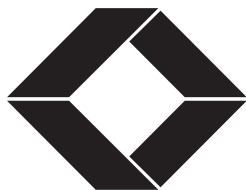

М О Н О Г Р А Ф И И Н Г Т У

НАНОТЕХНОЛОГИИ

ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ,
БИОЛОГИЧЕСКИЕ
И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ





МОНОГРАФИИ НГТУ

Серия основана в 2001 году

РЕДАКЦИОННАЯ КОЛЛЕГИЯ СЕРИИ «МОНОГРАФИИ НГТУ»

д-р техн. наук, проф. (председатель) *А.А. Батаев*
д-р техн. наук, проф. (зам. председателя) *А.Г. Вострецов*
д-р техн. наук, проф. (отв. секретарь) *В.Н. Васюков*

д-р техн. наук, проф. *А.А. Воевода*
д-р техн. наук, проф. *В.И. Денисов*
д-р физ.-мат. наук, проф. *А.К. Дмитриев*
д-р физ.-мат. наук, проф. *В.Г. Дубровский*
д-р филос. наук, проф. *В.И. Игнатъев*
д-р физ.-мат. наук, проф. *О.В. Кибис*
д-р филос. наук, проф. *В.В. Крюков*
д-р социол. наук, проф. *Л.А. Осьмук*
д-р техн. наук, проф. *Н.В. Пустовой*
д-р техн. наук, проф. *Г.И. Расторгуев*
д-р физ.-мат. наук, проф. *В.А. Селезнев*
д-р техн. наук, проф. *Ю.Г. Соловейчик*
д-р техн. наук, проф. *А.А. Спектор*
д-р техн. наук, проф. *А.Г. Фишов*
д-р экон. наук, проф. *М.В. Хайруллина*
д-р техн. наук, проф. *В.А. Хрусталеv*
д-р техн. наук, проф. *А.Ф. Шевченко*

НАНОТЕХНОЛОГИИ

ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ, БИОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ



НОВОСИБИРСК
2019

УДК 620.3
Н 254

Коллектив авторов:

*М.Н. Тимофеева, В.Н. Панченко, В.В. Ларичкин,
Е.В. Кашианова, Д.А. Немущенко*

Рецензенты:

д-р хим. наук, профессор СО РАН *Н.Ю. Адонин*
канд. хим. наук, ст. науч. сотр. *П.А. Симонов*

Н 254 **Нанотехнологии. Химические, физические, биологические и экологические аспекты** : монография / коллектив авторов. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2019. – 283 с. (Серия «Монографии НГТУ»).

ISBN 978-5-7782-3863-3

В книге представлена основная информация, характеризующая современное состояние нанотехнологии. Особое внимание уделено истории развития науки о нанотехнологиях, применению достижений нанотехнологий в различных областях промышленности, а также проблемам и перспективам развития нанотехнологий.

Адресовано студентам, магистрантам и аспирантам, изучающим дисциплины, связанные с применением нанотехнологий, а также специалистам, интересующимся проблемами современной науки.

УДК 620.3

ISBN 978-5-7782-3863-3

© Коллектив авторов, 2019
© Новосибирский государственный
технический университет, 2019

NANOTECHNOLOGIES

**CHEMICAL, PHYSICAL,
BIOLOGICAL AND ECOLOGICAL
ASPECTS**



**NOVOSIBIRSK
2019**

УДК 620.3
H 254

Composite authors:

*M.N. Timofeeva, V.N. Panchenko, V.V. Larichkin,
E.V. Kashtanova, D.A. Nemushchenko*

Reviewers:

Prof. *N.Yu. Adonin*, D.Sc. (Chem.), SB RAS
P.A. Siminov, PhD (Chem.), senior research worker

H 254 **Nanotechnologies. Chemical, physical. biological and ecological aspects** : monograph / Composite authors. – Novosibirsk : NSTU Publisher, 2019. – 283 p. (“NSTU Monographs” series).

ISBN 978-5-7782-3863-3

The book presents the key information characterizing the state-of-the-art of nanotechnology. Special attention is given to the history of nanotechnology evolution, to the application of nanotechnology achievements in various industries as well as to problems and prospects of nanotechnology development.

The book is addressed to undergraduate, graduate and postgraduate students specializing in disciplines related to nanotechnology application as well as to specialists interested in problems of contemporary science.

УДК 620.3

ISBN 978-5-7782-3863-3

© Composite authors, 2019
© Novosibirsk State Technical University, 2019

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

БП	– биоразлагаемые полимеры
ГПК	– гетерополикислоты
ДНК	– дизоксирибонуклеиновая кислота
ДМФА	– диметилформамид
ДМСО	– диметилсульфоксид
ЕАЭС	– Евразийский экономический союз
ЕКО	– емкость катионного обмена
ЖК	– жидкие кристаллы
ИЮПАК	– Международный союз теоретической и прикладной химии, англ. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC)
РНК	– рибонуклеиновая кислота
КП	– композиционные материалы
КРК	– конформационно-разупорядоченные (колончатые мезофазы) кристаллы
МОКП	– металлорганические координационные полимеры
МУНТ	– многослойные углеродные нанотрубки
ОУНТ	– однослойные углеродные нанотрубки
ПАК	– полиакриловая кислота
ПВХ	– поливинилхлорид
ПГВ	– полигидроксивалерат
ПИПАМ	– поли(N-изопропилакриламид)
ПК	– поликапролактам
ПлК	– пластические кристаллы
ПМАК	– полиметакриловая кислота
ПОМ	– протон-обменная мембрана
ПП	– полипропилен
ПС	– полистирол



ПЭ	– полиэтилен
ПЭИ	– поли(этиленимин)
ПЭТФ	– полиэтилентерефталат
УНТ	– углеродные нанотрубки
УНВ	– углеродные нановолокна
adp	– адипиновая кислота
m-BDC	– мета-бензолдикарбоксилат
bpdc	– 4,4'-бифенилдикарбоксилат
BPB	– 1,4-бис(4'-пиризолил)бензол
bpce	– 1,2-бис(4-пиридил)этилен
bpy	– 2,2'-бипиридин
Btapa	– 1,3,5-бензолтрикарбоновая кислота
BTC	– 2,4,6-бензолтрикарбоновая кислота
4,4H-BPY	– 4,4H-бипиридин
Ср*	– пентаметилциклопентадиенил
CUS	– координационно-ненасыщенный центр
CSD	– структурная база данных
dcppy	– 2-фенилпиридин-5,4'-дикарбоновая кислота
dcppy	– 2,2'-бипиридин-5,5'-дикарбоновая кислота
DEF	– N,N-диэтилформамид
DMF	– диметилформамид
DNA	– дезоксирибонуклеиновая кислота
DOT	– 2,5-дигидрокситерефталат
IZA	– Международная цеолитная ассоциация
LIB	– литий-ионные аккумуляторные батареи
MBB	– молекулярный строительный блок, англ. <i>molecular building block</i>
MIM	– 2-метилимидазолий
MOF	– металлоорганические каркасы
1,4-NDC	– 1,4-нафталиндикарбоксилат
nds	– нафталиндисульфоновая кислота
PADC	– поли(алкендикарбоксилаты)
ox	– оксалиновая кислота
PCL	– поликапролактон
PET	– полиэтилентерефталат
PGA	– полигидроксоалканоаты
PHA	– поли(β-гидроксиалканоаты)

PHB	– поли(3-гидроксibuтират)
PHBV	– поли(3-гидроксивалерат)
PHBV	– 3-гидроксивалерат
PLA	– полимолочная кислота
PLGA	– поли(лактид-со-гликолид)
ppy	– 2-фенилпиридин (2-phenylpyridine)
PU	– полиуретан
pyz	– пиразин
PZDC	– пиразин-2,3-дикарбоксилат
sal	– фрагмент салицилидена
SBU	– вторичный строительный блок, от англ. <i>secondary building unit</i>
HImDC	– 4,5-imidazole dicarboxylic acid
2-pymo	– 2-hydrohyprimidineolate
L2	– (4-formylphenoxy)acetic acid
L3	– 2-[2-[(2-aminoethyl)amino]methyl]phenoxy]acetic acid
THT	– тетрагидротиофен

ВВЕДЕНИЕ



Любая хорошо развитая технология неотличима от магии.

Артур Кларк

В последнее десятилетие мы все чаще и чаще употребляем такие слова, как «нанотехнологии», «наноматериалы», «наносистемы» и т. д. Уже никто не удивляется этим словам, поскольку их всегда ассоциируют с развитием новых технологий, которые занимаются созданием материалов на атомарном уровне (обычно это находится в диапазоне от 1 до 100 нм). Нанопродукты и нанотехнологии прочно вошли в нашу жизнь. Их можно найти в строительных материалах (красках, покрытиях и т. д.), медицинских материалах (искусственные органы, датчики и детекторы, облегчающие проведение диагностики), микроэлектронике и т. д. Ожидается, что в XXI веке нанотехнологии произведут такую же революцию с манипулированием материей, какую в XIX веке произвело изобретение парового двигателя, а в XX веке – компьютеров с манипулированием информацией. Основные изменения можно ожидать в биотехнологии, микроэлектронике, энергетике, здравоохранении и вооружении. Именно поэтому во многих странах мира одним из главных приоритетов научно-технического развития называют нанотехнологии.

Что же такое «нанотехнологии»? В Энциклопедическом словаре [1.1] слово «технология» определяется от греческих слов *techne* (искусство, мастерство, умение) и *logos* (наука), т. е. совокупность методов обработки, изготовления и изменения состояния (свойств, формы) первоначального сырья в процессе производства конечной продукции. Соответственно можно сказать, что нанотехнология – это



совокупность методов производства продуктов с заданной атомарной структурой путем манипулирования атомами и молекулами, т. е. объектами, имеющими размеры от 1 до 100 нм (этот диапазон получил название наномасштаб – *nanoscale*).

Нанотехнология – междисциплинарная наука, охватывающая все области науки и техники: физику, химию, материаловедение, биологию, медицину, экологию, сельское хозяйство и др. Среди основных ее направлений можно выделить:

- фундаментальные исследования свойств наноматериалов на уровне размеров атомов и молекул;
- развитие нанотехнологий для целенаправленного создания наноматериалов и готовых изделий на основе синтетических и природных материалов;
- поиск областей применения наноматериалов и нанотехнологий в различных отраслях промышленности;
- развитие средств и методов исследования структуры и свойств наноматериалов.

В настоящем издании сделана попытка рассмотрения некоторых основных моментов развития этой новой области науки. Разумеется, невозможно объять быстро развивающуюся науку. Тем не менее мы постарались проанализировать развитие нанотехнологии с разных точек зрения.

Книга состоит из трех глав.

В *первой главе* рассмотрены основные понятия нанонауки и нанотехнологии, а также перспективы и основные направления ее развития в мире и России, приведена хронология возникновения этой области.

