

НАНОМАТЕРІАЛИ В ХІМІЇ ТА ФАРМАЦІЇ

ПИЛИПЧУК Л.Л., БЛИЗНЮК В.М.

Навчально-методичний посібник

ОЛДІ-ПЛЮС

ХЕРСОН - 2020

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради
Херсонського державного університету
(протокол № 6 від 20 грудня 2019 р.)

Рецензенти:

Єзіков Володимир Іванович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та біохімії Миколаївського національного університету

Мищенко Ганна Володимирівна, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімії, екології та безпеки життєдіяльності Херсонського національного технічного університету

Автори:

Пилипчук Людмила Львівна, кандидат біологічних наук, доцент кафедри хімії та фармації Херсонського державного університету

Близнюк Валерій Миколайович, доктор хімічних наук, професор кафедри хімії та фармації Херсонського державного університету

Пилипчук Л.Л.

«Нанотехнології в хімії та фармації». Навчально-методичний посібник для студентів закладів вищої освіти спеціальностей 102 Хімія, 014 Середня освіта (Хімія), 226 Фармація денної та заочної форми навчання рівня вищої освіти «бакалавр» та «магістр».

Навчально-методичний посібник містить теоретичні питання сучасного курсу, в якому вивчаються наноб'єкти, наноструктури та нанотехнології в хімії та фармації. В посібнику представлені такі розділи: класифікація та базові терміни нанонауки; властивості, отримання та вивчення наноматеріалів; використання наноматеріалів в фармації, медицині, побуті тощо.

Призначено для аудиторної, індивідуальної та позааудиторної (самостійної) роботи студентів спеціальностей Хімія, Фармація, Фізика, Біологія та для тих хто цікавиться нанонаукою.

© Л.Л. Пилипчук, 2020

© В.М. Близнюк, 2020

©ОЛДІ, 2020

Рецензенти:

Єзіков Володимир Іванович, доктор хімічних наук, професор, завідувач кафедри хімії та біохімії Миколаївського національного університету

Мищенко Ганна Володимирівна, доктор технічних наук, професор, завідувач кафедри хімії, екології та безпеки життєдіяльності Херсонського національного технічного університету

Автори:

Пилипчук Людмила Львівна, кандидат біологічних наук, доцент кафедри хімії та фармації Херсонського державного університету

Близнюк Валерій Миколайович, доктор хімічних наук, професор кафедри хімії та фармації Херсонського державного університету

Рекомендовано до друку рішенням Вченої ради
Херсонського державного університету
(протокол № 6 від 20 грудня 2019 р.)

Пилипчук Л. Л.

ПЗ2 Наноматеріали в хімії та фармації : навч.-метод. посібник для студентів закладів вищої освіти / Л. Л. Пилипчук, Близнюк В. М. – Херсон : ОЛДІ-ПЛЮС, 2020. – 168 с.

ISBN 978-966-289-351-9

Навчально-методичний посібник містить теоретичні питання сучасного курсу, в якому вивчаються наноб'єкти, наноструктури та нанотехнології в хімії та фармації. В посібнику представлені такі розділи: класифікація та базові терміни нанонауки; властивості, отримання та вивчення наноматеріалів; використання наноматеріалів в фармації, медицині, побуті тощо.

Призначено для аудиторної, індивідуальної та позааудиторної (самостійної) роботи студентів спеціальностей спеціальностей 102 Хімія, 014 Середня освіта (Хімія), 226 Фармація денної та заочної форми навчання рівня вищої освіти «бакалавр» та «магістр», Фізика, Біологія та для тих хто цікавиться нанонаукою.

УДК 620.3:54:615.1(075)

© Л. Л. Пилипчук, 2020

© В. М. Близнюк, 2020

© «ОЛДІ-ПЛЮС», 2020

ISBN 978-966-289-351-9

ЗМІСТ

<i>Розділ 1. Вступ у нанотехнологію</i>	4
Вступ	4
Історія нанотехнології	8
Базові терміни у галузі нанотехнології	11
Класифікація наноматеріалів	15
Список використаних джерел	29
<i>Розділ 2. Властивості, отримання та вивчення</i>	
<i>Наноматеріалів</i>	32
Властивості наноматеріалів	32
Методи отримання наноматеріалів	42
Нанохімія	68
Методи вивчення структури та властивостей наноматеріалів	73
Список використаних джерел	87
<i>Розділ 3. Використання наноматеріалів</i>	92
Наноматеріали	92
Наноматеріали в фармації та медицині	119
Застосування наночастинок в діагностиці, терапії та фармації	123
Можлива токсичність наноматеріалів	123
Використання наносистем та наноматеріалів	135
Наноматеріали в житті людей	145
Список використаних джерел	155
<i>Теми рефератів</i>	
<i>Питання</i>	
<i>Задачі</i>	

РОЗДІЛ 1

ВСТУП У НАНОТЕХНОЛОГІЮ

ВСТУП

Нано-об'єкти та наноматеріали існують у природі незалежно від нашого існування. До того часу, як з'явилась людина, існувала величезна кількість вірусів та бактерій, які відповідають нанорозміром.

Префікс «нано» має свої корені як у Давній Греції (від грец. $\eta\alpha\lambda\omicron\sigma$ – «маленький», «карлик»), так і у Давньому Римі (від латинського – «маленький», «крихітний»).

У природі завжди були наночастинки, які надають деяким об'єктам унікальних властивостей. Наночастинки можуть бути як в організмах рослин, так і в тварин.

Прикладами нанотехнологій в природі можна вважати супер-адгезивні покриття (як у гекона – ящірки, що може пересуватися по вертикальній і цілком гладкій поверхні) та самоочисні покриття, що імітують поверхню листя лотоса. Саме останні мають таку унікальну властивість.

Що стосується «дряпання по склу», то цей продукт з'явився, завдяки розробкам Роберта Фулла (Robert Full) з Берклі. Вивчаючи пальці геконів, дослідники з'ясували, що кожен палець тварини покритий безліччю нановолосків – настільки малих, що використовують силу Ван-дер-Ваальса (міжмолекулярного зчеплення), щоб утримуватися на гладкій поверхні. Біолог Фулл разом з іншими інженерами відтворили механізм пальців гекона у вигляді лапок, які дозволили альпіністові вилазити на будівлі по стінах.

Лапи гекона прилипають до поверхні. Але коли гекон тягне лапу вертикально вгору, він може легко відірвати підошву. Вчені визначили, що надзвичайні властивості забезпечують безліч тонких волосків на підошві лапки.

Вчені відтворили підошви гекона, використовуючи нанотрубки. Як у живих лапках, так і в штучних, нанотрубки розгалужені, це збільшує їхню здатність «прилипати» до поверхні.

Інше дослідження виявило, що квіти та листя деяких рослин виділяють кутин – воскоподібну речовину. Це суміш жирних кислот та їхніх ефірів. Вони утворюють на поверхні особливу структуру. Контактний кут між краплею та поверхнею рослини

може досягати 170° . Крапля води має дуже малу площу дотику і набуває форми сфери.

Площа контакту краплі води та поверхні листка дуже мала, приблизно 1% від площі краплі. Тому сили зчеплення між частинами бруду і краплею води є значно сильнішими, ніж між частинками бруду і поверхнею рослини. Коли вода стікає донизу, вона забирає весь бруд, а рослина залишається чистою, тобто виникає ефект самоочищення. Такий спостерігається не лише у лотоса, але й в інших рослин (листя кактуса, водозбору, тюльпана, капусти, очерету), а також у комах (наприклад, крила метеликів та бабок). Ці живі організми мають властивість очищуватися від забруднень – як неорганічного (сажа, пил), так і органічного та біологічного походження (органічні речовини, мікроорганізми, водорості, грибки).

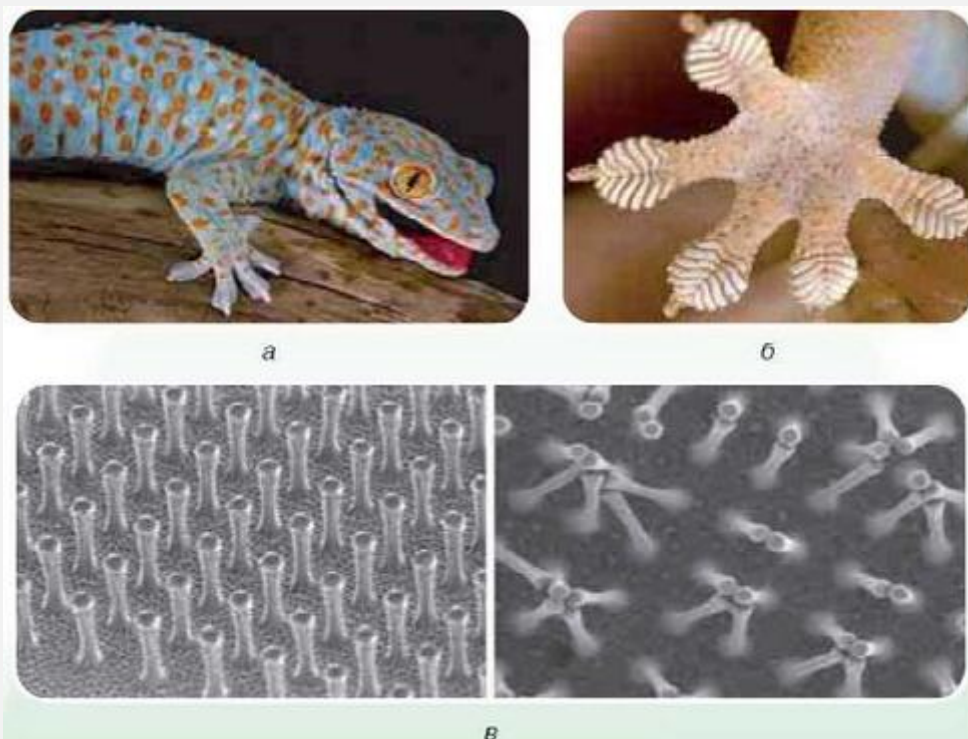


Рис. 1. Гекон на гілці дерева (а), його лапка, збільшено (б), ворсинки «геко-скотчу» (в), який створили за зразком лап гекона.



