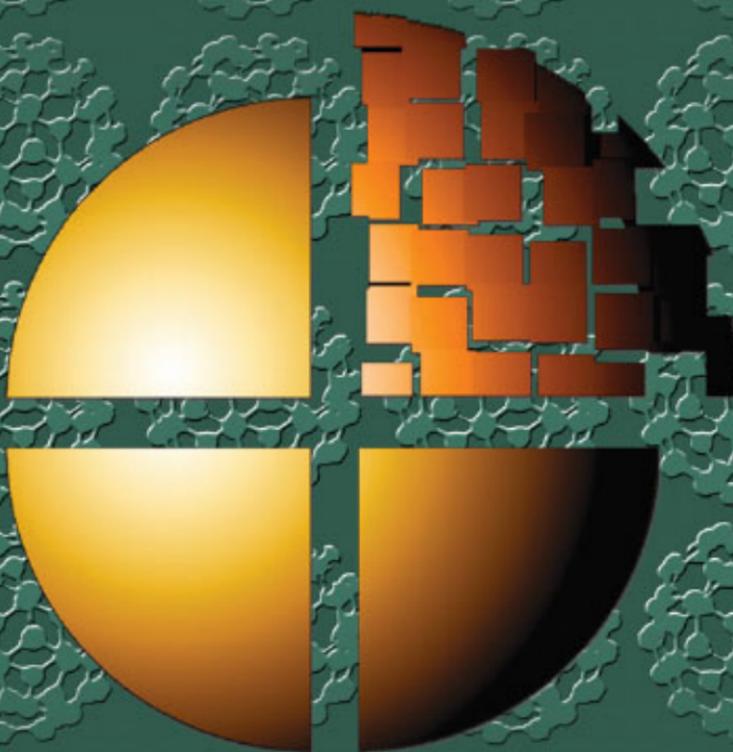


● ● ● НАНОТЕХНОЛОГИИ ● ● ●

А. Ю. Годымчук,
Г. Г. Савельев, А. П. Зыкова

ЭКОЛОГИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	4
Введение	7
Глава 1. Основные понятия, классификация наноматериалов и источники их поступления в окружающую среду	12
1.1. Определение наноматериалов и их классификация	13
1.2. Основные характеристики наноматериалов	36
1.3. Промышленные источники поступления наноматериалов в окружающую среду.	42
1.4. Потенциальные источники	59
1.5. Источники образования наноматериалов в природе	70
<i>Контрольные вопросы к главе 1</i>	73
<i>Список литературы к главе 1</i>	74
Глава 2. Свойства наноматериалов, определяющие их взаимодействие с объектами окружающей среды	80
2.1. Коллоиды наночастиц	80
2.2. Миграция наночастиц в окружающей среде	108
2.3. Миграция нанообъектов в организме человека	121
<i>Контрольные вопросы к главе 2</i>	138
<i>Список литературы к главе 2.</i>	139
Глава 3. Влияние наноматериалов на объекты окружающей среды	145
3.1. Нанотоксикология и наноэкотоксикология — новые разделы науки	146
3.2. Биологическое действие наноматериалов	158
3.3. Токсическое действие наноматериалов	173
3.4. Зависимость токсичности наноматериалов от абиотических факторов	187
<i>Контрольные вопросы к главе 3</i>	197
<i>Список литературы к главе 3.</i>	198
Глава 4. Методы экотоксикологического исследования и оценка рисков воздействия наноматериалов на окружающую среду и человека	210
4.1. Токсикологическое исследование наноматериалов	210
4.2. Оценка рисков воздействия наноматериалов на окружающую среду и человека	240
4.3. Социальные риски развития нанотехнологий	262
<i>Контрольные вопросы к главе 4</i>	266
<i>Список литературы к главе 4.</i>	267

ПРЕДИСЛОВИЕ

Использование возможностей материального мира на наноразмерном уровне создает предпосылки к синтезу новых искусственных систем, которые, в первую очередь, отличаются от традиционных материалов по свойствам, а следовательно, по функциональным возможностям. Индустрия наноматериалов это быстрорастущая и постоянно расширяющаяся область науки и производства, которая стремительно порождает новые направления развития биологии, физики и химии и обещает вторую промышленную, или даже биологическую, революцию. При этом, однако, появляются новые источники активного выделения наночастиц в окружающую среду, что в свою очередь создает новые риски для проникновения, взаимодействия и воздействия наноматериалов на все объекты окружающей среды, включая человека.

Анализ работы ряда наноцентров и действующих программ развития наноиндустрии в странах Евросоюза и Соединенных Штатах Америки показал, что правительства технологически развитых стран во всех случаях учитывают отличия в токсикологических и экотоксикологических свойствах новых наноматериалов в отличие от объемных материалов. Однако до сих пор нет ни систематических исследований о природе токсичности и канцерогенности наночастиц, ни сертифицированных технологий определения типа токсичности, ни соответствующих санитарных и гигиенических норм использования наноматериалов.

