



РАЗВИТИЕ ПРИКЛАДНЫХ НАНОТЕХНОЛОГИЙ В РОССИИ

А.Пономарев / 9293522@gmail.com

Наноматериалы широко применяются во всем мире для решения различных технических задач, причем использование наночастиц со специальными свойствами в совершенно ничтожном количестве может обеспечить изменение свойств материалов в их объеме. В частности, весьма актуален синтез наномодификаторов, эффективно влияющих на надмолекулярную и надкристаллическую структуры веществ и их функциональные возможности при каталитическом количестве таких добавок. В статье обсуждаются некоторые достижения в данной области. Показано, что в России существуют интересные нанотехнологические разработки, в том числе выполненные в Научно-техническом центре прикладных нанотехнологий (НТЦ ПН).



Андрей Николаевич Пономарев
вице-президент Нанотехнологического общества России,
генеральный директор ЗАО "НТЦ ПН", профессор СПбГПУ

Научно-технический центр прикладных нанотехнологий был создан в 1993 году как ЗАО "АСТРИН" и ориентирован на разработку и производство продукции в области многоэлементных химических источников тока и электронных систем управления ими. В 1994 году на фирме были организованы отдел углеродных кластеров и лаборатории прикладных исследований. С 1994 года начался выпуск нанодисперсных углеродных материалов: фуллеренов C_{60} и C_{70} , их смесей, многослойных углеродных нанотрубок, других гомологических форм наногуглерода. В 1998–1999 годах сотрудниками фирмы был создан и в настоящее время промышленно производится новый вид нанодисперсных фуллероидных систем – астралены. В 2004 году компания перерегистрирована под своим нынешним названием.

Комплекс реализованных в НТЦ ПМ исследовательских и опытно-конструкторских работ по практическому использованию фуллероидных наноматериалов в машиностроении и строительстве включает:

- синтез, исследование и организацию производства многослойных наночастиц фуллероидного

типа – астраленов и их производных (патенты РФ №2196731, №2397950, товарный знак №211172, ТУ 2166-001-13200628-2003);

- опытное производство углеродосодержащих композиционных наноматериалов как основы серийных наноструктурированных полимеров



и композитов (ТУ-2166-004-13200628-2005);

- разработку и внедрение углеродных нанокластеров фуллероидного типа как модификаторов конструкционных материалов;
- введение фуллероидных наноматериалов в минеральные композиции и получение наномодифицированных бетонов с повышенными эксплуатационными характеристиками (патенты РФ №2233254, №2355656 и №2436749);
- создание композиций на минеральных вяжущих различного назначения, отделочных и лакокрасочных с фотодинамической самостерилизацией;
- управление подвижностью цементных и бетонных растворов и модификацию свойств пластификаторов различных типов;
- модификацию фуллероидными наноматериалами межфазных границ в различных конденсированных средах, повышение физико-механических и теплофизических характеристик клеев, конструкционных углепластиков, стеклопластиков и других композиционных материалов (совместные патенты с ВИАМ);
- повышение эксплуатационного ресурса и создание защитных гидрофобизирующих покрытий, в том числе для электронной аппаратуры и памятников архитектуры (патент РФ №2211206);
- управление диффузией в композиционных сплавах, получение модифицированных фуллероидными наночастицами сплавов на основе меди с повышенными электро- и триботехническими характеристиками (патент РФ №2224039);
- получение на основе астраленов стабильных реверсивных нелинейно-оптических сред для ограничения потоков электромагнитного излучения в широком спектральном диапазоне (патент РФ №2238577);
- использование фуллероидов для создания покрытий с высокой теплопроводностью и поглощением

в радиочастотной области электромагнитного спектра;

- производство астраленов и их аддуктов, растворимых в полярных растворителях, в том числе в воде, опытно-экспериментальное производство таких наноматериалов.

Одними из первых наночастиц, использованных для модификации свойств материалов, были фуллерены и их аналоги. Серьезные надежды возлагались на эти высокоупорядоченные кластеры в связи с их квазиароматическим строением. Однако вскоре выяснилось, что хотя фуллерены и приводят к некоторому изменению функциональных свойств ряда материалов, однако такие изменения чаще всего слишком малы, чтобы обеспечить промышленное применение этих, весьма дорогостоящих, компонентов. То же самое можно сказать и о появившихся позднее углеродных нанотрубках различного вида. С точки зрения наноиндустрии, наиболее актуальна проблема синтеза эффективных и относительно недорогих наномодификаторов, которые бы заметно изменяли надмолекулярную и надкристаллическую структуру веществ и значительно улучшали их функциональные свойства при крайне небольшой собственной массовой доле.

