

УДК 544.774

О. С. Зуева¹, В. В. Сальников^{2,3}, Ю. Н. Осин², Ю. Ф. Зуев³

ВЛИЯНИЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК НА СУПРАМОЛЕКУЛЯРНЫЕ СТРУКТУРЫ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

¹ Казанский государственный энергетический университет,

ул. Красносельская, 51, 420066 Казань, Россия. E-mail: yufzuev@mail.ru

² Казанский (Приволжский) федеральный университет, ул. Кремлевская, 18, 420000 Казань, Россия.

³ Казанский институт биохимии и биофизики Казанского научного центра РАН,
ул. Лобачевского 2/31, а/я 30, 420111 Казань, Россия.

Изучены супрамолекулярные структуры, создаваемые молекулами ПАВ, и их реакция на присутствие углеродных нанотрубок. На примере цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ) показано, что ассоциаты молекул ЦТАБ могут формировать структуры, по своему строению, форме и размерам аналогичные биологическим мембранам – тонкие пластины (nanosheets) с характерным размером в несколько десятков микрометров. Установлено, что наличие углеродных нанотрубок приводит к изменению характерных размеров этих пластин в сторону их увеличения и к появлению новых структурных состояний – пластин, образующих «цветочные структуры» (nanoflowers). Наличие углеродных наночастиц, модифицируя геометрию мембранных структур, изменяет их мембранные свойства, что может быть причиной нарушений функционирования биологических организмов.

Ключевые слова: углеродные нанотрубки, поверхностно-активные вещества, мембранные структуры.

DOI: 10.18083/LCAppl.2016.1.90

О. S. Zueva¹, V. V. Salnikov^{2,3}, Yu. N. Osin², Yu. F. Zuev³

INFLUENCE OF CARBON NANOTUBES ON SURFACTANTS SUPRAMOLECULAR STRUCTURES

¹ Kazan State Power Engineering University,

51 Krasnoselskaya St., Kazan, 420066, Russia. E-mail: yufzuev@mail.ru

² Kazan (Volga region) Federal University, 18 Kremlevskaya St., Kazan, 420000, Russia

³ Kazan Institute of Biochemistry and Biophysics Kazan Scientific Center of the Russian Academy of Sciences
2/31 Lobachevsky St., Kazan, 420111, Russia

The surfactant-base membrane mimetic supramolecular structures and their reaction on the presence of carbon nanotubes were studied. On an example of cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) it was shown that CTAB molecules can form structures which in texture, shape and sizes imitate the morphology of biological membranes, – the sheets with a typical size of several tens of micrometers. It has been established that the presence of carbon nanotubes leads both to the change in the characteristic size of the sheets in the direction of their increase, and the appearance of new structural state – the sheets which form the «flower structures» (nanoflowers). This means that the presence of the carbon nanoparticles may change the geometry of the membrane structure, thereby altering membrane properties and thus causing disturbances in the activity of biological organisms.

Key words: carbon nanotubes, surfactants, membrane structures.

Введение

Углеродные наноматериалы проникают во все сферы жизнедеятельности человека. Использование углеродных нанотрубок в качестве универсального добавочного материала, дающее возможность получать нанокпозиционные материалы с измененными электрическими и магнитными свойствами, с новыми каталитическими свойствами, с улучшенными эксплуатационными характеристиками и т. д., которое началось всего два десятилетия назад, давно вышло за рамки лабораторных экспериментов. Значительные успехи в вопросах производства углеродных наноматериалов привели к снижению их рыночной стоимости, что позволило еще более расширить спектр их возможных применений. Следует отметить, что сфера использования углеродных нанотрубок со временем все более расширяется, включая не только создание усовершенствованных строительных, полимерных и резинотехнических материалов, но и интенсивные исследования возможностей их использования в медицине. Уникальные электрические, спектральные и термические свойства углеродных нанотрубок позволяют считать их перспективными медицинскими наноматериалами как для диагностических, так и для терапевтических применений [1–3]. Тем не менее на их использование в медицине многие исследователи относятся со скептицизмом из-за предполагаемого отсутствия способностей углеродных нанотрубок к биологическому разложению. Поэтому наряду с возможными применениями нанотрубок в современной медицине активно исследуются их токсичность и возможные вызываемые ими патологии [4, 5].