Новые интенсивно накапливающиеся знания о поведении и свойствах наноматериалов в окружающей среде нуждаются в систематизации и адаптации особенно для

студентов, которые должны понимать важность и ответственность инженерных решений, сказывающихся на безопасности окружающей среды.

Целью данного учебного пособия является ознакомление студентов естественнонаучных специальностей, связанных с синтезом и эксплуатацией наноматериалов, с потенциальными и реальными рисками, возникающими при взаимодействии наноматериалов с окружающей средой и с организмом человека как частью биосферы. Авторы старались избежать перечисления разрозненных примеров, пытаясь при этом логично и понятно сформировать общую картину, отражающую поведение и воздействие наноматериалов на окружающую среду. В пособии сформулированы некоторые общие выводы и перечислены перспективные направления исследования эколого-токсикологических свойств и оценки рисков наноматериалов в рамках их разработки, производства и применения.

Важно отметить, что в настоящее время исследования в области нано(эко)токсикологии в основном развиваются в зарубежных странах — Великобритании, США, Швеции, Канаде, Дании, Франции, Китае, Японии и др. Поэтому в пособии преимущественно обобщен международный опыт научного сообщества по исследованию путей миграции и механизмов взаимодействия наноматериалов с окружающей средой в атмосфере, гидросфере и литосфере, включая способы попадания, выведения и особенности миграции наночастиц в организме человека.

Материал учебного пособия подготовлен в рамках учебных курсов «Отрасли nanoиндустрии и области применения нанотехнологий» и «Экологические аспекты нанотехнологий», читаемых на кафедре наноматериалов и нанотехнологий Томского политехнического университета для бакалавров и магистров, на основании свежих данных в области нанотехнологии и нанотоксикологии. Один из авторов этой книги, профессор Геннадий Гаврилович Савельев, к великому сожалению, не дожил до момента издания. В этот труд вложены неоценимые советы и рекомендации этого мудрого, глубокомыслящего человека и ученого. Он умел и помогал молодым людям не только по-

лучать специальные знания, но и формировать свое мировоззрение и материалистический подход к анализу всех явлений. Его серьезное отношение к учебно-воспитательной работе отражалось во всесторонней идейной, организационной и психологической поддержке молодых преподавателей и аспирантов.

В рамках довольно многогранной темы пособия, объединяющей исследования от микробиологии и фотосинтеза до фотокатализа и рентгеновской спектроскопии, а также в силу ограниченного объема авторам не везде удалось правильно расставить акценты, избежать неточностей и процитировать всю необходимую литературу, но попытка создать учебное издание в помощь преподавателю и студенту, не имеющее аналогов в российской литературе для высшей школы, безусловно, достойна уважения.

*Редакторы книги,
профессор Лев Николаевич Патрикеев
и профессор Александра Анатольевна Ревина*

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучение и применение наноразмерных объектов признано приоритетным направлением научно-технического прогресса, от которого зависит дальнейшее развитие самых разных сфер жизнедеятельности современного общества — экономики, медицины, научных исследований, информационных технологий, экологии, оборонной промышленности и т. д. С развитием нанотехнологий появляется множество материалов, содержащих наноразмерные (<100 нм) частицы. Уже сейчас объем промышленного производства наноматериалов в развитых странах достигает нескольких тысяч тонн в год.

В наноразмерном состоянии любые вещества приобретают новые химические, физические и биологические свойства, существенно отличающиеся от их свойств в макроразмерном состоянии. В частности, нанобъекты могут быть использованы для адресной доставки лекарственных препаратов, для борьбы с онкологическими заболеваниями и опасными инфекциями, в геномной и молекулярной инженерии, для улучшения качества окружающей среды, в парфюмерно-косметической и пищевой промышленности и во многих других применениях. Изучение возникающих потенциальных рисков при контактах человека и других биологических систем с наноматериалами представляется актуальной и важной задачей.

Нанотехнологии, как и любые новые технологии, несут не только несомненные преимущества, но и потенциальную опасность вредного воздействия на здоровье человека и природные экосистемы. В связи с этим для управления рисками, связанными с производством и оборотом

продукции, содержащей наноматериалы, необходимо уже на стадии их разработки проводить комплексные исследования по оценке степени вредного влияния новых нанопродуктов. В ряде стран Европейского союза и США уже разрабатываются соответствующие нормативные и методические документы, направленные на оценку безопасности производства и использования продуктов нанотехнологий.

С 2004 по 2011 г. в мире было проведено около 30 конференций, симпозиумов и семинаров, посвященных вопросам безопасности и токсичности наноматериалов (Nanomaterials: a risk to a health at work, 2004; Nanotechnology Conference on Health and Safety, 2006; Nanotoxicity-2007; Nanotox-2008; NANOSAFE-2008; NanoSafety-2008; NanOEH-2009; NanoSafety-2010 и др.). На этих мероприятиях были представлены работы по оценке потенциальных и реальных рисков, возникающих при внедрении наноматериалов. Рассматривались, в частности, такие вопросы, как механизмы взаимодействия наноматериалов с биологическими объектами, влияние на экосистему, взрывоопасность наноматериалов. Участники мероприятий отмечали, что временное отсутствие токсикологических данных не должно привести к превентивной приостановке нанотехнологических исследований. Наоборот, следует бороться за трезвый баланс между дальнейшим развитием нанотехнологии и исследованиями, необходимыми для определения их потенциальной опасности.