Рис. 2. Квітка лотоса.

Молекули, які подібні до карбонових наночастинок (наприклад, фулерени), є в живій природі. Структуру, подібну до фулерену, мають деякі віруси (герпес, поліомієліт, імунодефіцит та ін.), а також морські одноклітинні мікроорганізми – радіолярії. Радіолярії – це унікальні планктонні морські організми розміром від 40 мкм до 1 мм, що будують свій скелет із солей нанокремнію. Органічні речовини радіолярій нагадує структуру фулерену. Схожу структуру мають бактеріофаги (від грецького бактеріа – «паличка»; «фагос» – поглинання бактерій).

Отже, нанотехнології дуже давно існують у живій природі. Тепер потрібно навчитися робити продукти, які доповнюють живий світ, а не шкодять йому.

Людство також вже багато віків знайоме з наноматеріалами. З давніх давен відомо, що вода, яка контактувала із сріблом (срібна вода), може вбивати мікроорганізми.

Цілюща сила срібної води пояснюється тим, що в ній перебувають частинки срібла, які мають нанорозміри.

В Давньому Єгипті фарбували волосся наночастинками плюмбум сульфідіду. Прикладом емпіричного періоду нанотехнологій слугує отримання кольорового скла, глиняних та керамічних виробів у стародавніх Греції, Римі, Єгипті, Київській Русі. Відомий келих Лікурга, створений у IV ст. до н.е., змінює своє забарвлення при освітленні, що пов'язане з наночастинками золота в стінках келиха.



Рис – давньоримська скляна чаша IV-го століття н.е., зроблена з дихромічного скла, яке забарвлюється в різні кольори – залежно від того, як через нього проходить світло. Скло набуває червоного кольору в наскрізному світлі, і зелено-сірого – у відбитому. Вставки з пофарбованого скла поміщені у бронзову оправу. Проведений аналіз цього скла показав, що воно містить металеві наночастинки з середнім діаметром близько 40 нм. У своєму складі ці наночастинки мають 70% срібла і 30% золота. Чаша перебуває в експозиції Британського музею. На стінках чаші зображено сцени з життя великого спартанського законодавця Лікурга Спартанського. (Вікіпедія)

Історія нанотехнології

В середньовіччі в Європі під час будівництва соборів використовували вітражі із забарвленого скла, а зміну кольорів викликала наявність колоїдних частинок золота та інших металів. У клинках з Дамаської сталі вчені знайшли нановолокна цементиту та нанотрубки карбону.

Але розвиватись нанотехнології почали у ХХ ст.

1905 рік: Альберт Ейнштейн теоретично пояснив Броунівський рух і показав, що колоїдні частинки, занурені в розчин, перебувають у русі через хаотичні співзіткнення з наноб'єктами, розчиненими у воді.

1908 рік: французький фізик Жан-Батіст Перрін експериментально виміряв розмір молекул, використовуючи рівняння Ейнштейна і довів, що молекула цукру має приблизний розмір 1 нм.

1932 рік: Ірвінг Ленгмюр та Катаріна Блоджетт (які працювали в Дженерал Електрик, США) розвинули попередні дослідження Агнеси Поккельс з поведінки моношарів амфіфільних органічних молекул (як, наприклад, стеаринова кислота) на поверхні води і запропонували спосіб перенесення таких моно- і мультишарів на тверду поверхню (плівки Ленгмюра-Блоджетта або Л-Б плівки). Дослідження Ленгмюра мали революційне значення (Нобелівська премія з фізики в 1932-му році), а запропоновані ним організовані ансамблі органічних молекул отримали численні застосування в 1970-90 рр. в зв'язку з розвитком молекулярної електроніки та біоелектроніки.

1932 рік: нідерландський вчений Фриц Церніке сконструював перший фазовоконтрастний мікроскоп, за що потім отримав Нобелівську премію.

1939 рік: німецькі вчені Ернст Август Руска та Макс Кноль сконструювали електронний мікроскоп, який дозволив досліджувати матеріали розміром біля 10 нм.

1959 рік: лауреат Нобелівської премії з фізики Річард Філіпс Фейнман стверджував, що "жоден фізичний або хімічний закон не перешкоджає нам міняти взаємне розташування атомів". Це викликало науково обгрунтовані дослідження з нанонауки.

На початку **60-х років** ХХ ст.. українські вчені Б.Є.Патон та Б.О.Мовчан за допомогою електронно-променевої технології отримали спеціальні сплави металів, які мають надзвичайну

міцність і більш легкі. Їх використовували для будівництва космічних апаратів, також в авіації та металургії. Ці сплави належать до наноматеріалів.

1974 рік: японський фізик Норіо Танігучі вперше використав терміни "нанотехнології" стосовно технологій отримання "наноматеріалів" (структур розміром від 1 до 100 нм).

1975 рік: німецькі ботаніки Вільгельм Бартлотт та Кристоф Найнуйс відкрили і запатентували явище самоочищення поверхні деяких рослин, яке назвали "ефектом лотоса".

1980 рік: розробили методи отримання кластерів з кількістю атомів від 40 до 100.

1981 рік: швейцарські вчені Герд Біннінг і Генріх Рорер сконструювали скануючий тунельний мікроскоп, який дозволяє розгледіти структури розміром до 0,1 нм. За це вони отримали Нобелівську премію. Тунельний мікроскоп також дозволяє маніпулювати атомами.

1985 рік: Американські фізики Роберт Керл і Річард Смейлі разом з британським астрофізиком Херольдом Крото відкрили нову форму вуглецю (молекулярний вуглець C_{60}). C_{60} був отриманий методом лазерного випаровування у вакуумі, але потім при спостереженні з'ясувалось, що ця молекула існує в міжзоряних накопиченнях пилу. Молекулярний вуглець стали застосовувати в електроніці, фотовольтаїці та надпровідних матеріалах.

1986 рік: створений атомно-силовий мікроскоп, який дозволяє не лише дослідити структуру будь-яких об'єктів з атомарною роздільною здатністю, але й вимірювати фізичні властивості поверхні (модуль Юнга, електропровідність, теплопровідність, діелектрична проникність, намагніченість, дипольний момент та багато інших) на нано-рівні.

З кінця **80-х років** та **початку 90-х років** ХХ століття починається інтенсивний розвиток нанонауки, нанотехнологій, наномедицини, нанофармації та інших напрямків. Це сприяє активній розробці та впровадженню до різних галузей народного господарства наночастинок з вивченням їх властивостей.

1991 рік: Японський вчений Суміо Ідзума синтезував довгі карбонові циліндри, які були названими «карбовими нанотрубками».

1998 рік Голландський фізик Сеез Деккер створив транзистор на основі нанотехнологій. З'єднав карбову нанотрубку із ДНК,

уперше отримавши єдиний наномеханізм, відкривши дорогу розвитку біонанотехнологіям.

2004 рік: Андре Геймом та Константином Новосьоловим у Манчестерському університеті було створено невелику кількість матеріалу, названого графеном. Графен є моношаром (або 2-3 шари) графіту (тобто двомірний вуглець) і він має виняткову мобільність електронів, механічну міцність та оптичну прозорість.

2006 рік: Одним з найбільш цікавих досягнень вчених в області наномедицини виявилася технологія відновлення пошкодженої нервової тканини за допомогою вуглецевих нанотрубок. Як показали експерименти, після імплантування в пошкоджені ділянки мозку спеціальних матриць з нанотрубок, в розчині стовбурових клітин вже через вісім тижнів учені виявили відновлення нервової тканини. Це відкриття дозволить допомогти людям, що страждають хворобами Альцгеймера і Паркінсона. Наноструктури також можуть допомогти відновлювальній терапії після гострих серцевих захворювань. Так, наночастинки, введені в кровоносні судини мишей, допомогли відновити серцево-судинну діяльність після інфаркту міокарда. Принцип методу полягає в тому, що полімерні наночастинки самозбираються і допомагають «запустити» природні механізми відновлення судин.