Такое агрессивное проникновение углеродных наноматериалов во все сферы жизнедеятельности человека неизбежно ставит вопрос об их влиянии на механизмы агрегации молекул, в том числе биологических, в процессе функционирования и роста биологических структур и их взаимодействия с окружающей средой, в том числе на механизмы агрегации молекул в биомембране. Модельными системами для изучения некоторых структурных свойств биологических мембран могут служить поверхностно-активные вещества, которым свойственна спонтанная агрегация в различные упорядоченные наноструктурные образования – мицеллы, моно- и бислои, везикулы и т. д., для которых, как и для биологических

липидов, характерны наличие поверхности раздела водной и неводной объемных фаз и резкая асимметрия проводящих свойств по отношению к этой поверхности [6–11]. Целью настоящей работы явилось исследование воздействия углеродных нанотрубок на мембранные структуры, которое было проведено на примере модельных мембранных структур, образованных молекулами цетилтриметиламмония бромида (ЦТАБ).

Эксперимент

В работе исследованы водные дисперсии цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ) – катионного поверхностно-активного вещества, имеющего химическую формулу $C_{19}H_{42}BrN$ и молярную массу 364,46 г/моль, и суспензии углеродных нанотрубок (углеродного наноматериала Таунит) в дисперсиях ЦТАБ. ЦТАБ относится к соединениям «зеленой химии» и, в частности, применяется в производстве косметики, моющих средств, а также в качестве антисептика. Были взяты образцы растворенного ЦТАБ с концентрацией 100 мМ. Дисперсии ЦТАБ характеризуются высокой температурой мицеллообразования (примерно 25 °С) и низкой критической концентрацией мицеллообразования, близкой к 0,9 мМ, а также некоторыми другими параметрами, приведенными, например, в работах [12, 13]. Для приготовления растворов использовалась вода, очищенная с помощью установки *MilliQ*. Для приготовления суспензий использовались углеродные нанотрубки производства ООО «НаноТехЦентр» (г. Тамбов) – углеродный наноматериал «Таунит», представляющий собой одномерные наномасштабные нитевидные образования, имеющие структуру спутанных пучков многостенных трубок. Характеристики наноматериала «Таунит» имеются на сайте фирмы – производителя. Концентрация углеродных нанотрубок в суспензиях составляла 3 мг/мл.

Для приготовления дисперсий ЦТАБ и суспензий нанотрубок в дисперсиях ПАВ сначала готовился водный раствор ЦТАБ необходимой концентрации. Некоторые образцы затем смешивались с углеродными нанотрубками. Приготовленные образцы объемом по 2 мл в течение 15 минут подвергались обработке ультразвуком частотой 15 кГц на водяной бане при температуре 40 °С на ультразвуковом диспергаторе *Bandelin SONOREX TK52* (Германия), затем центрифуге-

гировались на центрифуге *ELMI* в течение 10 мин при 10000 g. С растворов для проведения измерений отбиралась верхняя часть до плотного осадка. В результате были получены дисперсии ЦТАБ и суспензии углеродных нанотрубок в 100 мМ дисперсиях ЦТАБ. После приготовления образец находился при комнатной температуре, превратившись в студенистую жидкость, поскольку дисперсии ЦТАБ характеризуются высокой температурой мицеллообразования (точка Крафта находится вблизи 25 °С). Кратковременный нагрев этого образца до 40 °С позволил сделать микроскопическое исследование.

Исследование суспензий углеродных нанотрубок в дисперсиях ЦТАБ проводилось на автоэмиссионном сканирующем электронном микроскопе *Merlin (Carl Zeiss, Германия)* в Междисциплинарном центре «Аналитическая микроскопия» КФУ. Предварительно на препараты наносился тонкий проводящий слой Ag/Pd методом катодного распыления в высоковакуумной установке. Толщина напыления 15 нм. Съемка проводилась при ускоряющих напряжениях 5 kV, 15 kV.

Результаты и их обсуждение

Молекулы поверхностно-активных веществ, находящиеся в различных растворителях, в силу особенностей своей структуры обладают способностью к спонтанной агрегации в различные наноструктуры [6–11]. При этом многими авторами отмечено, что для молекул катионного

ПАВ цетилтриметиламмоний бромида (ЦТАБ), находящихся в водных растворах, характерно появление наноструктурных образований в виде везикул обычно стандартной сферической формы [14]. В работе [15] нами было показано, что молекулы ЦТАБ могут спонтанно организовываться в гораздо более сложные структуры с характерным размером в несколько десятков микрометров. Эти структуры имеют форму пластин (*nanosheets*), образованных бислоями внутри которых могут находиться молекулы воды, т.е. фактически они, являясь громадными везикулами, имеют строение, форму и размеры биологических мембран.