Во *второй главе* рассмотрены материаловедческие аспекты. Основное внимание сконцентрировано на описании наноматериалов, вызывающих наибольший интерес как с научной, так и с практической точки зрения. Рассмотрены полимерные материалы (полимеры, «умные» полимеры, дендримеры), металлоорганические координационные полимеры, силикатные и алюмосиликатные материалы (цеолиты, слоистые силикаты и алюмосиликаты), углеродные материалы (алмаз, графит, графен, фуллерен, нанотрубки и нановолокна, карбин). Дан подробный обзор основных методов получения представленных наноматериалов. В этот раздел также было включено описание основных



направлений использования данных наноматериалов, которые происходят из их уникальных структурных и физико-химических свойств.

В *третьей главе* рассмотрены основные области промышленности, в которых уже нашли свое применение наноматериалы и нанотехнологии. Кроме того, описаны потенциальные и реальные риски, возникающие при взаимодействии наноматериалов с окружающей средой, в том числе и с организмом человека.

Мы надеемся, что книга может быть полезна студентам, магистрантам и аспирантам, изучающим дисциплины, связанные с применением элементов нанотехнологии. Представленная в книге информация позволит студентам получить общие представления об основных видах и свойствах нанообъектов, наноматериалов, приборов и устройств на их основе, а также свободно ориентироваться в основных направлениях развития и взаимодействия нанотехнологий со смежными областями.

Глава 1. НАНОТЕХНОЛОГИИ

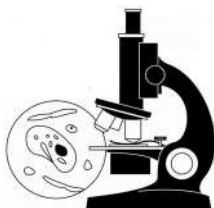
1.1. ПОНЯТИЕ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Что же такое «нано-» и с какого момента это слово вошло в нашу жизнь? В Энциклопедическом словаре [1.2] написано, что «нано» возникло от греческого слова *nanos*, означающее «гном» или «карлик». Для физиков один нанометр (нм) – это одна миллиардная часть метра ($1 \cdot 10^{-9}$ м). Много это или мало? Все относительно. Диаметр Земли составляет 12 742 км, диаметр человеческого пальца – 1.7...2.1 см, толщина человеческого волоса – $8 \cdot 10^4$ нм, диаметр эритроцитов – 7000 нм, толщина нитей ДНК – ~ 2 нм, а размер атомов и некоторых молекул – 0.1...1.0 нм.



Наноразмерные объекты занимают промежуточное положение между объемными материалами и атомами (или молекулами). **Размерный фактор**, проявляющийся при уменьшении размера частиц до 10...100 нм и менее, влияет на изменение механических и физико-химических свойств (электрических, магнитных, термических, каталитических и др.). Например, размер наночастиц золота определяет реакционную способность и их цвет (желтый, красный или зеленый).

Впервые об особенностях поведения малоразмерных объектов было сказано нобелевским лауреатом Ричардом Фейнманом (Richard P. Feynman) в его лекции «Там внизу – много места» («There is plenty of room at the bottom: an invitation to enter a new field of physics») на заседании Американского физического общества в Калифорнийском технологическом институте 29 декабря 1959 г. [1.3]. Однако возможность изучать **наномир** на атомарном уровне появилась только в 80-х гг. XX столетия после изобретения сканирующего просвечивающего микроскопа и атомно-силового микроскопа.



Термин «**нанонаука**» появился 10–15 лет назад и в настоящее время используется для обозначения исследования процессов и явлений на атомном и молекулярном уровне. Нанонаука является базой для развития нанотехнологий, продукты которой могут быть использованы в самых различных областях народного хозяйства (рис. 1.1).

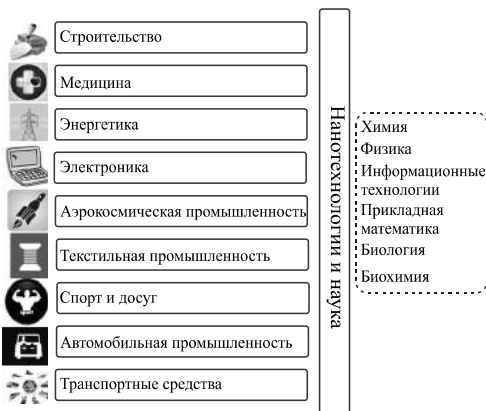


Рис. 1.1. Нанонаука и нанотехнологии: основа и области использования их достижений

Норио Танигучи (Norio Taniguchi) был первым, кто употребил термин «**нанотехнология**». Это произошло в 1974 г. Под этим понятием он подразумевал производство изделий размером в несколько нанометров. Позднее этот термин использовал Эрик К. Дрекслер в своих книгах: «Машины создания: грядет эра нанотехнологии» («Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology») и «Nanosystems: Molecular Machinery, Manufacturing, and Computation» [1.4]. Сейчас этот термин достаточно активно употребляется как в научной, так и научно-популярной литературе и мало кто задумывается о том, какие идут баталии по поводу формулировки его значения. Одни исследователи рассматривают нанотехнологии как область исследований и направление технологического развития, другие – как отражение современных тенденций взаимосвязи науки и технологии.



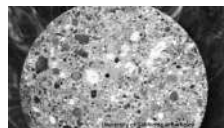
На сегодняшний день в ГК «Роснанотех» принято следующее определение нанотехнологии: «**Нанотехнология** – это совокупность приемов и методов, применяемых при изучении, проектировании и производстве наноструктур, устройств и систем, включающих целенаправленный контроль и модификацию формы, размера, взаимодействия и интеграции составляющих их наномасштабных элементов (около 1...100 нм), наличие которых приводит к улучшению либо появлению дополнительных эксплуатационных и/или потребительских характеристик и свойств получаемых продуктов» [1.5].

1.2. НАНОТЕХНОЛОГИИ В ДРЕВНОСТИ

Вероятно, можно с уверенностью сказать, что нанотехнологии получили свое рождение еще в далеком прошлом. Правда, древние мастера и ученые разных времен и народов не понимали, что они работают с «нанообъектами». Недаром народная мудрость гласит: «Все новое – это хорошо забытое старое». Примеров этому достаточно много.

Древнеримский бетон

Найденные на дне Средиземного моря древнеримские изделия из бетона существенно превосходят современный бетон по своей прочности. При использовании извести и вулканической породы римлянам удавалось получать бетон с идеальной тоберморитной структурой, придающей ему большую прочность и долговечность. Современные бетонные конструкции рассчитаны на 50...100 лет, а вот римские портовые сооружения пережили больше 2000 лет химической агрессии и механического воздействия морских волн!



Римский «Кубок Ликурга»

Этот необыкновенный кубок предположительно был изготовлен древнеримскими мастерами в IV веке н. э. На стенах кубка изображены сцены из жизни великого спартанского законодателя Ликурга. Изготовлен он из дихроичного стекла, которое способно менять свой цвет в зависимости от освещения. При комнатном освещении стекло имеет красный цвет, но





при изменении внешнего освещения цвет кубка меняется на зеленый. В 1990 г. с помощью электронного микроскопа удалось выяснить, что все дело в особом составе стекла. На миллион частиц стекла мастера добавляли 330 частиц серебра и 40 частиц золота. Размеры этих частиц составляют примерно 50 нм в диаметре, что в тысячу раз меньше, чем кристаллик соли. Интересно, что цвет кубка зависел не только от освещения, но и от того, какая жидкость находится в нем. Вероятно, римляне были самыми первыми людьми на Земле, которые использовали наночастицы при изготовлении подобных произведений искусства вполне осмысленно. Современные ученые попытались изготовить подобный золотосеребряный коллоид и нанести его на пластинку размером с почтовую марку. Оказалось, что такую пластинку можно использовать как датчик, поскольку ее цвет зависел от того, что попадало на ее поверхность. Так, при нанесении на ее поверхность воды пластинка окрашивалась в светло-зеленый цвет, а нефти – в красный цвет. Кроме того, оказалось, что полученная по данной технологии пластинка была в 100 раз более чувствительной к изменению уровня соли в растворе, чем распространенный сегодня коммерческий датчик, созданный для аналогичных тестов. Вероятно, в скором времени ученые создадут на базе заново открытых технологий различные портативные устройства для проведения медицинских анализов, контроля уровня загрязнения и т. д.

Витражи средневековых европейских соборов



Изготовление витражного стекла соборов в средневековой Европе является еще одним примером применения нанотехнологий в древности. Средневековые стекольщики получали краски разных цветов с помощью наночастиц золота, серебра и других металлов. Особое нагревание и охлаждение в процессе изготовления стекла позволяло изменять размер кристаллов и, следовательно, их цвет на наноуровне. Так, наночастицы серебра в «стеклянной матрице» окрашивают стекло в глубокий желтый цвет, а наночастицы золота определенного размера – в рубиновый красный цвет. Этот пример изменения цвета является свидетельством резкого изменения свойств материала в наномасштабе. Стоит отметить, что аналогичная технология была использована и для изготовления стекла для «рубиновых» звезд Московского Кремля, крас-

ный цвет которого обусловлен присутствием в нем наночастиц золота. Исследования свойств витражного стекла показали, что роль добавок наночастиц заключается не только в манипулировании цветом стекла, но и фотокаталитической очистке воздуха от органических примесей. В настоящее время аналогичная технология лежит в основе создания эффективных очистителей воздуха.

Нанесение тонких пленок металла

Еще 2000 лет назад древние мастера освоили технологии покрытия поверхности предметов, таких как драгоценности, статуи и амулеты, тонким слоем золота или серебра. Они делали покрытия невероятно тонкими, прочными и равномерными, что значительно сокращало расход драгоценных металлов. Стоит отметить, что их технологии превосходят современные стандарты производства DVD-дисков, солнечных батарей, электронных устройств и других продуктов. Найденные археологами монеты, статуэтки и кольца, выглядевшие как золотые, нередко на поверку оказывались сделанными из дешевых сплавов, дерева или керамики и покрытыми тонким слоем золота или серебра. Толщина покрытий составляла около 1 мкм – это 0.001 мм. Такие изделия сейчас можно изготовить применением современных методов с использованием гальванических ванн и цианистых электролитов, хотя древние мастера этого не имели. Они использовали свои пока еще не известные нам методы. Например, они применяли ртуть в качестве клея, скрепляющего тонкие пленки металлов с поверхностями объектов. *Художественное золочение сложных контуров* – еще одно направление специалистов по золочению, которое развилось в более позднее время. Например, отдельные элементы композиции алтаря Св. Амброджо (Милан, Италия) покрыты позолотой, в то время как другие – серебром. Примененная здесь технология золочения сусальным (тонкопленочным) золотом по деревянной подложке обеспечивает чрезвычайно прочное и красивое покрытие, которое не утратило своего внешнего вида за 1200 лет. Примечательно, что толщина покрытия существенно меньше, чем толщина листов сусального золота, производимого сегодня с помощью роботизированных технологий.