Базові терміни у галузі нанотехнології

Згідно зі стандартом ISO/TS 80004-1:2010 "Нанотехнології" запроваджено базові терміни у сфері нанотехнологій. В таблиці 1 наведено найважливіші з них.

Таблиця 1. Найважливіші терміни в галузі нанотехнологій та наноматеріалів [ISO/TS 80004-1:2010]

Термін	Визначення
Нанотехнологія	Застосування наукового знання для впливу на речовину з розмірами у наношкالی та її контролю, щоб, на відміну від окремих атомів і молекул чи масивних матеріалів, використовувати розмірно- й структурно-залежні властивості та явища
Наноматеріал	Матеріал із принаймні одним зовнішнім розміром у наношкالی або матеріал, який має внутрішню чи поверхневу нанорозмірну структуру
Наноструктура	Структурна композиція із взаємозалежних складових частин, у якій хоча б одна є нанорозмірною областю
Наноструктурний матеріал	Матеріал, що має внутрішню та або поверхневу наноструктуру
Промисловий наноматеріал	Наноматеріал із заданими властивостями та складом, спеціально вироблений з комерційною метою
Промислове нановиробництво	Цілеспрямований синтез, формування й контроль наноматеріалів, а також етапи виготовлення виробів із нанорозмірними елементами з комерційною метою
Нановластивість	Характеристика нанооб'єкта або нанорозмірної області

The Size Scale

QM from our perspective depends on the number N of protons, neutrons, electrons, atoms and molecules and size. All countable!

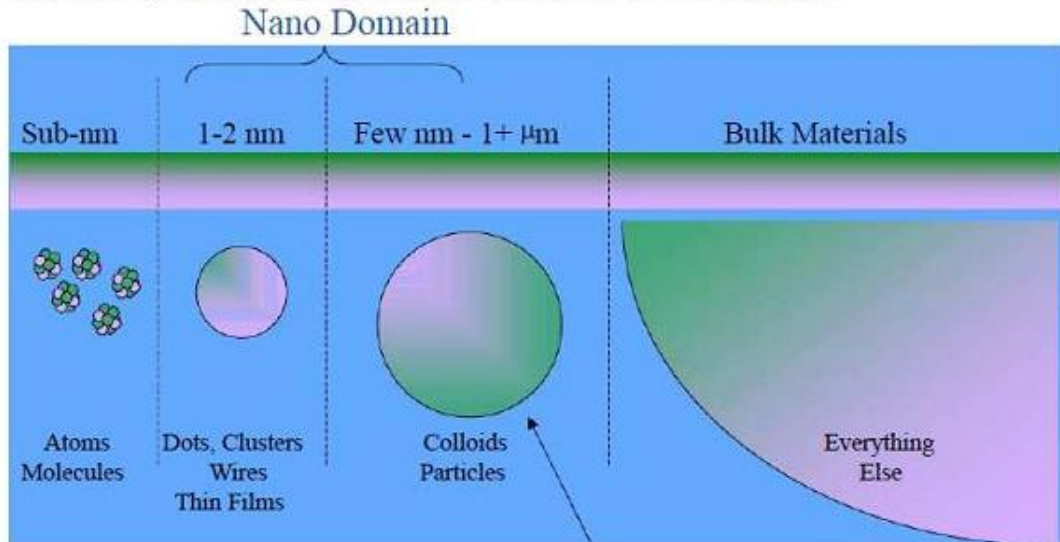


Рис. 4. Співвідношення розмірів частинок [.....]

Співвідношення розмірів частинок залежить від кількості протонів, нейтронів, електронів, атомів і молекул

За походженням розрізняють наноструктури природні та штучні. Вони є результатом природних процесів: виверження вулканів, пожеж, вітрів, соляних випаровувань. До природних наночастинок відносять віруси та більшість біоорганічних молекул. Наприклад, лінійні розміри молекули ДНК – 2,5 нм (діаметр), ліпопротеїнів – близько 20 нм, інсуліну – 2,2 нм, гемоглобіну та фібронектину – від 4,5 до 7,0 нм, фібриногену – від 5 до 70 нм, але їхні функції визначаються структурою, але не розмірністю.

Відбувається колообіг утворення та витрачання наночастинок у природі. Але розвиток промисловості призводить до збільшення антропогенних наночастинок у ній. Унікальні властивості, які мають сполуки у формі наночастинок, відкривають широкі перспективи в цілеспрямованому отриманні матеріалів з новими властивостями (наприклад, електричні, магнітні, особливі спектральні, хімічні, біологічні характеристики).

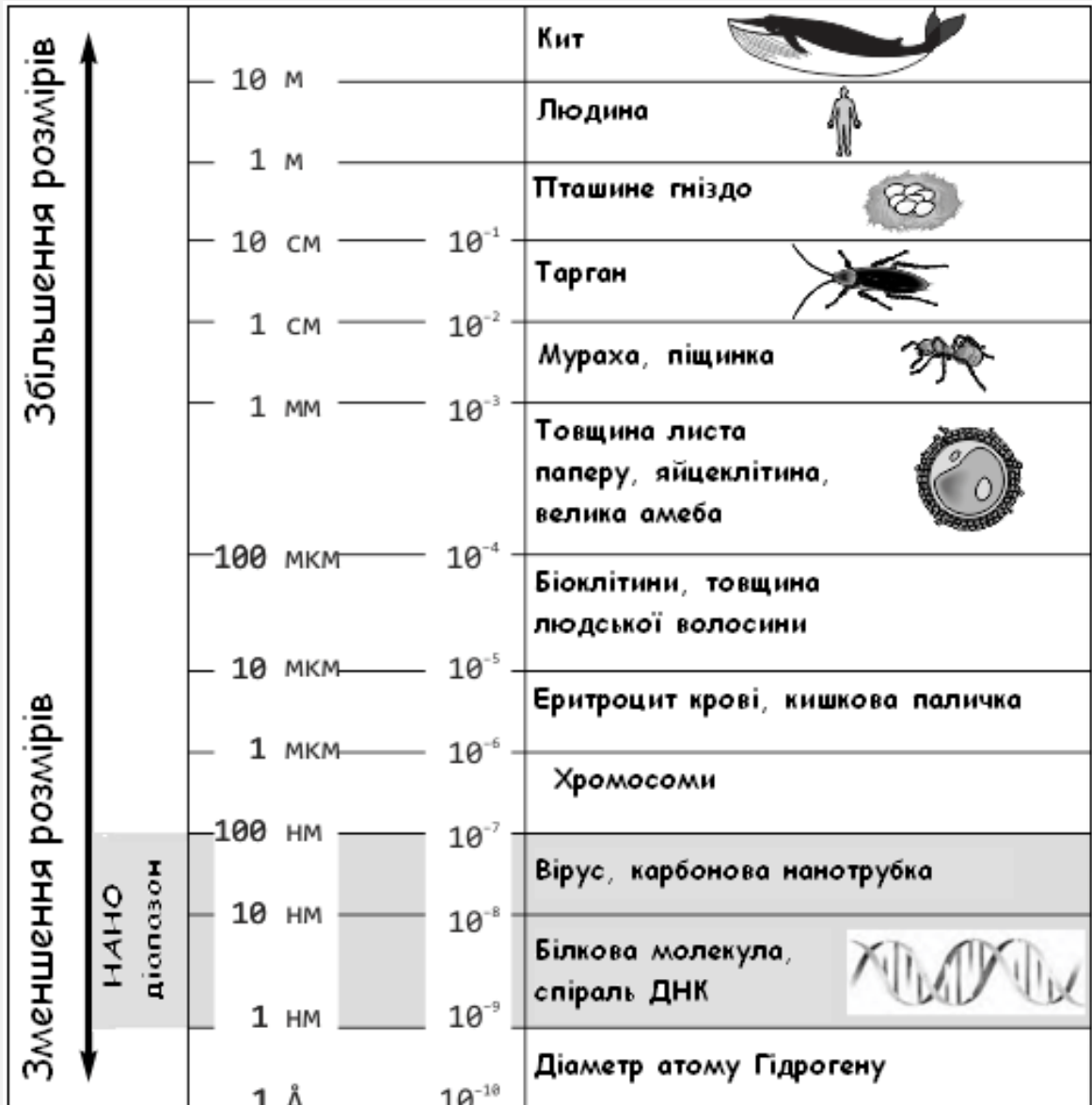


Рис. 5. Місце нанооб'єктів у світі *З книги японського нанотехнолога Наоя Кобаяси «Введення в нанотехнологію»*

Наночастка визначається як квазі-нульмірний нанооб'єкт, у якого всі характерні лінійні розміри мають один порядок величини. Зазвичай, наночастинки мають сфероїдальну форму. Якщо в наночастці спостерігається виражене впорядковане розташування атомів (або йонів), то такі наночастинки називають нанокристалітами. Наночастки з вираженою дискретністю (переривчастістю) системи рівнів енергії часто називають «квантовими точками» або «штучними атомами». Найчастіше вони мають склад типових напівпровідникових матеріалів.