Мы промоделировали реакцию образования структур, характерных для биологических мембран, на присутствие углеродных нанотрубок на примере ЦТАБ. При изучении наноструктур ЦТАБ в водных дисперсиях (рис. 1) и в суспензиях углеродных нанотрубок в указанных дисперсиях (рис. 2) методом электронной микроскопии нами зафиксированы различные структурные состояния ЦТАБ при его спонтанной агрегации.

Ассоциаты молекул ЦТАБ в отсутствие углеродных нанотрубок формируют тонкие хаотично расположенные пластины (*nanosheets*) с характерным размером в 15–20 мкм (рис. 1). В присутствии углеродных нанотрубок размеры этих пластин возрастают до 40–60 мкм (рис. 2). Это означает, что углеродные нанотрубки способствуют самоагрегации молекул.

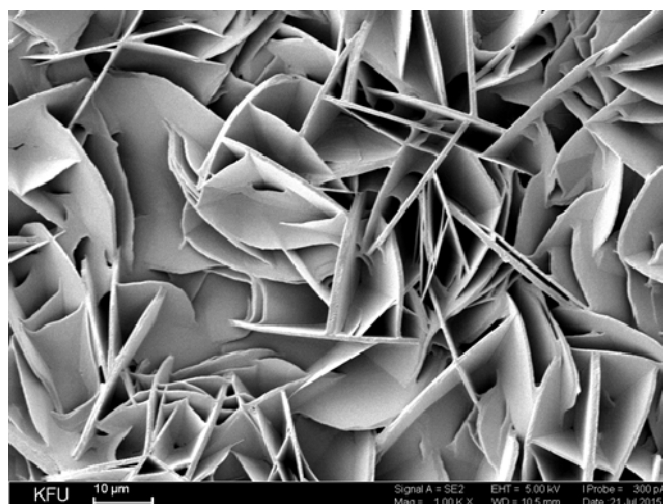


Рис. 1. SEM изображение супрамолекулярных структур пластинчатого типа (*nanosheets*), образующихся в 100 мМ водном растворе ЦТАБ в отсутствие углеродных нанотрубок

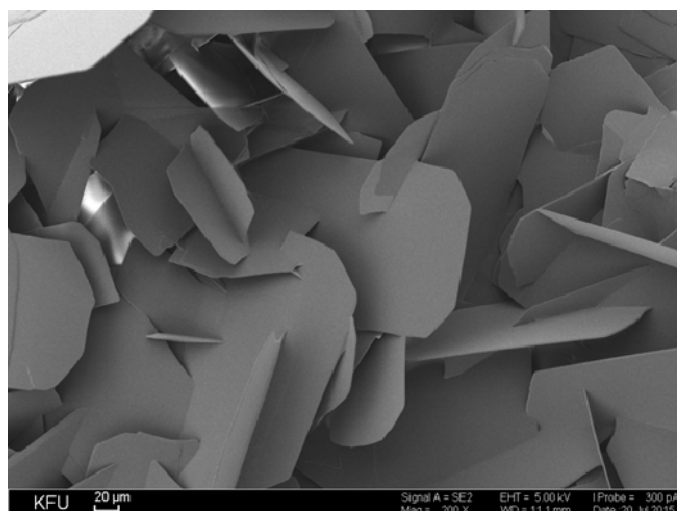


Рис. 2. SEM изображение структур пластинчатого типа (*nanosheets*), образующихся 100 мМ водном растворе ЦТАБ в присутствии углеродных нанотрубок

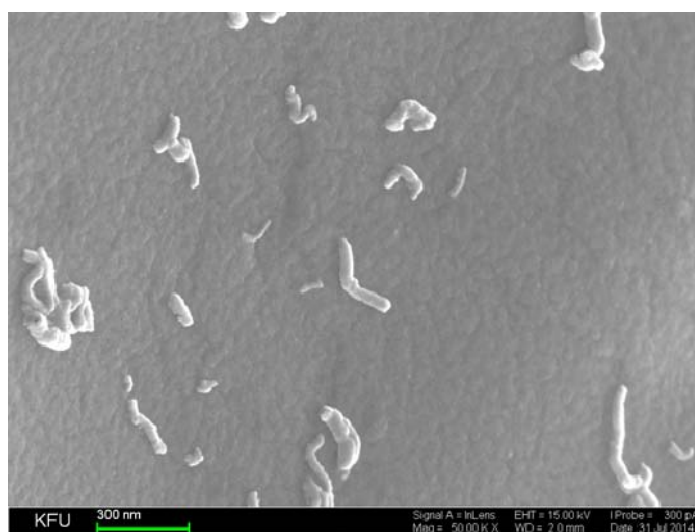


Рис. 3. SEM изображение поверхности супрамолекулярной структуры с прикрепленными к ней углеродными нанотрубками, образовавшейся из их суспензии в водном растворе ЦТАБ в концентрации 100 мМ

