}{A_{\max} - A_{\min}} \quad (3)$$

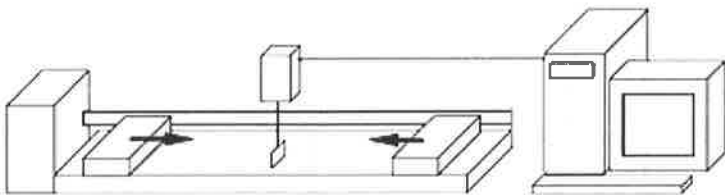
- ▶ indeks stabilności (SI) – wskaźnik wprowadzony przez Clementsa i wsp. [4], opisujący różnicę między maksymalną i minimalną wartością napięcia powierzchniowego w cyklu odniesioną do średniej arytmetycznej tych wartości. Określa on zdolność do obniżania napięcia powierzchniowego w warunkach oscylacji powierzchni:

$$SI = \frac{\sigma_{\max} - \sigma_{\min}}{1/2(\sigma_{\max} + \sigma_{\min})} \quad (4)$$

Doniesienia wskazują, że w przypadku pacjentów zdrowych z punktu widzenia chorób płucnych uzyskiwane wartości minimalnego napięcia powierzchniowego są znacznie niższe od analogicznych wartości otrzymywanych dla surfaktantów pochodzących od pacjentów z uszkodzeniami płuc [22, 25]. Natomiast wartości znormalizowanego pola histerezy oraz indeksu stabilności są mniejsze dla próbek surfaktantu pobranych od pacjentów chorych (np. na ostre uszkodzenie płuc – ang. *acute lung injury*, ALI) z przyczyn pierwotnie płucnych, większe zaś dla próbek pochodzących od pacjentów z grupy odniesienia. W przypadku próbek pobranych u pacjentów chorych na ALI z przyczyn pozapłucnych parametry te przyjmują wartości pośrednie.

5.2. Metoda wagi Langmuira-Wilhelmy'ego

Metoda wagi Langmuira-Wilhelmy'ego umożliwia przeprowadzenie badań wpływu nanocząstek stosowanych w środowisku pracy na właściwości powierzchniowe monowarstwy głównego składnika surfaktantu płucnego (DPPC). Na rysunku 6 przedstawiono schemat wagi Langmuira-Wilhelmy'ego.



Rys. 6. Schemat i zasada działania wagi Langmuira-Wilhelmy'ego

Waga Langmuira-Wilhelmy'ego składa się z płytkiego prostopadłościennego naczynia, zwanego korytkiem Langmuira, wypełnionego cieczą. Po powierzchni cieczy przesuwane są z zadaną prędkością dwie barierki, powodując kompresję powierzchni zawartej między nimi. W równej odległości pomiędzy barierkami jest umieszczona płytki zwana płytką Wilhelmy'ego, zanurzona w cieczy do ok. 1/3 swojej wysokości i podwieszona na haczyku połączonym z elektronicznym czujnikiem

siły. Za pomocą tej płytki wykonuje się pomiar chwilowego ciśnienia powierzchniowego. Ciśnienie powierzchniowe π definiuje się jako:

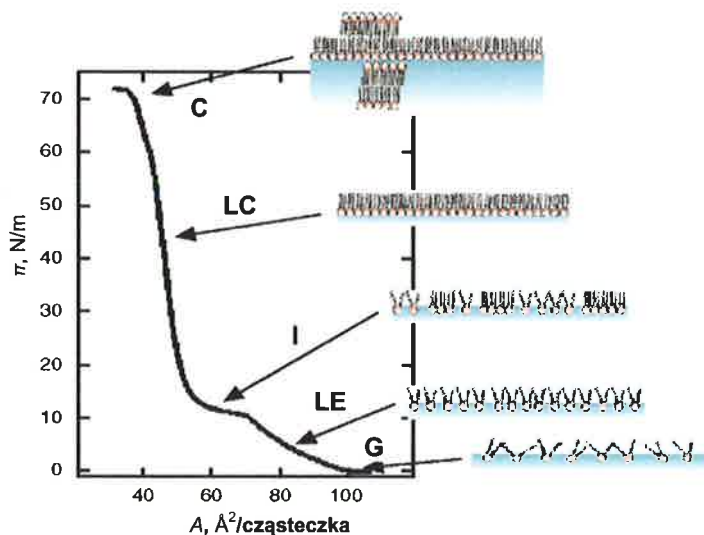
$$\pi = \sigma_c - \sigma \quad (5)$$

gdzie:

σ_c – wartość napięcia powierzchniowego cieczy (hipofazy) w temperaturze pomiaru

σ – chwilowa wartość napięcia powierzchniowego w badanym układzie.

Badania z wykorzystaniem wagi Langmuira-Wilhelmy'ego polegają na wytworzeniu monowarstwy DPPC na powierzchni fazy ciekłej przez naniesienie roztworu chloroformowego DPPC i odparowanie rozpuszczalnika. Powstałą w ten sposób monowarstwę o grubości jednej cząsteczki DPPC poddaje się następnie kompresji w stałej temperaturze z zadaną szybkością w celu wyznaczenia chwilowych wartości ciśnienia powierzchniowego w zależności od pola powierzchni przypadającego na jedną cząsteczkę DPPC. Graficznym obrazem tej zależności jest izoterma kompresji π -A (rys. 7). Analiza przebiegu izotermy kompresji umożliwia zlokalizowanie stanów organizacji cząsteczek DPPC w monowarstwie oraz wyznaczenie jej ściśliwości.



Rys. 7. Izoterma kompresji monowarstwy DPPC w temperaturze 24 °C oraz stany organizacji cząsteczek: G – stan gazowy, LE – stan cieczy rozprężonej, I – stan pośredni, LC – stan cieczy skondensowanej, C – załamanie monowarstwy [34]

Pojęciem ściśliwości określa się zdolność warstwy powierzchniowej do zmiany wielkości pod wpływem dwuwymiarowego ściskania. Ściśliwość powierzchni można wyznaczyć za pomocą równania:

$$\kappa = - \left(\frac{1}{A} \right) \left(\frac{dA}{d\pi} \right)_T \quad (6)$$

gdzie:

κ – ściśliwość powierzchni ciec-zgaz zawierającej cząsteczki surfaktantu

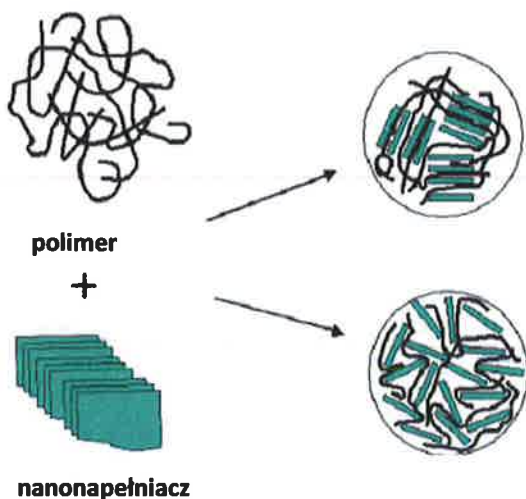
π – ciśnienie powierzchniowe

A – pole powierzchni międzyfazowej przypadającej na jedną cząsteczkę surfaktantu.

Więcej informacji dotyczących prowadzenia badań z zastosowaniem metody pulsującego pęcherzyka oraz metody wagi Langmuira-Wilhelmy'ego przedstawiono w publikacjach zamieszczonych w kwartalniku *Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy* [15, 16].