Подобного типа углеродные наночастицы, получившие название "астралены", были открыты и запатентованы в НТЦ ПН [1, 2]. Эти частицы не растворяются в известных растворителях и химически инертны до высоких температур, однако благодаря своей особой топологии способны сильно изменять структуру межфазных границ в различных композитах [3]. Такое влияние, наряду с увеличением эффективности трехмерной сшивки в реактопластах и уменьшением свободного объема в полимерах в целом, позволяют весьма значительно (до 20–50%) увеличивать прочность на растяжение и изгиб, сдвиговую и усталостную прочность, а также до двух раз снижать водопоглощение полимерных композитов [4]. При этом количество вводимых наночастиц, ввиду их высокой эффективности, составляет сотые доли мас. %.



Весьма интересные результаты получены при использовании астраленов как наномодификаторов при изготовлении первапорационных разделительных мембран из термореактивных и термопластичных полимеров [5]. Так, введение астраленов в количестве 0,01 мас.% в полтора раза увеличивает прочность мембран и улучшает на несколько порядков их селективность при разделении органических жидкостей. Правда, для введения астраленов в матрицы обрабатываемых материалов требуется специализированное мощное ультразвуковое оборудование, которое имеется далеко не везде.

В целях преодоления этой проблемы в НТЦ ПН были синтезированы аддукты нанокластеров углерода (АНКУ) с общей формулой $C_n(OH)_m(OSO_2)_t$ [6], растворимые в воде и в некоторых полярных растворителях, а при температурах выше 150°C отщепляющие функциональные группы. Поскольку эти наночастицы растворимы с образованием истинных растворов, то, например, для пленок легированного ими целлофана было достигнуто почти полторакартное увеличение прочности на разрыв, а для углепластиков – повышение сдвиговых характеристик на 12–20% и усталостной

прочности на – 20–40%. Ниже приведены некоторые примеры опытно-промышленного применения астраленов и АНКУ (техническое название "астралены С") для модификации ряда материалов, что свидетельствует о перспективности данного направления.

В частности, за счет введения указанных углеродных наносоединений и использования нанотехнологических методов возможно направленное формирование свойств композитов на минеральной основе – бетонов. Синергические эффекты одновременного применения нескольких методик (инициирование направленной кристаллизации цементного камня и повышение водоредуцирования бетонных смесей) позволили создать бетоны с высокими параметрами. Использование таких бетонов дает возможность значительно изменить подходы к проектированию ряда объектов, в том числе транспортных (автодорожные мосты), высотных сооружений из монолитного железобетона, бетонных градилен и сейсмоустойчивых зданий, обеспечивая при этом значительный экономический эффект.

С использованием астраленов было создано целое семейство высококачественных легких наноструктурированных бетонов (БЛН) с повышенными эксплуатационными характеристиками [7], имеющими плотность 1,4–1,6 т/м³, прочность на сжатие 4060 МПа, класс водонепроницаемости W16–W20, морозостойкость до F400. Использование этих материалов открывает новую эру в гражданском и специальном строительстве. Они уже применены в качестве дорожной плиты при реконструкции мостов в России, в частности, моста федерального значения через Волгу в Кимры (Тверская обл.), моста в Вятку через одноименную реку. В настоящее время идет производство работ по заливке с помощью БЛН пустот в опорах разводной части Дворцового моста в С.-Петербурге.

Прошли государственную экспертизу проекты ряда других крупных мостовых переходов, в которых также предполагается использование БЛН.



Мост через Волгу в Кимры



В их числе – Большой Москворецкий мост в Москве, Восточный мост через Волгу в Тверь.

Обобщая результаты применения БЛН, а также проектные оценки ряда строительных конструкций, в том числе высотных, можно сделать выводы:

- снижается масса и повышаются несущие характеристики отдельных конструкций, вследствие чего уменьшаются сечения стальных армирующих элементов и объемы укладки бетона не менее, чем на 30%;
- изменяется система армирования и уменьшается количество потребляемой арматуры;
- уменьшается нагрузка на грунт, вследствие чего упрощаются конструкции фундаментов и более чем вдвое снижаются объемы работ нулевого цикла;
- из конструкций сооружений исключается специальная и общая гидроизоляция;
- не менее чем на 30% удешевляются работы по строительству высотных монолитных железобетонных конструкций;
- повышается пожарная безопасность зданий и сооружений;
- снижаются затраты на элементы опалубки за счет уменьшения ее толщины и массы, увеличения эксплуатационного ресурса;
- обеспечивается экономия при монтаже сейсмоизоляторов за счет уменьшения их количества либо снижения класса и несущих характеристик в районах высокой сейсмической активности;
- улучшается надежность и безопасность сейсмостойкого строительства в целом.

