

Г. И. ДЖАРДИМАЛИЕВА,
К. А. КЫДРАЛИЕВА,
А. В. МЕТЕЛИЦА,
И. Е. УФЛЯНД

НАНОМАТЕРИАЛЫ. СВОЙСТВА И СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ

Учебник



САНКТ-ПЕТЕРБУРГ
МОСКВА
КРАСНОДАР
2020

УДК 681(075.8)

ББК 24.239я73

Н 25 Наноматериалы. Свойства и сферы применения : учебник / Г. И. Джардималиева, К. А. Кыдралиева, А. В. Метелица, И. Е. Уфлянд. — Санкт-Петербург : Лань, 2020. — 200 с. : ил. — (Учебники для вузов. Специальная литература). — Текст : непосредственный.

ISBN 978-5-8114-4433-5

Цель учебника — дать углубленное изложение главных направлений применения наноматериалов в повседневной жизни. В учебнике отражено использование наноматериалов в медицине, косметологии, производстве пищевых продуктов и упаковке, окружающей среде, для строительства и защиты поверхностей, в одежде и текстильных изделиях, а также в деталях умной электроники и сенсоров. Учебник содержит необходимый набор тестовых контрольных мероприятий и глоссарий, что окажет существенную помощь в освоении дисциплины.

Книга предназначена для студентов вузов, обучающихся по направлениям подготовки в составе УГСН «Химия», «Физика», «Химические технологии», «Нанотехнологии и наноматериалы», а также будет представлять несомненный интерес для студентов, аспирантов и преподавателей вузов медицинской и технологической направленности, где предусмотрен курс «Наноматериалы».

УДК 681(075.8)

ББК 24.239я73

Рецензенты:

В. И. ИРЖАК — профессор, главный научный сотрудник Института проблем химической физики РАН;

В. А. ТЕРЕХОВА — доктор биологических наук, профессор Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова.

Обложка

П. И. ПОЛЯКОВА

© Издательство «Лань», 2020

© Коллектив авторов, 2020

© Издательство «Лань»,

художественное оформление, 2020

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	6
Глава 1. НАНОМАТЕРИАЛЫ В МЕДИЦИНЕ	8
1.1. Что такое наномедицина?	8
1.2. Системы доставки лекарств	11
1.3. Наноматериалы в качестве лекарственных средств	21
1.4. Наноматериалы для визуализации и диагностики	27
1.4.1. Квантовые точки в молекулярной визуализации	27
1.4.2. Наноматериалы для магнитно-резонансной томографии	30
1.4.3. Теория Соломона — Бломбергера — Моргана	31
1.4.4. Наноматериалы для компьютерной томографии	32
1.5. Наноматериалы для медицинского оборудования	37
1.5.1. Металлические наночастицы в медицинском оборудовании	37
1.5.2. Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)	38
1.5.3. Антибактериальные механизмы металлов	39
1.5.4. Гидрогелевые нанокомпозиты в медицинском оборудовании	40
Вопросы и упражнения	41
Глава 2. НАНОМАТЕРИАЛЫ В КОСМЕТОЛОГИИ	42
2.1. Липосомы	43
2.1.1. Твердые липидные наночастицы	45
2.1.2. Классификация липосом	45
2.1.3. Транспортировка липосом в кожу и через кожу	48
2.2. Ниосомы	50
2.3. Наноэмульсии	52
2.4. Нанокapsулы	54
2.5. Гидрогели	54
2.6. Кубосомы	55
2.7. Металлические наночастицы	56
2.8. Дендримеры	57
Вопросы и упражнения	60
Глава 3. НАНОМАТЕРИАЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И УПАКОВКЕ	62
3.1. Наноматериалы в сельском хозяйстве	62
3.2. Наноматериалы в производстве продуктов питания	65
3.2.1. Наноматериалы в обработке пищевых продуктов	67
3.2.2. Нанокapsулирование	68
3.2.3. Наноэмульгирование	69
3.2.4. Теория образования наноэмульсий	72
3.3. Наноматериалы в пищевой упаковке	74
3.3.1. Активная упаковка	74
3.3.2. Интеллектуальная и отзывчивая упаковка	77

3.3.3. Умная упаковка	78
Вопросы и упражнения	79
Глава 4. НАНОМАТЕРИАЛЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ	81
4.1. Источники поступления наночастиц в окружающую среду	81
4.2. Наночастицы в воздухе	81
4.3. Наночастицы в воде	85
4.4. Наночастицы в почве	88
4.4.1. Глинистые минералы	89
4.4.2. Металлические (гидро)оксиды	90
4.4.3. Гуминовые вещества	90
4.4.4. Другие растворимые вещества	92
4.5. Наноматериалы и загрязнение окружающей среды	92
4.5.1. Влияние металлических наночастиц на беспозвоночные организмы	93
Вопросы и упражнения	93
Глава 5. НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ	95
5.1. Нанокompозиты для покрытий	95
5.1.1. Резиновые и полимерные нанокompозиты	97
5.1.2. Нанокompозиты на основе графена	98
5.1.3. Нанокompозиты на основе металлов и оксидов металлов	99
5.1.4. Биокompозиты	102
5.2. Наноматериалы для уборки и чистки	103
5.2.1. Наномоющие средства	104
5.3. Наноматериалы для интерьера	106
Вопросы и упражнения	107
Глава 6. НАНОМАТЕРИАЛЫ В ОДЕЖДЕ И ТЕКСТИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЯХ	108
6.1. Текстильная нанотехнология	110
6.2. Износостойкий текстиль	118
6.3. Водонепроницаемый текстиль	123
6.4. Антистатический текстиль	129
6.5. УФ-защищенный текстиль	133
6.5.1. Наночастицы оксида цинка	135
6.5.2. Наночастицы диоксида титана	136
6.6. Антибактериальный текстиль	138
6.6.1. Наночастицы серебра	140
6.6.2. Медьсодержащие наночастицы	145
6.6.3. Наночастицы оксида цинка	146
6.6.4. Поверхностно-активные N-галаминовые соединения	147
6.7. Умный текстиль	149
6.7.1. Актуаторы	150
6.7.2. Проводящие материалы	151
Вопросы и упражнения	155

Глава 7. УМНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И СЕНСОРЫ.....	156
7.1. Интеллектуальная электроника на основе нанотехнологий.....	156
7.1.1. Наночипы.....	157
7.1.2. Нанобатареи	157
7.1.3. Фотоэлектрические солнечные элементы	162
7.2. OLED, LCD и сенсорные экраны.....	163
7.3. Сенсоры.....	169
7.3.1. Биосенсоры.....	171
7.3.2. Газовые сенсоры	173
7.3.3. Оптические сенсоры.....	179
Вопросы и упражнения.....	183
ГЛОССАРИЙ.....	185
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА.....	198

ВВЕДЕНИЕ

Достижения в области химии и технологии наноматериалов, размеры которых менее 100 нм, по крайней мере, в одном измерении, привели к экспоненциальному развитию во многих областях науки и промышленности. Наноматериалы представляют интерес для научных исследований и технических применений благодаря различным уникальным физическим, химическим и биологическим свойствам, которые обусловлены их нанометровым размером и которые отличаются от таковых для молекулярных видов и массивных материалов. Преимущества наноматериалов по сравнению с массивными материалами проиллюстрированы на рисунке 1.



Рис. 1. Преимущества наноматериалов по сравнению с массивными материалами

Связанные с размером и формой свойства наноматериалов включают эффект малого размера, эффект поверхности и границы раздела, эффект квантового размера и макроскопический квантовый туннельный эффект. В частности, становится очевидным квантование электронных состояний, приводящее к очень чувствительным, зависящим от размера эффектам, таким как оптические и магнитные свойства. Кроме того, высокое отношение поверхности к объему приводит к большому количеству потенциальных активных центров на их поверхности.

В настоящее время общепризнано, что свойства наноматериалов, а также их конечная производительность и применение в значительной степени определяются структурой, морфологией, фазой, формой, размером, распределением и пространственным расположением наночастиц (НЧ).

Интенсивные исследования в области нанотехнологий ведутся как для научных исследований, так и для коммерческого применения на разных уровнях: материалы, устройства и системы. Современные наноматериалы находят широкое применение в химии, физике и биологии, включая преобразование и

хранение энергии, генерация изображений, биомедицина, высокочувствительные газовые датчики, оптические области применения, катализ, магнетизм, биосенсоры, медицинская диагностика, хранение данных и другие. В настоящем учебнике мы попытались в основном выразить те направления применения наноматериалов, которые важны для повседневной жизни. Это относится, в частности, к наномедицине, косметологии, производству пищевых продуктов и упаковке, окружающей среде, строительству и защите поверхностей, одежде и текстильным изделиям, электронике и сенсорам. В качестве примера в таблице 1 приведено применение наноматериалов, состоящих из серебра, золота, меди, оксида цинка, оксида железа и оксида титана, в различных областях.

Таблица 1. Применение наноматериалов в различных областях

	Серебро	Золото	Медь	Оксид цинка	Оксид титана	Оксид железа
Текстиль						
Косметика						
Продукты						
Здравоохранение						
Медикаменты						
Пластик						
Бытовые товары						
Биосенсоры						
Оптика						
Электроника ПК						
Пигменты и краски						
Персональные защитные средства						
Фотокатализ						
Пестициды						

Учебник рекомендуется для студентов старших курсов вузов, специализирующихся в области нанотехнологий и наноматериалов.

Глава 1

НАНОМАТЕРИАЛЫ В МЕДИЦИНЕ

1.1. Что такое наномедицина?

Наномедицина является новым перспективным научным медицинским направлением, ориентированным на совершенствование профилактики, диагностики и лечения заболеваний с помощью нанотехнологий. Формирование концепции наномедицины началось еще в середине XX в. В 1959 г. Ричард Фейнман опубликовал свою лекцию под названием «Там, внизу, много места», в которой он обосновал основные принципы использования нанотехнологии в медицине. Поэтому Р. Фейнман считается пророком развития наномедицины, поскольку он предсказал неизбежность перехода медицинских технологий от макроуровня к микроуровню и далее вплоть до атомарного уровня.

Термин «наномедицина» появился в 1990-х гг., и с тех пор интерес к нему вызвал экспоненциальный рост в научном сообществе, особенно в течение последних 25 лет, после того как правительство Соединенных Штатов заявило, что оно начинает финансировать наномедицинские исследования. Это новое междисциплинарное направление медицинской науки в настоящее время находится в стадии становления, её методы только выходят из лабораторий, а большая их часть пока существует только в виде проектов. Тем не менее Национальные институты здравоохранения США включили наномедицину в пятёрку самых приоритетных областей развития медицины в XXI веке, а Национальный институт рака США собирается применять достижения наномедицины при лечении рака. Достижения наномедицины станут широко доступны по разным оценкам только через 20–30 лет.

В общем случае термин «наноматериал» включает в себя широкий спектр объектов с по меньшей мере одним размером в нанометровом масштабе (обычно 1–100 нм) (рис. 1.1). Интеграция НЧ и биомолекул с уникальными свойствами каждого из объектов, и кроме того, находящихся в одном и том же наноразмерном масштабе (ферменты, антитела имеют характерные размеры 2–20 нм), предполагает, что оба класса материалов являются структурно совместимыми.

Существует много различных типов применяемых в наномедицине НЧ, включая неорганические (например, золото, серебро и диоксид кремния), НЧ на основе полимеров (например, дендримеры, полимерные лекарственные конъюгаты) и НЧ на основе липидов (табл. 1.1). Разнообразие классов наноматериалов и широкого спектра изменения физических и композиционных характеристик НЧ является, пожалуй, самым большим преимуществом использования наномедицины.

В качестве типичного примера можно привести лекарства на основе полимерных НЧ, полученные с использованием нанотехнологий, которые уже запущены в производство или находятся на стадии клинических испытаний (табл. 1.2).



Рис. 1.1. Схематическое изображение шкалы для визуализации диапазона наноматериалов (показан прямоугольником) по сравнению с биологическими объектами

Таблица 1.1. Классификация применяемых в наномедицине НЧ

Вид НЧ	Разновидности
Биологические и био-генные НЧ	Ферменты, белки, рибосомы, вирусы
Полимерные НЧ	Полиэтиленгликоль (ПЭГ), сополимер полигликолевой и полимолочной кислоты (PLGA)
Дендримеры	Полиамидоамин, лизин
Углеродные НЧ	Нанотрубки, фуллерены
Неорганические НЧ	НЧ металлов: золото, серебро, платина, титан, цинк, железо, а также оксида кремния
Квантовые точки (КТ)	Полупроводниковые нанокристаллы
Супермагнитные НЧ	Магнетит (смесь различных оксидов железа)
Полимерные мицеллы	Мицеллы — переносчики гидрофобных лекарственных препаратов
Липосомы	Малые, большие и многослойные липосомы
Перфторуглеродные НЧ	НЧ, состоящие из жидкого перфторуглеродного ядра, покрытые липидным монослоем

Таблица 1.2. Нанолечарства на основе полимерных НЧ на рынке и на стадии клинических испытаний*

Продукт	Состав	Применение	Компания	Статус
AbraXane®	Альбумин-связанный паклитаксел	Метастатический рак молочной железы	Celgene corp	Выпущен
Livatag®	НЧ доксорубина	Гепатоцеллюлярная карцинома	BioAlliance pharma S.A.	Фаза 3
CRLX101	β -CD-PEG-CPT нанофармацевтический препарат	Передовой NSCLC	Cerulean pharma Inc.	Фаза 2
XMT-1001	Fleximer-CPT полимер	NSCLC и SCLC	Mersana therapeutics	Фаза 1
IFN- α XL	Polyglu-Vit E интерферон- α	Гепатит С	Flamel technologies	Фаза 2
CALAA-01	Трансферрин- β -CD siRNA НЧ	Твердые опухоли	Calando pharma., Inc.	Фаза 1
BIND-014	PEG-PLA/PEG-PLA-ACUPA DTX НЧ	Расширенный или метастатический рак	Bind therapeutics, Inc.	Фаза 1
LIQ001	PRINT НЧ	Вакцина против гриппа	Liquidia technologies	Фаза 1/2

* NSCLC — немелкоклеточный рак легких, SCLC — мелкоклеточный рак легких, CPT — камптотecin, DTX — доцетаксел, β -CD — β -циклодекстрин, PLA — полимолочная кислота. Фазы 1 и 2 — стадии клинических испытаний новых лекарственных препаратов.

Выделяют 5 основных областей применения наноматериалов в медицине: доставка активных лекарственных веществ, новые методы и средства лечения на нанометровом уровне, диагностика *in vivo*, диагностика *in vitro*, медицинские импланты (рис. 1.2).

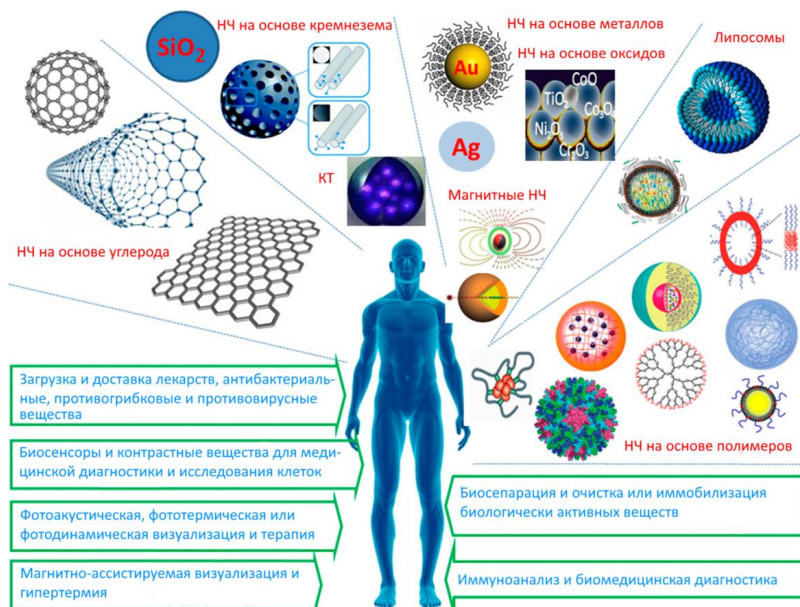


Рис. 1.2. Примеры типичных НЧ и их применения в биомедицинских областях

1.2. Системы доставки лекарств

Несмотря на широкий арсенал лекарственных веществ, применяемых в медицине, одной из важнейших проблем остается их адресная доставка с целью повышения эффективности лечения. Обычно лекарственное вещество после адсорбции распределяется по тканям организма относительно равномерно. В частности, противоопухолевые препараты подавляют деление не только трансформированных клеток, но и активно делящихся нетрансформированных клеток. С этим связаны побочные эффекты многих препаратов, применяемых для лечения онкологических опухолей и аутоиммунных заболеваний. Сильные побочные эффекты лекарственных веществ делают терапию малоэффективной. Существуют барьеры при доставке лекарств к опухоли, которые должны быть устранены и обработаны с осторожностью (табл. 1.3). Следует отметить, что некоторые барьеры взаимосвязаны и что не все барьеры применимы ко всем видам (химио)терапии.

Таблица 1.3. Обзор факторов, ограничивающих доставку *in vivo* применяемых противоопухолевых препаратов к опухолям

Химические барьеры	Биологические барьеры	Физиологические барьеры	Клинические барьеры
Низкая растворимость	Почечная фильтрация	Сосудистый эндотелий	Низкая эффективность
Низкая стабильность	Печеночная дегра- дация	Периваскулярное пространство	Высокая токсичность
Низкий молекуляр- ный вес	Высокая плотность опухолевых клеток	Клеточная мембрана	Необходимость госпитализации
Большой объем распределения	Высокое внутри- тканевое давление жидкости	Ядерная мембрана	Частое введение
Взаимодействия зарядов	Эффлюксные насо- сы препарата	Гематоэнцефалический барьер	Низкая стоимость- эффективность

Внедрение новых подходов для решения проблемы адресной доставки лекарств позволит не только значительно снизить побочные эффекты, но и повысить избирательность, а следовательно, и эффективность лечения. Концепция селективной доставки лекарственных веществ была впервые сформулирована немецким исследователем Паулем Эрлихом, считавшим возможным создание лекарственного препарата избирательного действия, которое при введении в организм находит орган-мишень как «волшебная пуля». Система доставки лекарств — это система, которая используется в качестве среды или носителя для введения фармацевтического продукта пациенту. Одним из наиболее простых и эффективных способов доставки молекул лекарства в организм человека является трансдермальный (через кожу). Именно из-за своей простоты пока не существует теоретических запретов на доставку таким образом большинства из известных биологически активных соединений вне зависимости от их молекулярной массы (размеров) или физико-химических свойств.

Используют различные способы загрузки лекарственных молекул для адресной доставки, например капсулирование и конъюгирование. Капсулирование — процесс заключения небольших количеств вещества в оболочку из плёнообразующего материала с получением капсул, обладающих заданными свойствами. Данный способ упаковки защищает вещества, находящиеся внутри капсулы, от действия внешней среды, маскирует вкус, запах, цвет, обеспечивает точную дозировку, направленный транспорт в организме или регулируемое высвобождение действующего вещества. Самыми распространенными платформенными технологиями являются микрокапсулирование, а также технологии получения матричных, многослойных, оболочечных таблеток и капсул. Например, в России разработаны платформенные технологии создания наноразмерных комплексов действующих веществ с биосовместимыми и биodeградируемыми синтетическими и природными полимерами. Нанотформулировка может приводить к увеличению активности препарата в 2–4 раза, а также к появлению более выраженных терапевтических свойств. Ведутся активные исследования известных лекарств в новых наноупаковках (например, таксол или нурофен пролонгированного действия). Платформенные технологии контролируемого высвобождения лекарств актуальны для направленной доставки высокотоксичных противоопухолевых лекарственных веществ. Кроме того, есть много препаратов, которые плохо поглощаются из-за плохой растворимости в кишечной жидкости, а также плохого проникновения через кишечный эпителий. Поэтому нанотформы используются для улучшения дисперсии слаборастворимых в воде лекарств, а также для повышения их транспорта через кишечный барьер. Например, существует такое вещество, как куркумин, обладающий мощным противораковым действием, но его использование было практически невозможно из-за плохой растворимости в воде (основного вещества внутренней среды организма), использование же контейнера из НЧ позволило обойти это ограничение. НЧ в данном и многих других случаях служат не только переносчиком терапевтических средств, но и защитным каркасом для них.

Другим немаловажным направлением исследований является создание новых лекарственных форм. Лекарственная форма — это то, в каком виде лекарственное средство вводится в организм, например раствор для инъекций или суспензии. Существует множество разработок, использующих частицы из золота или других металлов в качестве «скорлупы», капсулы для лекарственных веществ. Размеры этих частиц позволяют им проникать через поры клеток и каналы клеточной стенки, доставляя таким образом лекарственное средство прямо к месту действия. Это способно уберечь лекарственные вещества от переработки ферментами организма, связывания с белками плазмы, что увеличивает количество неизмененного вещества, дошедшего до места действия. Проще говоря, увеличивает эффективность использования лекарств.

Конъюгация — связывание молекулы лекарственного вещества с каким-либо другим соединением, являющимся эндогенным субстратом (глюкуроновой, серной, уксусной кислотами, глицином и т. д.). В процессе биотрансформации лекарственное вещество теряет свою исходную структуру и появляются новые вещества. Традиционные онкологические препараты равномерно распре-

деляются по всему организму: попадают одновременно в очаги болезни и в здоровые органы. Проблему можно решить при помощи направленной доставки лекарственного вещества вместе с биodeградируемым полимером — тогда лекарство высвобождается не моментально, а по мере деградации полимера. Но есть ещё более продвинутое методы целевой доставки лекарства при помощи НЧ генетического материала, ДНК или РНК. Частицы размером около 200 нм или немного меньше могут выйти из кровотока только в местах воспаления — там, где у капилляров расширены поры. Поэтому на смену шприцам с раствором антигенов в ближайшем будущем придут нанопереносчики (размеры до 500 нм), способные доставлять антигены через кожу к присутствующим там иммунным клеткам. Показано, что использование малых НЧ (всего 40 нм) позволяет доставлять антигены непосредственно через волосные фолликулы. Многие трансформированные (раковые) клетки либо имеют на своей поверхности специфические рецепторы, либо усиленно продуцируют рецепторы, характерные для нетрансформированного состояния. Эти свойства можно использовать для доставки лекарств к опухолевым клеткам, предварительно конъюгируя антитела к этим рецепторам с НЧ. Таким образом, за счет антитело-антигенного взаимодействия достигается адресная доставка противоопухолевого лекарства до трансформированных клеток. На сегодняшний день предлагается более 200 систем (платформ) адресной доставки противоопухолевых и других лекарств, в том числе основанных на антителах или их фрагментах.

Разрабатываются и более сложные механизмы доставки лекарств, включая возможности доставлять лекарства сквозь клеточную мембрану в цитоплазму. Эффективность важна, поскольку многие заболевания зависят от процессов в клетке и могут быть остановлены только лекарствами, проникающими в клетку.

Адресная доставка лекарств позволит разрешить несколько проблем, в частности:

- 1) защитит лекарства от деградации и нежелательных взаимодействий с биологическими молекулами;
- 2) увеличит селективную абсорбцию лекарств опухолевыми клетками;
- 3) осуществит контроль за фармакокинетикой;
- 4) увеличит биодоступность лекарств внутрь опухолевых клеток.

Основные характеристики системы доставки лекарств включают следующие три показателя:

- 1) эффективная инкапсуляция лекарств;
- 2) успешная доставка этих лекарств к целевому участку тела;
- 3) успешное высвобождение лекарств там.

Лекарства, снабженные системой доставки, имеют ряд преимуществ по сравнению со свободными препаратами:

- 1) повышается растворимость гидрофобных лекарств;
- 2) улучшается их проникновение в клетки;
- 3) улучшается фармакокинетика;
- 4) у многих лекарств появляется способность пересекать мембранные и гематоэнцефалический барьеры.

Высвобождение малых молекул из микрочастиц *in vitro* может быть оценено методом диализа, где доза лекарства, эффективность инкапсулирования

и кумулятивное высвобождение лекарства могут быть определены следующими уравнениями:

$$\text{Доза лекарства: \% ДЛ} = \frac{C_R V_R}{m_{mp}} \times 100. \quad (1.1)$$

$$\text{Эффективность инкапсулирования: \% ЭИ} = \frac{C_R V_R / m_{mp}}{m_D / (m_D + m_{PLGA})} \times 100. \quad (1.2)$$

$$\text{Кумулятивное высвобождение за время } t: KB_t = C_t V_R + \sum_{i=0}^{t-1} C_i V_r, \quad (1.3)$$

где C_R — концентрация лекарственного вещества среды высвобождения; V_R — объём среды высвобождения; m_{mp} — масса микрочастицы; m_D — масса лекарства g; m_{PLGA} — масса PLGA, добавленной во время синтеза частиц; KB_t — кумулятивное высвобождение лекарства при времени t ; C_t — концентрация лекарства при времени t ; C_i — концентрация лекарства при времени i ; V_r — объём, извлекаемый при времени t .

Наночастица				
				
Свойства НЧ	Физические свойства		Структура (химический состав)	Таргетный лиганд
	<ul style="list-style-type: none"> • Размер • Геометрия • Заряд поверхности (дзета-потенциал) • Пористость • Эластичность • Жесткость 	<ul style="list-style-type: none"> • Гидрофобность, шероховатость и кривизна поверхности • Электронные, магнитные и оптические 	<ul style="list-style-type: none"> • Липосомы (природные и синтетические липиды) • Полимерные НЧ (деградируемые и неразлагающиеся полимеры) • Мицеллы (амфифильные биоматериалы) • Дендримеры (разветвленные биоматериалы) • Белковые НЧ (природные или синтетические белки) • Вирусные НЧ (спроектированные вирусы и вирусные белки) • Экзосомы и природные мембранные НЧ (биологические мембраны) • Металлические и металлодержащие НЧ (золото, серебро, платина и т. д.) • Углеродные наноматериалы (различные аллотропы углерода) • Гибридные НЧ (сочетание двух и более НЧ) 	<ul style="list-style-type: none"> • Малые молекулы • Антитела и фрагменты • Аптамеры и нуклеиновые кислоты • Белки и пептиды • Сахара

Рис. 1.3. Влияние свойств НЧ на системную доставку лекарств

Терапевтические НЧ для лечения твердых опухолей, представленные на рисунке 1.3, вводятся системно путем накопления в опухоли через эффект повышенной проницаемости и удержания (EPR), взаимодействие НЧ с белками, кровообращение, экстравазацию и взаимодействие с периваскулярным микроокружением опухоли (ТМЕ), проникновение опухолевой ткани и интернализацию опухолевых клеток под влиянием свойств НЧ (размер, геометрия, особенности поверхности, эластичность, жесткость, пористость, состав и таргетный лиганд). НЧ могут быть изготовлены из различных материалов и обладать различными физико-химическими свойствами (например, размером, геометрией, особенностями поверхности, эластичностью и жесткостью), а также могут быть модифицированы мириадами таргетных лигандов различной поверхностной плотности. Свойства НЧ влияют на биологические процессы, вовлеченные в доставку к опухолевым тканям, включая взаимодействия с сывороточными белками, кровообращение, биораспределение, кровоизлияние в периваскулярное микроокружение опухоли через негерметичные опухолевые сосуды и проникновение в опухолевую ткань, нацеливание опухолевых клеток и внутриклеточное распространение. НЧ также могут быть разработаны для управления профилем высвобождения полезных грузов.

Исследованными химическими веществами для доставки лекарств являются альбумин, цетиловый спирт/полисорбат, хитозан, желатин, золото, гидрогели, магнитный оксид железа, метокси-ПЭГ/поли(ϵ -капролактон) полиалкиcianoакрилатные композиты, PLGA и твердые липидные составы. Новым поколением наноносителей для наномедицины являются легкодоступные материалы (Si, Cu и Zn), агро материалы (природные, полимерные, растительный экстракт), зеленые материалы (водный синтез и биосинтез), а также биоматериалы (хитозан, флуоресцентные белки).

Перспективными носителями лекарственных веществ являются полимерные НЧ, представляющие собой твердые частицы размером от 1 до 100 нм, состоящие из полимеров как природного (например, альгинат, хитозан, альбумин), так и синтетического (например, полиакрилаты, полилактиды и пр.) происхождения и содержащие активный ингредиент, который может быть инкапсулирован, адсорбирован или присоединен ковалентной связью (табл. 1.4). Данное определение распространяется также на нанокапсулы, состоящие из полимерной оболочки, внутри которой находится масляная фаза.

Наносферы и нанокапсулы относятся к семейству полимерных НЧ. Если наносферы являются цельными матрицами, на полимерной поверхности которых распределяется активное вещество, то в нанокапсулах полимерная оболочка образует полость, наполненную жидкостью. Вследствие этого активное вещество выделяется в организм по различным механизмам — из наносфер высвобождение носит экспоненциальный характер, а из нанокапсул — происходит с постоянной скоростью в течение длительного времени.

Таблица 1.4. Типы коллоидных систем, используемых для доставки лекарственных веществ

Тип	Типичные размеры, нм	Характеристика
Липосомы	100–200	Капсулы, внешняя мембрана которых состоит из природных фосфолипидов; активный ингредиент растворен во внутренней водной фазе или в липидной мембране
Полимерные НЧ	100–500	Твердые частицы из полимеров (природных или синтетических); активный ингредиент распределен (растворен) в твердой фазе и/или адсорбирован на поверхности
Липидные НЧ	100–500	Частицы из твердых липидов; активный ингредиент распределен (растворен) в твердой фазе и адсорбирован на поверхности
Полимерные нанокapsулы	100–300	Капсулы с внутренней масляной фазой, внешняя оболочка состоит из биodeградируемых полимеров; активный ингредиент растворен во внутренней фазе
Наногели	50–250	Частицы из гидрофильного геля, состоящего из поперечно-сшитых полимеров (например, система ПЭГ — полиэтиленмин или полисахариды)
Полимерные мицеллы	20–150	Самоорганизующиеся мицеллы из блок-сополимеров типа А-В или А-В-А; активный ингредиент солюбилизирован или ковалентно связан с полимером
Полиплексы/липоплексы	50–150	Комплексы ДНК с поликатионами или положительно заряженными липидами
Дендримеры	5–10	Гиперразветвленные полимеры, макромолекулы которых имеют сферическую форму; активный ингредиент иммобилизован во внутренних полостях макромолекул
Нанокристаллы	100–500	Кристаллическая форма активного ингредиента; кристаллы стабилизированы ПАВ

Полимерные НЧ можно получить из естественных либо синтетических полимеров, каковыми являются полисахариды, PLGA, полилактиды, полиакрилаты, акрилполимеры, ПЭГ и его аналоги и др. Полимерные материалы характеризуются набором ценных свойств для лекарственного транспорта, таких как биосовместимость, способность к биodeградации, функциональная совместимость. Типичный пример — использование сополимеров, которые формируют мицеллы для инкапсуляции лекарств (рис. 1.4). Они могут хранить маленькие молекулы лекарств и транспортировать их к желаемому месту.

Системы доставки лекарств на основе липидных УХ используются для улучшения фармакологических и терапевтических свойств лекарств (рис. 1.5).

За последние 20 лет наиболее достигнуты существенные успехи в разработке фосфолипидных транспортных систем. Так, фосфолипидные НЧ (мицеллы/липосомы) до сих пор имеют ряд преимуществ перед другими, например полимерными НЧ. Они нетоксичны, биodeградируемы, не вызывают аллергических реакций, благодаря своему строению и составу, имеют высокое сродство к мембранам клеток, что позволяет доставлять лекарство внутрь клетки. В настоящее время в мире существует 10–15 сертифицированных наносистем, используемых в качестве переносчиков лекарств, а на фармацевтическом рын-

ке — несколько десятков препаратов, в основном противоопухолевых, снабженных фосфолипидной системой транспорта (липосомы), например, дауномицин и доксорубицин, винкристин, аннамицин и третиноин.

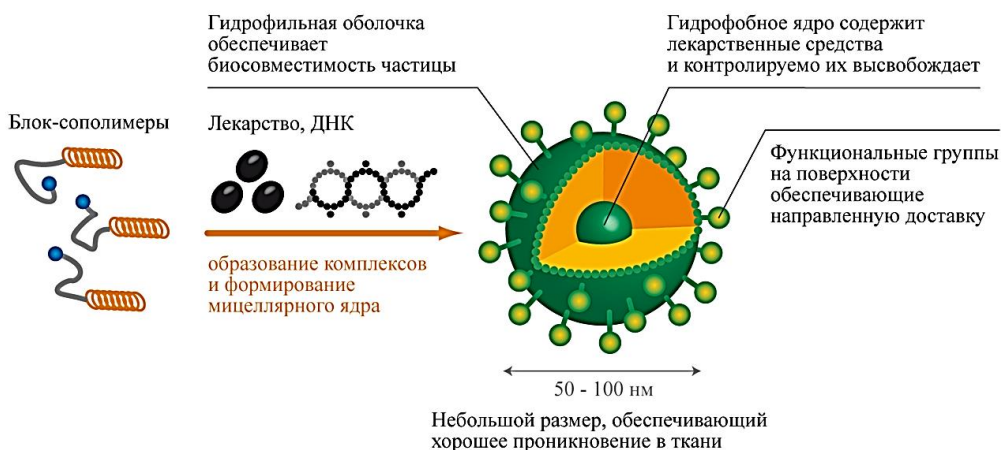


Рис. 1.4. Пример наноразмерной системы доставки лекарственных средств на основе блок-сополимеров — молекул, которые образуют гидрофобное ядро с включенным лекарством и гидрофильную оболочку, обеспечивающую биосовместимость переносчика в целом. Модификация поверхности различными векторами обеспечивает направленную доставку содержимого в таргетные ткани и клетки

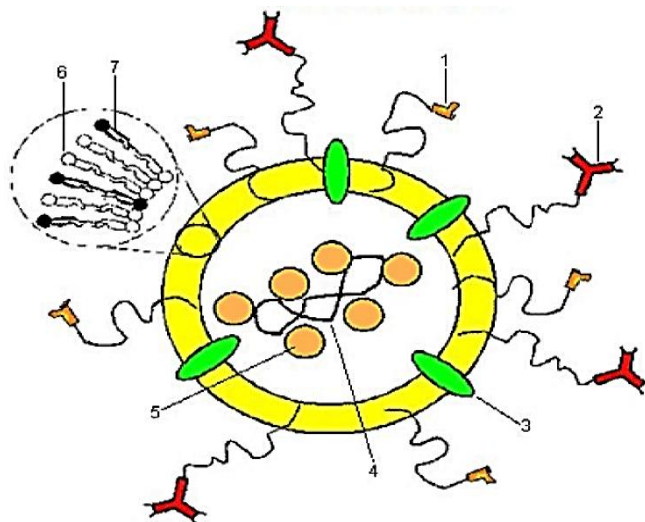


Рис. 1.5. Липосома для направленной доставки лекарственного вещества в клетку:
 1) полимеры с гибкой гидрофильной цепью; 2) «молекулярный адрес» (в основном иммуноглобулины); 3) белки слияния (гемагглютинин);
 4) лекарственное вещество (или ДНК в случае генной терапии);
 5) липидные положительно заряженные частицы для компактизации ДНК; 6–7) липиды.

Особый интерес вызывают дендримеры. Они представляют собой новый тип полимеров, имеющих не привычное линейное, а «ветвящееся» строение. Дендримеры являются уникальным классом полимеров, поскольку их размер и форма могут быть очень точно заданы при химическом синтезе, что крайне важно для нанопереносчиков. Типичными мономерами, используемыми в синтезе, служат полиамидоамин и аминокислота лизин. «Целевые» молекулы связываются с дендримерами либо путём образования комплексов с их поверхностью, либо встраиваясь глубоко между их отдельными цепями. Кроме того, на поверхности дендримеров можно стереоспецифически расположить необходимые функциональные группы, которые с максимальным эффектом будут взаимодействовать с вирусами и клетками (рис. 1.6).

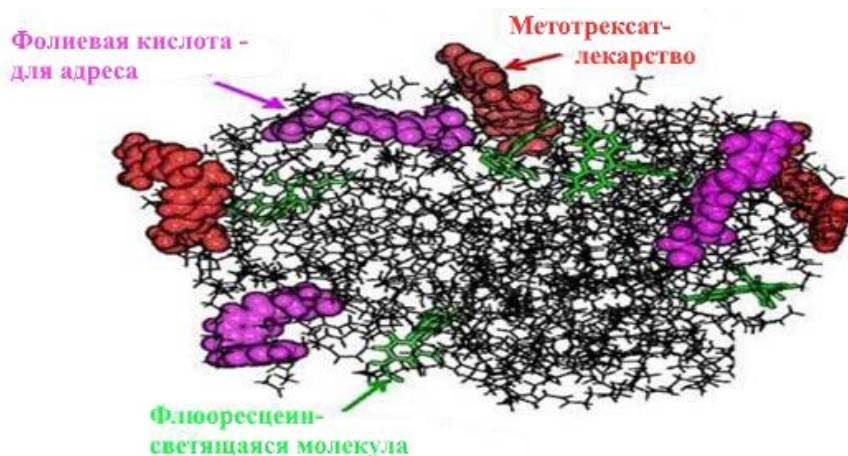


Рис. 1.6. Доставка лекарств дендримером. Дендример, к внешней оболочке которого прикреплены молекулы фолиевой кислоты, прилипает только к раковым клеткам. Светящиеся молекулы флюоресцеина позволяют обнаружить эти клетки, молекулы метотрексата убивают раковые клетки. Это дает возможность избирательно убивать только клетки опухоли

Другими эффективными транспортными средствами для доставки лекарств являются углеродные НЧ, в частности фуллерены и нанотрубки, которые можно получить с помощью разнообразных химических или физико-химических методов. Главная особенность фуллеренов — их каркасная форма: молекулы выглядят как замкнутые, полые внутри «оболочки» (рис. 1.7). Фуллерены оказались удобной основой для высокоэффективных средств доставки препаратов для лечения онкологических больных и ВИЧ-инфицированных пациентов. Для них характерно разнообразие форм (большие и маленькие, однослойные и многослойные, прямые и спиральные), высокая прочность, а также широкий спектр интересных магнитных, электрических и оптических свойств. Считается, что фуллерены представляют интерес в качестве не только систем доставки, но и нового класса лекарственных средств.

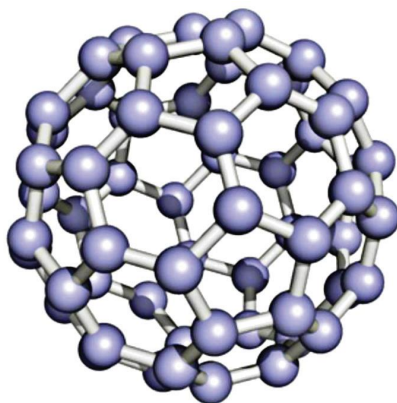


Рис. 1.7. Изображение фуллерена

Нанотрубки представляют также интерес как микроскопические контейнеры для транспорта разнообразных химически или биологически активных веществ, например белков, ядовитых газов, компонентов топлива и даже расплавленных металлов. Несомненными преимуществами нанотрубок для биомедицинских применений являются повышенное сродство к липидным структурам, способность образовывать стабильные комплексы с ДНК-олигонуклеотидами и пептидами, а также возможность инкапсулирования этих молекул. Совокупность указанных свойств составляет основу их применение в виде эффективных систем доставки генетического материала и вакцин (рис. 1.8).

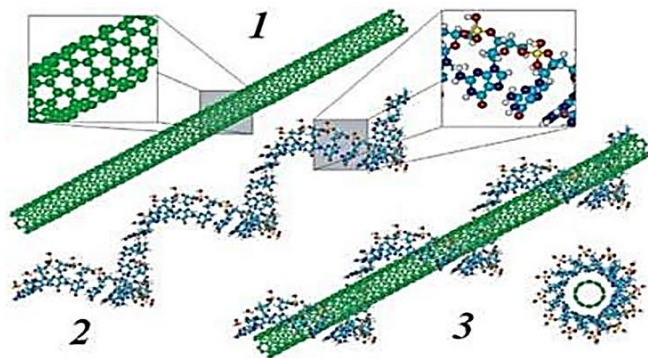


Рис. 1.8. Моделирование соединения ДНК и углеродной нанотрубки

Одним из важнейших классов наноразмерных систем доставки лекарств являются неорганические НЧ, в частности соединения оксида кремния и различных металлов (платина, золото, серебро). Широкое распространение получили НЧ, имеющие кремниевое ядро и внешнюю оболочку, образованную атомами металла. Использование металлов позволяет создавать системы доставки лекарств с широким рядом важных биомедицинских свойств. Так, высвобождение содержащегося в них терапевтического агента может быть инициировано термическим воздействием, например инфракрасным излучением, или изменением магнитного поля. Представляют также широкий интерес гетерогенные

твердофазные композиты, в частности НЧ металла на поверхности пористого носителя, поскольку взаимодействие этих компонентов приводит к появлению новых свойств.

Многие исследования были посвящены использованию бактерий для доставки специализированных средств (рис. 1.9). Несомненным преимуществом бактерий является возможность точечной доставки лекарств к больным тканям, поскольку они перемещаются при помощи жгутиков — молекулярных пропеллеров, под действием сигналов рецепторов, которые реагируют на малейшие изменения концентрации определенных химических веществ.

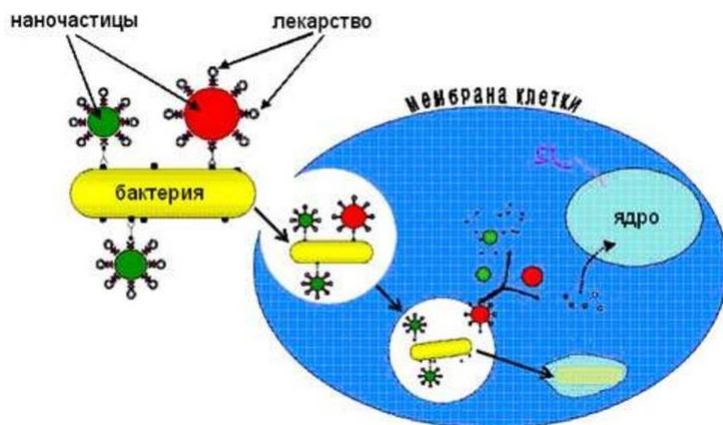


Рис. 1.9. Способ доставки НЧ с лекарствами или фрагментами ДНК (генами) при помощи бактерий для лечения клеток

Другим примером систем доставки лекарств, в частности для транспортировки терапевтических генных структур к опухолевым клеткам, являются желатиновые НЧ. Раньше в качестве транспорта использовались вирусы (вирусные векторы), однако транспорт на основе наноматериалов оказался более эффективен, поскольку он лишен таких недостатков вирусных переносчиков, как токсичность.

Использование наноматериалов позволяет доставлять внутрь клетки не только лекарственные средства, но и гены. Например, протеины и пептиды производят широкий спектр биологических операций в теле человека, поэтому они представляют интерес для лечения разнообразных болезней и расстройств. Такие макромолекулы получили название биофармацевтиков. Их целенаправленная или контролируемая доставка с использованием наноматериалов, например НЧ и дендримеров, представляет собой новую область (нанобиофармацевтика), а эти продукты названы нанобиофармацевтиками.

Несомненным преимуществом биомедицины в дополнение к повышению эффективности систем доставки лекарств является также их более высокая безопасность по сравнению с обычными лекарствами, поскольку наноматериалы нацеливают терапевтическую полезную нагрузку на пораженные участки тела с помощью различных (пассивных или активных) механизмов, что особенно актуально, например, в онкологии.

1.3. Наноматериалы в качестве лекарственных средств

Помимо использования наноматериалов в качестве средств доставки лекарственных веществ к мишеням, представляет интерес их применение как лекарств. Важно, что одним из существенных недостатков новых лекарственных веществ, которые сейчас находятся в разработке, является их плохая растворимость и, соответственно, недостаточная биодоступность. Поэтому широкое распространение получил новый подход к их использованию — размельчение активных лекарственных веществ до нанометровых размеров.

Активное лекарственное нановещество производят в виде суспензии (наносуспензии), которую можно вводить внутривенно, а также получить из нее гранулы или таблетки для перорального приема. В этом случае для производства лекарства не нужна полимерная матрица, разрушение которой иногда оказывает токсикологическое действие на клетки. Следует отметить, что обычно размер нанокристаллов лекарственного препарата составляет 200–600 нм. Одним из широко известных нанокристаллических лекарств, внедренных в клиническую практику еще в 2000 г., является рапамун — иммуносупрессивное средство, применяемое после трансплантации органов.

Индустрия целенаправленного дизайна новых лекарственных веществ, или драг-дизайн (drug — лекарственный препарат, design — проектирование, конструирование), непосредственно связана с наноматериалами, поскольку оба взаимодействующих объекта (лекарство и мишень) имеют нанометровые размеры. Мишень — это биологическая макромолекула, выполняющая определенную функцию, нарушение которой приводит к болезни и поэтому требует совершения определённого воздействия. В качестве наиболее широко встречающихся мишеней следует отметить рецепторы и ферменты. Лекарство — это химическое соединение (обычно низкомолекулярное), определенным образом взаимодействующее с мишенью и поэтому модифицирующее клеточный ответ, создаваемый мишенью. В частности, если мишенью является рецептор, то лекарство будет являться его лигандом, иначе химическим соединением, избирательно взаимодействующим с активным центром рецептора. Примером является F1-аденозинтрифосфатаза (F1-АТФаза), которая относится к группе ферментов, обеспечивающих синтез энергии во всех организмах, включая процесс фотосинтеза в клетках растений. Диаметр молекулы этого фермента составляет 10–12 нм, т. е. находится в нанометровом диапазоне.

Взаимодействие таргетных лекарственных веществ, размеры которых составляют 1–10 нм, с биомишенью (белок или система белков с размерами до 100 нм) приводит к образованию комплекса «лиганд — биомишень». Поэтому это взаимодействие, протекающее через образование нековалентной (координационной или водородной) химической связи между лекарственным веществом (лигандом) и белком (мишенью), определяет избирательность, селективность, эффективность и токсичность таргетных препаратов по сравнению с ранее разработанными лекарствами и позволяет улучшить их потребительские качества. Важно, что во время своего существования система «лиганд — биомишень» по всем своим характеристикам представляет собой биомашину, в ре-

зультате работы которой будет протекать модификация болезни, приводящая к полному или частичному выздоровлению организма.

Разработка нанолекств подразделяется на следующие стадии:

1) биологический скрининг, включающий поиск активных молекул с размерами 1–10 нм, которые могут взаимодействовать с биомишенью (белок или система белков с размером до 100 нм);

2) поиск биомишени и исследование механизма ее взаимодействия с активной молекулой;

3) компьютерный дизайн потенциально активных соединений, расчёт энергий взаимодействия биомишени (белка) и молекул-кандидатов на расстоянии нескольких нанометров, а также расчёт предполагаемых промежуточных структур, соответствующих минимальной энергии такого взаимодействия;

4) целенаправленный контроль и модификация форм, размеров, взаимодействия и интеграции наноразмерных компонентов («лиганд — биомишень», около 1–100 нм), позволяющие улучшить или получить дополнительные потребительские или эксплуатационные характеристики и свойства конечных продуктов (повышение эффективности и биодоступности, а также снижение токсичности и побочных эффектов лекарственных веществ);

5) производство готовых лекарственных наночастиц (например, биодegradуемые полимеры, липосомальные формы, НЧ для целенаправленного транспорта и т. д.);

6) применение таргетных лекарственных веществ, которые обеспечивают наноразмерное воздействие на биомишень, что в конце концов приводит к высокому терапевтическому эффекту.

Одним из перспективных направлений использования наноматериалов является стимулирование врождённых механизмов регенерации. В этом плане основное внимание сконцентрировано на искусственной активации и управлении взрослыми стволовыми клетками. В качестве наиболее интересных примеров следует отметить покрытия областей опухоли головного мозга из магнитных НЧ и чувствительных к ферментам частиц; амфифильные белки, поддерживающие рост клеток для восстановления поврежденного спинного мозга; квантовые точки, обнаруживающие и определяющие количество биомаркеров рака молочной железы человека; зонды из НЧ для внутриклеточной доставки лекарственного вещества и экспрессии генов.

Важное место в наномедицине принадлежит наноантителам, которые являются наименьшими из известных на сегодня белковых антиген-узнающих молекул, имеющих размер 2–4 нм. Они представляют собой фрагменты (вариабельные домены) особых однодоменных антител, состоящих из димера только одной укороченной тяжелой цепи иммуноглобулина, и являются полнофункциональными в отсутствие легкой цепи. Важно, что после синтеза наноантитела являются функциональными и не требуют никаких посттрансляционных модификаций. Это позволяет получать их сразу в бактериальных клетках или в дрожжах, что делает синтез данных белков значительно более экономичным и эффективным. Немаловажное значение имеет и тот факт, что использование наноантител позволяет проводить разнообразные генно-инженерные трансформации, в частности

получать эффективные комбинированные архитектуры, включающие два или несколько наноантител, а также другие белковые домены или функциональные группы. Важно, что такие антитела отсутствуют в организме человека, и поэтому приспособления к ним нет. Результатом этого является возможность избежать действия аномальных и патологических клеток и микроорганизмов, которые могут адаптироваться к иммунной системе человека и нарушать ее защиту.

Представляют также интерес биологически активные добавки (БАД), разработанные с применением наноматериалов, которые получили название наноцевтиков (nanosecuticals) и нацелены на значительное усиление возможностей организма: от повышения перерабатываемости активных компонентов пищи до улучшения умственной деятельности и далее до возможности сконцентрироваться.

Важным аспектом биомедицинских применений наноматериалов является термотерапия НЧ. В частности, хорошо известно, что под воздействием ближнего ИК излучения нанотрубки начинают вибрировать и разогревают вещество вокруг себя. Эффективность такой терапии оказалась очень высокой, поскольку контакт нанотрубок с поврежденной тканью ускоряет ее регенерацию и снижает вероятность возникновения воспалительных процессов в процессе лечения. Следует отметить, что многие линии раковых клеток, в отличие от нетрансформированных, чувствительны к температуре 40°C и выше. Другим интересным примером являются магнитные НЧ из Fe_3O_4 , которые можно нагреть, если их поместить в переменное магнитное поле. Модификация поверхности этих магнитных НЧ, в частности, лютеинизирующим гормоном, рецепторы которого в основном расположены на клетках рака молочной железы, позволяет получить терапевтический препарат, который при помещении в магнитное поле будет нагреваться, поражая трансформированные клетки. Аналогичным образом НЧ золота убивают микробы, распознают и разрушают раковые клетки. Примером служит захват НЧ золота клетками печени из пораженной раковой опухолью части, которые в свою очередь поглощают радиоволны и способны выделить столько тепла, сколько хватило бы для серьезного урона опухоли. Поэтому биосовместимые золотые НЧ представляют собой идеальное средство доставки тепла в опухоли, поскольку они не токсичны, стабильны и могут быть модифицированы разнообразными молекулами, которые способны избирательно взаимодействовать с раковыми клетками. В отличие от традиционных противораковых агентов, НЧ золота безопасны до тех пор, пока не произошла их активация под действием какого-либо подходящего источника энергии, скажем, ИК-лазерного излучения. Кроме того, преимуществом радиоволн перед лазером является отсутствие взаимодействия с биологическими тканями и, как следствие, способность проникать намного глубже. Одним из препятствий в использовании активируемых радиоволнами НЧ золота является повышение их самоагрегации, что снижает их способность к поглощению энергии с последующей её конвертацией в тепло. Для эффективного снижения агрегации НЧ золота в кислой среде используется их поверхностное покрытие.

Наравне с гипертермией активно применяется фотодинамическая терапия (ФДТ) рака, представляющая собой метод лечения онкологических и опухоле-

вых заболеваний, а также некоторых заболеваний кожи или инфекционных заболеваний, который основан на использовании светочувствительных веществ — фотосенсибилизаторов и видимого света определённой длины волны. Сначала сенсибилизатор вводится в организм (чаще всего внутривенно) и накапливается в тканях опухоли, а затем поражённые патологическим процессом ткани облучают светом с определённой длиной волны. Молекулы фотосенсибилизатора поглощают квант света в присутствии кислорода и подвергаются фотохимической реакции с образованием так называемого синглетного кислорода, который вызывает некроз клеток опухоли.

Другим интересным примером является водорастворимый фуллерен (C60), который предложен для лечения артритов. Он проявляет антиоксидантные свойства, защищающие от дегенерации суставной хрящ катаболически индуцированного остеоартрита, а также является активатором хондрогенеза.

Факторами роста рынка нанолечений являются:

- 1) появление новых продуктов и технологий в данной сфере;
- 2) увеличение финансирования со стороны правительства и частных организаций, направленное на активизацию научно-исследовательской деятельности, что в свою очередь способствует скорейшей коммерциализации новых продуктов;
- 3) рост доли населения пожилого возраста в мире;
- 4) наличие неудовлетворённых медицинских потребностей;
- 5) увеличение количества случаев хронических заболеваний в мире.

В качестве примера в таблице 1.5 представлены нанолечения, которые в настоящее время выпускаются или находятся на стадии клинических испытаний.

Таблица 1.5. Примеры нанолечений, которые в настоящее время выпускаются или находятся на стадии клинических испытаний

Название лекарственного средства (торговое название/активный компонент)	Компания	Тип наносоостава	Показание к применению, маршрут введения	Статус
Абраксан/ Паклитаксел	Abraxis (Вармингтон, Пенсильвания, США) и Celgene (Саммит, Нью-Джерси, США)	НЧ альбумина	Различные виды рака, в/в	Выпускаемый
Адцетрис/ Брентуксимаб	Seattle Genetics (Ботелл, Вашингтон, США)	Конъюгат антитело-лекарство	Неходжкинская лимфома, в/в	Выпускаемый
ALN-TTR02 (Патисиран)/siRNA короткая двухцепочечная интерферентная рибонуклеиновая кислота	Alnylam Pharmaceuticals (Кембридж, Массачусетс, США)	Липосома	Транстиретинновый амилоидоз, в/в	Фаза 2

Продолжение табл. 1.5

Название лекарственного средства (торговое название/активный компонент)	Компания	Тип наносо­става	Показание к применению, маршрут введения	Статус
Амбизом/ Амфотерицин В	Astellas Pharma (Чуо, Токио, Япония)	Липосомы	Грибковые ин­фекции, в/в	Выпускаемый
Aurimune/---	Cytimmune sci­ences (Роквилл, Мериленд, США)	Коллоидное золото	Твердые опухоли, в/в	Фаза 1/2
Auroshell/---	Nanospectra Bio­sciences (Хью­стон, Техас, США)	Золото-кремне­зем нано­оболочки	Рак легких, в/в	Фаза 1
BIND-014/ Доцетаксел	Bind Thera­peutics (Кемб­ридж, Массачусетс, США)	Полимер­ные НЧ	Твердые опу­холи, в/в	Фаза 2
Келикс/ Доксорубин	Janssen (Берсе, Бельгия)	Пегилиро­ванная ли­посома	Твердые опу­холи, в/в	Выпускаемый
Даунозом/ Даунорубин	Galen Limited (Портадаун, Ве­ликобритания)	Липосома	Твердые опу­холи, в/в	Выпускаемый
Диприван/ Пропофол	AstraZeneca (Лондон, Вели­кобритания)	Нано­эмульсия	Обезболиваю­щий, в/в	Выпускаемый
Доксил/ Доксорубин	Janssen (Берсе, Бельгия)	Пегилиро­ванные ли­посомы	Различные ви­ды рака, в/в	Выпускаемый
Элигард/ Лейпрорелин	Tolmar (Форт-Коллинз, Коло­радо, США)	Пегилиро­ванные полимерные НЧ	Рак предста­тельной желе­зы, в/в	Выпускаемый
Эменд/ Апрепитант	Merck (Дармштадт, Германия)	Нанокри­сталл	Антирвотное, орально	Выпускаемый
Genexol-PM/ Паклитаксел	Samyang Bio­pharm (Соннам, Южная Корея)	ПЭГ-PLA полимерные мицеллы	Различные ви­ды рака, в/в	Выпускаемый
Invega sustenna/ Палиперидон пальмитат	Janssen (Берсе, Бельгия)	Нанокри­сталл	Шизофрения, в/м	Выпускаемый
Ivac-MUTANOME/ Специфическая матричная РНК	BioNTech (Майнц, Герма­ния)	Вакцина мРНК	Рак молочной железы и ме­ланомы, внут­риартериально	Фаза 1

Продолжение табл. 1.5

Название лекарственного средства (торговое название/активный компонент)	Компания	Тип наносо­става	Показание к применению, маршрут введения	Статус
L-490/Инсулин	Merck (Дармштадт, Германия)	Полимерные НЧ	Тип диабета I, подкожный	Фаза 1
Lipotecan/ камптотecin	Taiwan liposome (Тайбэй, Тайвань)	Полимерные мицеллы	Различные виды рака, в/в	Фаза 1/2
Marqibo/ Винкристин	Talon therapeutics (Миссиссауга, Онтарио, Канада)	Липосомы на основе сфингомиелина	Лейкемия и меланома, в/в	Выпускаемый
Megace ES/ Мегестрол	Par Pharmaceuticals (Вудклифф-Лейк, Нью-Джерси, США)	Нанокристалл	Антианорексия, орально	Выпускаемый
Myocet/ Доксорубин	Teva Pharmaceuticals (Петак Тиква, Израиль)	Липосома	Различные опухоли, в/в	Выпускаемый
NC-6004/ Цисплатин	NanoCarrier Co. (Кашива, Чиба, Япония)	Мицелла	Рак легких, в/в	Фаза 1/2
Онкаспар/ Пэгаспаргаза	Enzon Pharmaceuticals (Фармингдейл, Нью-Йорк, США)	Конъюгат полимер-белок	Острый лимфобластный лейкоз, внутримышечно или в/в	Выпускаемый
Oncoregex/ДНК-пассажир TUSC2	GenPrex (Остин, Техас, США)	Липосомы	Рак легких, в/в	Фаза 2
Онивайд/ Иринотекан	Merrimack Pharmaceuticals (Кембридж, Массачусетс, США)	Пегилированные липосомы	Метастатический рак поджелудочной железы, в/в	Выпускаемый
Онтак/Денилейкин дифтитокс	Seragen (Мадрид, Испания)	Белковые НЧ	Различные опухоли, в/в	Выпускаемый
Рапамун/ рапамицин	Wyeth/Pfizer (Филадельфия, Пенсильвания, США)	Нанокристалл	Иммуносупрессивная, орально	Выпускаемый
Tocosol/Паклитаксел	Oncogenex Technologies (Ботелл, Вашингтон, США)	Нано-эмульсия	Различные опухоли, в/в	Выпускаемый
Трайкор/Фенофибрат	Abbott (Чикаго, Иллинойс, США)	Нанокристалл	Гиперхолестеринемия, орально	Выпускаемый

Продолжение табл. 1.5

Название лекарственного средства (торговое название/активный компонент)	Компания	Тип наносо­става	Показание к применению, маршрут введения	Статус
---/Малые интерфе­рирующие миРНК PCSK9 ингибитор синтеза	Alnylam/Tekmira (Кембридж, Массачусетс, США)	Липидные НЧ	Гиперхолесте­ринемия, в/в	Фаза 1
---/Малые интерфе­рирующие миРНК ингибитор трансти­ретина	Alnylam/Tekmira (Кембридж, Массачусетс, США)	Липидные НЧ	Амилоидоз, в/в	Фаза 2

В/в: внутривенное.

1.4. Наноматериалы для визуализации и диагностики

Диагностика происходит от слова «диагноз», что означает открытие и обозначение того, что не так с тем, кто болен, или с чем-то, что не работает должным образом. НЧ для медицинской диагностики направлены на визуализацию патологий и улучшение понимания (пато-)физиологических принципов различных заболеваний и методов лечения. Металлические НЧ, в частности НЧ золота, привлекли внимание благодаря биосовместимости, низкой токсичности, высокому коэффициенту поглощения и физической плотности по сравнению с йодом (золото 79(Z), 5.16 см²/г, 19.32 г/см³; йод 53(Z), 1.94 см²/г, 4.9 г/см³). Благодаря способности инкапсулировать различные контрастные вещества в единую матрицу, полимерные НЧ могут быть поверхностно сопряжены с цель­специфическими биомолекулами для управления навигацией в условиях *in vivo*, что обеспечивает возможности мультимодальной визуализации.

1.4.1. Квантовые точки в молекулярной визуализации

Как и традиционная диагностика, нанодиагностика преследует цель возможно более раннего выявления заболевания, в идеале на молекулярном уровне. В связи с этим в наномедицине появился термин «молекулярная визуализация». Для оптической молекулярной визуализации чаще всего используются квантовые точки (КТ). Они представляют собой неорганические флуоресцентные НЧ, включающие CdS, CdSe и CdTe с превосходными оптическими свойствами, обычно состоящие из металла группы ПБ, кадмия (Cd), в сочетании с халькогенными элементами — S, Se и Te. Они имеют целый ряд преимуществ по сравнению с органическими флуоресцентными метками. КТ могут быть идеальным инструментом для молекулярной визуализации у животных *in vivo*. Диагностическая ценность КТ существенно возрастает при обеспечении их селективной доставки в определенный орган или ткань без нарушения их функции. Направленная доставка КТ становится возможной при их конъюгации с пептидами или антителами. Уже первое исследование показало, что конъюга-

ция пептидов с КТ приводит к их селективному накоплению в сосудах опухолей и других тканей *in vivo*. Позднее были выполнены исследования, показавшие возможность использования конъюгатов «КТ-пептид» для визуализации специфических тканей *in vivo*.

Медицинская визуализация, использующая КТ, должна удовлетворять следующим требованиям: стабильность, специфичность, размер, дериватизация/конъюгация, инкапсуляция и обмен лигандами, хорошая дисперсия в воде, стабильность в широком диапазоне pH и сниженное неспецифическое связывание с клеточными компонентами. Структура НЧ КТ и подходы к их синтезу для биомедицинских применений показаны на рисунке 1.10.

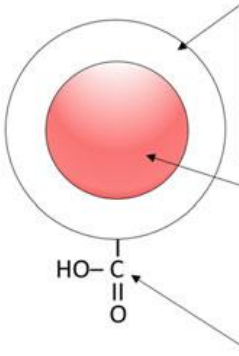
Структура наночастицы КТ		
<p>Водорастворимые КТ: гидрофильные и растворимые в воде, используемые для биологических буферов.</p> <p>Синтез может быть достигнут:</p> <p>1) <i>Лигандный обмен</i>, где гидрофобные поверхностные лиганды триоктилфосфин, триоктилфосфиноксид, тетрадецилфосфоновая кислота, олеиновая кислота могут быть замещены некоторыми водорастворимыми лигандами или тиол-основанными молекулами (меркаптокарбоновые кислоты, пептиды и др.).</p> <p>2) <i>Инкапсулирование</i>, инкапсулирование КТ оболочкой из силикагеля, фосфолипидов, амфифильных полимеров (полиакриловая кислота, ПЭГ), чтобы сделать их биосовместимыми и растворимыми в водной среде</p>		<p>Оболочка: неорганическое покрытие вокруг ядра является широкополосным полупроводником (CdS или ZnS) с целью минимизации дефицита поверхности и повышения квантового выхода</p> <p>Ядро: определяет оптические свойства КТ, обычно состоит из элементов II-IV, IV-VI или III-V групп, например CdTe, CdSe, PbSe, GaAs, GaN, InP и InAs</p> <p>Биоконъюгат КТ: водорастворимые КТ связываются с антителами и пептидами с помощью реакционноспособных –COOH, –NH₂ или –SH групп</p>

Рис. 1.10. Структура наночастицы КТ и описание водорастворимых КТ с подходами к их синтезу для биомедицинских применений

Малый размер наночастиц КТ наделяет их свойствами, которые могут быть очень полезными в онкологии, в особенности в получении снимков. КТ (НЧ с квантово ограниченными свойствами, такими как настраиваемое по размеру световое излучение) могут производить отличные снимки в местах опухоли. Эти НЧ значительно ярче, чем органические краски, и требуют только одного источника света для активизации. Это означает, что использование флуоресцентных КТ может произвести более контрастное изображение за меньшую стоимость, чем нынешние органические красители, используемые как контрастные вещества. Тем не менее, обратная сторона заключается в том, что КТ обычно сделаны из довольно токсичных элементов.

Другое наносвойство, большое отношение площади поверхности к объёму позволяет многим функциональным группам присоединяться к НЧ, что позволяет искать и присоединяться к определённым клеткам опухолей. Вдобавок малый размер НЧ (от 10 до 100 нм) позволяет им преимущественно скапливаться в местах опухолей (поскольку в опухоли есть нехватка эффективной лимфатической дренажной системы).

Биологические молекулы могут быть присоединены к КТ с помощью кросс-линкерных молекул или гидрофильных оболочек ПАВ с реакционноспособными группами, такими как $-\text{COOH}$, $-\text{NH}_2$, или $-\text{SH}$. Тиольная ($-\text{SH}$) связь группы меркапто связывается с поверхностью наиболее часто используемых полупроводниковых материалов (CdSe , CdS , CdTe , ZnS), и поэтому КТ может быть сопряжена с биологическими молекулами, как показано на рисунке 1.11. Такие биоконъюгированные КТ были использованы как биосенсоры для мечения, идентификации и применений в обнаружения рака *in vivo*. Биоконъюгаты КТ были использованы для отслеживания клеток млекопитающих в эмбриогенезе, метастазировании рака, терапии стволовой клетки и исследованиях иммунологии лимфоцита, основанных на 3 различных механизмах: (1) неспецифичный пиноцитоз, (2) микроинъекция и (3) пептид-наведенный переход.

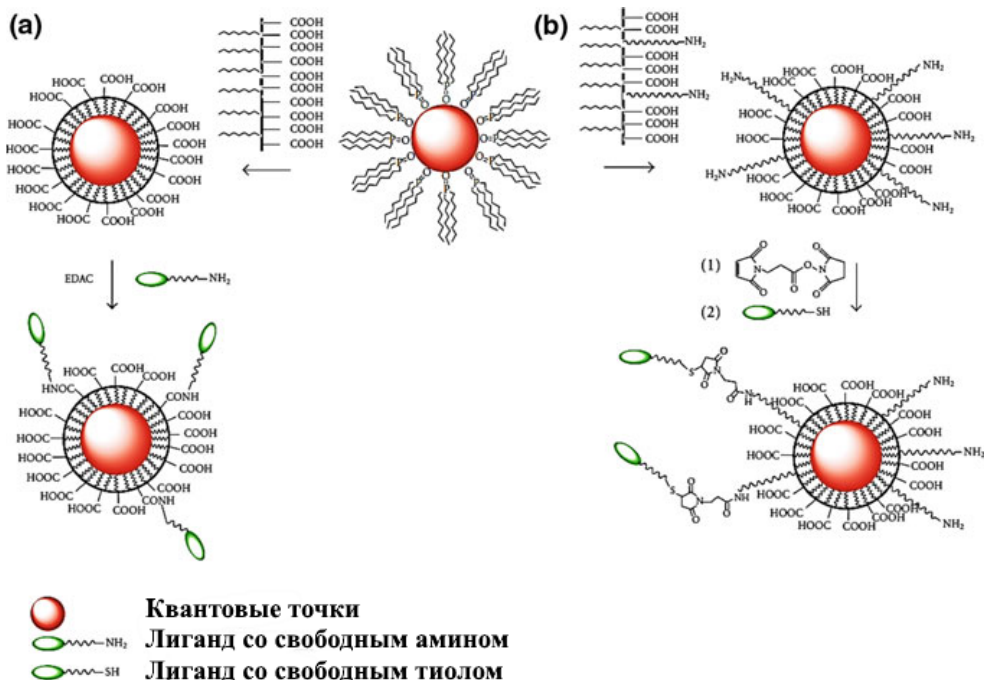


Рис. 1.11. Синтез водорастворимых КТ со связанной химией конъюгирования лигандов: а) карбоновой кислотой функционализированные КТ для конъюгации с лигандами через сочетание EDAC, где EDAC — 1-этил-3-(3-диметиламинопропил)карбодиимид; б) амин-функционализированные КТ для конъюгации с тиол-содержащими лигандами через бифункциональные кросс-линкеры.