6. Nanonapełniacze stosowane w produkcji nanokompozytów polimerowych

Nanokompozyty polimerowe to grupa nowoczesnych tworzyw sztucznych. Są to zazwyczaj konwencjonalne polimery (termoplastyczne, jak i termoutwardzalne) zawierające napełniacze o wymiarach nanometrowych, dodawane w celu znaczącego polepszenia wielu cech fizykochemicznych wymaganych w nowych obszarach zastosowań. Jednym z powodów poprawy właściwości nanokompozytów polimerowych jest interakcja polimeru i nanonapełniacza, którego niewielki dodatek tworzy dużo większą powierzchnię polimer-napełniacz niż napełniacze konwencjonalne (rys. 8).



Rys. 8. Interakcja polimeru i nanonapełniacza warstwowego

Nanonapełniacz musi mieć przynajmniej jeden wymiar w skali nano (z reguły od 1 do kilkuset nanometrów). Wyróżnia się trzy rodzaje nanonapełniaczy, w których:

- ▶ wszystkie trzy wymiary cząstek wynoszą kilka nanometrów, np. cząstki ditlenku krzemu
- ▶ tylko dwa wymiary cząstek wynoszą kilka nanometrów, np. nanorurki węglowe
- ▶ tylko jeden z wymiarów cząstek nie przekracza kilku nanometrów, np. glinokrzemiany warstwowe.

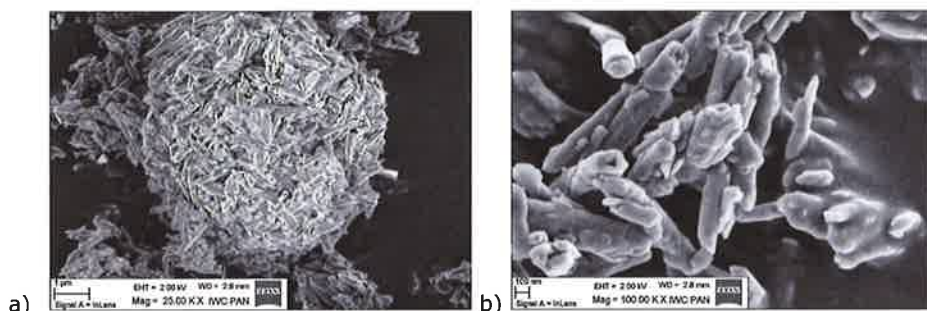
6.1. Glinokrzemiany warstwowe

Szczególnie istotną rolę odgrywają glinokrzemiany warstwowe, ponieważ ze względu na dostępność i stosunkowo niską cenę mają największą szansę na zastosowanie przemysłowe [11]. Glinokrzemiany warstwowe należą do minerałów ilastych, czyli gliniek szeroko rozpowszechnionych w przyrodzie. Powstały w wyniku przemian hydrotermicznych pyłów lub skał wulkanicznych. Do ich powstania prowadziły liczne procesy geologiczne, trwające miliony lat, które prawdopodobnie rozpoczęły się w środowisku wody morskiej. Glinki są składnikiem glin, łąw, gleb oraz zwietrzelin, czyli produktów wietrzenia skał, i mają strukturę krystaliczną.

Do najważniejszych cech minerałów ilastych zalicza się zdolność wymiany kationów oraz zdolność pochłaniania wody, substancji organicznych i roztworów surfaktantów. W przypadku krzemianów warstwowych, a zwłaszcza montmorylonitu, hydrofilowy charakter powierzchni powoduje, że są one poddawane różnym modyfikacjom [24].

6.1.1. Haloizyt

Haloizyt należy do grupy kopalin kaolinowych. Jest zbudowany z płytek o powierzchni płaskiej i częściowo zwiniętej lub też w postaci rurek powstałych ze zwiniętych płytek. W naturze te trzy formy występują jednocześnie. Na rysunku 9 przedstawiono obrazy nanocząstek haloizytu HN (Sigma-Aldrich) widoczne pod elektronowym mikroskopem skaningowym w powiększeniu 25 000 × i 100 000 ×.



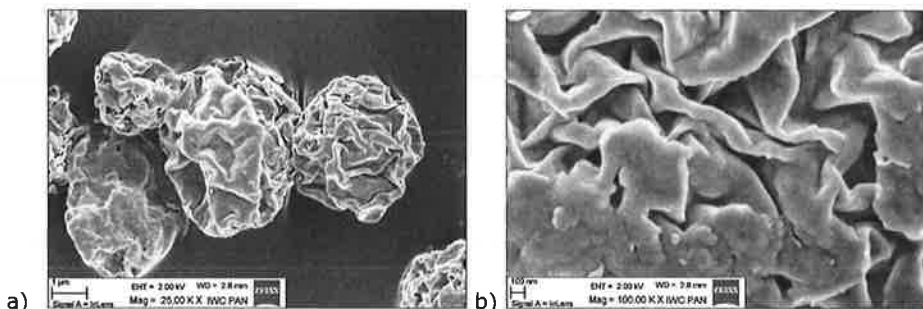
Rys. 9. Obraz cząstek haloizytu HN widoczny pod elektronowym mikroskopem skaningowym: a) powiększenie 25 000 ×, b) powiększenie 100 000 ×

Zawarte w haloizycie nanorurki o średnicy kilkudziesięciu nanometrów i długości kilku mikrometrów są stosowane w nanotechnologii jako napełniacze, ale także jako nośniki substancji o szczególnym przeznaczeniu. Haloizyt cechuje duża powierzchnia właściwa, duża jonowymiennosc oraz wysoka odporność chemiczna w szerokim zakresie pH [2, 20].

6.1.2. Montmorylonit

Jednym z glinokrzemianów warstwowych najczęściej stosowanych w roli napełniacza kompozytów polimerowych jest montmorylonit (MMT). MMT jest podstawowym składnikiem bentonitu. Na rysunku 10 przedsta-

wiono obrazy nanocząstek bentonitu PGV (Sigma-Aldrich) widoczne pod elektronowym mikroskopem skaningowym w powiększeniu 25 000 × i 100 000 ×.



Rys. 10. Obraz cząstek bentonitu PGV widoczny pod elektronowym mikroskopem skaningowym: a) powiększenie 25 000 ×, b) powiększenie 100 000 ×

Niewielki dodatek MMT poprawia właściwości termiczne, mechaniczne oraz zmniejsza palność gotowych materiałów. Montmorylonit jest to uwodniony hydrokrzemian glinu o wzorze $Al_2[(OH)_2Si_4O_{10}] \cdot nH_2O$, który może zawierać również atomy żelaza, wapnia lub magnezu. Skład chemiczny montmorylonitów jest bardzo zróżnicowany ze względu na to, że atom krzemu może być częściowo zastępowany przez glin, a ten – przez jony magnezu, żelaza, cynku, niklu, miedzi. MMT ma strukturę trójwarstwową. Warstwy są ze sobą połączone; dwie zewnętrzne są zbudowane z tetraedrycznych kryształów ditlenku krzemu, a wewnętrzna jest utworzona z oktaedrycznych kryształów tlenku glinu lub tlenku magnezu. MMT jest wysoce reaktywnym krzemianem warstwowym, który ulega reakcjom z różnymi cząsteczkami organicznymi przez oddziaływanie elektrostatyczne (np. wymiana jonów), wiązanie drugorzędowe (np. adsorpcja neutralnych cząsteczek) lub przez wiązanie kowalencyjne (np. szczepienie) [8, 24, 27].