Наночастинки можна визначити як гігантські псевдомолекули, що мають складну внутрішню будову, у багатьох випадках ядро і

оболонку, часто – зовнішні функціональні групи тощо. Їхні унікальні магнітні властивості проявляються при розмірах 2-30 нм.

Синтезовані наночастинки – це штучно створені мікроскопічні утворення розміром хоча б в одному вимірі не більше 100 нанометрів. Це можуть бути ліпосоми (жирові краплі), емульсії, полімерні, керамічні, металеві та карбонові частинки. Їх усе частіше використовують у промисловості, медицині, косметиці, побуті.

Нанодисперсії складаються з дисперсного середовища (газ, рідина, вакуум або тверде тіло), в якому розподілені ізольовані один від одного нанооб'єкти. Відстань між нанооб'єктами в нанодисперсіях може змінюватися в широких межах – від часток нанометра до десятків нанометрів; наприклад, це нанопорошки, де нанооб'єкти розділені тонкими шарами з легких атомів, які запобігають агломерації наночастинок.

Класифікація наноматеріалів

До групи наночастинок відносять дуже різноманітні за хімічною будовою та фізичними властивостями види частинок (карбоніві наночастинок, кремнеземні наночастинок, дендримери, ліпосоми, полімерні міцели, полімерні біодеградуючі наночастинок, квантові точки, металеві наночастинок, суперпарамагнітні частинки, перфлуоркарбоніві наночастинок).

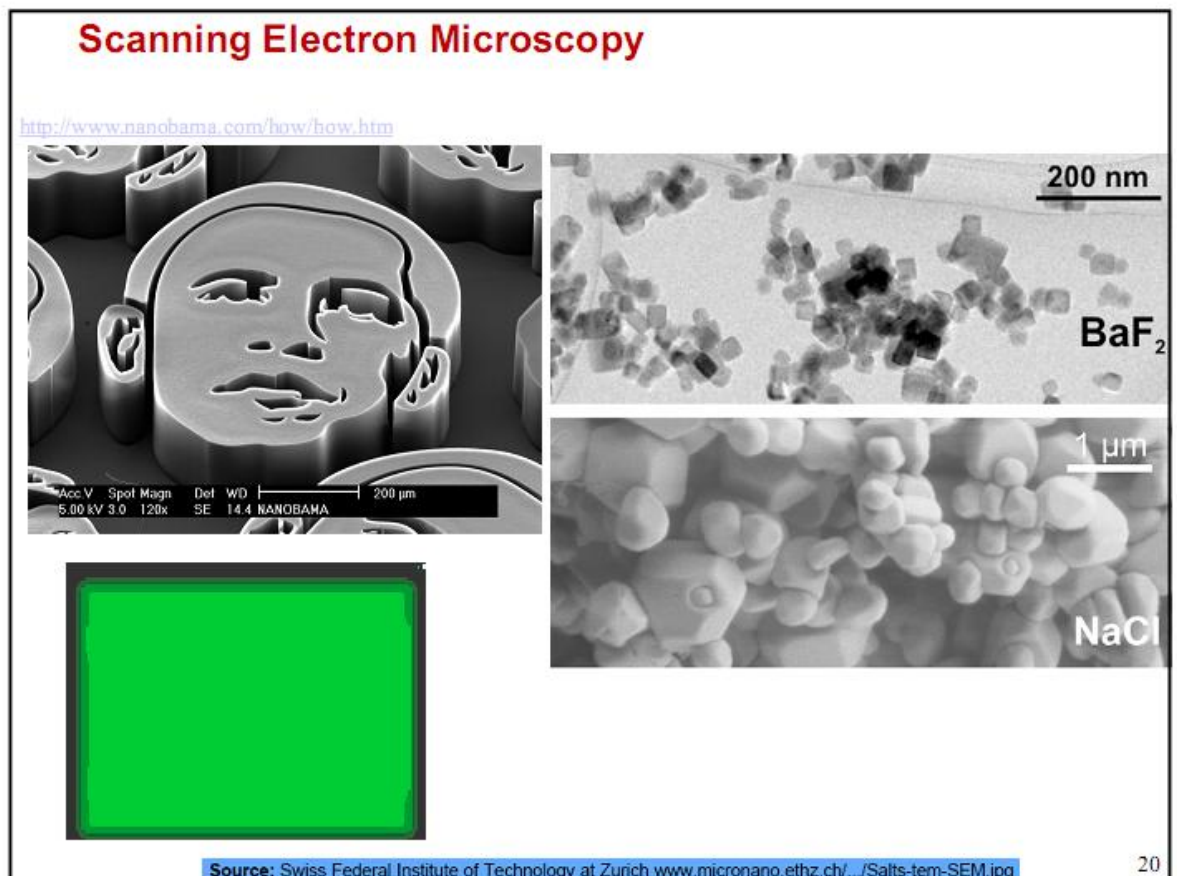


Рис. 6. Фотографії з електронного мікроскопа

Принципово можливий розподіл наночастинок на органічні (наприклад, фулерени, дендримери) і неорганічні (металеві та кварцеві наночастинок).

У 2005 році Міжнародною організацією стандартизації було створено технічний комітет ISO/TC 229 "Нанотехнології", цей комітет координував розроблення нормативних документів щодо термінології та класифікації наноматеріалів. Загальна термінологія та класифікація як процес групування об'єктів дослідження або спостереження відповідно до їхніх загальних ознак є дуже важливими для співпраці вчених.

Сучасні наноматеріали класифікують за різними ознаками.

Найпростішим є розподіл на два великих класи – суцільні ("зовнішні") та пористі ("внутрішні").

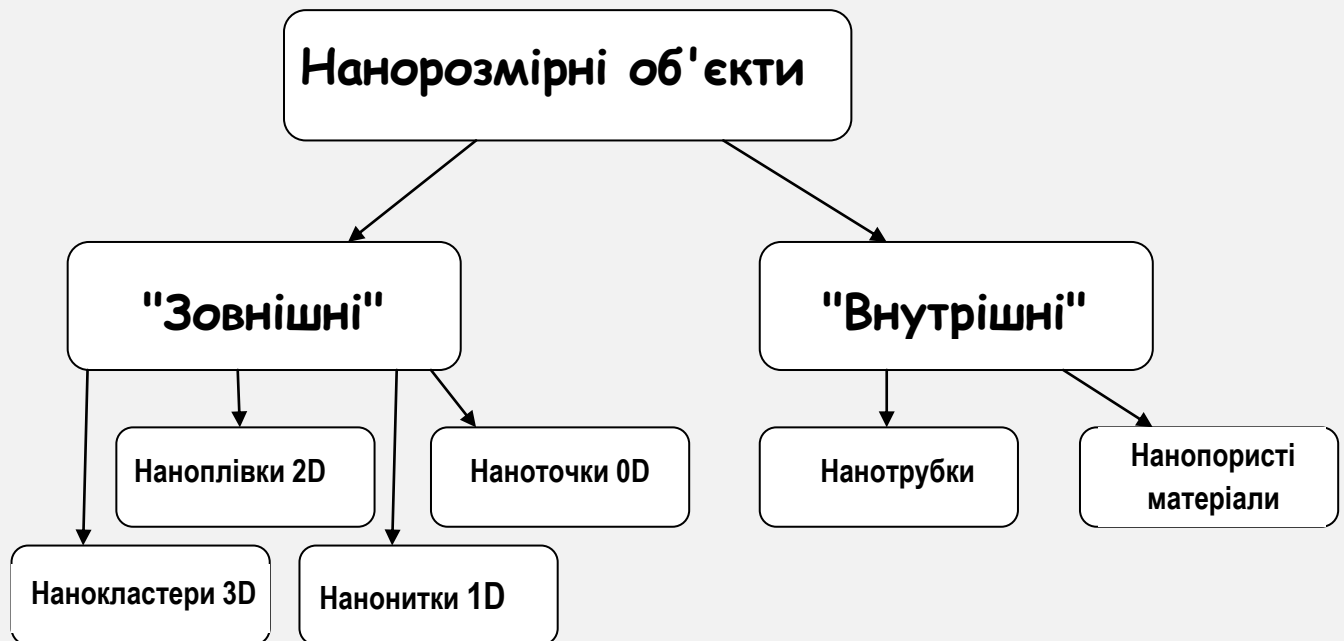


Рис. 7. Класифікація нанорозмірних об'єктів

За лінійними розмірами наночастинки поділяються на нуль-, одно-, дво- і тривимірні (відповідно, 0D-, 1D-, 2D- і 3D-наночастинки). До нульмірних наноструктур відносять вільні і стабілізовані кластери, фулерени і ендофулерени, квантові точки. Клас одновимірних наноструктур представлений більшою кількістю нанооб'єктів: це нанотрубки, наностержні, нановолокна (віскери) і нанострічки. Серед двовимірних наноструктур виділяють тонкі плівки товщиною до сотень нанометрів, гетероструктури, нанопластили, адсорбційні і самозбірні моношари, а також двовимірні масиви об'єктів, розміри яких знаходяться у нанометровому діапазоні. До класу тривимірних наноструктур відносять як самі наночастинки і наночастинки в оболонці, так і нанокомпозити і тривимірні самоорганізовані масиви нанооб'єктів. Самі композити можуть включати нуль-, одно- і двовимірні об'єкти, тобто являти собою масиви квантових точок, волокон, багатосарові плівки чи сполуки, а також різні комбінації цих типів наноструктур.