Комплексный подход, включающий методы наномодификации, дисперсное армирование и выбор специальных наполнителей, позволил создать семейство коррозионно-стойких покрытий под общей маркой "ЭпоксиПАН" для защиты поверхности бетона, керамики и натурального камня, а также металлов от агрессивных сред [6]. Покрытие

"ЭпоксиПАН" является противовандально-декоративным и антикоррозионно-гидроизолирующим самоуплотняющимся композитным материалом на водной основе. Этот материал характеризуется высокой (более 3,0 МПа) адгезией к защищаемым поверхностям, высокими прочностью, коррозионной и износостойкостью, длительным сроком службы (более 30 лет). Такие покрытия перспективны для широкого применения в промышленно-гражданском строительстве, в нефтехимической промышленности, при транспортировке и очистке сточных вод, в машиностроении и на транспорте.

Продукция НТЦ ПН применяется для создания конструкционных и молниезащитных углепластиков; бронз электротехнического назначения; модифицированной базальтовой микрофибры; комплексных добавок для цементных бетонов; вакуумплотных клеев; наноактиваторов, вводимых в топливную смесь тепловых электростанций (ТЭС).

Экспериментально показано, что внесение каталитических количеств ряда углеродных наноматериалов (астраленов, таунита, АНКУ) меняет характер воспламенения и интенсивность горения твердого топлива



Мост через р. Вятка с дорожной плитой из БЛН



на ТЭС, причем увеличение скорости окисления топлива и верхнего порогового уровня температуры проявляется уже при количестве нанокатализаторов в 0,001% [8]. Использование такого подхода позволяет, не меняя конструкцию котла, отказаться от "подсветки" топлива (частично или полностью), снизить его расход, уменьшить вредные выбросы. В целом промышленное применение углеродных наноматериалов позволит существенно повысить КПД ТЭС, что, несомненно, должно стать серьезным прорывом в теплоэнергетике.

Еще одно направление использования разработок НТЦ ПН связано с улучшением свойств полимерных композиционных материалов (ПКМ) в держателях обрабатывающего инструмента в машиностроении. Углепластики (УП) уверенно занимают свою нишу в машиностроении, демонстрируя высокие удельные показатели статической прочности и жесткости, выносливости при динамических нагрузках, стабильности размеров в диапазоне -60–200°C, однако идея их применения в инструментальном производстве является оригинальной. При этом использование углеродных фуллероидных наномодификаторов открывает новые пути оптимизации структуры и свойств ПКМ для повышения эффективности вибродемпфирования обрабатывающего инструмента [9]. Пластифицирование эпоксидных матриц наночастицами производных фуллерена C_{60} и создание в композите наноуровневой системы "стопперов" микротрещин и проводящих элементов из астраленов позволяют увеличить на 30–40% удельную энергию разрушения и в 4–5 раз – межслоевую проводимость УП [10].

Важно отметить, что на все эти продукты имеются полные комплекты соответствующей документации. Они либо уже производятся, либо готовы к серийному и крупносерийному производству.

Литература

1. Патент РФ № 2196731. 20.01.2003. Полиэдральные многослойные

углеродные наноструктуры фуллероидного типа. / Пономарев А.Н., Никитин В.А.

2. Патент РФ №2397950. 23.04.2008. Многослойные углеродные наночастицы фуллероидного типа тороидальной формы. / Пономарев А.Н., Юдович М.Е.
3. Пономарев А.Н., Юдович М.Е., Груздев М.В., Юдович В.М. Неметаллическая наночастица во внешнем электромагнитном поле. Топологические факторы взаимодействия мезоструктур. – Вопросы материаловедения, 2009, вып.4(60), с.17–22.
4. Косицкий Д.В., Юдович В.М., Юдович М.Е., Пономарев А.Н. Влияние фуллероидных частиц-астраленов на водопоглощение эпоксидной смолы. – Журнал прикладной химии, 2004, т.77, вып.8, с.1398–1400.
5. Юдович В.М., Юдович М.Е., Тойкка А.М., Пономарев А.Н. Физико-химические свойства пленочного нанокompозитного материала полифениленоксид-астрален и возможность его использования при мембранном разделении. – Вестник С.-Петербургского университета, 2009, сер.4, вып.3, с.59–65.
6. www.nanotech.ru
7. Пономарев А.Н. Высококачественные бетоны. Анализ возможностей и практика использования методов нанотехнологии. – Инженерно-строительный журнал, 2009, №6, с.25–33.
8. Алексенко А.Г., Ефимов Н.Н., Паршуков В.И., Пономарев А.Н. Наномодификация твердых топлив для тепловых электростанций. – Нанотехника, 2009, №3.
9. Патент РФ №2354526. 12.03.2007. Инструмент для механической обработки деталей. / Пономарев А.Н., Меза О.
10. Гуняев Г.М., Каблов Е.Н., Ильченко С.И., Алексахин В.М., Кривonos В.В., Комарова О.А., Пономарев А.Н., Лобач А.С., Никитин В.А., Спицына Н.Г., Косицкий Д.В. Наномодифицированные углепластики с повышенной вязкостью разрушения. Труды ТПКММ-2006. – М.: Знание, 2006, с.88–98.