

Получение объемных наноконпозиций на основе водного раствора альбумина под действием лазерного излучения

В.М.Подгаецкий, В.В.Савранский, М.М.Симунин, М.А.Кононов

Упорядоченные объемные наноконпозиции получены при воздействии непрерывного ИК лазерного излучения на коллоидный водный раствор альбумина с углеродными нанотрубками. В наноматериале обнаружены глобулы круглой и тороидальной форм размером 100–500 нм, проявляющие электрические свойства, присущие конгломератам свернутых нанотрубок. Твердость полученного материала зависела от интенсивности и длительности облучения, его консистенция могла варьироваться от пастообразной до стеклообразной.

Ключевые слова: лазерное излучение, углеродные нанотрубки, раствор альбумина, объемные наноконпозиции.

Одна из основных задач современной биоинженерии – создание искусственных человеческих органов. Для этого требуется разработать технологии изготовления биоимплантатов с высокими механической прочностью и надежностью и большим сроком службы, удовлетворяющих требованиям медицинской практики. Такие свойства могут быть присущи объемным наноконпозициям, играющим роль хирургических каркасов. Однако на практике находят применение в основном двумерные структуры из конгломератов (сростков) наночастиц, возникающие при размещении частиц на ориентирующих функционализированных кремниевых и других подложках [1].

В последнее время показана биосовместимость нитевидной модификации углерода – углеродных нанотрубок (УНТ) – с живыми нервными и костными клетками, а также принципиальная возможность выращивания, размножения и ветвления таких клеток на УНТ. После видоизменения фенотипа клеток они потенциально способны обеспечить регенерацию тканей человеческого организма, так что УНТ могут рассматриваться в качестве альтернативных заполняющих материалов хирургических имплантатов [2, 3].

Таким образом, представляется своевременной постановка задачи по изготовлению объемных наноконпозиций, пригодных для самоорганизации (самосборки) биологических тканей. При пересадке имплантатов, состоящих из таких композиций, по месту их применения *in vivo* представляется пригодным бесконтактный метод лазерной сварки, к преимуществам которого относятся устранение возможного внесения патологической флоры в организм пациента, а также значительная вариабельность метода [4]. Следующим шагом в указанном на-

правлении может быть применение лазерного излучения, тепловое и, возможно, ориентирующее действие которого будет способствовать созданию объемных биосовместимых наноматериалов. Такая задача ранее не ставилась и не решалась.

В качестве компонента рабочего раствора для приготовления наноконпозиций нами в основном использовались многослойные углеродные нанотрубки (МУНТ), изготовленные методом каталитического пиролиза из этилового спирта на никелевом золь-гельном катализаторе. Внутренняя часть камеры для производства МУНТ была выполнена из керамики с низкой теплопроводностью, а внешняя – из жаропрочной стали. Напуск углеродосодержащей парогазовой смеси после ее нагрева до температуры $\sim 600^\circ\text{C}$ осуществлялся за счет разности давлений в колбе со смесью и в камере, откачиваемой до давления ~ 50 мбар [5]. Полученный материал исследовался методами зондовой микроскопии (ЗМ). Диаметр МУНТ составлял от 3 до 30 нм. Материал преимущественно состоял из таких нанотрубок с никелевым интеркалянтом внутри, что обуславливало их магнитную активность. Данные ЗМ указывали на высокое структурное совершенство МУНТ (рис.1, а, б).

Далее МУНТ вводились в водный коллоидный раствор бычьего или человеческого альбумина с массовой концентрацией $\sim 20\%$. Выбор этого белка, осуществляющего транспортную функцию в организме животных и человека, обуславливался его успешным применением в составе припоя (содержащего также ИК краситель кардиоин) при лазерной сварке различных биологических тканей. Концентрация нанотрубок составляла 1–5 г/л. Рабочий раствор предварительно диспергировался в ультразвуковой бане в течение нескольких часов. Спектр поглощения раствора альбумина в областях поглощения МУНТ (400–1000 нм) и альбумина (200–300 нм) показан на рис.1, в.

Облучение рабочего раствора происходило с помощью диодного лазера с оптоволоконным выводом ЛС-97 (ИРЭ–Полус) ($\lambda = 0.97$ мкм, $P \leq 10$ Вт), снабженного световым целеуказателем. Выбор лазера определялся конструктивным удобством облучения раствора в области достаточно сильного поглощения МУНТ.

В.М.Подгаецкий, М.М.Симунин. Московский государственный институт электронной техники (технический университет), Россия, 124498 Москва, Зеленоград, пр. 4806, 5; e-mail: podgaetsky@bms.miee.ru

В.В.Савранский, М.А.Кононов. Институт общей физики им. А.М. Прохорова РАН, Россия, 119991 Москва, ул. Вавилова, 38; e-mail: savr@nsc.gpi.ru

Поступила в редакцию 28 июня 2007 г., после доработки – 9 июля 2007 г.