На нанорівні можливе існування структур проміжної розмірності, так званих фракталів і дендримерів, які раніше

розглядалися лише в якості математичних моделей. Потенційні можливості нанорозмірних частинок речовини базуються на розходженні енергетичного стану атомів на поверхні наночастинки і в об'ємі речовини. Зовнішні атоми мають вільні валентні зв'язки, які у внутрішніх атомів спрямовані на взаємодію з сусідніми атомами. У разі рідини вільні валентності зовнішніх атомів створюють поверхневий натяг. У разі твердого тіла наявність поверхневої енергії менш помітна. Вона не має наочного підтвердження і в повсякденному житті практично не враховується.

Наноточка – квазінульвимірний (0D) нанооб'єкт, характерні лінійні розміри якого мають один порядок величини. Наночастинки, що мають впорядковане розміщення атомів (чи йонів) називаються нанокристалітами. Наночастинка – аморфна чи напівкристалічна структура, якій властивий хоча б один характерний розмір в діапазоні 1-100 нм.



Рис. 8. Класифікація наночастинок за розміром

Нанокластери (англ. cluster – «пучок», «скупчення») – об'єднання декількох однорідних елементів, які становлять самостійну одиницю, наділену певними властивостями та мають розміри 1-10 нм.

Наноструктури – сукупність двох та більше нанокристалів, поєднаних між собою силами Ван-дер-Ваальса за участю вільних електронів (електронного газу).

Мікроструктури (від грецького mikrós – «маленький» та латинського structura – «будова») – частинки, розмір яких можна побачити за допомогою мікроскопа (оптичного або електронного).

Макроструктури можна побачити неозброєним оком.

Наноматеріали поділяють на чотири категорії.

Перша категорія – тверді матеріали, розміри яких в одно-, двох- або трьохпросторових координатах не перевищують 100 нм. До них відносять нанорозмірні частинки (нанопорошки), нанопроволоки та нановолокна, дуже тонкі плівки (товщиною

менш 100 нм), нанотрубки тощо. Вони можуть містити від одного структурного елемента або кристаліта (для частинок порошку) до декількох їх шарів (для плівок). Першу категорію можна класифікувати як наноматеріали з малою кількістю структурних елементів або наноматеріали у вигляді нановиробів.

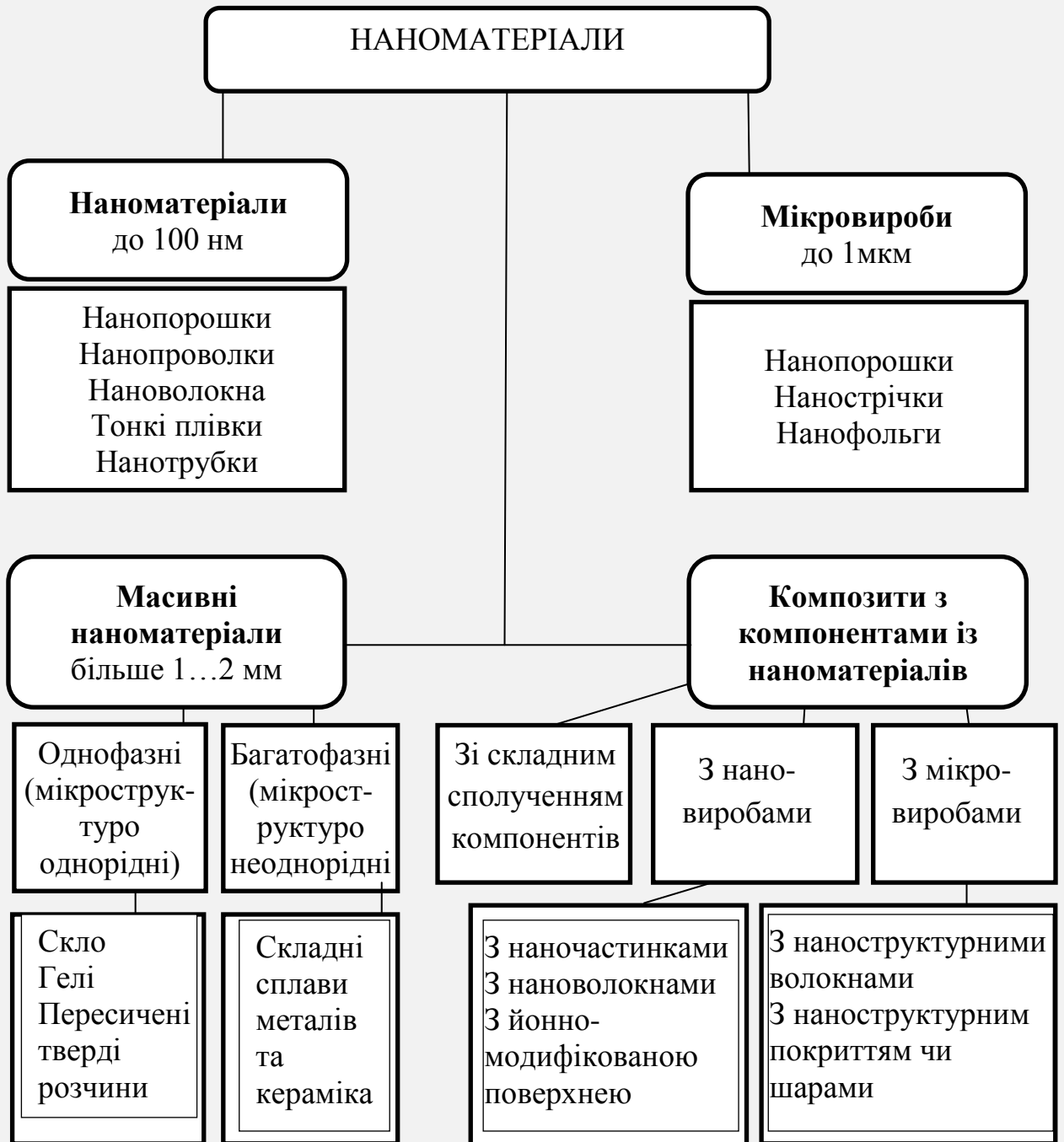


Рис. 9. Основні категорії наноматеріалів

Друга категорія – це малорозмірні вироби розміром до 1 мкм. Це дроти, стрічки, фольги. Такі матеріали можна класифікувати як

наноматеріали з великою кількістю структурних елементів (кристалітів) або наноматеріали у вигляді мікробітів.

Третя категорія наноматеріалів класифікується за фазовим станом. Це – масивні (або об'ємні) матеріали з розмірами виробів з них у макродіапазоні (більше кількох мм). Такі матеріали складаються з багатьох нанорозмірних елементів (кристалітів) і фактично – це полікристалічні матеріали. Третю категорію наноматеріалів можна розділити на два класи. Перший – однофазні матеріали (мікроструктурно однорідні матеріали), структура або хімічний склад яких змінюється на атомному рівні з об'ємом матеріалу. Їхня структура не перебуває в стані рівноваги. До таких матеріалів відносяться – скло, гелі, пересичені тверді розчини. Другий клас – це мікроструктурно неоднорідні матеріали, які складаються з нанорозмірних елементів (кристалітів, блоків) з різною структурою або складом (багатофазні матеріали на основі складних металевих сплавів).