Очень важно, чтобы правительственные органы и промышленность в достаточной степени финансировали проведение научно обоснованной оценки рисков. Если не принять необходимые профилактические шаги, общество и правительство могут отнести к наноматериалам как к опасным, что создаст серьезные барьеры на пути коммерциализации и внедрения полезных и уникальных в других отношениях продуктов нанотехнологий. Именно поэтому в России в 2007 г. вышло Постановление № 54 от 23.07.2007 Главного государственного санитарного врача РФ «О надзоре за продукцией, полученной с использованием нанотехнологий и содержащей наноматериалы», которое декларативно требует оперативного и комплексного

анализа опасности (или безопасности) использования тех или иных наноматериалов. Такой анализ должен быть подтвержден достоверными экспериментальными данными и соответствующими нормативами.

Несмотря на то, что люди подвергались воздействию наноразмерных частиц на всех стадиях эволюции, за прошлое столетие сила этого воздействию резко увеличилась вследствие увеличения роли антропогенных источников. Быстро развивающаяся область нанотехнологии, вероятно, приведет к новым путям проникновения создаваемых человеком материалов в организм человека — путем вдыхания, проникновения через кожу, с пищей и водой, посредством введения в кровь и т. п. Именно поэтому информация, представленная в данном пособии, актуальна и важна для каждого специалиста, работающего в сфере нанотехнологий.

Результаты ранних биокинетических исследований наноразмерных частиц и новые эпидемиологические и токсикологические исследования ультрадисперсных частиц могут стать базой для расширяющейся области нанотоксикологии, которая может быть названа как «оценка безопасности новых наноматериалов и наноструктур».

Установлено, что многие наночастицы обладают высокой способностью проникать через мембраны внутрь клеток и разрушать их. Последствия, вызванные попаданием наночастиц в мозг, печень и другие жизненно важные органы могут быть опасны для здоровья и жизни человека и животных. Доказано, что после кратковременного нахождения организма в атмосфере с высокой концентрацией углеродных наноматериалов, у него развиваются опасные аномалии — фиброз и другие легочные повреждения, а попав в кровоток, наночастицы могут активировать тромбоциты и вызывать тромбоз кровеносных сосудов.

Информационный банк данных о токсичности наноматериалов уже достаточно большой. Однако, несмотря на проведение многочисленных конференций, семинаров, симпозиумов, открытие тематических журналов, учебного материала (учебников, пособий, указаний, практикумов) по этой тематике в настоящее время явно недостаточно.

Цель предлагаемого учебного пособия — ознакомить студентов с потенциальными и реальными рисками, возникающими при взаимодействии наноматериалов с окружающей средой, в частности с организмом человека, как частью биосферы.

В первой главе изложены основные понятия и классификация наноматериалов, описаны их отличительные свойства, а также преднамеренные и непреднамеренные источники поступления наноматериалов в окружающую среду, включая антропогенные и природные источники.

Во второй главе рассмотрены основные свойства наночастиц при образовании ими коллоидов в атмосфере, гидросфере и литосфере, описаны пути миграции в окружающей среде, включая пути попадания наноразмерных объектов в организм человека, и развивающиеся при этом биохимические и физико-химические процессы, приводящие к патогенезу.

В третьей главе даны понятия «нанотоксикология» и «наноэкотоксикология», разъяснена разница между ними, рассмотрены основные механизмы и виды действия наноматериалов на объекты окружающей среды, включая животных и растения. Приведены примеры токсического эффекта наноматериалов на млекопитающих, беспозвоночных, растения и почву. В условиях *in vitro* и *in vivo* показано модулирующее влияние абиотических факторов в условиях токсического действия наноматериалов на биологические объекты.

В четвертой главе освещены наиболее распространенные методы определения и изучения наноматериалов в окружающей среде, а также особенности экотоксикологического исследования наноматериалов. Отдельно представлены вопросы условий возникновения, проблем разработки и методологии оценки рисков использования наноматериалов для окружающей среды, техника безопасности и этические проблемы развития нанотехнологий.

Каждая глава заканчивается контрольными вопросами, которые будут полезны студенту для проверки своих знаний, и списком литературы для отдельного, более подробного изучения.

Авторы выражают искреннюю благодарность доктору медицинских наук, профессору кафедры морфологии и общей патологии Сибирского государственного медицинского университета Хлусову Игорю Альбертовичу и доктору физико-математических наук, ведущему научному сотруднику Института сильноточной электроники Томского научного центра СО РАН Иванову Юрию Федоровичу за критическое изучение и рецензию представленных в пособии материалов.