6.1.3. Montmorylonity modyfikowane powierzchniowo

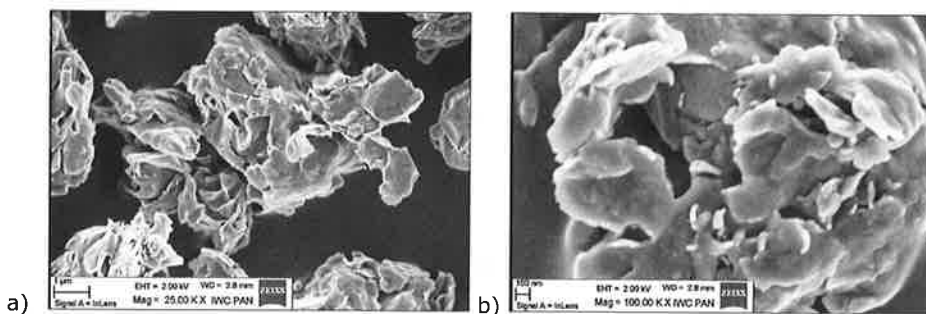
Montmorylonit ma wiele cennych właściwości, m.in. zdolność do wymiany jonowej, miękkość, plastyczność, wysoką dyspersję, jednak ze względu na swą hydrofilową naturę trudno się miesza z większością polimerów. Powoduje to konieczność modyfikowania jego właściwości powierzchniowych. W celu zwiększenia powinowactwa montmorylonitu do matrycy polimerowej przeprowadza się jego modyfikację związkami organicznymi, zazwyczaj przez wymianę jonową. Najczęściej stosowanymi czynnikami

modyfikującymi są związki amoniowe zawierające grupy organiczne o ładunku dodatnim, z długimi łańcuchami alkilowymi, oraz czwartorzędowe sole alkiloamoniowe [21]. Uzyskuje się w ten sposób hydrofobizację powierzchni napełniacza, co zwiększa jego kompatybilność z większością polimerów. Ponadto w zmodyfikowanym MMT zwiększona jest odległość między pakietami, co ułatwia wnikanie cząsteczek monomeru lub polimeru w przestrzenie międzypakietowe [11]. Dowiedziono, że hydrofilowość zmodyfikowanego minerału zmniejsza się wraz ze zwiększeniem długości łańcucha soli amoniowych użytych do modyfikacji [13]. Komercyjne organofilizowane montmorylonity stosowane do produkcji nanokompozytów polimerowych są najczęściej przygotowywane z Na^+ - MMT w procesie wymiany sodu na długie łańcuchy (C_{16} - C_{18}) jonów alkiloamoniowych [12].

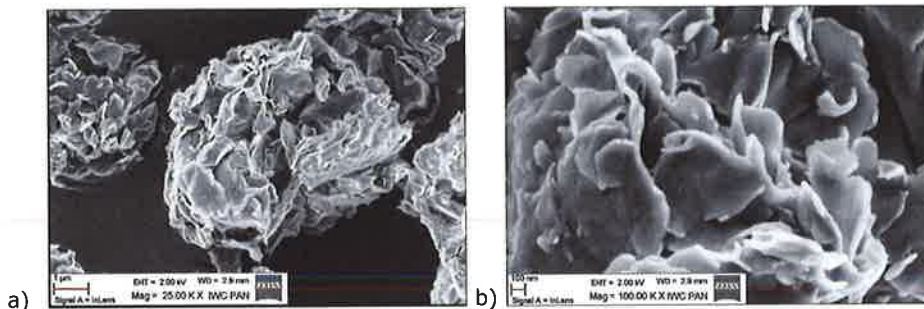
Na rysunkach 11-13 przedstawiono obrazy mikroskopowe cząstek wybranych montmorylonitów modyfikowanych powierzchniowo (Sigma-Aldrich):

- ▶ I.28 – montmorylonit modyfikowany dodatkiem chlorku trime tylo-oktadecyloamonowego (25-30%)
- ▶ I.30E – montmorylonit modyfikowany dodatkiem oktadecylo aminy (25-30%)
- ▶ I.31PS – montmorylonit modyfikowany dodatkiem oktadecylo aminy (15-35%) i 3-aminopropylotrietoksylanu (0,5-5%).

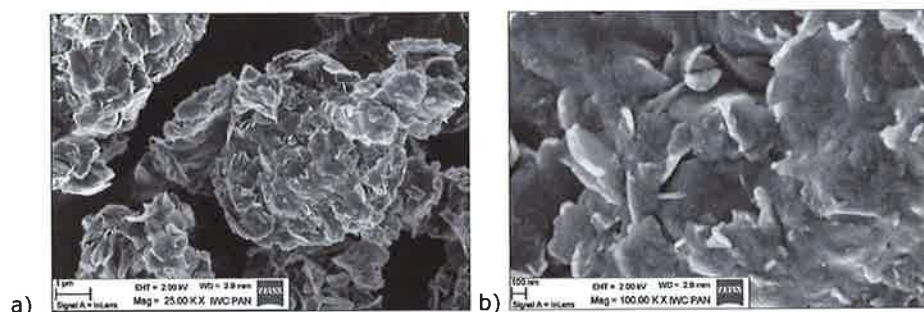
Zastosowanie powiększenia $100\ 000 \times$ wykazało, że montmorylonity modyfikowane powierzchniowo są zbudowane z płytek o grubości od kilku do kilkadziesiąt nanometrów. Odległości między płytkami różnią się w zależności od zastosowanych związków modyfikujących. Najwyraźniej wyodrębnione płytki stwierdzono w nanoproszku I.30E (rys. 12), natomiast najmniej – w nanoproszku I.28E (rys. 11).



Rys. 11. Obraz cząstek I.28E widoczny pod elektronowym mikroskopem skanującym: a) powiększenie $25\ 000 \times$, b) powiększenie $100\ 000 \times$



Rys. 12. Obraz cząstek I.30E widoczny pod elektronowym mikroskopem skaningowym: a) powiększenie 25 000 ×, b) powiększenie 100 000 ×



Rys. 13. Obraz cząstek I.31PS widoczny pod elektronowym mikroskopem skaningowym: a) powiększenie 25 000 ×, b) powiększenie 100 000 ×

6.2. Metody wytwarzania nanokompozytów polimerowych

Stosowane są trzy podstawowe metody wytwarzania nanokompozytów polimerowych: metoda polimeryzacji *in situ*, metoda rozpuszczalnikowa oraz metoda mieszania nanonapełniacza z uplastycznionym polimerem [9, 26].

6.2.1. Metoda polimeryzacji *in situ*

Polimeryzacja *in situ* jest najstarszą metodą wytwarzania nanokompozytów i obecnie jest stosowana głównie do wytwarzania nanokompozytów polimerów termoutwardzalnych. W metodzie tej nanoglinki są dyspergowane bezpośrednio wewnątrz reaktora, w środowisku monomerów podlegających

polimeryzacji. Pierwszy etap procesu polega na wnikanii ciekłego monomeru między płytki nanonapełniacza. W kolejnym etapie następuje polimeryzacja, która zachodzi głównie między płytkami nanonapełniacza.

6.2.2. Metoda rozpuszczalnikowa

Metoda rozpuszczalnikowa polega na przygotowaniu zawiesiny modyfikowanego powierzchniowo nanonapełniacza w polarnym rozpuszczalniku, np. toluenie. Rozpuszczalnik ten wnika między płytki nanonapełniacza i oddziałując na jony modyfikatora, powoduje zwiększenie odległości między płytkami. W drugim etapie polimer rozpuszcza się w tym samym rozpuszczalniku, a otrzymany roztwór miesza się z przygotowaną w etapie pierwszym zawiesiną tak, aby roztwór ten wypełnił szczeliny między płytkami nanonapełniacza. W etapie trzecim następuje odparowanie rozpuszczalnika i suszenie otrzymanego nanokompozytu.