Дамасская сталь

Можно с уверенностью говорить о том, что в X веке в Индии при изготовлении дамасской стали применялись нанотехнологии. Исследо-



вания с помощью электронного микроскопа высокого разрешения (проф. Питера Пауфлера (Peter Paufler), Технический университет Дрездена, Германия) показали [1.6], что материал имеет волокнистую структуру, схожую с современными углеродными нанотрубками, используемыми для уве-

личения прочности металлов. В состав стали входит железо и примесь карбида железа, заключенного в углеродных нанотрубках. Органические вещества (продукт горения дерева и листьев в печи при плавке стали) в стали при высокой температуре в присутствии примесей ванадия, хрома, марганца, кобальта, никеля и некоторых редкоземельных металлов, содержащихся в руде, вызывали рост углеродных нанотрубок. Созданные трубки наполнялись ментитом (карбидом железа, Fe_3C). Циклическая механическая обработка (ковка) и соответствующий температурный режим постепенно распределяли углеродные нанотрубки в плоскостях, параллельных плоскостиковки, делая микроструктуру стали мелкозернистой и пластинчатой.

Голубая краска майя

Голубая краска индейцев майя – еще один пример получения средневековыми мастерами материалов, состоящих из упорядоченных частиц. Краска, произведенная более чем 1300 лет назад, до сих пор сохранила свою яркость. Как показали исследования испанских



ученых, частицы индиго встраивались в наноструктурированные частицы филосиликатов глины палыгорскита (paligorskita) при смешивании, что обеспечивало яркий и стойкий голубой цвет краске при нанесении ее на керамические изделия и покрытия. Есть мнение, что прочность краске придают небольшие примеси наноструктурированного оксида железа, которые были найдены в его составе в количестве 0.5 масс. %.



Краска для волос в Древнем Египте

В Древнем Египте для окрашивания волос в черный цвет древнеегипетские парикмахеры использовали также нанотехнологии. Естественный черный цвет волос обеспечивает кератин, а именно белок меланин, входящий в его состав. Размер этого белка не превышает 300 нм. Древнеегипетские парикмахеры получали темный цвет благодаря использованию красящей пасты, состоящей из извести, оксида свинца и небольшого количества воды. При нанесении на волосы паста реагировала с серой, входящей в состав кератина. Это приводило к образованию наночастиц галенита (сульфида свинца (II)) размером до пяти нанометров и, таким образом, к изменению цвета волос. Этот процесс обеспечивал равномерное и устойчивое окрашивание и затрагивал только волосы, соединения свинца не проникали в кожу головы.



1.3. ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ РАЗВИТИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Этапы развития научных представлений

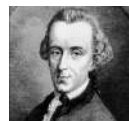
400 г. до н.э.

Древнегреческий философ Демокрит для описания самой малой частицы вещества использовал слово «атом»¹.



1756 г.

И. Кант в своей работе «Physical monadology» впервые ввел понятие «атом».

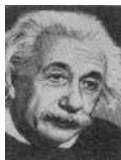


1847 г.

М. Фарадей впервые исследовал оптические свойства наноразмерных коллоидных частиц золота и тонких пленок на их основе.



¹ Атом в переводе с греческого означает «неделимый».



1905 г.

Альберт Эйнштейн показал, что размер молекулы сахара составляет примерно 1 нм.

Этапы развития техники исследования нанообъектов



1928 г.

Ирландский изобретатель Эдвард Синг (E.H. Synge) предложил схему устройства оптического микроскопа ближнего поля.



1931 г.

Немецкие физики Макс Кнолл (Max Knoll) и Эрнст Руска (Ernst Ruska) создали просвечивающий электронный микроскоп, который впервые позволил исследовать нанообъекты.



1938 г.

Джеймс Хиллер (James Hillier) и Альберт Пребас (Albert Prebus) создали первый просвечивающий (трансмиссионный) электронный микроскоп в университете Торонто (Канада).



1955 г.

Эрвин Мюллер (Erwin Muller) изобрел полевой ионный микроскоп, который позволил ему впервые увидеть отдельные атомы.



1966 г.

Американский физик Рассел Янг (Russell Young), работавший в Национальном бюро стандартов, придумал пьезодвигатель, применяемый сегодня в сканирующих туннельных микроскопах и для позиционирования наноинструментов с точностью до 0.01 ангстрем (1 нм = 10 Å).



1981 г.

Нобелевские лауреаты Герд Бинниг (Gerd Binnig) и Генрих Рорер (Heinrich Rohrer), работавшие в филиале IBM в Цюрихе, создали сканирующий туннельный микроскоп (СТМ), способный видеть отдельные атомы.



1986 г.

Герд Бинниг (Gerd Binnig) разработал сканирующий атомно-силовой зондовый микроскоп, позволивший в отличие от туннельного микроскопа, визуализировать атомы любых материалов (не только проводящих), а также манипулировать ими.



Этапы развития основных положений нанотехнологий

1959 г.

Американский физик, нобелевский лауреат Ричард Фейнман (Richard Phillips Feynman) в лекции «Там внизу – много места» ("There's Plenty of Room at the Bottom"), прочитанной им в Калифорнийском технологическом институте, впервые высказал идею о возможности создания наноразмерных деталей и устройств методом «атомарной» сборки.



1968 г.

Альфред Чо (Alfred Yi Cho) и Джон Артур (John R. Arthur), сотрудники научного подразделения американской компании Bell, разработали теоретические основы молекулярно-пучковой эпитаксии, применяемой при получении квантовых точек.



1974 г.

Норио Танигучи (Norio Taniguchi) на Международной конференции по промышленному производству в Токио впервые использовал термин «нанотехнологии» для описания процессов сверхтонкой обработки материалов с нанометровой точностью, а также создания механизмов нанометровых размеров.





1981 г.

Американский ученый Герберт Глейтер (Herbert Gleiter) впервые использовал определение «нанокристаллический». Позже для характеристики материалов стали употреблять такие слова, как «наноструктурированный», «нанофазный», «наноконпозиционный» и т. п.

1985 г.



Нобелевские лауреаты по химии 1996 г. Роберт Керл (Robert Curl), Хэрольд Крото (Harold Kroto) и Ричард Смолли (Richard Smalley) открыли новую форму углерода – фуллерен. Молекулы фуллерена состоят из 60 и 70 атомов углерода, расположенных в форме сферы. Они также впервые сумели измерить объект размером 1 нм.

1986 г.



Нанотехнология стала известна широкой публике. Американский физик Эрик Дрекслер (Eric Drexler) в своей книге о возможностях нанотехнологий «Машины созидания: пришествие эры нанотехнологий», основываясь на биологических моделях, ввел понятие о «молекулярных машинах», а также развил предложенные Фейнманом идеи нанотехнологической стратегии «снизу-вверх».

Прорывные нанотехнологии



1989 г.

Дональд Эйглер (Donald Eigler), сотрудник компании IBM, выложил название своей фирмы атомами ксенона.



1991 г.

Японский ученый из компании NEC Сумио Иджима (Sumio Iijima) использовал фуллерены для создания углеродных трубок (или нанотрубок) диаметром 0.8 нм.



1998 г.

Голландский физик Сиз Деккер (Cees Dekker) из Дельфтского технологического университета создал транзистор на основе нанотрубок, которые использовал в качестве молекул.



2003 г.

Сиз Деккер (Cees Dekker) соединил углеродную трубку с ДНК, получив единый наномеханизм.

2003 г.

Карло Монтеманьо (Carlo Montemagno) объединил молекулярный двигатель (ротор) с наноразмерными устройствами из кремния.



2004 г.

Дэвид Бейкер (David Baker) и Брайан Кульман (Brian Kuhlman) создали новые ферменты с измененной функцией, не существующие в природе.



2004 г.

Андрей Гейм (Andre Geim) и Константин Новосёлов (Konstantin Novoselov) открыли графен (аллотропную модификацию углерода), который представляет собой одинарный слой атомов углерода.



2005 г.

Кристиан Шафмейстер (Christian Schafmeister) разработал новую технологию синтеза макромолекул с заданными функциями, формой и массой (от 1000 до 10 000 дальтон). В перспективе это позволит синтезировать молекулярные строительные блоки для изготовления наномашин.



2006 г.

Эрик Винфрии (Erik Winfree) и Пол Ротмунд (Paul WK Rothemund) разработали метод производства искусственных структур из нуклеи-



новых кислот (так называемая технология ДНК оригами) в качестве материала для технологического использования.

2006 г.



Джеймс Тур (James Tour) и его коллеги из университета Райса создали наноразмерную машину, сделанную из олиго(фениленэтинилена) с алкиниловыми осями и четырьмя сферическими фуллеренами C₆₀ в виде колес (бакиболы). Под действием повышения температуры наномашинка двигалась по поверхности золота. В результате бакиболы поворачивались, как колеса в обычном автомобиле.



2007 г.

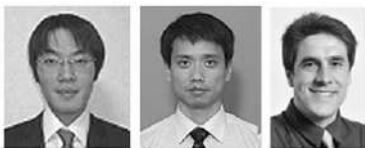
Дж. Фрейзер Стоддарт (J. Fraser Stoddart) синтезировал кольцевые молекулы, которые могут изменять свои свойства под действием электричества.

2008 г.



Нобелевские лауреаты по химии Осаму Симомура (Osamu Shimomura), Мартин Чалфи (Martin Chalfie) и Роджер Цяня (Roger Y. Tsien) выделили зеленый флуоресцентный белок (green fluorescent protein – GFP) из медузы, благодаря которому он светится в темноте, и научились использовать его для наблюдения многих тонких структур и сложных процессов в живых клетках и организмах. Сейчас ген этого белка и полученных на его основе других похожих белков, светящихся другими цветами, используют в качестве маркера для веществ и клеток.

2009 г.



Японские ученые Есиаки Сугимото (Yoshiaki Sugimoto), Масаюки Абэ (Masayuki Abe) и Оскар Кустанце (Oscar Custance) продемонстрировали



возможность манипулирования отдельными атомами кремния, олова и свинца на поверхности полупроводников с использованием атомно-силовой микроскопии для построения сложных молекулярных структур.

2010 г.

Компания IBM разработала технологию ультра-точной и быстрой литографии, которая позволяет создавать наноразмерные рельефные 3D-поверхности. С помощью кремниевого наконечника атомно-силовой микроскопии была начерчена полная 3D-карта мира (размеры 22×11 мкм) на поверхности полимера. Карта содержит 500 000 пикселей, каждый из которых площадью 20 нм^2 .



2012 г.

Немецкие физики Герхард Мейер (Gerhard Meyer), Лео Гросс (Leo Gross) и Яша Репп (Jascha Repp) из компании IBM Research Zurich получили изображения распределения электронных зарядов в молекуле с помощью сканирующей зондовой микроскопии. Это позволило достаточно подробно определить структуру отдельных молекул, а также замыкать и размыкать отдельные химические связи.



2014 г.

Ученые из Мельбурнского Королевского технологического института (Австралия) разработали технологию, которую назвали «*acoustowetting*» (*acousto* – акустический, *wetting* – смачивание) для точного, быстрого и нетрадиционного производства микро- и наноразмерных устройств. Новый процесс основан на использовании чипа из ниобата лития – пьезоэлектрического материала, способного преобразовывать электрическую энергию в механическое давление.