1.4.2. Наноматериалы для магнитно-резонансной томографии

Магнитно-резонансная томография (МРТ) определяется как технология томографической визуализации, которая позволяет получать изображения внутренних физико-химических характеристик объекта из сигналов ядерного магнитного резонанса (ЯМР), измеренных извне. Схема и компоненты МРТ-сканера показаны на рисунке 1.12.

Изображение в МРТ производится с использованием контрастных агентов. Первым контрастным агентом МРТ Gd-DTPA (Магневист), который был одобрен для клинического применения в 1988 г., является низкомолекулярное хелатное соединение Gd(III) с высокой устойчивостью (рис. 1.13).

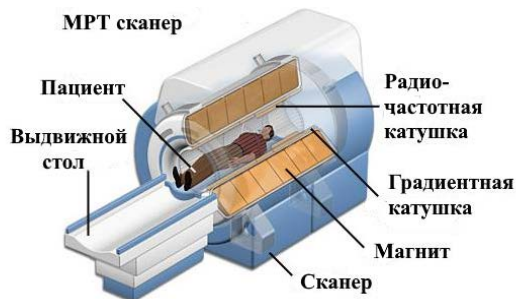


Рис. 1.12. Иллюстрация сканера магнитно-резонансной томографии с его компонентами

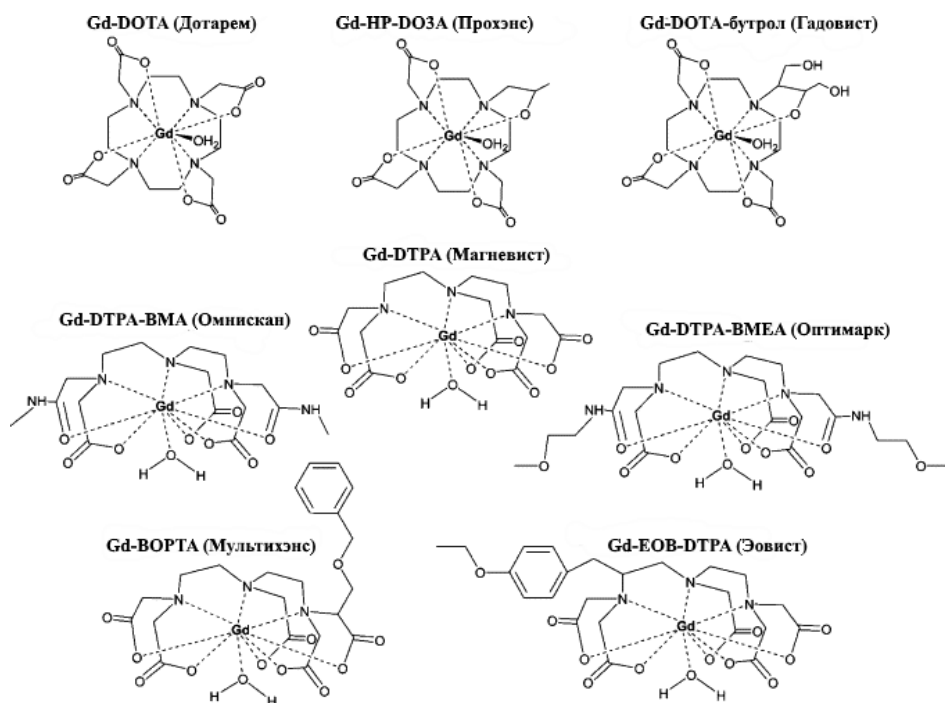


Рис. 1.13. Структуры МРТ-контрастных агентов на основе Gd(III), используемых в настоящее время в клинической практике

Проникая в различные органы, контрастные вещества вызывают изменение скорости релаксации протонов воды путем координации с парамагнитным контрастным агентом, то есть с хелатами Gd(III), что затем увеличивает их контрастность изображения по отношению к соседним тканям. Контрастные агенты, используемые в МРТ, оцениваются на основе их «релаксивности», или на сколько увеличиваются скорости релаксации протонов воды в присутствии агента при данной концентрации. Контрастные агенты на основе Gd(III) могут увеличивать как продольную T_1 , так и поперечную T_2 скорости релаксации протонов воды, которые включают вклад от скоростей релаксации без контрастного агента $(1/T_{1,2})_d$ и скоростей релаксации от контрастного агента $(1/T_{1,2})_p$. Увеличение скорости релаксации протонов воды линейно связано с концентрацией контрастного агента в диапазоне клинически значимой концентрации. Релаксивность $(r_{1,2})$ определяется как зависящее от концентрации увеличение скорости релаксации протонов воды под действием контрастного агента в единицах $\text{мМ}^{-1} \text{с}^{-1}$:

$$(1/T_{1,2})_{\text{экс}} = (1/T_{1,2})_d + r_{1,2}[\text{Gd}]. \quad (1.4)$$

T_1 -агенты, обычно это хелаты Gd, имеют соотношение $r_1 > r_2$ и генерируют позитивный контраст на T_1 -томограммах (яркие пятна).

МРТ-контрастные агенты могут быть разделены на 5 классов соответственно их применению. Первый класс — это неспецифичные контрастные агенты, которые могут быть разделены на низкомолекулярные, например Gd-DTPA, и высокомолекулярные, например дендримеры и парамагнитные липосомы. Второй класс состоит из нацеленных контрастных агентов, которые активно направлены на специфичную молекулярную цель, используя соответствующий лиганд. Третий класс — это агенты для функционального сканирования. В основном это парамагнитный ион Mn^{2+} , который служит аналогом кальция и как таковой может быть использован в функциональном сканировании мозга и сердца. Четвертый класс контрастных агентов состоит из так называемых смарт-агентов, также упоминаемых как активированные или ответственные агенты. Эти агенты генерируют контраст как ответ на изменение их физического окружения как результат неких биологических процессов. Пятый класс контрастных агентов служит для мечения и прослеживания за клетками в живом теле.

Другой тип НЧ, используемых для МРТ, — это в основном суперпарамагнитные НЧ оксида железа (SPION) и ультрамалые суперпарамагнитные НЧ оксидов железа (USPION), где SPIONs обычно являются монокристаллическими, состоящими из магнетита (Fe_3O_4) или маггемита ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) фаз.

1.4.3. Теория Соломона — Бломбергена — Моргана

Основной вклад в парамагнитную составляющую $(1/T_{1,2})_p$ вносит внутрисферный механизм, и лишь до 10% составляет вклад от релаксации протонов воды во второй и последующих сольватных оболочках. Вклад внутрисферного механизма в релаксацию протонов определяется временем T_{1M} и химическим

обменом между молекулами воды в первой координационной сфере парамагнитного катиона и объемом растворителя:

$$1/T_1 = qP_m[1/(T_{1M} + \tau_m)], \quad (1.5)$$

где $1/T_1$ — скорость продольной релаксации; q — число связанных молекул растворителя и P_m — это мольная доля релаксирующих ядер в связанных молекулах.

Теория Соломона — Бломбергена — Моргана описывает парамагнитную релаксацию на основе диполь-дипольного механизма релаксации (T_{1M}^{dd}) и позволяет определить критическое время корреляции (τ_c):

$$\frac{1}{T_{1M}^{dd}} = \frac{2}{15} \frac{\gamma^2 g^2 S(S+1) \mu_B^2}{r_{Gd-H}^6} \left[\frac{3\tau_c}{1 + \omega_H^2 \tau_c^2} + \frac{7\tau_c}{1 + \omega_S^2 \tau_c^2} \right] \quad (1.6)$$

и

$$1/\tau_{ci} = 1/\tau_R + 1/\tau_{ie} + 1/\tau_M \quad (1.7)$$

соответственно. Здесь γ — гиромагнитное отношение протона, g — электронный g -фактор, S — электронный спин иона, μ_B — магнетон Бора, r — расстояние от иона металла до протона, ω_S и ω_H — частоты ларморовой прецессии электрона и протона.

В случае T_1 -взвешенной динамический контраст-усиленной МРТ измерение релаксивности МРТ может быть определено следующим образом:

$$\frac{1}{T_1} = \frac{1}{T_{10}} + r_1[Gd] \quad (1.8)$$

и

$$\frac{1}{T_2} = \frac{1}{T_{20}} + r_2[Gd], \quad (1.9)$$

здесь r_1 и r_2 — это константы спин-решеточной и спин-спиновой релаксивности соответственно, и T_{10} и T_{20} являются временами спин-решеточной и спин-спиновой релаксации соответственно при отсутствии контрастного вещества.

1.4.4. Наноматериалы для компьютерной томографии

Компьютерная томография (КТ) — это рентгеновский метод, который дает изображения поперечных сечений через тело пациента с использованием низких уровней излучения, также называемый КТ-сканером. Схематическая иллюстрация периферийного устройства количественной КТ приведена на рисунке 1.14. Периферическая количественная КТ используется для оценки *in vivo* пространственного распределения, размеров и очертаний корковых эрозий костей, остеофитов, периартикулярной кортикальной и трабекулярной микроархитектуры, а также 3D-объема суставного пространства пальцев и запястий.



Рис. 1.14. Схематическое изображение устройства количественной КТ

Ослабление рентгеновского излучения в КТ определяется по шкале Хаунсфилда, а ослабление любого вещества задается в единицах Хаунсфилда (HU) следующим уравнением:

$$\text{Ослабление (HU)} = 1000 \times (\mu_x - \mu_{\text{вода}}) / (\mu_{\text{вода}} - \mu_{\text{воздух}}), \quad (1.10)$$

где μ_x — линейный коэффициент ослабления; $\mu_{\text{вода}}$ — коэффициент ослабления воды; $\mu_{\text{воздух}}$ — коэффициент ослабления воздуха.

Использование НЧ в КТ-визуализации основано на их преимуществах, таких как длительное время циркуляции крови, контролируемые пути биологического клиренса и специфические возможности молекулярного таргетинга. ПЭГ со своими производными благодаря высокой растворимости и молекулы гуммиарабика благодаря хорошей биосовместимости были использованы для связывания и стабилизации золотых НЧ для применений в изображениях КТ. Стабилизация золотых НЧ также может быть достигнута с помощью анионных органических карбоксилатов, ионных ПАВ и ионных жидкостей, длинноцепочечных разветвленных органических аминов, длинноцепочечных тиолов, не тиолированных простых углеводов, тиол-богатых и нормальных белков. Применимость золотых НЧ для КТ-визуализации в значительной степени связана с их оптическими и локализованного поверхностного плазмонного резонанса (LSPL) свойствами, где длина волны LSPR очень чувствительна к изменениям диэлектрических свойств окружающей среды, описываемой моделью Друда:

$$\lambda_{SPR}^2 = \lambda_P^2 (\epsilon_\infty + 2 \epsilon_m), \quad (1.11)$$

$$\lambda_P^2 = \frac{2\pi c^2}{\omega_P^2}, \quad (1.12)$$

$$\omega_P^2 = \frac{N_e^2}{m_e \epsilon_0}, \quad (1.13)$$

где $\lambda_{\text{SPR max}}$ — пик длины волны поверхностного плазмонного резонанса НЧ золота; λ_p — объемный плазмонный резонанс золота; ϵ_∞ — высокоэффективная диэлектрическая проницаемость золота за счет межполосных и ядерных переходов; ϵ_m — диэлектрическая проницаемость окружающей среды; c — скорость света в вакууме; ω_p — объемная частота плазмы; N — плотность свободных электронов в НЧ; m_e — эффективная масса электрона; ϵ_0 — диэлектрическая проницаемость в вакууме.

В случае НЧ ядра, покрытых золотой оболочкой, будет применяться режим Рэлея, т. е. размер покрытых частиц значительно меньше оптической длины волны в материале:

$$p = \frac{(\epsilon_s - \epsilon_h)(\epsilon_c + 2\epsilon_s) + \Gamma(\epsilon_c - \epsilon_s)(\epsilon_h + 2\epsilon_s)}{(\epsilon_c + 2\epsilon_s)(2\epsilon_h + \epsilon_s) + 2\Gamma(\epsilon_s - \epsilon_h)(\epsilon_c - \epsilon_s)} a_s^3, \quad (1.14)$$

где

$$\Gamma = (a_c/a_s)^3. \quad (1.15)$$

Здесь p — поляризуемость покрытых частиц, диспергированных в принимающей диэлектрической среде; ϵ_s , ϵ_c и ϵ_h являются диэлектрическими константами оболочки, ядра и хозяина соответственно; a_c и a_s являются радиусами ядра и оболочки.

Золотые НЧ проявляют поверхностный плазмонный резонанс при 520 нм, индуцированный сильным поглощением в видимой области длин волн, характеризующийся красным цветом раствора частиц.

С использованием нанотехнологии становится возможной одновременная диагностика и терапия многих заболеваний. В частности, НЧ золота могут использоваться при лучевой терапии, химиотерапии, гипертермии и фотодинамической терапии. Такие возможности НЧ золота позволяют эффективно комбинировать различные терапевтические эффекты в борьбе с раковыми опухолями (рис. 1.15).

Такая multifunctionality золотых НЧ делает их применимыми для тераностики. Тераностика — это развивающаяся область медицины, главным образом онкологии, сочетающая в себе терапию и диагностику, т. е. использование одной технологии и для диагностики, и для лечения заболевания в ходе общей процедуры. Стратегии тераностики варьируются от установок, в которых пациенты предварительно выбираются на основе первоначальных исследований накопления целевого сайта с использованием заданного диагностического радионуклид-меченого антитела, с последующей радиоиммунотерапией тем же антителом в сочетании с терапевтическим радионуклидом. Преимущество нанотераностики перед нанотерапевтикой заключается в том, что ее можно использовать для продольного мониторинга биораспределения и накопления целевого сайта рассматриваемых препаратов. Список НЧ, используемых в терапевтической гипертермии и контролируемой доставке лекарственных средств, представлен в таблице 1.6, а список применения полимерных НЧ, используемых в терапии и визуализации, представлен в таблице 1.7.

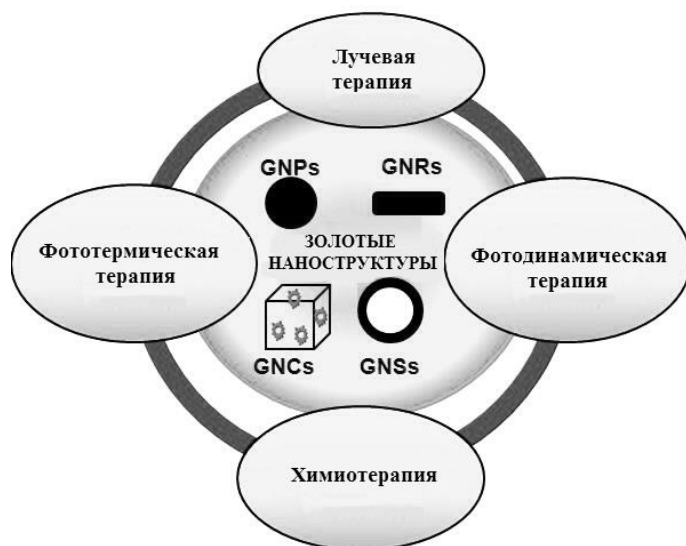


Рис. 1.15. Возможные способы комбинирования терапевтических эффектов при лечении раковых заболеваний за счет использования золотых НЧ, имеющих разную форму и оптические свойства

Таблица 1.6. Список применения магнитных НЧ в терапевтической гипертермии и контролируемой доставке лекарственных средств

Тип магнитных НЧ	Применение
Fe ₃ O ₄ -поливиниловый спирт	Терапевтическая гипертермия
γ-Fe ₂ O ₃	Терапевтическая гипертермия
Fe ₃ O ₄ -стабилизированный декстран	Терапевтическая гипертермия
Fe ₂ O ₃ @SiO ₂	Терапевтическая гипертермия
Катионные липосомы магнетита	Терапевтическая гипертермия
Поли-(N-винил-2-пирролидон)-модифицированное ядро кремнезема@оболочка оксида железа	Гипертермия и контролируемая доставка лекарств
¹¹¹ In-7,10-тетра-азациклодексан-N,N',N'',N'''-тетрауксусная кислота-ChL6@оксид железа декстран	Гипертермия и контролируемая доставка лекарств
Декстран-привитый-P(NIPAAm-co-DMAAm)@оксид железа	Гипертермия и контролируемая доставка лекарств

Таблица 1.7. Список применения полимерных НЧ, используемых в терапии и визуализации

Тип	Размер (нм)	Модификация поверхности	Терапевтическое средство	Агент обработки изображений
Ядро/оболочка Si НЧ	25–42	–NH ₂ /ПЭГ	Флуоресценция (IR820)	Протопорфирин IX
Ядро/оболочка Si НЧ	25	–NH ₂	Флуоресценция	Антисенс
MSNs	110–130	Полиэтиленимин	Флуоресценция (FITC)	РНК и ДНК

Продолжение табл. 1.7

Тип	Размер (нм)	Модификация поверхности	Терапевтическое средство	Агент обработки изображений
MSNs	70±6	ПЭГ	MPT (Fe ₃ O ₄)	Доксорубин
MSNs	50	TAT пептид	Флуоресценция	Доксорубин
Комплексы Fe-олеата и Au олеиламина	30±10	Поли (DMA-rmPEGMAr-MA)	MPT/КТ	
Au НЧ	12.7±3.3	PSMA аптамер	КТ	Доксорубин
Au НЧ	2–20	Поли(акриловая кислота)	Флуоресценция	
НЧ/КТ комплексы	100–150	PLGA	Флуоресценция	Бусульфан
НЧ/КТ комплексы	325.8±5.2	PLA-TPGS		

Следует также отметить многофункциональные НЧ (рис. 1.16), с помощью которых можно быстро и точно подсчитать опухлеассоциированные молекулы в отдельных опухолевых срезах или пробах тканей. К примеру, в одном срезе опухолевой ткани сейчас с помощью МРТ выявляются до пяти опухлеассоциированных белков. Разработка мультифункциональных НЧ создает базу для индивидуальной противоопухолевой терапии. Они способны одновременно включать лекарство, молекулы для направленного транспорта (антитела или другие лиганды) и вещества для визуализации. Таким образом, НЧ могут доставлять к опухоли специфические противоопухолевые лекарства, выявлять циркулирующие опухолевые клетки, и с их помощью возможно следить за лечебным эффектом в режиме реального времени. Магнитные нанокристаллы, состоящие из молекул FeCo и покрытые графитовой оболочкой, дают длительный и усиленный позитивный сигнал при МРТ у экспериментальных животных. Они сильно нагревали окружающие ткани после лазерного облучения. Следовательно, имеется возможность для одновременной визуализации и фототермической абляционной терапии. Недавние исследования на экспериментальных животных с трансплантированными опухолями человека показали улучшенные результаты визуализации опухоли методом МРТ и фотодинамической терапии с использованием мультифункциональных НЧ в сравнении с обычными НЧ.

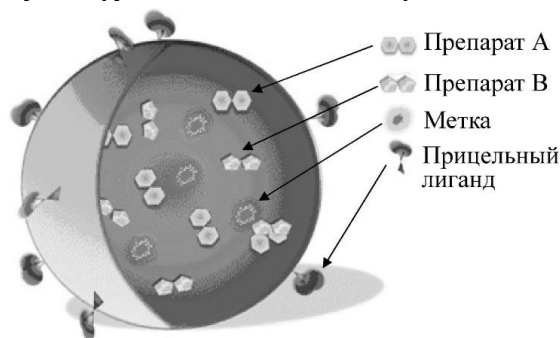


Рис. 1.16. Многофункциональная НЧ

Применение нанотехнологии в медицинской практике позволяет приблизиться к формированию персонализированной медицины. Персонализированная медицина может быть определена как стратегия здравоохранения, направленная на разработку конкретных методов лечения для каждого пациента/группы пациентов с учетом генетических, фенотипических и экологических факторов, которые могут влиять на результат (эффективность и безопасность) терапии. Существенно расширившиеся возможности молекулярной диагностики и идентификации биомаркеров, уникальных для каждого пациента, создают предпосылку для персонализации терапевтических мероприятий. Целенаправленная или персонализированная медицина предназначена для уменьшения потребления лекарств и стоимости лечения, что в результате даёт общественную пользу, снижая затраты на здравоохранение. Использование нанолекарств в этой области также показало экспоненциальное увеличение, поскольку оно представляет собой возможность лечить каждого человека или каждую группу лиц с общими характеристиками (когорт), принимая во внимание специфические требования, определенные в их геноме.

1.5. Наноматериалы для медицинского оборудования

Одним из перспективных применений наноматериалов в медицине стало их использование в медицинском оборудовании. Для этой цели уже нашли применение различные наноструктурированные полимерные НЧ (дендримеры, мицеллы, лекарственные конъюгаты) и неполимерные (углеродные нанотрубки, металлы, квантовые точки, кремнезем) материалы.

1.5.1. Металлические наночастицы в медицинском оборудовании

Применение НЧ серебра в качестве антимикробного средства в медицинском оборудовании обусловлено использованием нанокристаллических Ag^+ ионов для профилактики инфекций организма и лечения ожогов. Анализ антибактериального действия НЧ серебра проводят на основе изотермы Ленгмюра:

$$\Gamma = \Gamma_{\infty} \frac{bC}{1+bC}, \quad (1.16)$$

где Γ — адсорбция ионов Ag^+ ; Γ_{∞} — максимально возможная адсорбция на всех центрах адсорбции единицы поверхности при равновесной концентрации; b — адсорбционный коэффициент, равный отношению констант адсорбции и десорбции; C_{eq} — концентрация Ag^+ ионов в равновесном растворе.

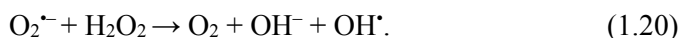
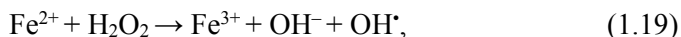
Механизм длительного действия Ag^+ ионов обусловлен эффектом зомби: убитые Ag^+ ионами бактерии способны убивать живые бактерии, т. е. наблюдается эффективная антибактериальная активность убитых бактерий:

$$K' = \frac{\Gamma}{(\Gamma_{\infty} - \Gamma)C_{eq}}, \quad (1.17)$$

где $\Gamma_{\infty} - \Gamma$ представляет незанятые участки.

Другими словами, мертвые бактерии выступают в качестве резервуаров серебра, которые по принципу Ле Шателье перенаправляются на живые бактерии.

Другим примером является использование ионов железа Fe^{2+} и Fe^{3+} в качестве катализаторов реакции Хабера — Вайса (1.20), постулированной для генерации сильно реакционноспособных радикалов гидроксила (OH^\bullet) *in vivo*. Эти ионы металлов образуются по реакциям Фентона (1.18) и (1.19):



1.5.2. Теория жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО)

Значительная степень селективности, возникающая при электрофильно-нуклеофильных взаимодействиях, может быть предсказана теорией жестких и мягких кислот и оснований (ЖМКО) Пирсона (рис. 1.17), которая позволяет определить реакции токсичных электрофилов с биологическими мишенями аналогичной жесткости или мягкости. В частности, теория ЖМКО может предсказать селективность ионов металлов для биологических донорных лигандов: жесткие кислоты и основания имеют меньший ионный радиус, высокую сте-

Жесткие кислоты	Промежуточные кислоты	Мягкие кислоты
H^+ , Li^+ , Na^+ , K^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Co^{3+} , BF_3 , B(OR)_3 , AlR_3 , AlCl_3 , SO_3 , RCO^+ , CO_2 , RSO_2^+	Cu^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} , SO_2 , R_3C^+ , C_6H_5^+ , NO^+	Ag^+ , Au^+ , Cu^+ , Hg^{2+} , Hg^+ , RS^+ , I^+ , Br^+ , Pb^{2+} , карбены
Жесткие основания	Промежуточные основания	Мягкие основания
OH^- , RO^- , F^- , Cl^- , RCOO^- , NO_3^- , NH_3 , RNH_2 , H_2O , ROH , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , NR_2^- , NH_2^-	Br^- , $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$, NO_2^- , $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	RS^- , RSH , I^- , H^- , R_3C^- , алкены, C_6H_6 , R_3P , $(\text{RO})_3\text{P}$
Степень окисления \rightarrow		
Электроотрицательность (основания) \rightarrow		
\leftarrow Ионный или атомный радиус		
\leftarrow Поляризуемость		
\leftarrow Наиболее ионная связь	Наиболее ковалентная связь \rightarrow	

Рис. 1.17. Теория ЖМКО

пень окисления и слабую поляризуемость. Напротив, мягкие виды имеют большой ионный радиус, низкую степень окисления и сильную поляризуемость. Жесткие кислоты предпочтительно реагируют с жесткими основаниями, а мягкие кислоты — с мягкими основаниями. Сродство жесткой кислоты к жесткому основанию главным образом ионное по сути, тогда как взаимодействие между мягкой кислотой и мягким основанием главным образом ковалентное. Кислоты и основания, которые имеют промежуточный характер между жестким и мягким, классифицируются как промежуточные. Данная схема классификации является качественной и может быть использована для прогнозирования предпочтений в связывании металлов даже в сложных смесях донорных лигандов. Электроотрицательность описывает тенденцию атома притягивать к себе электроны. Напротив, поляризуемость относится к тенденции электронов вокруг атома быть искаженными от их регулярного распределения, как правило, к ядру другого, более электроотрицательного атома.

1.5.3. Антибактериальные механизмы металлов

Антибактериальные механизмы токсичности ионов металлов (Fe, Cu, Co, Zn, Cr, As, Te, Hg, Cd, Pb и Ni) представлены на рисунке 1.18. За последнее десятилетие микробиологи использовали множество подходов для выяснения молекулярных мишеней токсичности металлов, и физиологическая значимость нескольких механизмов была обоснована *in vivo*. Эти механизмы токсичности специфичны для конкретных видов металлов, в частности металлы могут привести к дисфункции белка, производству АФК и истощению антиоксидантов, некоторые металлы ухудшают мембранную функцию и могут препятствовать усвоению питательных веществ, могут быть генотоксичными.

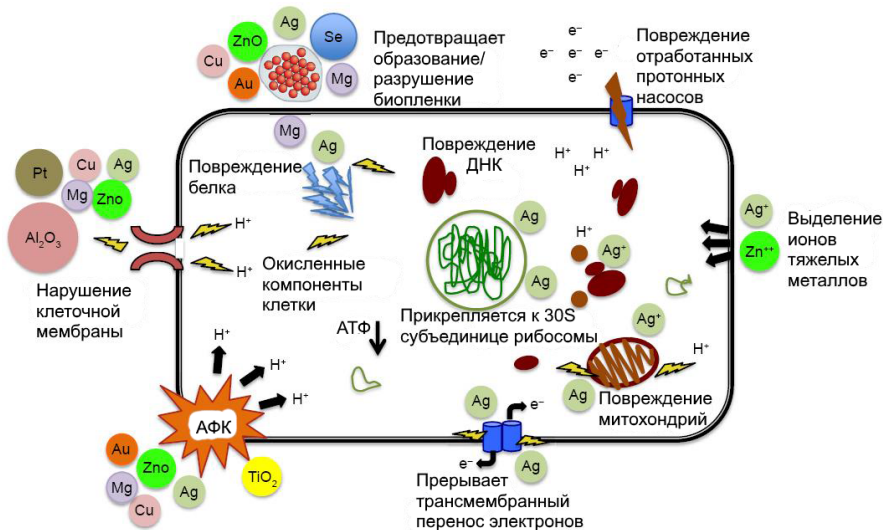


Рис. 1.18. Вероятные бактерицидные эффекты на основе наноматериалов.

Наноматериалы инициируют высвобождение ионов тяжелых металлов, которые интеркалируют между основаниями, повреждают клеточные белки, нарушают клеточную сигнализацию, генерируют свободные радикалы и предотвращают образование биопленки

1.5.4. Гидрогелевые нанокompозиты в медицинском оборудовании

Из-за замечательных свойств гидрогелевые системы используются в трехмерных (3D) матрицах для тканевой инженерии, средствах доставки лекарств, композитных биоматериалах и в качестве инъекционных наполнителей в минимально инвазивных операциях. Включение синтетических полимерных НЧ (дендримеров и мицелл) в гидрогели может повысить способность высвобождения лекарств гидрогелей и механические свойства различного медицинского оборудования (рис. 1.19). Добавление минеральных НЧ, таких как природный силикат (глина), в полимеры (нейлон 6, поливинилацетат) может увеличить прочность на растяжение и снизить микробное проникание, в то же время поддерживая высокое водопоглощение. Металлическая НЧ, такая как золото, благодаря свойствам квантованной емкости и поверхностного плазмонного резонанса способна улучшить электронные, оптические и биосенсорные характеристики гидрогелей. Ag НЧ были использованы для улучшения антибактериальных свойств гидрогелей, в то время как магнитные НЧ, используемые в магнитно-резонансной томографии, — для высвобождения лекарств от рака. Для повышения прочности гидрогелей на растяжение использовались НЧ на основе углерода (при 0,05%) и графена (при 0,8%).

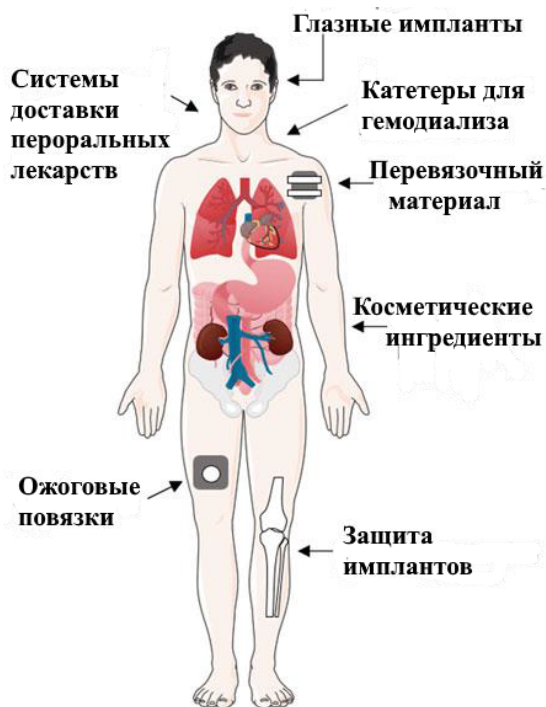


Рис. 1.19. Применение гидрогелевых нанокompозитов в различных медицинских приборах

Вопросы и упражнения

1. Определите термин «наномедицина».
2. Описать применение наномедицины на основе полимерных наночастиц, которые выпускаются или проходят клинические испытания.
3. Объясните антибактериальное действие серебряных НЧ на основе изо-термы Лэнгмюра.
4. Объяснить механизм образования активных форм кислорода (АФК) в живом организме на основе реакций Хабера — Вайса и Фентона, обусловленных потреблением Fe^{2+} и Fe^{3+} ионов.
5. Объяснить, как теория ЖМКО Пирсона используется для прогнозирования электрофил-нуклеофильного взаимодействия.
6. Описать и объяснить антибактериальный механизм действия металла (Fe, Cu, Co, Zn, Cr, As, Te, Hg, Cd, Pb и Ni).
7. Описать гидрогелевые наноматериалы для использования в медицинских приборах.
8. На чем основан направленный транспорт лекарственных веществ?
9. Как можно использовать бактерии для доставки в живые клетки лекарств и генов?
10. Каким образом бактерии могут создавать и накапливать наночастицы металлов?
11. Назовите основные пути поступления наночастиц в организм человека.
12. Почему наночастицы легко проникают через биологические ткани и стенку кровеносных сосудов?
13. Каким образом воздействуют на живые клетки наночастицы серебра?
14. Выразите и объясните дозу лекарства, эффективность инкапсулирования и кумулятивное высвобождение лекарства.
15. Какие наночастицы можно использовать в гипертермической терапии и контролируемой доставке лекарств?
16. Определите термины: тераностика, медицинская визуализация и диагностика.
17. Определите метод МРТ. Какие контрастные агенты используются в МРТ?
18. Какое значение имеет теория SBM в МРТ?
19. В чем разница между МРТ и методом компьютерной томографии? Какова роль шкалы Хаунсфилда для КТ-визуализации?
20. Опишите использование модели Друда и рэлеевского режима для диэлектрических и оптических свойств наночастиц золота при КТ-визуализации.
21. Определите термины: КТ (квантовые точки) и КТ-биоконъюгаты.
22. Опишите структуру наночастицы КТ путем использования вышеуказанной иллюстрации.

Глава 2

НАНОМАТЕРИАЛЫ В КОСМЕТОЛОГИИ

Среди материалов, активно используемых в косметологии, наноматериалы занимают особое место. Применение наноматериалов в косметологии позволит решить многие проблемы старения и лечения кожи. Считается, что активные частицы меньшего размера более охотно поглощаются кожей и быстрее и эффективней воздействуют на требующую решения проблему. Основными целями использования НЧ в косметологии являются:

- 1) повышение стабильности косметических ингредиентов (например, витаминов, ненасыщенных жирных кислот и антиоксидантов) при заключении их внутрь НЧ;
- 2) более эффективная защита кожи от ультрафиолета, повышение внешней привлекательности средств (например, солнцезащитные средства с крайне маленькими частичками минеральных активных ингредиентов наносятся, не оставляя белых следов на коже);
- 3) направленное действие активного ингредиента на необходимом участке и контролируемое высвобождение активных ингредиентов для более продолжительного действия продукта;
- 4) большая эффективность и более глубокое проникновение активных ингредиентов в кожу;
- 5) обеспечение долгосрочного, пролонгированного действия;
- 6) улучшение качества и цветовых эффектов декоративной косметики;
- 7) элемент рекламы.

Примеры некоторых косметических средств, содержащих наноматериалы, приведены на рисунке 2.1.



Рис. 2.1. Фотография некоторых косметических средств, содержащих наноматериалы

На рынке присутствует множество косметических средств на основе наноматериалов. Механизм взаимодействия НЧ с кожей зависит от их физико-

химических характеристик, вида косметического средства, в которое они входят, и состояния кожи потребителя. В целом же использованные НЧ можно разделить на две группы:

- 1) Растворимые и/или биodeградируемые (липосомы и наноэмульсии);
- 2) Нерастворимые и/или небиodeградируемые (диоксид титана, фуллерены и квантовые точки).

Быстрое поглощение НЧ эпидермисом происходит только при определённых этапах подготовки кожи.

В настоящей главе будут рассмотрены основные типы наноматериалов, используемых в косметологии.

2.1. Липосомы

Понятие липосом было впервые упомянуто в литературе в 1963 г., а их эффективность для доставки наружных лекарственных препаратов была доказана в начале 1980-х. Липосомы — это шаровидные замкнутые частицы, называемые капельками или везикулами, состоящие из нескольких фосфолипидных оболочек и содержащегося внутри них раствора. Диаметр липосом составляет от 20 нм до 10–50 мкм. Структура липосомы (рис. 2.2) отличается от структуры мицелл фосфолипидным бислоем (один слой в случае мицеллы), который часто образует везикулу, чтобы исключить контакт между неполярными цепями и водой. Молекула фосфолипида построена из полярной гидрофильной головной группы (холина, фосфата и глицерина) и неполярных гидрофобных хвостов (жирных кислот, содержащих цис-двойную связь в углеродной цепи). В основном липосомы представляют собой сложные липиды, принадлежащие к фосфолипидам, главным образом фосфоглицеридам.

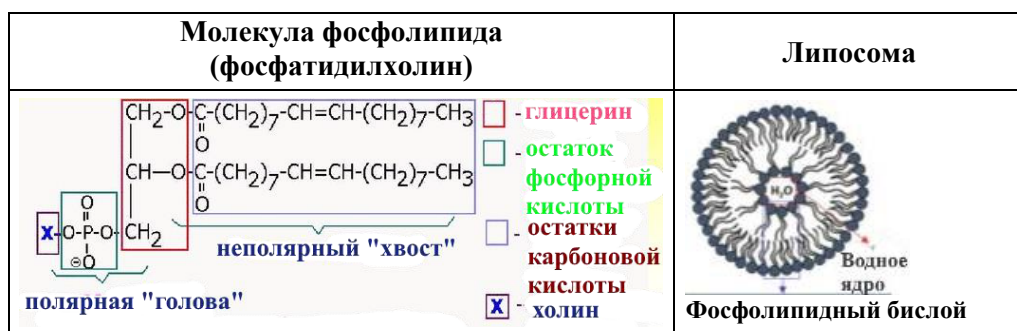


Рис. 2.2. Структура липосомы, состоящей из молекул фосфолипидов (фосфатидилхолинов), содержащих полярную гидрофильную голову (холин, фосфат и глицерин) с неполярными гидрофобными хвостами (цепи жирных кислот)

Липосомы часто используются в составе космецевтики, так как полностью биосовместимы, нетоксичны, а также представляют собой универсальное биodeградируемое транспортное средство для доставки активных ингредиентов. Кроме того, липосомы защищают содержащийся в них лекарственный препарат от воздействия окружающей среды и могут быть использованы для до-

ставки гидрофобных и гидрофильных агентов, например витаминов или других молекул, необходимых для регенерации эпидермиса. Одним из главных составляющих липосом является фосфатидилхолин, который, благодаря его смягчающим и ухаживающим свойствам, часто можно найти в составе косметических средств для кожи (увлажнителей, лосьонов, кремов и др.) и волос (шампуней, кондиционеров). Некоторые активные ингредиенты (например, витамины А, Е и К) и антиоксиданты (например, каротиноиды, ликопин и коэнзим Q10), будучи заключенными в липосомы, приобретают дополнительную физическую и химическую стабильность в водном растворе. Продуктами знаменитых косметических брендов, содержащих липосомы, являются Capture (Cristian Dior), Efect du Soleil (L'Oreal), Niosomes, Nactosomes [L'Oreal (Lancome)], Formule Liposome Gel [Fredinand Muehlens (Payot)] и Future Perfect Skin Gel (Estee Lauder).

Липосомы, имеющие везикулы размером 15 нм, называются нанолипосомами. Последние достижения в области нанотехнологий включают нанолипосомы для изготовления косметических продуктов. В отличие от липосом, нанолипосомы являются новым словом в транспортировке активных компонентов через трансэпидермальный барьер, в разы повышающим их биодоступность и терапевтический эффект. На их основе получило развитие новое направление в косметологии под названием нанолипосомальной косметики, которая является переносчиком активных веществ в клетки кожи и распределяет их в нужный слой ткани, которые идут на построение коллагена или на восполнение гиалуроновой кислоты в эпидермисе. Если обычная косметика при взаимодействии с кислородом снижает свою активность, то нанолипосомальная стабильна. Она способна совмещать в себе различные активные вещества, каждое из которых содержит свою формулу красоты. Нанолипосомальная косметика — это концентрат активных веществ, содержащий в себе гиалуроновую кислоту, коллаген, антиоксиданты, пептиды и другие известные вещества в одном препарате. Нанолипосомные частицы могут увлажнять кожу за счет своей водосодержащей структуры: внутреннее водное ядро липосом является источником гидратации кожи после проникновения липосом через роговой слой кожи. Этот слой состоит из большого количества своеобразных прозрачных чешуек, которые образованы из белка кератина. Следует отметить, что частицы нанолипосом и нанокапсул в сочетании с белками используются в косметических продуктах и относятся к усилителям проникновения, которые способны проникать через кожный барьер.

Энергия упругости, необходимая для изгиба липидного бислоя в липосоме, называется упругой энергией изгиба, которая может быть выражена на единицу площади липидного бислоя:

$$E = \frac{k}{2}(J - J_0)^2 + k_G K, \quad (2.1)$$

где J_0 — спонтанная средняя кривизна (при которой изгибная энергия равна нулю), J и K — средняя и гауссова кривизны поверхности, k — средний модуль изгиба, k_G — гауссов модуль изгиба.

Избыточная площадь (Δ) для липосомных везикул, которые могут контролировать собственный объем путем проникновения воды через мембрану, определяется как:

$$\Delta \approx \frac{k_B T}{4\pi k} \log \frac{L}{a}, \quad (2.2)$$

Здесь L — длина стороны мембраны и a — граница отсечки по молекулярному весу задерживаемых компонентов.

Выделяют четыре основных этапа подготовки липосом:

- 1) сушка липидов из органического растворителя;
- 2) диспергирование липидов в водной среде;
- 3) очистка полученного продукта;
- 4) анализ конечного продукта.

2.1.1. Твердые липидные наночастицы

Твердые липидные наночастицы (ТЛН) представляют собой НЧ, полученные из липидов, твердых при температуре окружающей среды (например, длинноцепочечных триглицеридов, жирных кислот и восков), и из поверхностно-активных веществ (ПАВ), в которых активный ингредиент может растворяться или диспергироваться. ТЛН проявляют преимущества и свойства, которые делают их применимыми в качестве носителей в косметологии:

- 1) они нетоксичны и полностью биоразлагаемы;
- 2) защищают подвижные (лабильные) соединения от химической деградации, например ретинола (витамина А) и токоферола (витамина Е);
- 3) контролируют высвобождение активных ингредиентов, в частности ТЛН с лекарственно-обогащенной оболочкой показывают обычные характеристики высвобождения, в то время как ТЛН с лекарственно-обогащенным ядром приводят к замедленному высвобождению;
- 4) создают окклюзионный эффект, когда косметическое средство образует на поверхности кожи пленку, препятствующую испарению влаги. Таким образом достигается эффект компресса, который восстанавливает и улучшает диффузию жидкости из капилляров дермы в эпидермис для повышения содержания воды в коже;
- 5) показывают потенциал УФ-блокирования, т. е. выступают как физические солнцезащитные фильтры с минимальным числом побочных эффектов, обеспечивая эффективную фотозащиту.

Согласно результатам исследований *in vivo*, за 4 недели увлажненность кожи повышается на 31% при использовании традиционного крема с добавлением 4% ТЛН.

2.1.2. Классификация липосом

Липосомы подразделяются в зависимости от размера, ламеллярности, липидного состава и характеристик назначения применения на:

- 1) обычные липосомы (или классические липосомы);

- 2) анионные липосомы;
- 3) катионные липосомы;
- 4) таргетные (целевые) липосомы;
- 5) иммунолипосомы;
- 6) pH-чувствительные липосомы.

По размеру везикул липосомы делятся на малые моноламеллярные везикулы (ММВ 10–100 нм), большие моноламеллярные везикулы (БМВ, 100–1000 нм), мультиламеллярные везикулы (МЛВ, >1 мкм), олиголамеллярные везикулы (ОЛВ), олиговезикулярные липосомы (ОВЛ), дискомы (дискообразные липосомы) и тубулярные трубчатые везикулы (рис. 2.3).

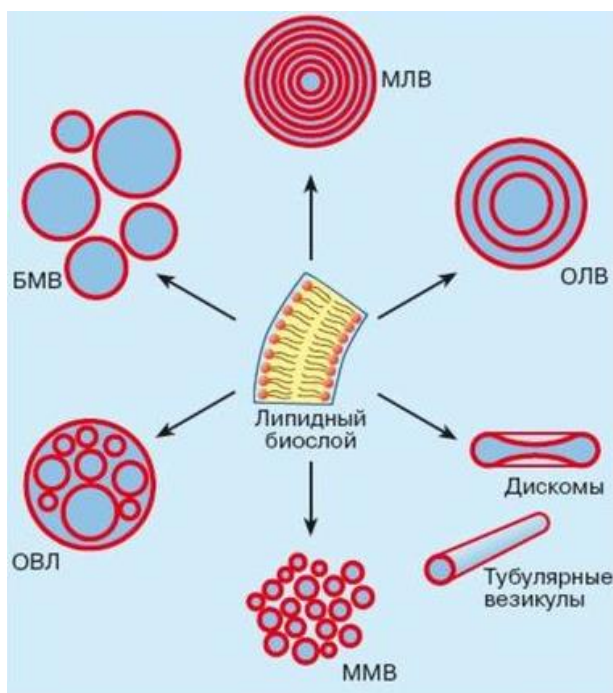
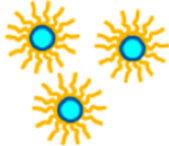



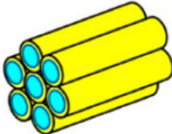
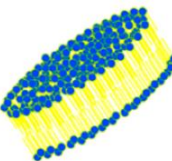
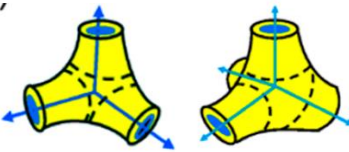
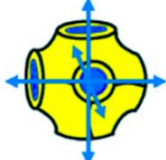

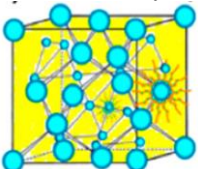
Рис. 2.3. Различные виды липосом

Классификация липидных наноструктур приведена в таблице 2.1.

Таблица 2.1. Классификация липидных наноструктур

Наноструктуры	Примеры	Число и типы везикул
Нульмерные	Обратные мицеллы (L ₂) 	

Продолжение табл. 2.1

Наноструктуры	Примеры	Число и типы везикул
Одномерные	Ламеллярные (L_c , L_a , L_b) 	ММВ, БМВ, ОЛВ, ОВЛ, мультиламеллярные везикулы (МЛВ)
Двумерные	Гексагональные (H_2)  Бицеллы 	Трубчатые везикулы Дискообразные
Трехмерные	бинепрерывные кубические   Структура губки (L_3)  бесконечные кубы 	Включенные в белок и другие стабильные структуры

2.1.3. Транспортировка липосом в кожу и через кожу

НЧ на основе липидов могут переноситься в кожу и через кожу. Введение материалов на кожу может вызывать разницу в их концентрации внутри кожи и на поверхности кожи пропорционально проницаемости кожи. Под проницаемостью кожи понимают способность кожи пропускать или задерживать различные вещества или живые организмы, она может быть выражена из следующего соотношения:

$$\begin{aligned} \text{Материальный поток} = & \text{проницаемость кожи} \times \\ & \times \text{область введения} \times \text{движущая сила}, \end{aligned} \quad (2.3)$$

где

$$\text{проницаемость кожи} \simeq \frac{\text{константа диффузии} \times \text{коэффициент распределения}}{\text{длина пути проникновения}}. \quad (2.4)$$

Термин «проникновение» характеризует активность или способность вещества преодолевать кожный барьер. Существует ряд факторов, которые определяют степень (скорость) проникновения соединений в кожу через нее. К ним относятся:

1) концентрация проникающего вещества в растворителе (основе косметического средства) пропорциональна скорости (или количеству, т. е. массе) проникновения в кожу;

2) молекулярные размеры гидрофильных веществ, которые необходимо учитывать при составлении рецептуры косметического средства в соответствии с разборами каналов проникновения в кожу;

3) полярность проникающих молекул;

4) степень растворимости (дисперсности) проникающего вещества в разных растворителях и субстанциях.

Проницаемость может быть выражена следующим образом:

$$P_m = D_m \cdot K_m / d_s. \quad (2.5)$$

P_m имеет размерность см/с и является количественной характеристикой способности конкретного вещества проникать через мембрану. Она аналогична коэффициенту диффузии (D), но зависит не только от природы вещества и температуры, но и от свойств кожи. Другими словами, значение проницаемости кожи можно считать пропорциональным средней диффузионной способности (константе диффузии) и коэффициенту распределения каждого проникаемого вещества в коже, где длина диффузионного пути относится к толщине кожи d_s , проникающая диффузионная способность к D_m , а латеральная константа диффузии липидов (диффузионное перемещение молекул липидов вдоль слоя) к D_L .

Диффузионная способность (D_m) определяется из соотношения:

$$D_m \propto D_L(\Delta A_L), \quad (2.6)$$

где ΔA_L — расширение липидной области.

Коэффициент распределения (K_m) повышается экспоненциально с безразмерной энергией активации для процесса транспорта ($G_m^\#$):

$$K_m = \exp(-G_m^\#/RT). \quad (2.7)$$

Диффузия является основным путем переноса веществ и представляет собой самопроизвольный процесс проникновения веществ из области большей в область с меньшей концентрацией в результате теплового хаотического движения атомов и молекул. Математическое обоснование процесса диффузии впервые дал А. Фик. Поток вещества — это количество вещества (в молях), диффундирующего за единицу времени через данную площадь. Согласно первому закону Фика, поток вещества (J_m) прямо пропорционален градиенту концентрации dC/dx :

$$J_m = -D_m dC/dx. \quad (2.8)$$

Единица измерения $J = \text{моль} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. Знак «—» означает, что поток направлен в сторону убывания концентрации вещества.

В общем случае эффективность процесса проникновения через кожу зависит от относительных величин трансбарьерного переноса воды и проницаемости.

Кожа состоит из трех слоев: наружного — эпидермиса, основного, или собственно дермы, и подкожной жировой клетчатки, которые в сумме определяют толщину кожи. Верхний слой — эпидермис состоит из многослойного ороговевшего эпителия, имеющего толщину от 0.1 до 1.5 мм. В тех участках, где кожа малоподвижна и подвергается значительным механическим воздействиям, эпидермис значительно толще. На стопах, ладонях и красной кайме губ толщина эпидермиса составляет 0.2–0.9 мм. На веках он очень тонок. Общая площадь эпидермиса — 1.5–2 м². Масса — около 0.5 кг. Эпидермис состоит из нескольких слоев клеток. Наружный роговой слой эпидермиса состоит из мертвых клеток (чешуек), богатых белком кератином, которые постоянно слущиваются с поверхности кожи. Кератин может составлять 85% всех белков в слое. Ниже находится роговой слой. Из-за плотной упаковки он имеет значительную прочность и играет роль механического барьера. Толщина рогового слоя в разных участках кожи различна (обычно от 10 до 20 мкм). Наибольшей толщины (до 600 мкм) он достигает в эпидермисе кожи ладоней и подошв. У мужчин роговой слой толще, чем у женщин. С возрастом этот слой истончается. Под эпидермисом располагается дерма, которая обуславливает цвет кожи. Дерма распадается на два слоя: поверхностный, в котором имеются кровеносные сосуды и нервы, и более глубокий слой, в котором находятся белковые волокна, обеспечивающие эластичность кожи. Волокна в основном содержат белки коллаген и эластин. Дерма плавно переходит в подкожную или жировую клетчатку. Подкожно-жировой слой располагается по телу неравномерно. Толщина его зависит от многих факторов: возраста, пола, питания, образа жизни и т. д.

Схематическая иллюстрация основных стадий проникновения для везикул липосом через кожу показана на рисунке 2.4, где начальные процессы происходят на поверхности кожи и после этого проникают во всю кожу.



Рис. 2.4. Схематическая иллюстрация основных этапов проникновения липосомных везикул через кожу: на поверхности кожи происходит начальная последовательность процессов (описанных в левом квадрате). Структура верхнего слоя кожи, состоящего из рогового слоя (оболочек корнеоцитов и внутриклеточных липидных пластинок с отверстиями до 30 нм), и внутренний слой дермы составляет толщину кожи (d_s)

2.2. Ниосомы

Ниосомы, полученные в 1979 г. гидратацией холестерина и единичного алкилцепочечного ПАВ, представляют собой липидную бислойную структуру, самособранную из неионных ПАВ в водной среде. Диаметр ниосом колеблется от 300 до 900 нм. Схематическое изображение структуры ниосомы показано на рисунке 2.5.

По своей «поведенческой активности» в организме ниосомы напоминают липосомы. Однако по сравнению с липосомами ниосомы дешевле в производстве, являются более надежной «ловушкой» для активных ингредиентов, обладают повышенной осмотической активностью и химической стабильностью, а также более высокой биодоступностью при проникновении.

Ниосомы являются эффективным наружным транспортным средством для активных ингредиентов, обладают способностью продлевать их действие в эпидермисе и уменьшают их поглощение организмом. С помощью ниосом также можно добиться эффекта направленного действия активных ингредиентов.

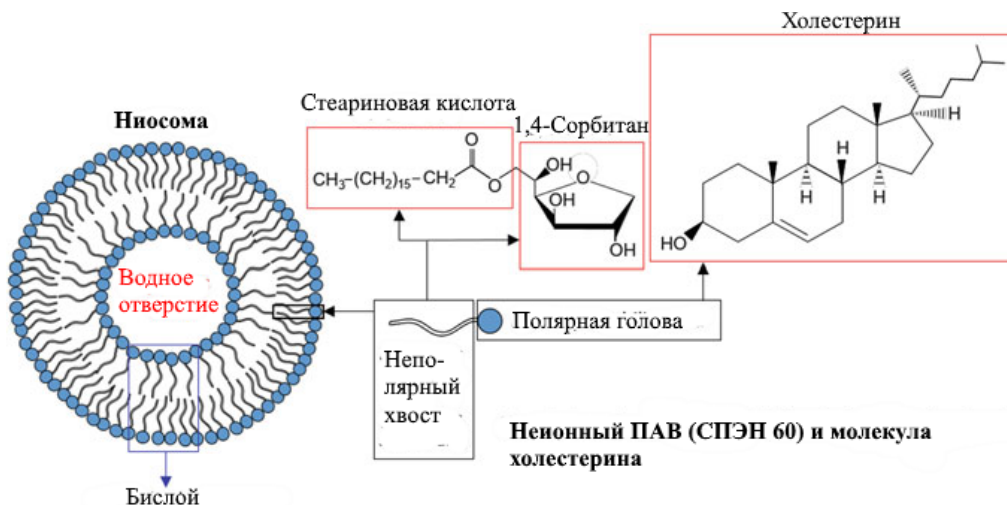


Рис. 2.5. Структура мицеллы ниосом из холестерина и неионных молекул ПАВ (СПЭН 60), состоящей из стеариновой кислоты и 1,4-сорбитанового спирта

Материалы, используемые для получения ниосомы, включают:

- 1) неионогенные ПАВ (простые алкиловые эфиры, включая алкил-глицериновые эфиры и полиоксиэтиленгликоль-алкиловые эфиры, краун-эфиры, и сложные алкиловые эфиры, такие как сложные эфиры сорбитановой жирной кислоты и полиоксиэтилен сорбитановой жирной кислоты, алкиламины, такие как гликозиды и алкилполигликозиды, жирные спирты или жирные кислоты и плуроник блок-сополимер);
- 2) липидные компоненты (холестерин и L- α -соевый фосфатидилхолин);
- 3) отрицательно и положительно заряженные молекулы.

Органические молекулы, включаемые в качестве косметических ингредиентов, представляют такие вещества, как α -липоевая кислота, аскорбил пальмитат, коэнзим Q10, диэтилтолуамид (ДЭТА), феруловая кислота, репелленты насекомых, изотретиноин, масло можжевельника, никотинамид, ароматизаторы, подофиллотоксин (ПФТ), ретиноиды, солнцезащитные кремы, токоферол и 3,4,5-триметоксибензоилхитин.

Геометрия везикулы ниосомы при приготовлении зависит от критического параметра упаковки (КПУ), который используется для прогнозирования формы мицелл ПАВ, образующихся при самосборке амфифильных молекул в зависимости от симметрии ПАВ:

$$\alpha = \frac{v}{L \times s}. \quad (2.9)$$

Здесь v — объем гидрофобной группы, L — длина полностью распрямленной алкильной (гидрофобной) цепи и s — площадь, приходящаяся на одну полярную (гидрофильную) группу.

Этот параметр можно рассматривать как отношение некоторых эффективных площадей полярной и неполярной групп. Он может быть рассчитан для различных молекул ПАВ и соответствующих им различных типов структур на

основании простых соображений. Будучи геометрической характеристикой молекул, КПУ дает возможность судить о типе структуры, образуемой в растворе данным ПАВ.

В частности, для малых гидрофобных хвостовых сферических мицелл $\alpha \leq 1/3$. Параметр молекулярной упаковки для цилиндрических мицелл лежит в интервале $1/3 \leq \alpha \leq 1/2$, $1/2 \leq \alpha \leq 1$. Для обращенных мицелл значение КПУ > 1 .

Число агрегации мицелл ПАВ (N) можно определить по следующей зависимости:

$$N = \frac{V_{mic}}{v} = \frac{(\frac{4}{3})\pi R_{mic}^3}{v} = \frac{A_{mic}}{a} = \frac{4\pi R_{mic}^2}{a}, \quad (2.10)$$

где V_{mic} — объем ядра мицеллы, v — объём одной цепи, R_{mic} — радиус мицеллы, A_{mic} — мицеллярная площадь и a — площадь поперечного сечения одной молекулы ПАВ.

Обычно числа агрегации составляют 50–100. Образующиеся при мицеллообразовании мицеллы полидисперсные и характеризуются распределением по размерам (или числам агрегации).

Прочие типы липосом известны как трансферосомы (более эластичны, чем липосомы, имеют размер 200–300 нм и лучше проникают в кожу), мариносомы (мембрана которых состоит из смеси липидов морских организмов), ультрасомы (специализированные липосомы, содержащие восстанавливающий фермент УФ-эндонуклеазу, который поддерживает способность кожи восстанавливать поврежденные участки ДНК, извлеченный из микрококки лютеус (*Micrococcus luteus*) — вид грамположительных неподвижных бактерий-кокков), фотосомы (липосомальная композиция, содержащая в составе липосом фоточувствительный фермент, выделенный из сине-зеленых водорослей (*Anacystis Nidulans*), и включенная в солнцезащитные продукты для защиты открытых участков кожи), этосомы (носители неинвазивной доставки, состоящие в основном из фосфолипидов, с 20–50% этанола и воды, позволяющие лекарствам достигнуть глубоких слоев кожи), липосомы системы носителей кислорода предназначены для оксигенации кожи, они имеют перфторуглеродное ядро и фосфолипидный слой, сложенные двухслойной мембраной, и липосомы на основе дрожжей обладают иммуностимулирующим, противовоспалительным, регенерирующим действием путем включения витамина С в клетку).

2.3. Наноэмульсии

Наноэмульсии состоят из фазы масла (М), фазы воды (В) и ПАВ, адсорбированных на поверхности капель дисперсной фазы. Наноэмульсии, используемые в косметических продуктах, можно отнести к термодинамически неустойчивой, но кинетически устойчивой системе мелких частиц размером 50–500 нм, а увлажняющий эффект наноэмульсии может быть обусловлен увеличением содержания воды в роговом слое кожи. Основной функцией наноэмульсий, используемых в косметических продуктах, является транспортировка в кожу жирорастворимых веществ, витаминов (А и Е), масел и коэнзима Q. Наноэмуль-

сии — новый тип дисперсий с замечательно широким диапазоном возможностей для инновационных применений в косметических и дерматологических областях. Оба высоко- и низкоэнергетические методы эмульгирования были применены в косметологии. Ключевым фактором для приготовления наноэмульсии является выбор наиболее подходящего процесса, обеспечивающего нужные свойства полученных в итоге нанокapель.

Углубленное понимание фазовых взаимодействий масло — ПАВ — вода во время обработки наноэмульсий и хранения зависит от выбранного состава. Эмульсию можно рассматривать как наноэмульсию, когда размер глобулы эмульсии достигает приблизительно 20–500 нм, с небольшим размером капель, устойчивых к физической дестабилизации, вызванной гравитационным разделением, флокуляцией и/или коалесценцией. Процесс кремирования может разрушить капельки эмульсии из-за броуновского движения, которое достаточно сильно, чтобы преодолеть силы гравитационного разделения. Размер и полидисперсность наноэмульсий может повлиять на такие свойства, как стабильность частицы, реология, возникновение, цвет, текстура и срок годности при хранении. В наноэмульсиях наиболее частым явлением неустойчивости является созревание Оствальда, которое может быть вычислено согласно теории Лифшица, Слезова и Вагнера (ЛСВ) с использованием следующего уравнения:

$$\omega = \frac{dr^3n}{dt} = k \frac{Dc_{\infty}\gamma M}{\rho^2 RT}, \quad (2.11)$$

где ω определяется как скорость изменения куба среднечисленного радиуса, D — коэффициент диффузии дисперсной масляной фазы в водной фазе, γ является межфазным напряжением между двумя фазами, c_{∞} — основная растворимость масла в воде, ρ — плотность масла. k является константой, которая имеет значение 8/9 в ЛСВ.

Структура наноэмульсионных капель может быть сферической при малой объемной доле и полиэдрической при большой объемной доле, что определяется структурным фактором $S(q)$:

$$S(q) = \frac{I(q)}{F(q)}, \quad (2.12)$$

где $F(q)$ — фактор формы нанокapель.

Скорость слипания эмульсий, при которой одна сферическая капля или частица оседает (или станет кремообразной), определяется скоростью Стокса, где разность плотностей, $(\rho_2 - \rho_1)$, отрицательна для кремирования М/В эмульсии, но положительна для отстаивания В/М эмульсий:

$$v = - \frac{2gr^2(\rho_2 - \rho_1)}{9\eta_1}. \quad (2.13)$$

Здесь g — ускорение силы тяжести, r — радиус частицы, ρ_2 и ρ_1 — плотности частиц и среды соответственно, η_1 определяет вязкость среды.

Увлажняющие многовекулярные наноэмульсии могут включать в свою структуру такие вещества, как керамиды, гиалуроновая кислота, фитосфингозин, глицерин, диметикон, масло и вода. Разница между свойствами микро-

эмульсии и наноэмульсии в том, что они способны быть распыленными и стерилизованными путем фильтрации из-за метастабильности.

2.4. Нанокapsулы

Под термином «нанокapsула» понимают шаровидную частицу размером 10–1000 нм, сделанную из маслообразного ядра, окруженного полимерной стенкой. Нанокapsулы, используемые L'Oreal с 1995 г., представляют собой крошечные биоразлагаемые полимерные оболочки диаметром 300–600 нм, содержащие активные ингредиенты, такие как бета-каротин, ретинол и витамин А (рис. 2.6), способные проникать в глубокие слои кожи и оказывать антивозрастное действие.

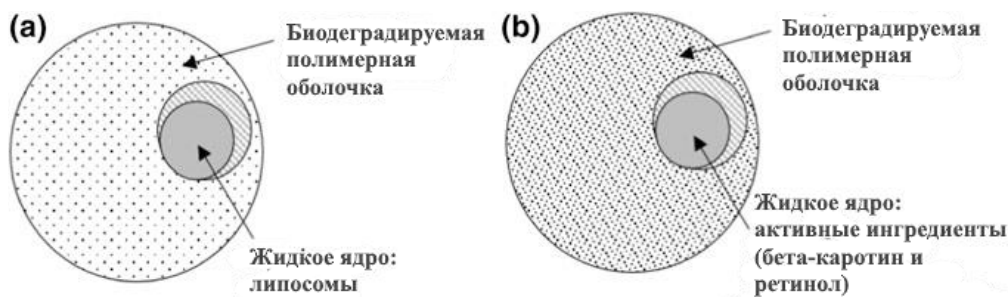


Рис. 2.6. Схематическая иллюстрация нанокapsул:

а) нанокapsула из биodeградируемой полимерной оболочки и жидкого ядра, содержащего липосомы; б) биodeградируемая полимерная оболочка и активные ингредиенты (бета-каротин и ретинол), растворенные в жидком ядре.

2.5. Гидрогели

Гидрогель определяется как гель, в котором жидким компонентом является вода. Гидрогели обладают предельной способностью поглощать жидкости и подвергаться набуханию за счет увеличения гидрофобности и уменьшения пористости. Изменение объемных, механических и физических свойств гидрогеля можно определить по равновесной степени набухания (α), определяемой по следующему уравнению:

$$\alpha(\%) = \frac{W - W_0}{W_0} \times 100, \quad (2.14)$$

где W — масса набухшего гидрогеля при равновесии и W_0 — масса исходного высушенного гидрогеля.

Частицы, входящие в состав гидрогелей, обычно состоят из твердого полимерного полистирола, неорганического кремнезема или металлических НЧ, покрытых мягкими и реагирующими на раздражители (реакция на pH, окислительно-восстановительные потенциалы, ферменты, белки, температуру, свет, ультразвук и магнитное поле) гидрогелями, применяемыми при зондировании

и катализе. Схемы гидрогелей, образованных химическим модифицированием гидрофобных полимеров, представлены на рисунке 2.7.

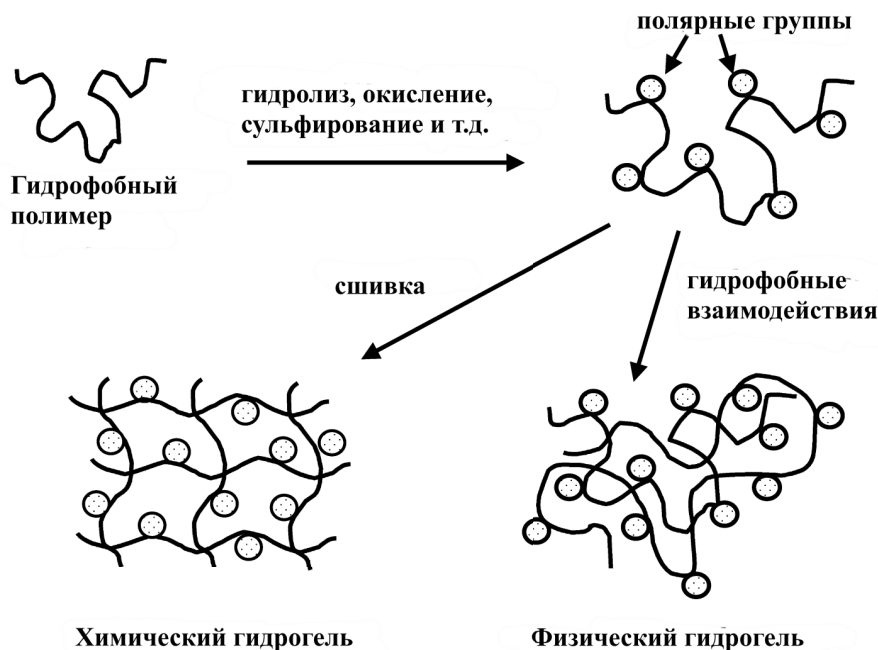


Рис. 2.7. Схема методов формирования гидрогелей путем химической модификации гидрофобных полимеров.

Примеры этих типов гидрогелей включают:

- а)** частичный гидролиз ацетатных групп до ОН-групп путем преобразования поливинилацетата в поливиниловый спирт,
- б)** частичный гидролиз полиакрилонитрила в полимер, содержащий различные концентрации акрилонитрила, амида и карбоксильных привесных групп. В любом случае полученный гель может быть впоследствии ковалентно сшит.

2.6. Кубосомы

Еще одним видом НЧ, которые используются в косметике, являются кубосомы — дискретные, субмикронные, наноструктурированные частицы бинепрерывной кубической жидкой кристаллической фазы. Термин «бинепрерывный» относится к двум различным гидрофильным областям, разделенным бислоем. Кубосомы представляют собой жидкокристаллические наноструктуры, образованные из кубической фазы липидов, такие как моноолеат или любые другие амфифильные макромолекулы с уникальным свойством, которое позволяет им диспергироваться в частицы. Кубосомы формируются путем самосборки жидких кристаллов в водной фазе. Отличительной чертой данных НЧ является их чрезвычайная теплоустойчивость и способность переносить как гидрофильные, так и гидрофобные молекулы. Кубосомы образуются при контролируемых температурах в липидный двуслойный слой, скрученный в три

размера, с минимальной поверхностью, образующей плотно упакованную структуру с бинепрерывными доменами воды и липида. Существуют три различные предложенные фазы, в которых эти кубические структуры могут быть: Р-поверхность, G-поверхность и D-поверхность для примитивных, гироидных и алмазных структур соответственно. Это изменение структуры позволяет кубосомам быть конечной системой доставки косметических средств из-за его способности поддерживать структурную целостность ингредиентов, которые она несет. Формирование кубосомов, которые являются прозрачными, изотропными кубическими кристаллами вязкой фазы, физически устойчивыми в избытке воды, может быть достигнуто путем добавления воды к липидам при 37°C, а также при дальнейшем увеличении содержания воды и температуры в этой смеси. Нановезикулы генерируются из самосборной липидной смеси и изучаются с помощью высокоразрешающего криогенного просвечивающего электронного микроскопа (крио-ПЭМ). Наблюдалось, что эти структуры встречаются естественным образом в митохондриальных мембранах и в стрессовых клетках. Крио-ТЭМ изображение кубосомной НЧ, произведенной путем объединения моноолеата, этанола и воды, представлено на рисунке 2.8.