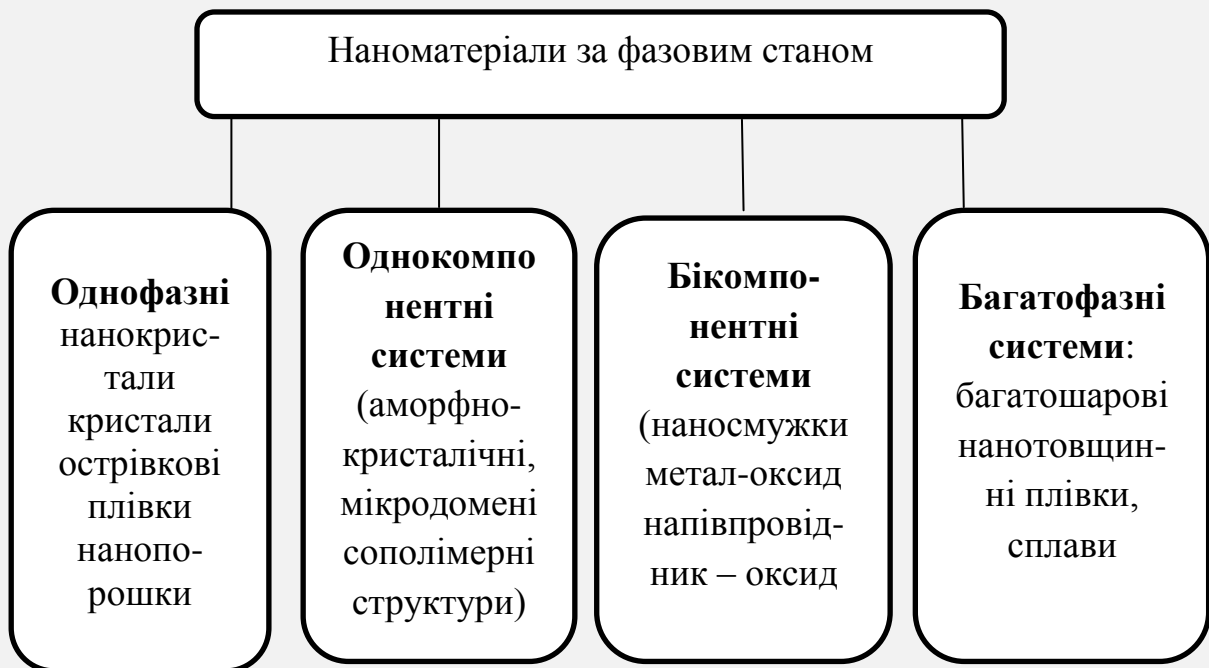


Рис. 10. Класифікація наноматеріалів за фазовим станом

Четверта категорія – це композиційні матеріали, що містять компоненти з наноматеріалів. Це можуть бути наноматеріали, віднесені до першої категорії (композити з наночастинками або нановолокнами, вироби зі зміненим поверхневим шаром або тонкою плівкою за допомогою йонної імплантації) та другої категорії (матеріали з модифікованим наноструктурним

поверхневим шаром або покриттям, композити зміцнені волокнами або частками з наноструктурою). Наноккомпозити (від латинського *composition* – «складання») складаються з суцільної твердої матриці: металічної, карбонової, полімерної, керамічної, яка заповнена твердими наночастинками.

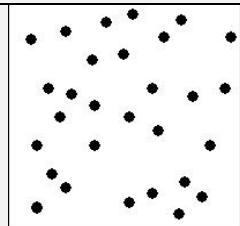
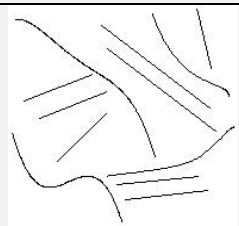
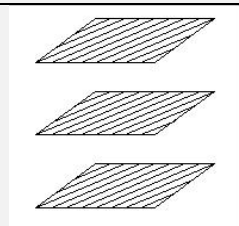
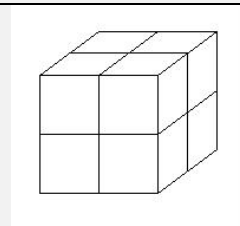
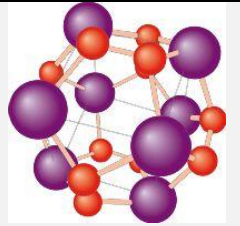
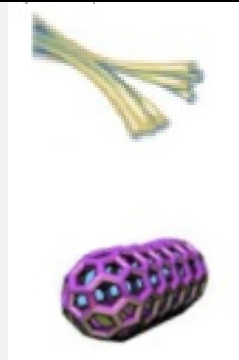
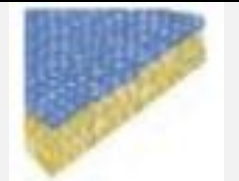
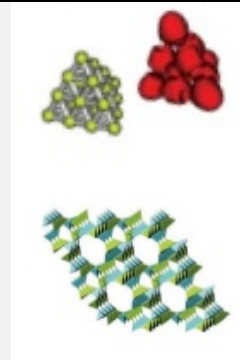
Якщо наночастка має складну форму і будову, то як визначальні розглядають не лінійний розмір частинки в цілому, а розмір її структурного елементу. Такі частинки, зазвичай, називають наноструктурами, причому їх лінійні розміри можуть значно перевищувати 100 нм.

Серед них геометричні параметри їхньої структури, склад, розподіл і форма структурних частин, походження та ін. Дуже часто під час класифікації наноматеріалів використовують геометричний підхід.

За лінійними розмірами наночастинки поділяються на нуль-, одно-, дво- і тривимірні (відповідно, 0D-, 1D-, 2D- і 3D- наночастинки). До нульмірних наноструктур відносять вільні і стабілізовані кластери, фулерени і ендофулерени, квантові точки. Клас одновимірних наноструктур представлений більшою кількістю нанооб'єктів: це нановолокна (віскери), наностержні, нанотрубки і нанострічки. Серед двовимірних наноструктур виділяють нанопластили, тонкі плівки товщиною до сотень нанометрів, гетероструктури, адсорбційні і самозбірні моношари, а також двовимірні масиви об'єктів, розміри яких знаходяться у нанометровому діапазоні. До класу тривимірних наноструктур відносять наноккомпозити і тривимірні самоорганізовані масиви нанооб'єктів та наночастинки і наночастинки в оболонці. Композити можуть включати нуль-, одно- і двовимірні об'єкти, тобто масиви квантових точок, волокон, багат шарові плівки чи сполуки, а також різні комбінації цих типів наноструктур.

Дуже поширеною є класифікація наноматеріалів за Siegel R.W. Вона враховує структуру окремих наноблоків, характеру їх взаємодії, типу і структури поверхні розподілу моноблоків.

Таблиця 2. Класифікація нанооб'єктів за геометричним принципом

Розмірність матеріалу	0D 0-мірний	1D 1-мірний	2D 2-мірний	3D 3-мірний
Характеристика об'єкта	Усі три розміри менше ніж 100 нм	Два розміри менше ніж 100 нм	Один розмір менше ніж 100 нм	Усі три розміри більше ніж 100 нм
Приклади матеріалів	Атомні кластери і наночастинки, фулерени, нанопорошки, квантові точки	Нанотрубки, нановолокна, квантові дроти	Наночарові покриття, наноплівки, квантові ями	Нанокристалічні покриття, об'ємні матеріали з розміром зерна нанометрового діапазону, нанокомпозити
				
				

Однією з класифікацій основних типів структур неpolімерних наноматеріалів за хімічним складом і формою кристалітів (нанорозмірних елементів) та розподілом фаз є класифікація за Н. Gleiter. За формою кристалітів наноматеріали можна поділити на багаточарові (пластинчасті), стовбчасті (волоконисті) та рівновісні (з рівними вісями). Товщина шарів, діаметр волокон та розмір зерен має розміри біля 100 нм.

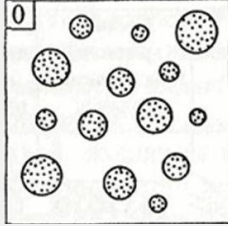
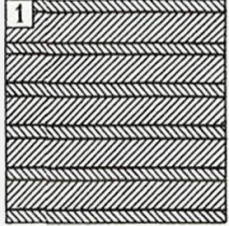
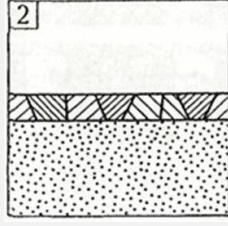
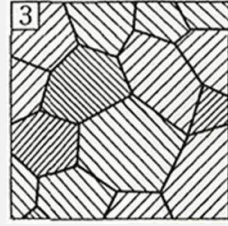
Виходячи з особливостей хімічного складу кристалітів та меж розподілу, виділяють чотири типи наноматеріалів: до першої відносять однофазні наноматеріали, які мають однаковий хімічний

склад кристалітів та межі розподілу. До них належать чисті метали з нанокристалічною рівновісною структурою та багат шарові полікристалічні матеріали. До другої групи відносять наноматеріали у яких кристаліти можуть мати різний хімічний склад, а межі розподілу мають виключно однаковий хімічний склад. До третьої групи входять наноматеріали, в яких як кристаліти, так і межі розподілу мають різний хімічний склад. Четверту групу складають наноматеріали, в яких нанорозмірні включення (частинки, волокна, шари) розподілені у матриці, яка має інший хімічний склад. До цієї групи відносяться дисперсно-зміцнені матеріали.

На нанорівні існують структури проміжної розмірності, наприклад, фрактали та дендримери. Потенційні можливості нанорозмірних частинок речовини базуються різному енергетичному стані атомів на поверхні наночастинки і в об'ємі речовини. Зовнішні атоми мають енергетично некомпенсовані зв'язки, які у внутрішніх атомів спрямовані на взаємодію з сусідніми атомами. У випадку рідини вільні валентності зовнішніх атомів створюють поверхневий натяг. У твердому тілі поверхнева енергія менша.

Ниткоподібні та пластинчасті частинки можуть містити набагато більшу кількість атомів і мати один або навіть два лінійних розміри, що перевищують граничне значення, але їх властивості в певному напрямку залишаються характерними для речовини в нанокристалічному стані.

Таблиця 3. Класифікація наноматеріалів за Siegel R.W.