Глава 1

ОСНОВНЫЕ ПОНЯТИЯ, КЛАССИФИКАЦИЯ НАНОМАТЕРИАЛОВ И ИСТОЧНИКИ ИХ ПОСТУПЛЕНИЯ В ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Само представление о наноматериалах и веществах в наносо­стоянии было сформулировано в 1959 г., когда Нобелевский лауреат Р. Фейнман в своей лекции подчеркнул важность изучения малоразмерных структур, основываясь на общепринятых положениях о строении вещества. В 1974 г. японский ученый Н. Танигучи впервые использовал термин «нанотехнология». В 1981 г. Г. Глейтер применительно к металлическим материалам ввел термин «нанокристаллические материалы», вслед за которыми появились определения «нано­структурный», «нано­фазный», «нано­ком­позитный» [1.1]. В дальнейшем стали использовать слова «нанонаука», «нанохимия», «наносистема», «нанотоксикология», «нано­безопасность» и др. При этом приставка «нано-» обозначает размерную область (10^{-9} м), а корень — предмет или явление. Важно отметить, что основной причиной обособления этих понятий и соответствующих явлений являются не столько размеры объектов, сколько особые свойства, а также методы получения, изучения или использования.

На наноразмерном уровне наука и технологии работают давно и успешно. Наиболее близкой областью к ним является коллоидная химия, в рамках которой рассматривались, да и сегодня рассматриваются, многие вопросы получения и превращения нанообъектов. В соответствии с принятым определением [1.2] коллоидная химия изучает микрогетерогенные системы и явления, происходящие на границе раздела фаз. Отличие ее от нанохимии и нанопи­зики — лишь в особом акценте на вопросах взаимодействия наночастиц со средой, рассматриваемой как раство-

ритель. В рамках нанофизики и нанохимии в большем объеме затрагиваются вопросы особенностей внутреннего строения и структуры самих наночастиц, проблемы получения материалов и исследования их структуры.

В силу того, что термины «наноматериалы», «наночастицы», «нанообъекты» постоянно используются в данном учебном пособии, необходимо дать их определение и классификацию.

1.1. Определение наноматериалов и их классификация

1.1.1. Определение наноматериалов

За последние 10 лет только в России было проведено большое количество конференций, на которых особое внимание уделялось классификации и терминологии в области изучения и применения малоразмерных объектов (рис. 1.1). Если к этому вопросу подходить системно, то в определении необходимо отразить основные характерные свойства объекта или явления. В качестве таковых, на-



Рис. 1.1. Некоторые отличительные свойства наноматериалов и области их применения

пример, для понятия «наноматериалы» следует назвать следующие:

- размер объекта или структурного элемента в одном или нескольких направлениях в нанометровом ($\sim 1 \div 100$ нм) диапазоне;
- резкое изменение или появление нового свойства при достижении определенного размера в этом диапазоне.

В качестве дополнительных и уточняющих характеристик для конкретных материалов могут быть указаны:

- доля поверхностных атомов;
- наименьший структурный элемент, определяющий существование фазы и т. д.

Приставку «нано-» имеет смысл использовать к объектам и явлениям, имеющим размеры нанометрового диапазона, с которыми связано наличие новых или значительно отличающихся свойств от макрообъектов и молекул.

При этом для наноматериалов характерно наличие нижнего критического размера — геометрического параметра, при котором нанокристаллический материал существует как структурный элемент, имеющий упорядоченное строение, т. е. кристаллическую решетку. Например, такой критический размер для железа составляет около 0,5 нм [1.3–1.4]. Это означает, что частицы меньшего размера обладают структурой и, соответственно, свойствами, не соответствующими обычным представлениям о материале, который называют «железо», и для которого больше подходит название «наножелезо».

Характерной особенностью наноматериалов является большая площадь удельной поверхности или развитых поверхностей раздела фаз, так что доля атомов, принадлежащих им, может составлять более 50%. Эти атомы существенно отличаются по своим свойствам от находящихся в объеме, что можно объяснить, например, тем, что они имеют нескомпенсированные («разорванные») химические связи.

Наноматериалы — материалы, содержащие структурные элементы, геометрические размеры которых хотя бы в одном измерении не превышают 100 нм, и обладающие качественно новыми свойствами, функциональной активностью и эксплуатационными характеристиками.

На сегодняшний момент в области исследования, получения и применения наноматериалов представлены следующие определения:

- **нанонаука** — фундаментальное исследование в области физики и химии и других наук, позволяющее изучать объекты нанометровых (менее 100 нм) размеров;
- **нанотехнология** — совокупность методов и приемов, обеспечивающих возможность создавать, модифицировать и применять наноматериалы;
- **нааноиндустрия** — вид деятельности по созданию продукции на основе нанотехнологий, наноматериалов и наносистемной техники;
- **нанообъекты** — элементы наноматериалов или наносистемной техники, имеющие нанометровые размеры;
- **нанотоксикология** — раздел науки токсикологии, исследующей разрушающее (отравляющее, повреждающее) действие наноматериалов на живые организмы, их органы и окружающую среду;
- **нанобезопасность** — раздел знаний о реальных и потенциальных рисках применения нанотехнологий и безопасного развития нааноиндустрии в целом.