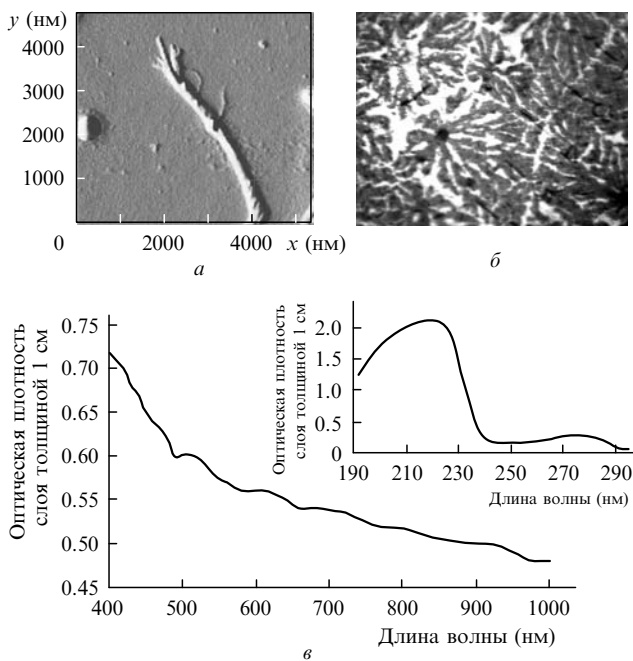


Рис.1. Изображения отдельной УНТ (а) и комплекса УНТ (б), полученные с помощью сканирующего зондового микроскопа Solver P47 (сканирование осуществлялось в кадрах размером 5×5 мкм (а) и 500×500 мкм (б)), а также спектр поглощения 20%-ного водного раствора человеческого альбумина с УНТ (в); на вставке – спектр поглощения собственно альбумина.

Раствор находился в стеклянном стакане с внутренним диаметром 1–2 см и объемом 5–10 мл. Плотность мощности излучения на поверхности раствора равнялась 3–10 Вт/см². Первоначальная толщина слоя раствора составляла несколько сантиметров. Облучение, охватывающее всю поверхность жидкости, продолжалось до ее испарения и получения черного нанокompозита на дне стакана.

Длительность и условия облучения исключали преждевременное денатурирование альбумина (при температуре не менее 70 °С), т. е. без его наполнения композицией УНТ. Качество и твердость полученного материала зависели от интенсивности и длительности облучения, его консистенция могла варьироваться от пастообразной до стеклообразной.

На рис.2,а приведена диаграмма тока фотодиода, принимающего сигнал от кантилевера, который колеблется над сканируемой поверхностью наноматериала, находящегося на кремниевой подложке. Сканирование происходило слева направо, светлые области соответствовали притяжению кантилевера к поверхности, а темные – отталкиванию, что позволяло получать информацию о зарядженности различных зон объекта. Объект готовился при локальном лазерном испарении капли раствора на подложке (рис.2,а–в) или путем механического нанесения слоя пастообразного продукта на подложку (рис.2,з–е).

На рис.2,б показана топография объекта при аналогичном сканировании кантилевера, светлые области представляли собой возвышенности, а темные – углубления. На рис.2,в и е приведены поперечные сечения топограмм по черным жирным линиям, изображенным на рис.2,б и д соответственно. Цвет и яркость ЗМ-изображений на рис.2,а, б, з, д зависели от вертикальной координаты z (по направлению к наблюдателю).