6.2.3. Metoda mieszania nanonapełniacza z uplastycznionym polimerem

Zmodyfikowany nanonapełniacz jest podawany wraz z napełnianym polimerem do zasobnika wytłaczarki dwuślimakowej współbieżnej, gdzie następują procesy uplastyczniania polimeru, mieszania go z nanonapełniaczem oraz wygrzewania mieszaniny, która następnie jest granulowana. Stosowanie tej metody do tworzyw słabo polarnych, jak np. poli(tereftalan etylenu), oraz apolarnych, takich jak poliolefiny (a głównie polipropylen i polietylen o dużej gęstości), wymaga uprzedniej zmiany właściwości powierzchniowych nanonapełniacza z hydrofilowych na organofilowe oraz zwiększenia odległości między płytkami nanonapełniacza. Opracowanie zasad modyfikowania powierzchniowego nanonapełniaczy sprawiło, że metoda ta ma obecnie duże znaczenie praktyczne.

7. Wpływ nanocząstek glinokrzemianów na aktywność surfaktantu płucnego

7.1. Nanocząstki glinokrzemianów stosowane w badaniach

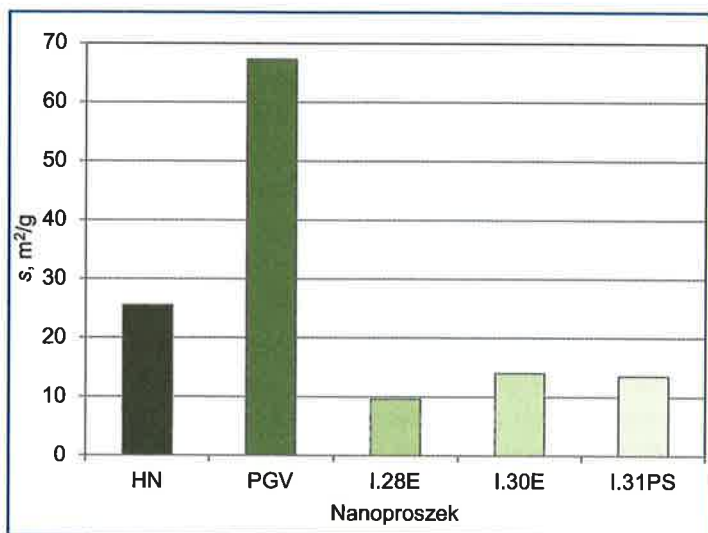
Badania wpływu nanocząstek glinokrzemianów stosowanych w produkcji nanokompozytów polimerowych na aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego przeprowadzono z wykorzystaniem metody pulsującego pęcherzyka i metody wagi Langmuira-Wilhelmy'ego. Do badań wybrano glinokrzemiany naturalne (haloizyt i bentonit) oraz modyfikowane powierzchniowo (montmorylonity) z firmy Sigma-Aldrich (tab. 1).

Tabela 1. Charakterystyka badanych nanomateriałów (wg Sigma-Aldrich)

Oznaczenia	Substancja	Charakterystyka
HN	haloizyt $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	CAS: 1332-58-7
PGV	bentonit $\text{H}_2\text{Al}_2\text{O}_6\text{Si}$	CAS: 1302-78-9
I.28E	montmorylonit modyfikowany powierzchniowo	montmorylonit (CAS: 1318-93-0): 70–75% chlorek trimetyloktadecyloamonowy (CAS: 112-03-8): 25-30%
I.30E	montmorylonit modyfikowany powierzchniowo	montmorylonit (CAS: 1318-93-0): 70–75% oktadecyloamina (CAS: 124-30-1): 25–30%
I.31PS	montmorylonit modyfikowany powierzchniowo	montmorylonit (CAS: 1318-93-0): 65–85% oktadecyloamina (CAS: 124-30-1): 15–35% 3-aminopropylotrietoksylan (CAS:119-30-2): 0,5–5%

* CAS (Chemical Abstracts Service Registry Number) – oznaczenie numeryczne substancji chemicznej umożliwiające jej jednoznaczną identyfikację.

Na rysunku 14 zestawiono wyniki pomiarów powierzchni właściwej, s , cząstek badanych nanoproszków, przeprowadzonych z zastosowaniem wielopunktowej metody Brunauera, Emmetta i Tellera (BET).



Rys. 14. Powierzchnia właściwa cząstek badanych nanoproszków

Największą powierzchnią właściwą wśród badanych nanomateriałów charakteryzował się nanoproszek bentonitu (PGV) – 67,31 m²/g. Nanorurki halozytu (HN) miały mniejszą powierzchnię właściwą – 25,48 m²/g. Powierzchnie właściwe nanoproszków montmorylonitów modyfikowanych powierzchniowo były znacząco mniejsze i wynosiły: 9,60 m²/g (I.28E), 14,02 m²/g (I.30E) i 13,45 m²/g (I.31PS).

7.2. Ocena wpływu nanocząstek glinokrzemianów na aktywność powierzchniową modelowego surfaktantu płucnego

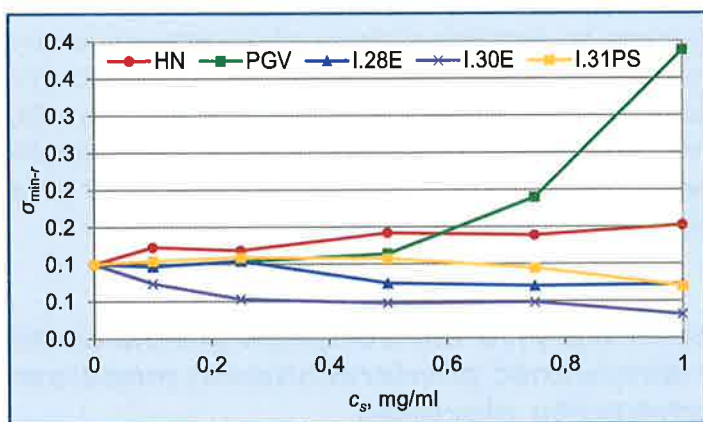
Badania nad wpływem nanocząstek glinokrzemianów na aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego przeprowadzono metodą pulsującego pęcherzyka z wykorzystaniem tensjometru Pulsating Bubble Surfactometer (PBS; Electronetics Corp., USA) w następujących warunkach pomiarowych:

- ▶ temperatura układu: 37 °C
- ▶ tempo pulsacji pęcherzyka: 15 pulsacji/min.

W roli substancji reprezentującej właściwości fizykochemiczne naturalnego surfaktantu płucnego stosowano roztwór preparatu farmaceutycznego SURVANTA (Beractantum; Abbott Laboratories, Francja) w soli fizjologicznej (Polpharma, Polska) o stężeniu 5% obj., które odpowiada stężeniu 1,25 mg fosfolipidów/ml. Preparat SURVANTA występuje w formie zawiesiny do podawania dotchawicznego i jest mieszaniną związków fosfolipidowych i białek uzyskanych z płuc bydłęcych, uzupełnioną o specyficzne domieszki wprowadzone w celu możliwie najlepszego odтворzenia właściwości powierzchniowo czynnych charakterystycznych dla naturalnego surfaktantu płucnego.

W celu porównania wpływu poszczególnych nanonapełniaczy na właściwości powierzchniowe modelowego surfaktantu płucnego, na rysunkach 15, 16, 17 przedstawiono zależności bezwymiarowych współczynników charakteryzujących zmienność poszczególnych kryteriów ilościowych wyznaczonych przy kolejnych stężeniach pyłu w stosunku do kryteriów ilościowych opisujących modelowy surfaktant płucny od stężenia cząstek nanonapełniaczy w roztworze surfaktantu.

Na rysunku 15 przedstawiono zależności zredukowanego minimalnego napięcia powierzchniowego ($\sigma_{\min-r}$) od stężenia cząstek badanych glinokrzemianów w roztworze surfaktantu płucnego.