Типи наноматеріалів	Атомні кластери і наночастинки	Багат шарові матеріали	Наноструктурне покриття	Об'ємні наноструктурні матеріали
				
Характер зв'язків	Системи ізольованих наночастинок	Мають зв'язки між наноблоками в одному напрямку	Характеризуються зв'язками у двох вимірах	Тривимірні наноструктури, у яких наночастинки з'єднуються одна з одною у всіх трьох

				вимірах
Приклади	Наночастинки, квантові точки	Багатошарові монокристалічні наноплівки	Одношарові плівки, побудовані з розрізнених наноблоків	Наноккомпозити

Відповідно до Технічного звіту ISO/TR 11360: 010 пропонується 4 види класифікації наноматеріалів (за розміром, за структурою і типом, за хімічною природою та за властивостями). Наноматеріали можуть бути тривимірними (фулерени, нанокристали), двовимірними (нанотрубки), одновимірними (наноплівки). Ознаками наночастинок є форма сфери і розмір від 1 до 100 нм. До групи наночастинок відносять дуже різноманітні за хімічною будовою та фізичними властивостями види частинок (карбоніві наночастинки, кремнеземні наночастинки, дендримери, ліпосоми, полімерні міцели, полімерні біодеградуючі наночастинки, квантові точки, металеві наночастинки, суперпарамагнітні частинки, перфлуоркарбоніві наночастинки).

Принципово можливий розподіл наночастинок на органічні (наприклад, фулерени, дендримери) і неорганічні (металеві та кварцеві наночастинки).

Розрізняють два типи наночастинок: наночастинки та нанокластери (нанокристали). До першого типу відносять наночастинки розміром 5-100 нм, що складаються з 10^3 - 10^8 атомів, до другого – частинки впорядкованої будови (часто центросиметричні) розміром 1-5 нм, що містять до 1000 атомів. Ниткоподібні та пластинчасті частинки містять набагато більшу кількість атомів і мають один або навіть два лінійних розміри, що перевищують граничне значення, але їх властивості в певному напрямку залишаються характерними для речовини в нанокристалічному стані.

Якщо наночастинка має складну форму і будову, то в якості визначальних розглядають не лінійний розмір частинки в цілому, а розмір її структурного елемента. Такі частинки, зазвичай, називають наноструктурами, причому їх лінійні розміри можуть значно перевищувати 100 нм.

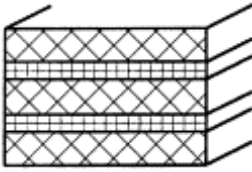
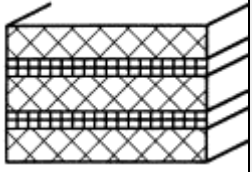
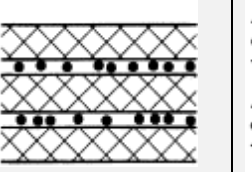
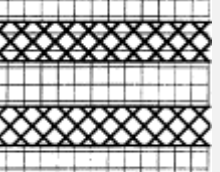
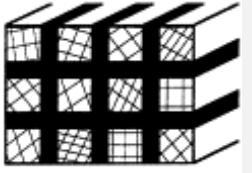

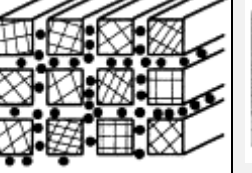
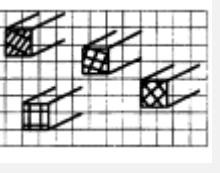
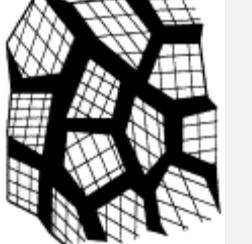
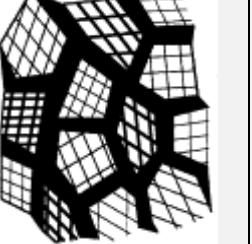
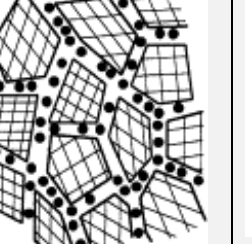
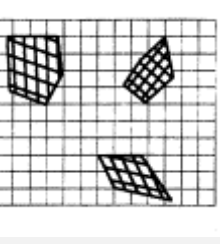
При зменшенні нанорозмірного інтервалу частинок до величини критичного розміру (D_{cr}) вплив внутрішніх атомів частинок на властивості речовини може врівноважуватися із впливом вільних валентностей зовнішніх атомів. За розміру

частинок меншої від величини критичного розміру починає переважати вплив зовнішніх атомів, і властивості речовини різко змінюються. Починають проявлятися закони квантової механіки.

Наноматеріали – це не один «універсальний» матеріал, це величезний клас різних матеріалів, який об'єднує їх у різні групи з практично різними властивостями. Багато наноматеріалів – це складні мікро- і макрооб'єкти, які мають наноструктури на поверхні або в об'ємі. Ці наноструктури можна вивчати як якості особливого стану речовини, а також як властивості матеріалів, утворених за участю структурних елементів з нанорозмірів, не ідентичні властивостям звичайної речовини.

Різноманітність способів синтезу, стабілізації та функціоналізації наночастинок та подальших інтерфейсів «нано-біо» позначається на їх фізико-хімічних властивостях та на реакціях в організмі.

Таблиця 4. Класифікація наноматеріалів за хімічним складом та формою (за Н. Gleiter)

Характер розподілу фаз	Кристалітний			Матричний
Хімічний склад	Склад кристалітів та меж розподілу однаковий	Склад кристалітів відрізняється, а склад меж розподілу однаковий	Склад кристалітів та меж розподілу різний	Кристаліти розподілені в матриці іншого складу
Форма				
Багатошарова (Пластинчаста)				
Волокниста (Стовбчаста)				
Кристаліт з рівними вісями				

Наноматеріали поділяються на наночастинки та наноструктурні матеріали. До **наночастинок** відносяться:

- Нанокристали (кристалічні наночастинки) – характеризуються впорядкованим розташуванням атомів та молекул, міцними хімічними зв'язками, як у макрокристалах. До них відносять наночастинки розміром 5-100 нм, що складаються з 10^3 - 10^8 атомів;
- Нанокластери – це частинки впорядкованої будови (часто центросиметричні) розміром 1-5 нм, що містять до 1000 атомів
- Фулерени – молекулярні сполуки, алотропні модифікації Карбону – багатогранники, утворені з кількості атомів від 28 до 540. Найбільш відомий фулерен з кількістю атомів 60, схожий на футбольний м'яч;
- Нанотрубки – довгі циліндричні структури діаметром від 1 до декількох нанометрів. Найбільш розповсюджені карбонові нанотрубки, стінки яких мають будову схожу на графіт;
- Супермолекули – це наноструктури, які складаються з "молекули-хазяїна" з просторовою структурою, у порожнині якої знаходиться "молекула-гість";
- Біомолекули – складні молекули полімерні біологічної природи (ДНК, білки);
- Міцели – складаються з молекул поверхнево-активних речовин, які утворюють сфероподібну структуру;
- Ліпосоми – сферичні частинки, які складаються з молекул фосфоліпідів;

Наноструктурні матеріали складаються з груп наночастинок. В них наночастинки можуть бути структурними елементами. Наноструктурні матеріали поділяються по характеру взаємозв'язку наночастинок на консолідовані наноматеріали та нанодисперсії.

Консолідовані наноматеріали – це компактні твердофазні матеріали, які складаються з наночастинок, фіксовано розташованих у об'ємі матеріалу та міцно зв'язані між собою. До них відносяться:

- Нанокристалічні матеріали – це одно або багатofазні полікристали, які складаються з нанокристалів з розміром зерна від 1 до 15 нм;
- Фулерити – молекулярні кристали, в кутах ґраток яких знаходяться молекули фулеренів;

- Фотонні кристали – це наноматеріали, структура яких характеризується періодичною зміною показника заломлення у просторових напрямках;
- Багатошарові (шаруваті) нанокомпозити – це періодичні структури, що складаються з тонких шарів напівпровідників;
- Матричні композити – це структури, що складаються з твердофазної основи – матриці, в об'ємі якої розподілені наночастинки або нановолокна;
- Нанопористі матеріали – матеріали з нанопористою структурою;
- Наноаерогелі – між порами є прошарки нанорозмірної товщини.

Таблиця 5. Класифікація природних нанооб'єктів

Кількість розмірів	Один	Два	Три
Вид	Плівки, мембрани	Нитки, волокна, капіляри, пори	Тверді частинки, каплі, пухирі
Назва системи	Ламінарна частинка	Фібрилярна частинка	Корпускулярна частинка
Представники	Рідкі плівки, тонкі плівки	Павутина, шкіра, волосся	Аерозольні частинки, молоко

Нанодисперсії – дисперсні системи з нанорозмірною дисперсною фазою. До них також відносять матричні нанокомпозити, нанопористі матеріали та:

- Нанопорошки – тверді порошкоподібні речовини штучного походження, які містять нанооб'єкти, агрегати та агломерати нанооб'єктів або їх суміш;
- Наносуспензії – це зависі нанопорошків у рідинах. Наносуспензії з розміром частинок менше 100нм – це колоїдні системи або золі. Дисперсна фаза наносуспензій може складатись з міцел;
- Наноемульсії – зависі в яких дисперсна фаза та дисперсійне середовище є рідинами, що не змішуються, дисперсна фаза представлена нанорозмірними краплинками;
- Наноаерозолі – складаються з наночастинок або нанокраплинок, рівномірно розподілених у об'ємі газоподібного середовища.