Вопросы, касающиеся терминологии в области нанотехнологий и наноматериалов, подробно рассмотрены в работах [1.4–1.6].

1.1.2. Классификация наноматериалов

За последние годы ассортимент и доступность продукции нааноиндустрии стремительно возросли, поэтому существует потребность в классификации наноматериалов. В литературе используется несколько видов классификаций.

Так, в зависимости *от размера* объекта (изделия) в настоящее время принято выделять четыре основные категории наноматериалов [1.4]:

- 1) индивидуальные нанообъекты (условно от 1 до 100 нм);
- 2) микрообъекты (от 1 мкм до 1 мм), состоящие из множества нанообъектов;
- 3) макрообъекты (>1 мм), состоящие из множества нанообъектов первой категории;
- 4) макрообъекты, состоящие из множества нанообъектов второй категории.

Данная классификация дополнительно к признаку увеличения размера объекта выявляет признак усложнения структуры: первая категория — простые объекты, вторая и последующие включают в себя все предыдущие.

Наноматериалы (нанообъекты) в зависимости *от размерности* можно разделить на 3 класса: нульмерные (точки, не имеющие размера, симметрия 0D), одномерные (волокна, нанотрубки, симметрия 1D), двумерные (пленки, симметрия 2D) и трехмерные (отдельные частицы, симметрия 3D) (табл. 1.1).

Возможно также обычное разделение наноматериалов на два класса *по фазовому составу* — на *однофазные* и *многофазные*. Например, с этой точки зрения третью категорию наноматериалов разделяют на два класса. В первый класс входят *однофазные* материалы, структура и (или) химический состав которых изменяется по объему материала только на атомном уровне. Они находятся в неравновесном состоянии (к таким материалам относятся, например, стекла). Ко второму классу можно отнести *многофазные* материалы, например, на основе сложных металлических сплавов, композитов.

Часто наноматериалы классифицируют *по природе (составу) нанофазы*. В настоящее время в соответствии с этим признаком выделяют наноматериалы:

- углеродные (фуллерены, нанотрубки);
- полимерные — нанокомпозиты и древесные (дендритные) структуры на полимерной основе, органические и неорганические нанопленки;

- металлические (наночастицы, нанопорошки, нанокристаллы, нанопленки металлов, их соединений, сплавов);
- на керамической основе (сложные соединения, нанокompозиты).

Таблица 1.1

Классификация наноматериалов по размерности [1.6]

Класс материалов	Размерная характеристика	Примеры
Точки	Точки, не имеющие размера 0D	Квантовые точки
Нановолокна (нанотрубки)	Два характеристических размера (толщина стенок и диаметр) не превышают 100 нм, 1D	Углеродные нанотрубки, полимерные нановолокна, дендримеры, кремниевые наностержни, золотые нанопрутья и др.
Нанопленки, нанопокрyтия	Один характеристический размер (толщина пленки) не превышает 100 нм, 2D	Оксиды, сульфиды и карбиды металлов (MoS_2 , CdAs), полимерные пленки, графеновые пленки и др.
Нанопорошки, наночастицы	Три характеристических размера (среднеповерхностный диаметр) не превышают 100 нм, 3D	Частицы металлов (Al, Fe, Cu и т. д.), оксидов металлов (Al_2O_3 , ZnO, CuO, TiO_2 и т. д.), карбидов, нитридов, металлических сплавов, фуллерены и др.

Следует отметить, что отнесение к третьему типу всех материалов, содержащих атомы металлов, является спорным: логичнее было бы выделить по составу нанофазы отдельные типы нанометаллов и соединений металлов, так как и по составу, и по свойствам они сильно отличаются.

1.1.3. Углеродные наноматериалы: фуллерены, нанотрубки

Несмотря на то, что фактически исследования материалов на наноразмерном уровне и их использование ведутся уже несколько десятилетий, зарождение эпохи нанотехнологий традиционно соотносят с моментом открытия углеродных наноматериалов.

В последние десятилетия XX века неожиданно выяснилось, что полиморфизм углерода гораздо богаче, чем считалось: кроме давно известных модификаций — алмаз и графит — соответствующих sp^3 - и sp^2 -гибридизации атома С, были открыты две модификации карбина, с гибридизацией sp -типа и различным расположением π -связей, а затем, довольно неожиданно для многих, — и ряд модификаций с sp^3 - и sp^2 -гибридизацией, но разным расположением σ - и π -связей. Их названия связаны с образующими атомами структурами или фигурами: фуллерены, нанотрубки, графены, алмазоиды и др. Общим для них является термин «углеродные наноматериалы».