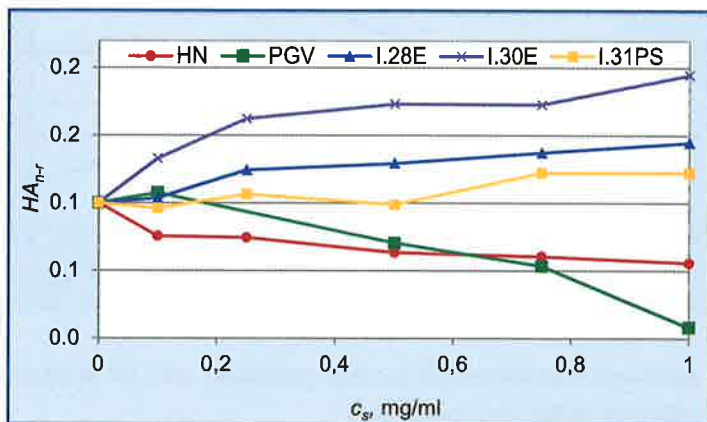
Rys. 15. Zależność zredukowanego minimalnego napięcia powierzchniowego ($\sigma_{\min-r}$) od stężenia badanych cząstek w roztworze surfaktantu płucnego

Najmniejsze zmiany wartości minimalnego napięcia powierzchniowego stwierdzono w przypadku montmorylonitu modyfikowanego powierzchniowo I.31PS. W zakresie stężeń do 0,75 mg/ml minimalne napięcie powierzchniowe było zbliżone do wartości kontrolnej. Dla stężenia

1 mg/ml wartość minimalnego napięcia powierzchniowego zmniejszyła się 0,3-krotnie. Taki sam spadek przy stężeniu 1 mg/ml odnotowano dla I.28E, ale w tym przypadku wartość minimalnego napięcia powierzchniowego zmniejszała się już od stężenia 0,25 mg/ml. Największy spadek stwierdzono w odniesieniu do I.30E.

Dodatek halozytu HN oraz bentonitu PGV wywołał wzrost minimalnego napięcia powierzchniowego w badanym zakresie stężeń. W przypadku HN nastąpił powolny wzrost minimalnego napięcia powierzchniowego do wartości 1,5-krotnie większej od wartości kontrolnej przy stężeniu 1 mg/ml. W przypadku PGV minimalne napięcie powierzchniowe było zbliżone do wartości kontrolnej w zakresie stężeń do 0,5 mg/ml. Następnie odnotowano jego gwałtowny wzrost aż do wartości prawie 4-krotnie większej przy stężeniu 1 mg/ml.

Na rysunku 16 przedstawiono zależności zredukowanego znormalizowanego pola histerezy (HA_{n-r}) od stężenia cząstek badanych glinokrzemianów w roztworze surfaktantu płucnego.

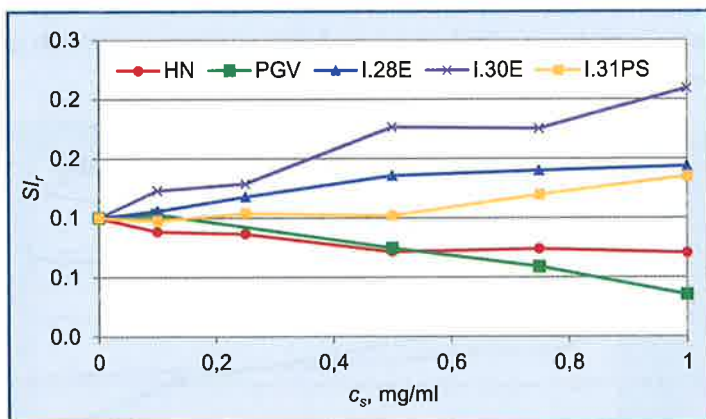


Rys. 16. Zależność zredukowanego znormalizowanego pola histerezy (HA_{n-r}) od stężenia badanych cząstek w roztworze surfaktantu płucnego

Największy wpływ na zmianę wartości zredukowanego znormalizowanego pola histerezy miały cząstki bentonitu PGV oraz montmorylonitu modyfikowanego powierzchniowo I.30E, a więc tych nanonapełniczy, które miały największą powierzchnię właściwą w swoich grupach (glinokrzemiany naturalne i glinokrzemiany modyfikowane powierzchniowo). Przy stężeniu 1 mg/ml, bentonit PGV wywoływał 2,1-krotnie większy spadek zredukowanego znormalizowanego pola histerezy przy 2,6-krotnie większej powierzchni właściwej w stosunku do halozytu HN.

Dla wszystkich badanych nanonapełniaczy z grupy montmorylonitów modyfikowanych powierzchniowo zaobserwowano wzrost wartości zredukowanego znormalizowanego pola histerezy. Oznacza to, że aktywność surfaktantu została zaburzona, lecz w inny sposób niż obserwowano to dla halozytu i bentonitu. Przyczyn można upatrywać w zmodyfikowanych właściwościach powierzchni cząstek oraz towarzyszącej temu zawartości związków o cechach surfaktantów, które zwiększają stężenie składników powierzchniowo czynnych w analizowanym układzie. Hipotezę tę potwierdzają również dane przedstawione wcześniej, ilustrujące zmiany wartości zredukowanego minimalnego napięcia powierzchniowego.

Na rysunku 17 przedstawiono zależności zredukowanego indeksu stabilności (SI_r) od stężenia badanych cząstek w roztworze surfaktantu płucnego.



Rys. 17. Zależność zredukowanego indeksu stabilności (SI_r) od stężenia badanych cząstek w roztworze surfaktantu płucnego

Największą różnicę w wartościach zredukowanego indeksu stabilności stwierdzono dla montmorylonitu modyfikowanego powierzchniowo I.30E, dla którego przy stężeniu 1 mg/ml nastąpił 2,1-krotny wzrost wartości indeksu.

Najmniejsze odchylenia od wartości kontrolnej zaobserwowano w przypadku I.31PS. W zakresie stężeń do 0,5 mg/ml wartości indeksu stabilności były zbliżone do wartości kontrolnej i dopiero w zakresie większych stężeń nastąpił wzrost do wartości 1,4-krotnie większej przy stężeniu 1 mg/ml.

Wzrost wartości zredukowanego indeksu stabilności dla nanocząstek z grupy modyfikowanych montmorylonitów może być interpretowany w sposób analogiczny do wcześniej obserwowanego wzrostu znormalizowanego pola histerezy oraz spadku wartości minimalnego napięcia

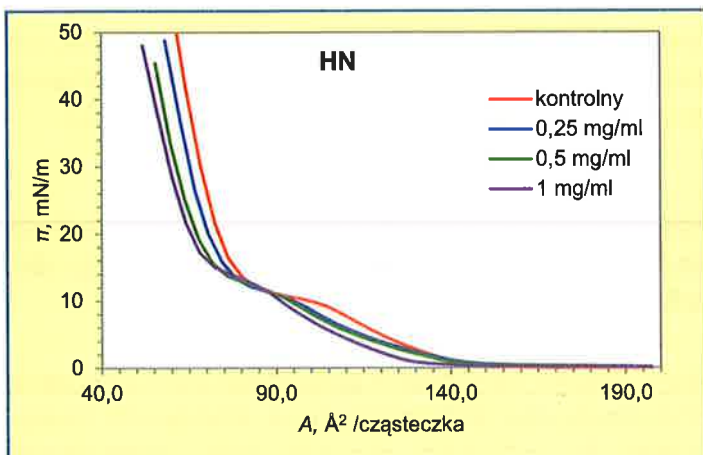
powierzchniowego. Należy przy tym podkreślić, że takie odchylenia wartości wskaźników od normy również świadczą o niepożądanym wpływie nanocząstek na naturalną aktywność surfaktantu płucnego.