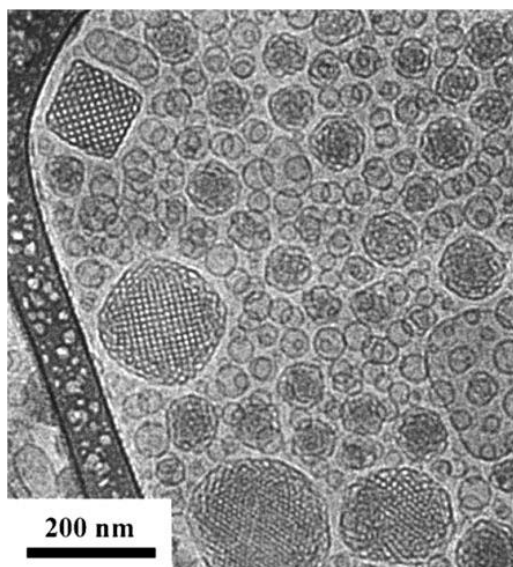


Рис. 2.8. Крио-ПЭМ фотография дисперсных частиц кубических жидкокристаллических материалов, или кубосомов. Кубосомы имеют диаметр около 150 нм и состоят из сотен элементарных ячеек

2.7. Металлические наночастицы

Одна из главных функций металлических НЧ в косметологии — солнцезащита. Обычные частицы диоксида титана (TiO_2) и оксида цинка (ZnO) выбебливают кожу, а их НЧ — нет. Это позволяет делать так называемые минеральные санскрины комфортными, вместе с тем они все еще подходят для чувствительной кожи. Само название «санскрин» состоит из двух слов — сан (англ.

Солнце) и скрин (англ. загородка, ширма, прикрытие) — говорит само за себя. Это средство, которое защищает человеческую кожу от вредного ультрафиолета, для предотвращения появления преждевременных морщин и пигментных пятен (так называемое фотостарение кожи). При этом чем меньше частицы, тем хуже защита от УФ-лучей, поэтому в санскринах смешивают и НЧ.

Следует также отметить сферы применения серебряных наноматериалов в косметике и средствах ухода (рис. 2.9).

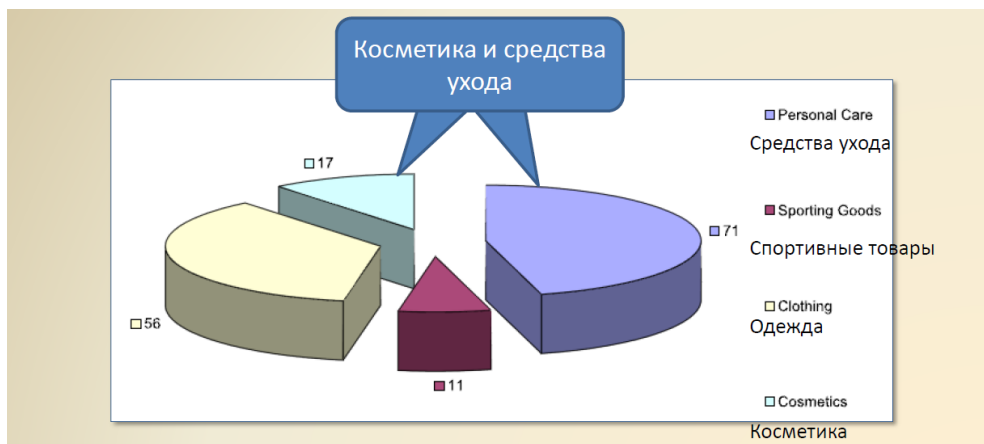


Рис. 2.9. Сферы применения препаратов с серебром в косметике и средствах гигиены: антибактериальные средства, дезодоранты, консерванты, солнцезащитные препараты, системы доставки активных ингредиентов

Кроме того, серебряные НЧ, которые благодаря своим бактерицидным и фунгицидным свойствам используются в косметических продуктах, таких как очищающее мыло, полезное при лечении акне и поврежденной солнцем кожи, а также для уничтожения дрожжей, таких как *Candida glabrata* и *Candida albicans*.

2.8. Дендримеры

Дендримеры определяются как радиально симметричные молекулы с наноразмерной монодисперсной структурой с типичным симметричным ядром, внутренней и внешней оболочками, как показано на рисунке 2.10.

Дендримеры — это абсолютно новый класс макромолекулярной архитектуры и важный компонент космецевтических средств, направленных на решение множества проблем кожи. Дендримеры, входящие в определенную группу, применяются и патентуются в косметологии и фармацевтике в качестве пленкообразующих средств и композиций.

Примеры некоторых косметических средств, содержащих глину (силикат магния алюминия, каолин и тальк), НЧ на основе липидов и белков, увлажняющие вещества и эмульсии приведены в таблице 2.2.

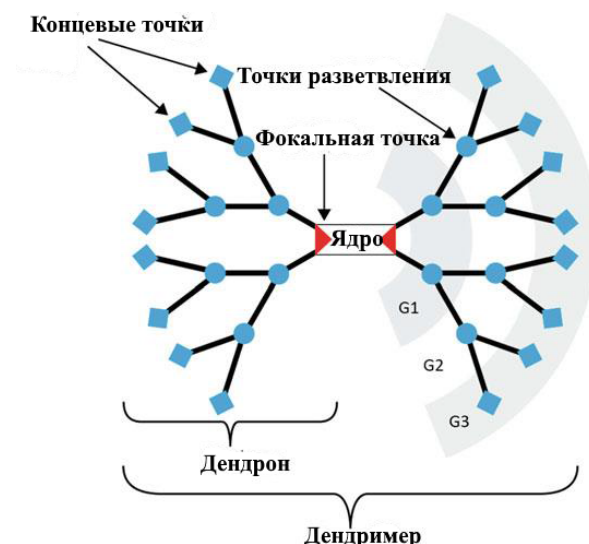


Рис. 2.10. Структура молекулы дендримера (G1, G2, G3 — генерации)

Таблица 2.2. Различные нанотехнологические косметические продукты на рынке

Продукт	Предполагаемое использование	Производитель	Маркетинговые заявления
Hydra Flash Bronzer Daily Face Moisturizer	Увлажняющий крем	Lancôme	Нанокapsулы чистого витамина Е обеспечивают мощную антиоксидантную защиту. Легкое прикосновение к коже обеспечивает естественное, здоровое сияние кожи
Крем Hydra Zen	Увлажняющий крем	Lancôme	Содержащий нанокapsулированные трицерамиды, Hydra Zen помогает восстановить идеальный комфорт и мягкость, а также возобновить здоровый вид кожи. Защищенная от признаков ежедневного стресса и полностью увлажненная, ваша кожа становится мягкой и гладкой в течение всего дня
Nano-In Hand and Nail Moisturizing Serum and Foot Moisturizing Serum	Увлажняющий крем	Nano-Infinity Nanotech	Мелкие кристаллы НЧ ZnO проникают прямо в ткань кожи для предотвращения рук и ногтей от ушибов и восстановления здоровья кожи
Lancôme Renergie Microlift	Против морщин	Lancôme	Насыщен НЧ коллоидного кремнезема и соевого белка для обеспечения максимально возможного эффекта подтяжки лица

Продолжение табл. 2.2

Продукт	Предполагаемое использование	Производитель	Маркетинговые заявления
RevitaLift Anti-Wrinkle and Firming Face and Neck Contour Cream	Против морщин	L'Oreal RevitaLift	Формула RevitaLift обогащена проретинолом А, мощным против морщин агентом, инкапсулированным в наносомы. Наносомы проникают глубоко в эпидермис, чтобы работать в сердце морщин
Revitalift Double Lifting	Против морщин	L'Oreal	Он содержит наносомы проретинола А. RevitaLift Double Lifting — это уникальная процедура двойного действия, которая мгновенно восстанавливает кожу и эффективно борется с морщинами
Eye Tender	Против морщин	Kara Vita	Он содержит наносферы, поставляет 13 биоактивных веществ, включая проверенные пептиды, уменьшающие морщины, для стимуляции фибробластов, наращивания коллагена, осветления кожи и уменьшения воспаления для более молодого и здорового внешнего вида
Eye Contour Nanolift	Против морщин Антивозрастной	Euoko	Он основан на технологии нанокapsул. Поднимаясь, нанокapsулы присоединяются к 7 другим немедленным и долгосрочным воинам тонких линий, морщинок и отечности. Обеспечивает мгновенную и долговременную гладкость, придает области вокруг глаз больше сияния и уменьшения
Soleil Soft-Touch Anti-Wrinkle Sun Cream SPF 15	Против морщин Солнцезащитный	Lancôme	Содержит витаминные нанокapsулы, которые помогают эффективно сохранить молодость кожи. SPF 15 обеспечивает оптимальную защиту от солнца. Содержит эксклюзивные ингредиенты, гарантирующие длительный эффект
Nano Gold Firming Treatment	Антивозрастной	Chantecaille	Бесконечно маленькие НЧ чистого золота связаны с шелковыми микроволоконками, чтобы укрепить и тонизировать кожу, обеспечивая невероятную противовоспалительную, исцеляющую и возрастную силу
Zelens Full-erene C-60 Night Cream	Антивозрастной	Zelens	Фуллерен C60 является естественной микроскопической формой углерода, которая, как было установлено, обладает замечательными антиоксидантными свойствами

Продолжение табл. 2.2

Продукт	Предполагаемое использование	Производитель	Маркетинговые заявления
Nanosphere Plus	Антивозрастной	DermaSwiss	Революционная антивозрастная сыворотка Nanosphere Plus с терапией стволовых клеток специально была сформирована для того, чтобы позволить естественным стволовым клеткам сохранить и защитить клетки кожи. Использование клеток из редкого швейцарского яблока (Uttwiler Spatlauber), Nanosphere Plus защищает долголетие и борется с хронологическим старением
Cosil Nano Beauty Soap	Средство для очищения	Natural Korea	НЧ серебра высокоэффективны в качестве дезинфицирующего средства и гарантируют защиту кожи
Nanorama-Nano Gold Mask Pack	Маска для лица	LEXON NanoTech	Он содержит чистое наноразмерное золото, которое очень эффективно проникает в мелкие поры и дезинфицирует кожу, помогает уменьшить размер пор, а также предотвращает и лечит акне. Хорошо известно, что нанозолото является очень эффективным дезинфицирующим средством
Nano Cyclic Cleanser Silver	Средство для очищения	Nano Cyclic	Cyclic cleanser является научно сбалансированной смесью наносеребра и природных ингредиентов. Он убивает вредные бактерии и грибы, лечит акне, отшелушивает омертвевшую кожу на всех частях тела, уменьшает пигментные пятна, дезодорирует тело и борется с морщинами
LifePak Nano	Гель для лица	Pharmanex	LifePak Nano — питательная антивозрастная программа, сформулированная для того, чтобы накормить и защитить клетки, ткани и органы в теле с особой целью защищать против разрушений старения. Нанокапсулирование повышает биодоступность коэнзима Q10 в 5–10 раз

Вопросы и упражнения

1. Опишите и определите липосомные наночастицы, используемые в косметических средствах.
2. Приведите четыре примера наночастиц, содержащих косметические средства. Опишите их маркетинговые особенности.
3. Изобразите химическую структуру молекулы фосфолипида (фосфатидилхолина) как структурной единицы липосомы.

4. Классифицируйте липосомы по их структуре и размерным характеристикам.
5. Опишите методы подготовки липосом.
6. Опишите этапы проникновения липосомы, наночастицы через кожу.
7. Изобразите химическую структуру молекулы неионогенного поверхностно-активного вещества (СПЭН 60), состоящего из стеариновой кислоты и 1,4-сорбитанового спирта, как структурного компонента наночастицы ниосома.
8. Определите термины: липосома, ниосома и нанокапсула. Опишите применение этих наночастиц в косметологии.
9. Определите термины: гидрогель, кубосомы и дендример. Опишите применение этих наночастиц в косметологии.
10. Какие изменения произойдут в гидрогелях, поглощенных избыточным количеством воды?
11. Опишите роль наночастиц серебра в производстве косметических средств.

Глава 3

НАНОМАТЕРИАЛЫ В ПРОИЗВОДСТВЕ ПИЩЕВЫХ ПРОДУКТОВ И УПАКОВКЕ

3.1. Наноматериалы в сельском хозяйстве

Наноматериалы играют значительную роль в сельском хозяйстве благодаря включению их в состав удобрений и обеспечению необходимым питанием растения. Так, в растениеводстве применение нанопрепаратов в качестве микроудобрений обеспечивает повышение устойчивости к неблагоприятным погодным условиям и увеличение урожайности почти всех продовольственных и технических (хлопок, лен) культур. Эффект здесь достигается благодаря более активному проникновению микроэлементов в растение за счет наноразмера частиц и их нейтрального (в электрохимическом смысле) статуса. В животноводстве и птицеводстве НЧ железа и других микроэлементов включают в состав премиксов для повышения жизнестойкости животных и их продуктивности. Нанотехнологии и наноматериалы (в частности, наносеребро, наномедь и другие) находят широкое применение в фильтрах и других деталях оборудования молочной промышленности для ингибирования процессов брожения и скисания молока, дезинфекции сельскохозяйственных помещений и инструментов, при упаковке и хранении молочнокислых пищевых продуктов. Наноматериалы используют в качестве катализаторов горения для биотоплива или для гидрирования растительного масла в масложировой промышленности.

Наноматериалы и нанотехнологии, используемые в производстве удобрений и средств защиты растений, делятся на три категории: (1) наноразмерные удобрения, (2) наноразмерные добавки и (3) наноразмерные покрытия или носители для удобрений.

Нанобиотехнология — область науки на стыке биологии и нанотехнологии, которая охватывает широкий круг технологических подходов, включая применение нанотехнологических устройств и наноматериалов в биотехнологии; использование биологических молекул для нанотехнологических целей; создание биотехнологических продуктов, свойства которых определяются размерными характеристиками (для объектов, размер которых лежит в диапазоне 1–100 нм); использование биотехнологических подходов, в основе которых лежит принцип контролируемой самоорганизации наноструктур. Бионанотехнология занимается изучением взаимодействия различных нанообъектов с живыми системами и исследует функциональное применение биомолекул в нанотехнологиях.

Современным направлением нанобиотехнологии в растениеводстве является создание культурных растений, особенно устойчивых к насекомым вредителям и сорной растительности. Нанотехнологии в сельском хозяйстве — это динамично развивающаяся научная дисциплина, которая включает решение традиционных проблем генетики и селекции сельскохозяйственных растений путем использования ДНК технологий, преобразование сельскохозяйственных и пищевых отходов в энергию и другие полезные побочные продукты путем

ферментативной нанообработки, профилактику заболеваний и обработку растений с использованием различных наноматериалов. При разработке «умных систем доставки» наноматериалов, т. е. с целью успешного таргетинга (target — цель, мишень) ведется строгий комплексный контроль времени, селективности действия и дистанционно регулируемых, запрограммированных multifunctional характеристик.

Примеры применения металлических НЧ с размерно-зависимыми свойствами, такими как магнетизм (магнитные НЧ), флуоресценция (квантовые точки) или фотокаталитическая деградация (НЧ оксидов металла), в биотехнологических целях в качестве средств биоконтроля, сенсорных средств и биодеградирующих агентов пестицидов представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1. Применение нанотехнологий в сельском хозяйстве

Применение	Наночастицы
Доставка пестицидов	
Авермектин	Пористый полый кремнезем (15 нм)
Этипрол и фенилпиразол	Поликапролактон (135 нм)
Гамма-цигалотрин	Твердый липид (300 нм)
Тебуконазол/хлороталонил	Поливинилпиридин и сополимер поливинилпиридина и стирола (100 нм)
Биопестициды	
Контроль насекомых	Нанокремний 3–5 нм
Капсулирование эфирного масла <i>Artemisia arborescens</i>	Твердый липид (200–294 нм)
Микроорганизмы: клетки <i>Lagenidium giganteum</i> в эмульсии	Нанокремний 7–14 нм
Доставка удобрений	
Контролируемая доставка макроэлементов (NPK)	Нанопокрывание серы (100-нм слой)
	Хитозан (78 нм)
Доставка генетического материала ДНК	НЧ Au (10–15 нм)
	НЧ Au (5–25 нм)
Двухцепочечная РНК	Крахмал (50–100 нм)
	Хитозан (100–200 нм)
Сенсоры пестицидов	
Карбофуран/триазофос	НЧ Au (40 нм)
ДДТ	НЧ Au (30 нм)
Диметоат	Оксид железа (30 нм)
Органофосфат	Оксид циркония (31.5 нм)
	Оксид циркония (50 нм)
	Кремнезем (100–500 нм)
Пиретроид	Углеродные нанотрубки
	НЧ Au и оксидов железа (22 нм)
Деградация пестицидов	
Линдан	НЧ Au и сульфида железа (200 нм)
Имидаклоприд	Оксид титана (30 нм)

Наноматериалы и бионаноккомпозиты обладают рядом особых характеристик, включая высокие показатели кристалличности, прочности, термической

стабильности, растворимости и биоразлагаемости, а также низкую проницаемость, что позволяет увеличить дисперсность и смачиваемость сельскохозяйственных рецептур с одновременным уменьшением стоков органических растворителей, что открывает возможности для производства эффективных нанопрепаратов, в частности нанопестицидов.

В качестве примера контролируемого применения нанопестицидов на рисунке 3.1 приведена схема включения нанорецептур в аэрозольные капли для эффективного распыления нанопрепаратов. Так, при использовании обычных садовых распылителей типа ранцевых происходит распыление капель пестицидов большого размера и с широким распределением по размерам (9–266 мкм), что приводит к неэкономичному и неравномерному нанесению жидкостей, а также их большей потере за счет расплескивания. Использование же сверхлегких объемных распылителей позволяет контролируемо распылять капли с ограниченными размерами (3–28 мкм) за счет использования инкапсулированных НЧ или наноразмерных пестицидов.

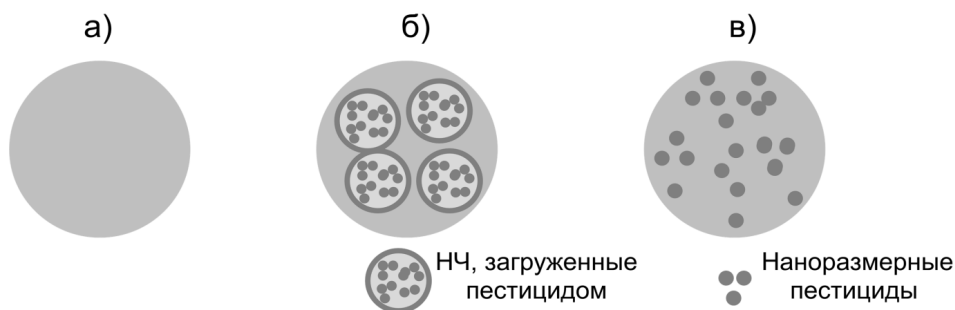


Рис. 3.1. Схема включения нанорецептур в аэрозольные капли для эффективного распыления: а) капля, б) капля, содержащая инкапсулированные пестицидом НЧ; в) капля, содержащая наноразмерные пестициды

В таблице 3.2 представлены некоторые примеры применения наноматериалов в аграрном секторе производства и хранения сельхозрастений.

Таблица 3.2. Наноматериалы для защиты и производства сельскохозяйственных растений

Цель	Наноматериал	Результаты
Умная система доставки агрохимикатов через корни растений: томатов, подсолнечника, гороха и пшеницы	Магнитные НЧ с углеродным покрытием	Перемещение НЧ через ксилему и флоэму растений
Контролируемое высвобождение атразина	Микросферы сополимера полигидроксibuтирата с полигидроксивалератом (13 нм)	Хорошее сродство гербицида с полимером, сниженная генотоксичность, повышенная биodeградируемость
Контролируемое высвобождение гербицида: 2,4-дихлорфеноксиацетата (2,4-Д)	Неорганический слоистый двойной гидроксид Zn-Al в качестве высвобождающего агента	Замедленное высвобождение 2,4-Д, которое зависит от типа анионов и их концентраций в среде высвобождения

Продолжение табл. 3.2

Цель	Наноматериал	Результаты
Уменьшение тяжести заболевания ржавчины у бобов	Углеродные нанотрубки, конъюгированные с генами INF24 олигонуклеотидов	Лечение снижает степень заболевания ржавчиной
Контроль патологии и увядания чечевицы	НЧ Ag (0,5–1000 ppm)	Более быстрый рост растений по сравнению с контролем; НЧ Ag не снижают увядание растений
Физические и биологические изменения <i>Brassica oleracea</i> в присутствии наноматериалов	0.05–2 мл TiO ₂ (5–8 нм) в 500 мл раствора Хогланда	Высокие концентрации отрицательно влияли на длину побегов, но положительно на длину корня
Влияние углеродной наноструктуры на проращивание томатов	Многостенные углеродные нанотрубки	НЧ не влияют на проращивание семян (наблюдение до 7 дней)
Обработка грибных патогенов <i>in vitro</i> и растений нута и пшеницы	Нанодиски амфотерицина В (AMB) 0.1–2 мкг/мл (<i>in vitro</i>), 0.1–10 мкг/мл (растения)	AMB ингибирует рост грибов при 0.1 мкг/мл (<i>in vitro</i>); является эффективным против фузариоза нута (профилактическая доза 0,1 мкг/л), контроль ржавчины листьев пшеницы путем фолитарной обработки листьев

3.2. Наноматериалы в производстве продуктов питания

Наука о продуктах питания включает изучение химических и физических свойств продуктов питания и их изменений, возникающих при производстве, обработке, упаковке, транспортировке, хранении и т. д. Нанотехнологии оказывают влияние на многие аспекты продовольственных и сельскохозяйственных систем, включая продовольственную безопасность, методы доставки терапевтических средств, новые инструменты молекулярной и клеточной биологии, новые материалы для обнаружения патогенов и защиты окружающей среды. В США продажи продуктов, основанных на нанотехнологиях в секторе продуктов питания и пивоварения, в 2017 г. достигли 860 млн долл. США.

Из всех нанопродуктов наиболее широко при производстве продуктов питания и напитков используются биокатализаторы, или ферменты. Фермент — наноразмерная молекула белка, которая выступает катализатором в химической реакции и обладает рядом преимуществ, включая биоразлагаемость и большую специфичность, благодаря которой уменьшается количество побочных реакций и побочных продуктов и, следовательно, повышается качество продукции и снижается вероятность загрязнения. Наиболее часто используемый фермент — карбогидролаза — используется в хлебопечении, пивоварении, производстве алкогольных напитков и крахмала. Ферменты широко применяются в производстве пищевых продуктов для улучшения текстуры, внешнего вида, питательной ценности и аромата продуктов питания. Ферменты также служат в качестве биодатчиков на токсичность и используются для оценки качества при производстве продуктов питания. В молочной промышленности нанотехноло-

гии используются для создания продуктов функционального назначения, в частности, за счет насыщения пищевого сырья витаминами в виде НЧ.

Примерами нанотехнологий как инструмента в пищевой промышленности являются:

- 1) использование датчиков обнаружения патогенов и загрязняющих веществ с целью повышения безопасности производства, обработки и транспортировки пищевых продуктов;
- 2) устройства для ведения экологического паспорта конкретного продукта и отслеживания индивидуальных грузов;
- 3) системы, обеспечивающие интеграцию зондирования, локализации, отчетности и дистанционного управления пищевыми продуктами (умные/интеллектуальные системы), повышающие эффективность и безопасность обработки, а также транспортировки продуктов;
- 4) инкапсулирование и создание системы целевой доставки функциональных пищевых ингредиентов.

Нанохимические датчики в основном связаны с ароматизацией и ароматизаторами продуктов питания и напитков. В 2003 г. запатентован химический «электронный нос» на основе НЧ, предназначенный для анализа химического состава различных паров или жидкостей. Чувствительность к различным молекулам достигается за счет количественного и качественного варьирования состава проводящих и/или непроводящих участков на матрице датчика. В качестве проводящих участков при этом используются проводящие НЧ.

В биодатчиках могут использовать флуоресцирующие или магнитные НЧ, которые выборочно прикрепляются к определенным болезнетворным микроорганизмам в пище, после чего для обнаружения присутствия даже малейших следов этих микроорганизмов используются приборы, чувствительные к инфракрасному или магнитному излучению.

Наночистота используется для деминерализации сыворотки, т. е. удаления минеральных солей, сохранения лактозы и витаминов, стужения молока при изготовлении сыра, в сахарной промышленности — для получения сахара в концентрированной форме, выделения этанола при производстве кукурузного масла, обессоливания желатина, при производстве супов и соусов, для выделения пищевых масел из рабочих растворителей, а также очистки и ректификации алкогольных и безалкогольных напитков.

Нанодисперсии и нанокapsулы являются функциональными ингредиентами лекарств, витаминов, противомикробных препаратов, антиоксидантов, ароматизаторов, красителей и консервантов. К ассоциативным коллоидам относятся мицеллы ПАВ, везикулы, бислои, обратные мицеллы и жидкие кристаллы, которые используются в течение долгих лет для инкапсулирования и доставки полярных, неполярных и/или амфифильных функциональных ингредиентов. Наноземulsion получают в процессе микрофлюидизации при высоком давлении гомогенизаторов с диаметром капель меньше 100–500 нм. Наноструктурированные многослойные эмульсии состоят из капель масла (ядро), окруженных наноразмерными тонкими слоями (оболочка) из различных полиэлектролитов. Эти слои формируются методом послойного электростатического

осаждения (ПЭО) с последовательной адсорбцией полиэлектролитов на поверхности противоположно заряженных коллоидных частиц.

Состав, толщина, структура и свойства многослойного наноламината (рис. 3.2), формируемого вокруг объекта, могут контролироваться различными способами путем варьирования (1) типа адсорбирующих веществ в растворе, (2) общего количества слоев, (3) последовательности введения компонентов в раствор и (4) состава раствора и условий окружающей среды (рН, ионной силы, диэлектрической проницаемости, температуры).

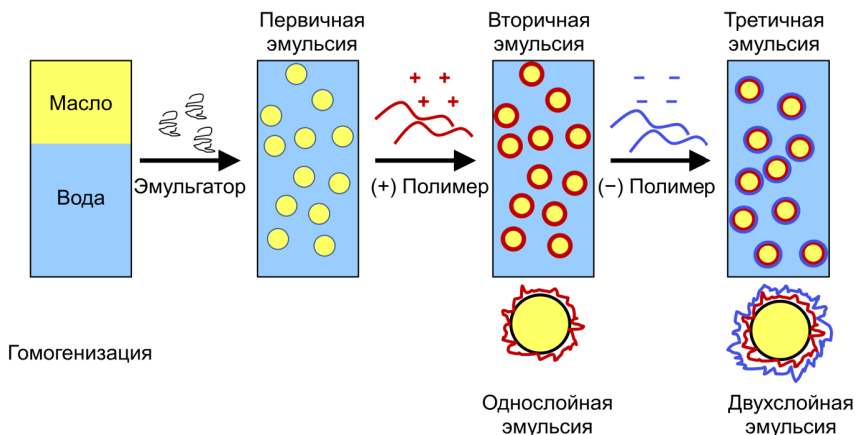


Рис. 3.2. Схема получения многослойных эмульсий

Нанотехнологии в сельском хозяйстве направлены на применение продуктов с использованием двух различных подходов: «снизу — вверх» и «сверху — вниз». Подход «сверху — вниз» в пищевой промышленности основан на физической обработке продуктов, включающей дробление и измельчение. Например, технология сухого помола может быть использована для получения мелкодисперсной пшеничной муки с высокой влагосвязывающей способностью и повышения антиоксидантной активности порошка зеленого чая. Подход «снизу — вверх» в пищевой индустрии используется для создания и выращивания более крупных структур из атомов и молекул, например организация мицелл казеина или фолдинг белков.

3.2.1. Наноматериалы в обработке пищевых продуктов

Обработка пищевых продуктов — проведение ряда механических или химических операций с продуктами с целью изменения или сохранения их свойств. При обработке пищевых продуктов НЧ используются для улучшения качества продуктов, их свойств, вкуса, цвета, запаха, стабилизации свойств или увеличения сроков хранения. В настоящее время рынок нанопродукции неуклонно растет, сотни компаний проводят исследования и разрабатывают нанотехнологии для обработки, упаковки, доставки продуктов питания и пищевых ингредиентов.

3.2.2. Нанокapsулирование

Нанокapsулирование при обработке продуктов представляет собой технологию их упаковки в нанонаполненные материалы с целью улучшения регидратации (восполнения потери жидкости) пищевых продуктов и обеспечения защиты от влаги, жиров и газов. Для хранения фруктов, овощей, мяса, шоколада, конфет и выпечки используется пищевая съедобная упаковка. Нанокapsулирование применяется и при производстве кондитерских изделий, фармакологических и диетических добавок, а также для создания наноносителей пищевых систем. Нанокapsулирование может быть достигнуто путем использования трех методов: (1) физического, основанного на создании покрытия в процессе распылительной сушки и экструзии, (2) физико-химического, основанного на простой или сложной коацервации и захвата в липосомы, и (3) химического, включающего межфазную полимеризацию и молекулярное включение. Примеры композитов, полученных при нанокapsулировании, и их преимущества приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3. Список технологий нанокapsулирования, используемых в различных отраслях пищевой промышленности

Примеры соединений	Преимущества
Нанокapsулы	Увеличение стабильности, защита от окисления и задержка летучих компонентов Создание вкуса и контролируемое высвобождение при изменениях влажности Контролируемое высвобождение при изменениях pH Увеличение биодоступности и эффективности Захват запаха и нежелательных компонентов в продуктах
Нанолипосомы (волокна зеина, загруженные галловой кислотой)	Доставка ферментов, добавок, витаминов и др. в продукты питания Доставка пестицидов, удобрений и вакцин в растения
Коллойдосомы	Доставка витаминов и минералов в продукты питания Увеличение содержания питательных веществ в продуктах
Наноклеаты (фосфолипиды на основе сои)	Помощь в улучшении качества переработанной пищи
Археосомы (археобактериальные мембранные липиды)	Система доставки антиоксидантов
Окрашенные эмульсии	Используется для получения бета-каротиновых и апокаротиновых наноэмульсий
Наноэмульсии	Получение заправок для салата, ароматизированных масел, подсластителей, напитков и др.
В форме белков (яиц, молока и растительного белка) и углеводов (крахмал, пектин, альгинат, каррагинан, ксантан и гуаровая камедь)	Помощь в улучшении текстуры и однородности мороженого
Бромированное растительное масло, смолы	Используется как утяжелитель Используется для седиментации и уменьшения затвердевания Улучшает диспергирование и доступность питательных веществ в продуктах

Методы нанокапсулирования классифицированы и обобщены в схеме 3.1.



Схема 3.1. Классификация методов нанокапсулирования

Три известных вида наносистем, выступающих в качестве оболочки при нанокапсуляции пищевых ингредиентов: 1) липидные наносистемы, включая нанолипосомы, коллойдосомы, твердые липидные НЧ и археосомы, (2) наносистемы полимерного типа, включая нановолокна, НЧ на основе углеводов, крахмал, целлюлоза, пектин, гуаровая камедь, альгинат, хитозан, декстран, и (3) наносистемы на основе белков, включая кукурузный белок или сверхтонкие волокна зеина и нанотрубки молочных белков.

3.2.3. Наноэмульгирование

Наноэмульгирование при обработке продуктов — это процесс получения наноэмульсий с использованием методов инверсии фаз, гомогенизации под высоким давлением, ультразвуковой обработки и микрофлюидизации. Гомогенизация — это стадия промышленного процесса, осуществляемая с помощью гомогенизаторов, которые уменьшают размеры частиц дисперсной фазы в жидкой дисперсной среде (рис. 3.3).



Рис. 3.3. Схема гомогенизации продуктов

Наноразмерные системы доставки, такие как микроэмульсии, эмульсии, наноэмульсии, множественные эмульсии, многослойные эмульсии, твердые липидные НЧ, липосомы, НЧ биополимеров и микрогелей, должны быть выбраны для конкретного применения в пищевой промышленности на основе следующих критериев: (1) безопасность, (2) рентабельность, (3) совместимость продукты/матрица, (4) надежность, (5) производительность и (6) требования к маркировке. Преимущества и примеры композитов, полученных наноэмульгированием, представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4. Классификация методов наноэмульгирования

Формирование наноэмульсий	
Высокоэнергетические методы получения наноэмульсий	Низкоэнергетические методы получения наноэмульсий
Пищевые эмульсии, полученные с затратой различной энергии, с использованием определенного дизайна оборудования и типа поверхностно-активного вещества	Эмульсии с высокой стабильностью и малым размером частиц получают спонтанным эмульгированием инверсией фаз при изменении температуры и состава
Использование механической энергии	Использование химической энергии из эмульсионной системы
<p>- Смешивание с сильным сдвиговым усилием: устройство с большим числом оборотов и установка, состоящая из ротора и статора, обеспечивает интенсивное диспергирование капель.</p> <p>- Гомогенизация под высоким давлением: на разрушение капель влияют геометрия, ширина зазора и число зазоров клапана, варьирующие скорость потока эмульгируемой жидкости и создаваемое давление.</p> <p>- Диспергирование под действием ультразвука: формирование капель в результате разрыва кавитационных пузырьков и локального высвобождения значительной энергии.</p> <p>- Микрофлюидизация: получают грубые эмульсии, созданные пневматическим насосом и диспергированные сквозь чрезвычайно узкое сопло форсунки под большим давлением.</p> <p>- Мембранные методы: капли внутренней фазы эмульсии образуются при выдавливании жидкости из множества пор или микроканалов в мембране</p>	<p>- Метод температурной инверсии фаз: основан на изменении аффинности ПАВ к воде и маслу при изменении температуры, изменение кривизны адсорбционного слоя ПАВ достигается за счет поддержания постоянного состава и изменения температуры.</p> <p>- Метод инверсии фаз при изменении состава системы: в систему добавляют вещества, изменяющие ее ГЛБ баланс, происходит спонтанное изменение радиуса кривизны монослоя ПАВ и резкое обращение фаз в эмульсии.</p> <p>- Метод замены растворителя: основан на диффузионном механизме компонентов (узо-эффект).</p> <p>- Спонтанное эмульгирование: приведение в контакт двух неравновесных друг с другом жидких фаз приводит к механическому разрыву межфазной поверхности, диспергированию и образованию капель</p>

В качестве примера на рисунке 3.4 приведены установки для высокоэнергетических методов получения наноэмульсий.

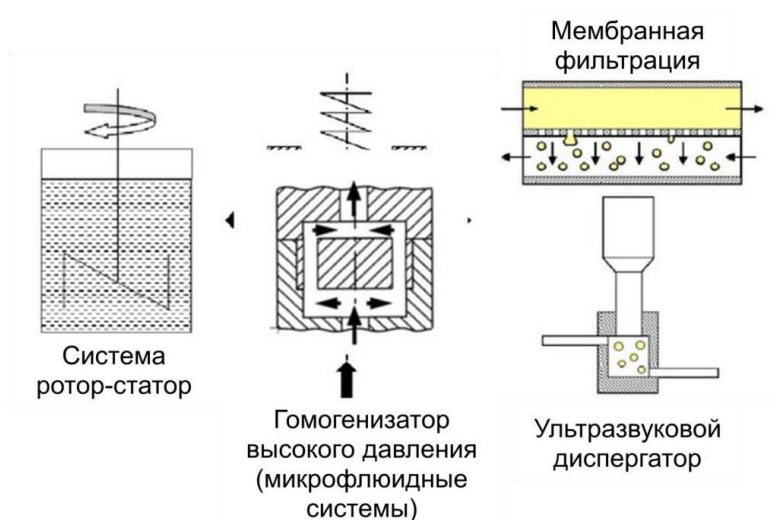


Рис. 3.4. Примеры оборудования для высокоэнергетических методов получения наноэмульсий

Гидроколлоидные белки, полученные из молока, яиц, сои, коллагена и желатина, наиболее широко используются как эмульгаторы в пищевых эмульсиях.

Образование микроэмульсий вода/масло (в/м) и масло/вода (м/в) связано с переменной кривизной межфазной поверхности: отрицательной, нулевой и положительной (рис. 3.5). Кривизна определяется разницей между областями, занятыми гидрофильной головкой и липофильным хвостом каплей. Отрицательная кривизна характеризуется контактным углом $h < 0$ для гидрофобных частиц, тогда как контактный угол для положительной кривизны $h > 90$ для гидрофильных частиц в стабилизированных эмульсиях.

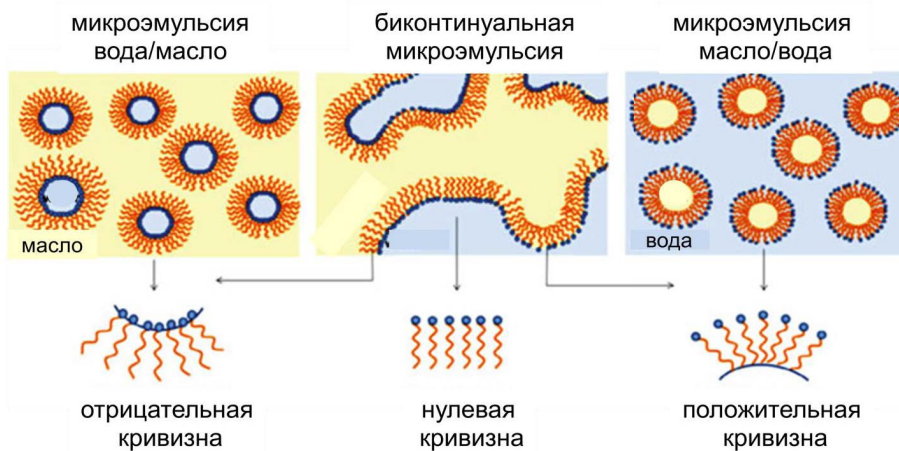


Рис. 3.5. Монослой кривизны поверхности микроэмульсий: вода/масло, биконтинуальная и масло/вода

3.2.4. Теория образования наноземульсий

Необходимыми элементами для приготовления наноземульсий являются масло, вода, эмульгатор и энергзатраты (механические или физико-химические). Свободная энергия ΔG , необходимая для образования наноземульсии, выражается следующим уравнением:

$$\Delta G = \sigma \Delta F - T \Delta S, \quad (3.1)$$

где $\sigma \Delta F$ — увеличение поверхностной энергии при образовании новой поверхности диспергированных капель, ΔF — изменение площади межфазной поверхности, σ — межфазное натяжение на границе раздела капля внутренней фазы/дисперсионная среда, ΔS — изменение энтропии.

При эмульгировании механическая энергия, создаваемая перемешиванием, приводит к образованию больших вихрей, взаимодействующих с усредненным потоком до диссипирующих под действием сил вязкости самых маленьких. Такое распределение вихрей по диапазону линейных размеров названо Колмогоровым масштабом турбулентности, которое описывается уравнением:

$$\eta = \left(\frac{v^3}{\varepsilon} \right)^{1/4}, \quad (3.2)$$

где η — кинематическая вязкость раствора, ε — скорость диссипации потребляемой мешалкой мощности (P) на массу (m).

Минимальный размер (радиус) стабильных капель наноземульсий, который теоретически может быть получен во время гомогенизации, оценивается с помощью следующего уравнения:

$$r_{min} = \frac{3\Gamma_{sat}\phi}{c_s} = \frac{3\Gamma_{sat}\phi}{c'_s(1-\phi)}, \quad (3.3)$$

где Γ_{sat} — избыточная поверхностная концентрация эмульгатора при насыщении ($\text{кг}/\text{м}^2$); ϕ — объемная доля дисперсной фазы; c_s — концентрация эмульгатора в эмульсии ($\text{кг}/\text{м}^3$); c'_s — концентрация эмульгатора в непрерывной фазе ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Высокое межфазное натяжение, существующее между внешней и внутренней фазами наноразмерной капли, требует увеличения энергии для образования наноземульсии. Фракция малого объема дисперсной фазы вызывает образование сферических капель. При переходе через искривленную поверхность жидкости давление испытывает так называемый «лапласовский скачок» Δp , т. е. разность давлений с вогнутой и выпуклой ее сторон, которую выражают формулой Лапласа:

$$\Delta p = \sigma \left(\frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right), \quad (3.4)$$

r_1 и r_2 — радиусы кривизны двух взаимно перпендикулярных сечений мениска.

Давление Лапласа для абсолютно сферических капель наноземульсии, где $r_1 = r_2 = r$, может быть выражено:

$$\Delta p = \frac{2\sigma}{r}. \quad (3.5)$$

Для определения эффективности ПАВ учитывают его гидрофильно/липофильный баланс (ГЛБ), т. е. баланс между гидрофильными и гидрофобными группами частей молекулы ПАВ, который определяют по уравнению Гриффина:

$$\text{ГЛБ} = \frac{20M_h}{M}, \quad (3.6)$$

где M_h — молекулярная масса гидрофильной части молекулы, M — общая молекулярная масса.

Чем больше в молекуле ПАВ превалирует гидрофильная часть над гидрофобной, т. е. чем больше баланс сдвинут в сторону гидрофильности, тем выше число ГЛБ. Числа ГЛБ для всех известных ПАВ составляют шкалу («шкала Гриффина») от 0 до 40. Маслорастворимые эмульгаторы, дающие эмульсии В/М, характеризуются ГЛБ < 10. Чем выше число ГЛБ, тем больше склонность к образованию эмульсии М/В. Числом ГЛБ 40 обладает наиболее гидрофильное ПАВ (например, додецилсульфат натрия).

Гидрофильно/липофильное отклонение для ионных ПАВ, используемое для получения наноэмульсий, может быть выражено уравнением (3.7):

$$\text{ГЛБ} = [\alpha' - k' \times \text{EACN}] + [a \times C_A + b \times \ln C_s + c' \times (T - T_0)], \quad (3.7)$$

где α' и k' — константы, зависящие от типа ПАВ; EACN — эквивалентное количество атомов углерода алканов в масляной фазе (equivalent alkane carbon number of the oil phase), C_A — концентрация спирта в системе (масс. %), a — константа, зависящая от типа спирта, C_s — концентрация соли в системе (масс. %), b — постоянная, зависящая от типа соли, T — температура, T_0 — эталонная температура, c' — константа, зависящая от свойства ПАВ при изменении температуры.

К мицеллам относят частицы в лиофильных коллоидах (растворах ПАВ). В лиофильных золях мицелла представляет собой ассоциат молекул (агрегаты, состоящие из десятка и сотен амфилильных молекул). В каждой молекуле длинный гидрофобный радикал связан с полярной (гидрофильной) группой. При образовании мицеллы несколько десятков или сотен молекул объединяются так, что гидрофобные радикалы образуют ядро (внутреннюю область), а гидрофильные группы — поверхностный слой мицеллы. Разница между мицеллами и агрегатами микроэмульсий состоит в том, что мицеллы созданы из ПАВ, диспергированных только в воде, в то время как микроэмульсия может содержать масляную фазу, большую по размеру, чем мицеллы. Концентрацию ПАВ в растворе, при которой в системе образуются устойчивые мицеллы, находящиеся в равновесии с неассоциированными молекулами ПАВ, называют критической концентрацией мицеллообразования (ККМ), которую определяют по уравнению Гиббса:

$$\Delta G_{\text{миц}} = RT \ln \text{ККМ}, \quad \alpha = 1, \quad (3.8)$$

где $\Delta G_{\text{миц}}$ — энергия мицеллообразования Гиббса, $\ln \text{ККМ}$ — критическая концентрация мицеллообразования, α — степень диссоциации частиц в слое Штерна, образованного ионными мицеллами, R — газовая постоянная (8.31 Дж/моль · К).

Наноэмульсии проявляют реологические свойства, характеризующиеся деформацией и течением капель под действием силы тяжести, давления. Кинетически стабильные наноэмульсии могут подвергаться разрушению вследствие (1) гравитационного разделения, которое приводит к седиментации и слипанию; (2) флокуляции; (3) коалесценции или оствальдова созревания, приводящего к (4) разделению фаз (рис. 3.6).

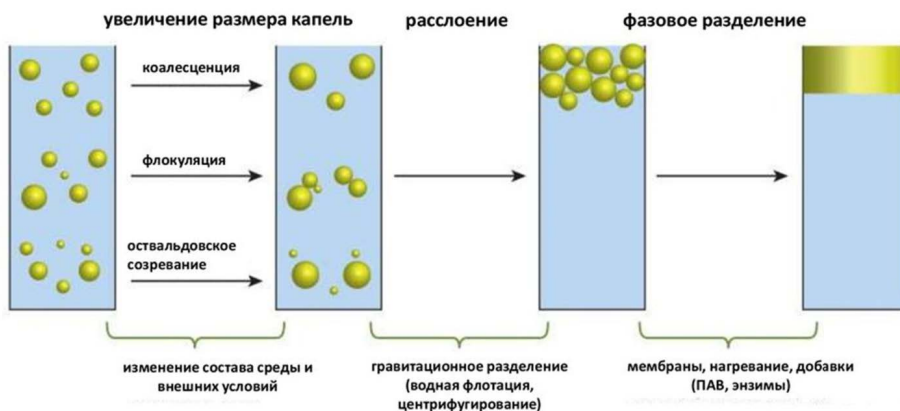


Рис. 3.6. Факторы, влияющие на стабильность наноэмульсий

3.3. Наноматериалы в пищевой упаковке

Сравнительно недавно для консервации продуктов применялись несколько методов, включая соленье, варку, замораживание, использование консервантов, облучение и гидростатическое давление. Применение нанотехнологий в пищевой упаковке включает улучшенные механические, барьерные и антимикробные свойства, а также внедрение датчиков слежения и мониторинга за продуктами во время перевозки и хранения с использованием RFID-меток (Radio Frequency Identification — радиочастотная идентификация). RFID-метки являются своеобразным «паспортом» продукта, доказательством его качества и легального происхождения.

В данный момент в секторе активных упаковок доминируют решения с поглощающим кислород слоем (oxygen scavengers), с влагопоглотителями и барьерные упаковки. Термин активной упаковки был введен в 1987 г. Лабуза для повышения срока годности, качества свежих и с пролонгированным сроком хранения продуктов. Технологии упаковки продуктов разрабатываются для сохранения вкуса, качества и защиты продуктов от заражения микроорганизмами, приводящими к порче продуктов. Имеются данные о таких типах упаковки, как активная, интеллектуальная и умная.

3.3.1. Активная упаковка

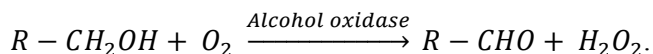
В активной упаковке химическая реакция протекает внутри упаковки между лимонной кислотой, высвобождаемой из фруктов, и бикарбонатом натрия, включенным в абсорбент:



лимонная
кислота

Активная упаковка обеспечивает инертный барьер между пищевым продуктом и внешней средой, а также реагирует с пищевым продуктом, продлевая срок и хорошие условия хранения. Активная упаковка содержит в себе микро- и нанобиоматериалы, которые способны реагировать на изменения условий окружающей среды или мясного продукта, предупреждать потребителя о начале порчи и наличии условно-патогенных микроорганизмов. Компоненты активной упаковки для пищевых продуктов включают в себя (1) нанокомпозиты (металлов Ag, Cu, Au и оксидов металлов TiO_2 , MgO), (2) антимикробные пленки (антибактериальные/противогрибковые соединения, включая бензоат натрия и беномил, силикат, этанол, Zn, Si, Na, Al, S, Cl, Ca, Mg, Fe, Pd, Ti), пищевую гвоздику, перец, корицу, кофе, хитозан, антимикробный лизоцим и бактериофаги, (3) газопоглотители (TiO_2 , железный порошок, силикаты, сульфиты, хлориды, полимерные поглотители, элементы: Fe, Si, Ca, Al, Na, Cl, K, Mg, S, Mn, Ti, Co, V, Cr, P).

Ферментативное поглощение кислорода достигается за счет химической реакции между спиртами, образующимися в пищевых продуктах, и ферментом алкогольоксидазы:



Материалы и конструкция упаковки Tetra Pak, применяемые для хранения и продления срока годности молочных продуктов в Швейцарии с 1951 г., состоят из картонной коробки, полиэтилена, алюминиевого листа, полиэтилена и картонных слоев. Примеры различных упаковок, использующих пластик и Tetra Pak для продления срока годности пищевых продуктов, приведены на рисунке 3.7.



Рис. 3.7. Фотографии различных упаковок для хранения продуктов

В таблице 3.5 приведены полимеры, используемые в пищевой упаковке в виде пластиковых лотков, крышек, мешочков, бутылок и емкостей из полиолефинов, сополимеров этилена, замещенных олефинов, полиэфиров, поликарбоната и полиамида (нейлона).

Таблица 3.5. Полимеры, используемые в пищевой упаковке

Полимер/структура	Пример использования
<p>Полиолефины: например, полипропилен (ПП)</p> $\left[\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}-\text{CH}_2 \end{array} \right]_n$	<p>Производится из этилена или пропилена. Полиэтилен низкой плотности, линейный полиэтилен низкой плотности, полиэтилен высокой плотности и ПП</p>
<p>Политетрафторэтилен (ПТФЭ)</p> $\left[\begin{array}{cc} \text{F} & \text{F} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{F} & \text{F} \end{array} \right]_n$	<p>Получают пиролизом и полимеризацией плавиковой кислоты HF в хлороформе. ПТФЭ используется при высокотемпературной обработке продуктов или стерилизации при температуре плавления 327°C. Коммерческое название — тефлон, широко известный по антипригарным свойствам</p>
<p>Виниловые пластики: поливинилхлорид (ПВХ)</p> $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right]_n$	<p>Получают полимеризацией мономера винилхлорида. Преимущества ПВХ перед полиолефинами — низкая газопроницаемость позволяют использовать для упаковки вина, пива, жирных продуктов. Однако ПВХ пленки имеют высокую водопроницаемость по сравнению с полиолефинами, что ограничивает их применение в обезвоженных пищевых продуктах</p>
<p>Поливинилиденхлорид (ПВДХ)</p> $\left[\begin{array}{cc} \text{H} & \text{Cl} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{Cl} \end{array} \right]_n$	<p>Смолу получают полимеризацией винилиденхлорида. Проницаемость по кислороду высокобарьерного ПВДХ равна 0.08 см³/м²/сутки при 23°C. Пленки ПВДХ используются в качестве барьерного слоя в ламинатах против влаги, газов, запахов и растворителей</p>
<p>Полистирол (ПС)</p> $\left[\begin{array}{cc} \text{C}_6\text{H}_5 & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & -\text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$	<p>Используют при транспортировке замороженных продуктов, в упаковке продуктов с низким содержания жира: кофе, мороженого, йогурта, сливок, меда, сиропов. ПС используют для изготовления упаковок для яиц и фруктов</p>
<p>Сополимер этилена и винилового спирта</p> $[\text{CH}_2-\text{CH}_2]_{100-n} - \left[\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{CH}_2-\text{C}-\text{H} \end{array} \right]_n$	<p>Получают из этилена и компонентов с полярными функциональными группами (виниловый спирт, vinylацетат, этилацетат) или алкенов (пропен, бутен) или октана. Используют в качестве барьерного материала против газов, ароматов и запахов. Проницаемость по кислороду равна 0.5 см³/м²/сутки при 23°C</p>
<p>Полиэфир: полиэтилентерефталат (ПЭТ)</p> $\left[\begin{array}{c} \text{O} \\ \\ -\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2- \end{array} \right]_n$	<p>Получают путем конденсации — полимеризации карбоновых групп, образующих С—О—С связи. ПЭТ обычно используется благодаря высокой прочности на растяжение, химической устойчивости, низкому весу и стабильности в интервале от –60 до 220°C</p>
<p>Полиамиды (ПА): нейлон 6</p> $\left[\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ -\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})- \end{array} \right]_n$	<p>Получают путем конденсации аминных мономеров и карбоновых кислот. Используют в вакуумной упаковке сыров, бекона, свежей рыбы, обработанного мяса и замороженных продуктов вследствие высокой трещиностойкости, механической прочности и барьерных свойств</p>

Композиты на основе наноглин и полимеров были использованы в упаковке для пищевых продуктов с целью улучшения барьерных свойств против газов. Наиболее часто используемым является монтмориллонит группы бентонитов с природной наноразмерной слоистой структурой, которая может ограничивать проникновение газов при использовании в качестве наполнителя в полимерах. Улучшение барьерного механизма нанопластинчатых композитов осуществляется за счет известного принципа «извилистого пути» (рис. 3.8).

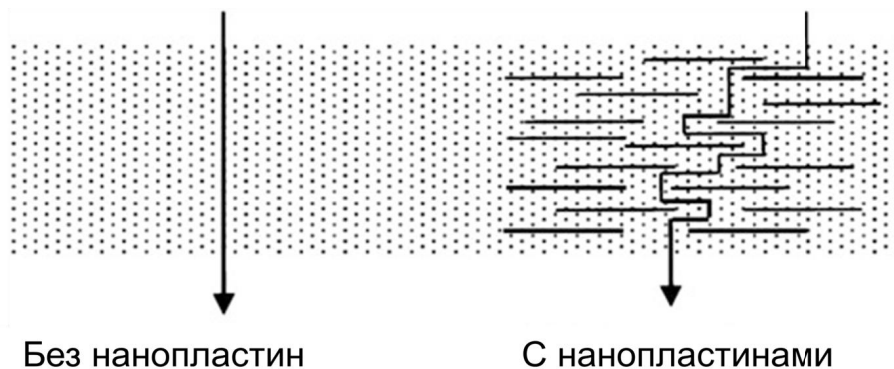


Рис. 3.8. Добавление нанопластин в полимер увеличивает диффузионный путь и снижает проницаемость

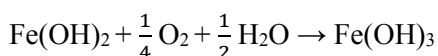
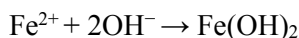
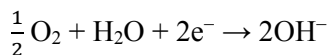
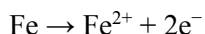
Последнее достижение в области активной упаковки — полезная упаковка из жидкого оберточного материала для овощей и фруктов, главные компоненты которого — хитозан (природный полимер, получаемый из панциря крабов) и фермент лизоцим, содержащийся в яичном белке. Внешне такая упаковка напоминает полиэтиленовую обертку, с той разницей, что ее можно есть вместе с продуктом, обогащая организм биологически активными добавками.

3.3.2. Интеллектуальная и отзывчивая упаковка

Интеллектуальная упаковка способна проводить детектирование, обнаружение, воспринимать, записывать, отслеживать, связывать и прикладывать научную логику для расширения срока годности продуктов при их хранении, увеличения безопасности, улучшения качества, предупреждения о возможных проблемах. Компонентами интеллектуальной упаковки являются индикаторы (метиленовый синий, кислота, антиоксиданты, минеральное масло, сахар и элементы: Na, K, Ca, Si, Al, Mg).

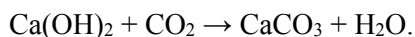
Технологии отзывчивой упаковки основаны на внедрении датчика или восприятия интерфейса на упаковочной пленке в реальном времени и непрерывном контроле качества путем обеспечения тремя важными конструктивными особенностями: предотвращение перекрестного загрязнения, подбор целевого анализатора и выбор системы трансдукции. Компонентами отзывчивой упаковки являются реагирующие на стимулы материалы, гидрогели, поверхности, частицы и супрамолекулы.

Поглотители кислорода, используемые в интеллектуальной упаковке, предотвращают рост микроорганизмов, изменение вкуса, запахов, цвета и потерю питательных веществ, а также снижение срока годности продуктов, в соответствии со следующим механизмом окисления железа:



3.3.3. Умная упаковка

Умной упаковкой называют упаковку в виде мешков, подносов и бутылей или контейнеров с прикрепленными на нее ярлыками или бирками, которые контролируют состояние продуктов в процессе их перевозок и хранения. Для уменьшения скорости «дыхания» продуктов и исключения или уменьшения концентрации кислорода, приводящего к порче фруктов и овощей, используют поглотители углекислого газа внутри саше или на ярлыке, которые связывают его по реакции:



Упаковка в модифицированной газовой среде (МГС) применяется для продления срока хранения путем удаления или замены окружающего продукты воздуха, изменяя содержание углекислого газа и азота, замедляя процессы «дыхания» продукта и, таким образом, увеличивая сроки хранения продуктов (овощи, фрукты, мясо, рыба) в свежем виде.

Однако использование некоторых компонентов в производстве пищевых пакетов и консервантов, таких как серебро, ПАВ, липиды, белки, углеводные НЧ и углеродные нанотрубки в эмульгированной форме, вызывает побочные эффекты для здоровья человека (табл. 3.6).

К числу остроумных упаковок относятся саморазогреваемые упаковки из электропроводящих полимерных материалов с проводом и вилкой. Для изготовления таких материалов в полимеры (термопласты, реактопласты, каучуки и резины) вводят дисперсные нанонаполнители: технический углерод (сажу), графит, углеродные волокна или металлы. Они создают непрерывную цепочечную структуру, необходимую для прохождения электрического тока. Для саморазогреваемых упаковок чаще всего используют композиции на основе полипропилена и порошка карбонильного никеля как электропроводящего дисперсного наполнителя. Для нагрева содержимого упаковку подключают к обычной электрической розетке.

Таблица 3.6. Эффекты наноземulsion на системы человека

Наноземulsion	Опасные компоненты	Плюсы	Опасность для здоровья
Неусвояемые неорганические НЧ	Серебряные НЧ	Упаковка пищевых продуктов	Уменьшение состояния АТФ
		Пищевая промышленность	Увеличение реактивных форм кислорода в продукции
		Консервирование	Разрушение митохондрий и ДНК
			Хромосомная aberrация
			Генотоксический
			Цитотоксический
Удобоваримые органические НЧ	ПАВ, липиды, протеины и карбогидраты	Пищевая промышленность	Биоаккумуляция
		Пищевая упаковка	Повреждение клеток
			Деградация протеинов
	Углеродные нанотрубки	Консервирование	Кардиоваскулярные болезни
		Пищевая упаковка	Ожирение
			Причина кожных и легочных заболеваний

Вопросы и упражнения

1. Охарактеризуйте роль наноматериалов в сельском хозяйстве и дайте определение термину «нанобиотехнология».
2. Какие наночастицы входят в состав пестицидов, используемых в сельскохозяйственных целях?
3. Объясните контролируемое распыление нанокapелъ пестицидов.
4. Дайте определения терминам: наука о продуктах питания, ассоциативные коллоиды и наноземulsion.
5. Каковы компоненты и функциональные ингредиенты лекарств, витаминов, противомикробных препаратов, антиоксидантов, ароматизаторов, красителей и консервантов?
6. Дайте определение термина наноламината, применяемого в пищевой промышленности.
7. Опишите подходы *сверху — вниз* и *снизу — вверх* в пищевой промышленности.
8. Дайте определение терминов пищевой промышленности: нанокapсуляция и наноземulsionирование.
9. Классифицируйте основные методы, применяемые для нанокapсулирования веществ в пищевой промышленности.
10. Классифицируйте основные методы, применяемые для наноземulsionирования в пищевой промышленности.
11. Какие виды нанокомпози́тов можно использовать для нанокapсулирования и наноземulsionирования в пищевой промышленности?
12. Опишите принцип эмульгирования, основанный на входной энергии, межфазном напряжении и границе раздела масло-вода.

13. Опишите связь между размером капель наноэмульсии и концентрацией эмульсии в процессе гомогенизации.

14. Опишите функции давления Лапласа для сферических и несферических капель.

15. Каково значение чисел гидрофильного/липофильного баланса (ГЛБ) и гидрофильно/лиофильное отклонение (ГЛО) в процессе эмульгирования?

16. Какие факторы могут вызвать реологические свойства и процессы разрушения наноэмульсий?

17. Опишите принципы работы активной, интеллектуальной и умной упаковки в продлении срока годности и качества пищевых продуктов.

18. Какие риски для здоровья человека могут возникнуть из-за опасных компонентов, используемых в продуктовых наборах?

Глава 4 НАНОМАТЕРИАЛЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

4.1. Источники поступления наночастиц в окружающую среду

Наночастицы могут происходить из естественных и антропогенных источников (схема 4.1).

Природные	Антропогенные	
	ненамеренные	намеренные
Кластеризация в газах и образование аэрозолей	сжигание топлива в двигателях, на энергостанциях и т. д.	сконструированные нанобъекты
лесные пожары	сжигание мусора	фуллерены
вулканические выбросы	сварка, пайка	нанотрубки
пыль, поднятая с поверхности, взмучивание вод	добыча полезных ископаемых, карьеры, шахты	неорганические нанокристаллы, квантовые точки
вирусы	бытовые отходы	лекарства «точного» действия
продукты жизнедеятельности (пленки, коллоиды и т. д.)	промышленное производство, строительство	нанопленки, мицеллы, коллоиды
биообъекты (пыльца растений, споры, бактерии и т. д.)	приготовление пищи и другие бытовые нужды	применение НЧ в быту

Схема 4.1. Источники поступления НЧ в окружающую среду

Наиболее важными параметрами, используемыми для контроля свойств НЧ, являются параметры, характеризующие химию поверхности (поверхностная функционализация и поверхностный заряд), состояние агломерации, размер оболочки, фрактальную размерность, химический состав, кристаллическую структуру и растворимость.

4.2. Наночастицы в воздухе

Частицы с размерами от 1 до 100 нм присутствуют в следовых количествах в атмосфере. Частицы меньше 100 нм называются ультрадисперсными частицами. Атмосфера состоит из химических соединений в газообразных и твердых формах, которые представлены в таблице 4.1.

Затвердевание атмосферных газов может происходить под действием давления, при котором компонентные газовые смеси затвердевают под их собственным весом. Первые эксперименты, проведенные с газами при разных температурах, были описаны в работах М. Фарадея. Аэродисперсные НЧ включаются в круговорот воды (водный цикл), поэтому НЧ присутствуют в дождевых каплях. НЧ в воздухе часто существуют в форме аэрозоля из-за их суспендиро-

вания и распределения в газовой фазе. Аэрозоль — это коллоидная дисперсия твердых или жидких частиц в газе, дыме или тумане. Ультратонкодисперсные частицы могут образовываться в процессе горения и газофазных реакциях, например активированный уголь, сварочные газы, лазерные пары, выхлопные газы, металлические газы, полимерные газы, аморфный кремнезем, при осаждении диоксида титана и оксидов железа.

Таблица 4.1. Химический состав воздуха

Составляющая	Обозначение	Мольные %
Азот	N ₂	78.084
Кислород	O ₂	20.947
Аргон	Ar	0.934
Углекислый газ	CO ₂	0.0350
Неон	Ne	0.001818
Гелий	He	0.000524
Метан	CH ₄	0.00017
Криптон	Kr	0.000114
Водород	H ₂	0.000053
Оксид азота	N ₂ O	0.000031
Ксенон	Xe	0.0000087
Озон	O	0.0008
Монооксид углерода	CO	0.000025
Оксид серы	SO ₂	0.00001
Оксид азота	NO ₂	0.000002
Аммиак	NH ₃	0.0000003

Кинетику НЧ в воздухе в газовой фазе можно объяснить броуновским движением, которое является произвольным перемещением микроскопических дисперсных частиц, суспендированных в жидкости. Броуновское движение происходит в результате столкновения дисперсных частиц, при этом коэффициент диффузии определяют из уравнения Эйнштейна — Стокса:

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta r}, \quad (4.1)$$

где k_B — постоянная Больцмана ($1,38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К), T — абсолютная температура, η — вязкость, r — радиус сферической частицы.

Предполагается, что время динамической релаксации аэрозольных частиц τ_p не превышает колмогоровский временной микромасштаб τ_k . Скорость (ядро) столкновений частиц определяется кинематическим соотношением:

$$\beta = 2\pi R^2 (\langle |w_r(R)| \rangle) \Gamma(R), \quad (4.2)$$

где R — радиус сферы столкновений, равный для одинаковых частиц их диаметру d_p , $\langle |w_r(R)| \rangle$ — среднее значение модуля радиальной компоненты относительно скорости двух частиц, находящихся на расстоянии r ; $\Gamma(R)$ — радиальная функция распределения, равная отношению вероятности обнаружения числа частиц вокруг выделенной частицы в бесконечно тонкой оболочке радиуса r вокруг выделенной частицы к соответствующей величине в однородно распределенной суспензии.

Время релаксации частиц определяется в соответствии с законом Стокса как:

$$\tau_p = \frac{\rho_p d_p^2}{18\rho\nu}, \quad (4.3)$$

где ρ_p и ρ – плотности частиц и сплошной среды.

Согласно (4.2) для одинаковых частиц ($\bar{R} = \bar{d}_p$) число Стокса равно:

$$St = \frac{\rho_p \bar{R}^2}{18\rho}. \quad (4.4)$$

При пренебрежении броуновским движением ядро столкновений для аэрозольных частиц можно оценить при помощи следующего соотношения:

$$\beta_B = 4 \left(\frac{\pi k_B T}{m_p} \right)^{1/2} R^2. \quad (4.5)$$

Кинетика броуновской коагуляции газообразных частиц и параметров аэрозольных систем обычно выражается соотношением безразмерной константы коагуляции β и числом Кнудсена для аэрозолей (Kn), которое использовалось для прогнозирования режима газового потока:

$$\beta = \frac{3\eta_g}{8k_B T} K; \quad (4.6)$$

$$Kn_g = \frac{l_p}{r_p}, \quad (4.7)$$

где K — постоянная коагуляции, η_g — вязкость газа, l_p — среднее значение свободного пути броуновской частицы, r_p — радиус газообразных частиц.

Среднее значение свободного пути броуновской частицы l_p определяется как:

$$l_p = \frac{m_p \bar{V}_p}{\xi_p}, \quad (4.8)$$

где m_p , \bar{V}_p , ξ_p — масса, средняя тепловая скорость и коэффициент трения аэрозольных частиц соответственно.

Распределение и состав НЧ в окружающей среде, связанные с их перемещением, представлен на рисунке 4.1. Основываясь на цикле органических соединений в окружающей среде, можно показать, что НЧ появляются в воздухе в виде затвердевших веществ под действием давления и в результате фазовых превращений вследствие воздействия молнии и дождя. Частицы, растворенные в дождевых каплях, попадают на землю и включаются в цикл с почвой, животными и растениями. В окружающей среде НЧ способны претерпевать ряд преобразований в зависимости от свойств НЧ и среды, принявшей эти НЧ, где эти трансформации в значительной степени носят химический и физический характер.