Развитие 3D-печати

1986 г.



Американский ученый Чарльз Халл (Charles W. Hull) разработал и запатентовал устройство (SLA-установка), работающее на принципе стереолитографии, для создания 3D-прототипов.

1990 г.



Скотт Крамп (Scott Crump), основатель компании Stratasys, использовал новый способ получения объемных «печатных оттисков» (3D-печати) – метод наплавления. После этого стали активно использоваться понятия «лазерный 3D-принтер» и «струйный 3D-принтер».

1993 г.

С создания компании Solidscapе, производящей струйные принтеры, начинается современный исторический этап развития 3D-печати.

1995 г.

Термины «3D-печать» и «3D-принтер» были придуманы студентами Массачусетского технологического института. Они же, модифицировав струйные принтеры, создали объемные изображения не на бумаге, а в специальной емкости.

2008 г.

Был запущен проект «RepRap», нацеленный на производство принтеров, способных реплицировать себя, т. е. воспроизводить детали собственной конструкции. Тестовый экземпляр такого устройства был изготовлен в 2008 г. английскими конструкторами университета Бата. Он был в состоянии «распечатать» около 50 % своих собственных конструктивных частей и деталей.

2010 г.



Группа ученых под руководством Амита Зорана (Amit Zoran) и Марчелло Коэльо (Marcelo Coelho) из Fluid Interfaces Group из Массачусетского технологического института собрала первый



3D-принтер для производства продуктов питания. Устройство было названо «Cornucopia», что в переводе с английского языка означает «рог изобилия». В качестве «чернил» в пищевой принтер загружаются продукты питания, которые аппарат охлаждает, смешивает и использует для создания готового продукта.

2011 г.

Группа ученых Института регенеративной медицины при Университете Уик Форест продемонстрировала на конференции по новым технологиям и дизайну «TED-2011» устройство, способное печатать человеческие ткани. Вместо чернил устройство использовало стволовые клетки животных.

2013 г.

Китайские ученые начали печатать органы человека (уши, печень и почки) из живой ткани. Исследователи Ханчжоу Dianzi университета разработали 3D-биопринтер, названный «Regenovo».



2014 г.

Китайская компания Shanghai WinSun Decoration Design Engineering Co. с помощью 3D-принтера начинает изготовление зданий из бетона. В качестве материала для печати используется смесь вторичных строительных отходов, стекла, стали и цемента. Эти «чернила» наносятся слой за слоем, пока стена дома не достигнет заданной толщины.



Национальные программы развития нанотехнологий

1988 г.

Впервые в США в университете Стенфорда начинают читать курс по нанотехнологии.

1991 г.

В Японии началась реализация государственной программы по развитию техники манипулирования атомами и молекулами (проект «Атомная Технология»).



1992 г.

В конгрессе США впервые заслушан доклад о развитии нанотехнологий.

1992 г.

Опубликован первый учебник по нанотехнологии.

1993 г.

В США присуждена первая Фейнмановская премия по нанотехнологии.

2000 г.

Администрация США объявила «Национальную нанотехнологическую инициативу» (National Nanotechnology Initiative). Из федерального бюджета США было выделено \$500 млн.

2004 г.

Администрация США поддержала «Национальную наномедицинскую инициативу» как часть National Nanotechnology Initiative.

2007 г.

Создание ряда государственных корпораций в наукоемких отраслях экономики России «Ростех», «Росатом», «Роснано», позднее – «Роскосмос». Создание инновационного центра «Сколково».

2008 г.

Создано «Нанотехнологическое общество России», одной из задач которого является «просвещение российского общества в области нанотехнологий и формирование благоприятного общественного мнения в пользу нанотехнологического развития страны».

2010 г.

Правительство России приняло «Программу развития nanoиндустрии в Российской Федерации до 2015 года», согласно которой объем производства продукции nanoиндустрии в России должен составить к 2015 г. более 900 млрд руб. Общий объем финансирования этой программы до 2015 г. планируется в размере около 318 млрд руб.

2011 г.

Правительство России утвердило «Стратегию инновационного развития Российской Федерации на период до 2020 года» (утверждено

распоряжением Правительства Российской Федерации от 08.12.2011 № 2227-р).

2016 г.

Правительство России разработало «Стратегию научно-технологического развития Российской Федерации до 2035 года».

1.4. ПРИОРИТЕТНЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ РАЗВИТИЯ В РОССИИ

Развитие нанотехнологий и их внедрение в жизнь всегда происходит в результате тесного сотрудничества бизнеса, промышленности и науки. В настоящее время достижения нанотехнологий уже используются в производстве примерно в 80 группах потребительских товаров. Основными потребителями нанотоваров являются компании по охране окружающей среды (56 % общего объема рынка), электроники (20.8 %) и энергетики (14.1 %). В 2013 г. доля промежуточной нанопродукции (nano-intermediates) в общем объеме конечной наносодержащей продукции была невысокой и составляла примерно 22 %. По данным [1.7] ожидалось, что к 2018 г. она увеличится примерно до 40 %. В табл. 1.1 показано распределение рынка товаров нанотехнологии и наноиндустрии по отраслям промышленности в 2015 г. (по данным Американской ассоциации National Science Foundation). Согласно последнему доступному прогнозу LUX объем рынка наносодержащей продукции к 2018 г. должен был составить 3.1 трлн. \$ [1.8].

Сегодня Россия не является лидером в области нанотехнологии. В общемировом технологическом секторе доля России не превышает 0.3 %, а на рынке нанотехнологий – 0.04 %. Вероятно, это в первую очередь связано с тем, что в отличие от зарубежных стран Россия начала заниматься нанотехнологиями на 10 лет позже. Лидирующее положение в мире занимают США (40...45 %) и Япония (25...30 %). В последнее время к ним присоединились Корея и Китай. Это и неудивительно, так как объем вкладываемых средств в развитие наноиндустрии в этих странах существенно превосходит российский (табл. 1.2). Только с 2007 г. после создания ОАО РОСНАНО объем финансирования наноиндустрии в России стал увеличиваться.



Таблица 1.1

Рынок нанотехнологий и наноиндустрии в 2015 г. [1.7]

Отрасли экономики	Основные направления нанотехнологий	Объем рынка нанотехнологий
В промышленности	Нanomатериалы, наноинтермедянты: материалы с высокими заданными характеристиками, которые не могут быть созданы традиционным способом	340 млрд \$
Радиоэлектронная и полупроводниковая промышленность	Товары и продукты, содержащие наноматериалы: ЧИПы, полупроводники, сенсоры	500 млрд \$
Фармацевтическая промышленность и здравоохранение	В фармацевтической отрасли около половины всей продукции производится с использованием нанотехнологий	180 млрд \$ (фармацевтическая промышленность)
Нефтехимическая и химическая промышленность	Наноструктурные катализаторы, используемые в производстве бензина и в других химических процессах	100 млрд \$
Авиакосмическая промышленность	Композитные материалы для корпусов летательных аппаратов	70 млрд \$



Автомобильная промышленность	Композитные материалы	7 млрд \$
Легкая промышленность	Современные материалы на основе наноматериалов	115 млрд \$
Альтернативная энергетика, энергоэффективность, защита окружающей среды	Возобновляемые источники энергии, высокоэффективная конверсия солнечной энергии, очистка сточных вод, очистка от вредных выбросов	45 млрд \$
Станкоинструментальная промышленность	Наноинструменты	22 млрд \$



Таблица 1.2

Объем государственных инвестиций в наноиндустрию

Страна	Объем финансирования	
	2004 г. [1.9]	2012 г. [1.10]
США	1.6 млрд \$ 1.7 млрд \$ (частных инвестиций)	2.1 млрд \$ (28 % от общемировых)
ЕС	1.3 млрд \$ 0.7 млрд \$ (частных инвестиций)	2.0 млрд \$ (21 % от общемировых)
Япония	—	1.3 млрд \$ (17 % от общемировых)
Россия	Несколько десятков млн \$	1.0 млрд долл. \$ (13 % от общемировых).

Первый план стратегии развития нанотехнологий был сформулирован в 2000 г. в докладе президента США Билла Клинтона, сделанном в Конгрессе США. В качестве главных целей были обозначены: создание компактных устройств хранения информации, изготовление высокопрочных материалов, создание наносредств для адресной доставки лекарств. В конце декабря 2007 г. была сделана корректировка этого плана Национальной нанотехнологической инициативой США (NNI). В 2011 г. в России правительством РФ также была разработана стратегия инновационного развития страны до 2020 г. В ней было выделено семь основных разделов.

1. Наноматериалы. Это направление связано с изучением и разработкой объемных материалов, пленок и волокон, макроскопические свойства которых определяются химическим составом. Основное внимание должно быть обращено на создание следующих наноматериалов:

- новые очень легкие и прочные материалы с заданными свойствами;
- наноуглеродные материалы (фуллерены, нанотрубки, наноалмазы, нановолокна);
- наноструктурированные катализаторы для использования в низкотемпературных и экологически чистых производствах;
- новые наноматериалы и структуры для водородной и солнечной энергетики, для лазеров и светоизлучающих диодов, фотоприемников, преобразователей солнечной энергии и термофотопреобразователей.



2. Нанoeлектроника. Направление, связанное с разработкой архитектур и технологий производства функциональных устройств электроники (базовые элементы вычислительных систем, объекты для квантовых вычислений и телекоммуникаций, а также устройства сверхплотной записи информации, нанoeлектронные источники и детекторы) размерами, не превышающими 100 нм, и приборов на их основе.

3. Нанofотоника. Направление, предназначенное для разработки архитектур и технологий производства наноструктурированных устройств генерации, усиления, модуляции, передачи и детектирования электромагнитного излучения и приборов на основе таких устройств, как полупроводниковые источники и детекторы электромагнитного излучения, наноструктурированные оптические волокна и устройства на их основе, светодиоды, твердотельные и органические лазеры, элементы фотоники и коротковолновой нелинейной оптики.

4. Нанобиотехнологии. Направлены на использование биологических макромолекул и органелл для конструирования наноматериалов и наноустройств с заданными биологическими или биохимическими свойствами. Нанобиотехнологии представляют собой узкую синтетическую область, объединяющую биоэлектромеханические машины, нанобиоматериалы и наноматериалы, полученные с использованием нанотехнологий, в том числе нанобиoeлектроники и нанобиofотоники.

5. Нанобиомедицина. Направление, связанное с применением нанотехнологий в медицинских целях:

- разработка нанотехнологий для диагностики и контроля (методы интроскопических исследований/визуализации и молекулярно-биологические методы исследований с применением наноматериалов и наноструктур);

- разработка нанотехнологии терапевтического и хирургического назначения (методы клеточной и генной терапии с использованием наноматериалов, применение лазеров в микро- и нанохирургии, медицинские нанороботы и др.);

- разработка новых фармацевтических препаратов на основе сочетания биологических и синтетических веществ;

- разработка наноматериалов и нанотехнологий для адресной доставки лекарств (нанотехнологии в фармакологии, фармацевтике и токсикологии);



– разработка нанотехнологий по восстановлению и реконструкции биологических систем человеческого организма с использованием наноструктур и наноустройств (тканевая инженерия и регенеративная медицина);

– разработка нанотехнологий по диагностике и мониторингу окружающей среды;

– разработка нанотехнологий по эффективным методам очистки и обессоливания воды.