7.3. Ocena wpływu nanocząstek glinokrzemianów na właściwości powierzchniowe głównego składnika surfaktantu płucnego

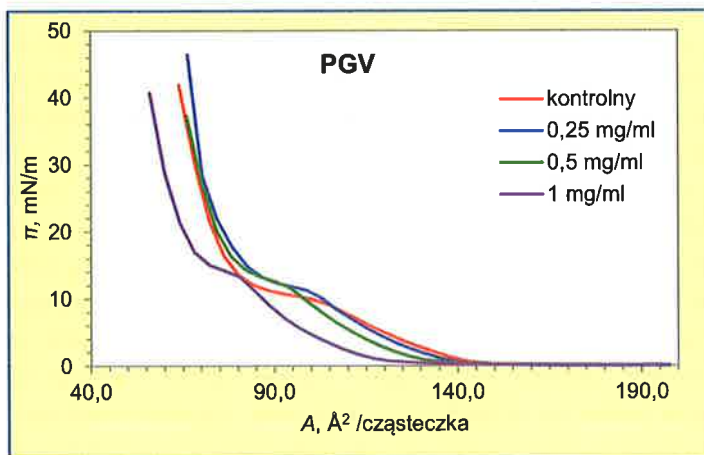
Badania wpływu nanocząstek glinokrzemianów stosowanych w produkcji nanokompozytów polimerowych na właściwości powierzchniowe głównego składnika surfaktantu płucnego (DPPC) przeprowadzono z zastosowaniem wagi Langmuira-Wilhelmy'ego, model MiniTrough LB5000 (KSV Instruments Ltd., Finlandia). W roli substancji reprezentującej właściwości fizykochemiczne naturalnego głównego składnika surfaktantu płucnego stosowano 1,2-dipalmitylo-*sn*-glycero-3-fosfocholinę (CAS: 63-89-8) o masie molowej 734,1 g/mol i czystości 99% (Sigma-Aldrich). W badaniach stosowano chloroformowy roztwór tego preparatu o stężeniu 1 mg/ml. Dalej przytoczono wyniki badań przeprowadzonych z zastosowaniem szybkości kompresji wynoszącej 75 cm²/min.

Na rysunku 18 przedstawiono izotermy kompresji monowarstwy DPPC utworzonej na powierzchni fazy ciekłej zawierającej nanocząstki haloizytu HN. W początkowym etapie kompresji monowarstwy DPPC izotermy dla badanych układów się pokrywają. Jednak wraz ze zmniejszaniem pola powierzchni przypadającego na jedną cząsteczkę DPPC obserwuje się przesunięcie izoterm w układach zawierających badane nanocząstki względem izotermi kontrolnej w kierunku niższych wartości ciśnienia powierzchniowego. Najniższe wartości ciśnienia powierzchniowego, z zastosowaniem takiego samego stopnia kompresji, odnotowano dla układu o stężeniu nanocząstek HN wynoszącym 1 mg/ml. Zjawisko to może być spowodowane adsorpcją cząsteczek DPPC na powierzchni nanocząstek HN oraz przemieszczeniem fosfolipidu w głąb objętości fazy ciekłej i w efekcie zmniejszeniem liczby cząsteczek DPPC pozostających na powierzchni. Przy tym samym stopniu kompresji liczba cząsteczek DPPC tworzących monowarstwę jest najmniejsza w układzie o stężeniu cząstek HN wynoszącym 1 mg/ml. Z tego powodu w tym układzie napięcie powierzchniowe jest największe, czyli ciśnienie powierzchniowe najmniejsze.

Na rysunku 19 przedstawiono izotermy kompresji monowarstwy DPPC utworzonej na powierzchni fazy ciekłej zawierającej nanocząstki bentonitu PGV.



Rys. 18. Izotermy kompresji monowarstwy DPPC utworzonej na powierzchni fazy ciekłej zawierającej nanocząstki haloizytu HN; szybkość kompresji 75 cm²/min



Rys. 19. Izotermy kompresji monowarstwy DPPC utworzonej na powierzchni fazy ciekłej zawierającej nanocząstki bentonitu PGV; szybkość kompresji 75 cm²/min

Zróznicowanie położenia izoterm kompresji w zależności od stężenia cząstek PGV w układzie jest wyraźne. Powodem takiego stanu jest zjawisko adsorpcji cząsteczek DPPC na powierzchni cząstek PGV. W układzie o większym stężeniu cząstek PGV w fazie ciekłej następuje większy ubytek z powierzchni międzyfazowej cząsteczek DPPC tworzących monowarstwę i zwiększenie ich stężenia w fazie ciekłej. W związku z tym, przy tym samym stopniu kompresji monowarstwy, powierzchnia przypadająca

na jedną cząsteczkę DPPC w monowarstwie jest większa np. w układzie o stężeniu 1 mg/ml niż w układzie o stężeniu 0,25 mg/ml.

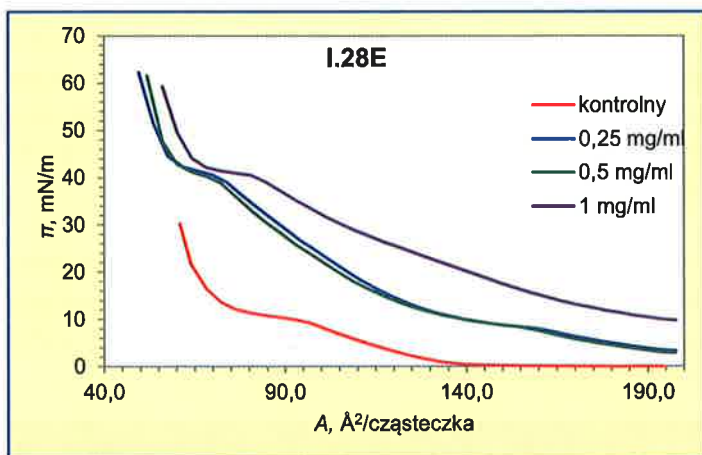
Analizując przebiegi izoterm kompresji dla układów zawierających nanocząstki bentonitu PGV (rys. 19) oraz haloizytu HN (rys. 18), można stwierdzić, że izoterma kompresji dla układu zawierającego PGV o stężeniu 1 mg/ml jest bardziej przesunięta w lewo w stosunku do izotermy kontrolnej niż w przypadku układu zawierającego cząstki HN. Można to wytłumaczyć większym spadkiem aktywności DPPC w badaniach z udziałem PGV spowodowanym większym rozwinięciem powierzchni właściwej nanocząstek bentonitu. Jak wcześniej wspomniano, powierzchnia właściwa haloizytu HN wynosiła 25,5 m²/g, natomiast bentonitu PGV była ponad dwukrotnie większa i wynosiła 67,3 m²/g.

W tabeli 2 podano maksymalne wartości ściśliwości monowarstwy DPPC utworzonej na powierzchni fazy ciekłej bez dodatku nanocząstek, zawierającej nanocząstki haloizytu HN i zawierającej nanocząstki bentonitu PGV, oraz odpowiadające im wartości ciśnień powierzchniowych. Przytoczone wartości potwierdzają liczbowo uprzednio stwierdzone przesunięcie izoterm.