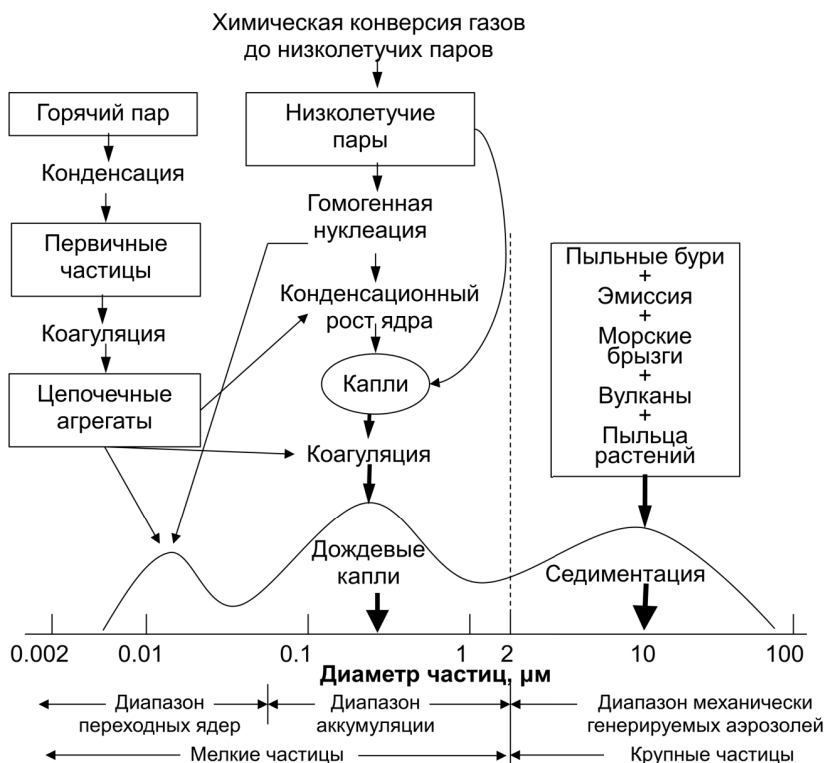


Рис. 4.1. Распределение частиц в атмосфере: типы, источники и стоки

Климатологи установили, что ультрадисперсные аэрозольные частицы антропогенного происхождения размером меньше 50 нм могут приводить к значительному увеличению количества осадков. Особенно этот эффект заметен в областях, наименее подвергнутых влиянию человека, — лесах и океанах. С помощью радаров сверхвысокой частоты (1290 мегагерц) ученые измерили вертикальные профили воздушных потоков и скорость образования осадков в конвекционных облаках на высотах до 15 км. Показано, что все аэрозольные частицы размером более 15 нм приводят к увеличению интенсивности конвекции восходящих потоков воздуха. Полученные данные о концентрации частиц в восходящих потоках воздуха, пересыщении воздуха и критическом диаметре капель воды на разных высотах ученые использовали для моделирования тех процессов, которые происходят при выбросе в воздух ультрадисперсных частиц. Оказалось, что из-за этого ускоряется перемешивание частиц и увеличивается концентрация жидких капель (до 10 раз) и ледяных кристаллов (до 2 раз). Все эти процессы приводят к повышению температуры воздуха вокруг капель, значительному увеличению количества осадков. Наибольший эффект от ультрадисперсных частиц заметен в тех регионах, в которых влияние человека на естественные условия минимально. Кроме тропических лесов, такими областями также являются океаны, к увеличению количества бурь над которыми приводят аэрозольные частицы различного происхождения. Это могут быть как

морские брызги, так и частицы антропогенного происхождения, которые образуются в большом количестве над судоходными линиями.

4.3. Наночастицы в воде

Для оценки мобильности и характеристики переноса инженерных НЧ в водных средах, их биодоступности, (эко)токсичности, реакционной способности, а также их применимости в технологических целях является важным понимание молекулярных взаимодействий НЧ. Источниками наноматериалов в водных средах являются продукты и отходы медицинской и фармацевтической промышленности, домашних и фермерских хозяйств, нефтяной промышленности, а также полигоны различных отходов. Перенос НЧ в водные среды может осуществляться вследствие выбросов в атмосферу, выщелачивания с твердых поверхностей, высокого уровня промышленных и городских отходов при очистке сточных вод, работы электротермических установок и др.

Таблица 4.2 представляет собой обзор распространения НЧ в водных системах.

Таблица 4.2. Распространение и источники НЧ в водных средах

Местонахождение	Тип наночастиц	Тип распространения
Атмосфера	Газообразные, аэрозоли	Образование облаков
	Инженерные	Транспорт
Подземные воды	Переносимые по воздуху, осаждение	Взаимодействие почвенных частиц
	Геогенные и биогенные	Перенос культур
		Перенос загрязняющих веществ
	Инженерные	Перенос в водоносные слои
Реки и озера	Переносимые по воздуху, осаждение сухих частиц	Транспортный перенос загрязнителей
	Геогенные и биогенные	Седиментация, биопоглощение
	Инженерные/НЧ из обработанных сточных вод	Биотрансформация и фототрансформация
Очистка (сточных) вод	Геогенные и биогенные	Транспортировка загрязняющих веществ
	Инженерные (предназначенные для использования или удаления)	Процессы седиментации, биопоглощения, биотрансформации, передовые методы лечения

Ряд природных НЧ, включая коллоидные глины, оксиды железа и марганца, растворенные органические соединения (включая фульво- и гуминовые кислоты) и коллоиды (экзополимеры), производимые водорослями и другими микроорганизмами, присутствуют в водных и почвенных средах. При этом коллоидное поведение и агрегация этих НЧ определяются такими факторами, как поверхностный заряд, размер и форма частицы, ионная сила, pH и состав раствора. В водной среде НЧ подвергаются агрегации и агломерации вследствие столкновения частиц. В случае отсутствия энергетического барьера константа скорости агрегации частиц (k_a) контролируется исключительно диффузией и выражается уравнением Смолуховского:

$$k_a = \frac{4k_B T}{3\eta}. \quad (4.9)$$

Эйнштейн и Смолуховский предложили статистическую теорию броуновского движения молекул дисперсионной среды, которая выражается уравнением:

$$\bar{\Delta}^2 = 2D\tau = \frac{2RT\tau}{N_A B} = \frac{RT\tau}{3N_A \pi \eta r} = \frac{kT\tau}{3\pi \eta r}, \quad (4.10)$$

где $\bar{\Delta}^2$ — количественная характеристика броуновского движения дисперсной частицы, D является коэффициентом диффузии ($\text{м}^2/\text{с}$), τ — время диффузии, B — коэффициент трения для сферических частиц, полученный из закона Стокса, N_A — число Авогадро ($6.02214086 \cdot 10^{23}$ моль $^{-1}$), k — постоянная Больцмана ($1.38 \cdot 10^{-23}$ Дж/К).

Ряд процессов, происходящих в водных средах с различными НЧ, представлен на рисунке 4.2.

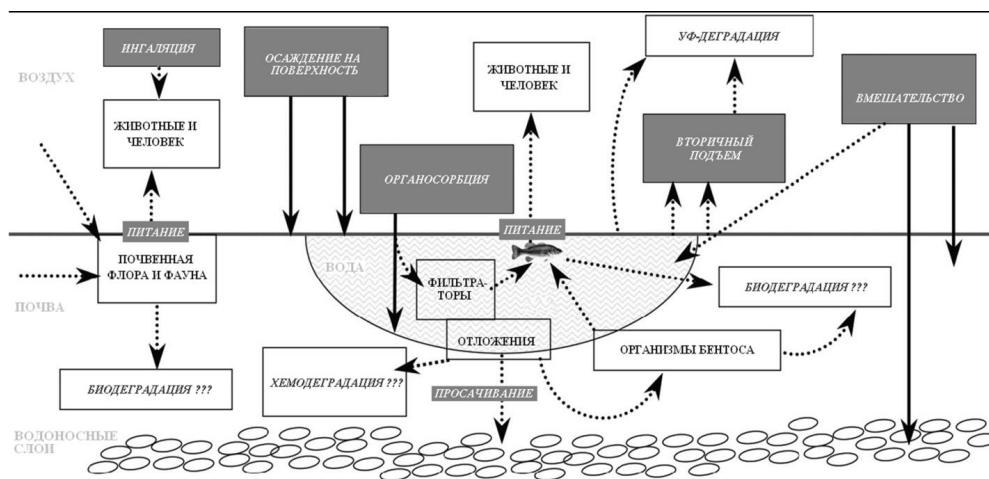


Рис. 4.2. Пути поступления и воздействие НЧ на окружающую среду

В случае наличия энергетического барьера в водных средах уровень агрегации частиц снижается и тогда учитывается массо-транспортный коэффициент, который используется при разделении и экстракции частиц и определяется как движение частиц в одном направлении.

Коэффициент стабильности частиц в коллоидной системе является величиной, обратной эффективности агрегационного притяжения (aggregation attachment efficiency) α_a :

$$W = \frac{1}{\alpha_a} \approx 2ka_p \exp\left(-\frac{V_{max}}{k_B T}\right), \quad (4.11)$$

где k — обратная дебаевская длина частицы, a_p — радиус частицы, V_{max} — высота энергетического барьера.

Термин «столкновение» (collision) указывает на событие, при котором два и более тела или частицы двигаются по направлению друг к другу и в момент

столкновения изменяют направление скорости движения и энергию. Модель столкновения и эффективность столкновения НЧ при броуновской коагуляции, которая сопровождается силами Ван-дер-Ваальса (F_{vdw}) и силой упругости (F_e), могут быть определены из соотношения

$$m \cos \alpha \frac{d^2 S}{dt^2} = (F_e - F_{vdw}) + (F_e - F_{vdw}), \quad (4.12)$$

где m — масса частицы, S — длина линейной деформации поверхности частицы.

Соответственно, сила Ван-дер-Ваальса для сближающихся частиц в режиме $10^{-2} \geq Kn \geq 0$ (10) и испытывающих некоторую деформацию в процессе столкновения была модифицирована Израелашвили:

$$F_{vdw} = \frac{Ad_p}{24Z_0^2} + S(d_p - S) \frac{A}{6Z_0^3}, \quad (4.13)$$

где d_p — диаметр частицы, S — смещение деформации частиц, Z_0 — смещение, вызванное силами Ван-дер-Ваальса и обычно принимаемое в 16.5–40 нм, A — константа Гамакера, которая может быть определена из уравнения

$$A = \frac{3}{4} kT \left(\frac{\varepsilon_1 - \varepsilon_3}{\varepsilon_1 + \varepsilon_3} \right)^2 + \frac{3P_l v_e}{16\sqrt{2}} \frac{(n_1^2 - n_3^2)^2}{(n_1^2 + n_3^2)^{3/2}}, \quad (4.14)$$

где P_l — постоянная Планка, v_e — плазменная частота свободных электронов газа, как правило принимаемая за $3.0 \cdot 10^{15} \text{ с}^{-1}$, n_1 и ε_1 — индекс рефракции и диэлектрическая проницаемость для частиц соответственно, n_3 и ε_3 — соответствующие значения для дисперсионной среды.

Эффективность столкновения определяется коагуляцией двух частиц, если относительная скорость частиц уменьшится до нуля, прежде чем произойдет их отталкивание. Критическая скорость, при которой происходит коагуляция частиц, определяется законом Максвелла, т. е. распределением молекул по скоростям с соответствующей вероятностью, которая и является эффективностью столкновения броуновской коагуляции частиц.

НЧ, диспергированные в коллоидной среде, подчиняются теории Лифшица, Слезова и Вагнера (теория ЛСВ), описывающей поведение коллоидных частиц в процессе оствальдовского созревания на основе численных параметров согласно моделированию ансамблей НЧ Монте-Карло, которое позволяет предсказать конечное распределение частиц по размерам и определить диффузию, контролирующую скорость укрупнения частицы:

$$\nu = \frac{d\langle r \rangle^3}{dt} = \frac{8\sigma V_m^2 D C_{\text{плоск}}^0}{9RT}, \quad (4.15)$$

где σ — удельная поверхностная энергия ($5 \cdot 10^{-3} \text{ кДж/м}^2$), V_m — молярный объем твердого вещества, $C_{\text{плоск}}^0$ — растворимость мономера (10^{-2} моль/м^3), D — коэффициент диффузии ($10^{-12} \text{ м}^2/\text{с}$).

НЧ могут образовываться в результате естественных геохимических (абиотических) и биогеохимических (биотических) процессов, происходящих в водной среде. НЧ в водных средах могут образовываться из отходов, образующихся в ре-

зультате деятельности горнодобывающей промышленности. Изучение причин образования и закрепления или сохранения НЧ в природных водах является ключом к пониманию их возможной роли в экологических процессах и их переносе к окружающей среде. Биогенный путь формирования НЧ связан с метаболическими потребностями организмов, например НЧ магнетита (Fe_3O_4) производится внутриклеточно магнетотактическими бактериями для их подвижности.

Для сферических частиц с радиусом r равномерное движение частиц может регулироваться силами тяжести и трения, которое определяется уравнением Стокса:

$$F = 6\pi\eta r v_{\text{сед}}, \quad (4.16)$$

где F — сила тяжести, $v_{\text{сед}}$ — скорость седиментации частиц.

4.4. Наночастицы в почве

Процессы образования и трансформации НЧ в почве могут протекать по абиотическим (присутствие неживых веществ) или биотическим (участие живых веществ) путям или по их комбинации. Например, глинистые минералы образованы абиотическим путем, гуминовые вещества — биогенным путем, разложением растительных и животных остатков, образование наноразмерных минералов железа и марганца в почве осуществляется путем сочетания абиотических и биологических путей. Рисунок 4.3 показывает формирование различных наноматериалов из геогенных источников, таких как вулканические извержения, лесные пожары и разрушение (выветривание) горных пород. НЧ, присутствующие в почве, участвуют в коллоидном транспорте, секвестрации органического углерода и фосфатов и процессах образования почвенных агрегатов.



Рис. 4.3. Геогенные источники наноматериалов

Коллоидный транспорт НЧ в почвенных средах происходит при прикреплении к высокоподвижным коллоидным частицам за счет химических и биологических реакций, физических процессов осаждения в пористых материалах, молекулярной диффузии (броуновское движение), адвективного потока (переноса вещества) и гравитационных сил. Процесс присоединения частиц в однородной насыщенной почвенной среде, определяющий коллоидный транспорт, можно описать по уравнению:

$$\frac{dc}{dt} + \frac{\rho_b dS}{\theta dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} - v \frac{dc}{dx}, \quad (4.17)$$

где C — концентрация водной фазы для растворенного или суспендированного коллоидного материала, x — расстояние, t — время, D — коэффициент гидродинамической дисперсии коллоидных частиц или растворенных веществ, ρ_b — насыпная плотность, θ — объемное содержание воды.

Прикрепление коллоида (colloid attachment) k_{att} и отделение k_{det} является кинетически контролируемым и может быть выражено соотношением:

$$\frac{\rho_b dS}{\theta dt} = k_{att}C - \frac{\rho_b}{\theta} k_{det}S. \quad (4.18)$$

Принимая во внимание такие параметры, как удельный водный поток (J , л/Т) и коэффициент осаждения коллоидных частиц (k_d , Т⁻¹), уравнение можно модифицировать как

$$\frac{d(\theta_c C)}{dt} = \frac{d}{dx} (\theta_c D) \frac{dc}{dx} - JC - \theta_c k_d C. \quad (4.19)$$

Секвестрация органического углерода — это процесс, определяемый как удаление диоксида углерода и гумуса из атмосферной биохимической циркуляции и накопление их в почве и биомассе. Химический состав и структура так называемых полиароматических соединений углерода (структуры с углеродными кольцами), чаще всего наблюдаемых в экстрактах и обычно производимых растениями и микроорганизмами, являются меланинами, танинами, антибиотиками или поликетидами. Почвенные агрегаты образуются в результате совместных процессов агрегации и фрагментации первичных почвенных частиц, которые крепятся друг к другу сильнее по сравнению с другими окружающими их частицами. Агрегацией называют ассоциацию сильносвязанных первичных частиц, в то время как агломерация определяется как ассоциация частиц посредством слабой связи, вызванной силами Ван-дер-Ваальса. Метод фракционирования часто используется для характеристики состава и морфологии НЧ почвы, которая состоит из глинистых минералов, гидроксидов металлов, гуминовых и фульвокислот и других растворенных НЧ.

4.4.1. Глинистые минералы

Чистая глина, силикат алюминия ($Al_2Si_2O_5(OH)_4$), называется каолином или каолинитом. Природный каолинит содержит оксид железа, магний и щелочь. Каолинит представляет собой глинистый минерал белого цвета, который может образовываться в результате выветривания горных пород. Частицы почвы классифицируют по форме, например кварц имеет примерно равные диаметры шестигранной призмы, каолинит имеет форму жесткой платы с мелкими коллоидными частицами, иллит — форму жестких плат с крупными коллоидными частицами, монтмориллонит — форму гибкой платы с крупными коллоидными частицами, галлуазит — форму трубки, ферригидрит представляет собой мельчайшие частицы. Октаэдрические и тетраэдрические молекулярные структуры глинистого минерала каолинита представлены на рисунке 4.4.

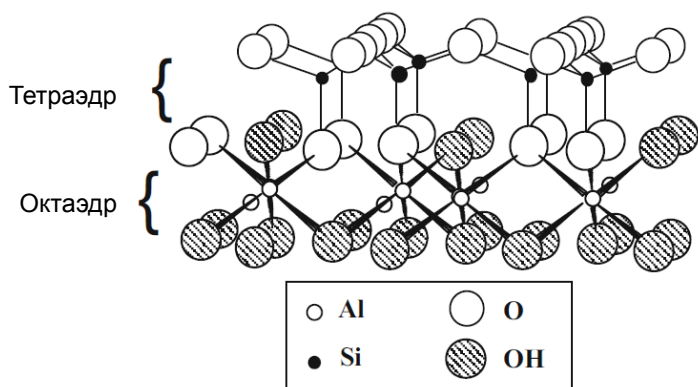


Рис. 4.4. Октаэдрические и тетраэдрические молекулярные структуры каолинита, состоящие из Al, Si, O и OH атомов

Каолинитовые нано- и микрокристаллы, образующиеся после выветривания филлосиликатов, вырастают над первичными минералами через периодический двумерный механизм нуклеации на начальной стадии его формирования и спиральный механизм на заключительной стадии.

4.4.2. Металлические (гидро)оксиды

НЧ на основе металлов, таких как серебро, оксид цинка, диоксид титана и оксид железа, широко используемые в нанотехнологической промышленности, попадают в почвенную среду вследствие их высвобождения из продуктов, содержащих НЧ. НЧ оксида железа, присутствующие в почве, детектируются на электронно-микроскопических снимках почвенных образцов на рисунке 4.5.

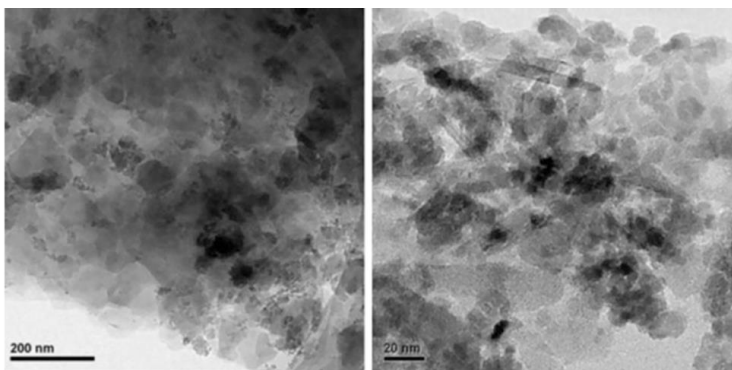


Рис. 4.5. ПЕМ-изображения НЧ в почвах (красноземы). Нано- и микрокристаллические частицы видны на этих изображениях. Электронно-плотные, хорошо кристаллические частицы могут быть идентифицированы как НЧ оксида железа

4.4.3. Гуминовые вещества

Гуминовые вещества (ГВ) образуются в результате спонтанной ассоциации продуктов разложения биомолекул различной химической природы и компонентов костной среды. За счет такого взаимодействия обеспечивается специ-

фический переход в состояние устойчивости к биоразложению и существование в виде неорганно-органических фаз с различной степенью нано- и микроорганизации, что позволяет рассматривать ГВ как природные нанообъекты.

Самым распространенным признаком, положенным в основу классификации ГВ, является растворимость их компонентов в кислотах и щелочах (классификация Свен Одена). Органические компоненты гумуса подразделяют на: гуминовые кислоты (ГК), фульвокислоты (ФК), гиматомелановые кислоты и гумин, где гумин представляет собой фракцию, нерастворимую в воде, щелочных и кислых средах. Гипотетическая структурная формула молекулы ГК по Клейнхемпелю наиболее полно отображает все возможные элементы структуры (рис. 4.6).

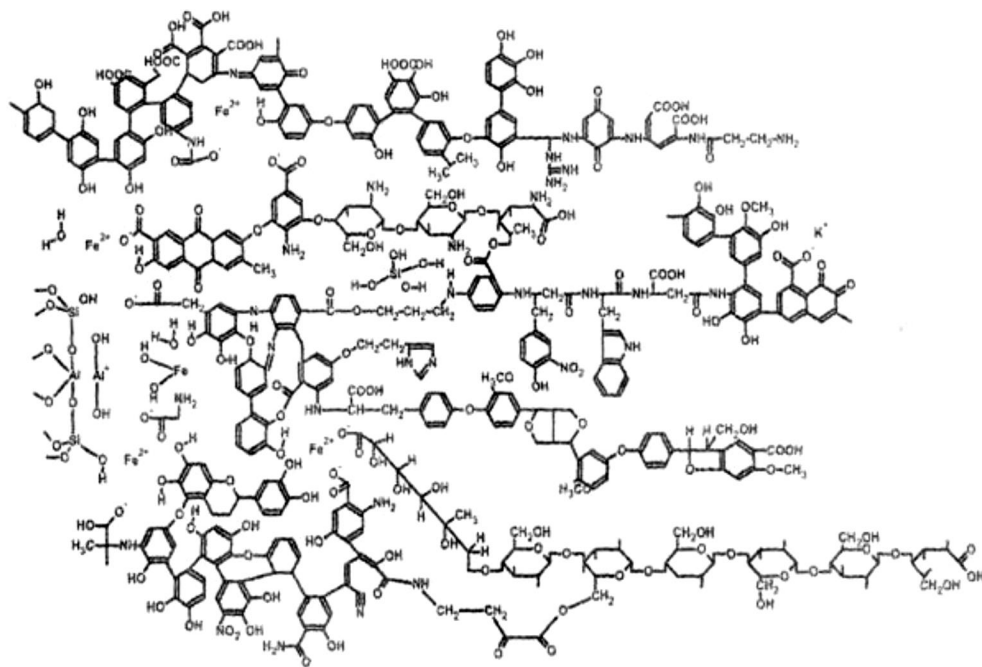


Рис. 4.6. Схема строения структурной ячейки гуминовой кислоты

ГВ оказывают положительное влияние на физиологию растений, улучшая структуру и плодородие почвы и влияя на усвоение питательных веществ. ГК являются важными компонентами природного органического вещества в почвенном гумусе и способны взаимодействовать с поверхностью минеральных частиц. ГК образуют в почве глинисто-гуминовые комплексы, которые могут влиять на перенос питательных и загрязняющих веществ в окружающую среду, структуру и эрозию почвы, а также секвестрацию углерода.

ФК — это водорастворимая фракция ГВ, которая отличается большим содержанием алифатических фрагментов и карбоксильных групп, а также меньшим содержанием углерода. Молекулярный вес ФК меньше ГК (1000 Д). Высокое содержание карбоксильных ($-\text{COOH}$) и гидроксильных ($-\text{OH}$) групп приводит к высокой реакционной способности ФК. Содержание кислорода в структуре ФК практически в два раза выше по сравнению с ГК.

4.4.4. Другие растворимые вещества

В почвенном растворе присутствуют высвобождающиеся в результате реакций между минералами и ГВ ионы металлов (Ca^{2+} , Al^{3+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} и др.) и анионы (CO_3^{2-} , NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , COO^- и др.). Концентрация растворенных ионов имеет важное значение при определении активности почвенного раствора, которая определяет реакционную способность видов на единицу объема раствора, и ионной силы, которая является мерой напряженности электрического поля:

$$a = \gamma M \quad (4.20)$$

и

$$I = \frac{1}{2} \sum M_i Z_i^2, \quad (4.21)$$

где a — активность, M — концентрация (моль/л), γ — коэффициент активности, I — ионная сила, Z — валентность иона в растворе.

4.5. Наноматериалы и загрязнение окружающей среды

Природные и инженерные НЧ, попадающие в окружающую среду, находятся под влиянием большого количества физико-химических процессов и ведут себя по-разному в организмах, почве и воде. Считается, что НЧ в пыли образуются из микрометеоритов, вулканов и пыли из тропосферы. Значительная часть аэрозольных частиц, которые образуют атмосферные коричневые облака и смог, является результатом неполного сгорания ископаемых видов топлива и биотоплива, приводящим к риску повышенного воздействия твердых частиц (рис. 4.7).



Рис. 4.7. Последствия негативного воздействия НЧ на растения, микроорганизмы и низшие организмы

4.5.1. Влияние металлических наночастиц на беспозвоночные организмы

Наночастицы серебра (НЧ Ag): присутствие НЧ Ag в почве (1000 мг/кг сухой почвы) может вызывать полный отказ репродуктивной функции у организмов-нематодов, таких как дождевой червь *Eisenia fetida*. НЧ Ag с отрицательным дзета-потенциалом представляют собой стабильную суспензию, что приводит к биодоступности почвенных частиц.

Наночастицы оксида цинка (НЧ ZnO): эффект НЧ ZnO на выживание *E. fetida* внутри стенки тела ткани червей оценивали на песке и фильтровальной бумаге. Биоаккумуляция НЧ ZnO в изоподы *Porcellio scaber* была дозозависимой и обусловлена растворением Zn вместо накопления частиц ZnO.

Наночастицы диоксида титана (НЧ TiO₂): летальная концентрация (ЛД₅₀) в течение 24 ч для нематоды *Caenorhabditis elegans* НЧ размером 50 нм составила 80 мг/л. Токсичность НЧ TiO₂ соизмерима с таковой у Al₂O₃ (ЛД₅₀ 82 мг/л), но они менее токсичны, чем НЧ ZnO (ЛД₅₀ 2.2 мг/л).

Наночастицы меди (НЧ Cu): содержание липидов, белков и углеводов у энхитриидов *Enchytraeus albidus* уменьшалось с увеличением дозы после трехнедельного воздействия НЧ Cu (80 нм) при дозе 100 и 200 мг Cu/кг почвы. Смертность *E. albidus* при воздействии НЧ Cu (80 нм) в концентрациях до 1000 мг/кг не наблюдалась.

Вопросы и упражнения

1. Определите источники происхождения наночастиц.
2. Какие основные параметры используются для контроля свойств наночастиц?
3. Опишите существующие в воздухе наночастицы и распределение наночастиц в окружающей среде.
4. Какую роль играет броуновское движение в поведении наночастиц в воздухе?
5. Определите условия образования аэрозольных и сверхтонких частиц.
6. Определите число Кнудсена и его функцию для кинетики броуновской коагуляции газообразных частиц.
7. Опишите особенности наночастиц, существующих в водной среде, и основной источник наноматериалов в водной среде.
8. Дайте классификацию типов наночастиц, существующих в водных системах.
9. Опишите функцию уравнения Смолуховского для поведения наночастиц в водных средах.
10. Дайте определение терминам «агломерация» и «агрегация» для наночастиц в водной среде.
11. Как определить коэффициент устойчивости частиц в коллоидной системе?
12. В чем разница между геогенными и биогенными наночастицами?

13. Опишите источники наночастиц, существующих в почве.

14. Определите коллоидный транспорт, связывание органического углерода и процессы образования фосфатов и почвенных агрегатов для почвенных наночастиц.

15. Опишите компоненты почвы: глинистые минералы, гидроксиды металлов, гуминовые вещества и фульвовые кислоты как прекурсоры для почвенных наноматериалов.

16. Опишите отношение, используемое для определения активности почвенного раствора, которое основано на концентрации нерастворенных ионов.

17. Объясните схему, основанную на воздействии НЧ на растения, микробы и низшие организмы.

18. Опишите влияние наночастиц металлов на беспозвоночные организмы.

Глава 5

НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ СТРОИТЕЛЬСТВА И ЗАЩИТЫ ПОВЕРХНОСТЕЙ

5.1. Наноккомпозиты для покрытий

Главным направлением в строительстве при использовании нанотехнологий является создание различных наноккомпозитных материалов со сложной структурой и уникальными прочностными или термическими свойствами. Наноккомпозиты используют при строительстве архитектурных зданий, для покрытий, в изделиях машиностроения, авиационной и космической технике. В этой главе описаны типы различных наноккомпозитных материалов, таких как наносмолы, полимерные композиты на основе графена и наноккомпозиты на основе акриловых красок. Физико-химические, механические и репеллентные свойства этих наноматериалов позволяют использовать их для вышеуказанных областей промышленности. На схеме 5.1 показаны типы наноккомпозитных материалов, используемых для архитектурного строительства и покрытий.

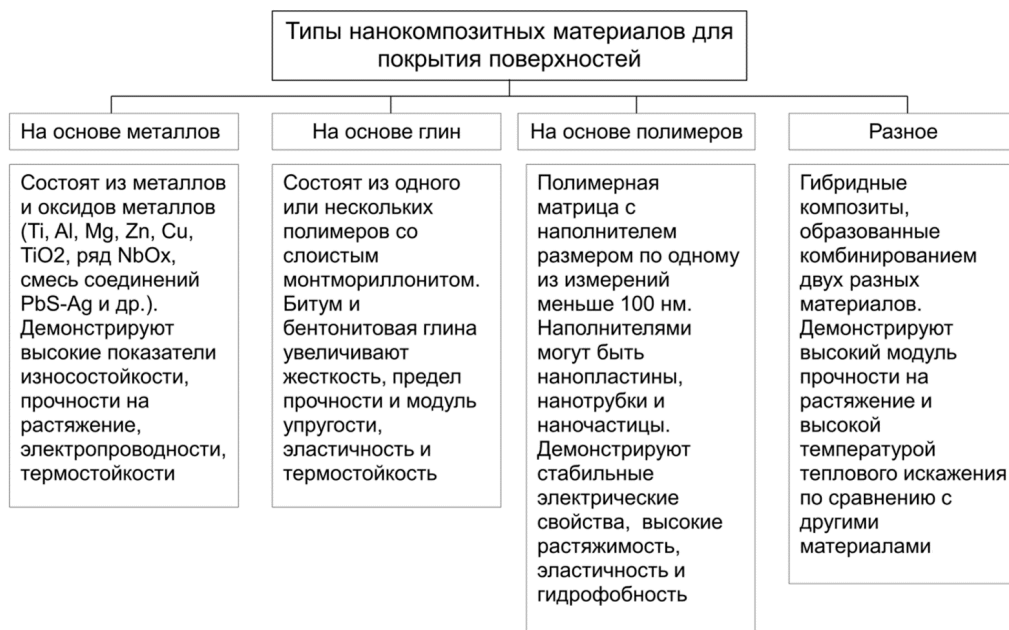


Схема 5.1. Типы наноккомпозитных материалов, используемых для архитектурного строительства и покрытий

Репеллентность (repellency) означает отсутствие взаимодействия жидкости с поверхностью твёрдого тела, т. е. непроницаемость для конкретного вещества. Механизм репеллентности основан на эффекте лотоса (эффекте крайне низкой смачиваемости поверхности, который можно наблюдать на листьях и лепестках растений рода лотос) за счет поверхностной структуры листьев, где кон-

тактные углы между каплей жидкости и поверхностью листьев лотоса определяются гидрофильными, гидрофобными и супергидрофобными свойствами (рис. 5.1).

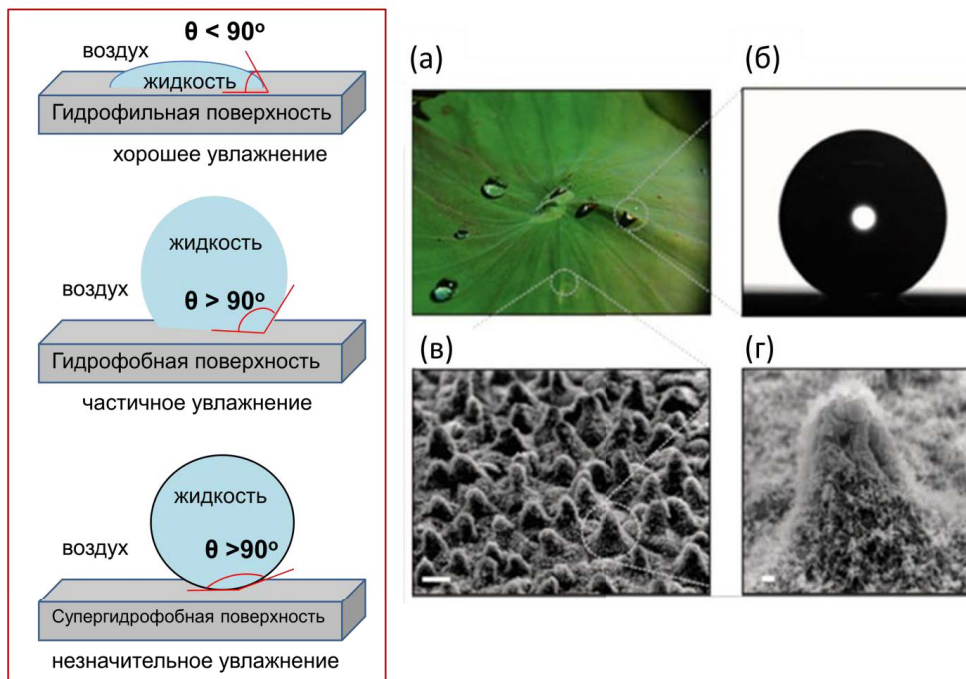


Рис. 5.1. Слева: гидрофильные, гидрофобные и супергидрофобные поверхности, характеризующиеся различными углами смачивания; справа:

а) изображение капель воды на листе лотоса; **б)** измерение статического угла соприкосновения капли воды радиусом 0,78 мм на поверхности листа лотоса; угол соприкосновения $153^\circ \pm 1^\circ$; **в)** СЭМ-изображение поверхности листа, содержащей полусферические сосочки с размерами 5–10 мкм с поверхностной плотностью $4.2 \times 10^5 \text{ см}^{-2}$; **г)** микрофотографии высокого разрешения одного сосочка с изображением ветвистых выступов с размерами около 150 нм.

В таблице 5.1 представлены наноматериалы для покрытий, доступные сегодня на рынке.

Таблица 5.1. Примеры современных наноматериалов для покрытий

Название продукта	Основной компонент	Назначение продукта
Покрытие KI-SHO Nanoglass	SiO ₂	Краска для лодок, автомобилей и пластика
Miracle USA Hard coat	Красящий герметик на основе ПТФЭ	Тефлоновое покрытие защищает окрашенную поверхность автомобиля и обеспечивает бриллиантовый блеск, сохраняя автомобиль новым в течение длительного времени
Жидкий кристалл Nanobond 9H	НаноSiO ₂	Солнцезащитный, незамерзающий, кислотоустойчивый, с эффектом зеркального блеска

Продолжение табл. 5.1

Название продукта	Основной компонент	Назначение продукта
NANOclear для керамики и плитки	Гидрофобные и олеофобные репелленты	Водоотталкивающий репеллент для стекла, масло- и водоотталкивающий — для пола, настенных панелей кухни и керамических и фарфоровых ванн
Rising star	TiO ₂	Супергидрофобный и самоочищающийся, протирачный спрей используется для стеклянной, керамической и покрашенной поверхностей

Масло-репеллентные покрытия на основе альгината кальция, используемые для предохранения нежелательного липкого масла на различных поверхностях, могут быть синтезированы плазменной обработкой субстрата, затем покрытием CaCl₂ (0.010 г/мл) и альгинатом натрия (0.015 г/мл). Раствор CaCl₂ заливают на подложки и затем погружают в раствор альгината натрия на 10 мин до образования геля. В процессе студнеобразования CaCl₂ является сшивающим агентом и, возможно, далее поглощается субстратом, приводя к образованию более сильного слоя гидрогеля на поверхности.

Угол скольжения для шероховатой поверхности α' может быть определен по контактному углу θ' , площади контакта f и параметру межфазной адгезии K_R , который зависит от химии твердой поверхности:

$$\sin \alpha' = \frac{K_R \pi f}{g} \left[\frac{3}{\rho \pi (2 - \cos \theta' + \cos^3 \theta')} \right]^{2/3} \sin^2 \theta' m^{1/3}, \quad (5.1)$$

здесь g — ускорение свободного падения, ρ — плотность жидкости, m — масса жидкой капли.

5.1.1. Резиновые и полимерные нанокомпозиты

В качестве армирующих наполнителей могут применяться резиновые нанокомпозиты, состоящие из кремнеземного наноклея и полимерных частиц. Ингибиторы коррозии — это вещества, способные предотвращать коррозию и применяемые в охлаждающих системах, нефтеперерабатывающих предприятиях, трубопроводах, бойлерах нефте- и газопредприятий. Их классифицируют на (1) органические (анодного и катодного типов) и (2) неорганические (анодного, катодного и адсорбционного типов). Термостойкие многослойные полимерные нанокомпозитные покрытия для предотвращения загрязнения насекомыми аэродинамических устройств получены на алюминиевых поверхностях методом распыления и чередования слоев НЧ полимерного микроразмерного композита (ПМК) и кремнезема SiO₂ (рис. 5.2).

Эластомеры — полимеры, обладающие резиноподобной эластичностью с характеристиками вязкоупругого состояния, низким модулем упругости, высокой прочностью при деформации, хорошей термостойкостью, легкостью деформации при температурах окружающей среды, исключительным удлинением и гибкостью перед разрушением.

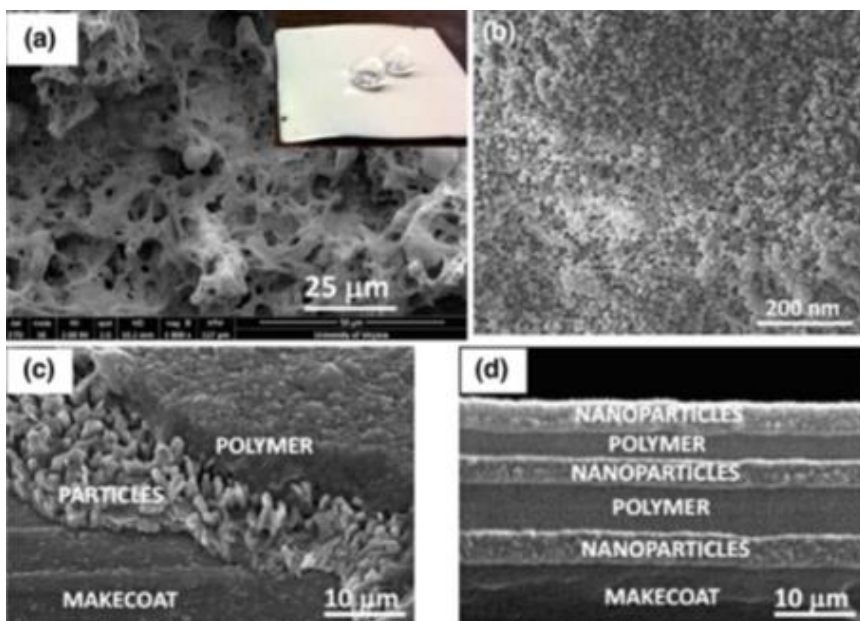


Рис. 5.2. а) СЭМ изображение покрытия нанокompозита ПМК/кремнезем с 25% НЧ (сухая основа), вставка) фотоснимок падения воды с поверхности покрытия; б) морфология поверхности внешнего слоя многослойного покрытия после термического отжига, сводящая к минимуму или уменьшению накопления остатков насекомых; в) СЭМ-микрофотография многослойного ПМК; г) СЭМ-микрофотография многослойного полимерного наноразмерного пленочного покрытия.

5.1.2. Нанокompозиты на основе графена

Известно, что керамические графеновые композиты типа SiC-графен, Si₃N₄-графен, Al₂O₃-графен, ZrB₂-графен, ZrO-Al₂O₃-графен, BN-графен и многие другие улучшают не только электрические свойства, но также теплопроводность, огнеупорные, механические, антифрикционные, антикоррозионные и биосовместимые свойства для разнообразных применений. Графеновые покрытия предназначены для ингибирования коррозии материала CuNi, при этом скорость коррозии (СК) определяется по уравнению Тафеля:

$$СК = \frac{I_{кор} \cdot K \cdot EW}{\rho \cdot A}, \quad (5.2)$$

где K — константа скорости коррозии, EW — эквивалентный вес, ρ — плотность материала, A — площадь образца.

Исследование вязкости разрушения, энергии разрушения и усталостных свойств эпоксидного полимера, армированного слоями графена, по измерению модуля (E) и вязкости разрушения (K_{Ic}) позволяет вычислить критическую скорость высвобождения энергии:

$$G_{Ic} = K_{Ic}^2 \left(\frac{1-\mu^2}{E} \right), \quad (5.3)$$

где E — модуль Юнга, K_{Ic} — трещиностойкость, μ — коэффициент Пуассона, G_{Ic} — энергия разрушения, необходимая для распространения трещины в материале.

Функционализированные графеновые слои полимерных нанокомпозитов демонстрируют беспрецедентный сдвиг температуры стеклования свыше 40°C в случае с полиакрилонитрилом, функционализированном 1 масс. % графена, при 0.05 масс. % графена в полиметилметакрилате наблюдается увеличение сдвига почти на 30°C . Помимо того, что монослой графена является строительным материалом стеновых каркасов, он может иметь также потенциал в качестве графт-материала, так как графеновые листы могут служить непроницаемыми мембранами как для жидкостей, так и для газов.

5.1.3. Нанокомпозиты на основе металлов и оксидов металлов

Нанокомпозиты металлов часто используются в качестве антикоррозионных защитных покрытий для покрытия, строительства, защиты и других применений. Установлено, что поверхность нанокомпозитных покрытий Ni-Cr имеет более тонкую структуру после включения НЧ TiO_2 электроосаждением импульсно-обратным методом, что приводит к улучшению коррозионных характеристик покрытий. Коррозия — это процесс, в котором твердое вещество, в частности металл, разъедается и изменяется под действием химического воздействия, например, как при окислении железа в присутствии воды в результате электролитического процесса. Разницу между коррозионным и металлургическим процессами можно выразить следующими схемами соответственно:



где ne^- — число принятых или отданных электронов; ΔG — энергия Гиббса, которая накапливается в металлах, делая их активными и способными взаимодействовать с окружающей средой и переводя в положительно заряженные ионы.

Металлургия охватывает процессы получения металлов из руд или других видов сырья, а также процессы, связанные с предотвращением коррозии, изменением химического состава, структуры и свойств металлических сплавов, включая физические измерения, связанные с анализом разрушения и других связей структура/свойство. Покрытие металла может быть достигнуто путем использования метода электролиза, например для никелевого покрытия (рис. 5.3а). Для защиты от коррозии используются также различные металлические покрытия (рис. 5.3б).

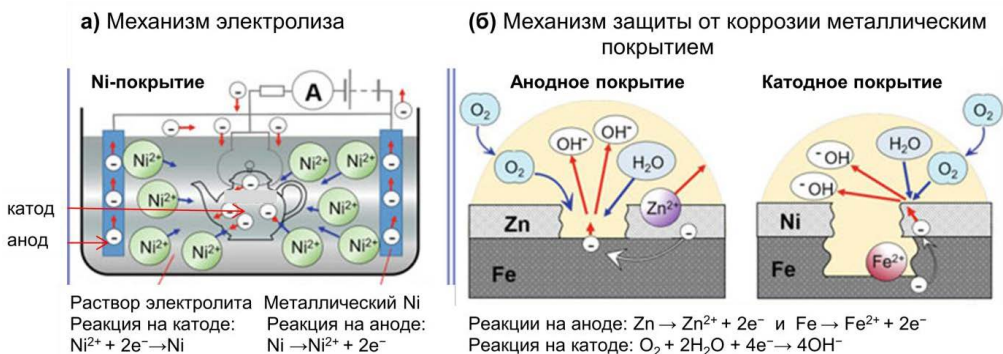


Рис. 5.3. а) Механизм электролиза, применяемый для никелирования различной кухонной посуды: никель, высвобождаемый в результате катодной реакции, осаждается в виде слоя на покрытие посуды, изготовленное из железа, и защищает его от коррозии. Раствор электролита содержит $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, NaCl и H_3BO_3 ;

б) Механизм защиты от коррозии покрытиями металла: коррозию вызывают кислоты, щелочи или вода, попадающие в трещины и поры поверхности металла. Железо, покрытое металлом (Zn или Ni), и попадающая жидкость (кислота, щелочь или вода) образуют гальванический элемент, в котором металл покрытия (Zn или Ni) становится анодом, если он активнее Fe, и, наоборот, становится катодом, если он стоит после Fe в ряду активности металлов.

Скорость коррозии и эффективность ингибитора коррозии ($\eta\%$) могут быть рассчитаны для металлических и стальных образцов по следующим уравнениям соответственно:

$$C_R = \frac{I_{\text{кор}} \cdot K \cdot EW}{\rho \cdot A}; \quad (5.6)$$

$$\eta\% = \frac{C_R - C_{R(\text{инг})}}{C_R} \cdot 100, \quad (5.7)$$

где $I_{\text{кор}}$ — плотность тока коррозии, K — постоянная скорости коррозии, EW — эквивалентный вес образца, A — общая площадь образца, η — плотность образца, C_R и $C_{R(\text{инг})}$ — скорости коррозии, полученные при отсутствии и наличии ингибиторов соответственно.

Для определения молярного объема образованного оксида металла при его окислении, например оксида алюминия, используется коэффициент Пиллинга — Бедвортса, являющийся коэффициентом объемного расширения или коэффициентом объемного роста:

$$\text{КПБ} = \frac{V_{\text{AAO}}}{V_{\text{Al}}}; \quad (5.8)$$

$$\text{КПБ} \approx K_g = \frac{h_{\text{AAO}}}{h_{\text{Al}}}, \quad (5.9)$$

где V_{AAO} , V_{Al} , h_{AAO} и h_{Al} — объем и высота пленки оксида алюминия на аноде и поглощенного алюминия соответственно.

Схематично окисление металла и формирование оксидного слоя представлено на рисунке 5.4, где на поверхности металла устанавливается термоди-

намическое равновесие, а со стороны поверхности кислорода – химическая реакция окисления. Если значение КПБ > 1 , то происходит увеличение объема для оксидной пленки, а если значение КПБ < 1 , то объем оксида уменьшается. Фазовые превращения металла в дальнейшем могут быть объяснены теорией преобразований Ландау, описывающей качественные изменения равновесной системы в зависимости от введенных извне ограничений, таких как температура, давление, магнитное поле, концентрация, степень сшивки и т. д.

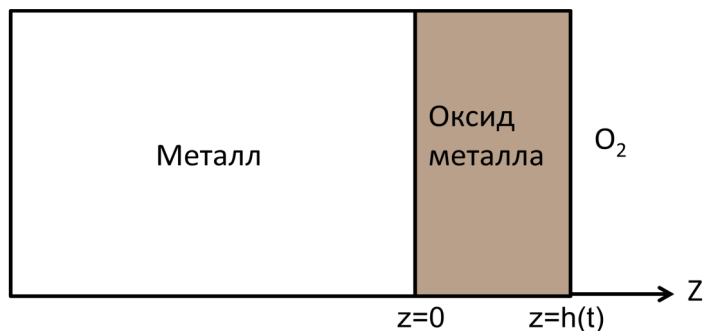


Рис. 5.4. Схема окисления металла:

Z — зарождение оксидной пленки; h — толщина оксидной пленки и продуктов коррозии, образующихся при коррозии; t — промежуток времени коррозии (или окисления металла); $h(t)$ — толщина пленки оксида.

Оксидные пленки, образующиеся на поверхности металла, могут быть классифицированы на три типа в зависимости от их толщины: (1) тонкая невидимая оксидная пленка толщиной от нескольких до 400 \AA ; (2) средняя толщина оксидных пленок с толщиной от 400 до 5000 \AA ; (3) с толщиной оксидных пленок более 5000 \AA . Коэффициент a представляет фактор Пиллинга — Бедвортса, который имеет различные значения для разных металлов и важное значение для прогнозирования образования оксидной пленки определенным металлом (табл. 5.2).

Таблица 5.2. Значения коэффициентов Пиллинга — Бедвортса (a) для некоторых металлов

Металл	Оксид	a	Металл	Оксид	a
Li	Li ₂ O	0.57	Al	Al ₂ O ₃	1.31
Na	Na ₂ O	0.59	Ti	TiO ₂	1.76
K	K ₂ O	0.48	Zr	ZrO ₂	1.60
Mg	MgO	0.79	Sn	SnO ₂	1.33
Ca	CaO	0.63	Pb	PbO	1.15
Sr	SrO	0.66	Pt	PtO	1.56
Ba	BaO	0.73	Nb	NbO	1.57
Cu	Cu ₂ O	1.67	Ta	Ta ₂ O ₅	2.32
Cu	CuO	1.74	Cr	Cr ₂ O ₃	2.02
Be	BeO	1.67	Mo	MoO ₂	2.18
Zn	ZnO	1.58	W	WO ₂	1.86
Co	CoO	1.27	W	WO ₃	3.36
U	UO ₂	1.96	Fe	FeO	1.77
U	U ₃ O ₈	3.12	Fe	Fe ₃ O ₄	2.09

Продолжение табл. 5.2

Металл	Оксид	α	Металл	Оксид	α
Ni	NiO	1.52	Fe	Fe ₂ O ₃	2.14
Co	Co ₃ O ₄	2.00	Mo	MoO ₃	3.36

5.1.4. Биоккомпозиты

Биоккомпозиты — это композиционные материалы, содержащие одну или несколько фаз биологической природы. Наноструктурированные гибридные материалы — бионаноккомпозиты — могут быть получены двумя способами: (1) из материалов, изготовленных из возобновляемых НЧ (например, из целлюлозы и микроволокнистой целлюлозы или наноцеллюлозы) и полимеров, полученных из нефтепродуктов типа полипропилена, полиэтилена или эпоксидных смол; (2) наноккомпозитов, полученных из биополимеров (например, полимолочная кислота и полигидроксикапроаты), а также синтетических или неорганических нанонаполнителей, например углеродных нанотрубок и наноглин. Пленочные покрытия из бионаноккомпозита представляют собой композитные материалы, состоящие из природных или синтетических биоразлагаемых полимеров и наноразмерных материалов с определенными механическими свойствами, представленными в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Механические свойства волокон растительного происхождения в порядке возрастания прочности

Волокно	Плотность	Удлинение при разрыве (%)	Модуль Юнга (ГПа)	Прочность на растяжение (ГПа)
Кокос	1.15	15–40	4–6	131–175
Бамбук	0.6–1.1	–	11–17	140–230
Кенаф	1.2	1.6	14–53	240–930
Хлопок	1.5–1.6	7–8	5.5–12.6	287–597
Лен	1.54	1–4	27.5–85	345–2000
Стекловолокно	2.5	70	2000–3500	2.5
Углерод	1.4	1.4–1.8	230–240	4000
Крапива	1.51	2.1–2.5	24.5–87	560–1600
Шелк	1.51–1.56	1.2–3.8	27–128	400–1000

На свойства бионаноккомпозитов может оказывать воздействие вода, приводя к изменениям величины и механических свойств структурных компонентов. Рисунок 5.5 представляет структуру и связи в молекуле целлюлозы как структурного компонента бионаноккомпозитных материалов.

Водопаропроницаемость (ВПП) бионаноккомпозитов хитозана, содержащих нанокристаллы окисленной целлюлозы, измеряют гравиметрически при 258°C по стандартному методу ASTM E96-95 согласно следующему уравнению:

$$\text{ВПП} = \frac{\Delta m}{\Delta t + \Delta p + A} \cdot e, \quad (5.10)$$

где $\Delta m / \Delta t$ — потеря влажности в единицу времени (г/с), A — площадь пленки, подверженной потере влаги, e — толщина пленки (м), Δp — разница давления водяного пара между двумя сторонами пленки (Па).

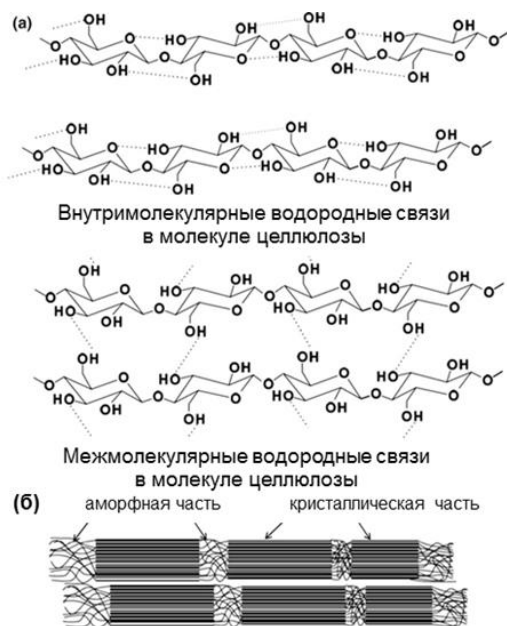


Рис. 5.5. а) Внутримолекулярные и межмолекулярные водородные связи и б) аморфные и кристаллические области в молекулах целлюлозы

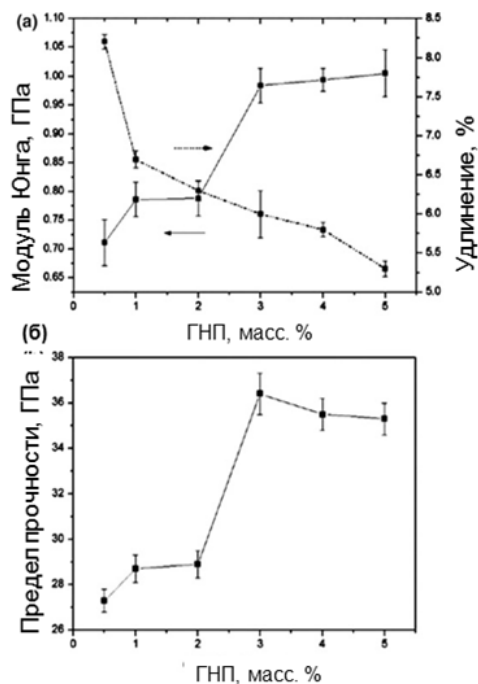


Рис. 5.6. Влияние наполнения ГНП на упругопрочностные характеристики композитов ПЭТФ/ПП/ГНП: а) модуль Юнга и удлинение при разрыве и б) предел прочности

Влияние графеновых нанопластин (ГНП) на упругопрочностные характеристики композитов ПЭТФ/ПП/ГНП представлено на рисунке 5.6. Как видно, наблюдается линейное увеличение модуля Юнга с 1.4 до 1.9 ГПа, что связано с эффективным перераспределением напряжений между матрицей и наполнителем за счет равномерной дисперсии нанопластин.

5.2. Наноматериалы для уборки и чистки

В последнее время на рынке моющих и чистящих материалов стали доступны наноматериалы в виде жидкого спрея, содержащего НЧ TiO_2 , Ag и полимерные мицеллы. Моющие средства содержат мицеллы и липосомы, в то время как стиральные порошки содержат цеолиты, способные адсорбировать тяжелые металлы и сильные запахи из моющей смеси. В дополнение к вышеуказанным компонентам, моющие средства могут содержать отбеливающие агенты, комплексообразователи, ферменты, наполнители, стабилизаторы ферментов, пеногасители и парфюмерию.

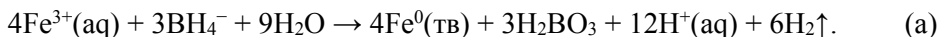
5.2.1. Наномоющие средства

Сильнощелочные наномоющие средства, состоящие из стабилизированного ПАВ и с моющими добавками ядра карбонатов металла (Ca, Mg или Na) диаметром обычно 1–10 нм, способны придать наномоющему средству ряд определенных свойств, которые перечислены в таблице 5.4.

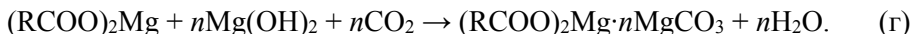
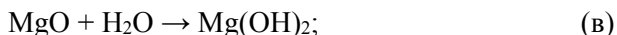
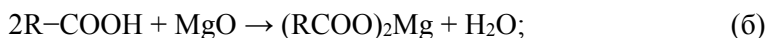
Таблица 5.4. Сравнительные характеристики моющих свойств

Свойство	Феноляты	Сульфонаты	Салицилаты	Фосфонаты
Общая щелочность	0–300	0–500	0–300	0–80
Гидролитическая устойчивость	Хорошая	Умеренная	Хорошая	Умеренная
Устойчивость к окислению	Очень хорошая	Низкая	Очень хорошая	Умеренная
Термическая стабильность	Превосходная	Превосходная	Превосходная	Умеренная
Моющая способность	Хорошая	Хорошая	Превосходная	Хорошая
Ингибирование появления ржавчины	Низкое	Хорошее	Низкое	Хорошее
Антиоксидантное действие	Очень хорошее	Нулевое	Очень хорошее	Хорошее

Запатентован стиральный порошок без отбеливателя, содержащий НЧ нуль-валентного железа (ННВЖ) размером 100–500 нм. ННВЖ для удаления красителей из водного раствора получены по следующей химической реакции:



Синтез детергента на основе олеата магния может быть достигнут с помощью следующих химических реакций:



Общую редуцирующую способность НЧ Fe^0 , синтезированных методом «зеленой химии», определяли измерением количества выделившегося газа H_2 при смешивании 5000 μM ННВЖ с концентрированной H_2SO_4 , взятой в избытке. Тяжелые металлы эффективно удаляются из загрязненной воды, например, $\text{Cr}(\text{VI})$ — с использованием НЧ маггемита, $\text{Cr}(\text{III})$ — НЧ оксида кремния, $\text{Hg}(\text{II})$ — НЧ глинозема. Магнитные свойства НЧ оксида железа были использованы для удаления $\text{As}(\text{III})$ и $\text{As}(\text{V})$ из питьевых вод за счет формирования слабых комплексов мышьяк — оксид железа и амальгам Ag_3Hg (рис. 5.7).

Удаление загрязняющих веществ из сточных вод возможно также с использованием различных наноматериалов, таких как углеродные нанотрубки, TiO_2 , ZnO и Sn-ZnO , Ag, нановолокна и композитные наноструктуры, включенные в мембраны, как показано на рисунке 5.8 для объяснения процесса деградации широкого спектра органических и неорганических загрязнителей.

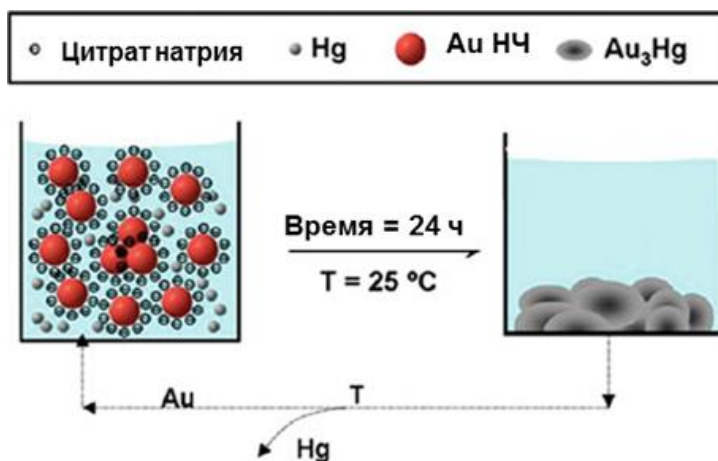


Рис. 5.7. Схематическое представление процесса удаления Hg(II) благодаря образованию амальгамы

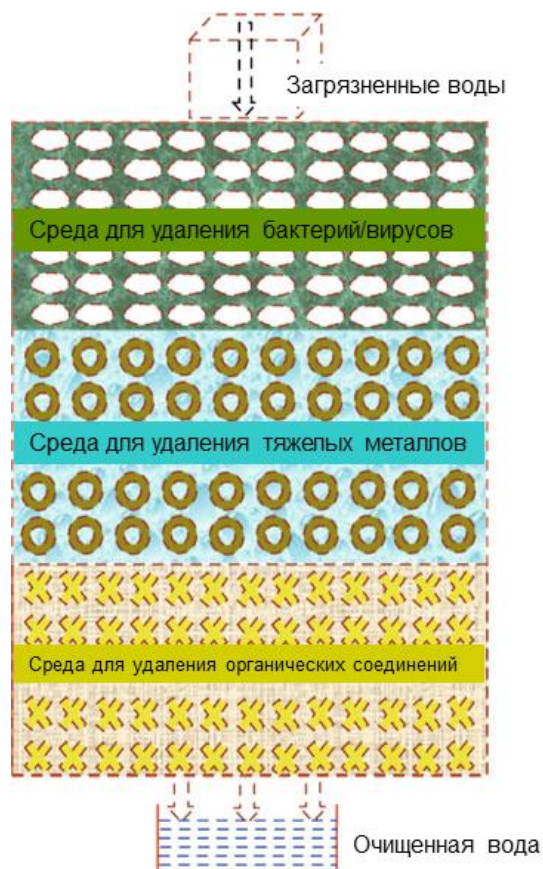


Рис. 5.8. Схема разработанных композитных нановолокнистых мембранных фильтров для полного удаления загрязнителей из питьевых и сточных вод

5.3. Наноматериалы для интерьера

Художественное культурное наследие прошлого связано с настенными росписями, выполненными на штукатурке (также называемыми фресковыми росписями), которые в результате механического воздействия подвергаются разрушению в результате кристаллизации солей, как показано на рисунке 5.9.

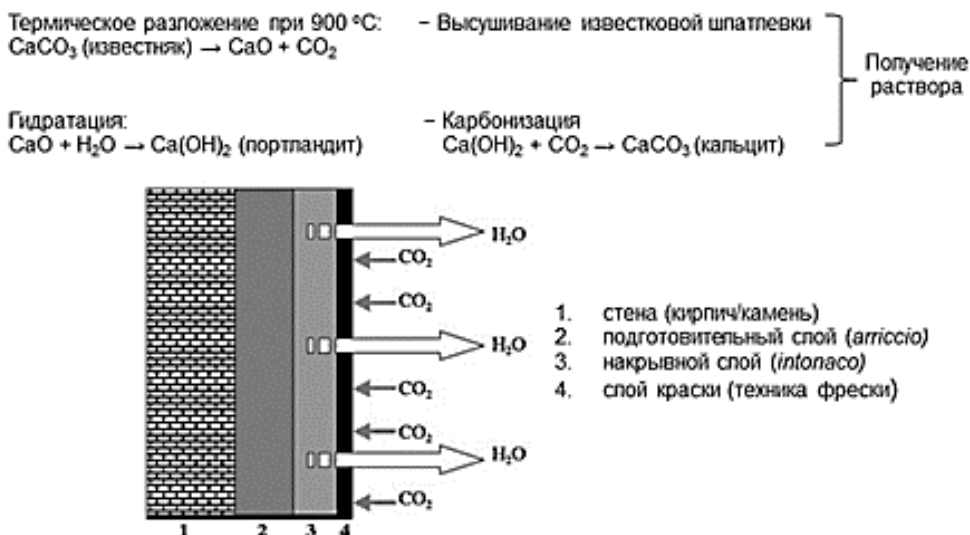
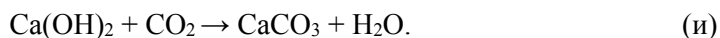
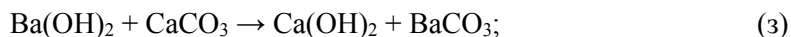
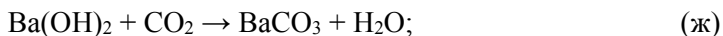
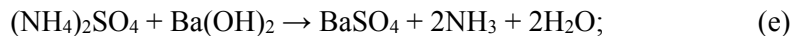
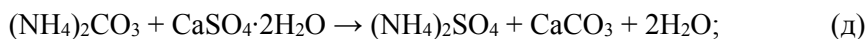


Рис. 5.9. Схематическое представление стратиграфии настенной росписи, выполненной в технике фрески. Пигменты захватываются растущим кальцитом при карбонизации извести

Разрушенные вследствие воздействия сульфатов настенные росписи могут быть восстановлены с помощью растворов карбоната аммония и гидроксида бария, впервые предложенных в середине семидесятых прошлого столетия Энцо Феррони и затем Беато Анжелико во Флоренции для реставрации настенных росписей. Метод Феррони предполагает применение карбоната аммония и гидроксида бария в двухступенчатой процедуре:



Карбонат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ переводит гипс $(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ в растворимый сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, который главным образом поглощается целлюлозной губкой (уравнение реакции — д). Последующее добавление избытка гидроксида бария приводит к стойкому эффекту консолидации (е) и (ж) за счет образования карбоната бария (з) и регенерации гидроксида кальция (и).

Вопросы и упражнения

1. Дайте определение нанокомпозитам и их классификацию в соответствии с областями применения.
2. Объясните явления репеллентности с помощью эффекта растения лотоса.
3. Перечислите названия и типы наноматериалов для покрытий, доступных на рынке.
4. Какова связь между углом скольжения для шероховатой поверхности α' и контактным углом?
5. Дайте определение нанокомпозитам на основе резин, ингибиторам коррозии и эластомерам.
6. Опишите особенности зернозависимой пассивации поверхности железа в серной кислоте.
7. Как можно определить скорость коррозии на основе графика Тафеля?
8. Какова связь между вязкостью разрушения, энергией разрушения и усталостными свойствами листов графена, армированных эпоксидным полимером, и скоростью высвобождения критической энергии?
9. Запишите химические реакции, объясняющие синтез Mg наномоющих средств.
10. Опишите и объясните структуру нанокомпозитов ПМК/кремнезем для нанесения покрытий.
11. Объясните механизм удаления Hg с использованием НЧ Au из водных растворов.
12. Опишите важность соотношения Пиллинга — Бедвортса, используемого для коррозии металлов.
13. Какова связь между коэффициентом Пиллинга — Бедвортса a и пленками оксидов металла?
14. Запишите химические реакции с участием карбоната аммония по методу Феррони.
15. Запишите химическую реакцию синтеза наночастиц нуль-валентного железа, используемых для удаления красителей из водного раствора.
16. Опишите свойства наномоющих средств в зависимости от их состава.
17. Объясните параметры водопаропроницаемости для биокомпозитов на основе хитозана.

Глава 6

НАНОМАТЕРИАЛЫ В ОДЕЖДЕ И ТЕКСТИЛЬНЫХ ИЗДЕЛИЯХ

Текстильная индустрия является одним из главных секторов производства, где инновационные разработки и нанотехнологии наиболее востребованы и находят практическую реализацию уже сегодня. Стремительно развивающийся технический прогресс предъявляет к текстильным материалам новые требования: они должны обладать специфическими свойствами, которые необходимы в конкретной сфере деятельности человека, а также уметь изменять их под воздействием внешней среды в направлении, необходимом потребителю, т. е. проявлять обратную связь.

В текстиль¹ могут быть интегрированы различные виды наноматериалов, в большинстве случаев — это НЧ, нановолокна, нанокомпозиты, углеродные нанотрубки (УНТ), нанокапсулы, наноэмульсии (рис. 6.1).

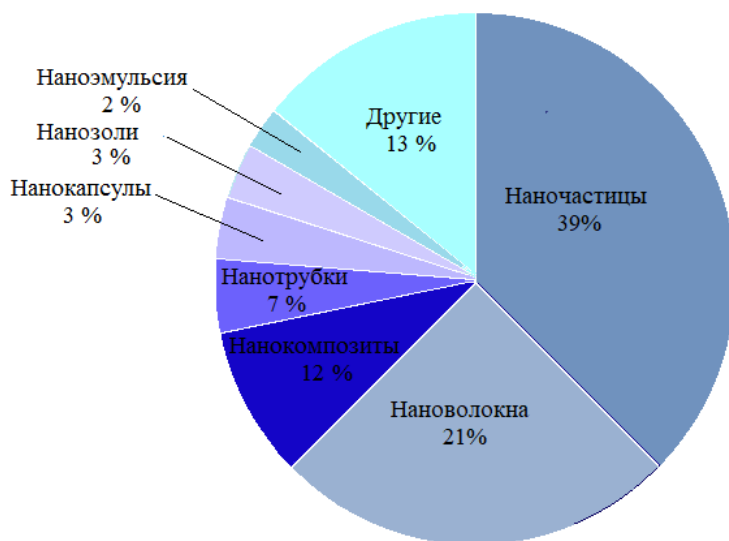


Рис. 6.1. Основные типы наноматериалов, используемые в текстильной технологии

Организованные наноструктуры волокон, нанопокровов, нанокомпозитов придают текстильным материалам новые функциональные свойства, такие как самоочищающиеся поверхности, контролируемую гидрофобность и гидрофильность, антибактериальные и огнестойкие свойства, защиту к УФ- и радиационному излучению, сенсорные свойства и др. (табл. 6.1).