Також наноматеріали поділяють за **призначенням** на:

- функціональні;
- композиційні;
- конструкційні.

Табл. 6. Основні типи макромолекулярної архітектури наноматеріалів







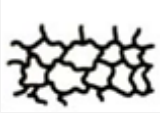







Лінійний	Розгалужений	Зшитий	Дендримери
 <p>Гнучкий клубок</p>	 <p>Статичні короткі розгалуження</p>	 <p>Рідкозшиті</p>	 <p>Зверхрозгалужений</p>
 <p>Жорсткий стрижень</p>	 <p>Статичні довгі розгалуження</p>	 <p>Густозшиті</p>	 <p>Ідеальний дендрон</p>
 <p>Лінійний цикл</p>	 <p>Регулярні гребенеподібні розгалуження</p>	 <p>Сітки, які проникають одна в іншу</p>	 <p>Дендример</p>
 <p>Поліротаксан</p>	 <p>Регулярні зіркоподібні розгалуження</p>		



Рис. 11. Класифікація наноматеріалів за структурними ознаками

За хімічним походженням виділяють такі наночастинки:

1. Неорганічні: метали (Fe, Mg, Ag), сплави (Cu-Ta, Cu-V, Cu-W), кераміка (CuO , $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$). Металеві наночастинки займають особливе місце серед наноматеріалів. Це стосується, в першу чергу, золота, срібла, міді, а також магнітних

матеріалів: заліза, нікелю, кобальту і сплавів та виготовлених з них сплавів.

2. Органічні: карбонові наноматеріали (фулерени, нанотрубки, нановолокна, наноспіралі), полімери (хітозан), біологічні наноструктури (целосоми);
3. Неорганічно-органічні: метал-органічні (PbS, CdS, ZnS) , металполімерні наноструктури (Ag в блок-сополімері стиролу та вінілового спирту, Cu – поліамідоімін).

За особливостями хімічного складу кристалітів та їх розподілом фаз виділяють чотири групи наноматеріалів:

1. Кристалічні однофазні;
2. Кристалічні статичні багатофазні з ідентичними поверхнями розподілу;
3. Кристалічні статичні багатофазні з неідентичними поверхнями розподілу;
4. Матричні багатофазні.

До першої групи відносять матеріали, у яких хімічний склад кристалітів та розподіл фаз однакові – кристалічні однофазні наноматеріали. Наприклад, чисті метали з нанокристалічною рівноважною структурою та шаруваті полікристалічні полімери.

Друга група – це матеріали, в яких склад кристалітів відрізняється, але розподіл фаз є ідентичними за своїм хімічним складом – кристалітні багатофазні наноматеріали з ідентичними поверхнями розподілу.

Третя група – це наноматеріали, в яких кристаліти і розподіл фаз мають різний хімічний склад – кристалічні багатофазні наноматеріали з неідентичними поверхнями розподілу.

Четверта група – це наноматеріали, в яких нанорозмірні частинки, шари, волокна розподілені в матриці, що має інший хімічний склад – матричні багатофазні наноматеріали (дисперсно-зміцнені матеріали).

Найбільш розповсюджені одно- і багатофазні матричні та кристалічні об'єкти, стовпчасті і багат шарові структури (у більшості випадків для плівок).

Список використаних джерел:

1. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. / H. Gleiter // Acta mater., 2000, Vol. 48. P. 1-29.
2. <https://www.pharmencyclopedia.com.ua/article/6427/nanomateriali-nm>

3. ISO/TR 11360:2010 Nanotechnologies - Methodology for the classification and categorization of nanomaterials. – Ed.2010–07–15. – ISO, 2010. – 32 p.
4. ISO/TR 12885:2008 Nanotechnologies. Health and safety practices in occupational settings relevant to nanotechnologies.– Ed. 2008–10–01. – ISO, 2008. – 86 p.
5. ISO/TS 80004-1:2010 Nanotechnologies – Vocabulary – Part 1: Core terms. – Ed.2010-05-01. – ISO, 2010. – 4 p
6. Ito A Medical application of functionalized magnetic nanoparticles. / Ito A., Shinkai M, Honda H, Kobayashi T. J // Biosci Bioeng. 2005 Jul;100(1):1-11.
7. Siegel R.W. Nanostructured materials mind over matter. / Siegel R.W. // Nanostruct. Mater., 1994. – V.4. – P.121-138
8. Грабченко А.И. Введение в нанотехнологии: текст лекций для студентов инженерных специальностей дневной и заочной форм обучения / А.И. Грабченко, Л.И. Пупань, Л.Л. ТОВАЖНЯНСКИЙ. – Харьков: НТУ «ХПИ», 2012. – 272 с.
9. Гусев А. И. Нанокристаллические материалы / А.И. Гусев, А.А. Рампель. – М: Физматлит, 2001. – 126 с.
10. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. 2-е изд. Испр. / Гусев А.И.– М.: ФИЗМАТЛИТ, 2007. – 416 с.
11. Завражна О.М. Основи нанотехнологій: навчально-методичний посібник для вчителів та студентів педагогічних університетів / О. М. Завражна, О.О. Пасько, А. І. Салтикова.–Суми : Вид-во СумДПУ імені А. С. Макаренка, 2016.–184с.
12. Леоненко Н.С. Особливості фізико-хімічних властивостей та токсичної дії наноматеріалів — до проблеми оцінки їхнього небезпечного впливу на живі організми (огляд літератури) / Н.С. Леоненко, О.В. Демецька, О.Б. Леоненко // Український журнал сучасних проблем токсикології 2016, №1 (73) – Огляди
13. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая нанотехнология и новые материалы в медицине – первые шаги / Мовчан Б.А. // Вісник фармакології і фармації. – 2007. - №12. – 5-13.
14. Москаленко В.Ф. Нанотехнології, наномедицина, нанофармакологія: стан, перспективи наукових досліджень, впровадження в медичну практику / Москаленко В.Ф., Розенфельд Л.Г., Мовчан Б.О., Чекман І.С. // 1 національний конгрес „Человек и лекарство – Украина”. Київ, 2008. – С. 167-168.
15. Офицерова Н.В. «Наноструктурные материалы. Классификация и некоторые особенности» / Офицерова Н.В. Часть 1 Махачкала 2017
16. Павлиго Т.М. Класифікація наноматеріалів у системі міжнародної стандартизації / Т.М.Павлиго, Г.Г.Сердюк // Наноструктурное материаловедение, 2010. – № 4. – С. 92-99
17. Пул Ч.-мл. Нанотехнологии. 2-е, дополненное издание. / Пул Ч.-мл., Ф.Оуенс – М.: Техносфера. – 2006. – 336 с.

- 18.Рамбли Н.Г. Нанотехнологии и молекулярные компьютерные системы. / Рамбли Н.Г. – М.:Физматлит. – 2007. –181 с.
- 19.Ратнер М. Нанотехнология: простое объяснение очередной гениальной идеи. / Ратнер М., Ратнер Д. – М.: Издательский дом. «Вильямс», М., 2005. – 436 с.
- 20.Розенфельд Л.Г. Нанотехнології в медицині, фармації та фармакології / Л.Г. Розенфельд, І.С. Чекман, А.І. Тертишна, М.І. Загородний // Фармакологія та лікарська токсикологія. – 2008. – №1-3. – С. 3-7.
- 21.Третьяков Ю.Д. Функциональные наноматериалы и высокочистые вещества / Ю.Д. Третьяков, Е.А. Гудилин // Перспективные материалы. – 2008. – Спец. Вып. (6), ч.1. – С.1–5.
- 22.Горобець С.В. Функціональні біо-та наноматеріали медичного призначення: монографія / С.В. Горобець, О.Ю. Горобець, П.П. Горбик, І.В. Уварова. –Київ: Видавничий дім«Кондор», 2018. – 480с.
- 23.Харрис П. Углеродные нанотрубы и родственные структуры: Новые материалы XXI века. / Харрис П. – М.: Техносфера, 2003, 336 с.
- 24.Хорошилова Т.І. Нанохімія: підручник для студентів хімічних факультетів педагогічних університетів / Т.І. Хорошилова, В.О. Хромишев, С.В. Рябов, О.О. Хромишева. – Мелітополь: Видавництво МДПУ ім. Б.Хмельницького, 2014. – 206.с.
- 25.Яблонь Л.С. Фізичні основи нанотехнологій. Курс лекцій. / Л.С. Яблонь, В.М. Бойчук–Івано-Франківськ, 2015. –103с.