Углеродные наноматериалы — это материалы, состоящие из больших (иногда гигантских) молекул, которые, в свою очередь, построены исключительно из атомов углерода. Главная особенность этих молекул — это их каркасная форма: они выглядят как замкнутые, полые «оболочки» [1.7].

Далее мы рассмотрим структурные разновидности углеродных наноматериалов, которые в настоящее время исследуются на предмет экотоксикологии: фуллерены (фуллериты и фуллериды) и углеродные нанотрубки.

Фуллерены

Фуллерены первоначально были открыты «на кончике пера» (чисто теоретически) с помощью квантовомеханических расчетов советскими учеными Д. А. Бочваром и Е. Г. Гальперном в 1973 г. В этих работах была показана возможность существования молекул углерода, состоящих из 60 атомов (C_{60}).

В 1985 г. при исследовании паров графита, полученных испарением вращающегося графитового диска импульсного лазерного излучения, было обнаружено наличие кластеров (многоатомных молекул) углерода с различным содержанием атомов углерода — C_{48} , C_{70} , C_{86} , C_{108} и др. Последующие исследования показали, что наиболее стабильными из обнаруженных оказались кластеры с относительной молекулярной массой, равной 720, 840, ..., — т. е. молекулы с большим четным числом атомов, в первую очередь состоящие из 60 и 70 атомов — C_{60} и C_{70} (рис. 1.2). Эти соединения были названы *фуллерены*, по имени известного изобретателя и архитектора Р. Б. Фуллера, использовавшего подобные им пустотелые ажурные структуры в своих конструкциях. Подробно история их открытия и результаты изучения изложены в монографии [1.7].

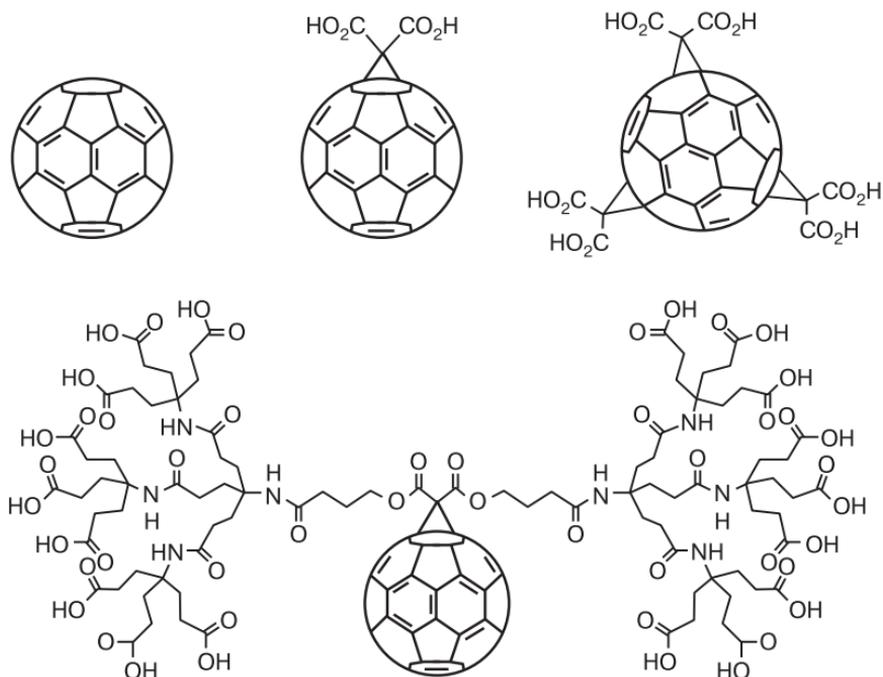


Рис. 1.2. Примеры «чистого» (верхний слева) и водорастворимых модифицированных фуллеренов с присоединенными карбоксильными группами [1.8–1.9]

В противоположность алмазу и графиту, структура которых представляет собой периодическую решетку атомов, структура фуллерена является молекулярной. В молекуле фуллерена атомы соединены ковалентной связью, причем все ковалентные связи насыщены, поэтому отдельные молекулы между собой могут взаимодействовать только посредством слабых сил Ван-дер-Ваальса.

Фуллерены представляют собой замкнутые молекулы углерода, в которых все атомы расположены в вершинах правильных шестиугольников или пятиугольников, образующих поверхность сферы или сфероида.

В молекуле фуллерена C_{60} диаметр атомного скелета составляет 0,7 нм; во внутреннюю полость диаметром 0,44 нм могут поместиться многие атомы и молекулы, например, азота, металлов (La, Gd, Be, Ca и др.), инертных газов (He, Ne, Ar, Kr, Xe). Атомы, включенные в полость, оказываются надежно спрятанными, как вещество в запаянной ампуле, — они не реагируют с самой оболочкой, и выходят оттуда только при ее разрушении.

Фуллерены химически малоактивны, но могут вступать в реакции присоединения — как с образованием соединений включения, так и с образованием необычных валентных соединений. Близкая к сферической конструкция придает фуллеренам стабильность. Молекулы с другим числом атомов углерода (не 60 и не 70) растворяются в растворителях при экстракции. Фуллерен C_{60} полностью растворяется в толуоле с изменением окраски раствора до ярко пурпурного, а C_{70} — до алой.