¹ Понятие *текстиль* относится к любой ткани или изделию, а также к сырью, подходящему для изготовления ткани (например, волокна или пряжи), в то время как *одежда* определяется как изделие, предназначенное для покрытия, защиты или украшения тела, а *мода* — это область деятельности, которая включает в себя стили одежды и внешний вид.

Таблица 6.1. Характеристики неорганических наноструктурированных материалов в текстильных изделиях

Неорганические наноструктурированные материалы	Функциональные свойства текстиля
<i>Оксиды металлов</i>	
Диоксид титана (TiO_2)	УФ-защита, фотокаталитические, антибактериальные, антистатические, абсорбция влаги, устойчивость к загрязнениям, поверхностная шероховатость/самоочистка, очиститель воды и воздуха, деградация красителя
Оксид цинка (ZnO)	УФ-защита, антибактериальные, антистатические, фотокаталитические, абсорбция влаги, устойчивость к загрязнениям, поверхностная шероховатость/самоочистка
Оксид алюминия (Al_2O_3)	Водоотталкивание, самоочистка
Оксид циркония (ZrO_2)	Устойчивость к загрязнениям
Диоксид церия (CeO_2)	Поверхностная шероховатость/самоочистка
Оксид меди (CuO)	Антибактериальные
Оксид магния (MgO)	Огнестойкость
Оксид железа (FeO)	Антистатические
Оксид олова, допированный сурьмой (ATO)	Антистатические, электропроводящие
Силикагель (SiO_2)	Водоотталкивание, УФ-защита, устойчивость к загрязнениям, поверхностная шероховатость/самоочистка
<i>Наночастицы металлов</i>	
Серебро (Ag)	Антимикробные, противогрибковые, дезинфицирующие, электропроводящие, УФ-защита, антистатические, поверхностная шероховатость/самоочистка, цвет
Золото (Au)	Антибактериальные, противогрибковые, электропроводящие, поверхностная шероховатость/самоочистка, цвет
Медь (Cu)	Антибактериальные, УФ-защита, электропроводящие, цвет
Железо (Fe)	Электропроводящие
Галлий	Антибактериальные
<i>Углеродные нанотрубки (УНТ)</i>	
Одностенные	Антибактериальные, электро- и теплопроводные, антистатические, поверхностная шероховатость/самоочистка, огнезамедлительные
Многостенные	Антибактериальные, электро- и теплопроводные, антистатические, поверхностная шероховатость/самоочистка, прочностные, огнезамедлительные
Глины	Антибактериальные, огнезащитные, УФ-абсорбирующие

Использование передовых технологий позволяет производить ткани и одежду с комплексом новых потребительских свойств, что особенно важно в случае военного обмундирования и камуфляжной одежды:

- 1) легкость. Достигается посредством использования пленкообразующих полимеров и нанопленок нового поколения;
- 2) климат-контроль внутреннего пространства изделия, то есть 3D-конструкция ткани, создающая эффект «дышащей» и водоотталкивающей одежды, так называемый эффект лотоса;
- 3) многофункциональность. Защита от переохлаждения, перегрева, а также создание специальных полимерных покрытий с «памятью формы»;
- 4) защита от бактериологической атаки: новое поколение наноразмерных бактерицидных агентов;
- 5) антибаллистика, 3D-объемный текстиль из специальных синтетических волокон и генномодифицированного паучьего шелка, обладающего свойствами сверхпрочных материалов, применяемых для производства защитной экипировки (бронежилет, каска, маска, экзоскелет);
- 6) радиационная и химическая защита; защита от УФ- и СВЧ-излучения;
- 7) огнезащитные и пламезамедляющие свойства. Использование огнестойких волокон;
- 8) фото- и электрохромные красители, обратимо изменяющие окраску под действием освещения или слабого электрического тока, позволяют добиваться очень высокой степени маскировки;
- 9) коммуникативность. Внедрение в текстиль нано- и микроэлектроники: квантовые точки, гибкий дисплей, антенны, GPS, ГЛОНАСС и другие микро- и наногаджеты;
- 10) сенсорность одежды. Полимерные материалы, чувствительные к химии, радиации, бактериям и т. п., способны передавать сигнал для реагирования и защиты, а также способны считывать основные параметры организма человека: пульс, давление, температуру тела и др.;
- 11) лечебные свойства. Одежда как первая медицинская помощь. Создание из текстиля своеобразной трансдермальной капельницы. Текстиль как «емкость» для лекарства. Полимеры, мгновенно образующие гипсовую повязку на месте повреждения как импульс на механическую деформацию тела человека;
- 12) автономная энергетика. Внедрение в одежду солнечных панелей, а также пьезоэлектричество, которое образуется в процессе ходьбы и других функций движения.

6.1. Текстильная нанотехнология

Первые сведения об использовании крашеных льняных волокон для одежды относятся к античным временам. В течение многих столетий люди применяли волокна растительного и животного происхождения, изготавливая из них пряжу и одежду ручным способом. Технологическая революция в XVIII столетии, связанная с изобретением машин, изменила концептуально текстильную мануфактуру, превратив ее в индустриальную отрасль. Вторую технологическую революцию в этой отрасли связывают с созданием в XX в. синтетических волокон, таких как полиамиды (наylon), полиэстеры (например, полиэтилентерефталат, PET), полиакрилаты и полиолефины, которые получили

бурное развитие благодаря низкой стоимости, химической стабильности, высоким механическим характеристикам и т. п. (табл. 6.2).

Таблица 6.2. Основные виды синтетических волокон, используемые в текстиле

Название	Химическое строение
<i>Полиамиды</i>	
Поликапроамид (полиамид 6, капрон, нейлон 6)	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_5-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$
Полигексаметиленадипинамид (полиамид 6,6, нейлон 6,6)	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$
Полигексаметиленсебацинамид (полиамид 6,10)	$\left[\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-(\text{CH}_2)_8-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$
Поли- <i>p</i> -фенилентерeftаламид (кевлар)	$\left[\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$
Полиамидоимиды	$\left[\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-\text{CO}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CO})_2\text{N} \right]_n$
<i>Полиэфирь (полиэстерь)</i>	
Полиэтилентерeftалат (лавсан, терилен, дакрон и др.)	$\left[\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right]_n$
Поли-1,4-бис-(гидроксиметил)циклогексантиерeftалат (кодель)	$\left[(\text{O})\text{C}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2\text{O} \right]_n$
Полибутилентерeftалат	$\left[(\text{CH}_2)_4-\text{OC}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{C}_6\text{H}_4-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O} \right]_n$
Полиэтиленоксibenзоат	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2 \right]_n$
Полиэтиленнафталат	$\left[(\text{O})\text{C}-\text{C}_{10}\text{H}_7-\text{C}(\text{O})\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{O} \right]_n$
Поликарбонат	$\left[\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}(\text{CH}_3)_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}} \right]_n$

Название	Химическое строение
Полиакрилаты	
Поли(перфторакрилат)	$\left(\text{H}_2\text{C}-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2\text{CF}_2 \right)_n$
Полибутилакрилат	$\left(\text{H}_2\text{C}-\text{CH} \begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3 \right)_n$
Синтетические карбоцепные волокна	
Полиакрилонитрил	$\left(\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{CN} \end{array} \right)_n$
Поливинилхлорид	$\left(\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{Cl} \end{array} \right)_n$
Поливиниловый спирт	$\left(\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array} \right)_n$
Полипропилен	$\left(\text{CH}_2-\text{CH} \begin{array}{c} \\ \text{CH}_3 \end{array} \right)_n$
Полиэтилен	$\left(\text{CH}_2-\text{CH}_2 \right)_n$

Сегодня текстильная индустрия переживает новую революцию с разработкой передовых технологий, с помощью которых появляется возможность придать текстилю специальные функции и свойства. Это, прежде всего, касается технологий окрашивания тканей, цифровой печати на текстилях, умных текстилей и получения высокотехнологичных функциональных текстилей.

На сегодняшний день в текстильном производстве нанотехнологии внедряются по следующим базовым направлениям:

- производство нановолокон;
- заключительная отделка с использованием нанотехнологий.

Волокно — базовый компонент структуры текстиля, определяющий его физические, механические и функциональные свойства. Природные волокна как растительного (лен, хлопок, джут и др.), так и животного (шерсть, натуральный шелк) происхождения являются микро- и мезопористыми материалами (размеры пор $\leq 1\text{--}50$ нм). Отсюда их превосходные потребительские (санитарно-гигиенические) свойства: они влаго- и воздухопроницаемы, быстро набухают и сохнут. У хлопка и шерсти средний размер пор в сухом состоянии $3\text{--}10$ Å. В набухшем состоянии (во влажном) — $30\text{--}50$ Å. Площадь внутренней поверх-

ности хлопка за счет пор составляет $100 \text{ м}^2/\text{г}$ в сухом состоянии, а в набухшем — $1000 \text{ м}^2/\text{г}$. Предпочтительными для одежды всегда являлись натуральные волокна благодаря их комфортности, биodeградируемости и устойчивости. Среди натуральных волокон наиболее распространенным является хлопок, обладающий рядом таких ценных качеств, как мягкость, высокая абсорбирующая и «дышащая» способность. Однако одежда из хлопка требует более высоких энергетических затрат для ее чистки, сушки и глажения по сравнению с синтетическими изделиями. Кроме того, хлопковые изделия проявляют низкую прочность и износостойкость, слабую устойчивость к загрязнениям. Синтетические волокна, например полиэстеровые, напротив, обладают повышенными механическими свойствами. В то же время их нежелательными характеристиками являются накопление ими статического заряда, низкая воздухопроницаемость. Поэтому прилагаются значительные усилия в разработке новых волокон, обладающих необходимыми свойствами природных и синтетических волокон.

Интерес к полимерным нанокомпозитам обусловлен тем, что они имеют более легкий вес по сравнению с традиционными композитами из-за низкого содержания нанонаполнителя и, как правило, прозрачны благодаря уменьшению светорассеяния, связанного с наномасштабными размерами дисперсной фазы. При этом они сохраняют способность полимерной матрицы к переработке различными способами, включая формирование волокон на основе нанонаполнителей, внедренных в полимерную матрицу. Для получения волокон из полимерных нанокомпозитов применимы все три основных метода прядения — из расплава, раствора и электропрядение (рис. 6.2). Диаметр ультратонких волокон, получаемых раздувом из расплава, составляет обычно 2–5 мкм, в то время как полимерные нановолокна имеют диаметр от 50 до 500 нм. Нановолокна отличаются ультравысокой поверхностью на единицу массы, например нановолокна в диаметре 100 нм имеют удельную площадь поверхности около $1000 \text{ м}^2/\text{г}$.

Электропрядением получают как природные (хитозан, гиалуроновая кислота, шелк, целлюлоза, коллаген и др.), так и синтетические (РА, РАА, поливиниловый спирт (ПВС), поли(этиленгликоль) (ПЭГ), поли(этиленоксид) (ПЭО), поли(этилен-со-винилацетат), полимолочная кислота (PLA) и др.) нановолокна. В соответствующих растворителях (таких как вода, этанол, N,N-диметилформамид, изопропанол и др.) получают электропрядильные растворы полимеров. Важными параметрами контроля получения нановолокон являются вязкость раствора, скорость течения, электрическое напряжение и расстояние между иглой и коллектором. Нановолокна получают двух видов: случайно-ориентированные (наносеть) и ориентированные. Последние осаждают во вращающихся коллекторах — барабанах или вращающихся дисках. Стадию формирования прядильного раствора можно сочетать с получением электропрядильного нанокомпозитного волокна с использованием наноматериалов и НЧ, тем самым придавая конечному продукту необходимые функциональные свойства. Такая функционализация достигается предварительным диспергированием нанобъектов в полимерном растворе (расплаве) или коаксиальном электропрядении,

зключающемся в сочетании двух стоковых растворов с формированием наноструктуры типа ядро/оболочка.

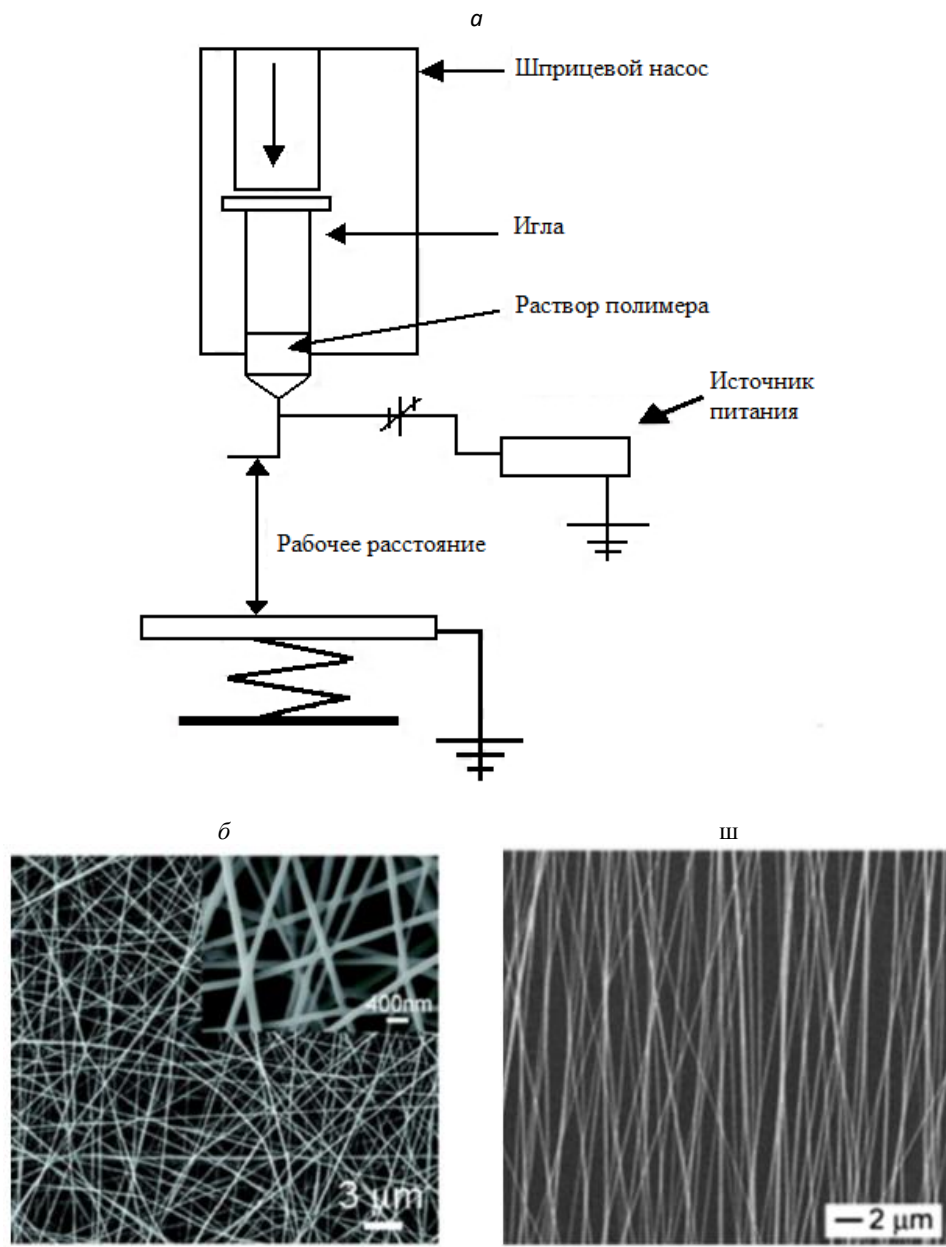


Рис. 6.2. Схематический вид устройства для электропрядения (а) и СЭМ-микрофотографии нановолокон, получаемых электропрядением, б) наносеть, в) ориентированные нановолокна

Нанотехнологии в отделке текстиля. Наиболее известными технологиями функционализации текстиля являются осаждение из газовой фазы, процессы обработки высокоэнергетическим излучением, покрытия наноматериалами, включая послойную технику (layer-by-layer), полимеризацию в плазме, золь-гель процессы и т. д. (рис. 6.3).

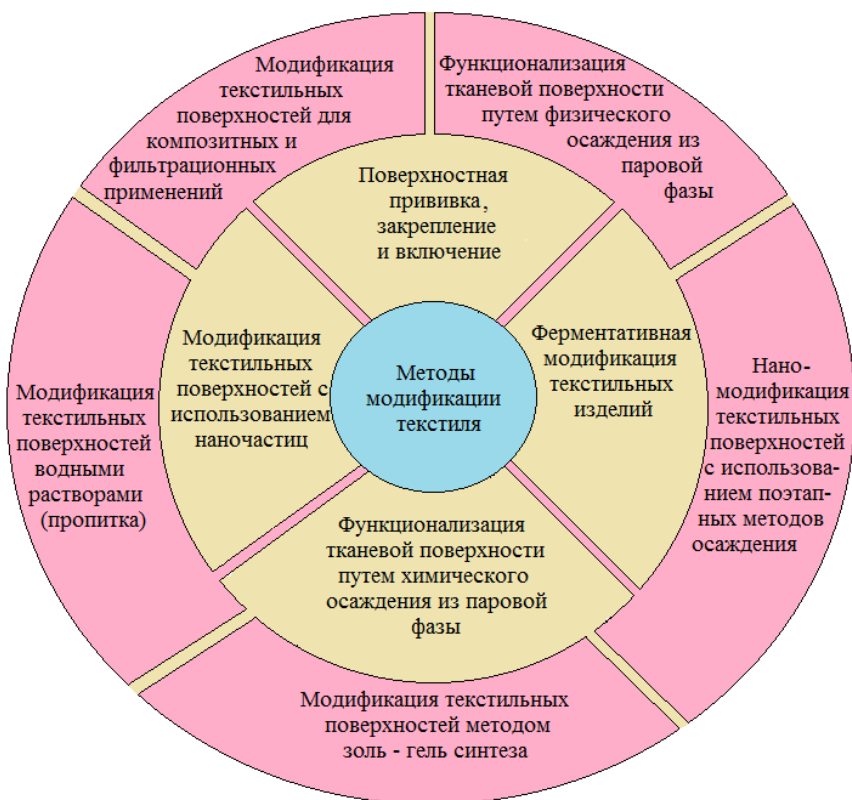


Рис. 6.3. Модификация поверхности текстиля

Внедрение наноматериалов в текстиль представляет собой двухстадийный процесс. На первой стадии синтезируют наноматериалы и в соответствии с технологической рецептурой получают стабильные дисперсии на их основе. На следующей стадии готовые дисперсии используют для обработки текстиля методами пропитки, распыления или нанесения покрытий.

Золь-гель покрытие — один из наиболее широко используемых методов, при котором прекурсор золя осаждается на поверхности текстиля или в случае формирования тонкой пленки осуществляется способом окунания или центрифугирования.

Золь-гель процесс химически принадлежит к органическим реакциям поликонденсации с формированием низкомолекулярного соединения в качестве побочного продукта. Золь-гель реакцию можно рассматривать как двухступенчатый процесс формирования сетки. На первой ступени в результате реакции

гидролиза и конденсации образуются олигомеры и полимеры, а также циклы с последовательным формированием коллоидного раствора, который называют *золем*. На второй стадии происходят реакции сшивки и формируется *гель* (рис. 6.4).

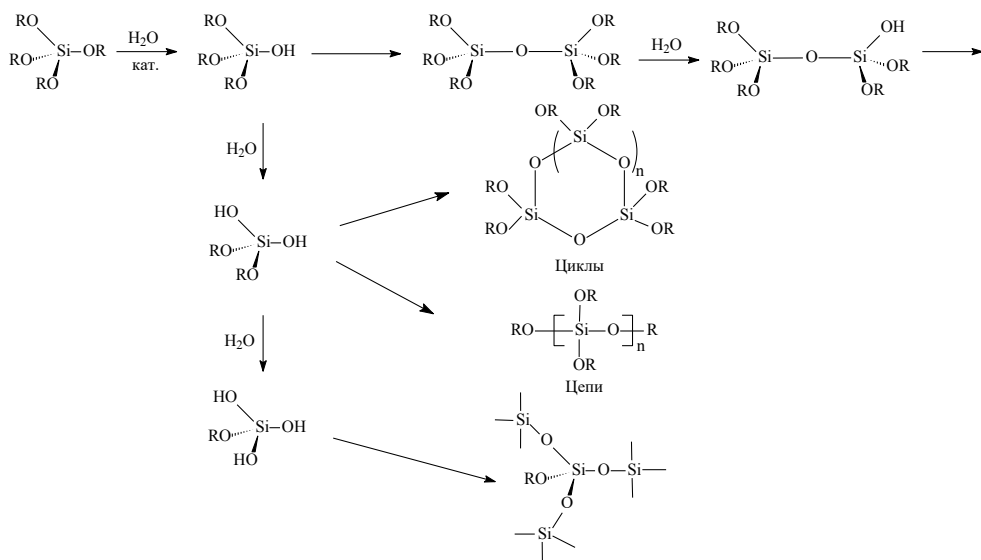


Рис. 6.4. Ступенчатые реакции золь-гель процесса на основе тетраалкоксисиланов

Наибольший интерес для этого метода представляют алкоксиды металлов, в особенности кремния, которые могут формировать в результате этой реакции оксидную сетку в органической матрице. На кинетику реакций оказывают влияние соотношение вода/силан, катализатор, температура, природа растворителя и т. д. Низкая реакционная способность кремния активируется с использованием кислотных или основных катализаторов. Влияние pH на кинетику процесса выражается обычно точкой гелеобразования. Реакция характеризуется минимальной скоростью в изоэлектрической точке (между pH 2.5 и pH 4.5 в зависимости от различных параметров), и скорость увеличивается быстро при изменении pH. Существенна роль и структуры кремнийсодержащего прекурсора. В случае громоздких заместителей скорость реакции замедляется из-за стерических препятствий.

Золь-гель состав может включать гидрофобное соединение, например, алкоксисилан, модифицированный алкильными группами, и гидрофильное соединение, включая аминифункционализированные алкоксисиланы. Такая комбинация позволяет формировать гидрофобные группы на поверхности волокно-воздух, в то время как более глубокие слои являются гидрофильными. Текстиль с золь-гель покрытием проявляет водоотталкивающие свойства, но содержит влагу во внутренних слоях покрытия, что способствует появлению антистатических свойств таких материалов. Внедрение наноструктур (например, НЧ Ag, оксидов цинка или титана) в сшиваемый полисилоксановый слой на стадии заключительной отделки текстиля или после нее способствует стабилизации НЧ

благодаря формированию на поверхности ткани полимерного слоя, который стабилен к воздействию света, нагрева, химической и микробной атаке. Помимо этого, такой подход позволяет осуществлять строгий контроль высвобождения наноструктур из покрытий при их долговременном функционировании в текстильном изделии в быту (процессы стирки, глажения, химчистки). Помимо устойчивости к активному кислороду (через атомы которого в основном реализуется механизм воздействия антибактериальных агентов на молекулярную структуру бактерий), полисилоксановые покрытия проявляют такие уникальные свойства, как крове- и биосовместимость, прозрачность, гибкость, воздухопроницаемость, водоотталкивающие свойства и ряд других полезных свойств.

Использование передовых технологий позволяет производить ткани и одежду с комплексом новых потребительских свойств. Некоторые инновационные текстильные разработки уже доступны на рынке (табл. 6.3).

Таблица 6.3. Коммерциализованные продукты в текстильной нанотехнологии

Продукт	Сфера применения	Производитель	Маркетинговые характеристики
Наноткань	Текстиль	Asian Haat	Антискладки, приятная к телу, ровная текстура
Водоотталкивающая ткань	Ткань, текстиль	Devik Tradernano fabrics& nanogarments	Быстрая сушка, устойчивость к загрязнениям, контроль запаха, комфортность, бактерицидность, несминаемость
Nanofinish ткань	Текстиль	Devaraj Cotton Mills	УФ-блокирующие, противомикробные, невоспламеняющиеся, водоотталкивающие и самоочищающиеся свойства (НЧ ZnO, встроенные в полимерную матрицу)
Ткань с НЧ серебра	Текстиль	Nano Horizons	Уменьшает запахи
Nanosphere®	Ткань	Schoeller Technologies	Водо-, масло- и грязеотталкивающие, высокая абразивная стойкость
FlexPower™	Ткань	Global Photonic	Гибкая ткань, сплетенная из нитей, преобразующих солнечную энергию в электричество
Power Fiber™	Ткань	Konara	Гибкая ткань, сплетенная из нитей, преобразующих солнечную энергию в электричество
Aspen's Pyrogel AR5401, ткань с нанопорами	Ткань, утеплительный материал	Aspen Aerogel	Изолирует жар или холод
Усовершенствованная ткань	Ткань, текстиль	Nanotex Inc.	Устойчивость к воде, загрязнениям, деформации, контроль запаха, улучшенная система влагопоглощения
Nano Care®, NanoPel®	Ткань, текстиль	Nanotex Inc.	Водо- и маслоотталкивающие свойства

Продукт	Сфера применения	Производитель	Маркетинговые характеристики
Cotton Touch™, Coolest Comfort™	Синтетическая ткань	Nanotex Inc.	Воздухопроницаемость, комфортность натурального хлопка
Elek Tex со встроенным iPod	Ткань (топы, рубашки)		Умный текстиль, используется марками Zegna Sport, Marks & Spencer и др.
Lycra Body Care	Ткань	Lycra, International Flavors & Fragrances	Умный текстиль, содержит микрокапсулы с ароматическими соединениями, витамином E, экстрактом алоэ и т. п.

6.2. Износостойкий текстиль

Одной из причин, ограничивающих использование натуральных волокон в большинстве приложений, в том числе и в виде пряжи, является их низкие механические свойства по сравнению с такими волокнами, как нейлон, кевлар, углеродные и стекловолокна.

Целлюлозные наноматериалы. Благодаря структуре с разветвленной системой химических связей и прочностным механическим характеристикам целлюлоза широко используется для улучшения механических свойств текстильных материалов. Древесно-текстильные волокна получают методом сверху вниз из древесного ствола в форме пленки, которая подвергается делигнификации химическим способом и разрезается в продольном направлении и скручивается в волокно (рис. 6.5).

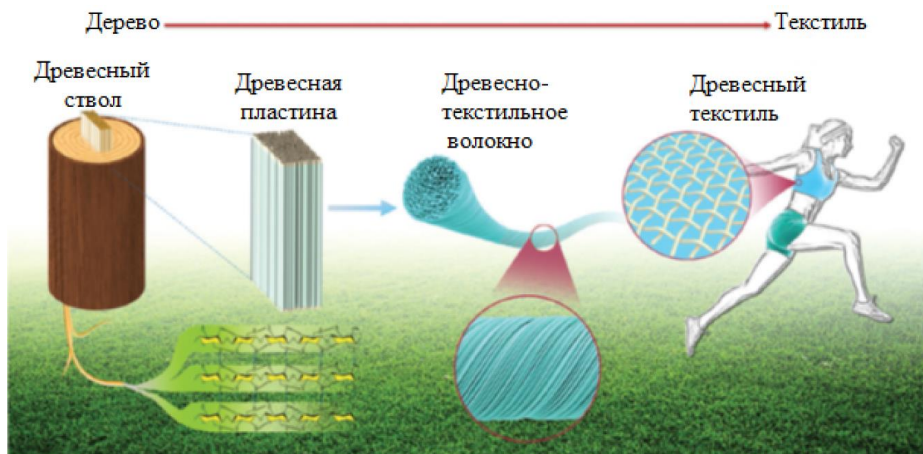


Рис. 6.5. Получение древесно-текстильного волокна методом сверху вниз из ориентированных целлюлозных нановолокон

В ходе плетения микроканалы коллапсируют, приводя к формированию плотной структуры, но при этом ориентированная структура нановолокон сохраняется (рис. 6.6).

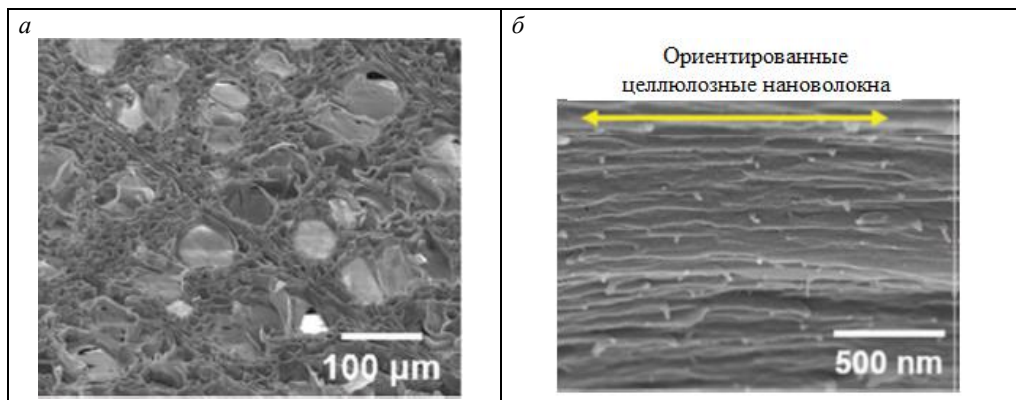


Рис. 6.6. (а) СЭМ-микрофотография поперечного среза древесной пластины с пористой структурой, образующейся в ходе удаления лигнина, (б) высокого разрешения СЭМ-микрофотография коллапсированного микроканала древесной пленки с ориентированными целлюлозными нановолокнами.

Древесно-текстильное волокно демонстрирует более высокий предел прочности на разрыв (106.5 МПа) и удлинение (13.2%), что в 2 и 12 раз выше соответственно, чем у натуральной древесины. Увеличивается значительно и ударная вязкость (7.70 МДж/м³), что в 20 раз превышает данную характеристику натуральной древесины (0.36 МДж/м³) (рис. 6.7).

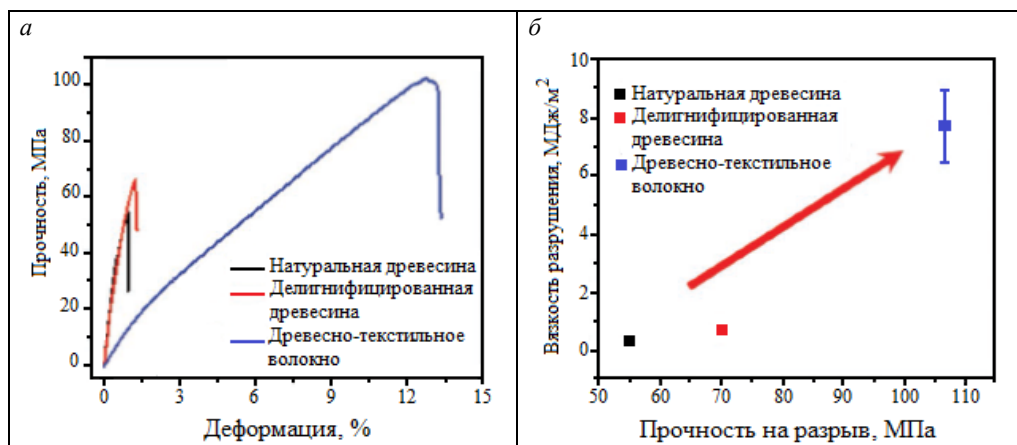


Рис. 6.7. Зависимости прочность/напряжение (а) и ударная вязкость/предел прочности (б) для натуральной и делигнифицированной древесины и древесно-текстильного волокна

Древесно-текстильные волокна с ориентированной и плотной структурой могут потенциально находить применение в носимых устройствах и умных текстилях, таких как электропроводящие, магнитные, охлаждающие, биоактивные гибридные волокна. Функциональные материалы могут быть получены методом пропитки делигнифицированной древесины с последующей обработкой до волокон. Равномерной инфильтрации модифицирующих агентов способ-

ствуют открытые каналы и пористая структура обработанной древесины (рис. 6.8). В принципе, окрашивание возможно и для готовых волокон. Аналогичный подход можно использовать для получения, например, прочных проводящих текстильных волокон на основе УНТ.

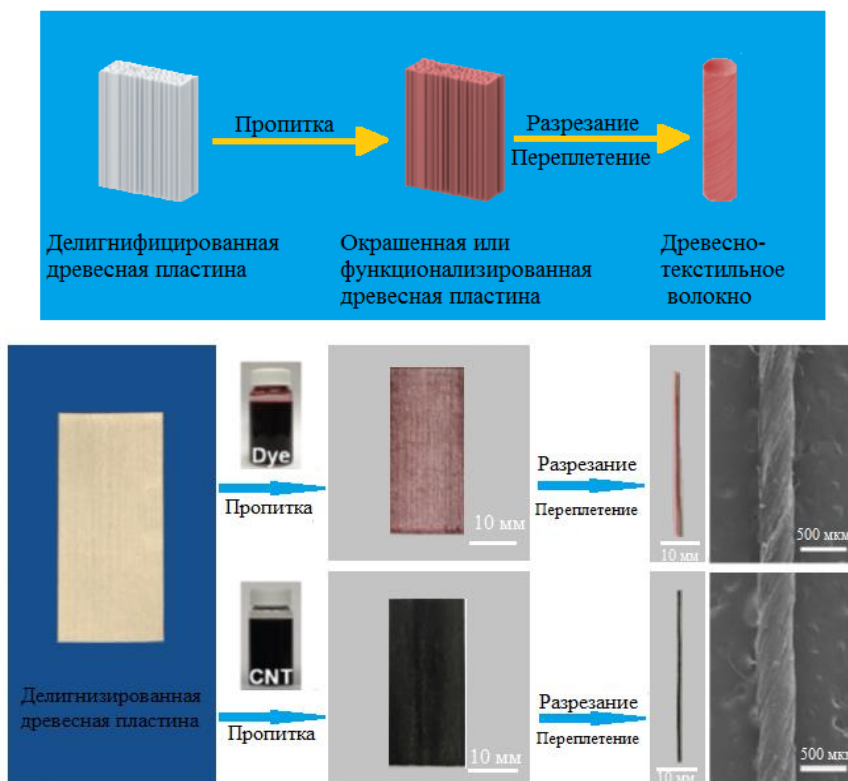


Рис. 6.8. Получение окрашенных и функционализированных древесно-текстильных волокон

Композитные материалы, полученные вымачиванием льняного и пенькового волокна в суспензии целлюлозного наноматериала, обнаруживали значительное улучшение механических свойств, благодаря тому что нановолокна целлюлозы обеспечивают хорошую адгезию между волокнами, склеивая их между собой в структуре пряжи (табл. 6.4).

Таблица 6.4. Механические свойства натуральных волокон, усиленных целлюлозными наноматериалами

Пряжа/Лента	Исходный модуль (ГПа)	Фактор усиления модуля	Прочность (МПа)	Фактор усиления прочности
Лен пряжа				
Лен/Вода	6.8 ± 1.2	1	33.9 ± 0.7	1
Лен/Нанокристалл целлюлозы	25.8 ± 2.6	3.8	49.6 ± 3.9	1.5
Лен/Нановолокно целлюлозы	48.3 ± 5.8	2.2	171.2 ± 18.8	1.6

Продолжение табл. 6.4

Пряжа/Лента	Исходный модуль (ГПа)	Фактор усиления модуля	Прочность (МПа)	Фактор усиления прочности
Лен лента				
Лен/Вода	0.3±0.13	1	0.3±0.12	1
Лен/Нановолокно целлюлозы	11.2±1.0	18.3	4.1±0.4	15.5
Пеньковая пряжа				
Пенька/Вода	9.9±3.1	1	39.1±7.8	1
Пенька/Нанокристалл целлюлозы	24.7±2.5	1.2	95.6±20	1
Пенька/Нановолокно целлюлозы	17.7±5.5	1.1	65.5±8.5	1.2
Пенька лента				
Пенька/Вода	5.9±5.0	1	0.72±0.04	1
Пенька/Нановолокно целлюлозы	34.3±11.6	39.3	46.6±7.0	38.1

Углеродные наноматериалы. Эти наноматериалы обладают уникальными структурными, механическими, сорбционными, оптическими, электрическими и другими свойствами. Среди механических свойств следует отметить прочность на растяжение при модуле Юнга 1 ТПа, хотя эта величина снижается при объединении УНТ в жгуты и увеличении диаметра нанотрубок. Прочность скручиваемых многостенных углеродных нанотрубок (МУНТ) существенно возрастает с уменьшением диаметра нити, как следует из уравнения (6.1).

$$\frac{\sigma_y}{\sigma_f} \approx \cos^2 \alpha (1 - k \cos \alpha), \quad (6.1)$$

где α — угол винтовой линии оси пряжи волокна, $k = (dQ/\mu)^{1/2}/3L$, μ — коэффициент трения между волокнами, d — диаметр волокна, L — длина волокна и Q — длина миграции волокна.

На рисунке 6.9 представлен способ непрерывного прядения для получения волокон УНТ с пределом прочности при растяжении всего 362 МПа. Скручивание таких волокон УНТ приводит к увеличению передачи напряжения между волокнами. Скручивание — ключевой процесс производства непрерывной пряжи из коротких прерывных волокон УНТ, хлопка или шерсти, который оказывает существенное воздействие на структуру, механическую прочность, жесткость, тепловую и электрическую проводимость получаемого наноматериала. Энергия связывания пучков УНТ может быть аппроксимирована путем суммирования энергии Φ_i пары атом-атом углерода с использованием потенциала Леннард-Джонса:

$$\Phi_i = \frac{A}{\sigma^6} \left[\frac{1}{2} y_0^6 \frac{1}{(\frac{r_i}{\sigma})^{12}} - \frac{1}{(\frac{r_i}{\sigma})^6} \right], \quad (6.2)$$

где r_i — расстояние между i -парой атомов, σ — длина связи С–С, и A и y_0 — константы.

Установлено, что прочность на растяжение пряжи УНТ не следует обычной теории для механических свойств закрученной пряжи:

$$\sigma_{spun} = \sigma_{fibril} \cos^2 \theta \left(1 - \frac{1}{3L \sin \theta} \sqrt{\frac{dl}{\mu}} \right), \quad (6.3)$$

где σ_{fibril} — прочность на растяжение отдельных УНТ, L — длина УНТ, d — диаметр УНТ, θ — угол скручивания нити, l — длина миграции, μ — коэффициент трения.

a

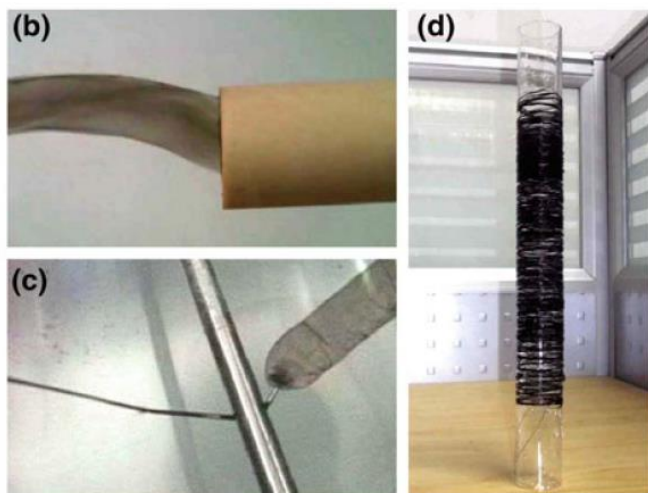
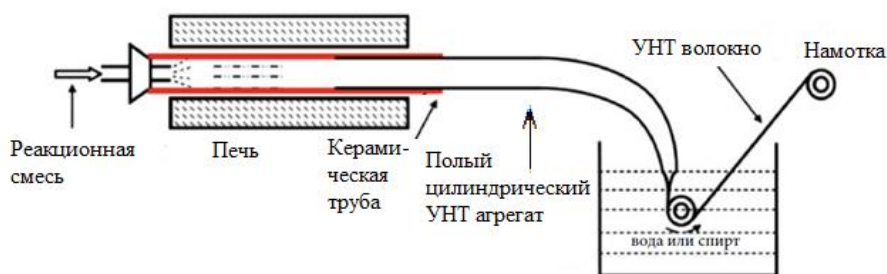


Рис. 6.9. Экспериментальная установка непрерывного прядения УНТ:

- а) реакционный раствор распыляется в трубчатом реакторе и подвергается пиролизу для формирования углеродных нанотрубок, б) самосборка УНТ в полый цилиндр, который выдувается из реактора, с) цилиндрический агрегат сконденсирован в воде или спирте, и возникающее волокно вытягивается наружу, д) волокно наматывается и собирается на стеклянной трубке.

Прочность УНТ пряжи может постепенно увеличиваться системой стержневого эффекта-шпиля (CERS), как $T_w < T_1 < T_2 < \dots < T_0$, согласно следующему отношению:

$$T_0 = T_w e^{\mu \sum_{i=1}^n \theta_i}, \quad (6.4)$$

где T_0 — напряжение пряжи УНТ, намотанной на катушке, n — количество стержней, θ_i — угол соприкосновения между пряжей и i -м стержнем.

Улучшение прочности пряжи на растяжение отмечается для УНТ, полученных методом CVD, за счет более эффективного выравнивания волокон пряжи УНТ.

Металлические волокна из серебра, меди, золота и железа могут быть включены в текстиль, обеспечивая электропроводность, износостойкость и другие механические свойства. Электропроводящие ткани, содержащие в составе нанопроволоки серебра и меди, проявляют низкое сопротивление и эластичность, например 0.0047–0.0091 Ом в диапазоне деформаций до 190%.

6.3. Водонепроницаемый текстиль

Водоотталкивающие свойства текстильных тканей основаны на эффекте лотоса, т. е. на способности листьев лотоса не смачиваться дождевой водой и отталкивать грязь за счет своей микро/наноструктурированной поверхности. Смачивание играет определяющую роль при нанесении красок и покрытий и пропитке текстильных материалов.

Поверхностные явления протекают наиболее выражено в гетерогенных системах с сильно развитой поверхностью раздела фаз, т. е. в дисперсных системах. Смачиваемость поверхности субстрата определяется его химическим составом, микро- и нанощероховатостью и адгезией материала покрытия с твердой поверхностью.

Количественной характеристикой процесса смачивания является краевой угол смачивания Θ , образуемый твердой поверхностью и касательной, проведенной в точку соприкосновения трех фаз (рис. 6.10). Его величина определяет межмолекулярное взаимодействие частиц поверхности твердых тел с жидкостями. Для измерения контактного угла используют чаще всего воду, величина поверхностного натяжения которой составляет 72.8 Дж/м² (табл. 6.5).

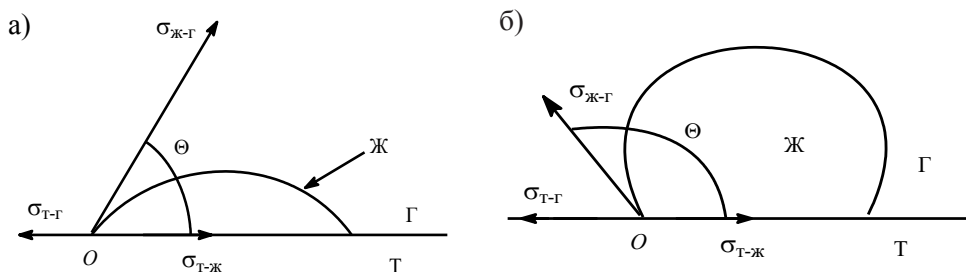


Рис. 6.10. Вид капли жидкости на поверхности твердого тела:

а) смачивание, б) несмачивание. $\sigma_{ж-г}$ — сила, направленная по касательной к поверхности раздела фаз «жидкость — газ»; $\sigma_{т-ж}$ — сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело — жидкость», стремящаяся сократить площадь контакта этих фаз и препятствующая растеканию капли; $\sigma_{т-г}$ — сила, направленная параллельно поверхности раздела фаз «твердое тело — газ», стремящаяся растянуть каплю по поверхности твердого тела и увеличить площадь контакта «твердое тело — жидкость».

Таблица 6.5. Поверхностное натяжение чистых жидкостей на границе с воздухом ($T = 293 \text{ K}$)

Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$	Вещество	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Дж/м}^2$
Гексан	18,5	Бензол	42,9
Этиловый спирт	21,6	Этиленгликоль	46,7
Октан	21,8	Глицерин	66,0
Хлороформ	27,1	Вода	72,8
Анилин	28,9	Ртуть	485

Взаимосвязь краевого угла смачивания и поверхностных энергий границ раздела фаз жидкость — газ, жидкость — твердое тело, твердое тело — газ определяется законом Юнга, согласно которому величины поверхностного натяжения рассматриваются как *векторы сил*, стремящихся сократить избыточную поверхностную энергию системы (см. рис. 6.10), сумма проекций этих векторов на ось в плоскости поверхности твердой фазы дает уравнение Юнга:

$$\sigma_{\text{ТГ}} = \sigma_{\text{ТЖ}} + \sigma_{\text{ЖГ}} \cdot \cos\Theta, \quad (6.5)$$

где Θ — равновесный краевой угол смачивания, $\sigma_{\text{ТГ}}$, $\sigma_{\text{ТЖ}}$, и $\sigma_{\text{ЖГ}}$ — силы, действующие на единицу длины линии трехфазного контакта на границе раздела фаз твердое тело — газ, жидкость — твердое тело, жидкость — газ, соответственно.

Из закона Юнга следует что, изменяя поверхностное натяжение, можно управлять смачиванием.

– Если $\sigma_{\text{ТГ}} > \sigma_{\text{ТЖ}}$, то $\cos\Theta > 0$ и $\Theta < 90^\circ$ — поверхность смачивается данной жидкостью.

– Если $\sigma_{\text{ТГ}} < \sigma_{\text{ТЖ}}$, то $\cos\Theta < 0$ и $\Theta > 90^\circ$ — поверхность данной жидкостью не смачивается.

Величина угла смачивания зависит от природы контактирующих фаз и температуры. При увеличении температуры угол смачивания уменьшается, что определяется главным образом температурной зависимостью поверхностного натяжения на границе раздела фаз «жидкость — газ». Величина краевого угла зависит от работы адгезии и когезии. С работой адгезии контактный угол связан уравнением Дюпре — Юнга:

$$W_a = \sigma_{\text{ЖГ}}(1 + \cos\Theta), \quad (6.6)$$

где $\sigma_{\text{ЖГ}}$ — поверхностное натяжение на границе раздела двух фаз (жидкость — газ), $\cos\Theta$ — краевой угол смачивания, W_a — обратимая работа адгезии.

Работа когезии равна энергии, которая затрачивается на обратимый изотермический разрыв тела по сечению, равному единице площади:

$$W_k = 2\sigma_{\text{ЖГ}}, \quad W_k = 2\sigma_{\text{ТГ}}. \quad (6.7)$$

Подставив уравнение (6.7) в (6.6), можно получить:

$$W_a = W_k/2(1 + \cos\Theta) = 2\sigma_{\text{ТГ}}. \quad (6.8)$$

Из уравнения (6.7) следует, что при полном смачивании (растекании) $\Theta = 0^\circ$, $\cos\Theta = 1$, $W_a = W_k$; при смачивании $0^\circ < \Theta < 90^\circ$, $0 < \cos\Theta < 1$, $W_k/2 < W_a < W_k$; при несмачивании $90^\circ < \Theta < 180^\circ$, $-1 < \cos\Theta < 0$, $W_a < W_k/2$.

Превышение работы адгезии над работой когезии характеризуется *коэффициентом растекания по Гаркинсу*:

$$f = W_a - W_k = \sigma_{\text{тг}} - \sigma_{\text{тж}} - \sigma_{\text{жг}}. \quad (6.9)$$

Если $f > 0$, то жидкость растекается по поверхности, при $f < 0$ растекание отсутствует. С ростом температуры работа когезии уменьшается, а работа адгезии, наоборот, увеличивается, вследствие чего величина коэффициента растекания с повышением температуры возрастает.

По закону Юнга, краевой угол Θ зависит только от термодинамических параметров поверхностного натяжения σ на границе раздела фаз. Поэтому для каждой системы равновесный угол при заданных условиях (температура, давление) имеет единственное значение. Однако измеряемые краевые углы в зависимости от условий их формирования могут принимать разные значения для одной и той же системы, т. е. появляется *гистерезис смачивания*. Разница краевых углов обусловлена тем, что угол в точке соприкосновения поверхности жидкости с сухой поверхностью твёрдого тела имеет значение величины больше (угол натекания), чем при соприкосновении с поверхностью того же тела, предварительно смоченной (угол оттекания), по сравнению с равновесным углом.

Значение краевого угла, предсказываемого законом Юнга, соответствует идеально гладкой твердой поверхности. Реальная поверхность обладает шероховатостью и энергетической неоднородностью, имеет сложный микрорельеф с выступами и впадинами. Неровности увеличивают реальную поверхность по сравнению с идеально гладкой. Отношение истинной площади поверхности к кажущейся площади поверхности называется *коэффициентом шероховатости* r ($r > 1$).

Различают два вида состояния гидрофобной шероховатой поверхности: гомогенное и гетерогенное смачивание, которые рассматриваются в рамках разных моделей смачивания (рис. 6.11).

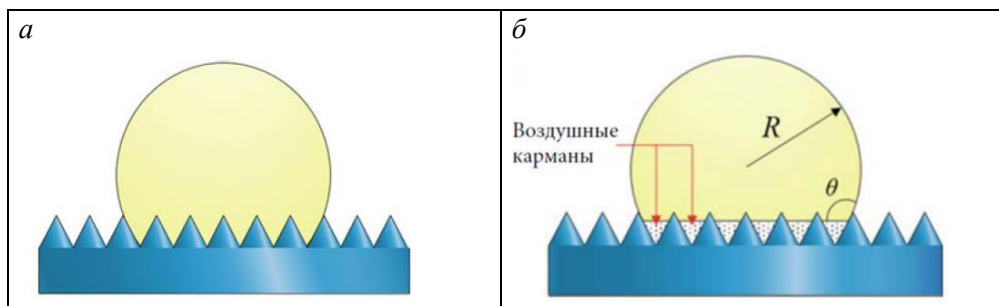


Рис. 6.11. а) Однородное смачивание на гидрофобной шероховатой поверхности; б) Гетерогенное смачивание на гидрофобной шероховатой поверхности

Модель Венцеля. В состоянии Венцеля жидкость заполняет шероховатости и реальная поверхность твердого тела увеличивается. Уравнение Венцеля связывает углы смачивания жидкостью идеальной (Θ_y) и шероховатой поверхности (Θ_w) следующим соотношением:

$$\cos\Theta_w = r \cos\Theta_y. \quad (6.10)$$

Поскольку $r > 1$, то $|\cos\Theta_w| > |\cos\Theta_y|$. При смачивании ($\Theta < 90^\circ$, $\cos\Theta > 0$) $\cos\Theta_w > \cos\Theta_y$, $\Theta_w < \Theta_y$, поэтому шероховатость увеличивает смачиваемость, и при несмачиваемости ($\Theta > 90^\circ$, $\cos\Theta < 0$) $\cos\Theta_w < \cos\Theta_y$, $\Theta_w > \Theta_y$, и поэтому шероховатость увеличивает несмачиваемость. Отсюда следует, что в состоянии Венцеля шероховатость снижает угол в случае гидрофильной поверхности и повышает для гидрофобной поверхности.

Модель Касси — Бакстера применяется для объяснения феномена супергидрофобности, происходящего на разнородных поверхностях смачивания (см. рис. 6.11), когда кажущиеся углы контакта становятся близкими к 180° . Такой характер обусловлен воздухом, оставшимся в ловушке ниже капли, образуя «воздушные карманы»:

$$\cos\Theta^* = f_1 \cos\Theta_1 + f_2 \cos\Theta_2, \quad (6.11)$$

где $\cos\Theta^*$ — контактный угол, Θ_1 и Θ_2 — углы контакта неоднородных поверхностей двух типов, f_1 и f_2 — площадь доли, занимаемой каждым из них $f_1 + f_2 = 1$.

Согласно этому, *влажная зона* для моделей Венцеля и Касси — Бакстера может быть выражена следующими соотношениями:

$$\alpha_w = 3^{\frac{2}{3}} \pi^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}} F(\Theta_w)^{-\frac{2}{3}} r \sin^2 \Theta_w \quad (6.12)$$

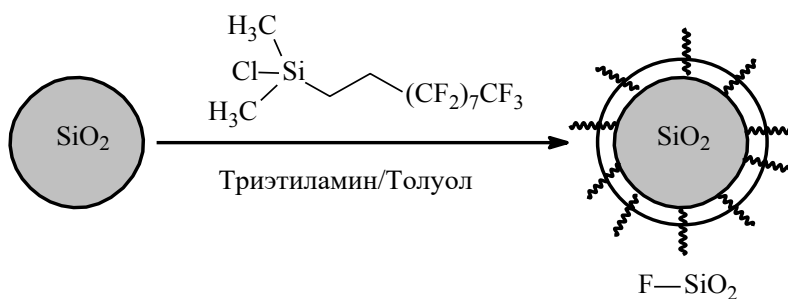
и

$$\alpha_{CB} = 3^{\frac{2}{3}} \pi^{\frac{1}{3}} V^{\frac{2}{3}} F(\Theta_{CB})^{-2/3} r_1 f \sin^2 \Theta_{CB}, \quad (6.13)$$

где α_w и α_{CB} являются влажной зоной для моделей Венцеля и Касси — Бакстера соответственно, V — объём капли, F — функция угла $F(\Theta) = (2 - 3\cos\Theta + \cos^3\Theta)$, r_f — коэффициент шероховатости влажной области, f — доля проекции площади влажной зоны.

Супергидрофобность определяется двумя критериями: высокое значение краевого контактного угла и низкий угол наклона, определяемый как угол наклона, при котором капля воды скатывается с поверхности. Явление супергидрофобности лежит в основе *механизма самоочищения*: вода, скатываясь с поверхности, уносит с собой частицы загрязнений. Существует два основных способа изменения природы поверхности материала — *адгезионная* или *адсорбционная лиофилизация* (лиофобизация). При адсорбционной лиофилизации (лиофобизации) на поверхность материала тем или иным способом наносят ПАВ, которое образует на поверхности этого материала мономолекулярный слой, что соответствует *максимальной*, или *предельной*, *адсорбции*. Примером адсорбционной гидрофобизации служит обработка тканей специальными составами для придания им водоотталкивающих свойств. Например, *суперамфифобные* (супергидрофобные и суперолеофобные) свойства были приданы хлопковой ткани при обработке ее поливинилиденхлорид-со-гексафторпропиленом, 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецилтриэтоксисиланом и НЧ силикагеля. Поверхность такой ткани удерживала каплю воды на поверхности более 60 мин, и

суперамфифобные свойства сохранялись после 600 циклов абразивной обработки. Самозалечивающиеся свойства (до 25000 циклов абразивной обработки) демонстрируют ткани с жестким гидрофобным покрытием из фторсилиановых прекурсоров. Аналогичные свойства характерны для хлопковых волокон, покрытые фтор-функционализированными частицами диоксида циркония. Суперлиофильные материалы получены на основе коммерческих тканей из полиэстера за счет формирования на их поверхности волокон кремния. Такие материалы способны селективно извлекать неочищенную нефть из смеси с водой. Фторкремний содержащие покрытия на полиэстеровом текстиле получены с использованием техники спин-покрытия. На первой стадии проводят функционализацию коммерческих НЧ SiO_2 трифторсиланом в присутствии триэтиламина (рис. 6.12). Затем полученные гидрофобные НЧ в растворе наносят на поверхность ткани методом спин-покрытия.



а



б

Рис. 6.12. (а) Схема получения фторсодержащих НЧ силикагеля, (б) микрофотография капель воды на поверхности супергидрофобной полиэстеровой ткани

Дисперсия УНТ/ПТФЭ (политетрафторэтилен) при спрей-нанесении на поверхность поливинилиденфторида/ПММА или целлюлозы обнаруживает супергидрофильные свойства в сочетании с высокой электропроводимостью (рис. 6.13). Такие материалы перспективны для использования в качестве защитных экранов от электромагнитного излучения, диссипации электростатического заряда и др.

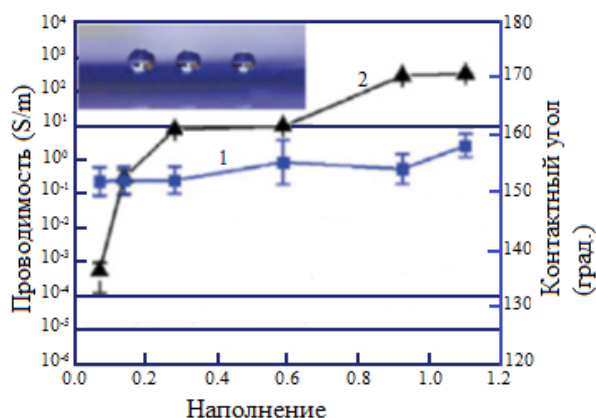


Рис. 6.13. Контактный угол (1) и электрическая проводимость (2) как функция весового соотношения CNF/(PVDF+PIMMA) для композитных покрытий (PVDF+PIMMA)/ПТФЭ/CNF. Весовое соотношение ПТФЭ/полимер — 5.76

Некоторые примеры супергидрофобных материалов и их характеристики суммированы в таблице 6.6.

Таблица 6.6. Супергидрофобные материалы в текстильных изделиях

Материалы	Методы получения	Величина контактного угла, град.	Свойства
Перфтордецилакрилат/нетканый нейлон	Полимеризация в плазме	168–174 (вода) 153–160 (додекан)	Супергидрофобные, суперлиофобные
Фторсилоксан/нетканый нейлон	Конденсация, микроволновое излучение	168–174 (вода) 153–160 (додекан)	Супергидрофобные, суперлиофобный
Ag НЧ/полиэстер	Фторирование		Супергидрофобные
ТЭОС/гексадецилтриметоксисилан/хлопок	Гидролиз, конденсация	155	Супергидрофобные
ТЭОС/гексадецилтриметоксисилан/полиэстер	Гидролиз, конденсация	143	Гидрофобные
Винилтриметоксисилан/SiO ₂ /полиэстер	Золь-гель процесс, эмульсионная полимеризация	151.5; 12 (угол наклона)	Супергидрофобные
Винилтриметоксисилан/полиэстер	Эмульсионная полимеризация	132.3; 29 (угол наклона)	–
ClSi(CH ₃) ₂ CH ₂ CH ₂ (CF ₂) ₇ CF ₃ /SiO ₂ /полиэстер	Функционализация, спин-покрытие	> 150; < 5 (угол наклона)	Супергидрофобные
ZnO наностержни/октадецилтриметоксисилан/PET полиэстер	Метод химического осаждения		Супергидрофобный
ZnO (пленка или НЧ)/полиэстер (хлопок)	Осаждение пульсирующим лазером, в вакууме	157	Супергидрофобные
Полипропиленовый текстиль	Метод набухания в растворе (циклогексан/гептан)		Супергидрофобные, крове-, молоко-, кофе- и др. отталкивающие свойства

Продолжение табл. 6.6

Материалы	Методы получения	Величина контактного угла, град.	Свойства
SiO ₂ /аммоний-кватернизированный перфтороктилсилан/хлопок		145	Гидрофобные, водоотталкивающие
SiO ₂ /аммоний-кватернизированный перфтороктилсилан/хлопок		131, капли ди-иодо-метана	Олеофобные, маслоотталкивающие
SiO ₂ /поли(диметилсилоксан)/перфторалкил/волокна хлопка	Пропитка	155	Водоотталкивающие, супергидрофобные
SiO ₂ /поли(диметилсилоксан)/волокна хлопка		140; 24 (угол наклона)	Маслоотталкивающие

6.4. Антистатический текстиль

Электризация диэлектриков трением может возникнуть при соприкосновении двух разнородных веществ из-за различия работы выхода электрона из материалов. При этом происходит перераспределение электронов с образованием на соприкасающихся поверхностях электрических слоёв с равными знаками электрических зарядов. Согласно закону Кулона, объекты с одноименными зарядами будут отталкиваться, а объекты с противоположными зарядами будут притягиваться друг к другу, где электрическая сила (или сила отталкивания) между двумя заряженными частицами может быть определена с помощью зависимости:

$$F = \frac{k \times Q_1 \times Q_2}{r^2}, \quad (6.14)$$

где Q_1 и Q_2 являются положительными и отрицательными зарядами соответственно; r — расстояние между заряженными объектами и k — коэффициент пропорциональности, равный:

$$k = 0.9 \times 10^9 N \times m^2 / K, \quad (6.15)$$

где K — единица измерения электрического заряда в кулонах (К).

Величина статического заряда зависит от электрической проводимости вещества, энергии связи носителей заряда в веществе, диэлектрической проницаемости вещества, а также от температуры, влажности, структуры ткани, что в совокупности определяет электрическое сопротивление материала. Важными факторами, влияющими на трибоэлектризацию текстильного материала, являются влажность воздуха и скорость относительного движения контактирующих поверхностей. При относительной влажности воздуха 85% и более электрическое сопротивление увлажненной ткани уменьшается и возникающий фрикционный электростатический заряд быстро уменьшается в результате проводимости. При эксплуатации текстильных изделий допустимая величина удельного электрического сопротивления должна быть не выше 10^{10} – 10^{11} Ом даже в усло-

виях относительной влажности воздуха 20–30%. Низкое удельное сопротивление помогает стеканию заряда и снижает разность потенциалов.

Текстильные волокна по своей природе являются непроводящими, поэтому статические заряды могут оставаться на поверхности продолжительное время и тем самым создавать серьезные проблемы. Такие материалы при пониженной влажности воздуха способны интенсивно электризоваться и при эксплуатации представляют опасность как для человека, так и для некоторых взрыво- и пожароопасных производств. Особенно это актуально в случае синтетических волокон, например полиэстерных, в условиях низкой влажности. Статические заряды на поверхности текстильного изделия усиливают адгезию частиц пыли и тем самым способствуют также загрязнению материала.

Существуют два основных способа устранения статических зарядов: 1) метод ингибирования генерирования статических зарядов, заключающийся в создании покрытия из проводящего полимера на поверхности текстиля; 2) метод повышения скорости диссипации статических зарядов на воздухе.

Антистатическими агентами являются те вещества, которые используются для предотвращения или уменьшения эффектов накопления статического электричества на поверхности материала. В качестве таких антистатиков широко используют поверхностно-активные вещества (ПАВ), которые вводятся в состав материала или наносятся на его поверхность. Их действие основано на повышении поверхностной и объёмной проводимости материалов. Отдельные примеры антистатических агентов для текстильных применений представлены в таблице 6.7.

Таблица 6.7. Антистатические агенты для текстильного применения

Основные представители	Тип обработки	Некоторые характеристики и свойства
Полиамиды Полигидроксиполиамины Полиалкилены Полиакриловые сополимеры	Прочное закрепление	Полимерные сетки, содержащие гидрофильные группы; диссипация любых зарядов Устойчивость к влаге Абразивная стойкость
Сурфактанты Гликоли, полиэтиленгликоли Кватернизированные аммонийные соли насыщенных алканов Полиэтиленоксиды Сложные эфиры солей алкилфосфония Фосфорная кислота Натрий алкилсульфонаты Моноолеаты и лаураты сорбитола Моно- и дистеараты глицерина и т. д.	Непрочное закрепление, обработка волокон и пряжи	Гигроскопические анионные материалы Низкая летучесть; термостабильность; нетоксичность; высокая светопроницаемость, низкая вспениваемость

Основные представители	Тип обработки	Некоторые характеристики и свойства
Полипиррол	Прочное закрепление, полимеризация <i>in situ</i> , обработка хлопковых, арамидных волокон	Удельное сопротивление 10^7 – 10^{11} Ом, дешевизна и простота процесса обработки, стойкость к истиранию (4–5 степени (ISO 105-X12))
НЧ Ag, ZnO, TiO ₂ , Sb/SnO ₂	Окунание-пропитка-сушка, обработка синтетических волокон	Снижение статического электричества на 60–77%

Наряду с химической обработкой ткани с целью антистатической защиты используется также обработка различными видами высокоэнергетического излучения (УФ-излучение, плазма). Данные, полученные в экспериментальных исследованиях, показывают, что модификация текстильных волокон низкотемпературной плазмой приводит к окислению и образованию пор и пустот на поверхности волокна. Появление окисленных функциональных групп способствует повышению поверхностной энергии, отражаясь на изменении морфологии поверхности волокна. С увеличением шероховатости поверхности изменяется ее смачиваемость (см. раздел 6.3), улучшение которой будет снижать накопление статического заряда. Обработка низкотемпературной плазмой способствует также повышению гидрофильности поверхности, появлению кислородсодержащих полярных групп, таких как –ОН, –ООН, –СООН. Генерирование полярных групп можно осуществлять несколькими путями: (1) взаимодействием с газообразными веществами в ходе низкотемпературной плазменной обработки; (2) полиэфирное волокно подвергается обработке низкотемпературной плазмой на воздухе, при этом на поверхности волокна образуется большое количество ненасыщенных связей, по которым происходит взаимодействие с атмосферным кислородом с формированием полярных групп. За счет этих полярных групп с участием водородных связей происходит связывание молекул воды на поверхности и проникновение влаги в приповерхностные слои волокна. В присутствии воды полярные группы подвергаются ионизации, что приводит к формированию структурного проводящего слоя на поверхности волокна и в конечном итоге к электростатической диссипации.

Эффективность антистатической защиты можно оценивать по величине времени полураспада — времени, необходимого для разрядки половины статического заряда, накопленного в ходе процесса зарядки. Как видно из таблицы 6.8, время полураспада зависит от способа и вида антистатической защиты, содержания влаги и т. д. Чем ниже время полураспада, тем лучше антистатические свойства материала.

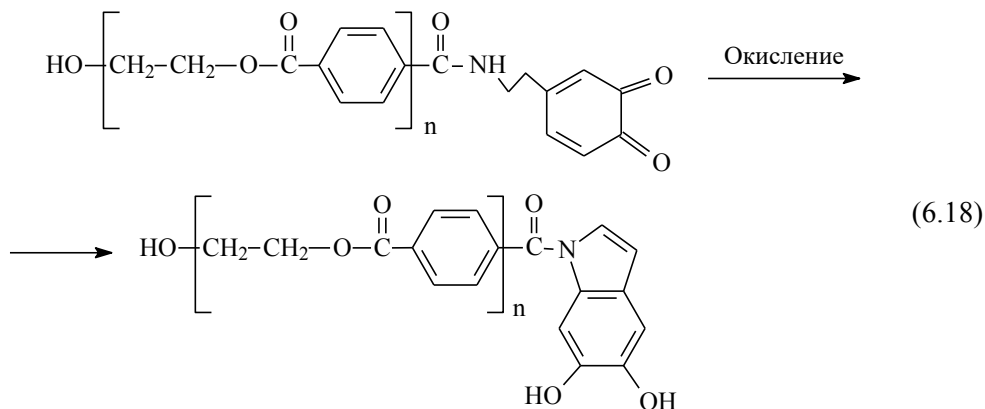
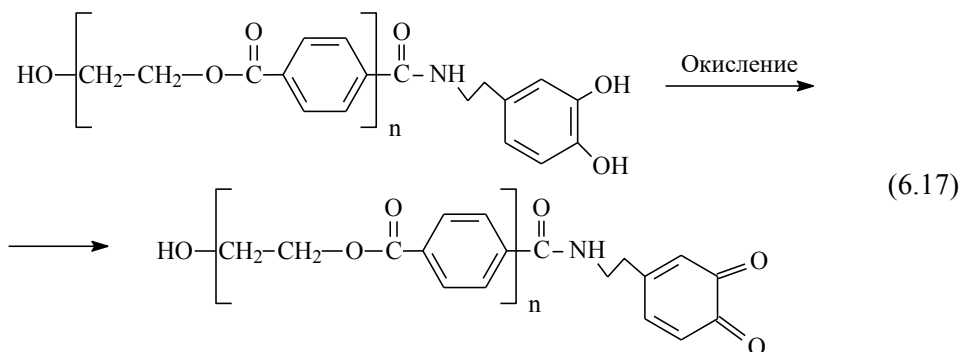
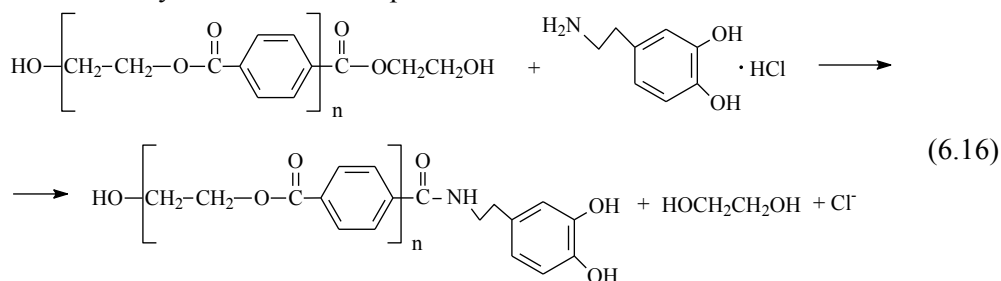
Таблица 6.8. Антистатические свойства модифицированной полиэстерной ткани

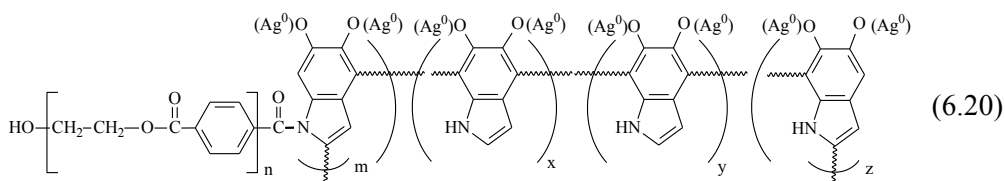
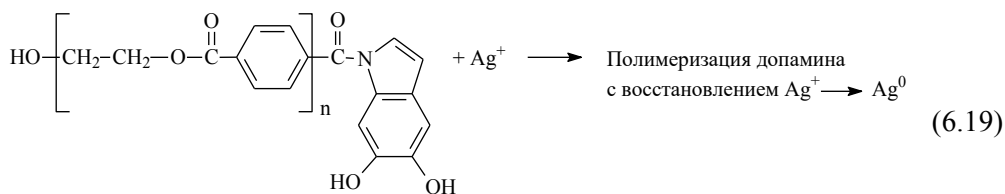
Полиэстер	Время полураспада, с	Содержание влаги, %
Необработанный	1675.5	1.009
Обработанный низкотемпературной плазмой*	286	4.99
Обработка антистатическим агентом**	157.5	1.41

*Оптимальные условия: мощность разряда 200 В, давление 25 Па, время обработки 3 мин.