6. Наноинструменты (нанодиагностика). Направление, способствующее созданию устройств и приборов, предназначенных для манипулирования наноразмерными объектами, измерения, контроля свойств и стандартизации производимых и используемых наноматериалов и наноустройств.

7. Технологии и специальное оборудование для создания и производства наноматериалов и наноустройств. Направление, связанное с разработкой технологий и специального оборудования для производства наноматериалов и наноустройств.

Как изменит нашу жизнь использование достижений нанотехнологии?

В настоящее время существует достаточно много прогнозов, каким будет наше будущее. Так, американский изобретатель, футуролог, писатель и технический директор Google в области машинного обучения и обработки естественного языка Раймонд Курцвейл (Raymond Kurzweil) сделал прогноз научно-технического развития на XXI столетие [1.11, 1.12]. Он предположил следующее.

В 2020 г. произойдут такие события:

- компьютеры будут меньших размеров и станут все более интегрированными в повседневную жизнь;
- все больше и больше компьютерных устройств будет использоваться в качестве миниатюрных веб-серверов и в них будет собрано большое число ресурсов для вычислений;
- высококачественный широкополосный доступ в Интернет станет доступен практически в любой точке земного шара;
- будут разработаны очки (VR) для создания виртуальной реальности, они также будут оснащены динамиками или наушниками, станут новой средой передачи информации по беспроводному каналу;



- в VR-очках также будут встроены компьютеры с программами «виртуального помощника», которые станут помогать пользователю в решении определенных задач, например, делать синхронный перевод с иностранного языка или отображать его в виде субтитров для пользователя, плохо слышащего или носящего очки;

- сотовые телефоны будут встроены в одежду и смогут передавать звуки прямо в уши своих пользователей;

- в течение десяти лет, с начала 2020 г., будут постепенно появляться «человеческие тела 2.0», в основе которых – нанотехнологические системы.

В последующие **2020 – 2030 гг.:**

- военные беспилотники и автомобили будут полностью контролироваться компьютером;

- станет возможным точное компьютерное моделирование всех частей человеческого мозга;

- к концу 2030 г. будет создан искусственный интеллект, сопоставимый с человеческим;

- искусственный интеллект будет обладать способностью мыслить как человек;

- виртуальная реальность станет такого высокого качества, что ее будет сложно отличить от настоящей реальности;

- наноботы смогут проникать в клетки, чтобы «кормить» их и устранять отходы – пропадет привычка потребления еды.

В **2030 – 2045 гг.:**

- станет возможна «загрузка разума» и таким образом можно будет перемещаться из реального в виртуальный мир;

- наномашины будут вживлены в мозг и взаимодействовать напрямую с клетками мозга, что позволит значительно улучшить когнитивные и сенсорные возможности, а также память;

- станет возможным изменение воспоминаний и личности человека;

- люди смогут «телепатически» связываться друг с другом через беспроводные сети;

- появятся «человеческие тела 3.0», которые не будут иметь определенной телесной формы, внешний вид будет меняться по желанию;

- небиологический интеллект в миллиарды раз превысит возможности биологического.



В 2045 – 2099 гг.:

- искусственный интеллект превзойдет человека как самая умная и способная форма жизни на Земле, однако человечество не будет истреблено машинами, поскольку не будет особых различий между человеком и машиной;
- Земля превратится в один большой, гигантский компьютер;
- люди, пожелавшие в большей степени сохранить свое естественное состояние, будут жить в специальных заповедниках;
- человечество больше не будет ограничено скоростью света;
- искусственный интеллект продвинется за пределы Земли;
- к 2099 г. машины смогут строить компьютеры размером с планету.

Стоит отметить, что некоторые прогнозы Раймонда Курцвейла, сделанные еще в начале 90-х гг. XX столетия, уже сбылись или начинают сбываться. Например, он предсказал победу компьютера в шахматной партии с лучшим шахматистом мира, появление электронных голосовых помощников, например, голосовой помощник Яндекс «Алиса», систем виртуальной реальности.

Еще один прогноз до 2050 г. сделан американским сайтом Nanotechnology News Network [1.13]. Согласно этим прогнозам человеку на помощь придут роботы и многие процессы станут полностью автоматизированными. Роботы будут собирать любой, заданный человеком объект из атомов, молекул или заранее полученных блоков. По прогнозам это может произойти уже в 2020–2030 гг. Однако уже сейчас некоторые изделия производятся автоматизированными системами.

Предполагается также, что пища (еда) будет производиться комплексами молекулярных роботов вместо «природных машин» (животных, растений). Они будут синтезировать продукты питания более коротким и эффективным путем, при этом не будут зависеть, в отличие от животных и растений, от погодных условий. Такое «нанотехнологичное» сельское хозяйство позволит решить продовольственную проблему.

Будут разработаны системы, позволяющие преобразовывать различные виды энергии, в том числе и солнечную, с высоким уровнем КПД.

И, наконец, с применением достижений нанотехнологий будут найдены пути решения ряда экологических задач, снижающих или



исключающих вредное влияние деятельности человека на окружающую среду. Предполагается, что в середине XXI века роботы-санитары будут превращать отходы производства в исходное сырье. Кроме того, в промышленности будут использоваться безотходные технологии. Процесс переработки отходов «recycling» станет более продуктивным.

Предполагается, что в первой половине XXI века (2030–2040 гг.) в медицине будут использовать молекулярных роботов-врачей, позволяющих предотвращать или устранять возникающие различные повреждения (включая генетические). Есть предположение, что будет решена и задача оживления и лечения людей, ранее замороженных методами крионики.

Еще один, немаловажный, прогноз – все атрибуты *окружающей среды* во второй половине XXI века станут «разумными» и комфортными для человека за счет создания «умных» материалов² (smart materials).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ГЛАВЕ 1

1.1. Энциклопедический словарь [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://dic.academic.ru/dic.nsf/es/57170/> (дата обращения: 09.10.2018).

1.2. Большой энциклопедический словарь – нано [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.вокабула.рф/энциклопедии/большой-энциклопедический-словарь/нано> (дата обращения: 09.10.2018).

1.3. *Feynman R. P.* There's plenty of room at the bottom [Electronic resource] : presentation to American Physical Society / R. P. Feynman. – California Institute of Technology, 1959. – Available at: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (accessed: 09.10.2018).

1.4. *Drexler E. K.* Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation / E. K. Drexler. – New York : John Wiley and Sons, 1992. – 557 p.

1.5. *Алфимов М. В.* Нанотехнологии: определения и классификация / М. В. Алфимов, Л. М. Гохберг, К. С. Фурсов // Российские нанотехнологии. – 2010. – № 7–8. – С. 8–16.

1.6. Дамасская сталь – древние нанотехнологии? [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://tonos.ru/articles/damascus> (дата обращения: 09.10.2018).

² «Умные» материалы – это относительно новая и быстро развивающаяся область материалов, которая комбинирует основы современного материаловедения с информатикой.



1.7. Анализ рынка нанотехнологий [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.cleandex.ru/articles/2007/08/11/nanotechnology-market> (дата обращения: 09.10.2018).

1.8. *Кошовец О. Б.* Нанотехнологии и формирование шестого технологического уклада: ожидания и реальность / О. Б. Кошовец, Н. А. Ганичев // Проблемы прогнозирования. – 2017. – № 4 (163). – С. 44–52.

1.9. *Матюшенко И. Ю.* Направления развития нанотехнологий в странах Евросоюза и Японии / И. Ю. Матюшенко, Ю. Н. Моисеенко // Бизнес Информ. – 2011. – № 7 (2). – С. 43–50.

1.10. Результаты анализа nanoиндустрии в рамках ТС и ЕЭП : аналитический материал Отдела промышленной политики, межгосударственных программ и проектов Евразийской экономической комиссии [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rusnor.org/upload/My/2015/article/evcom/analiz.pdf> (дата обращения: 09.10.2018).

1.11. *Kurzweil R.* The age of intelligent machines / R. Kurzweil. – Cambridge, MA : MIT Press, 1990. – 446 p.

1.12. *Kurzweil R.* The age of spiritual machines: when computers exceed human intelligence / R. Kurzweil. – New York : Penguin Books, 1999. – 400 p.

1.13. *Свидиненко Ю.* Прогноз развития нанотехнологий с 2003 по 2050 г. [Электронный ресурс] / Ю. Свидиненко. – Режим доступа: <http://www.osimira.com/?p=29715> (дата обращения: 09.10.2018).

Глава 2. НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Для развития нанотехнологий огромное значение имеет наука «Материаловедение», поскольку, базируясь на знании структуры и свойств материалов, эта наука на стыке химии и физики позволяет создавать принципиально новые материалы, нередко недоступные в обычных формах.



Новые материалы нанометровых размеров принято называть **наноматериалами**. К наноматериалам относят материалы, которые характеризуются нанометровым масштабом размеров хотя бы в одном из трех измерений. При этом нанометровый масштаб может относиться как к образцу материала в целом, так и к его структурным элементам. В 2011 г. Европейская комиссия утвердила официальное определение наноматериалов [2.1], согласно которому к наноматериалам (естественного и искусственного происхождения) относятся материалы, содержащие частицы в свободном виде, в виде групп или агломератов (т. е. когда частицы связаны неким сторонним материалом), как минимум 50 % из которых имеет один из линейных размеров в пределах от 1 до 100 нм. К наноматериалам также относятся фуллерены, графеновые хлопья и углеродные нанотрубки, у которых одно из измерений может быть меньше нанометра (например, толщина листа графена – один атом углерода, радиус которого равен 91 пм). В некоторых случаях в наноматериалах доля частиц с размерами 1...100 нм может быть в пределах от 1 до 50 %.

Свойства наноструктур очень сильно отличаются от объемных материалов. Это связано с увеличением доли поверхности и изменением электронной структуры нанообъектов. Наноматериалы обладают улучшенными, качественно новыми механическими, химическими, физическими, биологическими и другими свойствами (табл. 2.1). Для них очень часто



неприменимы законы классической механики и квантовой физики. Это делает их вне конкуренции по сравнению с традиционными веществами.