Фуллерены способны образовывать водные суспензии двумя путями: отделением растворителя и модификацией поверхности молекул. Первый включает диспергирование фуллеренов в органическом растворителе (толуол, тетрагидрофуран — ТГФ) с последующим испарением органического растворителя. Однако взаимодействие органической фазы с водой может не позволить фуллеренам образовывать стабильные суспензии в водной среде, а природа растворителя влияет на токсичность фуллерена. Так, толуол не смешива-

ется с водой и легко отделяется с помощью ультразвука, полностью освобождая внутреннее пространство кластеров фуллерена. ТГФ, с другой стороны, смешивается с водой в любых пропорциях, поэтому его удаляют только выпариванием, что не позволяет до конца удалять ТГФ из фуллереновых кластеров. Следовательно, такой фуллерен токсичен.

Второй путь приготовления водных суспензий на основе фуллеренов включает присоединение функциональных групп к внешней поверхности молекул. На рис. 1.2 показаны примеры соответствующих модификаций. С практической точки зрения такой метод является более целесообразным, так как позволяет модифицировать поверхность фуллеренов лекарственными соединениями для их доставки в организм [1.8].

Неидеальность сферической геометрии придает уникальные свойства фуллеренам: способность акцептировать свободные радикалы (антиоксидантные свойства). При этом в зависимости от строения молекулы фуллерены могут выполнять как защитные, так и разрушающие (по отношению к полезным бактериям или лекарствам) функции. Механизмы взаимодействия с объектами окружающей среды и механизмы токсического действия фуллеренов будут рассмотрены в следующих главах.

Все гетеровалентные соединения фуллеренов называют *фуллеридами* (названия с суффиксом «ид» обычно применяют к отрицательно заряженным фрагментам). Фуллериды могут быть молекулярными (газы, растворы, молекулярные кристаллы) или кристаллическими (кристаллы молекулярные и ионно-ковалентные).

Фуллериды — соединения фуллеренов, содержащие включения газов, металлов во внутренних полостях и между сферами кристаллической решетки.

В кристаллической решетке между сферическими молекулами фуллеренов также имеются пустоты. Они могут заполняться атомами и молекулами, например, атомами щелочных металлов. Такие соединения включения также называют фуллеридами (на молекуле фуллерена появля-

ется отрицательный заряд, атомы металла превращаются в катионы). Периодические структуры в фуллеридах, образуемые, например, атомами металла, молекулами C_{60} , имеют особые электронные свойства, которые обуславливают уникальные оптические и электрические свойства материалов на их основе.

К фуллеритам относят как молекулярные кристаллы C_n , так и сшитые между собой (полимеризованные) молекулы фуллеренов. Отличительной чертой полимерных фуллеритов является высокая твердость, превышающая в некоторых модификациях твердость алмаза. Часто они образуют очень прочные смеси с другими сверхтвердыми материалами, например, с карбидами. Фуллеритовые пирамидки из C_{60} используются также в атомно-силовых зондовых микроскопах для измерения твердости алмазов и алмазных пленок [1.10–1.11].

Фуллеритами называют твердые многоатомные соединения фуллеренов, отличающиеся от фуллеридов тем, что построены они только из атомов углерода.

Со дня открытия фуллерены представляют огромный интерес для разных отраслей науки и техники. Фуллерены оказываются полезными в химической технологии, в процессах упрочнения материалов, при изготовлении полупроводников и в микроскопии. В составе медицинских препаратов фуллерены проявляют свойства антиоксидантов, антибиотиков и эффективных средств для борьбы с онкологическими заболеваниями и доставки лекарств.

Производство чистых фуллеренов и их производных с каждым годом растет, поэтому вопросы их влияния на окружающую среду и здоровье человека становятся все более актуальными. В начале 1990 гг. было доказано, что чистый фуллерен состава C_{60} не обладает острой токсичностью в отношении большинства живых организмов [1.9]. Однако в модифицированном состоянии основные свойства фуллерена могут значительно меняться. Многие нековалентные соединения фуллерена при взаимодействии

с растворителями могут образовывать высокотоксичные вещества. С одной стороны, фуллерены образуют достаточно стабильные коллоидные системы при попадании в жидкие среды. С другой стороны, при воздействии света C_{60} способен синтезировать синглетный кислород, который при определенных условиях может разрушать биомолекулы (ДНК, жиры и белки). Поэтому вопросы экологической безопасности для фуллереновых наноматериалов при работе с ними и возможного попадания в объекты окружающей среды являются чрезвычайно важными.

Углеродные нанотрубки

При синтезе фуллеренов в 1991 г. японским ученым Су-мио Иинджимой было обнаружено несколько видов новых структур [1.12]. Самыми интересными оказались длинные полые волокна, состоящие из графитовых слоев фуллереноподобной конструкции с диаметрами от одного до нескольких десятков нанометров, названные углеродными нанотрубками (УНТ). Отношение длины к диаметру в УНТ составляет ~ 1000 , так что их можно рассматривать как квазиодномерные структуры.