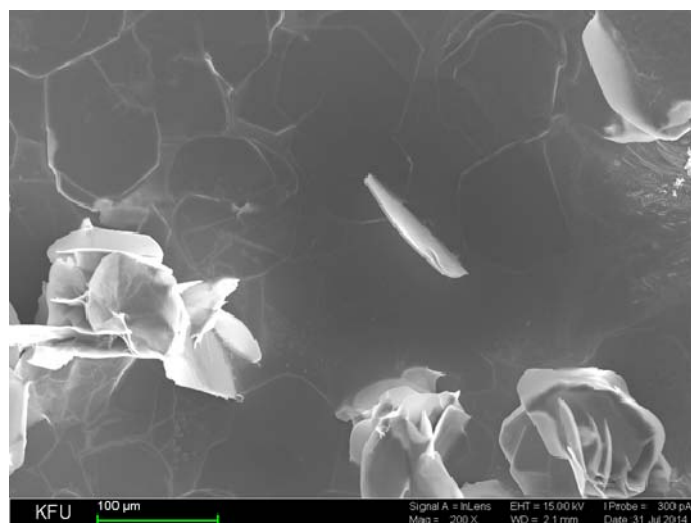


Рис. 4. SEM изображение структур, пластинчатого типа (*nanosheets*) и «цветочного» типа (*nanoflowers*), образующихся в 100 мМ водном растворе ЦТАБ присутствии углеродных нанотрубок

Интересно, что такое увеличение размера пластин не связано с встраиванием нанотрубок в структуру, как это можно было бы предположить. На рис. 3, сделанном с большим увеличением, видно, что углеродные нанотрубки, которые, судя по их размеру, покрыты слоем углеводородных радикалов ЦТАБ, в образовании пластин не участвуют. Они как бы выталкиваются на поверхность пластин.

Вероятно, такое стремление к самопорядочиванию молекул в присутствии углеродных нанотрубок может играть положительную роль. Например, применение композиционных материалов на основе гидроксиапатита кальция и углеродных нанотрубок представляется перспективным для использования в качестве костных имплантатов с улучшенными механическими характеристиками [16, 17]. По мнению авторов данных работ, прочностные характеристики нанотрубок предположительно могут способствовать улучшению механических характеристик поврежденной кости. Возможно, здесь работает еще один механизм, связанный именно с проявлениями агрегативного поведения молекул в присутствии нанотрубок. Известно, что костный матрикс содержит липиды, структура которых очень близка к исследуемому ПАВ, и которые представляют собой непосредственный компонент костной ткани. Поскольку есть основания полагать, что липиды могут играть существенную

роль в образовании ядер кристаллизации при минерализации кости, возможно, их комплекс с углеродными нанотрубками может оказаться полезным для процесса ее роста.

Наряду с плоскими пластинами в присутствии углеродных нанотрубок нами наблюдались пластины, образующие «цветочные структуры» (*nanoflowers*) того же размера (рис. 4). Структуры такого рода, характерные для нанокристаллов, для ассоциатов ПАВ не наблюдались. Существование особых точек роста – центров «цветочных структур», возможно, определяется именно какими-то особенностями углеродных наноструктур. Это означает, что появление углеродных нанотрубок вполне может изменить геометрию мембранных структур, нарушая тем самым их мембранные свойства.

Выводы

На примере цетилтриметиламмония бромидом нами показано, что ассоциаты молекул ПАВ могут формировать структуры, по своему строению, форме и размерам аналогичные биологическим мембранам, а именно: тонкие пластины (*nanosheets*) с характерным размером в несколько десятков микрометров. Установлено, что наличие углеродных нанотрубок влияет на процессы агрегации молекул ПАВ, приводя к изменению характерных размеров появляющихся образований

в сторону их увеличения. Высказана гипотеза о том, что углеродные нанотрубки могут улучшать механические характеристики биологических наноконпозиционных материалов не только за счет особенностей своего строения, но и за счет влияния на образование упорядоченных структур конпозиционной среды. Установлено, что наличие углеродных нанотрубок может приводить к появлению новых структурных состояний ассоциированных молекул – пластин, образующих «цветочные структуры» (*nano-flowers*). Это означает, что наличие углеродных наночастиц вполне может изменить геометрию мембранных структур, изменяя тем самым их мембранные свойства. Таким образом, широкое применение углеродных наноматериалов, давая определенные преимущества при их использовании, может вызывать нарушения в деятельности биологических организмов, а значит, вызывать экологические последствия.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ, грант № (13-02-97055-р_поволжье_а).