Tabela 2. Maksymalne wartości ściśliwości monowarstwy DPPC utworzonej na powierzchni fazy ciekłej bez dodatku nanocząstek, zawierającej nanocząstki haloizytu HN i zawierającej nanocząstki bentonitu PGV, oraz odpowiadające im wartości ciśnień powierzchniowych; szybkość kompresji – 75 cm²/min

Badany układ	κ_{\max} , m/N	π , mN/m
Kontrolny	114,2 ± 3,9	10,9 ± 0,1
HN (c = 1 mg/ml)	64,1 ± 0,3	14,1 ± 0,2
PGV (c = 1 mg/ml)	62,3 ± 0,8	14,9 ± 0,1

Na rysunku 20 przedstawiono izotermy kompresji monowarstwy DPPC utworzonej na powierzchni fazy ciekłej o różnych stężeniach nanocząstek jednego z montmorylonitów modyfikowanych powierzchniowo – montmorylonitu I.28E modyfikowanego dodatkiem chlorku trimetylo-oktadecyloamonowego w ilości 25-30%. Izotermy kompresji w tych układach mają zupełnie inny przebieg niż w przypadku układów zawierających cząstki haloizytu HN lub bentonitu PGV. Są położone wyraźnie powyżej izotermy kontrolnej. W chwili rozpoczęcia kompresji monowarstwy DPPC wartości ciśnień powierzchniowych w układach zawierających cząstki I.28E o stężeniu 0,25 mg/ml i 0,5 mg/ml wynoszą już ok. 3 mN/m, natomiast w przypadku stężenia 1 mg/ml początkowe ciśnienie powierzchniowe ma wartość ok. 10 mN/m.



Rys. 20. Izotermy kompresji monowarstwy DPPC utworzonej na powierzchni fazy ciekłej zawierającej nanocząstki montmorylonitu modyfikowanego powierzchniowo I.28E; szybkość kompresji 75 cm²/min

Może to być spowodowane uwalnianiem cząsteczek związku modyfikującego z powierzchni montmorylonitu i ich adsorpcją na powierzchni międzyfazowej. Cząsteczki te oddziałują synergistycznie z cząsteczkami DPPC, co powoduje, że początkowe napięcie powierzchniowe w takim układzie jest niższe (a ciśnienie powierzchniowe wyższe) niż w układzie kontrolnym.

Więcej informacji dotyczących wpływu nanocząstek glinokrzemianów stosowanych w produkcji nanokompozytów polimerowych na aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego i właściwości powierzchniowe jego głównego składnika przedstawiono w innych publikacjach [14, 17, 18, 19].

8. Profilaktyka techniczna i organizacyjna

Badania przeprowadzone metodą pulsującego pęcherzyka oraz z wykorzystaniem wagi Langmuira-Wilhelmy'ego wykazały, że nanocząstki glinokrzemianów stosowanych w produkcji nanokompozytów polimerowych mogą zaburzać aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego i niekorzystnie wpływać na funkcjonowanie układu oddechowego.

W celu ochrony pracowników przed narażeniem na tego typu nanocząstki konieczne jest zatem stosowanie odpowiedniej profilaktyki technicznej i organizacyjnej. Zgodnie z rozporządzeniem ministra pracy i polityki socjalnej w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy [36] to na pracodawcy spoczywa obowiązek zapewnienia pracownikom bezpieczeństwa i higieny pracy, w szczególności przez:

- ▶ zapobieganie zagrożeniom
- ▶ przeprowadzanie oceny ryzyka związanego z zagrożeniami, które nie mogą być wykluczone
- ▶ likwidowanie zagrożeń u źródeł ich powstawania
- ▶ właściwą organizację pracy w celu ograniczenia negatywnego wpływu na zdrowie pracowników
- ▶ stosowanie nowych rozwiązań technicznych
- ▶ zastępowanie niebezpiecznych procesów technologicznych, urządzeń, substancji i materiałów – bezpiecznymi lub mniej niebezpiecznymi
- ▶ nadawanie priorytetu środkom ochrony zbiorowej przed środkami ochrony indywidualnej
- ▶ informowanie i szkolenie pracowników w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy.

W celu ograniczenia zagrożenia zawodowego związanego z występowaniem nanocząstek na stanowiskach pracy należy dążyć do zmniejszenia ich emisji przez wykorzystanie różnych rozwiązań technicznych i organizacyjnych, takich jak:

- ▶ stosowanie procesów technologicznych o maksymalnie ograniczonej emisji nanocząstek
- ▶ automatyzacja produkcji
- ▶ wykorzystywanie maszyn i urządzeń, które nie emitują pyłu
- ▶ optymalizacja parametrów pracy maszyn i urządzeń

- ▶ stosowanie szczelnych rurociągów i zbiorników
- ▶ stosowanie bezpieczniejszych dla zdrowia nanomateriałów oraz uwzględnianie ich korzystnych parametrów, np. stosowanie granulatów, emulsji
- ▶ hermetyzowanie procesów technologicznych
- ▶ ograniczenie zapylenia wtórnego podczas usuwania pyłu osiadłego na powierzchni podłóg, elementów konstrukcji budynków, instalacji oraz maszyn.

W celu ograniczenia emisji nanocząstek na stanowiskach pracy należy dążyć do wykorzystania wszystkich dostępnych rozwiązań technicznych i organizacyjnych, a po wyczerpaniu tych środków, tam gdzie to jest możliwe, zastosować wentylację miejscową wywiewną i wentylację ogólną. Wentylacja miejscowa wywiewna umożliwia usuwanie zanieczyszczeń bezpośrednio u źródeł ich wydzielania, przez co eliminuje rozprzestrzenianie nanocząstek. Wentylacja miejscowa wywiewna polega na:

- ▶ obudowywaniu miejsc wydzielania zanieczyszczeń oraz wytwarzaniu w obudowach podciśnienia
- ▶ odsysaniu zanieczyszczonego powietrza przez różnego rodzaju elementy zasysające (ssawki, okapy) w taki sposób, aby zanieczyszczenia były porywane do instalacji wentylacyjnej.

Najkorzystniejszym rozwiązaniem jest szczelne obudowanie rejonu emisji nanocząstek. Każdy proces technologiczny powinien być zhermetyzowany, a jeżeli to nie jest możliwe, każde stanowisko pracy, na którym następuje znaczna emisja nanocząstek, powinno być wyposażone w elementy zasysające wentylacji miejscowej wywiewnej. Warunkiem właściwej pracy tych elementów jest prawidłowe ich umieszczenie względem źródła emisji, tak aby znajdowało się ono w obszarze skutecznego działania elementów zasysających. Stosowanie wentylacji miejscowej powinno być wspomagane działaniem wentylacji ogólnej. Zarówno w urządzeniach wentylacji miejscowej, jak i w systemach wentylacji ogólnej powinny być stosowane układy oczyszczające wyposażone w filtry powietrza o odpowiednio wysokiej skuteczności filtracji. W ostateczności należy stosować środki ochrony indywidualnej.

Ponadto pracodawca ma obowiązek informowania i szkolenia pracowników w zakresie bezpieczeństwa i higieny pracy, w tym właściwego postępowania w przypadku zagrożenia nanocząstkami. Pracodawca powinien opracować i wdrożyć procedury i instrukcje bezpiecznej pracy z nanomateriałami oraz dopilnować ich przestrzegania.

9. Podsumowanie

Wyniki badań nad wpływem nanocząstek glinokrzemianów stosowanych w produkcji nanokompozytów polimerowych na aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego oraz właściwości powierzchniowe jego głównego składnika (DPPC), przeprowadzone z wykorzystaniem metody pulsującego pęcherzyka oraz metody wagi Langmuira-Wilhelmy'ego, wykazują, że:

- ▶ wszystkie badane nanocząstki mają wpływ na aktywność powierzchniową modelowego surfaktantu płucnego
- ▶ obserwowany efekt silnie zależy od stężenia nanocząstek, a na charakter zmian dynamicznego napięcia powierzchniowego wpływa powierzchnia właściwa nanocząstek oraz obecność modyfikatorów powierzchni cząstek
- ▶ cząstki niemodyfikowane (bentonit, haloizyt) w widoczny sposób zmniejszają aktywność powierzchniową surfaktantu płucnego, podczas gdy cząstki o zmodyfikowanej powierzchni wywołują wzmocnienie efektów powierzchniowo czynnych w badanym układzie
- ▶ wnioski z badań sugerują możliwość zaburzania właściwości powierzchniowych surfaktantu płucnego w wyniku oddychania powietrzem zawierającym nanocząstki glinokrzemianów
- ▶ w celu ochrony pracowników przed narażeniem na tego typu nanocząstki konieczne jest stosowanie odpowiedniej profilaktyki technicznej i organizacyjnej.