**Коммерческий полисилоксан.

Поскольку содержание влаги обратно пропорционально времени полураспада, механизм низкотемпературной плазменной обработки состоит в увеличении содержания влаги в полиэстерной ткани, что, соответственно, приводит к повышению скорости электростатической диссипации. Использование специальных приемов обработки полиэстерных волокон может способствовать не только улучшению антистатических свойств текстильного изделия, но и придать специфические функциональные свойства, например антибактериальные, повысить механические свойства и долговечность срока службы. Такой подход можно проиллюстрировать на следующем примере. Аминолиз полиэстерного волокна гидрохлоридом допамина с последующей его полимеризацией приводит к формированию полидопамина слоя на поверхности волокна, что способствует появлению поверхностных функциональных групп в соответствии со следующими схемами реакций:





Присутствие слоя полидопамина на поверхности полиэстерного волокна приводит к более высокой смачиваемости, улучшению антистатических свойств и более прочному связыванию *in situ* формируемых НЧ серебра к текстильному материалу. Прочное ковалентное связывание модифицирующего агента с поверхностью полиэстерного волокна способствует повышению предела прочности на растяжение. Сочетание комплексного подхода в обработке текстильного материала создает уникальные возможности для получения многофункциональных материалов для биомедицинских и других приложений.

6.5. УФ-защищенный текстиль

Ультрафиолетовое излучение включает диапазоны длинноволнового ($\lambda = 400\text{--}315$ нм, UV-A), средневолнового ($\lambda = 315\text{--}280$ нм, UV-B) и коротковолнового ($\lambda = 280\text{--}100$ нм, UV-C) излучения. Хотя наиболее опасным является коротковолновое излучение, но UV-C не проникает через озоновый слой. Поверхности земли достигают UV-A и UV-B лучи, и оба эти излучения при интенсивном воздействии могут вызвать радиационное поражение глаз и кожи человека. При попадании УФ-лучей на текстильный материал часть УФ-излучения отражается, другая часть поглощается, как показано на рисунке 6.14.

Поглощенные лучи, проникая через одежду, оказывают негативное влияние на здоровье человека. Текстильный материал может обеспечить защиту от вредного воздействия УФ-излучения, если уделять специальное внимание базовому дизайну и структуре материала. НЧ оксидов металлов ZnO, TiO₂ поглощают свет в ультрафиолетовом диапазоне и действуют как УФ-защитные агенты для текстильного материала. Величина энергии запрещенной зоны эффективного УФ-абсорбера находится в пределах 3–3.5 эВ (табл. 6.9).

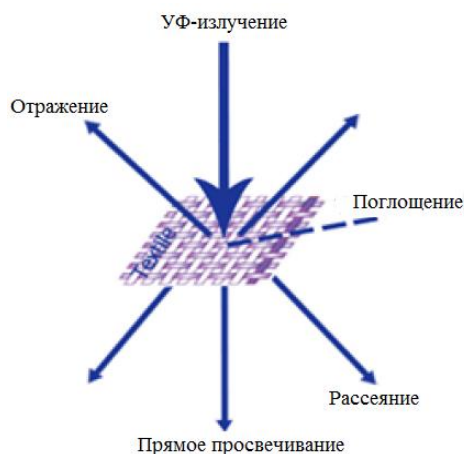


Рис. 6.14. Взаимодействие текстиля с УФ-излучением

Таблица 6.9. Энергия запрещенной зоны некоторых оксидов металлов

Оксид металла	Энергия запрещенной зоны, эВ
ZnO	3.2
TiO ₂ (анатаз)	3.2
TiO ₂ (рутил)	3.0
ZrO ₂	5.0
Fe ₂ O ₃	2.3
Cu ₂ O	2.2
SnO ₂	3.8

Эффективность УФ-защиты тканей определяется значением их фактора защиты от ультрафиолета (в англоязычной литературе: ultraviolet protection factor, UPF). Согласно EN 13758-1 европейского стандарта, UPF ткани рассчитывают из полной спектральной пропускосаемости следующим образом:

$$UPF = \frac{\sum_{290}^{400} E(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)}{\sum_{j=1}^N E(\lambda) \cdot \varepsilon(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot \Delta(\lambda)}, \quad (6.21)$$

где $E(\lambda)$ — относительная эритемальная² спектральная эффективность, $\varepsilon(\lambda)$ — солнечное излучение, Вт/см²; $T(\lambda)$ — спектральный коэффициент пропускания на длине волны λ ; $\Delta(\lambda)$ — измеряемый интервал длины волны.

По значениям величины UPF и коэффициента пропускания оценивают уровень защиты материала от УФ-излучения (табл. 6.10).

Неорганические УФ-блокирующие агенты отличаются нетоксичностью, химической стабильностью, возможностью функционирования при высоких температурах. Наноразмерные полупроводниковые оксиды (ZnO, TiO₂, SnO₂) эффективно поглощают и рассеивают УФ-излучение. Величина рассеяния зависит от длины волны падающего излучения и размера НЧ. Например, для рассе-

² Оценка УФ-облучения производится по величине эритемной дозы. За единицу эритемной дозы принят 1 эр, равный 1 Вт мощности УФ-излучения с длиной волны 297 нм.

яния УФ света с длиной волны 200–400 нм оптимальные размеры НЧ находятся в диапазоне 20–40 нм.

Таблица 6.10. Категории UPF с относительным коэффициентом пропускания и уровнем защиты

UPF уровень	Категория защиты	Коэффициент пропускания (%)
< 15	Недостаточная защита	>6.7
15–24	Хорошая защита	6.7–4.2
25–39	Очень хорошая защита	4.1–2.6
40–50, 50+	Превосходная защита	<2.5

6.5.1. Наночастицы оксида цинка

Оксид цинка является одним из широко используемых металлических оксидов в механических актуаторах и пьезоэлектрических сенсорах, огромный интерес к нему обусловлен также потенциальным применением в электронных и оптоэлектронных устройствах (солнечные батареи, дисплеи, сенсоры и т. д.). ZnO является полупроводником n-типа с шириной запрещенной зоны 3.2–3.37 эВ в зависимости от размера частиц (рис. 6.15).

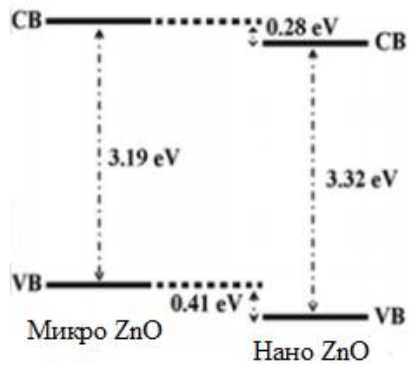


Рис. 6.15. Влияние размера частиц на ширину запрещенной зоны ZnO.
CB — зона проводимости,
VB — валентная зона

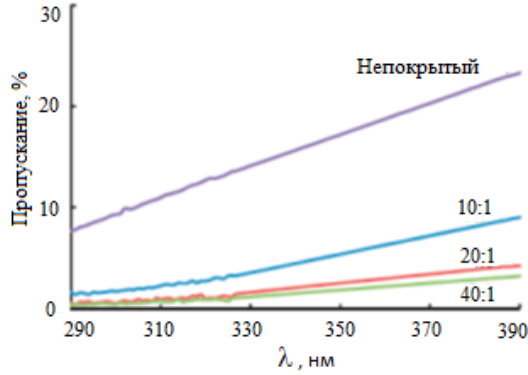


Рис. 6.16. Поглощение УФ света хлопчатобумажной тканью, модифицированной НЧ ZnO/сополимер ПС-блок-ПАК при молярном соотношении Zn²⁺:сополимер = 10:1, 20:1, 40:1

Как видно из рисунка 6.16, стремительное уменьшение пропускания УФ-света наблюдается в образцах текстильной ткани, поверхность которой модифицирована НЧ ZnO в матрице сополимера. При этом УФ-защитные свойства материала возрастают при повышении концентрации НЧ в составе блочного сополимера стирола с акриловой кислотой (ПС-блок-ПАК) (табл. 6.11).

Следует отметить, что ковалентное связывание НЧ ZnO с поверхностью ткани способствует сохранению структуры и функциональных свойств материала в процессе его эксплуатации, что, например, подтверждается микрофотографиями сканирующей электронной микроскопии (рис. 6.17) образцов модифицированных хлопчатобумажной и шерстяной ткани после стирки.

Таблица 6.11. UPF параметры хлопчатобумажной ткани, модифицированной НЧ ZnO в зависимости от молярного соотношения Zn^{2+} :сополимер

Zn^{2+} :сополимер	Непокрытая ткань	10:1	20:1	40:1
UPF	11	60	179	271

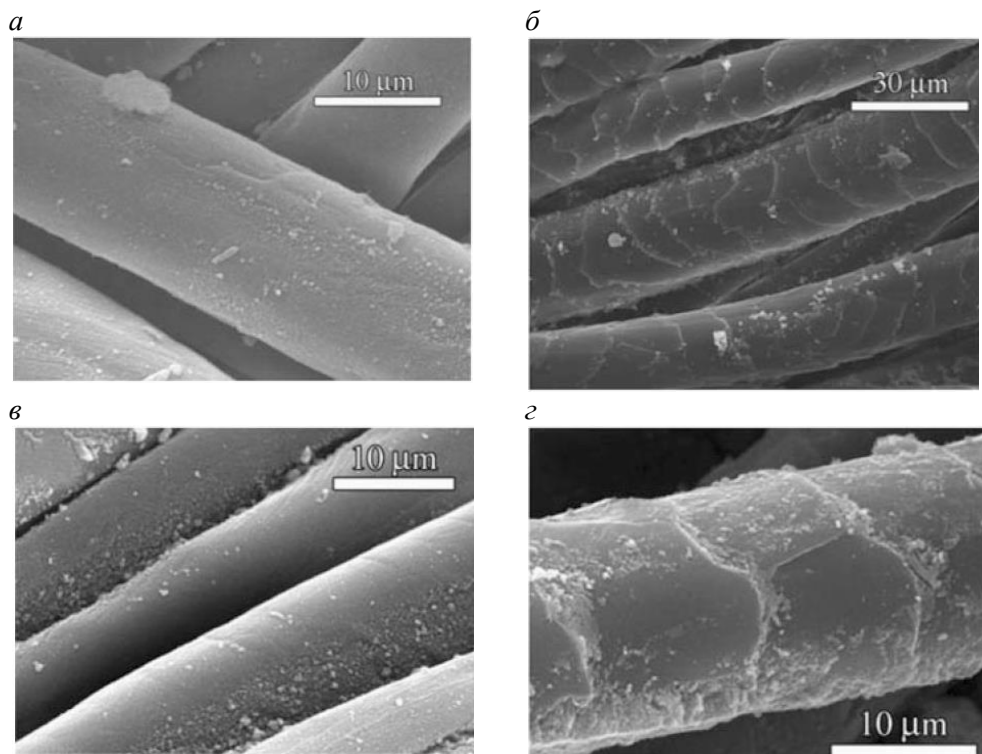


Рис. 6.17. СЭМ-снимки модифицированных текстильных волокон: ZnO/хлопок (а) и ZnO/шерсть (б) перед стиркой и ZnO/хлопок (в) и ZnO/шерсть (г) после стирки

6.5.2. Наночастицы диоксида титана

НЧ TiO_2 проявляют ряд уникальных свойств, связанных, прежде всего, с фотокаталитической активностью оксида $Ti(IV)$, что определяет его использование для создания самоочищающихся материалов, в качестве антибактериальных агентов, УФ-абсорбера, очистки воды и воздуха, газовых сенсоров и т. д.

Известны такие три кристаллические структуры TiO_2 , как анатаз (тетрагональная структура, $a = 0.3785$ нм, $c = 0.9514$ нм, ширина запрещенной зоны 3.2 эВ, эквивалентная длине волны 388 нм), рутил (тетрагональная структура, $a = 0.4593$ нм, $c = 0.2959$ нм, ширина запрещенной зоны 3.02 эВ), брукит (орторомбическая структура, $a = 0.9182$ нм, $b = 0.5456$ нм, $c = 0.5143$ нм, ширина запрещенной зоны = 2.96 эВ).

При обработке текстиля НЧ диоксида титана на поверхности субстрата формируется нанослой фотоактивных НЧ. При экспозиции УФ-света на этот

слой электроны валентной зоны переходят в зону проводимости, формируя при этом положительно заряженные дырки (рис. 6.18). Образующиеся активные частицы реагируют с молекулами воды, кислорода, и на поверхности фотокатализатора протекают окислительно-восстановительные реакции:

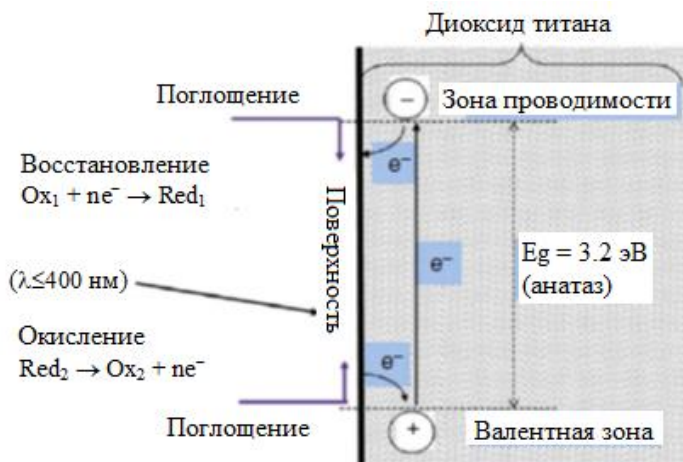


Рис. 6.18. Схематическое представление механизма фотокаталитической реакции

Как свидетельствуют экспериментальные данные, необработанная джинсовая ткань не обеспечивает приемлемой защиты от УФ-излучения, величина UPF значительно ниже значений, которые соответствуют требованиям, удовлетворяющим критериям защиты от УФ-воздействия (табл. 6.12). В то же время ткань деним, обработанная НЧ TiO_2 (рутил и анатаз), ZnO и Ag , демонстрирует эффективные защитные свойства по отношению к УФ-излучению.

Таблица 6.12. Характеристики UPF джинсовой ткани, обработанной различными наноматериалами

Образец текстиля	UPF	Защита	Пропускание УФ-света, %	
			UV-A	UV-B
Необработанный деним	7.11	Неудовлетворительная	18.30	13.36
Деним + наноTiO_2 (рутил)	17.96	Хорошая	9.86	5.39
Деним + наноTiO_2 (анатаз)	31.17	Хорошая	6.79	3.45
Деним + наноZnO	45.52	Высокая	1.05	1.03
Деним + наноAg	16.03	Хорошая	8.67	6.40

Пропускание УФ-света в диапазоне длин волн UV-A и UV-B рассчитывают по уравнению (6.25):

$$\text{УФ пропускание (\%)} = \frac{\sum_{\lambda 1}^{\lambda 2} T(\lambda)}{\lambda 2 - \lambda 1}, \quad (6.25)$$

где обозначения такие же, как в (6.20).

Хотя в ходе фотокаталитической реакции при воздействии УФ-облучения формируются реакционно-активные частицы типа OH^\bullet , $\text{O}_2^{\bullet-}$, которые могут вызывать деструкцию органических соединений, например волокон целлюлозы, в отдельных случаях УФ-поглощающие слои на поверхности ткани выступают в качестве защитного экрана от электромагнитного излучения, предотвращая потерю механических свойств (табл. 6.13).

Таблица 6.13. Механические свойства окрашенной полиамидной/арамидной ткани с различным УФ-защитным покрытием

Полиамидная/ арамидная ткань	Перед УФ выдержкой		После УФ выдержки	
	предел прочности на разрыв (МПа)	деформация до отказа (%)	предел прочности на разрыв (МПа)	деформация до отказа (%)
Немелованная	60.04±1.89	111.09±9.33	28.29±2.62	85.50±10.35
300сус TiO_2^*	60.10±2.32	106.45±5.79	51.68±2.50	109.00±6.75
300сус Al_2O_3	64.18±3.15	118.13±6.52	54.19±5.27	102.00±4.81
200сус TiO_2 /50сус Al_2O_3	58.20±2.48	108.78±3.78	52.78±2.59	96.00±4.91

*Обозначения перед формулой означают число последовательных циклов формирования тонких пленок оксида металла на поверхности ткани с использованием техники атомно-послойного осаждения (ALD).

Оценка механических свойств свидетельствует, что для необработанной ткани имеет место значительное ухудшение механических свойств после экспозиции УФ-света (прочность на разрыв уменьшается от 60.04 до 28.29 МПа, деформация на отказ уменьшается от 111.09 до 85.50%), в то время как ткань с ALD покрытием сохраняет свои механические свойства.

6.6. Антибактериальный текстиль

Антимикробная и антибактериальная обработка становится стандартной заключительной процедурой в производстве текстильных материалов медицинского, институционального и гигиенического назначения. Особенно эта проблема актуальна для спортивной одежды и экипировки, в эстетике одежды — в устранении неприятных запахов и придании биостатических свойств. Натуральный текстиль (целлюлоза, протеиновые волокна) наиболее уязвим и чаще подвергается микробной атаке, чем синтетические ткани в свете их гидрофильной пористой структуры и транспортных характеристик. При соответствующей температуре и влажности, например, шерстяной текстиль является благоприятной средой для развития и роста микроорганизмов.

Круг химических соединений, проявляющих биоцидные свойства, достаточно широк, от простых соединений, например ионы хлора, до сложных органических соединений (триклозан, хитозан, хитин, экстракты растений (терпеноиды, дубильные вещества, флавоноиды и хиноны)). Использование многих антимикробных агентов без надлежащего контроля их биоактивности ограничивается из-за возможных токсических эффектов. Инновационным направлением в этой области является применение наноматериалов на основе биоактивных элементов и оксидов, таких как Ag, Cu, ZnO, TiO₂ и др., проявляющих широкий спектр антимикробных свойств (табл. 6.14).

Таблица 6.14. Наночастицы с антибактериальными и антигрибковыми свойствами

Антибактериальный агент	Текстиль	Антибактериальные или антигрибковые тесты
НЧ серебра/трикальций фосфат (Ag/TCP)	Полиамид	<i>E. coli</i> , <i>S. sanguinis</i>
НЧ Ag	Полиэстер	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
НЧ Ag	Полиэстер, полиамид	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
НЧ Ag	Полиэстер, полиамид	<i>C. albicans</i>
НЧ Ag	Полиэстер	<i>E. coli</i> and <i>S. aureus</i>
НЧ Ag	Полиэстер	<i>S. aureus</i> , <i>S. epidermidis</i> , <i>P. aeruginosa</i> , <i>C. albicans</i>
Аммиачный комплекс серебра	Полиамид	<i>E. coli</i>
Аммиачный комплекс серебра	Полиамид	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
Аммиачный комплекс серебра	Полиамид	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
НЧ Ag	Полиамид	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
НЧ Ag (in situ)	Полиэстер	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
НЧ Cu (in situ)	Полиамид	<i>S. aureus</i>
НЧ CuO	Хлопок	<i>S. aureus</i> , <i>E. coli</i>
НЧ TiO ₂	Полиэстер/шерсть	<i>E. coli</i>
НЧ TiO ₂	Полиэстер	<i>E. coli</i>
НЧ TiO ₂	Полиэстер	<i>E. coli</i>
НЧ SiO ₂	Полиэстер	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
НЧ ZnO	Хлопок/полиэстер	<i>E. coli</i> , <i>M. luteus</i>
Композитные НЧ Ag/ZnO	Хлопок/полиэстер	<i>E. coli</i> , <i>M. luteus</i>
НЧ Ag/SiO ₂	Полиэстер	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
Хитозан, Ag/хитозан	Полиэстер	<i>S. aureus</i>
НЧ Ag/УНТ	Полиамид	<i>S. aureus</i> , <i>S. pyogenes</i> , <i>E. coli</i> , <i>S. enteric</i>
Смесь НЧ Ag и TiO ₂	Полиэстер	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i> , <i>C. albicans</i>
Золь SiO ₂ с НЧ Ag	Полиамид	<i>E. coli</i>
НЧ Au	Полипропилен	<i>E. coli</i> , <i>S. aureus</i>
НЧ Ag	Полипропилен/полиэтилен	<i>E. coli</i> , <i>Klebsiella pneumoniae</i> , <i>S. aureus</i>

6.6.1. Наночастицы серебра

Серебро — один из нетоксических и безопасных для организма человека антибактериальных агентов. Соединения серебра, обладая широким спектром антимикробной активности, во многом лишены недостатков, связанных с проблемой резистентности к ним патогенных микроорганизмов.

Механизм антибактериального действия ионов серебра связан с их взаимодействием с протеинами, в частности, через тиольные (сульфгидрильные — SH) группы. Поскольку в таких случаях часто затрагивается действие ферментов, клеточный механизм ингибируется и микроорганизм погибает. Общепринятые механизмы включают взаимодействия серебро — аминокислота, серебро — ДНК; генерирование реакционных окислительных частиц (супероксидные, гидроксильные или азот оксидные радикалы); прямое разрушение клеточной мембраны микроорганизма (рис. 6.19).

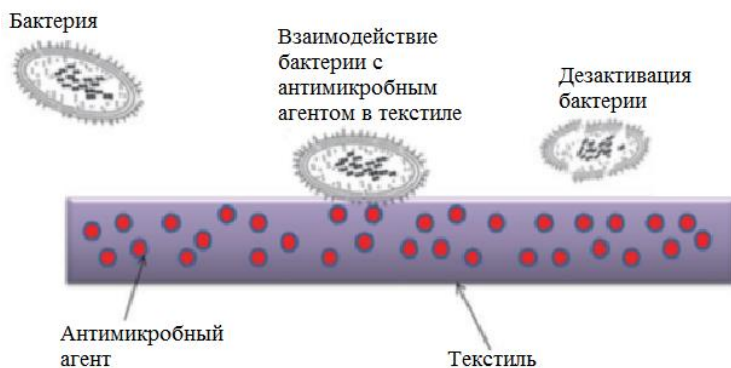
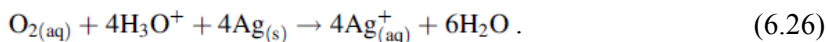
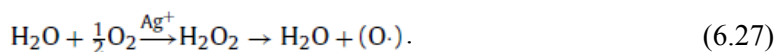


Рис. 6.19. Схематический вид действия антибактериального агента

НЧ серебра, связываясь с поверхностью бактериальной клеточной стенки, нарушают ее важнейшие функции, такие как проницаемость и дыхание. Хотя НЧ Ag в металлическом состоянии инертны, но в условиях влажности подвергаются ионизации.



Образованные из НЧ реакционные ионы серебра ингибируют дыхательные ферменты, способствуя синтезу активных форм кислорода, которые повреждают бактериальную клетку. Образование активного кислорода может осуществляться согласно следующей реакции с участием ионов серебра в качестве катализатора:



Такой механизм не требует прямого контакта между антибактериальным агентом и бактерией, поскольку формирующиеся активные кислородные частицы легко диффундируют через волокна в окружающую среду.

Полагают также, что одной из причин широкого противомикробного действия ионов серебра является ингибирование трансмембранного транспорта ионов натрия и кальция. Бактерицидный эффект НЧ Ag зависит от их размера и возрастает с его уменьшением. К непосредственному взаимодействию с бактерией способны лишь НЧ с диаметром меньше 10 нм. Функциональные свойства НЧ Ag и материалов на их основе существенно зависят от морфологии НЧ. Показано, что в форме нанотреугольников НЧ серебра вызывают полное ингибирование роста микроорганизмов, в то время как для аналогичного эффекта концентрация сферических частиц должна быть в 10–100 раз выше. Полагают, что наибольший вклад в поверхностную структуру вносят именно усеченные нанотреугольники, что обуславливает высокую биоцидную активность НЧ данной морфологии. Сборка анизотропных НЧ серебра на поверхности волокон шерсти за счет электростатических взаимодействий позволяет регулировать цвет ткани в зависимости от формы НЧ (рис. 6.20). Проявление различных оттенков окраски модифицированной ткани связывают с явлением локального поверхностного плазмонного резонанса (ППР), присущего НЧ Ag. НЧ в виде нанопризмы с ППР при 718 нм и нанодиски с ППР при 496 нм и 422 нм придавали волокну шерсти окраску в синий, красный и желтый цвета соответственно. Нанопризмы имеют характерную форму треугольных нанопластин, а нанодиски различаются толщиной, величина которой в случае желтых нанодисков — наибольшая (14 ± 1.2 нм). Необходимо отметить, что pH играет важную роль в процессе окраски модифицированной ткани из-за того, что свойства поверхности шерстяных волокон изменялись в зависимости от величины pH. Дзета-потенциал для шерсти при pH = 4 составляет 51.7 мВ, в то время как для НЧ Ag с морфологией нанопризмы и нанодисков находится в пределах $-31.2 \dots -8.91$ мВ (pH = 4). Благодаря этому сборка НЧ Ag на поверхности волокон шерсти может осуществляться посредством положительных зарядов на поверхности шерсти и отрицательных зарядов НЧ Ag.

Помимо НЧ элементарного серебра, биоцидными свойствами обладают также и нанокристаллы хлорида серебра, которые коммерциализированы в качестве антимикробного агента для текстиля (isysAGTM, Германия). Известны примеры антибактериального материала на основе НЧ оксида серебра, получаемых *in situ* восстановлением нитрата серебра на поверхности марлевой хлопчатобумажной ткани. Наномодифицированный материал сохранял биоактивные антибактериальные и антигрибковые свойства (по отношению к *Salmonella typhimurium* и *S. Aureus*, *Candida albicans* и *Aspergillus flavus*) даже после 30 циклов стирки. В качестве примера получения самодезинфицирующих волокон для широких практических приложений можно рассматривать модификацию волокон полиамида 6 НЧ серебро-трикальцийфосфата, такая система проявляет 99.99 или 100% эффективность в уничтожении бактерий *Escherichia coli* и *Streptococcus sanguinis* в течение 24 ч контакта.

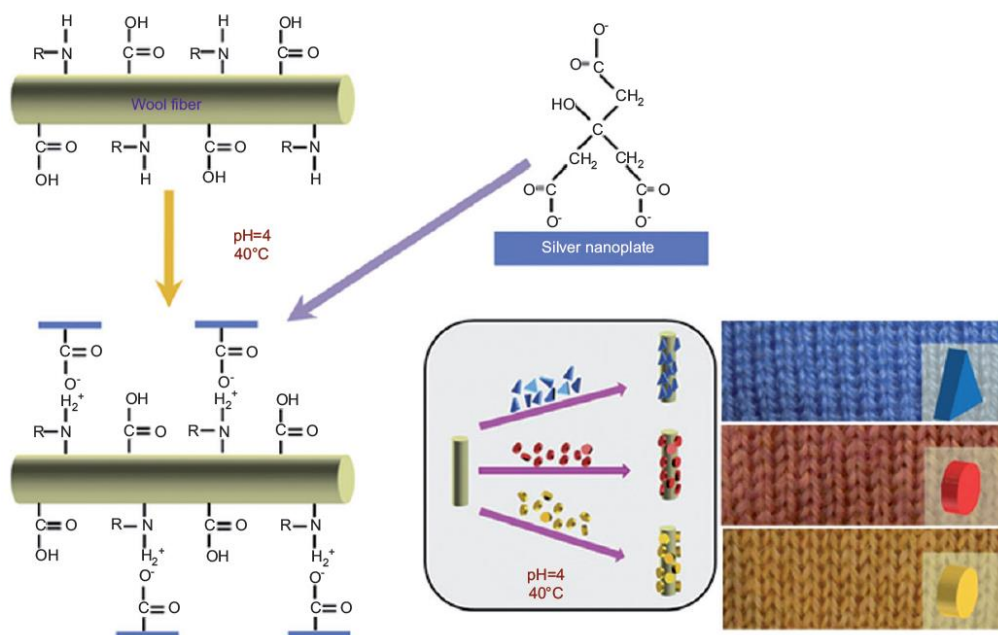
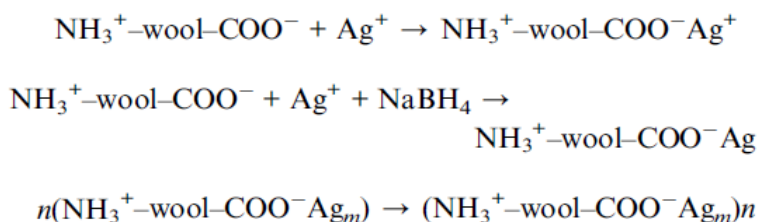


Рис. 6.20. Функционализация волокон шерсти НЧ Ag различной морфологии

НЧ серебра обычно можно получить в водных растворах, что позволяет их использовать на заключительных стадиях обработки при получении антибактериальных текстилей. Для контроля размера и формы НЧ серебра в качестве стабилизирующих агентов применяют поливиниламины, поливинилпирролидоны, аминокспирты, полиэтиленгликоли, натрийдодецилсульфаты, дендримеры и т. д. Известно несколько методов нанесения НЧ серебра на различные синтетические и натуральные текстильные материалы. Методы *in situ* основаны на пропитке текстильной основы растворами солей серебра с последующим его восстановлением различными способами, включая УФ- и лазерное облучение, воздействие электронного пучка, химическое восстановление. Хлопчатобумажный текстиль, модифицированный Ag-полипиррольным нанокомпозитом, получен *in situ* окислительной полимеризацией пиррола в присутствии нитрата серебра. В этой реакции ионы серебра окисляют пиррольный мономер, а сами при этом подвергаются восстановлению. Запатентована технология, основанная на фотовосстановлении *in situ* соли серебра в субстрате текстиля как натурального, так и синтетического происхождения (шерсть, хлопок, лен, полиэстер, нейлон и др.). Технологический процесс включает обработку поверхности субстрата раствором соли серебра спрей-нанесением или окунанием; затем импрегнированный субстрат подвергается УФ-облучению. Полученный таким способом текстиль обладает продолжительным антибактериальным действием и может использоваться во многих приложениях от повседневных трикотажных изделий или белья до медицинского текстиля, включающего перспективные материалы для ран или антисептические бинты. Противомикробная рецептура

Sanitized®Silver (SANITIZED AG, Швейцария) обеспечивает устойчивость до 100 циклов стирки при 60°C. Отметим, что этот коммерциализованный продукт представляет новейшее поколение противомикробных покрытий для синтетических волокон, в частности полиэфира, наиболее предпочитаемого материала для создания функционального текстиля для сектора производства одежды для занятий спортом и отдыха, а также для производства рабочей одежды.

Взаимодействие ионов серебра с карбоксильными группами аминокислот кератинового протеина в составе шерстяных волокон способствует диффузии ионов серебра в матрицу текстиля и более высокому содержанию восстановленных НЧ Ag и, соответственно, усилению антибактериальных свойств текстильного материала:



Аналогичный механизм формирования НЧ Ag посредством образования электростатических и координационных связей ионов серебра с аминокислотными остатками и последующим восстановлением γ -облучением имеет место при антибактериальной обработке ткани шелка (рис. 6.21). Показано, что 1 мМ раствор AgNO_3 и 10 кГр являются оптимальной концентрацией и дозой облучения, при которых достигается 96% антибактериальная активность обработанной шелковой ткани по отношению к *S. aureus*.

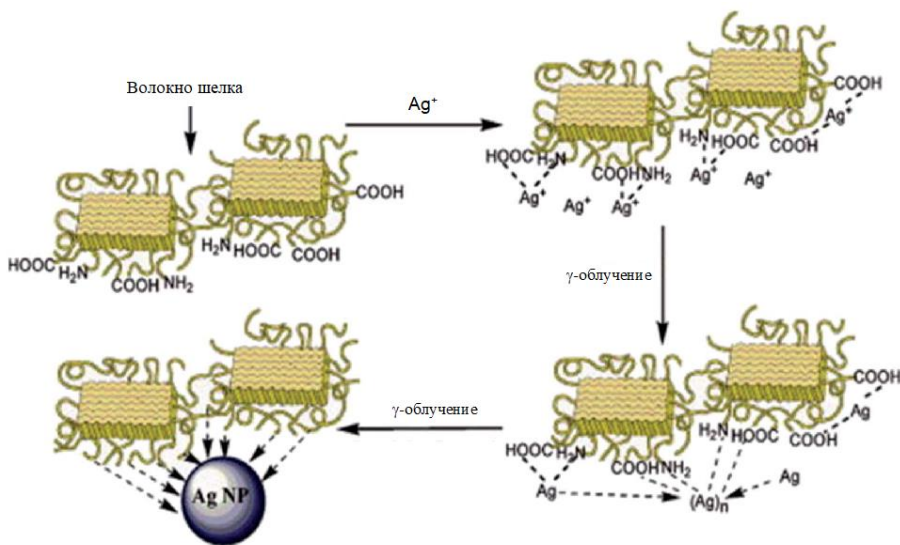


Рис. 6.21. Схема формирования НЧ серебра на поверхности волокон шелка при γ -облучении

Коллоидные растворы НЧ Ag по методу *ex situ* наносят на ткань с помощью различных видов распыления или пропитки. При магнетронном распылении нанозоля серебра на поверхности полиэстерной ткани формируется тонкое покрытие из НЧ Ag с размером частиц 50 нм. При этом происходит изменение свойств поверхности ткани от гидрофильного до гидрофобного (контактный угол = 132,2°).

Гидрофильные текстильные материалы с антимикробными свойствами получены модификацией гидрозолеом серебра с концентрацией в пересчете на атомарное серебро 0,0020–0,0035 мас.%. Для закрепления НЧ серебра в структуре ткани используют раствор таннидов с концентрацией 0,05–0,15 мас.%. Обработку осуществляют в течение 40–60 мин при температуре 65–75°C.

Распространенным методом получения антибактериальных покрытий на поверхности текстиля является метод послойного осаждения нанозоля серебра в присутствии полимерных матриц, например полидиаллилдиметиламмоний-хлорида. Другой широко используемый способ функциональной обработки текстиля — метод пропитки — сушки — отверждения, принципиальная схема которого представлена на рисунке 6.22.

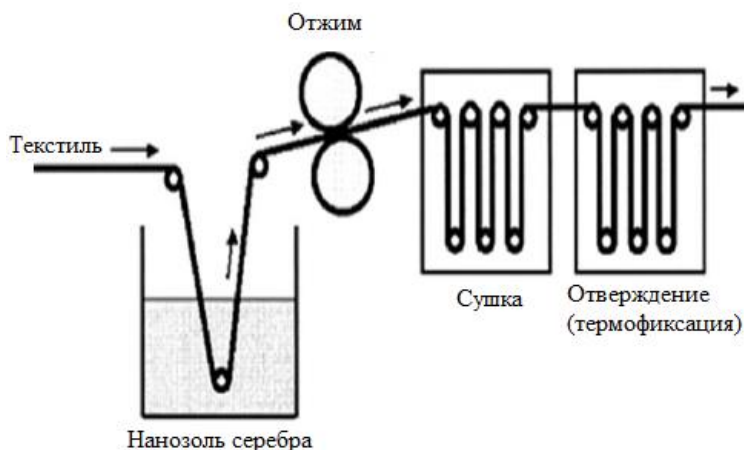


Рис. 6.22. Принципиальная схема антибактериальной обработки текстильной ткани методом пропитки — сушки — отверждения

В типичном примере антибактериальной отделки хлопчатобумажной ткани методом пропитки — сушки — отверждения образец ткани погружается в коллоидный водный раствор НЧ Ag (50–100 ppm) на 30 с при комнатной температуре с последующим отжимом; затем образцы высушивают при 70°C 3 мин и отверждают при 150°C 2 мин.

Традиционно нанесению антибактериального покрытия на ткань предшествует предварительная обработка ткани специальными способами, приводящими к более эффективному связыванию коллоидных НЧ серебра с поверхностью ткани и, следовательно, к улучшению антибактериальных свойств и увеличению срока службы текстильного изделия. Предварительную обработку

тканей осуществляют несколькими способами: обработка коронным разрядом; плазменное травление (низкотемпературная радиочастотная плазма); УФ-облучение; химическая обработка (глутаровым альдегидом, допамином, протеинами лизоцима и т. д.).

В связи с широким использованием НЧ Ag в текстильных изделиях весьма актуальными являются вопросы токсичности серебра при его выделении в окружающую среду в ходе эксплуатации модифицированных тканей. Токсичность зависит от формы и количества выделяющегося серебра, например в ходе стирки или влажно-термических обработок. ПАВ, отбеливающие средства, pH среды оказывают значительное влияние на вымывание ионов серебра. Промывные воды после 1 цикла обработки Ag-содержащего текстиля могут содержать 20–30% Ag. НЧ серебра при выделении ионов Ag^+ подвергаются окислению от Ag(0) до Ag(I), и здесь важна роль кислорода для поверхностного окисления НЧ серебра. Температура увеличивает скорость окисления и выделения ионов серебра, например НЧ Ag (2 мг/л) выделяли 0.3 мг/л растворенного Ag после 24 ч инкубации в растворе, насыщенном воздухом (9.1 мг/л растворенного кислорода) при pH 5.68. Специальные исследования различных коммерческих текстильных изделий (одежда, медицинские маски) показали, что сточные воды могут содержать до 45 мгAg/г с размерами НЧ около 100 нм. В промывных водах выявлены различные формы серебра: Ti/Si-AgCl нанокompозиты, НЧ AgCl, сульфиды наносеребра, металлические НЧ Ag. Учитывая возрастающую роль наноматериалов в различных приложениях модификации текстиля, дополнительные усилия должны быть направлены на разработку инновационных сшивающих агентов, которые могли бы прочно связывать НЧ серебра для того, чтобы уменьшить их выделение в окружающую среду. Одним из эффективных подходов может служить биоремедиация. Например, бактерия *Chromobacterium violaceum* может эффективно связывать растворенное серебро в промывных водах, тем самым появляется возможность для повторного использования серебра и устранения загрязнения окружающей среды.

6.6.2. Медьсодержащие наночастицы

Введение меди в текстильные изделия обеспечивает придание им антибактериальных и биоцидных свойств. Предложено несколько механизмов биоцидного действия соединений меди, включающих формирование гидроксильных радикалов, которые могут вызывать окисление протеинов, разрушение молекул ДНК или РНК, повреждение клеточной мембраны и т. д. Обычно для модификации как натуральных, так и синтетических тканей используют методы *ex situ* их пропитки нанокolloидом меди или НЧ оксида меди. Предварительно текстиль для улучшения адгезионного взаимодействия с НЧ подвергают плазменной или ультразвуковой обработке, затем нанозоль меди чаще всего методом магнетронного распыления наносится на поверхность ткани. Распыление при 300 мА в течение 160 с приводит к формированию на поверхности субстрата пленки Cu толщиной 20 нм (100 слоев Cu). Разработан метод получения медь/альгинат/хлопковая целлюлоза композитных волокон: хлопковые волокна пропитываются в водном растворе альгината натрия с последующей сшивкой

альгинатных цепей ионами Cu(II) в матрице хлопковой целлюлозы. На конечном этапе ионы меди композита восстанавливаются борогидридом натрия с формированием Cu(0) -содержащих нанокompозитных волокон. Полученный материал отличается высокой антибактериальной активностью по отношению к *E. coli*, а также улучшенными механическими характеристиками.

Медь обладает биоактивностью также в форме Cu_2O и CuO . CuO -текстиль нанокompозиты проявляют значительную бактерицидную активность даже при содержании 1 мас.% биоцидного компонента в функциональном покрытии ткани. Эти свойства делают незаменимыми такого типа материалы для текстиля медицинского назначения (раневые покрытия, перевязочные материалы и т. д.). Так, антибактериальные свойства НЧ Cu , внедренных в субмикронные частицы сепиолита ($\text{Mg}_8\text{Si}_{12}\text{O}_{30}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$), сопоставимы с биоактивностью триклозана.

6.6.3. Наночастицы оксида цинка

Оксид цинка нетоксичен, химически стабилен при высоких температурах. Вследствие высокого модуля эластичности и прочности ZnO нередко используется для усиления полимерных бионанокompозитов и повышения износоустойчивости композитных материалов. Немаловажным преимуществом ZnO по сравнению с НЧ Ag являются низкая стоимость, УФ-блокирующие свойства.

К основным способам формирования антибактериального и УФ-защитного покрытия из ZnO на поверхности текстиля относятся методы пропитка — сушка — отверждения; облучение и термическая обработка.

Примеры функциональных текстильных материалов на основе ZnO с антибактериальными свойствами многочисленны. Например, хлопковый текстиль с покрытием из ZnO /поли-*N*-2-пирролидона или ZnO /карбоксиметилхитозан бионанокompозита перспективен как материал для раневых покрытий, медицинской и спортивной одежды, одежды для детей. Интересно, что гибридный бионанокompозит с глицидилтриметоксисилановыми мостиками (GPTMS) (рис. 6.23) на поверхности смесовой ткани (хлопок/полиэфир, 65/35%) проявлял различную антибактериальную эффективность по отношению к *E. coli* и *Micrococcus luteus* в зависимости от размера НЧ ZnO . В текстиле с НЧ меньших размеров (30–60 нм) наблюдали полное уничтожение бактерий, в то время как в случае крупных частиц (600–650 нм) гибло лишь 93 и 97% популяций *E. coli* и *M. luteus* соответственно.

Многофункциональный текстиль может быть получен *in situ* на основе ZnO наностержней (5 мкм длиной и 200 нм в диаметре) на поверхности текстильного материала при обработке первоначально суспензией из затравочных НЧ ZnO с последующей обработкой водным раствором нитрата Zn(II) и гексаметилентетрамина в эквимольных концентрациях при 90°C. Модифицированный текстиль в тестовых антибактериологических экспериментах снижал популяцию *E. coli* на 90% в течение 3 ч инкубации, 100% гибель популяции наблюдалась меньше чем за 6 ч.

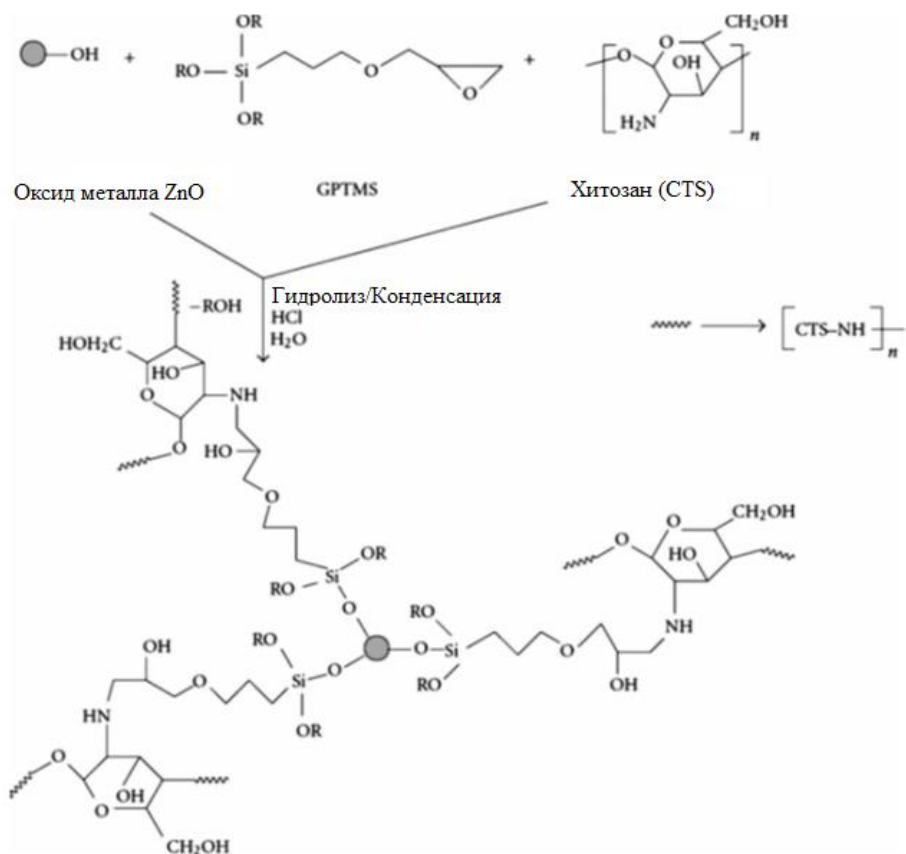


Рис. 6.23. Схема образования ZnO/хитозан бионанокompозита

6.6.4. Поверхностно-активные N-галаминовые соединения

Когда микроорганизмы осаждаются на субстрате, они экскретируют биопленку для того, чтобы прочно закрепиться на субстрате. В биопленке клетки растут с формированием мультиклеточных агрегатов и оказываются заключенными в самопродуцируемой полимерной матрице. Поэтому антимикробная стратегия основывается на предотвращении адгезии и выживаемости микроорганизмов. В последние годы значительный интерес возрос к антибактериальным полимерным соединениям. По механизму действия антимикробные полимеры можно разделить на пассивные и активные (рис. 6.24). Пассивный полимерный слой снижает адсорбцию протеинов, тем самым предотвращая адгезию бактерий. Однако хотя пассивные поверхности отталкивают бактерии, но не происходит их активное взаимодействие и уничтожение бактерий.

К типичным пассивным полимерам относятся самозаживляющиеся, проницаемые пористые структуры, такие как полидиметилсилоксаны; незаряженные полимеры — полиэтиленгликоли, поли-2-метил-2-оксазолины, полипептиды, поли-N-винилпирролидон, полидиметилакриламид; заряженные полиамфо-

```

graph TD
    A[Механизм действия антимикробных полимеров] --> B[Пассивное]
    A --> C[Активное]
    B --> D[Гидрофильное/ гидрофобное отталкивание]
    B --> E[Электростатическое отталкивание]
    B --> F[Низкая поверхностная энергия]
    C --> G[Электростатическое взаимодействие]
    C --> H[Биоцидное взаимодействие]
  
```

Активные полимеры уничтожают бактерии, которые связываются с по-
стью полимеров, функционализированных катионными биоцидами, анти-
бными пептидами, или антибиотиками. Наиболее широко используемые
микрозные полимеры содержат положительно заряженные четвертичные
ийные группы, которые взаимодействуют с клеточными стенками и раз-
от цитоплазматическую мембрану и тем самым приводят к гибели клетки.
ую антимикробную активность проявляют такие полимеры, как полиэти-
ины, полигуанидины и N-галамины. N-галаминовые группы ($(\text{N}-\text{X})$, где
I, Br или I) ингибируют или инактивируют бактериальную клетку за счет
ительного действия галогена, атакующего тио- или аминогруппы клеточ-
ецепторов. Поверхностно-активные N-галаминовые соединения были запа-
ваны для обработки материалов и покрытий, включая стекло, пластик, ме-
волокна и древесину для использования в бассейнах и резервуарах, душе-
генки, ткани, стерильные повязки, трубы и медицинские покрытия. На ри-
6.25 приведены классификация и структурные формулы некоторых пред-
делей поверхностно-активных N-галаминовых соединений.



6.7. Умный текстиль

Среди инновационных разработок умный текстиль является новым поколением текстильных материалов — продуктом междисциплинарных исследований в области химии, материаловедения, инженерии, текстильной технологии, компьютерной техники. Из-за наличия большого количества коммерческих продуктов, R&D идей и решений мировые рынки умного текстиля, как ожидается, достигнут 1500 млн долл. США в ближайшее время.

В целом, умный текстиль — это текстильный субстрат, который воспринимает и отвечает на различные воздействия (термические, механические, химические, электрические, магнитные, оптические) окружающей среды. Это вид текстиля появился в начале 1990-х гг., прежде всего благодаря потребностям со стороны военных и медицинских приложений, изделия из умного текстиля находят широкое применение для экипировки военнослужащих, космонавтов и участников экспедиций, альпинистов, спортсменов, а также в экстремальных условиях природных катаклизмов.

До сих пор нет установившегося мнения по используемой терминологии, поэтому можно встретиться с различными определениями в этой области: адаптивные, электронные, коммуникативные, умные (интеллигентные), интерактивные текстили или текстили с откликом. Наиболее традиционные области приложения таких материалов — это электропроводящие волокна, сенсоры, носимые компьютерные устройства, мониторинг состояния здоровья и т. д. Покрытия на основе сопряженных полимеров на поверхности обычных волокон используются для получения электропроводящих текстильных материалов, или сенсоры, способные обнаруживать внутренние напряжения обработанного материала при растяжении. Потенциальная роль текстилей как физической и информационной инфраструктуры широко исследуется для разработки носимых сенсоров. Одним из первых проектов является разработка «носимой материнской платы» с целью создания элемента одежды с коммуникационной возможностью посредством интегрированных сенсоров осуществлять мониторинг состояния здоровья военнослужащего в реальном режиме времени.

Успешное развитие умных текстилей и их дизайн обусловлены рядом причин:

- 1) нанесение покрытий или внедрение волокон в текстуру для реализации проводящих материалов;
- 2) применение функциональных покрытий, используемых в качестве актуаторов физических/химических преобразователей;
- 3) миниатюризация электроники, что делает возможным интегрировать электронные компоненты в текстильные продукты.

Имеются два основных подхода в получении умного текстиля. По первому из них, электроника и преобразователи в форме пряжи разрабатываются с использованием гибких материалов, таких как проводящие нити, или нити, модифицированные различными функциональными материалами, волокна из УНТ, оптические волокна, проводящие полимеры и т. д. Такой подход обеспечивает превосходные носимые свойства, имитирующие свойства регулярного

текстиля, но при этом лимитирующим фактором является потеря сенсорных и коммуникационных функций. Второй подход основывается на прикреплении массово-разрабатываемых преобразователей и интегральных схем к текстильному изделию. Однако в этом случае гибкость и комфортность ткани могут ограничиваться, если присоединяемые компоненты жестки и не могут подвергаться влажной обработке.

Умные текстильные материалы классифицируются на следующие группы:

1) *пассивные умные текстили*. Они представляют первую генерацию умных текстилей со способностью изменять свои свойства в соответствии с изменением окружающей среды. К этой категории относятся материалы с памятью формы, оптические волокна, проводящие материалы;

2) *активные умные текстили*. Являются второй генерацией умных текстилей, которые могут воспринимать внешние сигналы (температуру, интенсивность света, загрязнение) и способны реагировать соответствующим образом, используя интегрированные гибкие или миниатюризованные актуаторы;

3) *очень умные текстили*. Это третья генерация умных текстилей, которые могут чувствовать, реагировать и адаптироваться к внешним условиям или сигналам. Такой текстиль используется в способной к мониторингу здоровья одежде, в костюмах космонавтов, терморегулируемой одежде и т. д.

6.7.1. Актуаторы

Благодаря своей гибкости и легкому весу в качестве актуаторов в текстиле часто используются полимерные материалы. Актуаторы реагируют на сигнал и вызывают в текстильном изделии изменение цвета, выделение определенных веществ, изменение формы и т. д. Например, термические сенсоры в одежде могут детектировать изменение температуры, химические сенсоры на поверхности текстиля могут обнаруживать присутствие и определять концентрацию химических веществ в окружающей среде. С целью создания оптических pH сенсоров на основе текстилей применяются галохромные красители, которые наносятся на ткань при помощи обычных методов крашения или золь-гель реакциями, позволяющими получать допированные красителями прочные гибридные пленки на поверхности текстиля. Изменения в интенсивности отражения, связанные с процессами протонирования-депротонирования, могут быть измерены считывающимися устройствами, прикрепленными к галохромным текстильным материалам (рис. 6.26).

Умный текстиль, ассоциированный с электронным датчиком его цвета, может легко интегрироваться в различные типы портативных систем. Электрохромные соединения (например, берлинская лазурь) являются перспективными материалами для получения умных текстилей для детекций бактерий. Эти материалы подвергаются оптическим изменениям (между двумя состояниями окраски) в зависимости от их редокс-потенциала и обладают возможностью действовать как редокс-индикаторы бактериальной активности.

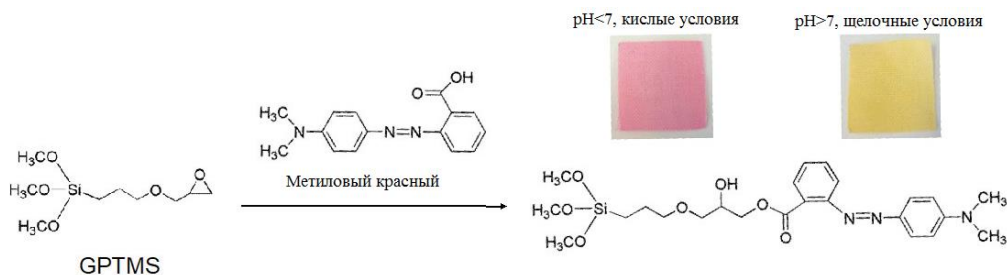


Рис. 6.26. Схема образования метилового красного производного глицидилтриметоксисилана и изменение его цвета в зависимости от pH среды

6.7.2. Проводящие материалы

Благодаря электропроводящим свойствам, эти материалы находят широкое применение в умных приложениях. Они используются как каналы для транспорта данных, так и как важные компоненты для получения сенсоров и актуаторов. Диапазон проводящих материалов достаточно широк: от металлов, как серебро, медь, до углерода в чистом виде или в составе других материалов, например с кремнием.

Токопроводящие текстильные изделия могут быть получены путем покрытия обычных текстильных волокон полимерами (полипиррол, поли-3,4-этилендиокситиофен (PEDOT), полистиролсульфонат (PSS), полианилин (ПАН)), углеродными наноматериалами (графен, УНТ), металлами (проводящая бумага с покрытием Al, Ag нанопроволоки) и др.

Важный класс органических соединений — проводящие полимеры, хотя они не обладают эффективной проводимостью для большинства приложений, но при создании сенсоров, где не всегда требуется высокая проводимость, проводящие полимеры успешно применяются. Под воздействием внешних стимулов проводящие полимеры могут изменять сопротивление и продуцировать электрический сигнал. Полипиррол, например, имеет высокую механическую прочность и является электроактивным в органических и водных средах. Другой широко используемый проводящий полимер полианилин может существовать в трех различных конфигурациях: лейкоэмеральдиновое основание (полностью восстановленное), эмеральдиновое основание (частично окисленное) и пернигранилиновое основание (полностью окисленное). В окисленной форме проводимость ПАН увеличивается на 10 порядков. Широкое применение находят также политиофен и его производные. Невысокая стоимость производства, легкий вес и гибкость позволяют легко интегрировать эти материалы в текстиль.

Хорошим примером использования допированных проводящих наноматериалов являются УНТ из-за их уникальных физико-химических свойств и морфологической структуры. УНТ могут рассматриваться как эффективная альтернатива традиционным неорганическим проводящим материалам в разработке ультратонких сенсорных и электронных компонентов. Известны свойства УНТ в детекции изменений химического состава окружающей среды или ток-

сических газов, и они рассматриваются как необходимые ингредиенты при создании электрических микро- и наносхем для гибкой и носимой электроники. Сенсор влажности и температуры реализован в хлопковом текстиле с проводящей поверхностью из полимерного композита с многостенными УНТ (рис. 6.27).

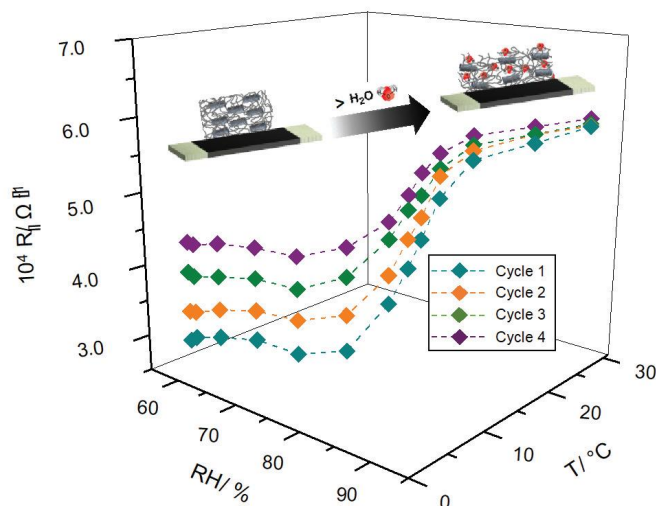


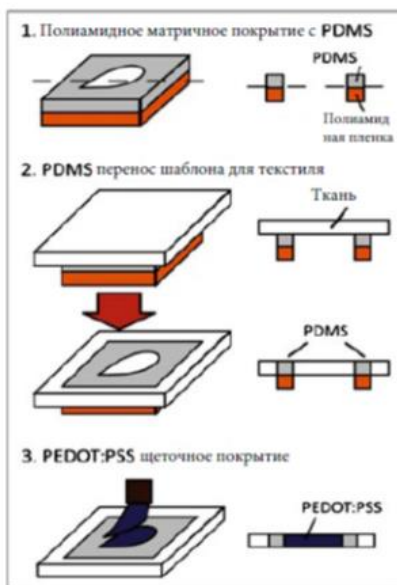
Рис. 6.27. Изменение сопротивления функционального текстильного полотна как функция изменения влажности и температуры (во вставке схематичное изображение адсорбции воды функционизированными УНТ и набухание покрытия)

Носимые датчики на основе поли-3,4-этилендиокситиофена были включены в качестве проводящего полимера в текстиль для мониторинга здоровья человека в амбулаторных условиях. Согласно этому исследованию, электроды PEDOT/PSS (1 см^2) были сформированы на трикотажном полиэфире; после осаждения PEDOT/PSS наносили дополнительные слои с использованием трафарета полидиметилсилоксана (PDMS). Ионный жидкий (IL) гель помогает устанавливать низкоимпедансные кожные контакты. Технологическая схема структурирования PEDOT/PSS на текстильных изделиях представлена на рисунке 6.28.

На основе текстильных тканей создаются гибкие суперконденсаторы для хранения энергии. Примером таких материалов являются, например, активированный уголь в матрице полиметилметакрилата и полиэтиленгликоля, инкорпорированный в тканый хлопок и полиэфирный текстиль. Сборка суперконденсаторной ячейки в традиционное 2-электродное устройство осуществляется трафаретной печатью на поверхности полиэфирного микроволокна. Электроды, покрытые активированным углем, имели электрическую емкость 85 Ф/г при 0.25 А/г на хлопковом батисте и полиэфирном волокне. Нанокompозитное волокно УНТ/ПАН с функцией фотоэлектронной конверсии было интегрировано в текстиль, и получен текстильный материал, который превращал солнечную энергию в электрическую и обладал способностью сохранять ее в многослой-

ной структуре. Полученные CVD-методом УНТ листы укладывали в виде толстых пленок в длинном направлении и скручивали в ориентированное волокно, из которого получали тканевый текстиль. Электроосаждением ПАН на эту ткань получали электрод с последующим нанесением покрытия из слоя гелевого электролита для формирования конечного суперконденсатора. Целевой продукт имел емкость 272 Ф/г с 96% сохранением характеристик после 200 циклов изгиба.

а



б



в

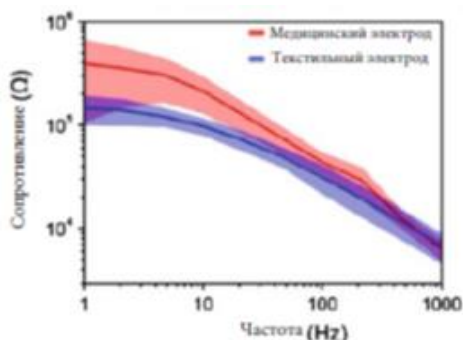


Рис. 6.28. (а) Технологический процесс структурирования PEDOT/PSS на текстильных изделиях. PDMS сначала депонируют на основе полиамида, определяя контур желаемой структуры. Затем текстиль помещают на полиамидную пленку, а PDMS постепенно переносят в основную массу текстиля. После короткого термического отжига раствор PEDOT/PSS наносят кистью на незащищенную область текстиля и сушат; (б) фотография текстильного браслета с электродом PEDOT/PSS; (в) спектры импеданса текстиля и медицинского электрода аналогичной области, измеренные в частотном диапазоне 1 Гц — 1 кГц при контакте с кожей от трех разных добровольцев (средняя (прямая линия) и стандартное отклонение (область достоверности))

Проводящие волокна, полученные техникой вытягивания и скручивания в пучок с последующей модификацией восстановленным оксидом графена (rGO), наночастицами MnO_2 и пленкой полипиррола (PPy), использованы для получения носимого суперконденсатора (рис. 6.29). Волокна проявляли удельную емкость 31 и 411 мФ/см в твердофазных двухэлектродных ячейках с плотностью энергии 9.2 мВт·ч/см² и 1.1 мВт·ч/см³.

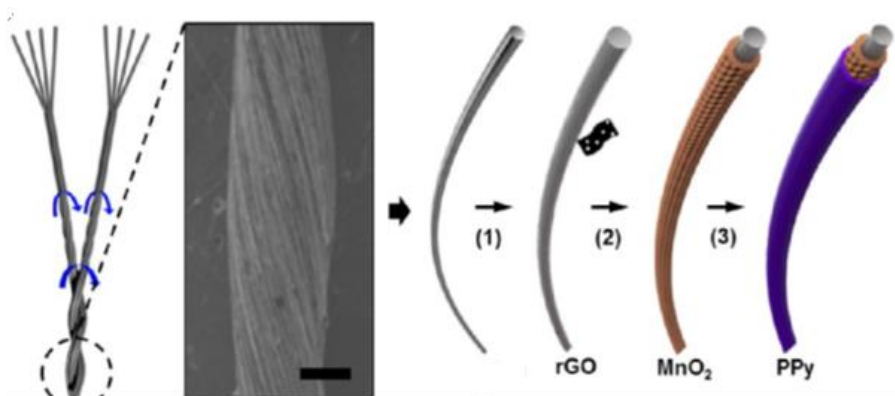


Рис. 6.29. Генерирование и хранение энергии в текстилях.

Получение скрученной пряжи и модификация волокна rGO, MnO_2 и PPy.

(1) Гидротермальная обработка; (2, 3) электроосаждение. Масштаб 100 мкм

Ag-покрытый текстиль в комбинации с нанокомпозитом PDMS/ ZnO , наностержни использованы как трибоэлектрический материал. Полученные наноструктуры вырабатывали на выходе 120 В при 65 мкА, четырехслойный трибоэлектрический наногенератор — 170 В (на выходе) при 120 мкА. Значительного дрейфа не наблюдали после 120 000 циклов.

Использование нанотехнологии позволяет получать мультифункциональные текстили и производить изделия со специальными функциями, включая антибактериальные, УФ-протекторные, самоочищающиеся, водо- и грязеустойчивые и т. д. Однако многие способы модификации поверхности текстиля неорганическими НЧ сопровождаются нестабильностью характеристик, особенно по отношению к влажной обработке. Большинство методов стабилизации наноструктурированных материалов на поверхности текстиля многостадийны и включают функционализацию, нейтрализацию, промывку, высушивание, отверждение, конечную обработку и другие операции. Как правило, эти инновационные разработки довольно дорогостоящие и времязатратные для масштабирования и/или являются небезопасными для окружающей среды из-за применения химических реагентов и органических растворителей.

Будущий успех нанотехнологий для применения в текстильном производстве лежит в областях, где новые принципы будут сочетаться с мультифункциональными текстильными системами с длительными сроками службы и без изменения внутренних свойств текстиля, включая технологичность, гибкость и т. д.

Вопросы и упражнения

1. Каковы характеристики неорганических наноструктурированных материалов, используемых для текстиля?
2. Опишите методы, используемые для модификации поверхности текстиля.
3. Приведите примеры нанотехнологий производства тканей, доступных на рынке.
4. Какие материалы можно использовать для приготовления проводящих тканей?
5. Какие наноматериалы можно использовать для приготовления износостойкого текстиля?
6. Опишите связь между диаметром нити углеродной нанотрубки и прочностью.
7. Определить скручивание как фактор изменения механических свойств волокна УНТ.
8. Опишите связь между потенциалом Леннарда — Джонса и интерактивной энергией пучков УНТ.
9. Опишите экспериментальную методику непрерывного прядения для получения волокон УНТ.
10. Какие наноматериалы можно использовать для приготовления водостойкого текстиля?
11. В чем разница между гомогенными и гетерогенными моделями смачивания?
12. Какое значение имеет модель Касси — Бакстера в текстильном производстве и какие условия необходимы для ее достижения?
13. Опишите особенности гетерогенного смачивания на гидрофобной шероховатой поверхности.
14. Какому строению поверхностного слоя отвечает максимальная адсорбция?
15. Каковы свойства антистатического текстиля и какие наноматериалы можно использовать для производства антистатического текстиля?
16. Определите коэффициент ультрафиолетовой защиты (UPF) и его стоимостные характеристики для производства УФ-защитного текстиля.
17. Опишите наночастицы, используемые для приготовления анти-УФ-текстиля.
18. Какие вещества и соединения используются для производства антимикробных тканей?
19. Опишите механизмы действия антибактериальных полимерных соединений.
20. Классификация соединений N-галамина. Напишите структуры для 6-фенил-1,3,5-триазиан-2,4-диона и тетраметил-2-имидазолидинона.
21. Опишите особенности носимых датчиков на основе PEDOT/PSS для медицинских текстильных применений.

Глава 7

УМНАЯ ЭЛЕКТРОНИКА И СЕНСОРЫ

Развитие электронной индустрии традиционно связано с разработкой высокоскоростных и высокоемкостных устройств, таких как микропроцессоры и ОЗУ. Однако широкое внедрение в практику персонализированной и мобильной электроники изменило стратегию разработок от ориентированных на быстроедействие и эксплуатационные характеристики на развитие устройств, максимально отвечающих потребностям человека, т. е. на развитие гибкой и эластичной электроники на основе материалов, механические свойства которых близки к свойствам ткани человека, а эксплуатационные характеристики отвечают стандартам традиционной электроники. Существенно увеличились потребности здравоохранения в инновационных медицинских устройствах для контроля здоровья человека. Значительный интерес для медицинских приложений представляет гибкая биоэлектроника на основе наноматериалов, благодаря уникальным свойствам, включая мультифункциональность, механическую деформируемость и превосходные эксплуатационные характеристики. Например, мезопористая структура и огромная удельная поверхность НЧ силикагеля делают возможным эффективную доставку лекарств, уникальная деформируемость УНТ позволяет создавать на их основе гибкие электроды, или необычная химическая структура графена обеспечивает высокую мобильность носителей зарядов в гибкой электронике.