Таблица 2.1

**Основные изменения физико-химических характеристик
наноматериалов**

Свойства	Изменение наноматериала
Механические	Увеличение твердости, пластичности, предела текучести, износостойкости, вязкости разрушения
Электрические	Рост диэлектрической проницаемости, электросопротивления. Из-за ограниченного числа свободных электронов полупроводниковый характер проводимости очень малых наночастиц металлов
Магнитные	Рост коэрцитивной силы ¹ , магнитосопротивления, появление супермагнетизма при размере частиц меньше 1 домена ²
Термические	Уменьшение температуры плавления, спекания, Дебая, фазовых переходов, теплопроводности. Увеличение коэффициента термического расширения, теплоемкости
Оптические	Увеличение рассеяния, изменение электромагнитных спектров поглощения и излучения, возможность реализации «черного тела»
Химические	Снижение температуры химической реакции, увеличение растворимости в кислотах, отсутствие «индукционного» периода

В настоящее время нет единой классификации наноматериалов. В работе Б.М. Белояна [2.2] все наноматериалы были разделены по размерам на четыре группы (табл. 2.2).

¹ Коэрцитивная сила (от лат. *coercitio* – удерживание) – это значение напряженности магнитного поля, необходимое для полного размагничивания ферро- или ферритмагнитного вещества.

² Домены – это образования, состоящие из огромного числа [упорядоченных] атомов и видимые иногда невооруженным глазом (размеры порядка 10^{-2} см³).

Классификация наноматериалов по размерам [2.2]

Наноматериалы (размер)					
≤100 нм	≤1...2 мм	>1...2 мм	–		
Наноизделия Нанопорошки, нанопроволока, нановолокна, тонкие пленки, нанотрубки	Микроизделия Проволоки, фольги, ленты	Массивные наноматериалы	Композиты с компонентами из наноматериалов		
		Однофазные (микроструктурнооднородные)	Многофазные (микроструктурнонеоднородные)	С наноизделиями	С сложным сочетанием компонентов
		Стекла, гели, пересыщенные твердые растворы	Сложные сплавы и керамика		
			С микроизделиями	С наноструктурными волокнами и/или частями, с наноструктурными покрытиями или слоями	





В первую группу попали все материалы, размер которых менее 100 нм, например, наноразмерные частицы (нанопорошки), нанопроволоки и нановолокна, очень тонкие пленки (толщиной менее 100 нм), нанотрубки и др. Во вторую группу авторы отнесли материалы размером от 1 мкм до 1 мм (проволоки, ленты, фольги). Третья категория – это массивные (объемные) поликристаллические материалы, состоящие из очень большого числа наноразмерных элементов (кристаллитов) с размером зерна 1...100 нм. К четвертой категории были отнесены композиционные материалы, содержащие в своем составе компоненты из наноматериалов.

Согласно другой классификации, предложенной Г. Глейтером, все неполимерные наноматериалы были разделены по химическому составу и распределению фаз на четыре структурных типа: однофазные, статические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные [2.3]. В работе [2.4] наноматериалы классифицируют по химическому составу (однофазные, статические многофазные с идентичными и неидентичными поверхностями раздела и матричные многофазные) и распределению фаз (пластинчатые, столбчатые и содержащие равноосные включения).

Существует классификация наноматериалов, основанная на размерностях структурных элементов, из которых они состоят (табл. 2.3). В этом случае все наноматериалы делятся на следующие группы:

- нульмерные (например, квантовые точки, молекулы, кластеры, фуллерены);
- одномерные (например, квантовые нити (пруты, проволоки), нанотрубы, нановолокна, вискеры);
- двумерные (например, двумерные пластинчатые мицеллы ПАВ, слоистые органические и неорганические материалы, пленки нанометровой толщины);
- трехмерные (например, трехмерные сверхрешетки из наночастиц, коллоидные растворы (золи), микроэмульсии);
- частицы, имеющие фрактальную размерность (например, аэрогели, дендриты).

В последние годы было синтезировано большое количество наноматериалов, это фуллерены, графеновые хлопья и углеродные нанотрубки, дендримеры, металлорганические координационные полимеры и др. Для получения новых наноматериалов требуется разрабатывать и

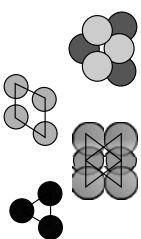
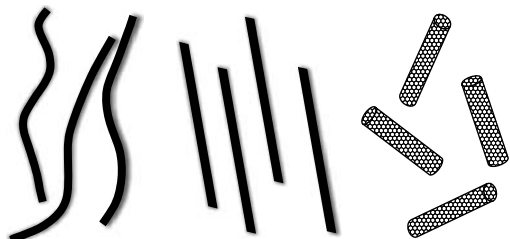
совершенствовать существующие в настоящее время технологии их получения. Наноматериалы можно получать химическими, физическими и биологическими способами. В целом технологические подходы к получению наноматериалов подразделяют на две большие группы: нанотехнологии «сверху-вниз» (*top-down*) и «снизу-вверх» (*bottom-up*). Заметим, что эти две технологии нередко сочетаются. Технологии, основанные на принципе «сверху-вниз», из макроскопических материалов с использованием различных методов позволяют получать другие макроскопические или микроскопические материалы и устройства, например, для их получения применяют дробление, растворение, осаждение, обработку поверхности электронным или лазерным излучением и др. В то же время по технологии, основанной на принципе «снизу-вверх», любой материал или устройство собирают из отдельных атомов по безотходной технологии. Наиболее перспективным направлением подхода «снизу-вверх» в получении наноматериалов является разработка технологий, основанных на процессах молекулярной самосборки (англ. *self-assembly*), в которых молекулы выстраиваются и соединяются друг с другом без внешнего управления. Соединяясь друг с другом определенным образом, молекулы формируют структуру, заданную конструктором (подобно детской игре Lego). Процессы самосборки часто протекают в живой природе, например, образование двойной спирали ДНК с помощью водородных связей, процессы построения липидных мембран в живой клетке и т. д. Эта технология начала активно использоваться в самых различных областях. Так, в 2007 г. фирма IBM сообщила о создании изоляторов в микросхеме методом, основанном на принципах самосборки. Это позволило увеличить производительность чипов на 35 %, а потребление энергии сократить на 15 %. Еще одним примером молекулярной самосборки являются ДНК-нанотехнологии. В них также используется подход «снизу-вверх», когда уникальные молекулярные свойства ДНК и других нуклеиновых кислот приводят к самосборке. Этот метод называют «ДНК-оригами».

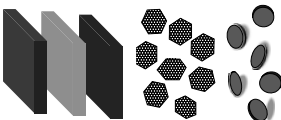


В настоящей главе будут кратко рассмотрены некоторые в настоящее время полученные и уже нашедшие применение в нашей жизни наноматериалы. Стоит отметить, что информация об этих наноматериалах постоянно пополняется, поэтому мы постарались рассмотреть здесь только основные физико-химические особенности наноматериалов, способы их получения и области применения.



Таблица 2.3

Классификации наноматериалов по размерности структурных единиц

Размерность	Структура	Характеристика	Примеры материалов
0D		Все три размера (длина, ширина, высота) ≤ 100 нм	Квантовые точки, молекулы, кластеры, фуллерены, частицы, зерна, порошки, нанокластерные материалы и нанодисперсии с изолированными друг от друга частицами.
1D		Длина – от 100 нм до десятков микрометров Диаметр ≤ 100 нм	Квантовые нити (пруты, проволоки), нанотрубы, нановолокна, висеры. К одномерным ультрадисперсным частицам относятся тонкие волокна, очень тонкие капилляры и поры, цилиндрические мицеллы ПАВ. В эту группу также входит линия смачивания (линия трехфазного контакта), разделяющая три фазы: твердое тело, жидкость и газ Металлические нанопруты, керамические кристаллы Углеродные нанотрубки, металлические нанотрубки

2D		<p>Длина сколь угодно велика Поперечный размер ≤ 100 нм</p>	<p>Квантовые ямы, пленки нанометровой толщины, поверхности, адсорбционные моно- и полислои на поверхности раздела фаз (в том числе и пленки Ленгмюра–Блоджетт), двумерные пластинчатые мицеллы ПАВ, слоистые органические и неорганические материалы Графеновые слои</p> <p>Силикатные нанопластины</p>
3D		<p>Все три измерения больше 100 нм Нульмерные, одномерные и двумерные наноматериалы являются структурными элементами</p>	<p>Дендримеры</p> <p>Структуры «ядро–оболочка» (core-shell)</p> <p>Полимерные частицы</p> <p>Порошки, волокновые, многослойные и поликристаллические вещества. Трехмерные сверхрешетки из наночастиц, коллоидные растворы (золи), микроэмульсии, зародышевые частицы, образующиеся при фазовых переходах первого рода (кристаллы, капли, газовые пузырьки), сферические мицеллы поверхностно-активных веществ (ПАВ) в водных и неводных средах (прямые и обратные мицеллы)</p>
Фрактальная размерность			<p>Аэрогели, дендриты, фрактальные кластеры, высокодисперсные дендритные частицы (дендримеры), рыхлые частицы, получающиеся при агрегации коллоидов или при гелеобразовании, сферолитные частицы в полимерах</p>



2.1. ПОЛИМЕРНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

2.1.1. ОСНОВНЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОЛИМЕРОВ

Если мы посмотрим вокруг себя, то обнаружим, что нас повсюду окружают полимеры. Пластиковые окна, пластиковая мебель, синтетическая одежда (лавсан, полиэстер, капрон и др.), посуда и упаковочные материалы, игрушки, синтетическая кожа, лаки, краски, бетон, цемент, волокна растительного (вата, джут, хлопок, лен и др.) и животного происхождения (шерсть, шелк и др.) – вот только небольшой перечень изделий и материалов, состоящих из полимеров. Кроме того, человек содержит в своем организме разнообразные белки, нуклеиновые кислоты, которые тоже являются полимерами. Мы настолько привыкли к полимерам, что даже не задумываемся о том, а что же они из себя представляют.

Согласно номенклатуре ИЮПАК, «полимером называют вещество, состоящее из молекул, характеризующихся многократным повторением одного или нескольких видов атомов или групп атомов (структурных звеньев), соединенных друг с другом в количестве, достаточном для обеспечения комплекса свойств, которые не меняются заметно при добавлении или удалении одной или нескольких структурных единиц» [2.5]. Полимеры обычно делят по их происхождению на природные, искусственные и синтетические (рис. 2.1).

К **природным полимерам** относятся полимеры, образующиеся в растениях и живых организмах, например, целлюлоза, крахмал, белки, нуклеиновые кислоты РНК и ДНК, хитин (поли(*N*-ацетоглюкозамин)), янтарь, глина и др. **Искусственные полимеры** получают химической модификацией природных полимеров. Например, если обработать целлюлозу сероуглеродом, получается вискоза и целлофан, если уксусным ангидридом – ацетатный шелк, под действием азотной кислоты – бездымный порошок или целлулоид. Натуральный каучук превращается в резину после взаимодействия с серой. **Синтетические полимеры** синтезируют из простых соединений (мономеров), например, полиэтилен, стирол, лавсан, феноло-формальдегидные смолы (бакелит) и др.

Стоит отметить, что все полимеры по химическому составу подразделяются на неорганические, элементоорганические и органические соединения.