10. Piśmiennictwo

1. Banarjee R., Puniyani R.R., Bellare J.R. (2000). *Analysis of dynamic surface properties of therapeutic surfactants and lung phospholipids*. Journal of Biomaterials Applications, 15(2), 140-159.
2. Cabała J. (2001) *Skład mineralny i wybrane cechy chemiczne ekologicznego surowca halozytowego z Dunina*. Górnictwo, 248, 33-40.
3. Clements J.A., Brown E.S., Johnson R.P. (1958) *Pulmonary surface tension and the mucus lining of the lungs: some theoretical considerations*. Journal of Applied Physiology, 12, 262-268.
4. Clements J.A., Husted R.F., Johnson R.P. (1961) *Pulmonary surface tension and alveolar stability*. Journal of Applied Physiology, 16, 444-450.
5. Devendra G., Spragg R.G. (2002) *Lung surfactant in subacute pulmonary disease*. Respiratory Research, 3(19), <http://respiratory-research.com/content/3/1/19>.
6. EU OSHA – European Agency for Safety and Health at Work (2009) European Risk Observatory Report EN 8. Expert forecast on emerging chemical risks related to occupational safety and health.
7. EU OSHA – European Agency for Safety and Health at Work (2009). European Risk Observatory Report EN 2. Workplace exposure to nanoparticles.
8. Giannelis E.P. (2010) *Polymer-layered silicate nanocomposites: emerging scientific and commercial opportunities*. High Technology. Nanostructured Films and Coatings, 78, 367-372.
9. Gołębiewski J. (2004) *Nanokompozyty polimerowe. Struktura, metody wytwarzania i właściwości*. Przemysł Chemiczny, 83, 115-120.
10. Hartl D., Griese M. (2006) *Surfactant protein D in human lung diseases*. European Journal of Clinical Investigation, 36(6), 423-435.

11. Kacperski M. (2003) *Nanokompozyty polimerowe*. Kompozyty, 3, 225-232.
12. Kim N.H., Malhotra S.V., Xanthos M. (2006) *Modification of cationic nanoclays with ionic liquids*. Microporous and Mesoporous Materials, 96, 29-35.
13. Kim Y., White J.L. (2005) *Formation of polymer nanocomposites with various organoclays*. Journal of Applied Polymer Science, 96, 1888-1896.
14. Kondej D., Sosnowski T.R. (2013) *Alteration of biophysical activity of pulmonary surfactant by aluminosilicate nanoparticles*. Inhalation Toxicology, 25(2), 77-83.
15. Kondej D., Sosnowski T.R. (2012) *Metoda badania wpływu nanocząstek na dynamiczne napięcie powierzchniowe modelowego surfaktantu płucnego w układzie pulsującego pęcherzyka*. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 1(71), 5-11.
16. Kondej D., Sosnowski T.R. (2013) *Metoda badania wpływu nanocząstek na właściwości powierzchniowe monowarstwy głównego składnika surfaktantu płucnego w układzie wagi Langmuira-Wilhelmy`ego*. Podstawy i Metody Oceny Środowiska Pracy, 2(76), 143-153.
17. Kondej D., Sosnowski T.R. (2011) *Oddziaływanie nanocząstek haloizytu na surfaktant płucny*. Inżynieria i aparatura chemiczna, 50(5), 56-57.
18. Kondej D., Sosnowski T.R. (2013) *Organizacja cząsteczek monowarstwy fosfolipidowego składnika surfaktantu płucnego podczas kompresji w obecności nanocząstek mineralnych*. Inżynieria i aparatura chemiczna (w druku).
19. Kondej D., Sosnowski T.R. (2010) *The influence of metal-containing occupational dust on pulmonary surfactant activity*. Chemical Engineering Transactions, 19, 315-320.
20. Lvov Y.M., Shchukin D.G., Mohwald H., Price R.R. (2008) *Halloysite Clay Nanotubes for Controlled Release of Protective Agents*. ACS Nano, 2(5), 814-820.

21. Malesa M. (2004) *Nanonapełniacze kompozytów polimerowych*. *Elastomery*, 8(3), 12-17.
22. Miller E., Pirożyński M., Jastrzębski J., Pawelec M., Sosnowski T.R. (2005) *Pulmonary surfactant functions in patients with acute lung injury/ acute respiratory distress syndrome treated by mechanical ventilation*. *Critical Care*, 9(S1), 39-40.
23. Notter R.H., Taubold R., Mavies R.D. (1982) *Hysteresis in Saturated Phospholipid Films and Its Potential Relevance for Lung Surfactant Function in Vivo*. *Experimental Lung Research*, 3, 109-127.
24. Pagacz J., Pielichowski K. (2007) *Modyfikacja krzemianów warstwowych do zastosowań w nanotechnologii*. *Czasopismo Techniczne*, z. 1-Ch/2007, 133-147.
25. Pawelec M. (2007) *Zastosowania tensjometrii dynamicznej w inżynierii procesowej i medycynie*. Rozprawa doktorska. Warszawa, WICHiP PW.
26. Piecyk L. (2006) *Nanokompozyty termoplastyczne*. *Tworzywa sztuczne i chemia*, 2, 20-25.
27. Rodriguez R., Herrera R., Bourlinos A.B., Li R., Amassian A., Archer LA., Giannelis E.P. (2010) *The synthesis and properties of nanoscale ionic materials*. *Applied Organometallic Chemistry*, 24(8), 581-589.
28. Saxena S. (2005) *Lung surfactant. The indispensable component of respiratory mechanics*. *Resonance*, 10(8), 91-96.
29. Serrano A.G. (2006) *Protein-lipid interactions and surface activity in the pulmonary surfactant system*. *Chemistry and Physics of Lipids*, 141(1/2), 105-118.
30. Sosnowski T.R. (2010) *Aerozole wziewne i inhalatory*. Warszawa, WICHiP PW.
31. Sosnowski T.R. (2006) *Efekty dynamiczne w układach ciecz-gaz z aktywną powierzchnią międzyfazową*. *Prace Wydziału Inżynierii Chemicznej i Procesowej Politechniki Warszawskiej*, t. XXX, z. 2.

32. Więcek E. (1997) *Biologiczne działanie pyłów przemysłowych*. [W:] *Bezpieczeństwo pracy i ergonomia*, t. 1. Red. nauk. D. Koradecka. Warszawa, CIOP.
33. Wright J.R. (2005) *Immunoregulatory functions of surfactant proteins*. *Nature Reviews Immunology*, 5(1), 58-68.
34. Wüstneck R., Perez-Gil J., Wüstneck N., Cruz A., Fainerman V.B., Pison U. (2005) *Interfacial properties of pulmonary surfactant layers*. *Advances in Colloid and Interface Science*, 117, 33-58.
35. Zuo Y.Y., Veldhuizen R.A.W., Neumann A.W., Petersen N.O., Possmayer S. (2008) *Current perspectives in pulmonary surfactant – inhibition, enhancement and evaluation*. *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) – Biomembranes*, 1778(10), 1947-1977.
36. *Rozporządzenie Ministra Pracy i Polityki Socjalnej z dnia 26 września 1997 r. w sprawie ogólnych przepisów bezpieczeństwa i higieny pracy*. DzU 2003, nr 169, poz. 1650, wraz ze zm.: DzU 2007, nr 49, poz. 330; DzU 2008, nr 108, poz. 690; DzU 2011, nr 173, poz. 1034.