7.1. Интеллектуальная электроника на основе нанотехнологий

Интеллектуальную электронику можно определить как электронное устройство, способное работать автономно, используя радиотехнику для электронной связи между мобильными телефонами, Интернетом и компьютерами. С использованием нанотехнологий созданы, например, носимые интеллектуальная локаторная полоска на базе Android или смарт-повязка для беспроводного мониторинга хронических ран. На рисунке 7.1 представлен емкостный датчик, который может обнаруживать кровотечение, а также уровни давления на ране, используя беспроводной стандарт IEEE 802.15.4, который работает с частотой 2,4 ГГц. Одночиповая химическая микросенсорная система, включающая в состав масс-чувствительный, емкостной и калориметрический преобразователи, содержит чувствительные полимерные слои, которые могут обнаруживать летучие органические соединения в воздухе.

Умный бандаж состоит из двух частей: одноразового и многоразового компонентов. Датчики печатаются на одноразовой полоске бандажа, которую можно утилизировать после использования. Беспроводная электроника, которая включает в себя изготовленную струйной печатью плату и антенну, формируется на ленте Kapton, которую можно отсоединить и повторно использовать на другой повязке. Такой подход снижает стоимость системы и поддерживает одноразовость повязки, которая находилась в контакте с раной. Повязка может

осуществлять беспроводную связь со смартфоном пациента, который затем может подключаться к удаленным поставщикам медицинских услуг по мобильной сети или Интернету.

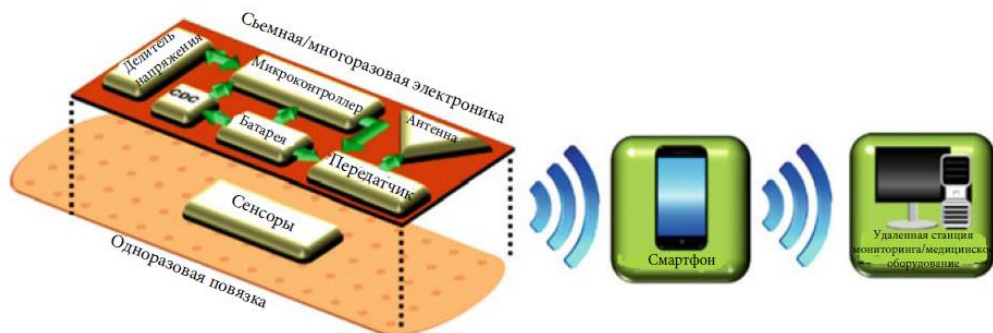


Рис. 7.1. Схема функционирования умного биндажа

7.1.1. Наночипы

Чип представляет собой очень маленькую пластину кремния с электронными схемами на нем и может содержать большое количество информации, а также выполнять математические или логические операции. Последние разработки позволили существенно повысить чувствительность оптических датчиков на основе массивов (ансамблей) металлических НЧ и одиночных НЧ. Приборы и методики зондирования поверхностного плазмонного резонанса на основе наночипов запатентованы не так давно. Программируемый бионаночип работает на 300 мкм в диаметре бусинках-датчиках, состоящих из наносети агарозы, которая выполняет функцию микроэлектромеханического матрицы-носителя структуры со встроенными микрофлюидными элементами. Имеются сведения о наночиповых волокнах из полиэтилена/углерода с кристаллами фибриллярной формы, выращенными при сдвиговом течении. Кристаллические фибриллы имеют размеры от 25 до 200 нм в диаметре.

Как следует из современных воззрений, в соответствии с новым технологическим прогрессом применение 5-нанометровых чипов не завершится в ближайшие годы, в то время как закон Мура утверждает, что число n_2 транзисторов или эквивалентной вычислительной мощности в любой данный год y_2 от числа n_1 транзисторов в любой другой более ранний год y_1 может быть получено из следующего уравнения:

$$n_2 = n_1 2^{\left[\frac{y_2 - y_1}{2}\right]}. \quad (7.1)$$

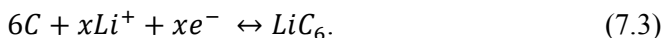
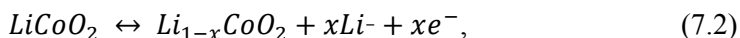
7.1.2. Нанобатареи

Разработка высокоэффективных устройств для производства электроэнергии — одна из актуальных задач сегодня. Новые технологии возобновляемой энергии, такие как солнечные батареи, топливные элементы, биотопливо, способствуют тому, чтобы альтернативная энергетика становилась более практичной и доступной в цене. Высокая производительность таких технологий до-

стигается в основном модернизацией устройств материалами со сложной структурой, как, например, тандемные ячейки в фотовольтаических устройствах. Большинство технологий альтернативных источников энергии лимитируются свойствами материалов. Например, низкая мобильность носителей зарядов полимер/неорганических полупроводников лимитирует эффективность конверсии энергии органических фотовольтаических ячеек не более 6%. Эффективность термоэлектрических устройств не превышает 3%.

Значительный вклад в решение задач технологии альтернативной энергии вносит электрохимическая энергетика. Это научное направление изучает весь комплекс проблем, связанных с взаимным преобразованием различных видов энергии в электрохимических устройствах. *Литий-ионные батареи* — типичные системы для конверсии и хранения электрохимической энергии. Литий-ионные батареи — эффективные, легковесные и перезаряжаемые источники тока, которые находят применение в портативной электронике, имплантируемых устройствах, электроинструментах и гибридных/полностью электрических транспортных средствах вследствие их высокого рабочего напряжения, низкой скорости саморазряда, продолжительного цикла жизни и высокой энергии. Однако литий-ионные батареи характеризуются относительно невысокой удельной мощностью из-за высокой поляризации, возникающей при высоких скоростях зарядки-разрядки. Причиной такой поляризации является низкая скорость диффузии ионов лития в активном материале и увеличение сопротивления электролита, когда скорость зарядки-разрядки увеличивается. Для устранения таких недостатков используют наноструктурированные электродные материалы, которые обладают большой поверхностью и могут обеспечить короткие диффузионные пути для транспорта ионов и электронной проводимости. Химический состав, кристаллическая структура и микроструктура оказывают значительное влияние на поверхностные реакции и процессы транспорта, а также на циклическую стабильность литий-ионных батарей. Имеются две группы катодных материалов для литий-ионных батарей. К первой относятся слоистые структуры с анионной плотно упакованной решеткой, ионы переходных металлов занимают альтернантные слои между анионными листами, и ионы лития интеркалируются в оставшиеся незанятые слои. LiTiS_2 , LiCoO_2 , $\text{LiNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$, $\text{LiNi}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_{1-2x}\text{O}_2$ относятся к этой группе. Шпинели, в которых катионы переходных металлов располагаются во всех слоях решетки, также принадлежат к ним. Этот класс материалов имеет преимущество в высокой плотности энергии благодаря компактной структуре их кристаллической решетки. Другая группа катодных материалов имеет более открытую структуру, такие как оксиды ванадия, галерейные соединения оксидов марганца, фосфаты переходных металлов (например, LiFePO_4). Эти соединения в целом более безопасны и имеют более низкую стоимость по сравнению с первой группой.

Принцип работы литиевых батарей основан на следующих химических реакциях, протекающих как на аноде, так и на катоде:



Катодные литиевые электродные наноструктурированные материалы можно легко синтезировать как твердофазными реакциями, так и методами растворной химии, включая реакции золь-гель синтеза. Так, допированный никелем и серой шпинельный материал с составом $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.99}\text{S}_{0.01}$ синтезирован методом золь-геля с последующим кальцинированием при 300°C в течение 24 ч, затем при 650°C в течение 6 ч на воздухе. Продукт имел наноструктурированную морфологию и широкое распределение НЧ по размеру (рис. 7.2).

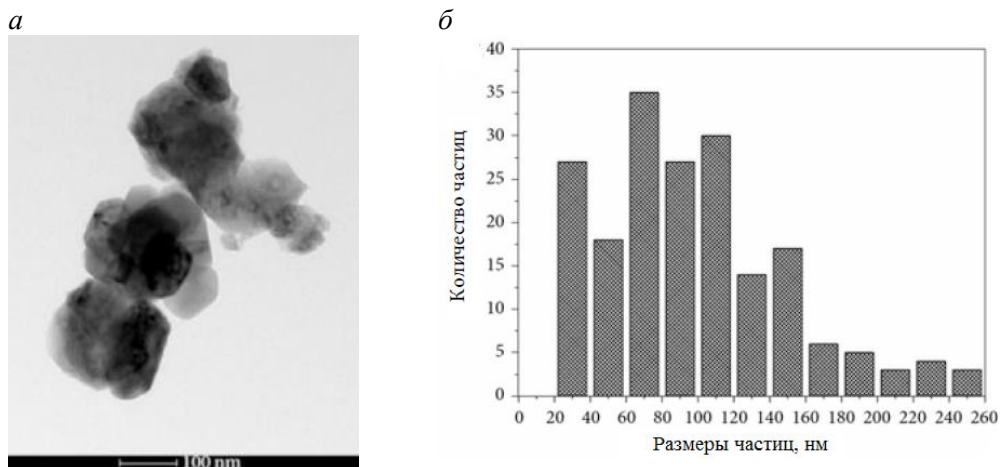


Рис. 7.2. ПЭМ-изображение НЧ $\text{LiMn}_{1.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_{3.99}\text{S}_{0.01}$ (а) и соответствующая гистограмма распределения НЧ по размеру (б)

Нагрев наностержней $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ до 800°C приводит к формированию сферических НЧ $\text{LiNi}_{0.5}\text{Mn}_{1.5}\text{O}_4$ с размерами частиц 70–80 нм. Такой катодный материал обнаруживает хорошие электрохимические характеристики в широком диапазоне скоростей при циклировании между 3.5 и 5 В.

Покрытие наноразмерными оксидами поверхности LiMn_2O_4 электрода может значительно улучшить его циклические характеристики. Тестирование электрохимического поведения нано- $\text{ZnO}/\text{LiMn}_2\text{O}_4$ показало сохранение емкости на 97% после 50 циклов при 55°C , что значительно превышало характеристики контрольного образца (58%). ZnO -покрытие связывает HF из электролита и таким образом уменьшает растворимость марганца в электролите, что последовательно приводит к уменьшению межфазного сопротивления. Аналогичные эффекты оказывает ZnO -покрытие и в случае $\text{Li}_{1.05}\text{Al}_{0.1}\text{Mn}_{1.85}\text{O}_{3.95}\text{F}_{0.05}$ электрода. ZrO_2 -покрытый $\text{Li}_{1.05}\text{Mn}_{0.05}\text{Mn}_{1.9}\text{O}_4$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ni}$) имеет высокую циклическую стабильность при 50°C . ZrO_2 -покрытие, отложенное из коллоидной суспензии, представляет собой пористую сетку из ZrO_2 НЧ с размерами < 4 нм. Такая оксидная сетка эффективно захватывает HF из электролита и тем самым улучшает высокотемпературную циклируемость катода.

Структура литий-ионных батарей может быть наглядно представлена на примере водно-электролитной батареи длительного цикла жизни, состоящей из медного гексацианоферратного катода и анода гексацианоманганата марганца

(рис. 7.3). Каркасная структура берлинской лазури имеет широкие каналы, что позволяет быстро вводить и удалять Na^+ , K^+ , и другие ионы из водных растворов. Кроме того, во время циклирования наблюдается лишь незначительная деформация решетки из-за того, что размеры каналов больше, чем у гидратированных ионов, которые были вставлены и удалены из них. Это приводит к чрезвычайно стабильному электроду, поскольку в случае катода $\text{Cu}^{\text{II}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III/II}}$ было продемонстрировано более 40 000 циклов глубокого разряда. Аналогичные катодные материалы, включая гексацианоферрат никеля ($\text{Ni}^{\text{II}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III/II}}$) также имели очень длительный срок службы при работе в широком диапазоне водных щелочных ионных электролитов и в том, что их реакционные потенциалы можно контролировать, изменяя их состав.

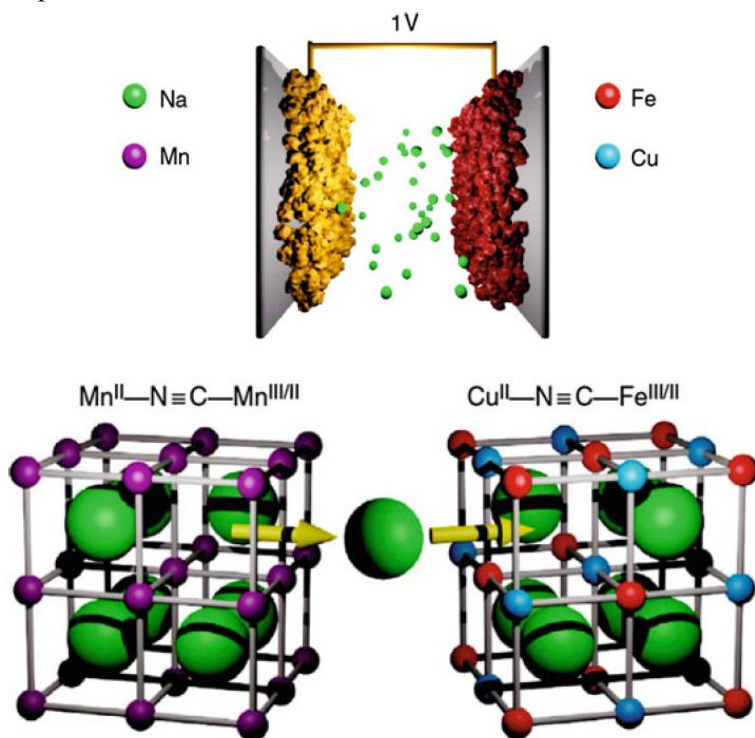


Рис. 7.3. Схема строения электрохимической ячейки с открытой каркасной структурой. Этот новый тип безопасной и долгоживущей батареи с водным электролитом основан на введении ионов натрия в катод гексацианоферрата меди ($\text{Cu}^{\text{II}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Fe}^{\text{III/II}}$) и анод гексацианоманганат марганца ($\text{Mn}^{\text{II}}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Mn}^{\text{III/II}}$), каждый из которых имеет одинаковую кристаллическую структуру открытого каркаса

Разработка высокопроизводительных литий-ионных батарей связана с бесспорными преимуществами наноматериалов в их развитой поверхности, коротких диффузионных расстояниях, огромном количестве активных центров, а также в наличии свободного пространства для изменения объема в ходе процессов циклической зарядки/разрядки.

Недавно разработано новое семейство литий-ионных батарей на основе ориентированных волокон УНТ. Первоначально на ориентированные УНТ осаждали MnO_2 в качестве анода, и затем соединяли с катодом из проволоки лития без металлического коллектора тока и связующего (рис. 7.4).

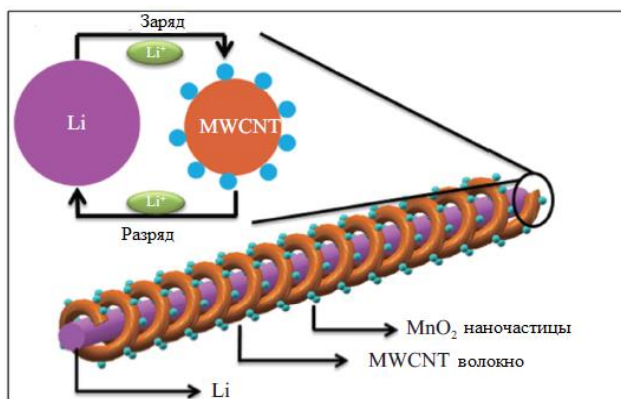


Рис. 7.4. Схематическая иллюстрация получения волокнистой литий-ионной батареи скручиванием ориентированного УНТ/ MnO_2 композитного волокна с проволокой Li

Благодаря превосходным механическим и проводящим свойствам CNT/ MnO_2 композита такая литий-ионная батарея имела хорошие электрохимические характеристики. Однако металлический литий сильно ограничивает практическое применение этих батарей. Если в качестве анода использовать УНТ/LiMn-оксидное волокно и вместе с катодным композитным волокном переплести с хлопковым волокном, можно получить гибкую волокнистую литиевую батарею без металлического лития. Емкость волокнистой литий-титанат/литий-марганцевой оксидной батареи составляет 138 мА·ч/г. На основе аналогичного подхода УНТ композитные волокнистые электроды с анодным и катодным материалом были параллельно намотаны на полимерное волокно PDMS с получением в результате суперэластичной батареи с растяжением до 600% (рис. 7.5).

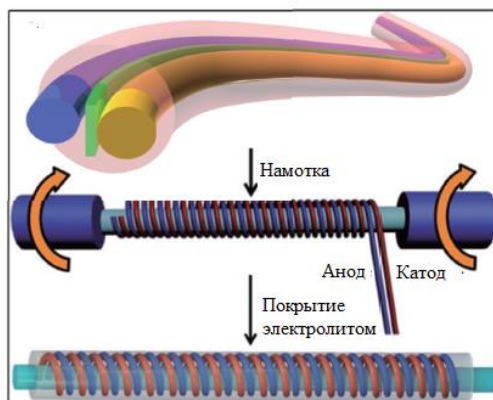


Рис. 7.5. Схематическая иллюстрация получения суперэластичной волокнистой литий-ионной батареи

Применение нанотехнологии в запасании энергии находится на стадии исследований и разработок. Для реализации широкого практического использования необходимо достичь контролируемого и масштабируемого синтеза наноструктур, и понимание механизмов запасаения лития в наноматериалах и кинетического транспорта на межфазной границе электрода и электролита. Влияние наноструктур на производительность батареи заключается не только в их малых размерах. Весьма важными и критическими являются межфазные свойства в их влиянии на пространственно-зарядные эффекты и транспорт зарядов между электродами и электролитом.

7.1.3. Фотоэлектрические солнечные элементы

Фотоэлемент определен как фотовольтаический элемент, который непосредственно преобразует солнечную энергию в электрическую. Фотоэлектрическая энергия солнечных элементов рассматривается как эффективный природной источник энергии, для которого выходная мощность P_{out} может быть определена его вольт-амперными характеристиками:

$$P_{out} = FF \times J_{sc} \times V_{oc} \quad (7.4)$$

и

$$J_{sc} = \int_0^\infty \Phi_\lambda(\lambda) \times QE(\lambda) \times d\lambda, \quad (7.5)$$

где FF — коэффициент заполнения, J_{sc} — плотность тока короткого замыкания, V_{oc} — напряжение холостого хода, q является элементарным зарядом и $\Phi_\lambda(\lambda)$ — спектральная плотность потока источника света.

Эффективность преобразования энергии (PCE , %) для солнечных элементов может быть установлена следующим уравнением:

$$PCE(\%) = \frac{P_{max}}{P_{in}} \times 100\% = \frac{J_{sc} \times V_{oc} \times FF}{P_{in}} \times 100\%, \quad (7.6)$$

здесь P_{max} — максимальная выходная мощность и P_{in} — мощность падающего света.

Значительный интерес для преобразования энергии представляют гибридные солнечные элементы на основе сопряженных проводящих полимеров (доноры) и нанокристаллы TiO_2 (акцепторы) как более дешевая, механически гибкая и масштабируемая альтернатива традиционным фотовольтаическим элементам. Однако полимер/ TiO_2 наностержневые солнечные элементы имеют невысокие фотовольтаические характеристики (в большинстве случаев напряжения холостого хода составляют 0.30–0.44 В, ток короткого замыкания 0.28–2.20 mA/cm^2). Оптимизация межфазной границы полимер/нанокристалл может улучшить эффективность разделения зарядов и уменьшить их рекомбинацию. Поэтому большое внимание уделяется модификации поверхности наностержней TiO_2 органическими и неорганическими соединениями. Например, модификация органической молекулой поверхности TiO_2 повышает J_{sc} до 3.93 mA/cm^2 , V_{oc} до 0.60 В. Модификация TiO_2 кристаллическими квантовыми точками (КТ) CdS приводит к величинам J_{sc} до 1.51 mA/cm^2 , V_{oc} до 0.45 В. Учитывая, что органическая и неорганическая модификации могут по-разному вли-

ять на характеристики гибридного фотовольтаического элемента, предпринимаются попытки создавать гетеропереходные интерфейсы, используя органические и неорганические материалы одновременно на поверхности TiO_2 (рис. 7.6).

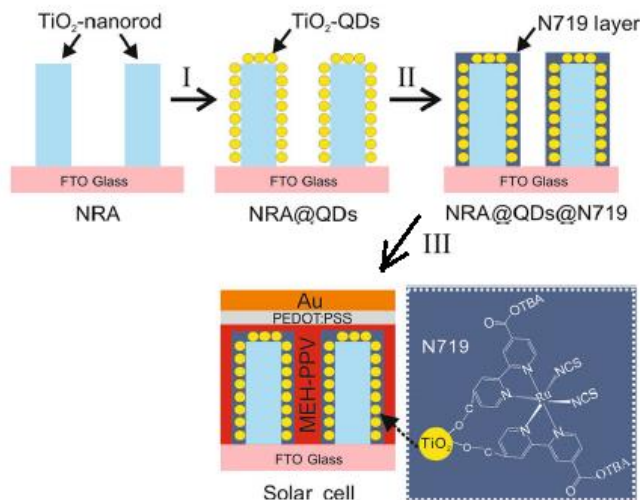


Рис. 7.6. Схематическая иллюстрация формирования гетеропереходного интерфейса в полимер/ TiO_2 солнечном элементе посредством комбинированной модификации TiO_2 -QDs и органическими молекулами. Обозначения: FTO — фтор-допированный оксид олова; N719 — металлоорганический комплекс; PEDOT:PSS — поли-3,4-этилендиокситиофенполистиролсульфонат; MEH-PPV — поли[2-метокси-5-(2'-этилгексилокси)-п-фениленвинилен].

7.2. OLED, LCD и сенсорные экраны

Различают органические молекулярные светоизлучающие диоды (OLED) и полимерные органические светодиоды (на основе высокомолекулярных органических соединений) (PLED). В основе работы светоизлучающих структур лежит принцип электролюминесценции, т. е. возможность некоторых органических соединений излучать свет под воздействием электрического тока. В настоящее время такие дисплеи активно применяются в портативных устройствах, таких как мобильные телефоны, фотокамеры, планшеты и т. п. Другое применение технологии OLED находят в производстве светотехники в связи с интенсивным развитием энергоэффективного освещения на основе твердотельных излучателей.

Принцип действия органических светоизлучающих устройств основан на инжекции электронов и дырок из электродов (катод отдает электроны в эмиссионный слой, а анод забирает электроны из проводящего слоя), транспорте их к активному излучающему слою и рекомбинации с образованием экситонов, часть из которых распадается с испусканием (эмиссией) электромагнитного излучения в области видимого света. Основной характеристикой является квантовый выход люминесценции. Типичные значения квантовой эффективности для современных органических светоизлучающих устройств составляют 8–14%.

В сравнении с жидкокристаллическими дисплеями (LCD) OLED-дисплеи обладают рядом преимуществ, к которым относятся:

- 1) меньшие габариты и вес;
- 2) отсутствие необходимости в подсветке;
- 3) нечувствительность к углу обзора (изображение видно без потери качества с любого угла);
- 4) отсутствие инерционности, мгновенный отклик (на порядок выше, чем у LCD);
- 5) более качественная цветопередача (контрастность может достигать показателей до 1 000 000:1, в отличие от LCD-технологии, которая обеспечивает лишь 2000:1);
- 6) возможность создания гибких экранов;
- 7) большой диапазон рабочих температур ($-40...+70^{\circ}\text{C}$);
- 8) энергоэффективность более 100 лм/Вт, по прогнозам в ближайшее время этот показатель достигнет 175 лм/Вт.

Однако имеется и ряд серьезных недостатков, ограничивающих повсеместное распространение OLED-дисплеев. При увеличении размеров дисплеев резко возрастают расходы на их производство, а следовательно, и конечная стоимость, а также малая долговечность ячеек матрицы (у полноцветных OLED — около 30 000 ч). Наименьшим сроком службы характеризуются OLED синего свечения — не более 17 500 ч.

Для создания эффективных OLED используемые материалы должны удовлетворять ряду требований:

- 1) материалы активных слоев должны обладать высокими значениями квантового выхода люминесценции;
- 2) материалы транспортных слоев должны обладать электронной или дырочной проводимостью;
- 3) легко наноситься на подложку и быть совместимыми с другими компонентами излучающей среды;
- 4) иметь достаточную химическую и термическую стабильность.

В качестве материалов активного слоя используются сопряженные органические полимеры (полифенилвинилен, полиэтилендиокситиофен, полистиренсульфонат) и металлоорганические соединения (например, 8-гидроксифинолинат Al, бензоксазольные и бензтиазольные комплексы Zn, Al, комплексы Ir(III), Pt(II)). Важную роль в определении эффективности светоизлучающих устройств играют материалы слоя для переноса электронов. Они должны обладать определенными свойствами, такими как обратимое электрохимическое восстановление с высоким потенциалом восстановления; высокой термической стабильностью; высоким потенциалом ионизации и сродством электрона к эмиттеру p-типа; высокой подвижностью электронов; высокой диэлектрической константой.

Материалами для переносов электронов являются комплексы металлов, производные оксадиазола, триазола, полифенилхиноксалин и другие, для переноса дырок — производные трифенилдиамина, пиразолина, поливинилкарбазол, дифениламинофенилфлуорен и др. К материалам с указанными характеристиками относятся также полимер/неорганические наноккомпозиты. Для опти-

электронных приложений представляют интерес наноккомпозитные материалы на основе полипиррола, полииндола, полиметилметакрилата (ПММА) и неорганических наноструктур, таких как CdS, ZnO, ZnS, TiO₂, CoCl₂ и др. Интенсивность фотолюминесценции (PL) в наноккомпозите TiO₂/ПММА с добавлением НЧ TiO₂ в полимерную матрицу благодаря тому, что увеличивается скорость безызлучательной рекомбинации электрон — дырка в титаноксидной оболочке.

Определяющую роль в способности к эмиссии света TiO₂ полимерными наноккомпозитами играют кислородные вакансии, поверхностные дефекты и автолокализованные экситоны в структуре наноккомпозита. В спектрах их фотолюминесценции имеются выраженные пики при 390, 450, 495 и 568 нм, соответствующие излучению в сине-фиолетовой, синей, зеленой и желтой областях спектра (рис. 7.7).

Из кривых спада PL спектров затухания могут быть рассчитаны средние времена возбужденного состояния электрона:

$$\tau_{avg} = \frac{(A_1 + \tau_1) + (A_2 + \tau_2) + (A_3 + \tau_3)}{(A_1 + A_2 + A_3)}, \quad (7.7)$$

где A_1, A_2, A_3 — относительный вклад и τ_1, τ_2, τ_3 — времена спада, нс.

Время жизни возбужденного электрона для НЧ TiO₂ составляет $\tau_1 = 77$ нс, $\tau_2 = 4.74$ нс, $\tau_3 = 4.73$ нс и $\tau_1 = 7.52$ нс, $\tau_2 = 7.51$ нс, $\tau_3 = 7.50$ нс для ПММА-TiO₂ наноккомпозита соответственно. Компонент медленного спада соответствует глубокой донорно-акцепторной рекомбинации, а компонент быстрого спада — поверхностной рекомбинации в ловушке. Среднее время жизни возбужденного состояния ПММА-TiO₂ наноккомпозита (~7.507 нс) относительно ниже, чем для нанонаполнителя TiO₂ (~12.39 нс) из-за увеличения амплитуды быстрого компонента. Уменьшение среднего времени жизни соответствует более высокой скорости электрон — дырка рекомбинации в ПММА-TiO₂ наноккомпозите, что хорошо согласуется с данными PL спектров.

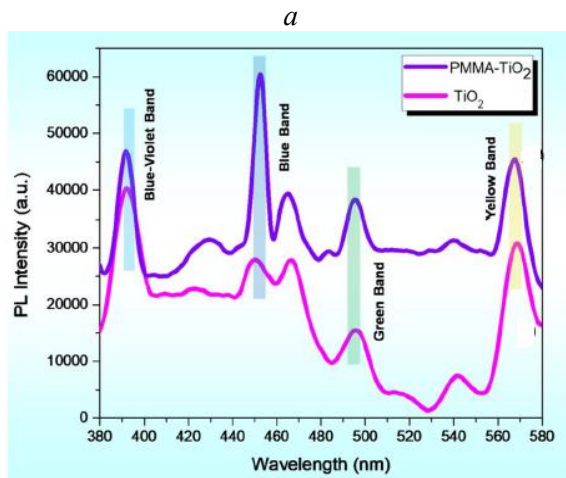


Рис. 7.7 (начало). PL (а) и PL спектры затухания с временным разрешением TiO₂ и полимерного наноккомпозита TiO₂-ПММА (б); СIE диаграмма для полимерного наноккомпозита TiO₂-ПММА (в)

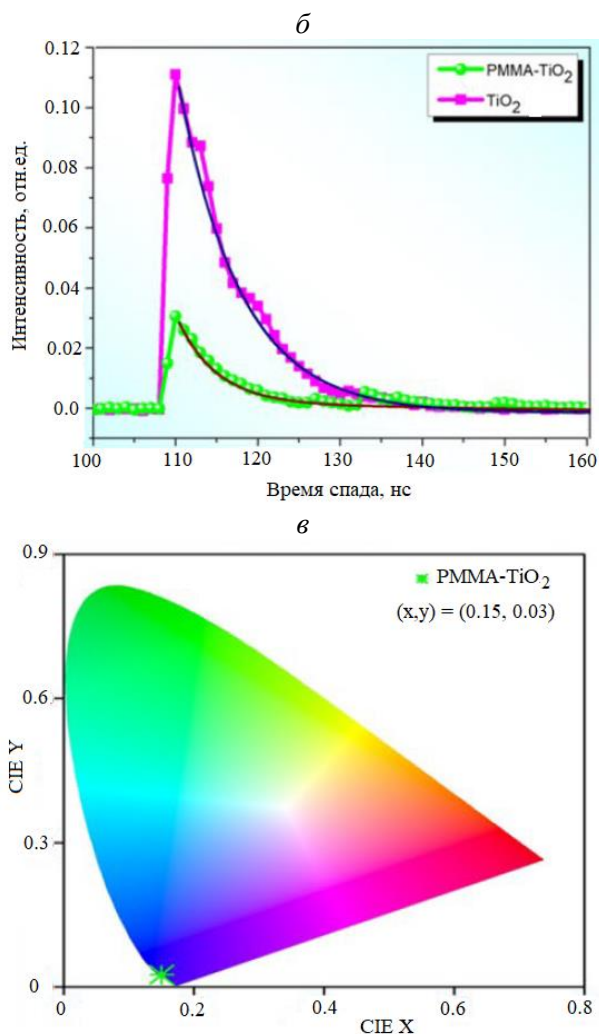


Рис. 7.7 (окончание). PL (а) и PL спектры затухания с временным разрешением TiO₂ и полимерного нанокompозита TiO₂-ПММА (б); CIE диаграмма для полимерного нанокompозита TiO₂-ПММА (в)

Сопоставление вольт-амперных характеристик светоизлучающих диодов типа поли-9,9'-ди-н-октилфторенил-2,7-диил (PFO) и нанокompозита диоксида TiO₂/PFO свидетельствует о том, что с увеличением содержания НЧ TiO₂ до 35 мас.% кривая J-V показывает почти линейную зависимость изменения электрического поведения от полупроводника к резистору (рис. 7.8).

Эффективность OLED характеризуется его квантовой эффективностью и может быть определена следующим соотношением:

$$\eta_{ext} = \eta_r \Phi_f \chi \eta_{out} = \eta_{int} \eta_{out}, \quad (7.8)$$

где η_{ext} , η_{int} и η_{out} являются внешними, внутренними и внешними квантовыми эффективностями соответственно.

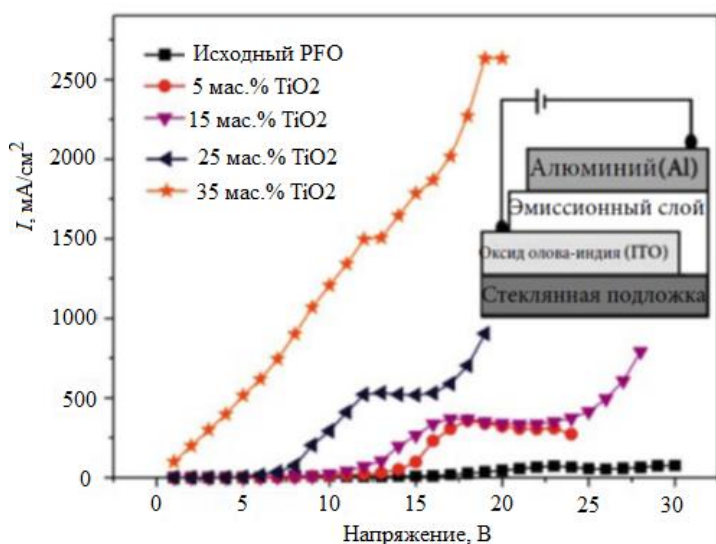


Рис. 7.8. Вольт-амперные характеристики OLED-устройств PFO и PFO/TiO₂. Вставка показывает принципиальную схему OLED

На рисунке 7.9 представлены электролюминесцентные (EL) спектры OLED устройств на основе гибридных материалов PFO/(0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10 мас.%) МЕН-PPV в присутствии и отсутствии SiO₂/TiO₂ нанокompозитов. В EL спектре гибридного материала с SiO₂/TiO₂ нанокompозитом наблюдается увеличение электролюминесцентного пика МЕН-PPV (740 нм) и его сдвиг в красноволновую область спектра при увеличении его содержания > 0.1 мас.%, что является следствием не только Ферстеровского переноса энергии, но также и электрон — дырка рекомбинации. Более того, присутствие SiO₂/TiO₂ YX приводит к сдвигу CIE координат цветности OLED устройства (табл. 7.1).

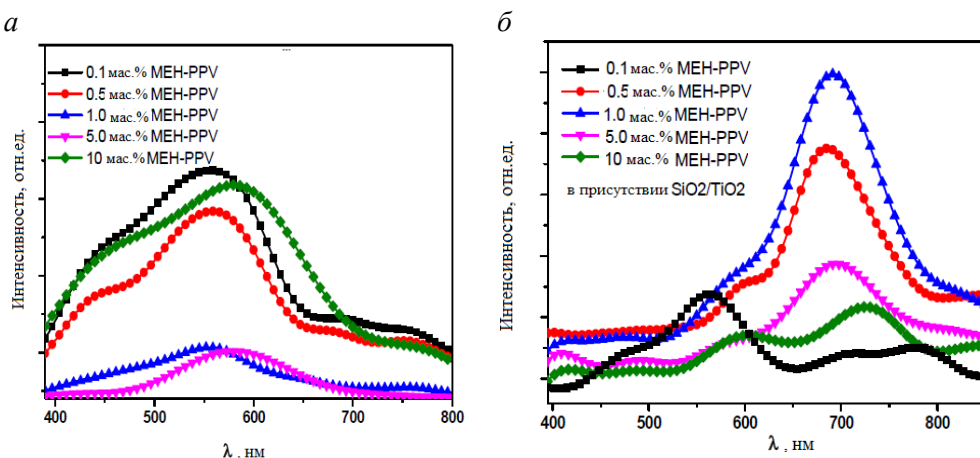


Рис. 7.9. Электролюминесцентные спектры OLED устройств на основе гибридных материалов PFO/(0.1, 0.5, 1.0, 5.0, 10 мас.%) МЕН-PPV в присутствии (а) и отсутствии SiO₂/TiO₂ нанокompозитов (б)

Таблица 7.1. CIE координаты цветности OLED устройств на основе гибридных материалов PFO/МЕН-PPV при напряжениях, соответствующих наивысшей люминесцентности

Содержание акцептора в смеси	В присутствии SiO ₂ /TiO ₂ нанокompозита			В отсутствие SiO ₂ /TiO ₂ нанокompозита		
	CIE координаты		Напряжение, В	CIE координаты		Напряжение, В
	Х	У		Х	У	
0.1	0.313	0.395	31.5	0.294	0.284	36
0.5	0.337	0.447	30.5	0.298	0.305	34
1	0.333	0.413	29.5	0.285	0.37	39.5
5	0.318	0.279	34	0.374	0.346	34.5
10	0.307	0.226	39.5	0.319	0.243	38

Сенсорный экран относится к экрану блока визуального отображения, который позволяет пользователю давать команды компьютеру, касаясь части экрана, а не с помощью клавиатуры. Сенсорные экраны являются одним из ключевых компонентов высокопроизводительных дисплеев, и их соответствие современным стандартам определяются качеством, т. е. электрическими, оптическими и механическими свойствами прозрачных проводящих электродов (TCEs). Наиболее широко используемыми TCEs в сенсорных панелях резистивного или емкостного типов являются олово-допируемые In₂O₃ (ITO) пленки. Хотя ITO пленки характеризуются высокой проводимостью и прозрачностью в видимой области спектра, однако высокое поверхностное сопротивление тонких пленок ITO, их хрупкость, нехватка сырьевых ресурсов индия являются ограничением в практическом использовании ITO для создания больших и доступных по цене гибких сенсорных экранов. В частности, высокое поверхностное сопротивление (100–150 Ом/квадрат) тонкой пленки (20 нм) является критическим для создания сенсорной панели резистивного типа свыше 20 дюймов. В качестве альтернативы высокорезистивным и дорогим ITO в гибких сенсорных панелях рассматриваются такие электродные материалы как УНТ, листы графена, пленки проводящих полимеров, нанопроволоки металлов. Но при этом сенсорные панели на основе УНТ и PEDOT:PSS электродов демонстрируют умеренные характеристики также из-за высокого поверхностного сопротивления УНТ или графена и нестабильности кислотных PEDOT:PSS электродов. Недавно в качестве электродов стали использоваться металлические решетки благодаря их низкому поверхностному сопротивлению и высокой прозрачности. Перспективными материалами являются перколяционные сети из нанопроволок металлов (Ag, Cu) и пленки на их основе.

Показатель проницаемости и оптического пропускания для Ag-нанопроволочных TCEs, используемых в гибких сенсорных панельных системах, рассчитывают по проценту ослабления света (H) за счет рассеяния проходящего света (отклонение составляет более чем на 2,5° от падающего пучка) по следующей формуле:

$$H = \frac{(I_s)_{2.5^\circ-90^\circ}}{I_d + (I_s)_f}, \quad (7.9)$$

где I_d — проходящий светлый поток, $(I_s)_f$ — поток, который подвергается последующему рассеянию, т. е. интенсивности рассеяния между 0° и 90°.

На основе перколяционных сетчатых электродных пленок из нанопроволок Ag с различным поверхностным сопротивлением 30–70 Ом/площадь, оптической прозрачностью 89–90% и величиной ослабления светового потока 0.5–1% разработаны 12-дюймовые прозрачные сенсорные панели гибкого пленка-пленка и жесткого стекло-пленка-пленка типа.

7.3. Сенсоры

Сенсоры являются важным элементом носимых устройств мониторинга, и их свойства являются определяющими в основных характеристиках современных носимых устройств, как чувствительность, уровень энергопотребления, комфортность и т. д.

Первым примером носимой электроники было получение резистивных нитей, которые были использованы в качестве электродов в системе для детекции электрокардиограммных сигналов. Транзистор в форме текстиля — реальный шаг на пути создания сложных устройств и функций, включая получение полностью текстильных контуров и схем. Включение некоторых типов химических рецепторов в структуру транзисторов открывает путь для практической реализации химических и биологических сенсоров. Такой подход позволяет избежать проблемы соединения двух сильно отличающихся технологий, как текстиль и электроника; решать вопросы ценовой интеграции электронных функций на платформе текстилей; наконец, дает возможность использовать топологические особенности текстилей (например, формирование 3D-структур, или возможность комбинирования различных волокон в уникальной структуре и т. д.).

Спектр наноразмерных материалов, которые могут использоваться для изготовления датчиков, весьма широк: металлические нанотрубки, нанопроволоки, нанокомпозиты, наностержни, наноструктурированные полимеры, различные аллотропные формы углерода, включая УНТ, графен и фуллерены. В таблице 7.2 и на рисунке 7.10 представлены примеры перспективных наноматериалов, на базе которых созданы сенсоры для мониторинга основных показателей состояния организма.

Таблица 7.2. Примеры новейших носимых сенсоров и соответствующих наноматериалов для мониторинга основных показателей состояния организма

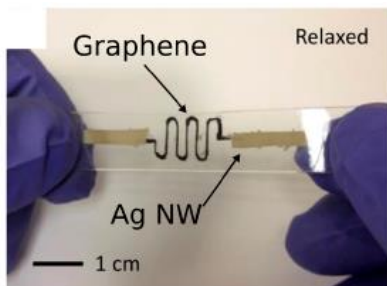
Показатели	Материалы сенсора	Свойства	Недостатки
Температура	Графен	Гибкость и эластичность	Флуктуация чувствительности при растяжении
Температура	NiO	Высокая чувствительность, масштабируемый синтез	Неэластичный
Температура	Органические полупроводники (BEDT-TTF)	Гибкость	Нет данных по чувствительности и надежности
SpO ₂ /частота пульса	Органические полупроводники для OLED, органические фотодиоды	Высокая гибкость	Требует тесного контакта

Продолжение табл. 7.2

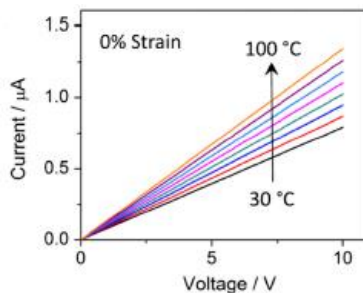
Показатели	Материалы сенсора	Свойства	Недостатки
ЭКГ/частота пульса	Ag нанопроволока/ PDMS, напечатанные электроды	Клинически совместимые, точность	Ограничения по форме
Частота пульса	Пьезорезистивные нановолокна	Высокая чувствительность, гибкость и возможность для контроля давления	Возможность артефактов
Частота пульса	Сенсор давления на основе PGS	Возможность для измерения давления	Требует тесного контакта
Интенсивность дыхания	Графен/смола, графен-внедренный текстиль	Высокая растяжимость, масштабируемое производство	Стоимость и возможность артефактов
Интенсивность дыхания	Покрытая Ag и PI-Cu-PET нить	На основе текстиля	Низкая чувствительность

BEDT-TTF — бис(этилендитио)тетратиофульвален; SpO_2 — насыщение крови кислородом; PGS — поли(глицерол себаат); PI-Cu-PET — полиимид/Cu-полиэтилентерефталат.

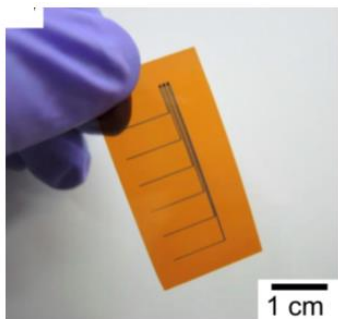
а



б



в



г

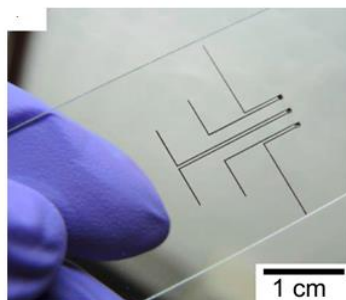


Рис. 7.10 (начало). Носимые температурные сенсоры: а) растяжимый графеновый термистор Ag нанопроволочными электродами как контакты в состоянии релаксации; б) кривые ток-напряжение для сенсора при изменении температуры от 30 до 100 °C; напечатанные термисторы на полиамиде (в) и стеклянном (г) субстратах и отклик сенсоров в ходе касания и сравнение с термопарой (д)

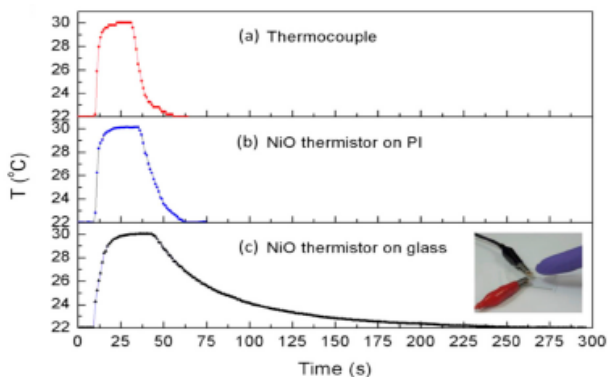


Рис. 7.10 (окончание). Носимые температурные сенсоры:

- а) растяжимый графеновый термистор с Ag нанопроволочными электродами как контакты в состоянии релаксации; б) кривые ток-напряжение для сенсора при изменении температуры от 30 до 100°C; напечатанные термисторы на полиамиде (в) и стеклянном (г) субстратах и отклик сенсоров в ходе касания и сравнение с термопарой (д)

7.3.1. Биосенсоры

Биосенсоры используют биохимические реакции, опосредуемые выделенными ферментами, иммунными комплексами, тканями, органеллами или целыми клетками, для детектирования химических соединений в виде электрических, термических или оптических сигналов. Биосенсоры являются структурами, указывающими на присутствие определенных молекул или биологических структур в исследуемых пробах. Основываясь на принципе обнаружения, биосенсоры могут быть классифицированы на электрохимические, оптические, пьезоэлектрические, термометрические, калориметрические или магнитные типы. На рисунке 7.11 представлена схема электрохимического биосенсора, состоящая из двух основных элементов: *интерфейса биораспознавания и преобразователя*. Интерфейс обеспечивает селективное обнаружение биомолекул, а преобразователь трансформирует биохимические сигналы в измеримые электрические сигналы.

Наноматериалы, которые могут быть включены в состав биосенсора, представляют собой НЧ золота, полупроводниковые квантовые точки, полимерные НЧ, УНТ, наноалмазы и графен. Например, биосенсоры на основе графен/НЧ Au (для детекции глюкозы, pH, влажности и сенсор тремора) и микроиглы с лекарством собирают вместе на тонкой эластомерной пленке, и такое устройство может использоваться для мониторинга и лечения диабета. Ультратонкие Si наномембранные индикаторы деформации и устройства памяти на основе НЧ Au интегрированы в эпидермальный электронный пластырь для получения количественных данных по частоте тремора в неврологических нарушениях, для хранения биосигналов и трансдермальной доставки лекарств на основе анализа данных.

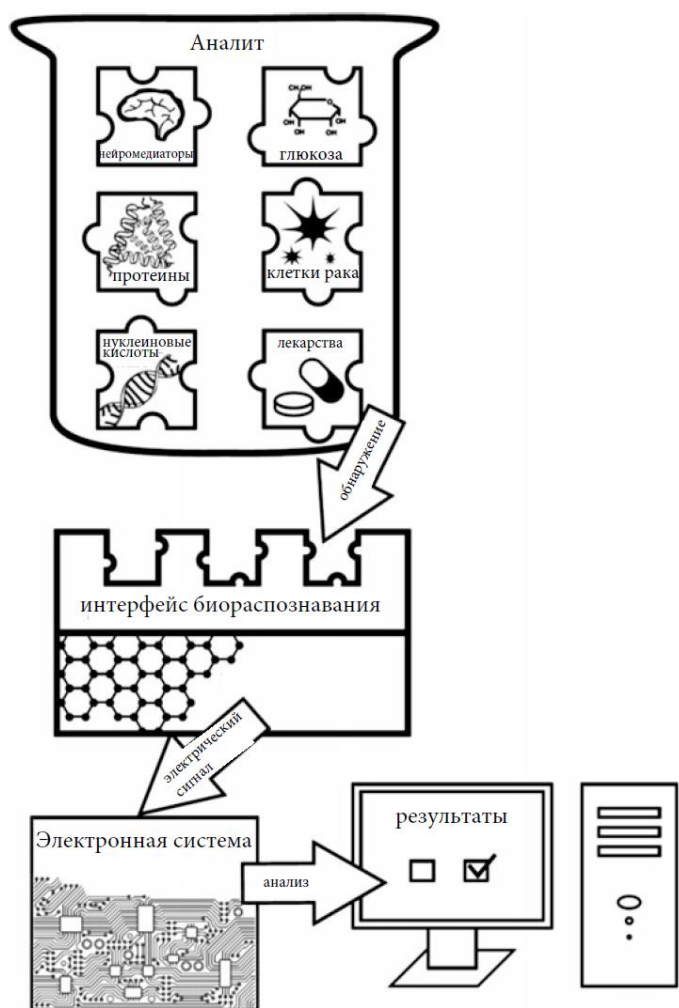
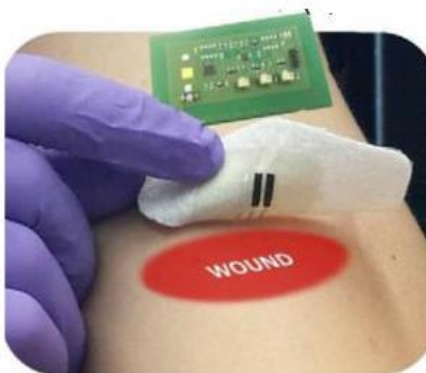


Рис. 7.11. Схема действия биосенсора для клинических применений

Носимые биосенсоры, которые детектируют биохимические молекулы в телесных секретах, являются альтернативной платформой для неинвазивного биомаркерного мониторинга. Разработан специальный лейкопластырь для раны, который измеряет уровень мочевой кислоты — ключевого индикатора заживления раны. Электрохимический сенсор слюны может детектировать изменения в концентрации биомаркеров, таких как глюкоза, лактат, K^+ , Na^+ , при физических нагрузках. Такие неинвазивные и непрерывные системы мониторинга глюкозы чрезвычайно важны для пациентов, больных диабетом, которые нуждаются в периодическом тестировании глюкозы. Используя сенсорные системы на базе слюны, можно осуществлять ежедневный эффективный мониторинг уровня глюкозы (рис. 7.12).

а



б

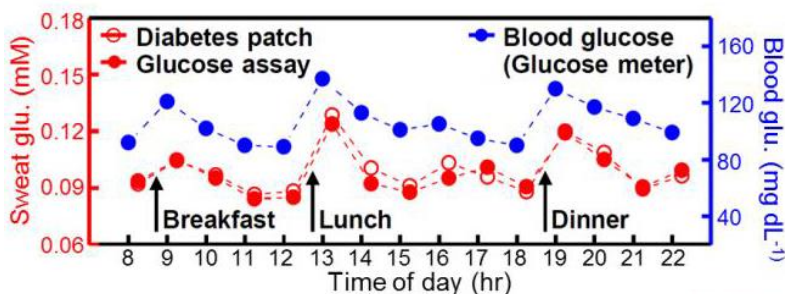


Рис. 7.12. Беспроводные биохимические сенсоры для детекции заживления раны (а) и мониторинга глюкозы с помощью носимого диабетного пластыря (б)

7.3.2. Газовые сенсоры

Газовые или химические сенсоры имеют широкое применение в промышленности, мониторинге окружающей среды, в космических исследованиях, биомедицине и фармацевтике. Газовые сенсоры с высокой селективностью необходимы для детекции взрывоопасных газов, например водорода и метана, и в режиме реального времени для установления утечки токсических и патогенных газов на производстве. Имеются несколько базовых критериев, определяющих эффективность газочувствительных систем:

- 1) высокая чувствительность и селективность;
- 2) быстрое время отклика и время восстановления;
- 3) чувствительность при низком содержании аналита;
- 4) низкая температура функционирования;
- 5) стабильность характеристик.

Основной принцип газочувствительности материалов заключается в процессах адсорбции и десорбции молекул газов, поэтому чем больше контактирующие межфазные поверхности, тем выше чувствительность материала.

Развитие нанотехнологии создает огромный потенциал для разработки высокочувствительных, недорогих, портативных сенсоров с низким потребле-

нием энергии. Экстремально высокое отношение поверхности к объему и пористая структура наноматериалов являются идеальным для адсорбции молекул газов и их хранения. Поэтому наноматериалы, такие как УНТ, нанопроволоки, нановолокна и НЧ, широко исследуются в качестве газовых сенсоров.

Механизм газовой чувствительности сенсора может сильно различаться в зависимости от материала и природы детектируемых газов. Полупроводниковые оксиды металлов n-типа, как SnO_2 или ZnO газочувствительного слоя, вовлекаются в поверхностные реакции между молекулами аналита и активными формами хемосорбированного кислорода. Воздействие восстановительных газов будет вызывать увеличение проводимости полупроводников n-типа и снижение для материалов р-типа, в то время как влияние окислительных газов противоположное. Механизм становится более сложным, если металлоксидные наноструктуры дополнительно функционализируются, например НЧ благородных металлов. НЧ палладия проявляют высокую чувствительность по отношению к H_2 . Адсорбция водорода на Pd приводит к формированию гидрида PdH_x , который обладает более низкой проводимостью. Pd наноструктурированные материалы демонстрируют более высокую чувствительность и селективность, более быстрый отклик и энергоэффективность по сравнению с массивным или тонкопленочными образцами (табл. 7.3).

Таблица 7.3. Газочувствительные свойства при комнатной температуре одноэлементных наноматериалов

Материалы	Структуры	Газ	Концентрация	Чувствительность или ответ	Время ответа
Pd	Нанотрубки	H_2	1%	11.6%	<10 с
Pd	Нанотрубки	H_2	100 ppm	247%	400 с
Pd	Мезопровода	H_2	5%	—	75 мс
Pd	Пленка	H_2	0.11%	0.05%	34 с
Pd	Ультратонкая пленка	H_2	2%	68%	68 мс
Pd	Наноточки	H_2	40%	60%	7 с
Si	Пористая пленка	Этанол	4000 ppm	19	35 с
Si	Нанопровода	NO	500 ppb	<0.7%	30–40 с
Te	Тонкая пленка	NO_2	0.75 ppm	<46%	2–3 мин
Te	Нанотрубки	CO	200 ppm	1.13	5.5 мин
Te	Нанотрубки	NO_2	10 ppm	0.6	1.4 мин
Te	Нанотрубки	NO_2	500 ppt	5000	5 мин

Водородные сенсоры на основе нанотрубок Pd (толщина стенок ~50 нм, размер кристаллитов 22–42 нм) проявляет более высокую чувствительность и быстрое время отклика при комнатной температуре, чем в случае Pd-пленок (размер зерен ниже 10 нм).

В большинстве случаев металлоксидные газовые сенсоры (на основе SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 , In_2O_3 , Fe_2O_3 и др.) проявляют чувствительность при высоких температурах (выше 150°C). Однако наноструктурированные оксиды металлов нередко со специфической морфологией могут функционировать и при температурах, близких к комнатной. Использование в качестве газовых сенсоров 1D полупровод-

никовых наноструктур можно показать на примере нанопроволок нанокристаллического SnO_2 . Сенсорные устройства на их основе обнаруживают высокую чувствительность и воспроизводимость по отношению к этанолу, CO и H_2 . Эффективные сенсорные свойства обусловлены прежде всего малыми размерами зерен (~ 5 нм) и высоким аспектным отношением нанопроволоки SnO_2 . Пористая сеть из взаимосвязанных нанопроволок вносит также значительный вклад в адсорбцию газовых молекул. Показано, что селективность по отношению к NO_x поликристаллических нанотрубок SnO_2 обусловлена более предпочтительным взаимодействием их молекул с кристаллической гранью $\{101\}$ нанотрубок (рис. 7.13).

Проводящие полимеры с π -сопряженной структурой отличаются механизмом допирования/дедопирования. Проводящие полимеры при взаимодействии с молекулами газа могут действовать как доноры электронов, так и в качестве акцепторов электронов, что приводит соответственно к увеличению или снижению концентрации носителей, тем самым — к изменению проводимости сенсорного материала. Проводящие полимеры чаще всего используются как низкотемпературные сенсоры, в то время как другие органические материалы, как фталоцианины, могут быть активными от комнатной температуры до 180°C благодаря их более высокой термической и химической стабильности. Концентрация носителей в нановолокнах полианилина может уменьшаться при воздействии NH_3 или увеличиваться в присутствии NO_2 . 1D наноструктуры полианилина обнаруживают достаточно быстрый отклик к HCl и NH_3 , но при этом сенсорные свойства не отличаются высокой воспроизводимостью, что является основным препятствием для практического применения.

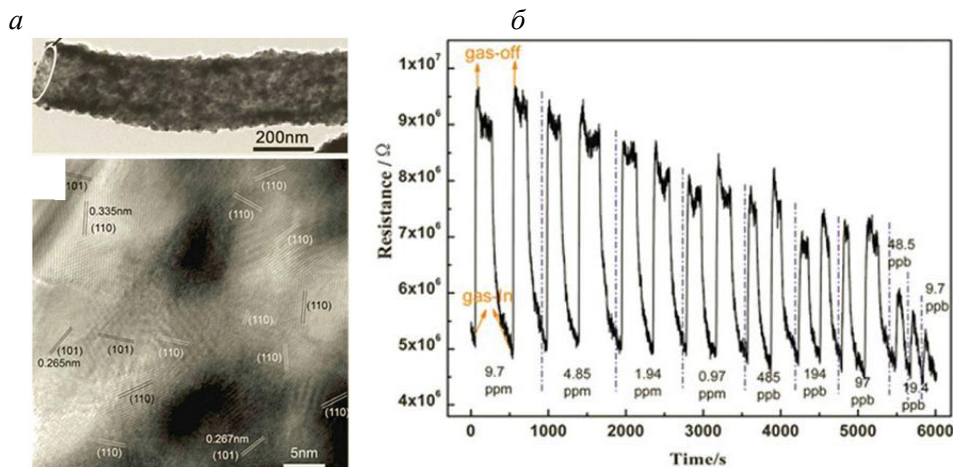


Рис. 7.13. ПЭМ снимки нанотрубок SnO_2 (а) и кривые отклика SnO_2 сенсорных нанотрубок на NO_x с концентрацией от 9.7 ppm до 9.7 ppb при комнатной температуре

С другой стороны, полианилиновый сенсор демонстрирует хорошую воспроизводимость по отношению к этанолу без видимой деградации. Необходимо учитывать, механизм чувствительности полианилина к NH_3 и этанолу различен. В первом случае сенсор работает по принципу протонирования/депрото-

нирования, во втором — принцип действия основан на набухании полимера, вызванном молекулами этанола. Допированные (+)-камора-10-сульфоновой кислотой полианилиновые волокна показывают относительно быстрый отклик и приемлемое время регенерации при циклической экспозиции аммиака (500 ppm). Среднее время отклика составляет 45 ± 6 с, время регенерации — 63 ± 9 с. Однако в некоторых случаях может наблюдаться повышение базовой линии сопротивления после первого цикла, что указывает на то, что молекулы аммиака могут необратимо связываться с волокном (рис. 7.14).

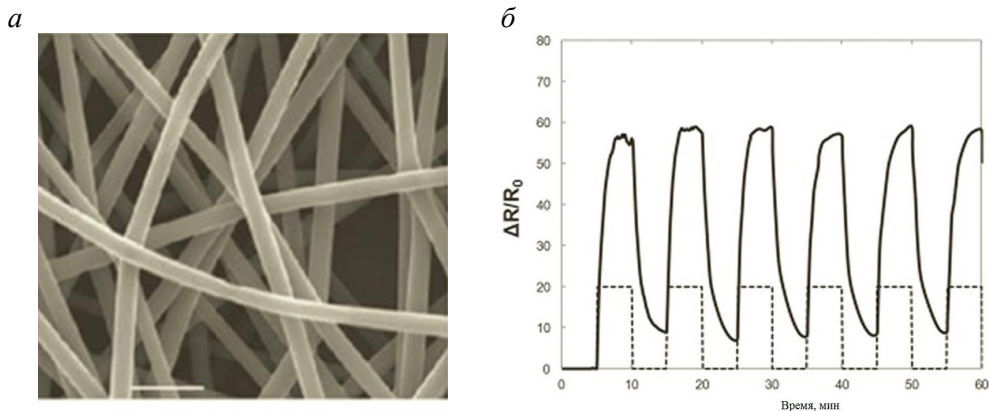


Рис. 7.14. а) СЭМ-изображение полианилина, допированного (+)-камора-10-сульфоновой кислотой (масштаб 2 мкм); б) кривые чувствительности допированного полианилина на циклическую экспозицию 500 ppm NH_3

Углеродные материалы с присущими им признаками нанобъектов представляют собой идеальные компоненты для развития сенсорной технологии, поскольку эти материалы сочетают превосходную чувствительность детекции с интересными свойствами преобразования сигнала в одном и том же чувствительном слое материала. В отличие от поликристаллических материалов (например, поликристаллических оксидов металла) квазиодномерные материалы в меньшей степени подвергаются действию примесей, которые обычно локализуются на границах зерен, что и наблюдается у поликристаллических материалов.

Существует несколько типов углеродных наноматериалов для газочувствительных приложений, такие как:

- 1) сажа в составе с полимерными материалами, где содержание проводящей дисперсной фазы соответствует уровню перколяции;

- 2) углеродные нановолокна, их диспергирование в полимере улучшает стабильность чувствительности сенсорного материала благодаря тому, что высокое аспектное отношение нановолокна препятствует их движению в матрице в ходе адсорбции и десорбции газа;

- 3) углеродные нанотрубки; электронные свойства УНТ обеспечивают экстремальную чувствительность к их локальному химическому окружению, что делает их перспективными кандидатами для встраивания в структуру газовых сенсоров;

4) графен и восстановленные формы оксида графена; доступность углеродных атомов графена молекулам окружающего анализита обеспечивает максимальное взаимодействие с целевыми молекулами; каждый атом в молекуле графена является поверхностным атомом, что обеспечивает максимально возможную площадь поверхности на единицу объема и наивысшую сенсорную эффективность графеновых листов. Отличительной чертой графеновых сенсоров является также низкий уровень джонсовского теплового шума из-за его металлической проводимости. Основным недостатком однослойных графеновых газовых сенсоров заключается в длительных временах восстановления при комнатной температуре, полное восстановление может быть достигнуто при прокаливании при 150°C или ультрафиолетовом облучении.

Газочувствительный механизм полимерных нанокомпозитов на основе углеродной сажи связывают с тем, что набухание полимера в присутствии парообразного анализита приводит к разрыву проводящей цепочки, тем самым происходит увеличение электросопротивления композитной пленки (рис. 7.15).

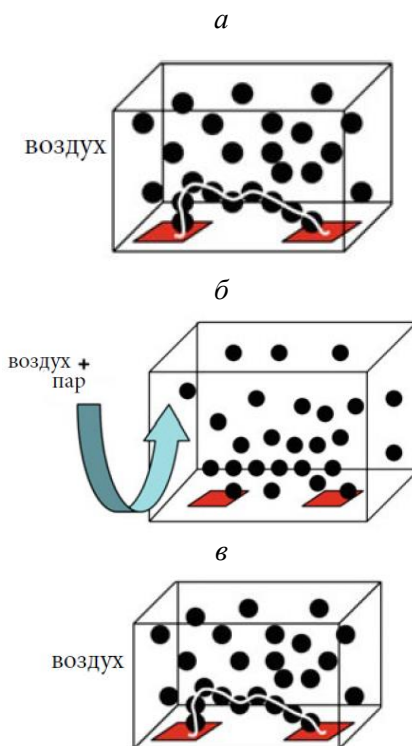


Рис. 7.15. Газочувствительный механизм для полимерных композитных резистивных датчиков на основе углеродной сажи. Углеродная сажа диспергируется в полимерной матрице вблизи порога протекания. а) Между электродами существуют проводящие пути (белая линия), которые определяют базовое сопротивление датчика; б) в присутствии пара набухает полимерная матрица, дорожки проводимости разрушаются, а сопротивление датчика увеличивается; в) если пар удаляется из окружающей среды, полимер восстанавливает свою первоначальную форму, проводящие пути восстанавливаются, и система принимает исходное значение сопротивления базовой линии датчика

УНТ и графен проявляют высокую чувствительность к молекулам NH_3 и NO_2 и низкий предел детекции при низких температурах. Продемонстрирован прототип газового сенсора на основе одностенных УНТ. Хотя одностенный УНТ сенсор проявлял высокую чувствительность к 200 ppm NO_2 (проводимость сенсора увеличивалась на три порядка величины) и быстрый отклик (2–10 с), однако время регенерации составляло 12 ч, и только нагрев на воздухе при 200°C снижал это время до 1 ч.

Более того, получение одностенных УНТ требует специальной техники как фотолитографию или сложный шаблонный рост, отличается дороговизной и низким выходом сенсорного материала и плохой воспроизводимостью сенсорных характеристик. В этом отношении УНТ пленки менее сложны в приготовлении и более дешевы, хотя по чувствительности уступают устройствам на основе одностенных УНТ. Экспериментальные и теоретические исследования указывают, что чувствительность сенсоров на основе УНТ пленок и их селективность может быть улучшена формированием дефектных мест на стенках трубок или функционализацией их поверхности неорганическими НЧ или органическими молекулами (табл. 7.4).

Таблица 7.4. Сенсорные характеристики углерод/нанокompозитных материалов

Материал	Структура	Газ	Концентрация	Чувствительность или отклик	Время отклика
Одностенные УНТ	Нано-проволоки	NO_2	200 ppm	100–1000	2–10 с
RGO	Нанослои	Нона-альдегид	5 ppm	2%	<100 с
Графен	Пленка	NO_2	5 ppm	27%	<90 с
Графен	Сеть	NH_3	1000 ppm	30%	500 с
УНТ/Pd	Сеть	H_2	100 ppm	0.4%	18 мин
УНТ/Ag	Нано-проволоки	NH_3	1%	9%	7 с
УНТ/Au	Нано-проволоки	NO_2	1 ppm	10%	–
УНТ/Au	Сеть	NO_2	10 ppm	10%	10 мин
УНТ/Pt	Нано-проволоки	H_2	4%	8%	7 мин
УНТ/ SnO_2	Нано-проволоки	NO_2	100 ppm	1.8	4.5 мин
УНТ/ Co_3O_4	Нано-проволоки	H_2	35%	40%	21 с
Графен/Pd	Нанослои	H_2	10000 ppm	17.7%	8 мин
RGO/Pd	Нанослои	NO_2	156 ppb	0.08	71 с
RGO/Ag	Нанослои	NH_3	10000 ppm	17%	6 с
RGO/ SnO_2	Нанослои	NO_2	100 ppm	2.87	65 с
Графен / Cu_2O	Нанослои	NO_x	97 ppm	95.1%	9.6 с
RGO/ Fe_2O_3	Нанослои	NO_2	90 ppm	150.63%	80 с
RGO/ Co_3O_4	Нанослои	NO_2	60 ppm	4%	90 с
Графен/ CeO_2	Нанослои	NO_x	100 ppm	10.39%	7.3 с

Продолжение табл. 7.4

Материал	Структура	Газ	Концентрация	Чувствительность или отклик	Время отклика
Графен/ZnO	Нанослои	Формальдегид	25 ppm	0.43	30 с
Графен/Cu ₂ O	Нанослои	H ₂ S	5 ppb	11%	<2 мин
RGO — восстановленный оксид графена					

Функционализация позволяет получить широкий спектр различных новых материалов, таких как металл/углерод нанокompозиты, металл оксиды/углерод нанокompозиты, гетерометаллические углеродные нанокompозиты и т. д., что предоставляет новые возможности для развития и оптимизации сенсорных свойств и характеристик газочувствительных устройств.

7.3.3. Оптические сенсоры

Устройства, в основе работы которых лежит явление поверхностного плазмонного резонанса (ППР), детектируют сдвиг резонансной длины волны в ответ на изменение показателя преломления среды. Это может быть, например, благодаря биомолекулам, связанных с сенсором. Устройства с ППР обеспечивают высокую чувствительность, но требуют для функционирования гладкую, ровную поверхность. Во многих случаях предпочтительным является использование *in situ* или *in vivo* (например, внутри клетки) локального сенсора, и здесь имеют преимущество устройства с локализованным ППР на основе наноструктур.