Список литературы / References

1. Kam N.W.S., O'Connell M., Wisdom J.A., Dai H. Carbon nanotubes as multifunctional biological transporters and near-infrared agents for selective cancer cell destruction. *PNAS*, 2005, **102** (33), 11600–11605. DOI: 10.1073/pnas.0502680102.
2. Liu Z., Chen K., Davis C., Sherlock S., Cao Q., Chen X.H., Dai H. Drug delivery with carbon nanotubes for in vivo cancer treatment. *Cancer Res.*, 2008, **68**, 6652–6660. DOI: 10.1158/0008-5472.CAN-08-1468.
3. Wang W., Zhu Y., Liao S., Li J. Carbon nanotubes reinforced composites for biomedical applications. *BioMed Research International*, 2014, **2014**, Article ID 518609, 14 p. DOI: 10.1155/2014/518609.
4. Ali-Boucetta H., Nunes A., Sainz R., Herrero M.A., Tian B., Prato M., Bianco A., Kostarelos K. Asbestos-like pathogenicity of long carbon nanotubes alleviated by chemical functionalization. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2013, **52** (8), 2274–2278. DOI: 10.1002/ange.201207664.
5. Firme C.P., Bandaru P.R. Toxicity issues in the application of carbon nanotubes to biological systems. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 2010, **6** (2), 245–256. DOI: 10.1016/j.nano.2009.07.003.
6. Zakharova L.Ya., Voronin M.A., Semenov V.E., Gabdrakhmanov D., Syakaev V.V., Giniyatullin R.Kh., Lukashenko S.S., Reznik V.S., Latypov Sh.K., Kononov A.I., Gogolev Y., Zuev Y.F. Supra-molecular systems based on novel mono- and dicationic pyrimidinic amphiphiles and oligonucleotides: a self-organization and complexation study. *Chemphyschem: a European journal of chemical physics and physical chemistry*, 2012, **13** (3), 788–796. DOI: 10.1002/cphc.201100888.
7. Селиванова Н. М., Гнездилов О. И., Конов А. Б., Зуев Ю. Ф., Галяметдинов Ю. Г. Самодиффузия в лантансодержащей системе на основе неионного ПАВ в изотропном и мезоморфном состояниях по данным ЯМР // *Известия Академии наук. Сер. химическая*. 2008. № 3. С. 495–498 [Selivanova N.M., Galyametdinov Y.G., Gnezdilov O.I., Konov A.B., Zuev Y.F. Self-diffusion in the isotropic and mesomorphic states of the lanthanide-containing system based on nonionic surfactant according to the NMR data. *Russian Chemical Bulletin*, 2008, **57** (3), 506–509. DOI: 10.1007/s11172-008-0078-8].
8. Зуев Ю. Ф., Гнездилов О. И., Зуева О. С., Усъяров О. Г. Эффективные коэффициенты самодиффузии ионов в мицеллярных растворах додецилсульфата натрия // *Коллоидный журнал*. 2011. Т. 73, № 1. С. 43–49 [Zuev Yu.F., Gnezdilov O.I., Zueva O.S., Us'yarov O.G. Effective self diffusion coefficients of ions in sodium dodecyl sulfate micellar solutions. *Colloid Journal*, 2011, **73** (1), 59–64. DOI: 10.1134/S1061933X11010224].
9. Gnezdilov O.I., Zuev Yu.F., Zueva O.S., Potarikina K. S., Us'yarov O.G. Self-diffusion of ionic surfactants and counterions in premicellar and micellar solutions of sodium, lithium and cesium dodecyl sulfates as studied by NMR-diffusometry. *Applied Magnetic Resonance*, 2011, **40**, 91–103. DOI: 10.1007/s00723-010-0185-1.
10. Зуева О. С., Боровская А. О., Беневоленская Н. Н., Шарипова Э. А., Богданова Л. Р., Идиятуллин Б. З., Зуев Ю. Ф. Эффекты переноса вещества в мицеллярных растворах алкилсульфатов // *Известия Уфимского научного центра РАН*. 2014. № 3. С. 37–39 [Zueva O.S., Borovskaya A.O., Benevolenskaya N.N., Sharipova E.A., Bogdanova L.R., Idiyatullin B.Z., Zuev Yu.F. Transfer effects in micellar solutions of alkylsulfates. *Proceedings of the RAS Ufa Scientific Centre*. 2014, **3**, 37–39 (in Russian)].
11. Идиятуллин Б. З., Потарикина К. С., Зуев Ю. Ф., Зуева О. С., Усъяров О. Г. Ассоциация додецилсульфата натрия в водных растворах по данным химического сдвига в спектрах ^1H ЯМР // *Коллоидный журнал*. 2013. Т. 75, № 5. С. 585–590. DOI: 10.7868/S0023291213050030 [Idiyatullin B.Z., Potarikina K.S., Zuev Yu.F., Zueva O.S., Us'yarov O.G. Association of sodium dodecyl sulfate in aqueous solutions according to chemical shifts in ^1H NMR spectra. *Colloid Journal*, 2013, **75** (5), 532–537. DOI: 10.1134/S1061933X13050037].