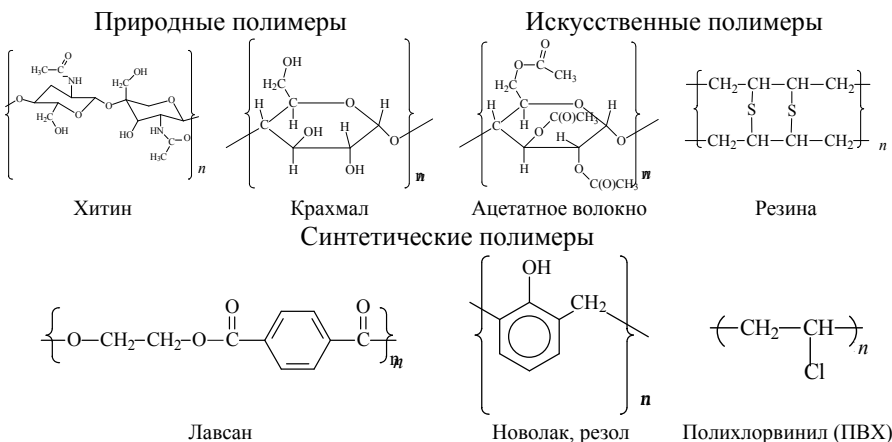


Рис. 2.1. Природные, искусственные и синтетические полимеры

Широкое использование полимеров в нашей жизни определяется их уникальными физико-химическими свойствами, отличными от низкомолекулярных соединений. Химические свойства полимеров в большинстве случаев определяют функциональные группы, входящие в их состав. Модификация функциональных групп позволяет получать искусственные полимеры с новыми характеристиками. Например, омылением в присутствии оснований или кислот поливинилацетата удастся получить поливиниловый спирт, который затем можно использовать для получения новых марок полимеров (рис. 2.2). В результате хлорирования полиэтилена или полибутадиена (электрофильное присоединение по двойной связи) получаются полимеры с высокой огнестойкостью, газопроницаемостью, свето-, тепло- и химической стойкостью.

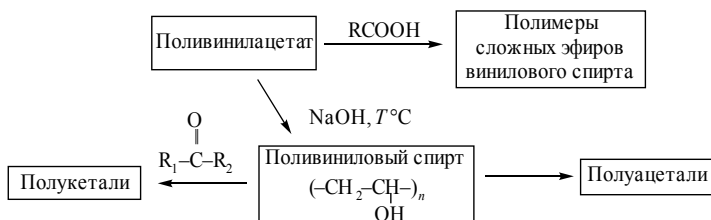
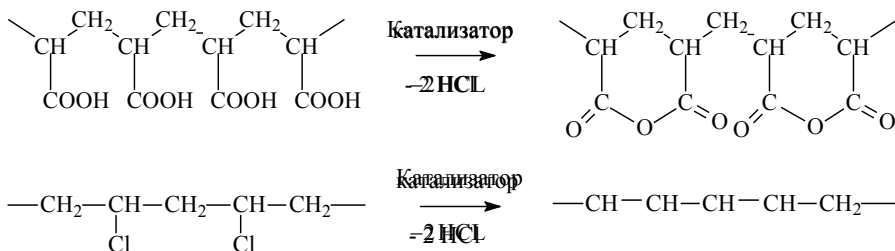


Рис. 2.2. Основные полимеры, получаемые из поливинилового спирта и поливинилацетата в результате химических реакций с функциональными группами полимера



Кроме того, в полимере могут протекать различные внутримолекулярные реакции, приводящие к образованию ненасыщенных связей или циклических структур. В качестве примера можно привести образование поливинилена из поливинилового спирта или образование циклических ангидридных звеньев из полиакриловой кислоты:



В то же время для высокомолекулярных соединений возможны химические реакции, не характерные для низкомолекулярных соединений. Это реакции сшивки полимеров, приводящие к созданию трехмерной структуры полимера. Например, в результате электрофильного присоединения серы по двойной связи макромолекулы каучука (вулканизация) образуется полимер с высокой прочностью, твердостью и эластичностью, который мы привыкли называть резиной. В результате термического, фотохимического, радиационного или механохимического воздействия происходит разложение полиэфиров, полиамидов (белков), полиацеталей, полисахаридов. Такие реакции называются реакциями деструкции (разложения) полимера.

Физико-механические свойства полимеров зависят от их агрегатного и фазового состояния, которое определяется структурой макромолекулы, т. е. химическим строением макромолекулы, длиной молекулы, молекулярно-массовым распределением, пространственным расположением звеньев. Полярность связей, водородные связи, дисперсионные, ориентационные и индукционные взаимодействия также влияют на эти характеристики.

По способности веществ сохранять свою форму и объем, а также по характеру движения атомов и молекул относительно друг друга и плотности их упаковки различают четыре **агрегатных состояния**: твердое, жидкое, газообразное и плазма. Для низкомолекулярных соединений характерны все агрегатные состояния. Для высокомолеку-



лярных соединений характерны только твердое и жидкое состояния. Состояния в виде газа и плазмы для них отсутствуют, так как температура их кипения всегда намного выше температуры их разложения. Для перехода полимера из жидкого состояния в газообразное необходима энергия, значительно превосходящая энергию всех химических связей макромолекулы. Поэтому при нагревании полимеров часто наблюдается их разложение (деструкция). Следует отметить, что агрегатные состояния низкомолекулярных и высокомолекулярных веществ по основным признакам (по характеру движения молекул, плотности и т. д.) близки.

Фазовое состояние вещества определяется термодинамическими характеристиками, и в первую очередь взаимным расположением атомов и молекул в пространстве. Как уже было отмечено, высокомолекулярные соединения существуют в двух агрегатных состояниях: жидком и твердом. Твердое агрегатное состояние полимера обычно бывает кристаллическим или аморфным [2.6]. Для аморфного высокомолекулярного соединения различают три фазовых состояния – стеклообразное, высокоэластичное и вязкотекучее, которое зависит от температуры (рис. 2.3).

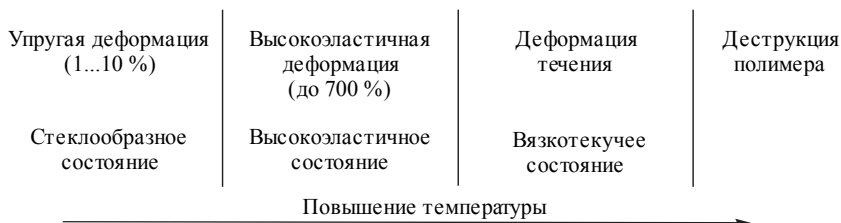


Рис. 2.3. Термомеханическая кривая аморфного полимера

Полимер в **стеклообразном состоянии** – это твердый хрупкий материал. Например, всем нам знакомая канифоль, используемая в качестве паяльного флюса или для протирки струнных смычковых инструментов, – обыкновенное силикатное стекло. **Высокоэластичное состояние** полимера – особое аморфное состояние, которое проявляется при действии внешней нагрузки или теплового движения. Полимеры в таком состоянии способны к большим (четыре-, пятикратным, а иногда и бóльшим) обратимым деформациям под действием небольших нагрузок. Каучук, резина – типичные представители **эластомеров**, т. е.



полимеров, способных легко переходить в высокоэластичное состояние. Полимер в **вязкотекучем состоянии** ведет себя как вязкая жидкость. Поэтому такое состояние в основном используется в промышленности для переработки полимеров.

Кристаллические полимеры по физико-механическим свойствам отличаются от аморфного полимера. Кристаллические высокомолекулярные соединения обладают очень высокими прочностными характеристиками, имеют высокую износостойкость и низкий коэффициент поверхностного трения, высокие оптические характеристики. Их можно применять при температурах, близких к их температурам плавления. Основным недостатком кристаллических материалов является хрупкость. Кристаллические полимеры, например полиамиды, полиэтилен, полипропилен, полиэферы, используют в тепловой энергетике и ракетно-космической технике [2.7 и 2.8].

Для полимеров характерно еще одно очень интересное фазовое состояние, называемое **мезофазой**. Это равновесное состояние, занимающее промежуточное положение между аморфным и кристаллическим. Оно характеризуется наличием ориентационного порядка в расположении макромолекул (или их фрагментов) и анизотропией физических свойств при отсутствии внешних воздействий [2.9]. В настоящее время выделено три класса мезофаз: жидкие кристаллы (ЖК), пластические кристаллы (ПлК) и конформационно-разупорядоченные (колочатые мезофазы) кристаллы (КРК). Твердотельные свойства возрастают в ряду ЖК – ПлК – КРК. Для полимеров характерны только два фазовых состояния: ЖК и КРК. Мезоморфное состояние ПлК присуще молекулам с небольшой анизотропией формы.

Об уникальных свойствах жидкокристаллических полимеров, позволяющих их использовать в электронной, радиотехнической, автомобильной индустрии, в авиационной и космической технике в виде конструкционных и армирующих материалов в качестве «умных» материалов, будет сказано ниже.

Было отмечено, что фазовое состояние отличается от агрегатного. Система, находящаяся в одном агрегатном состоянии, может иметь несколько фазовых состояний, различающихся по строению, составу и свойствам. Например, оксид алюминия в твердом агрегатном состоянии встречается в нескольких фазовых состояниях (модификациях) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ и др. [2.10]. Переход из одной фазы в другую



под действием внешних сил (температуры, давления и др.) называется **фазовым переходом**. Различают два вида фазовых переходов.

Фазовый переход первого рода характеризуется скачкообразным изменением первой производной термодинамических параметров энтропии (S) и объема (V) по температуре и давлению:

$$\mu = \frac{E - TS + PV}{N};$$

$$-\frac{\partial \mu}{\partial T} = \frac{S}{N};$$

$$\frac{\partial \mu}{\partial P} = \frac{V}{N},$$

где μ – химический потенциал системы; T – температура; V – объем; S – энтропия; N – количество частиц в системе; P – давление; E – энергия системы. В результате такого перехода наблюдаются изменения внутренней энергии, объема, энтропии, тепловые эффекты (поглощение или выделение тепла). Кристаллизация, конденсация, плавление, испарение, возгонка (сублимация) и десублимация являются переходами первого рода. Для полимеров также наблюдаются переходы первого рода [2.11]. Полимеры, для которых характерен такой переход, часто используются в качестве «умных» материалов. Об этом будет сказано далее.

Фазовый переход второго рода характеризуется скачкообразным изменением вторых производных термодинамических параметров по температуре и давлению. Такой переход происходит без поглощения или выделения тепла, т.е. теплота фазового перехода второго рода равна нулю. Теплоемкость и термодинамические коэффициенты теплового расширения и сжимаемости изменяются скачкообразно [2.11].

Фазовые переходы второго рода наблюдаются нечасто. К ним относятся:

- а) переход жидкого гелия (He) в сверхтекучее состояние при 2.9 К;
- б) переход металлов при температуре около 0 К в сверхпроводящее состояние;
- в) переход из ферромагнитного состояния в парамагнитное состояние железа или никеля [2.12].