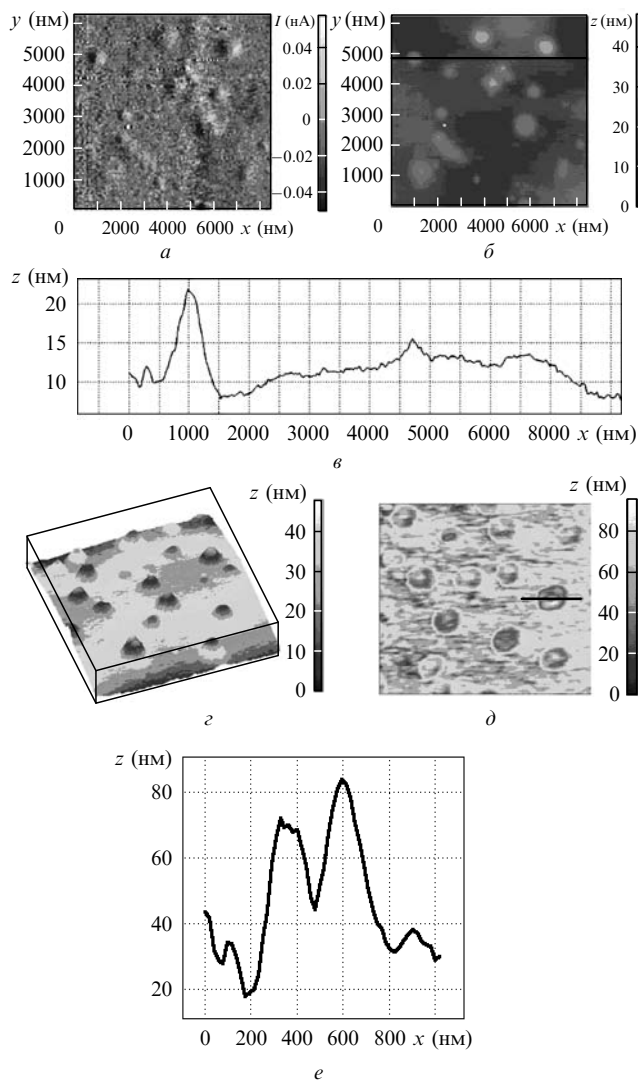


Рис.2. Данные измерений характеристик пленки наноматериала, полученные с помощью сканирующих зондовых микроскопов Solver P47 (а–в) и Solver P4 (з–е): диаграмма тока фотодиода I (а); топография объекта (б); поперечные сечения топограмм по черным жирным линиям, изображенным на рис.2,б (в) и рис.2,д (е); глобулы круглой (з) и тороидальной (д) форм. Сканирование осуществлялось в кадрах размером 6×8 мкм (а, б) и 3×3 мкм (з, д).

Как следует из рис.2, наноматериал представлял собой объемную квазипериодическую структуру из круглых или торообразных глобул, диаметр которых равнялся 200–500 нм, а видимая высота составляла 30–40 нм. С целью устранения возможного наличия бактериального материала проводились УФ облучение пленок нанопродукта (с помощью лампы ПРК-4 в течение 3 мин на расстоянии ~20 см от подложки) и их иодирование (в течение 3 мин в замкнутом объеме). Поскольку ЗМ-изображения облученных и иодированных пленок были подобны полученным для исходных образцов, бактериальное заражение пасты представляется мало вероятным.

Микроскопические исследования пленок материала при увеличении $100\times$ показали наличие в нем определенного количества частиц микронного размера, предположительно состоящих из различных модификаций углерода.

Анализ диаграмм тока фотодиода (рис.2,а) указывает на электрическую заряженность материала глобул, которые, скорее всего, могут представлять собой свернутые в

клубок МУНТ, а разделяющим их слоем будет модифицированный альбумин. В случае лазерного испарения рабочего раствора с одностеночными или двухстеночными безметаллическими фторированными УНТ на ЗМ-изображениях объекта можно было видеть отдельные УНТ (аналогичные показанным на рис.1,*a*) в отсутствие глобул, наблюдаемых в вышеописанном случае введения МУНТ в рабочий раствор.

Приведенные выше ЗМ-изображения нанокомпозиций схожи по внешнему виду с квазикристаллическими структурами, обнаруженными в [6] при микроскопическом исследовании пленок, которые были получены после обработки газовой плазмой фоточувствительных полиимидных растворов УНТ. Однако характерный размер нанотрубочных глобул в полученном нами материале на один-два порядка меньше размера микрочастиц полиимидных УНТ-структур.

Следует отметить, что использование нами возможных альтернативных способов приготовления нанокомпозиций из белкового раствора альбумина с УНТ (термический и ультразвуковой методы) не дали положительного результата ввиду «чешуйчатого» распада альбумина без связывания его с нанотрубками.

Таким образом, предложен новый, ранее неизвестный метод получения объемных квазипериодических нано-

композиций из коллоидного белкового раствора под действием лазерного излучения. Такой способ лазерного наноструктурирования может быть полезен при изготовлении хирургических имплантатов ввиду возможности самоорганизации биологических тканей на нанотрубочном каркасе. Дальнейшие исследования должны быть направлены на поиск оптимальных условий изготовления объемных нанокомпозиций из составляющих их биосовместимых материалов, пригодных для применения в пластической восстановительной и реконструктивной хирургии.

Работа поддержана грантами Президента РФ поддержки ведущих научных школ № НШ-1077.2.2006 и РФФИ № 06-08-00624.

1. Раков Э.Г. *Нанотрубки и фуллерены* (М.: Университетская книга, Логос, 2006).
2. Mattson M.P., Haddon R.C., Rao A.M. *J. Mol. Neurosci.*, **14**, 175 (2000).
3. Zanello L.P., Zhao B., Hu H., Haddon R.C. *Nano Lett.*, **6**, 562 (2006).
4. Неворотин А.И. *Введение в лазерную хирургию* (С.-Пб.: Спецлит, 2000).
5. Бобринецкий И.И., Неволин В.К., Симунин М.М. *Химическая технология*, **8**, 58 (2007).
6. Шулев В.А., Филиппов А.К., Каманина Н.В. *Письма в ЖТФ*, **32** (16), 10 (2006).