Наноматериалы с оптической чувствительностью относятся к плазмонным материалам, которые способствуют процессу фотопоглощения, например 3D гибридные плазмонные наноматериалы на основе серебряных нанопроволок. Явление локального ППР, характерное для металлических НЧ Au, Ag и Cu, делает возможным их применение в качестве строительных блоков для изготовления биосенсоров благодаря отличным оптическим и химическим свойствам.

Условие резонанса выполняется, когда

$$\varepsilon_r^* = \varepsilon_r(\lambda^*) = -\chi n^2, \quad (7.10)$$

где n — показатель преломления, λ^* — максимальная длина волны, ε_r — действительная часть диэлектрической функции для плазмонного материала, χ описывает форму частиц (для сферических частиц $\chi = 2$).

В идеале дисперсия ε_r должна быть такой, что даже незначительные изменения в показателе преломления будут вызывать заметные изменения в резонансной длине волны. Чувствительность системы (S_n) определяется следующим уравнением:

$$S_n = \frac{d\lambda^*}{dn} = \frac{\frac{d\varepsilon_r^*}{dn}}{\left(\frac{d\varepsilon_r^*}{d\lambda}\right)_{\lambda^*}} = \frac{-2\chi^n}{\left(\frac{d\varepsilon_r^*}{d\lambda}\right)_{\lambda^*}}. \quad (7.11)$$

Как следует из уравнения, уменьшение зависимости ε_r диэлектрической константы материала от длины волны приводит к увеличению чувствительности.

Метод усиленного поверхностного резонанса комбинационного рассеяния (SERS) широко используется в химических и биосенсорных приложениях для молекулярной диагностики и обнаружения ничтожно малых следов веществ и решения исследовательских задач. Например, SERS субстраты с внедренными YX металлов Ag, Au обнаруживают высокую селективность и воспроизводимость в детекции аналитов. PDMS или ПММА с НЧ Ag SERS субстратов были использованы для прямой детекции следовых количеств ($\sim 10^{-9}$ г/см²) пестицида тирама (дитиокарбамата) на поверхности фруктов.

Разработана синтетическая стратегия получения плазмонного наносенсора для детекции влажности. SERS субстрат такого сенсора включает пленку Ag, к поверхности которой методом радикальной полимеризации с переносом атома привиты полимерные молекулы полиакриламида (PAAm) в виде «щеточной» структуры с последующим внедрением НЧ Au и молекул 4-меркаптопиридина (4-Mpy) в качестве молекулярного зонда. Набухание полиакриламида при изменении влажности изменяет расстояние между НЧ Ag, что в свою очередь является причиной изменения SERS сигнала молекулярного зонда. При относительной влажности (RH) ниже 50% сенсор нечувствителен, с изменением RH от 50 до 95% сенсор проявляет хорошую воспроизводимую чувствительность (рис. 7.16).

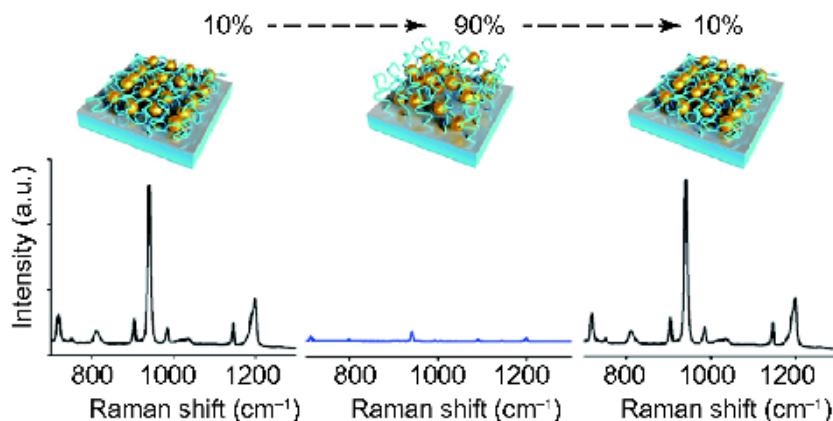


Рис. 7.16. SERS спектр 4-Мпу (1×10^{-5} моль/л) адсорбированного на поверхности пленки Ag-PAAm-НЧ Au при различных значениях RH

Количественной оценкой SERS сигнала служит фактор усиления (EF):

$$EF = (I_{SERS}/N_{ads})/(I_{bulk}/N_{bulk}), \quad (7.12)$$

где I_{SERS} и I_{bulk} — интенсивности сигнала молекулярного зонда на поверхности SERS субстрата и Si пластины, N_{bulk} и N_{ads} — количество молекул, подвергающихся воздействию лазера при одинаковых условиях в контрольном и SERS экспериментах.

Для вышеуказанной системы величина EF для рамановского пика 4-Мру, адсорбированного на Ag пленке PAAm-НЧ Au, составила 2×10^8 .

Химическая сборка НЧ в агрегаты или ансамбли позволяет тонко регулировать оптические свойства металлических наноматериалов. Частоту локального ППР можно тонко регулировать, изменяя количество НЧ в ансамблях, ориентацию взаимодействующих частиц, междоузельное расстояние. Значительным преимуществом в таких подходах обладают так называемые *ядро-сателлит* наноструктуры, разработке методов получения которых в последние годы уделяется большое внимание. Это хорошо организованные структуры, в которых электроны способны транспортироваться между частицами или туннелированием или за счет мостиков, если расстояния между частицами достаточно малы. Такие наноансамбли проявляют отличительные оптические свойства и могут потенциально использоваться в нанофотонике, SERS устройствах, в биосенсорах и биоизображениях.

Примером может служить наноансамбль, состоящий из ядра НЧ Ag (50 нм), покрытого 13-нанометровым слоем из сателлитных НЧ Au. Следует отметить, что нанокластеры Au, состоящие из нескольких до десятков атомов, являются собой новый тип интересных люминесцентных наноматериалов. Такие нанокластеры могут одновременно проявлять свойства атомов (суператомов), молекул и плазмонноподобных НЧ. Как одиночные нанокластеры, так и их ансамбли демонстрируют широкие флуоресцентные спектры в отличие от традиционных флуоресцентных молекул и полупроводниковых квантовых точек. Кванторазмерный эффект Штарка наблюдали в бычьем сывороточном альбумине (BSA)-защищенном Au₈ и Au₂₅ нанокластерах. Нанокластеры золота этого типа представляют интерес для зондирования локальных электрических полей или pH детектирования на наноразмерном уровне в биологических системах.

Используя технику протеин-НЧ взаимодействия, получены ядро-сателлит наноансамбли из 10-нанометрового ядра НЧ Au, покрытых Au₂₅@BSA или Au₁₀@гистидин нанокластерными сателлитами (рис. 7.17).

Au₂₅ нанокластеры состоят из 13 нейтральных атомов Au в икосаэдрическом ядре и полукольца из шести димерных –S–Au(I)–S–Au(I)–S– элементов. Каждый Au₂₅ кластер полностью захватывается и стабилизируется большим количеством тиольных групп цистеина молекулы BSA. Константы связывания BSA и НЧ Au составляют 10^5 – 10^{11} M⁻¹. Нанокластеры Au₁₀@гистидина состоят из атомов Au и стабилизированы аминокгруппами монослойных молекул гистидина.

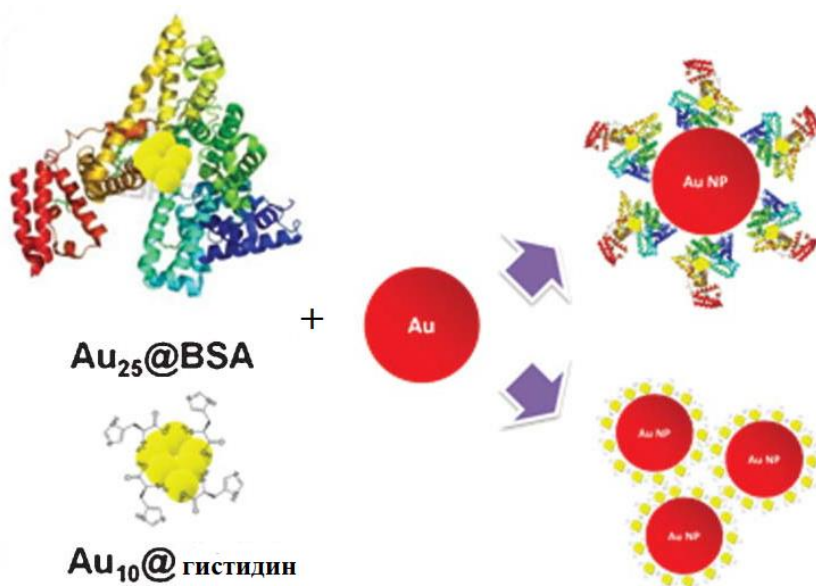


Рис. 7.17. Схема взаимодействия $\text{Au}_{25}@\text{BSA}$ или $\text{Au}_{10}@\text{гистидин}$ нанокластерных спутников с НЧ Au с формированием ядро-спутник наноансамблей

Схема действия другого оптического сенсора на основе аналогичной ядро-спутник наноструктуры для детекции глутатиона (GSH)³ представлена на рисунке 7.18.

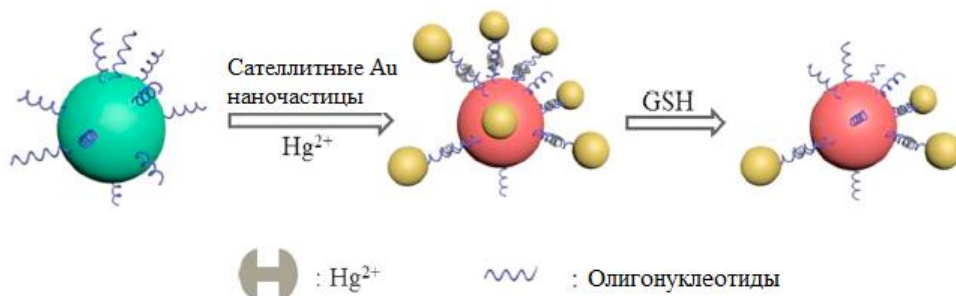


Рис. 7.18. Схема детекции глутатиона с использованием сенсорного чувствительного материала с ядро-спутник наноструктурой

Ядро-спутник структуру формировали при смешивании в присутствии Hg^{2+} НЧ Au, модифицированных олигонуклеотидами с различной последовательностью 5'-ACGAGCTTTTTGTGCDG-3' и 5'-ACTGCACTTTTAGCTCG-3' для НЧ с размерами 50 нм и 13 нм соответственно. Сборка наноансамбля осуществ-

³ Глутатион — серосодержащий трипептид, который играет важную роль в организме человека, защищая клетки от различных токсинов, окислительных процессов и свободных радикалов. Нормальный уровень содержания GSH в организме составляет 50 мг/кг. Отклонение от этого уровня может свидетельствовать о серьезных нарушениях в организме.

лялась за счет координирующего эффекта $\text{T-Hg}^{2+}\text{-T}$. При добавлении глутатиона ядро-спутник наноструктура Au разрушалась из-за более высокой координирующей способности глутатиона с ионами ртути, что сопровождалось значительным синим сдвигом в спектре поглощения. Следует отметить, что предел концентрации детектирования составляет $0.1\text{ }\mu\text{M}$, и система проявляет высокую селективность по отношению к GSH среди других биосеросодержащих аналитов (рис. 7.19).

Таким образом, плазмонные НЧ широко используются в биосенсорах благодаря их уникальным оптическим свойствам, стабильности и возможности их легкой функционализации. С развитием технологии самосборки область применения оптических сенсоров существенно расширилась за счет плазмонных эффектов димерных, тримерных, кластерных и ядро-спутник структур, сопровождающихся значительным увеличением интенсивности и характерными спектральными сдвигами. Методы детекции с использованием модифицированных биомолекулами плазмонных НЧ широко адаптируются ввиду эффективной работоспособности устройств и их биосовместимости.

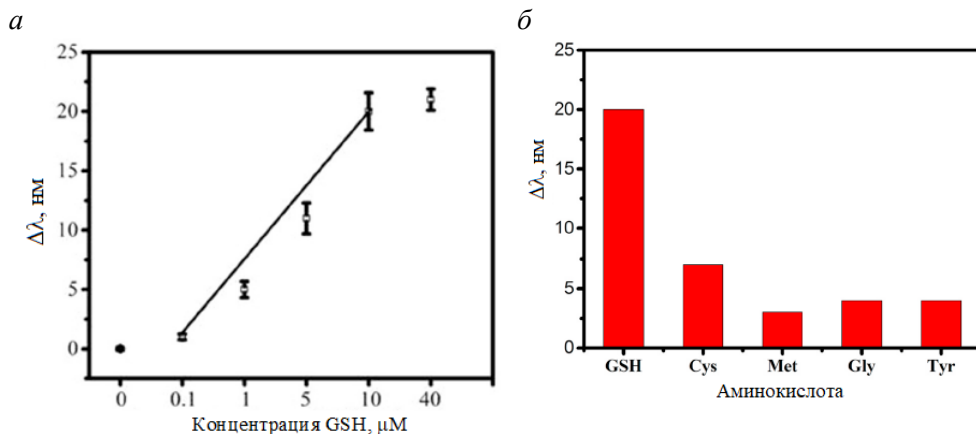


Рис. 7.19. Спектральный отклик ядро-спутник нанозонда в детекции глутатиона различной концентрации (а) и по отношению к различным аминокислотам (концентрация $40\text{ }\mu\text{M}$) (б). Cys (L-цистеин гидрохлорид), Gly (глицин), Met (DL-метионин), Tyr (тирозин)

Вопросы и упражнения

1. Определите интеллектуальную электронику и ее возможные применения.
2. Приведите примеры умных электронных устройств, используемых в повседневной жизни.
3. Опишите типы наноматериалов, используемых для изготовления устройств на основе наночипов.
4. Определите термин «батареи» и объясните принцип работы литий-ионных батарей.

5. Запишите химические реакции, протекающие на аноде и катоде литиевых батарей.
6. Объясните структуру батареи на примере симметричной схемы ячеек с открытым каркасом.
7. Определите акроним терминов для OLED и LCD и опишите их возможные применения.
8. Объяснить структурные компоненты и характеристики плотности тока устройств PFO и PFO/TiO₂ OLED.
9. Опишите возможные применения устройств с сенсорным экраном. Какое отношение используется для определения эффективности OLED?
10. Определение сенсорных экранов. Какое отношение можно использовать для определения оптического пропускания и дымки нанопроволок, используемых в устройствах с сенсорным экраном?
11. Дайте определения для датчиков, включая биосенсоры и газовые сенсоры, классифицируйте типы биосенсоров в соответствии с принципами работы.
12. Какие наноматериалы в сочетании с металлами можно использовать для оптического зондирования?
13. Опишите схему действия биосенсора, используемого для клинических применений. Какова роль интерфейса биорецепции и преобразователя, установленного в биосенсоре?
14. Опишите газочувствительный механизм для полимерных композитных резистивных датчиков на основе углеродной сажи, показанный на рисунке 7.15.
15. Какое соотношение можно использовать для определения локализованной плазмонной чувствительности оптических датчиков?

ГЛОССАРИЙ

Агломерация, иначе агрегация (англ. agglomeration или aggregation), — пространственная группировка и адгезия дисперсных частиц, в результате которой образуются более крупные по размерам «вторичные» частицы.

Агрегационное число (англ. aggregation number) — количество молекул, входящих в состав одной мицеллы.

Активная упаковка (англ. active packaging) — упаковка, которая содержит специальные добавки (поглотители газов и влаги, ароматизаторы, антимикробные, ферментные препараты и др.).

Активные формы кислорода, АФК (англ. reactive oxygen species, ROS) — включают ионы кислорода, свободные радикалы и пероксиды как неорганического, так и органического происхождения.

Антистатический агент — это внесенная внутрь полимера перед или во время последней ступени переработки активная добавка, влияющая на свойства поверхности.

Антитело (англ. antibody) — белок (иммуноглобулин), синтезируемый В-лимфоцитами в организме животного в ответ на попадание в него чужеродного вещества и обладающий специфическим сродством к этому веществу.

Ассоциативные коллоиды (англ. association colloids) — системы, промежуточные между молекулярными растворами и коллоидными дисперсиями.

Атомно-слоевое осаждение (АСО) (англ. Atomic Layer Deposition (ALD)) — это технология осаждения тонких плёнок, которая базируется на последовательных химических реакциях между паром и твёрдым телом и имеет свойство самоограничения.

Аэрозоль — дисперсная система, состоящая из взвешенных в газовой среде (дисперсионной среде), обычно в воздухе, мелких частиц (дисперсной фазы).

Бактериальные S-слои (англ. bacterial S-Layers) — поверхностные структуры бактериальных клеток, состоящие из отдельных молекул белков или гликопротеидов, собранных в упорядоченный 2-мерный слой, который полностью покрывает поверхность клетки.

Батарея (от *фр.* batterie) — группа соединённых параллельно или последовательно электрических двухполюсников. Обычно под этим термином подразумевается соединение электрохимических источников электроэнергии/электрического тока (гальванических элементов, аккумуляторных элементов, топливных элементов).

Белки, иначе полипептиды (англ. proteins), — высокомолекулярные природные полимеры, построенные из остатков аминокислот, соединённых амидной (пептидной) связью $-CO-NH-$.

Биогенный (англ. biogenic) — происходящий от живого организма, имеющий биологическое происхождение,

Биокомпозиты (англ. biocomposites) — многокомпонентные материалы, состоящие, как правило, из биополимерной основы (матрицы), армированной наполнителями, обладающими высокой прочностью, жёсткостью и т. д. Сочетание разнородных веществ приводит к созданию нового материала, свойства которого количественно и качественно отличаются от свойств каждого из его составляющих.

Биомаркер (англ. biomarker) — характеристика (биологический признак), которая используется в качестве индикатора состояния всего организма.

Бионанокompозиты (англ. bionanocomposites) — композиционные материалы, состоящие, как правило, из биополимерной основы (матрицы), усиленной нанонаполнителями.

Биологические пестициды, или биопестициды (англ. biopesticides), — несколько типов препаратов для биологической борьбы с вредителями, содержащихся в живых организмах и продуктах их жизнедеятельности.

Биосенсор (англ. biosensor) — устройство, использующее специфические биохимические реакции для детектирования химических соединений.

Биосовместимость (англ. biocompatibility) — способность материала встраиваться в организм пациента, не вызывать побочных клинических проявлений и индуцировать клеточный или тканевой ответ, необходимый для достижения оптимального терапевтического эффекта.

Биочип, *иначе* биологический микрочип (англ. biochip), — 1) микромножество либо матрица с нанесенными молекулами белков, нуклеиновых кислот, биомакромолекул или биоструктур для одновременного проведения большого числа анализов в одном образце; 2) электронное устройство, содержащее биологические молекулы.

Векторы на основе наноматериалов, *иначе* наноконтейнеры для направленной доставки веществ (англ. nanomaterial-based vectors), — наноразмерные устройства для направленной доставки биологически активных веществ в клетки.

Визуализация (англ. imaging; от лат. visualis — зрительный) — общее название приёмов представления числовой информации или физического явления в виде, удобном для зрительного наблюдения и анализа.

Вирус (англ. virus; от лат. virus — яд) — автономные генетические структуры, не имеющие собственного метаболизма и способные размножаться только в чувствительных по отношению к ним клетках бактерий, растений и животных.

Водопаропроницаемость (англ. water-vapor permeability, WVP) — способность материала пропускать или задерживать воду (водяной пар).

Время релаксации (англ. time of relaxation) — период времени, за который амплитудное значение возмущения в выведенной из равновесия физической системе уменьшается в e раз (e — основание натурального логарифма).

Вязкость ударная (англ. fracture toughness) — способность материала поглощать механическую энергию в процессе деформации и разрушения под действием ударной нагрузки.

Газовый датчик (англ. gas sensor) — чувствительный элемент или измерительный преобразователь для определения качественного и/или количественного состава газовой смеси.

Гель (англ. gel — от лат. *gelo* — застываю или *gelatus* — замороженный, неподвижный): 1) в коллоидной химии — дисперсная система с жидкой средой, в которой частицы дисперсной фазы образуют пространственную структурную сетку; 2) в химии полимеров — неплавкий и нерастворимый продукт поликонденсации или полимеризации.

Генная инженерия, *иначе* генетическая инженерия (англ. gene engineering или genetic engineering), — совокупность приемов, методов и технологий выделения генов из организма (клеток), осуществления манипуляций с генами (в том числе получения рекомбинантных РНК и ДНК) и введения их в другие организмы.

Генная терапия (англ. gene therapy) — лечение наследственных и приобретенных заболеваний путем введения в соматические клетки пациента генетических элементов для восстановления или подавления функций генов и придания клеткам заданных свойств.

Геном (англ. genome) — совокупность всей генетической информации организма, его полный хромосомный набор и внехромосомные элементы.

Гидрогель (англ. hydrogel) — гидрофильный поперечно-сшитый полимер, который способен набухать в воде и формировать нерастворимую объемную сеть.

Гипертермия, *иначе* повышенная температура тела (англ. hyperthermia), — нагрев организма или его части выше физиологической нормы.

Гомогенизация (англ. homogenization; от греч. ὁμογενής — однородный) — технологический процесс, производимый над двух- или многофазной системой, в ходе которого уменьшается степень неоднородности распределения химических веществ и фаз по объёму гетерофазной системы.

Графен (англ. graphene) — плоский слой sp^2 -гибридных атомов углерода толщиной в один атом, образующих гексагональную решетку; двумерная форма углерода.

Гуминовые вещества (англ. humic substances) — системы органических молекул высокой молекулярной массы, образующихся, трансформирующихся и разлагающихся на про-

межуточных стадиях процесса минерализации органического вещества отмирающих организмов.

Гуминовые кислоты (англ. humic acids) — сложная смесь высокомолекулярных природных органических соединений, образующихся при разложении отмерших растений и их последующей т. н. гумификации (биохимического превращения продуктов разложения органических остатков в гумус при участии микроорганизмов, воды и кислорода).

Давление капиллярное, или **Лапласа** (англ. capillary pressure or Laplace pressure), — разность давлений, возникающая вследствие искривления поверхности жидкости.

Датчик (англ. sensor) — средство измерений, предназначенное для выработки сигнала измерительной информации в форме, удобной для передачи, дальнейшего преобразования, обработки и (или) хранения, но не поддающейся непосредственному восприятию наблюдателем.

Дендример (англ. dendrimer) — макромолекула с симметричной древообразной с регулярными ветвлениями структурой.

Деформируемость (англ. deformability) — способность материала принимать необходимую форму под влиянием внешних сил (нагрузки) без разрушения и при меньшем сопротивлении нагрузке.

Диагностика (медицинская диагностика) (англ. diagnostics) — заключения о существности болезни и состоянии пациента, выраженное в принятой медицинской терминологии.

Доставка генов (англ. gene delivery) — процесс доставки целевых генов в ядро клетки-мишени.

Доставка лекарственных средств, *иначе* адресная доставка лекарственных веществ; направленный транспорт лекарственных веществ (англ. drug delivery) — направленный транспорт лекарственного вещества в заданную область организма, органа или клетки.

Жидкокристаллический дисплей (англ. liquid crystal display) — дисплей на основе жидких кристаллов.

Закон Стокса (англ. Stokes law) — формула, задающая предельную скорость, с которой твердые частицы осаждаются в текучей среде (жидкости или газе).

Золь, *иначе* лиозоль; аэрозоль; коллоидный раствор (англ. sol) — высокодисперсная коллоидная система (коллоидный раствор) с жидкой (лиозоль) или газообразной (аэрозоль) дисперсионной средой, в объеме которой распределена другая (дисперсная) фаза в виде мелких твердых частиц, капелек жидкости или пузырьков газа.

Золь-гель переход (англ. sol gel transition) — процесс превращения золя в гель, протекающий при увеличении концентрации частиц дисперсной фазы в золе или под влиянием иных внешних воздействий (охлаждение, изменение pH, ионной силы раствора).

Золь-гель процесс (англ. sol-gel process) — технология материалов, в том числе наноматериалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель, т. е. в коллоидную систему, состоящую из жидкой дисперсионной среды, заключенной в пространственную сетку, образованную соединившимися частицами дисперсной фазы.

Измельчение (англ. grinding) — это процесс уменьшения размеров частиц твердого тела до требуемых размеров путём механического воздействия.

Изотерма адсорбции Ленгмюра (англ. Langmuir's isotherm) — зависимость количества адсорбированного вещества (величины адсорбции) от парциального давления этого вещества в газовой фазе (или концентрации раствора) при постоянной температуре, полученного на основании модели локализованной адсорбции газов на поверхности твердого тела.

Иммобилизация, *иначе* фиксация (англ. immobilization), — процесс фиксации соединения на поверхности носителя.

Инверсия фаз (англ. phase inversion) — инверсия в дисперсной системе, при которой дисперсионная среда становится дисперсной фазой, а дисперсная фаза — дисперсионной средой.

Ингибитор коррозии (англ. corrosion inhibitor) — вещество, соединение или группы соединений, предназначенные для замедления или угнетения процесса разрушения поверх-

ности металла в условиях, которые способствуют деструкции внешнего и внутреннего слоя металлического изделия.

Интеркаляция, *иначе* интеркаляция (англ. intercalation) (от лат. *intercalatus* — вставленный, добавленный), — обратимое внедрение молекул, ионов или атомов между молекулами или группами (слоями) атомов другого типа.

Ионная сила раствора (англ. ionic strength) — мера интенсивности электрического поля, создаваемого ионами в растворе.

Каолинит (англ. kaolinite) — глинистый минерал из группы водных силикатов алюминия.

Квантовая точка, *сокр.* КТ (англ. quantum dot или nano-dot *сокр.*, QD; ND) — частица материала с размером, близким к длине волны электрона в этом материале (обычно размером 1–10 нм), внутри которой потенциальная энергия электрона ниже, чем за его пределами, таким образом, движение электрона ограничено во всех трех измерениях.

Квантовая эффективность (англ. quantum efficiency) — физическая величина, характеризующая фоточувствительные приборы и материалы (фотопленка, ПЗС-матрица, однофотонный детектор и др.), равная отношению числа фотонов, поглощение которых образцом вызвало образование квазичастиц, к общему числу поглощенных фотонов.

Квантоворазмерный эффект Штарка (англ. Quantum-confined Stark effect) — эффект, наблюдаемый в наноразмерных полупроводниковых гетероструктурах, выражающийся в смещении спектра поглощения/испускания при приложении электрического поля. В отсутствие поля электроны и дырки могут занимать в квантовой яме лишь дискретный набор энергетических уровней. Следовательно, только свет с дискретным набором значений энергии может быть поглощён или испущен системой. При приложении электрического поля электронные уровни сдвигаются к более низким значениям энергии, а дырочные уровни к более высоким, что и выражается в уменьшении энергии поглощения и испускания системы.

Квантовый выход люминесценции — отношение полного числа испущенных квантов люминесценции $N_{\text{изл}}$ к числу поглощенных квантов возбуждающего излучения $N_{\text{полг}}$.

Клей (англ. clay) — вещество или смесь, а также многокомпонентные композиции на основе органических или неорганических веществ, способные соединять (склеивать) различные материалы.

Клетка (англ. cell) — элементарная единица живого организма, отграниченная от внешней среды липидной мембраной, содержащая генетическую информацию о себе, обладающая собственным обменом веществ и способная к самовоспроизведению и развитию.

Клеточная терапия (англ. cell therapy) — комплекс терапевтических подходов, основанных на применении эукариотических клеток.

Коалесценция (англ. coalescence; от лат. *coalesco* — срастаюсь, соединяюсь) — слияние частиц (например, капель или пузырей) внутри подвижной среды (жидкости, газа) или на поверхности тела.

Компьютерная томография, КТ (англ. computed tomography (CT) imaging) — метод неразрушающего послойного исследования внутреннего строения предмета, основанный на измерении и сложной компьютерной обработке разности ослабления рентгеновского излучения различными по плотности тканями.

Константа Гамакера (англ. Hamaker constant) — ван-дер-ваальсовская постоянная, которая пропорциональна квадрату плотности взаимодействующих веществ.

Контрастное вещество (англ. contrast agent) — препарат, вводимый в полый орган, полость в организме или кровоток и обеспечивающий контрастное усиление при радиологических методах исследования.

Коррозия (англ. corrosion) — это самопроизвольное разрушение металлов и сплавов в результате химического, электрохимического или физико-химического взаимодействия с окружающей средой.

Коэффициент диффузии (англ. diffusion coefficient) — количественная характеристика скорости диффузии, равная количеству вещества (в массовых единицах), проходящего

в единицу времени через участок единичной площади (например, 1 м^2) в результате теплового движения молекул при градиенте концентрации, равном единице (соответствующем изменению $1 \text{ моль/л} \rightarrow 0 \text{ моль/л}$ на единицу длины).

Коэффициент пропускания (англ. optical transmittance) — безразмерная физическая величина, равная отношению потока излучения, прошедшего через среду, к потоку излучения, упавшему на её поверхность.

Коэффициент разделения, иначе **коэффициент распределения** (англ. partition coefficient), — концентрационная характеристика фазового превращения или фазового равновесия двух- или многокомпонентного вещества.

Коэффициент растекания по Гаркинсу является количественной характеристикой растекания и определяется как разница работ на границе двух насыщенных растворов.

Коэффициент шероховатости, иначе **коэффициент Гоклера — Маннинга**, — величина, численно характеризующая сопротивление, оказываемое руслом протекающему потоку, интегральная характеристика гидравлических сопротивлений.

Краевой угол смачивания, иначе **угол смачивания, угол контакта** (англ. contact angle) — угол, который образуется между касательной, проведённой к поверхности фазы жидкость-газ, и твёрдой поверхностью с вершиной, располагающейся в точке контакта трёх фаз, и условно измеряемый всегда внутрь жидкой фазы.

Кубосома (англ. cubosome) — субмикронная образованная липидами частица в непрерывной кубической фазе.

Лекарственная форма (англ. (nano-)pharmaceutical formulation или pharmaceutical form, drug formulation) — придаваемое лекарственному средству или лекарственному растительному сырью удобное для применения состояние, при котором достигается необходимый лечебный эффект.

Липид (англ. lipid) — согласно нестрогому определению, это гидрофобное органическое вещество, растворимое в органических растворителях; согласно строгому химическому определению, это гидрофобная или амфифильная молекула, полученная путем конденсации тиоэфиров или изопренов.

Липосома (англ. liposome) — микроскопический пузырек с жидким содержимым, окруженный одной или несколькими липидными бислойными мембранами.

Литий-ионный аккумулятор (англ. lithium ion battery) — тип электрического аккумулятора, в котором переносчиком заряда является положительно заряженный ион лития.

Магнитно-резонансная томография, МРТ (англ. magnetic resonance imaging, MRI) — способ получения томографических медицинских изображений для исследования внутренних органов и тканей с использованием явления ядерного магнитного резонанса.

Матрикс внеклеточный (англ. extracellular matrix) — в биологии — внеклеточные структуры ткани.

Мембрана (англ. membrane) — перегородка, разделяющая две жидкие или газообразные фазы, обеспечивающая под действием движущей силы селективный перенос компонентов этих фаз.

Метод Феррони (англ. Ferroni method) — двухстадийный метод получения сульфатов: нанесение насыщенного раствора карбоната аммония и обработка раствором гидроксида бария.

Мицелла (англ. micelle) — отдельная частица высокодисперсной коллоидной системы с жидкой дисперсионной средой, состоящая из ядра и поверхностной стабилизирующей оболочки. Средний размер мицелл составляет от 1 до 100 нм.

Мицелла обратная, иначе **обращенная мицелла** (англ. inverse micelle или reverse micelle), — мицелла, образованная молекулами поверхностно-активных веществ в органическом (неполярном) растворителе, в котором гидрофильные группы формируют ядро, а гидрофобные — внешнюю оболочку.

Модель Венцеля (англ. Wenzel model) соответствует гомогенному состоянию смачивания шероховатой поверхности.

Модель Касси — Бакстера (англ. Cassie — Baxter model) описывает случай смачивания с участием уловленного неровностями поверхности воздуха, таким образом, капля жидкости контактирует лишь с малой частью поверхности твёрдого тела.

Модель CIE XYZ — эталонная цветовая модель, заданная в строгом математическом смысле организацией CIE (International Commission on Illumination — Международная комиссия по освещению) в 1931 г. Модель CIE XYZ является мастер-моделью практически всех остальных цветовых моделей, используемых в технических областях.

Модификация поверхности текстиля (англ. surface modification of textiles) — направленное изменение текстильных волокон и нитей с целью придания им новых заранее заданных свойств.

Модуль Юнга (модуль продольной упругости) (англ. Young's modulus) — физическая величина, характеризующая способность материала сопротивляться растяжению, сжатию при упругой деформации.

Наноаккумуляторы (англ. nanobatteries) — аккумуляторы, использующие технологию нанопластин (менее 100 нм).

Нанобиотехнология (англ. nanobiotechnology) — область науки на стыке биологии и нанотехнологии, которая охватывает широкий круг технологических подходов, включая: применение нанотехнологических устройств и наноматериалов в биотехнологии; использование биологических молекул для нанотехнологических целей; создание биотехнологических продуктов, свойства которых определяются размерными характеристиками (для объектов, размер которых лежит в диапазоне 1–100 нм); использование биотехнологических подходов, в основе которых лежит принцип контролируемой самоорганизации наноструктур.

Нанокapsула (также коллоидосома) (англ. nanopcapsule) — наночастица, состоящая из полимерной, липидной или другой оболочки, окружающей её внутреннюю полость или содержимое.

Нанокapsуляция технология (англ. nanoencapsulation techniques) — механохимическая активация зерен дисперсий, покрываемых сплошными оболочками-капсулами толщиной в десятки нанометров.

Нанокomпозиты (полимерный нанокomпозит) (англ. nanocomposites) — многокомпонентные материалы, состоящие из пластичной полимерной основы (матрицы) и нанонаполнителя, обладающие новыми улучшенными свойствами.

Наноматериалы (англ. nanomaterials) — материалы, созданные с использованием наночастиц и/или посредством нанотехнологий, обладающие какими-либо уникальными свойствами, обусловленными присутствием этих частиц в материале.

Наноматериалы, получение «снизу — вверх» (англ. “bottom — up”) — технология получения наноматериалов, в которой реализуется образование наночастиц из атомов и молекул, т. е. достигается укрупнение исходных элементов структуры до частиц нанометрового размера.

Наноматериалы, получение «сверху — вниз» (англ. “top — down”) — технология получения наноструктурированных материалов, в которой нанометровый размер частиц достигается с помощью измельчения крупных частиц, порошков или зерен твердого тела.

Наномoющие средства (англ. nanodetergents) — средства на основе нанотехнологии для эффективной очистки любых поверхностей.

Нанопoкрытия (англ. nanopocoatings) — это покрытия толщиной от 1 до 100 нм или покрытия большей толщины с содержанием наночастиц от 0,01 до нескольких процентов.

Нанопроволока (англ. nanowire) — проводящая анизотропная квазиодномерная структура, два внешних размера которой (например, ширина, толщина) существенно меньше третьего (длина) и находятся в нанодиапазоне.

Наноробот (англ. nanorobot или nanobot) — автономная или дистанционно управляемая субмикронная машина, способная оперировать молекулами и надмолекулярными комплексами сходных размеров.

Нанослой (англ. nanolayer) — слой атомов или молекул, ионов, кластеров, коллоидных частиц и т. д. (далее структурных единиц) на поверхности подложки, по толщине соизмеримый с размером в доли, единицы или десятки нанометров.

Наностержень (англ. nanorod) — нанообъект, у которого два размерных параметра находятся в диапазоне 1–100 нм, а третий — длина — несколько больше.

Нанотераностика (англ. nanotheranostics) — разновидность тераностики, использующая для диагностики и терапии вводимые в организм наночастицы.

Нанотерапия (англ. nanotherapeutics) — процесс, целью которого является облегчение, снятие или устранение симптомов и проявлений того или иного заболевания или травмы, патологического состояния или иного нарушения жизнедеятельности, нормализация нарушенных процессов жизнедеятельности и выздоровление, восстановление здоровья, основанный на применении нанотехнологий.

Нанотехнология (англ. nanotechnology) — данный термин в настоящее время не имеет единого, признаваемого всеми определения. Под термином «нанотехнологии» РОСНАНО понимает совокупность технологических методов и приемов, используемых при изучении, проектировании и производстве материалов, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и управление строением, химическим составом и взаимодействием составляющих их отдельных наномасштабных элементов (с размерами порядка 100 нм и меньше как минимум по одному из измерений), которые приводят к улучшению либо появлению дополнительных эксплуатационных и/или потребительских характеристик и свойств получаемых продуктов.

Нанотрубка, иначе тубулярные наноструктуры; нанотубулены (англ. nanotube) — топологическая форма наночастиц в виде полого наностержня.

Нанотрубка, неорганическая, иначе неуглеродная нанотрубка (англ. inorganic nanotube), — полая квазиодномерная структура диаметром от 5 до 100 нм на основе неорганических веществ и материалов.

Нанофармакология (англ. nanopharmacology) — раздел фармакологии, изучающий механизмы действия, биологические эффекты и фармакокинетику нанолекарств.

Наночастицы, магнитные терапевтические, иначе наночастицы ферромагнитные; наночастицы суперпарамагнитные (англ. magnetic nanoparticles for therapeutic use или ferromagnetic nanoparticles, superparamagnetic nanoparticles) — наночастицы, имеющие постоянный или наведенный магнитный момент и применяемые в медицине для диагностики и лечения заболеваний.

Наночастицы многофункциональные (в медицине), иначе наносомы; динамические наноплатформы (англ. multifunctional nanoparticles (in medicine)) — наночастицы и их комплексы, способные выполнять несколько медицинских задач, например служить диагностическим контрастным агентом, биосенсором, вектором для направленной доставки лекарств, оказывать терапевтическое воздействие.

Наночастицы, терапевтические (англ. nanoparticles for therapeutic use или therapeutic nanoparticles) — биосовместимые наночастицы с заданными свойствами (в том числе размером, морфологией, состоянием поверхности) для диагностики и лечения заболеваний.

Наночип (англ. nanochip) — устройство следующего по уровню миниатюризации за микрочипом (микросхемой) поколения для хранения информации.

Нанодисперсия, наноэмульсия или наножидкость (англ. nanodispersion, nanoemulsion or nanofluid) — это жидкость, содержащая частицы и агломераты частиц с характерным размером 0.1–100 нм.

Нейлон (англ. nylon) — семейство синтетических полиамидов, используемых преимущественно в производстве волокон.

Никелирование (англ. nickel plating) — обработка поверхности изделий путём нанесения на них никелевого покрытия.

Ниосомы (англ.niosomes) — везикулы, состоящие из водяной полости и оболочки из неионного сурфактанта в ламеллярной фазе.

Оксидная плёнка (англ. oxide film) — плёнка на поверхности металла или полупроводника, образующаяся при определённых условиях в воздухе или слегка окислительной среде и состоящая из оксидов этого вещества.

Оптические датчики (англ. optical sensors) — небольшие по размерам электронные устройства, способные под воздействием электромагнитного излучения в видимом, инфракрасном и ультрафиолетовом диапазонах подавать единичный или совокупность сигналов на вход регистрирующей или управляющей системы.

Опухоль (англ. tumour) — патологический процесс, представленный новообразованной тканью, в которой изменения генетического аппарата клеток приводят к нарушению регуляции их роста и дифференцировки.

Органический светодиод (англ. organic light-emitting diode, *сокр.* OLED) — полупроводниковый прибор, изготовленный из органических соединений, эффективно излучающих свет при прохождении через них электрического тока.

Осмотическое давление (англ. osmotic pressure) — избыточное гидростатическое давление на раствор, отделённый от чистого растворителя полупроницаемой мембраной, при котором прекращается диффузия растворителя через мембрану (осмос).

Оствальдовское созревание (англ. Ostwald ripening) — процесс конденсации пересыщенной фазы вещества, наблюдаемый в жидких золях или твёрдых коллоидных растворах на поздних временах развития, когда закончен этап нуклеации, а рост крупных зёрен новой фазы (например, капель из пара) происходит за счёт более мелких в условиях «подавления без поедания», т. е. растворения капель без их слипания.

Отделка текстильных материалов (англ. textile finishes) — совокупность технологических операций, цель которых состоит в улучшении внешнего вида и придании материалам определенных свойств с учетом их назначения.

Отношение Пиллинга — Бэдворта (англ. Pilling — Bedworth ratio, PBR) — отношение объёма оксида к объёму основного металла.

Перколяция, *иначе* протекание (англ. percolation), — в материаловедении — скачкообразное возникновение новых свойств в материале (электрической проводимости — для изолятора, газопроницаемости — для газонепроницаемого материала и т. д.) при его наполнении «заполнителем», обладающим данной характеристикой. В ряде случаев, заполнителем могут выступить поры и пустоты.

Пиролиз, *иначе* термическое разложение (англ. pyrolysis; от *греч.* πῦρ — огонь, жар и lysis — разложение, распад), — химическое превращение веществ под действием высокой температуры, обычно в бескислородных условиях или при недостатке кислорода, чтобы предотвратить процесс полного окисления.

Поверхностно-активное вещество, *иначе* ПАВ (англ. surfactant), — вещество, адсорбция которого из жидкости на поверхности раздела с другой фазой (жидкой, твердой или газообразной) приводит к значительному понижению поверхностного натяжения.

Полимеры биоразлагаемые, *иначе* биodeградируемые полимеры; материалы с регулируемым сроком эксплуатации (англ. biodegradable polymers) — полимерные материалы, самопроизвольно разрушающиеся в результате естественных микробиологических и химических процессов.

Потенциал Леннарда-Джонса (англ. Lennard-Jones potential) — простая модель парного взаимодействия неполярных молекул, описывающая зависимость энергии взаимодействия двух частиц от расстояния между ними.

Предел прочности (англ. tensile strength) — механическое напряжение, выше которого происходит разрушение материала. Иначе говоря, это пороговая величина, превышая которую механическое напряжение разрушит некое тело из конкретного материала.

Преобразователь электрической энергии (англ. transducer) — электротехническое устройство, преобразующее электрическую энергию с одними значениями параметров и/или показателей качества в электрическую энергию с другими значениями параметров и/или по-

казателей качества. Для реализации преобразователей широко используются полупроводниковые приборы, так как они обеспечивают высокий КПД.

Принцип жёстких и мягких кислот и оснований (принцип ЖМКО, принцип ЖМКО Пирсона, англ. HSAB theory) — в химии принцип, качественно описывающий способность кислот и оснований Льюиса к эффективному взаимодействию.

«Принцип извилистой дорожки» (англ. tortuous path principle) — человеку предстоит проследовать по петляющей тропе, стремящейся тем не менее к одному-единственному центру, где эта тропа непременно оканчивается.

Принцип Ле Шателье (англ. Le-Chatelier's principle) — если на систему, находящуюся в устойчивом равновесии, воздействовать извне, изменяя какое-либо из условий равновесия (температура, давление, концентрация, внешнее электромагнитное поле), то в системе усилятся процессы, направленные в сторону противодействия изменению.

Проницаемость фазовая (эффективная) (англ. penetration) — проницаемость пористой среды для данного газа или жидкости при одновременном наличии в порах другой фазы (жидкости или газа) или других фаз (газ-нефть, нефть-вода, вода-газ, газ-нефть-вода) независимо от того, находятся они в статическом состоянии (например, капиллярно связанная вода) или принимают участие в совместной фильтрации.

Работа когезии характеризует энергетические изменения поверхностей раздела при взаимодействии частиц одной фазы.

Распределение Максвелла (англ. Maxwell velocity distribution) — распределение молекул газа по скоростям).

Реакция Габера — Вейса (англ. Haber — Weiss reaction) генерирует $\cdot\text{OH}$ (гидроксил-радикал) из H_2O_2 (пероксид водорода) и супероксида (O_2^\cdot). Реакция может возникать в клетке и вызывать окислительный стресс.

Реакция Фентона (англ. Fenton reaction) — реакция пероксида водорода с ионами железа, которая используется для разрушения многих органических веществ.

Режим Рэлея (англ. Rayleigh regime) — режим, при котором захваченная частица намного меньше длины волны светового пучка.

Рекомбинантная структура (англ. recombinant structure) — гибридная (англ. recombination — рекомбинация) нуклеиновая кислота (ДНК или РНК) или белок, полученные в результате объединения *in vitro* чужеродных фрагментов и содержащие новые сочетания последовательностей нуклеотидов или аминокислот соответственно.

Реология (англ. rheology — от *греч.* $\rho\acute{\epsilon}\omicron\varsigma$ — течение, поток + $\lambda\acute{o}\gamma\omicron\varsigma$ — учение, наука) — раздел физики, изучающий деформации и текучесть вещества. Изучая деформационные свойства реальных тел, реология занимает промежуточное положение между теорией упругости и гидродинамикой.

Рецептор (англ. receptor) — молекулярная или клеточная структура, воспринимающая внешние и внутренние стимулы, преобразующая их в химические или электрические сигналы и запускающая формирование биологического ответа.

Рибонуклеиновая кислота, *сокр.* РНК (англ. ribonucleic acid, *сокр.* RNA) — линейный полимер, образованный ковалентно связанными рибонуклеотидными мономерами.

Самосборка (англ. self-assembly) — процесс образования упорядоченной надмолекулярной структуры или среды, в котором в практически неизменном виде принимают участие только компоненты (элементы) исходной структуры, аддитивно составляющие или «собирающие», как части целого, результирующую сложную структуру.

Самособирающиеся монослои (англ. self-assembled monolayers, *сокр.* SAM) — монослои амфифильных молекул, образовавшиеся на поверхности подложки (субстрата) путем самосборки.

Самоорганизация, *иначе* самосборка (англ. self-organization), — самопроизвольное образование упорядоченных пространственных или временных структур в условиях непрерывных потоков энергии и вещества в сильно неравновесных открытых системах.

Секвестрация углерода (англ. sequestration of organic carbon) — процесс трансформации углерода в воздухе (углекислый газ или CO₂) в почвенный углерод.

Сенсор (англ. sensor — сенсор, далее из sense — чувство; ощущение, от лат. *sensus* — чувство, ощущение, восприятие) — техн. датчик; первичный преобразователь, элемент, воспринимающий контролируемое воздействие (свет, давление, температуру и т. п.).

Сенсорный экран (англ. touch screen) — устройство ввода и вывода информации, представляющее собой экран, реагирующий на прикосновения к нему.

Синегнойная палочка (лат. *Pseudomonas aeruginosa*) — вид грамотрицательных подвижных палочковидных бактерий.

Скорость коррозии (англ. corrosion rate) — коррозионные потери с единицы поверхности в единицу времени.

Содержание активного хлора (англ. active chlorine content) — определяется в дезинфицированной хлором или его соединениями питьевой воде и в некоторых сточных водах. Активный хлор — это свободный растворенный молекулярный хлор и некоторые соединения хлора, которые являются сильными окислителями, в которых хлор имеет положительную степень окисления, например хлорамины, гипохлориты и хлориты («связанный активный хлор»).

Соединения N-галамина (англ. N-halamine compounds) — группа соединений, которые имеют одну или несколько ковалентных связей азота и галогена.

Солнечная батарея (англ. photovoltaic solar cell) — объединение фотоэлектрических преобразователей (фотоэлементов) — полупроводниковых устройств, прямо преобразующих солнечную энергию в постоянный электрический ток, в отличие от солнечных коллекторов, производящих нагрев материала-теплоносителя.

Сорбитан моностеарат, СПЭН 60 Е491 (англ. Sorbitan monostearate, SPAN 60, LAUROPAN S/60) — искусственная пищевая добавка группы стабилизаторов, выполняющая функции эмульгатора, стабилизатора консистенции, текстуратора, загустителя, связующего агента.

Спектроскопия комбинационного рассеяния, сокр. КР, иначе рамановская спектроскопия (англ. Raman scattering spectroscopy), — спектральный метод изучения вещества, основанный на явлении комбинационного (рамановского) рассеяния монохроматического света.

Спектроскопия поверхностно-усиленного рамановского рассеяния (SERS) — surface enhanced raman scattering) — метод молекулярной спектроскопии, основанный на взаимодействии света с веществом и предназначенный, в частности, для исследования биомолекул, привитых к наночастицам благородных металлов. В результате лазерного облучения поверхности наночастиц металла размерами 10–100 нм образуются плазмоны, которые увеличивают электрическое поле вокруг металла. Поскольку интенсивность сигнала в рамановской спектроскопии пропорциональна электрическому полю, сигнал существенно возрастает (до 10¹⁴ раз), что позволяет регистрировать спектры рамановского рассеяния отдельной молекулы. Такими молекулами могут быть антитела, нуклеиновые кислоты и т. д.

Степень дисперсности — величина, обратная размеру дисперсных частиц.

Супергидрофобность, или сверхгидрофобность, — явление очень слабого взаимодействия частиц поверхности твёрдых тел с жидкостями, в частности с водой.

Таргетинг (англ. targeting) — направленный (от *англ.* target — цель), целевой выбор мишени на молекулярном уровне лекарственным препаратом для воздействия на механизм развития патологического процесса.

Теория Друде (англ. Drude model) — классическое описание движения электронов в металлах.

Теория Ландау фазовых переходов (англ. Landau transformation theory) — общая теория, основанная на представлении о связи фазового перехода 2-го рода с изменением симметрии физической системы.

Теория Соломона — Блумбергена — Моргана (англ. Solomon — Bloembergen — Morgan theory, SBM theory) — общая теория релаксации в разбавленных растворах парамагнитных веществ.

Тераностика (англ. theranostics) — новый подход к созданию фармацевтических композиций, заключающийся в комплексном решении терапевтических и диагностических проблем путём создания препаратов, которые являются одновременно и средством ранней диагностики, и терапевтическим агентом.

Терапевтическая гипертермия (англ. therapeutic hyperthermia) — тип лечения, при котором живые ткани подвергаются воздействию повышенной температуры.

Терапия фотодинамическая, *сокр.* ФДТ (англ. photodynamic therapy или photoradiation therapy, phototherapy, photochemotherapy, *сокр.* PDT) — метод уничтожения патологически изменённых клеток в организме путём накопления в них вещества — фотосенсибилизатора или металлизированных наночастиц, которые при облучении светом определенной длины волны разрушают клетки изнутри, генерируя активные формы кислорода или вызывая гипертермию.

Тканевая инженерия (англ. tissue engineering) — создание новых тканей и органов для терапевтической реконструкции поврежденного органа посредством доставки в нужную область опорных структур, клеток, молекулярных и механических сигналов для регенерации.

Ткани антибактериальные (англ. antimicrobial textiles) — ткани, призванные предотвратить распространение болезнетворных микробов.

Ткани антистатические (англ. antistatic textiles) — ткани с защитой от статического электричества.

Ткани анти-УФ (англ. anti UV textiles) — ткани с защитой от ультрафиолетового излучения.

Ткани водоотталкивающие (англ. water repelling fabrics) — ткани, обладающие водоотталкивающими свойствами.

Ткани водостойкие, водонепроницаемые (англ. water-proof textiles) — ткани, которые не промокают при определённых условиях.

Ткани износостойкие (англ. wear-resistant textiles) — ткани, которые обладают способностью противостоять разрушающим факторам.

Ткани проводящие (англ. conductive textiles) — ткани, способные проводить электрический ток.

Ткани PEDOT:PSS (англ. PEDOT:PSS textiles) — ткани с нанесенной полупроводниковой матрицей из смеси полиэтилендиокситиофена (PEDOT) с полистиролсульфонатом (PSS) — PEDOT:PSS.

Ткани самоочищающиеся (англ. self-cleaning textiles) — натуральные ткани, самоочищающиеся от органических загрязнений с помощью эффекта лотоса.

Томография магнитно-резонансная, *сокр.* МРТ, *иначе* ядерная магнитно-резонансная томография (англ. magnetic resonance imaging *сокр.* MRI), — метод медицинской диагностики, основанный на применении сильного магнитного поля и радиочастотного излучения для визуализации внутренних органов и тканей.

Томография рентгеновская компьютерная, *сокр.* КТ (англ. X-ray computed tomography или computed tomography), — метод медицинской диагностики, основанный на применении рентгеновского излучения для посекционной визуализации внутренних органов.

Увлажнитель воздуха (англ. moisturizer) — климатический прибор, использующийся в первую очередь для повышения влажности воздуха в помещениях.

Уравнение Эйнштейна — Стокса (англ. Einstein — Stokes equation) выражает физический смысл коэффициента диффузии.

Углеродная нанотрубка (*сокр.* УНТ) (англ. carbon nanotube, CNT) — это аллотропная модификация углерода, представляющая собой полую цилиндрическую структуру диаметром от десятых до нескольких десятков нанометров и длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров (при этом существуют технологии, позволяющие сплести их в нити неограниченной длины), состоящую из одной или нескольких свёрнутых в трубку графеновых плоскостей.

Угол смачивания, угол контакта Юнга (англ. Young's contact angle) — угол, который образуется между касательной, проведённой к поверхности фазы жидкость-газ и твёрдой поверхностью с вершиной, располагающейся в точке контакта трёх фаз, и условно измеряемый всегда внутри жидкой фазы.

Ультразвуковая обработка (англ. ultrasonication) — обработка, в которой материал обрабатывается ультразвуком.

Умная электроника, иначе интеллектуальная электроника (англ. smart electronics), — область науки и техники, занимающаяся созданием и практическим использованием различных устройств и приборов, работа которых основана на изменении концентрации и перемещении заряженных частиц (электронов) в вакууме, газе или твердых кристаллических телах и других физических явлениях, значительно (обратимо или необратимо) изменяющихся под влиянием внешних воздействий: давления, температуры, влажности, pH среды, электрического или магнитного поля и др.

Уравнение Дюпре — Юнга — уравнение, характеризующее связь между работой адгезии и краевым углом смачивания.

Фактор защиты от ультрафиолета (англ. Ultraviolet Protection Factor, UPF) — фактор, который показывает, сколько «единиц» ультрафиолета пройдет сквозь ткань.

Фермент (англ. enzyme) — белковые молекулы, реже молекулы РНК или их комплексы, ускоряющие (катализирующие) химические реакции в живых системах.

Фёрстеровский перенос энергии, иначе диполь-дипольный перенос энергии; флуоресцентный резонансный перенос энергии; индуктивно-резонансный перенос энергии (англ. Förster resonance energy transfer, сокр., FRET; RET) — механизм переноса энергии между двумя хромофорами (от донора к акцептору), который происходит без промежуточного испускания фотонов и является результатом диполь-дипольного взаимодействия между донором и акцептором.

Флокуляция (англ. flocculation; от *лат.* flocculi — клочья, хлопья) — вид коагуляции, при которой мелкие частицы, находящиеся во взвешенном состоянии в воде, образуют рыхлые хлопьевидные скопления, т. е. флокулы.

Флуоресцентные белки (англ. fluorescent proteins) — белки, характеризующиеся способностью к интенсивной люминесценции в узком спектральном диапазоне.

Фрактальная структура (англ. fractal structure; от *лат.* fractus — дробный, ломаный) — структура, которая обладает свойством самоподобия, т. е. состоит из таких фрагментов, структурный мотив которых повторяется при изменении масштаба.

Фуллерен (англ. fullerene) — аллотропная модификация углерода, часто называемая молекулярной формой углерода. Семейство фуллеренов включает целый ряд атомных кластеров C_n ($n > 20$), представляющих собой построенные из атомов углерода замкнутые выпуклые многогранники с пяти- и шестиугольными гранями (за редкими исключениями). В незамещенных фуллеренах атомы углерода имеют координационное число 3 и находятся в sp^2 -гибридном состоянии, образуя сферическую сопряженную ненасыщенную систему.

Фульвовая кислота (англ. fulvic acid) — один из двух классов натурального кислотного органического полимера, который может быть извлечен (экстрагирован) из гумуса, обнаруженного в почве, осадке или водной среде.

Хелаты, иначе хелатные соединения; клешневидные соединения (англ. chelate) — координационные соединения, образуемые при взаимодействии атомов или ионов с полидентатными лигандами.

Химическое осаждение из газовой фазы (ХОГФ) (англ. chemical vapor deposition, CVD) — процесс, используемый для получения высокочистых твёрдых материалов, при котором CVD подложка помещается в пары одного или нескольких веществ, которые, вступая в реакцию и/или разлагаясь, производят на поверхности подложки необходимое вещество.

Целлюлоза нанокристаллическая (англ. cellulose whiskers) — нитевидные бездефектные монокристаллы целлюлозы.

Цинковые протекторы (англ. zink protectors) — способ антикоррозионной защиты, при котором защищаемой поверхности необходимо обеспечить контакт с более активным металлом (цинком).

Частица ядро-оболочка (англ. core-shell particle) — наноразмерная частица, ядро и оболочка которой отличаются по составу, микроморфологии и, как правило, функциональному назначению.

Число Кнудсена (англ. Knudsen number) — один из критериев подобия движения разреженных газов, учитывающий среднюю длину свободного пробега молекул в газе и характерный размер течения (например, длина обтекаемого тела, диаметр трубопровода, диаметр свободной струи).

Чувствительность (англ. sensitivity) — способность объекта реагировать определённым образом на определённое малое воздействие, а также количественная характеристика этой способности.

Шероховатость поверхности (англ. surface roughness) — совокупность неровностей поверхности с относительно малыми шагами на базовой длине.

Шкала Хаунсфилда (англ. Hounsfield scale) — количественная шкала рентгеновской плотности (радиоденсивности). Шкала единиц Хаунсфилда (денситометрических показателей, англ. HU) — шкала линейного ослабления излучения по отношению к дистиллированной воде, рентгеновская плотность которой была принята за 0 HU (при стандартных давлении и температуре).

Эластомеры (англ. elastomers) — полимеры, обладающие высокоэластичными свойствами и вязкостью.

Электрическая мощность (англ. electrical power output) — физическая величина, характеризующая скорость передачи или преобразования электрической энергии.

Электропрядение (англ. electrospinning) — это прядение из раствора и из расплава волокнообразующего полимера в электрическом поле.

Эндоцитоз (англ. endocytosis) — процесс поглощения веществ клетками путем втягивания (инвагинации) участка клеточной мембраны и образования в цитоплазме мембранного пузырька (эндосомы) с внеклеточным содержимым. Обратный процесс называется экзоцитозом.

Эффект лотоса (англ. lotus plant effect) — эффект крайне низкой смачиваемости поверхности, который можно наблюдать на листьях и лепестках растений рода лотос (*Nelumbo*) и других растений, например настурции, тростника обыкновенного и водосбора. Под эффектом лотоса (иначе superhydrophobicity; супергидрофобность) в настоящее время в науке понимают эффект практически полной несмачиваемости поверхности твердого тела жидкостью, возникающий из-за особенностей рельефа данной поверхности на микро- и наноуровне, приводящих к снижению площади контакта жидкости с поверхностью данного тела.

Эффект повышенной проницаемости и удержания (EPR) (англ. enhanced permeability and retention effect) — захват наночастиц патологическими тканями.

Эффективность преобразования энергии (англ. power conversion efficiency) — отношение количества полезной энергии, отдаваемой потребителем от источника.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. *Агеев, А. А.* Поверхностные явления и дисперсные системы в производстве текстильных материалов и химических волокон / А. А. Агеев, В. А. Волков. — М. : Совьяз Бево, 2004. — 465 с.
2. *Альтман, Ю.* Военные нанотехнологии. Возможности применения и превентивного контроля вооружений. — М. : Техносфера, 2017. — 424 с.
3. *Арсланов, В. В.* Нанотехнология. Коллоидная и супрамолекулярная химия : энциклопедический справочник. — М. : Ленанд, 2015. — 400 с.
4. *Баксанский, О. Е.* Нанотехнологии, биомедицина, философия образования в зеркале междисциплинарного контекста / О. Е. Баксанский, Е. Н. Гнатик, Е. Н. Кучер. — 2-е изд. — М. : Ленанд, 2018. — 222 с.
5. Биосенсоры. Основы и приложения / под ред. Э. Тернер, И. Карубе, Дж. Уилсон. — М. : Мир, 1992. — 615 с.
6. Нанoeлектроника: теория и практика / В. Е. Борисенко, А. И. Воробьева, А. Л. Данилюк, Е. А. Уткина. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. — 366 с.
7. *Витязь, П. А.* Наноматериаловедение / П. А. Витязь, Н. А. Свидунувич, Д. В. Куис. — Минск : Вышэйшая школа, 2015. — 512 с.
8. *Давыдов, С. Ю.* Посредник. Элементарное введение в теорию наносистем / С. Ю. Давыдов, А. А. Лебедев, О. В. Посредник. — СПб. : Лань, 2014. — 192 с.
9. *Деффейс, К.* Удивительные наноструктуры. Философский взгляд на наноструктуры / К. Деффейс, С. Деффейс. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2015. — 208 с.
10. *Дрекслер, Э.* Всеобщее благоденствие. Как нанотехнологическая революция изменит цивилизацию. — М. : Изд-во Института Гайдара, 2014. — 504 с.
11. *Заводинский, В. Г.* Компьютерное моделирование наночастиц и наносистем. — М. : Физматлит, 2013. — 176 с.
12. *Киреев, В. Ю.* Нанотехнологии в микроэлектронике. Нанолитография — процессы и оборудование. Учебно-справочное руководство. — М. : Издат. дом «Интеллект», 2016. — 320 с.
13. *Колмаков, А. Г.* Основы технологий и применение наноматериалов / А. Г. Колмаков, С. М. Баринов, М. И. Алымов. — М. : Физматлит, 2013. — 208 с.
14. *Кричевский, Г. Е.* Нано-, био-, химические технологии в производстве нового поколения волокон, текстиля и одежды. — М., 2011. — 528 с.
15. Основы нанотехнологии : учебник / Н. Т. Кузнецов, В. М. Новоторцев, В. А. Жабрев, В. И. Марголин. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2018. — 400 с.
16. *Лау, А. К.-Т.* Нано- и биоконпозиты / А. К.-Т. Лау, Ф. Хуссейн, Х. Лафди. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2015. — 390 с.
17. *Лозовский, В. Н.* Нанотехнологии в электронике. Введение в специальность / В. Н. Лозовский, С. В. Лозовский. — СПб. : Лань, 2018. — 332 с.

18. *Мартин-Пальма, Р.* Нанотехнологии — ударный вводный курс : учеб. пособие : пер. с англ. / Р. Мартин-Пальма, А. Лахтакия. — М. : Издат. дом «Интеллект», 2017. — 208 с.
19. Методы получения и исследования наноматериалов и наноструктур. Лабораторный практикум по нанотехнологиям / под ред. А. С. Сигова. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2015. — 184 с.
20. Нанобиотехнологии : практикум / под ред. А. Б. Рубина. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2017. — 384 с.
21. *Нажипкызы, М.* Физико-химические основы нанотехнологий и наноматериалов / М. Нажипкызы, Р. Е. Бейсенов, З. А. Мансуров. — Саратов : Ай Пи Эр Медиа, 2018. — 196 с.
22. Наноматериалы: свойства и перспективные приложения / под ред. А. Б. Ярославцева. — М. : Научный мир, 2014. — 449 с.
23. Наноматериалы и нанотехнологии : учебник / под общ. ред. В. А. Богуслаева. — Запорожье : Мотор Сич, 2014. — 207 с.
24. *Помогайло, А. Д.* Металлополимерные гибридные нанокомпозиты / А. Д. Помогайло, Г. И. Джардималиева. — М. : Наука, 2015. — 496 с.
25. *Раков, Э. Г.* Неорганические наноматериалы. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2014. — 300 с.
26. *Рамсден, Дж.* Физико-технические основы бионанотехнологий и наноиндустрии. — М. : Издат. дом «Интеллект», 2013. — 335 с.
27. *Ремпель, А. А.* Материалы и методы нанотехнологий / А. А. Ремпель, А. А. Валеева. — Екатеринбург : Изд-во Уральского университета, 2015. — 136 с.
28. *Старостин, В. В.* Материалы и методы нанотехнологии : учеб. пособие. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2017. — 431 с.
29. *Строкова, В. В.* Наносистемы в строительном материаловедении / В. В. Строкова, И. В. Жерновский, А. В. Череватова. — СПб. : Лань, 2017. — 243 с.
30. *Суздаев, И. П.* Нанотехнология. Физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. — М. : Комкнига, 2006. — 592 с.
31. *Тараненко, С. Б.* Многоликое нано. Надежды и заблуждения. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2015. — 232 с.
32. *Тараненко, С. Б.* Наполовину мертвый кот, или Чем нам грозят нанотехнологии / С. Б. Тараненко, А. А. Балякин, К. В. Иванов. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2013. — 248 с.
33. *Тараховский, Ю. С.* Интеллектуальные липидные наноконтейнеры в адресной доставке лекарственных веществ. — М. : ЛКИ, 2017. — 280 с.
34. *Хартманн, У.* Очарование нанотехнологии. — М. : Бином. Лаборатория знаний, 2014. — 176 с.
35. *Шуберт, Ф.* Светодиоды / пер. с англ. под ред. А. Э. Юновича. — 2-е изд. — М. : Физматлит, 2008. — 496 с.

Гульжиан Исаковна ДЖАРДИМАЛИЕВА,
Камиля Асылбековна КЫДРАЛИЕВА,
Анатолий Викторович МЕТЕЛИЦА,
Игорь Ефимович УФЛЯНД

**НАНОМАТЕРИАЛЫ.
СВОЙСТВА И СФЕРЫ ПРИМЕНЕНИЯ**
Учебник

Редакция
естественнонаучной литературы
Ответственный редактор *Т. С. Спирина*
Корректор *Ю. Н. Теплова*
Выпускающий *Н. А. Крылова*

ЛР № 065466 от 21.10.97
Гигиенический сертификат 78.01.10.953.П.1028
от 14.04.2016 г., выдан ЦГСЭН в СПб

Издательство «ЛАНЬ»
lan@lanbook.ru; www.lanbook.com
196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
Тел./факс: (812) 336-25-09, 412-92-72
Бесплатный звонок по России: 8-800-700-40-71

ГДЕ КУПИТЬ

ДЛЯ ОРГАНИЗАЦИЙ:

*Для того, чтобы заказать необходимые Вам книги, достаточно обратиться
в любую из торговых компаний Издательского Дома «ЛАНЬ»:*

по России и зарубежью
«ЛАНЬ-ТРЕЙД». 196105, Санкт-Петербург, пр. Юрия Гагарина, д. 1, лит. А
тел.: (812) 412-85-78, 412-14-45, 412-85-82; тел./факс: (812) 412-54-93
e-mail: trade@lanbook.ru; ICQ: 446-869-967

www.lanbook.com
пункт меню «Где купить»
раздел «Прайс-листы, каталоги»

в Москве и в Московской области
«ЛАНЬ-ПРЕСС». 109387, Москва, ул. Летняя, д. 6
тел.: (499) 722-72-30, (495) 647-40-77; e-mail: lanpress@lanbook.ru

в Краснодаре и в Краснодарском крае
«ЛАНЬ-ЮГ». 350901, Краснодар, ул. Жлобы, д. 1/1
тел.: (861) 274-10-35; e-mail: lankrd98@mail.ru

ДЛЯ РОЗНИЧНЫХ ПОКУПАТЕЛЕЙ:

интернет-магазин
Издательство «Лань»: <http://www.lanbook.com>
магазин электронных книг
Global F5: <http://globalf5.com/>

Подписано в печать 11.03.20.
Бумага офсетная. Гарнитура Школьная. Формат 70×100 ¹/₁₆.
Печать офсетная. Усл. п. л. 16,25. Тираж 30 экз.

Заказ № 217-20.

Отпечатано в полном соответствии с качеством
предоставленного оригинал-макета в АО «Т8 Издательские Технологии».
109316, г. Москва, Волгоградский пр., д. 42, к. 5.