12. Миргородская А. Б., Кудрявцева Л. А., Вылегжанина Н. Н., Идиятуллин Б. З., Зуев Ю. Ф. Смешанные мицеллярные системы геминальных алкиламмонийных ПАВ и длинноцепных аминов // *Известия Академии наук. Сер. химическая*. 2010. № 4. С. 774–780 [Mirgorodskaya A.B., Kudryavtseva L.A., Vylegzhanina N.N., Idiyatullin B.Z., Zuev Y.F. Mixed micellar systems of geminal alkylammonium surfactants and long-chain amines. *Russian Chemical Bulletin*, 2010, **59** (4), 790–796. DOI: 10.1007/s11172-010-0163-7].
13. Borse M.S., Patil T.J., Borse S. Oil solubilization and aggregation behavior of cetyl trimethyl ammonium bromide surfactant and its derivatives by SANS. *Chem. Sci. Trans.*, 2014, **3** (4), 1326–1333. DOI: 10.7598/cst2014.868.
14. Davies T.S., Ketner A.M., Raghavan S.R. Self-assembly of surfactant vesicles that transform into viscoelastic wormlike micelles upon heating. *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128** (20), 6669–6675. DOI: 10.1021/ja060021e.
15. Зуева О. С., Осин Ю. Н., Сальников В. В., Зуев Ю. Ф. Исследование суспензий углеродных нанотрубок: образование мезоскопических структур из агрегатов ПАВ // *Фундаментальные исследования*. 2014. № 11, Ч. 5. С. 1021–1027 [Zueva O.S., Osin Yu.N., Sal'nikov V.V., Zuev Yu.F. Research of carbon nanotubes suspensions: the emergence of mesoscopic structures from the self-assembly of surfactant molecules. *Fundamental research*, 2014, 11 (5), 1021–1027 (in Russian)].
16. Ежова Ж. А., Захаров Н. А., Коваль Е. М., Калинин В. Т. Синтез и физико-химическое исследование нанокомпозитов гидроксиапатит кальция/хитозан/многостенные углеродные нанотрубки // *Журнал неорганической химии*. 2013. Т. 58, № 3. С. 316–320. DOI: 10.7868/S0044457X13030069 [Ezhova Zh.A., Zakharov N.A., Koval E.M., Kalinikov V.T. Synthesis and physico-chemical characterization of nanocomposites of calcium hydroxylapatite-chitosan-multiwall carbon nanotubes. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **58** (3), 269–273. DOI: 10.1134/S0036023613030066].
17. Ежова Ж. А., Захаров Н. А., Коваль Е. М., Калинин В. Т. Синтез и физико-химические характеристики нанокомпозитов гидроксиапатит кальция/многостенные углеродные нанотрубки/коллаген // *Журнал неорганической химии*. 2013. Т. 58, № 10. С. 1316–1321. DOI: 10.7868/S0044457X13100085. [Ezhova Zh.A., Zakharov N.A., Koval E.M., Kalinikov V.T. Synthesis and physicochemical characteristics of calcium hydroxyl-apatite/multiwall carbon nanotubes/collagen nanocomposites. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, **58** (10), 1177–1182. DOI: 10.1134/S0036023613100082].

Поступила в редакцию 7.12.2015 г.
Received 7 December, 2015