Углеродные нанотрубки — молекулярные соединения, принадлежащие к классу аллотропных модификаций углерода и представляющие собой протяженные цилиндрические структуры диаметром от одного до нескольких десятков нанометров и длиной от одного до нескольких микрометров.

УНТ могут состоять из одной или нескольких вставленных друг в друга или свернутых в трубку слоев, каждый из которых представляет гексагональную сетку графита (графен). Основу сетки составляют шестиугольники с расположенными в вершинах углов атомами углерода (рис. 1.3). Во всех случаях расстояние между слоями составляет 0,34 нм, как в графите. Верхние концы трубок часто закрыты полусферическими крышечками, каждый слой которых составлен из шести- и пятиугольников.

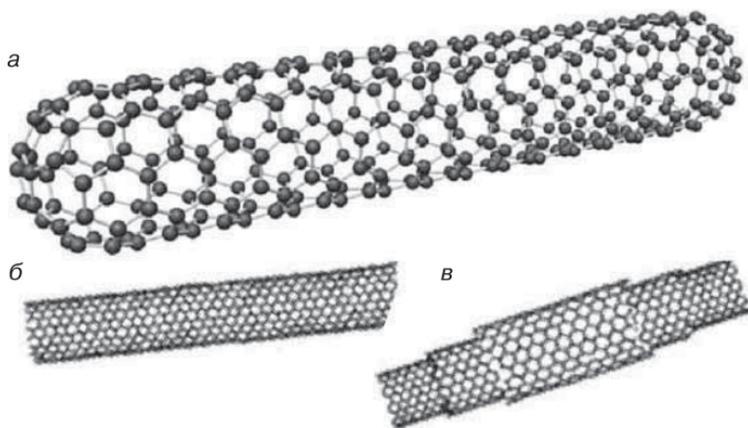


Рис. 1.3. Структуры углеродных нанотрубок: идеальная целая трубка (а); фрагменты одностенной (б) и многостенной (в) нанотрубок [1.9]

Нанотрубки классифицируют:

- 1) по способу сворачивания графитовой плоскости на прямые (ахиральные) нанотрубки («кресло» или «зубчатые»), зигзагообразные и спиральные (хиральные);
- 2) по числу «слоев» — на одностенные и многостенные (см. рис. 1.3).

Свойствами нанотрубок можно в определенной мере управлять путем изменения их хиральности, т. е. направления закручивания их решетки относительно продольной оси. Получают углеродные нанотрубки как с металлическим типом проводимости, так и с заданной шириной запрещенной зоны.

Одностенные нанотрубки (индивидуальные, в небольших сборках или в сетях) являются миниатюрными датчиками с ультравысокой чувствительностью для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах — при адсорбции молекул на поверхности нанотрубки ее электрическое сопротивление меняется. Такие нанодатчики могут использоваться для мониторинга окружающей среды, в военных, медицинских целях и биотехнологии.

Диаметр одностенных нанотрубок варьируется от 0,7 до 20 нм, многостенных — от 1,4 до 100 нм, в то время как длина обычно достигает нескольких микрометров. Между собой углеродные нанотрубки обычно связаны в «веревки» (тросы) силами Ван-дер-Ваальса. Многостенные нанотрубки активно поглощают и испускают свет в ближней ИК-области (800–1600 нм) с усиленной флюоресценцией.

Углеродные нанотрубки не растворяются и трудно диспергируются в растворителях, что составляет огромную трудность для их модифицирования. Подходы, позволяющие модифицировать нанотрубки для их практического использования, можно разделить на три группы: 1) модифицирование дефектов; 2) нековалентная (супрамолекулярная) модификация; 3) ковалентная модификация боковых стенок.

Перспективы применения нанотрубок весьма обширны и очевидно определяются их уникальными механическими и физико-химическими свойствами. Эти структуры могут быть основой сверхпрочных нитей, композитных материалов, наноподвесов, транзисторов, нанопроводов, топливных элементов, прозрачных проводящих поверхностей, дисплеев, светодиодов и др. Они могут пригодиться в изготовлении капсул для активных молекул, нанопипеток, емкостей для хранения металлов и газов. Набор нанотрубок с заданным внутренним диаметром может служить основой для создания молекулярных сит высокой селективности и газопроницаемости. Композиционные материалы с использованием углеродных нанотрубок будут иметь весьма важное значение при изготовлении светозащитных экранов.

В биомедицине и фармакологии к углеродным нанотрубкам проявлен особый интерес в направлениях исследований адресной доставки лекарств, биоматериалов и биосенсоров. Индустрия нанотрубок является самым быстрорастущим производством наноматериалов в мире, поэтому вопросы охраны труда, здоровья персонала и защиты от токсического действия на окружающую среду являются для этого вида наноматериалов первостепенными.