2.1.2. «УМНЫЕ» ПОЛИМЕРЫ

Органические природные биополимеры, такие как нуклеиновые кислоты (ДНК, РНК), белки, полипептиды, полисахариды (гликоген, целлюлоза, крахмал и др.), полиизопрены (натуральный каучук, гуттаперча и др.), обеспечивают процессы жизнедеятельности всех живых организмов на Земле. Изучение биополимеров, знание механизма различных процессов, протекающих в них, позволило человеку начать реализовывать аналогичные принципы работы в синтетических полимерах. Появилось даже новое направление в науке (биомиметика), занимающееся этим вопросом. Кроме того, возник термин «умные» полимеры. В английской литературе такие полимеры называют по-разному: «smart polymers, intelligent polymers, stimuli-responsive polymers, environmental-sensitive polymers, adaptive/stimuli-responsive polymer» [2.13–2.18].

Согласно [2.13–2.18] «умными» полимерами называют полимеры, которые, реагируя на небольшие изменения внешней среды, выполняют полезную работу. При этом полимеры могут быть использованы как однократно, так и многократно.

Классификацию «умных» полимеров обычно проводят по характеру внешнего воздействия на него [2.15–2.17] или по их функциональной направленности [2.13, 2.19]. По функциональной направленности их классифицируют на сенсоры (полимеры, реагирующие на внешние воздействия) и преобразователи (актуаторы, превращающие внешние воздействия в механическое движение, или преобразователи, превращающие внешние воздействия в сигнал «отклика»).

Внешними воздействиями, меняющими свойства «умных» полимеров, могут быть механические нагрузки, электрическое или магнитное поле, температура, pH среды, свет, химические свойства среды (растворитель, соли) и др. В большинстве случаев в результате такого внешнего воздействия в полимерной системе наблюдается фазовый переход первого рода.

Искусственных синтетических полимеров, способных реагировать на внешние возмущения по заданной программе, немного. К ним относятся полимеры на основе акрилаида, акриловых кислот, гидроксикалакрилатов, поливинилового спирта, N-винилпирролидона и их

производных и др. [2.15–2.17, 2.20]. Чаще всего используют полимеры в виде гидрогелей³. Например, в 60-х гг. прошлого века были разработаны первые мягкие контактные линзы на основе полигидроксиэтилметакрилата, которые еще не были «умными», а только заменяли человеку очки [2.21]. Начиная с 1970-х гг. полимеры стали применять для выполнения определенных задач в медицине, машиностроении, электронной промышленности и др.

Синтетические полимеры обычно получают гомо- и сополимеризацией или реакцией конденсации [2.6]. С помощью различных групп, «пришитых» к полимерной матрице, можно регулировать физико-химические свойства получаемого полимера (рис. 2.4).

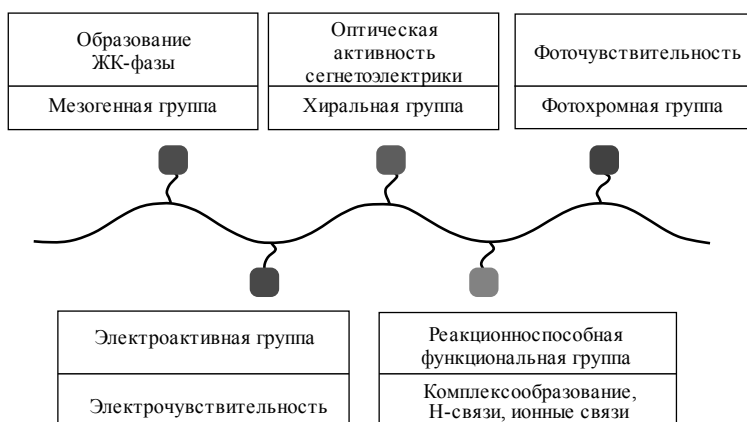


Рис. 2.4. Основные типы групп, влияющих на физико-химические свойства «умных» полимеров [2.9]

Например, наличие мезомерных групп, состоящих из двух сложноэфирных, разделенных гибкой развязкой из n метиленовых групп, в холестеринсодержащем полимере ПХМ-14 позволяет получать ЖК-фазу [2.22]. Наличие ароматических и гетероароматических функциональных групп в полимере делает его электро- и фоточувствительным [2.9].

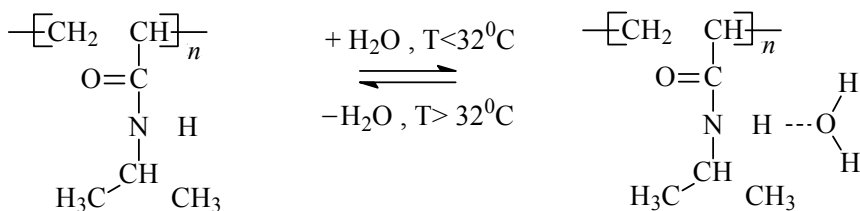
³ Гидрогель – полимер на основе гидрофильных макромолекул, способный к равновесному и обратимому набуханию в воде и водных растворах.

Природные термочувствительные полимеры известны давно и активно используются человеком. Эти полимеры не обладают токсичностью по отношению к живым организмам, например, желатиновая камедь Gellan (водорастворимый анионный полисахарид), известная как пищевая добавка E418, желатин (протеин, полученный гидролизом коллагена), амилопектин, амилоза, агароза, хитозан. Для них характерно существование в виде золь при повышенной температуре и в виде геля при низкой температуре [2.17].

Смесь хитозан–глицеролфосфат–вода также является термочувствительной [2.19]. При температуре человеческого тела эта система представляет гель, а при более низкой температуре – золь. Ее используют для доставки белков, ДНК, а также для получения термочувствительных тканей.

Искусственные и синтетические термочувствительные полимеры появились недавно, но они уже активно применяются в быту. Это тефлоновые сковородки с термоиндикатором DuPont, дисплеи компьютеров, мобильных телефонов, жидкокристаллические термометры и многое другое.

Одним из широко используемых и изучаемых термочувствительных полимеров является поли(N-изопропилакриламид) (ПИПАМ). Обычно его используют в водной среде. При температуре 32 °С происходит сжатие полимерной цепи ПИПАМ (фазовый переход первого рода) [2.15]. Такая термочувствительность связана с образованием водородной связи между атомом водорода амидной группы ПИПАМ и атомом кислорода молекул воды. При температурах выше 32 °С эта водородная связь разрушается, что приводит к сжатию полимерных цепочек и образованию глобул. При понижении температуры водородная связь вновь восстанавливается и происходит распрямление цепей с образованием клубков ПИПАМ:





ПИПАМ используется для анализа и разделения биотина (витамин Н) и авидина. В настоящее время синтезированы сополимеры ПИПАМ, для которых фазовый переход первого рода происходит при более высоких температурах [2.11, 2.16]. Химически иммобилизованный сополимер ПИПАМ-бутилметакрилат используют для разделения трех пептидов: инсулина (цепь А), инсулина (цепь В) и фрагмента 1-27 β -эндорфина [2.23].

Следующей группой термочувствительных полимеров являются полимеры, обладающие «памятью». Чаще всего исследуют термопластичные полимеры⁴, например полиуретаны [2.24]. Однако такие полимеры теряют эффект «памяти» после нескольких циклов. Поэтому их в настоящее время пытаются заменить на термореактивные⁵ полимеры. К термореактивным полимерам относятся эпоксидные смолы, полистирол и др. [2.24]. Эти полимеры могут быть использованы в аэрокосмической индустрии, например, для создания каркасов для солнечных батарей или раздвигаемых в космосе антенн. Следует отметить, что термочувствительные полимеры активно применяются в процессах биоразделения смесей, биоконъюгации⁶, для доставки лекарств, для иммобилизации биокатализаторов, как термочувствительные материалы, как химическое запорное устройство (клапан) и биомиметический⁷ механизм, в иммунологии [2.15].

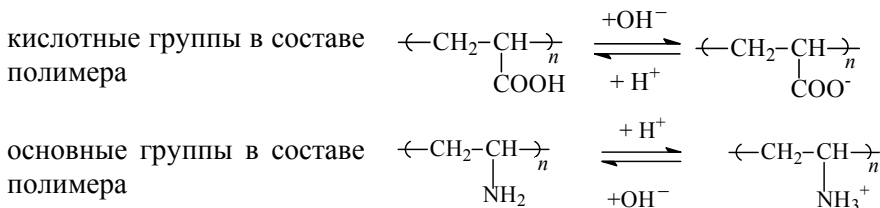
Следующей группой «умных» полимеров являются **полимеры, восприимчивые к изменению рН-среды**. Такие полимеры всегда содержат в своем составе группы, способные к ионизации. Например, полиакриловая кислота (ПАК) и полиметакриловая кислота (ПМАК) содержат в своем составе карбоксильные группы. Поли(этиленимин) (ПЭИ), поли(L-лизин) и поли(N,N-диметиламиноэтилметакриламид) содержат основные группы, например группы $-\text{NH}_2$. Для таких полимеров характерны реакции ионизации при изменении кислотности среды:

⁴ Термопластичные полимеры – вещества, способные многократно размягчаться при нагревании и отвердевать при охлаждении. Имеют линейное строение.

⁵ Термореактивные полимеры – твердые, нерастворимые, неплавкие вещества, отвердевающие при нагревании. Имеют сетчатое строение.

⁶ Биоконъюгация – слияние двух клеток для размножения.

⁷ Биомиметический – имитирующий природные процессы.



В незаряженном состоянии данные полимеры находятся в скollапсированном состоянии. Ионизация функциональных групп приводит к набуханию полимера «из-за электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев и “распирающего” осмотического давления противоионов» [2.25].

Чувствительные к изменению pH полимеры активно используют в медицине. Одним из подходов доставки лекарств в организм человека является его помещение в полимерную матрицу. В этом случае решается несколько задач: 1) защита лекарственного препарата от влияния агрессивной среды организма; 2) защита желудочно-кишечного тракта от влияния лекарственного препарата; 3) предотвращение неприятного вкуса лекарственного препарата. Некоторые примеры применения полимеров в медицине приведены ниже.

Кислотность в разных частях тела человека различна (табл. 2.4). Например, в желудке кислая среда (pH 1...3), а в толстой кишке кислотность среды близка к нейтральной (pH 7.0...7.5), поэтому лекарство может быть применено без нанесения ущерба желудочно-кишечному тракту при правильном выборе полимерной матрицы. Больные панкреатитом употребляют лекарства, содержащие амилазу для лучшего усвоения и переваривания принимаемой пищи в тонком кишечнике [2.25]. Однако в сильнокислой среде амилаза разлагается, поэтому для ее доставки в тонкий кишечник, имеющий слабую кислотность, используют гидрогели, коллапсирующие при pH выше 5...6.

Вместе с тем врачи очень часто выписывают больным препарат индометацин в качестве противовоспалительного, обезболивающего средства после операций и травм. Однако индометацин, являясь производным индолилуксусной кислоты, может приводить к разрушению ткани стенок желудка. Поэтому для его доставки в организм используют гели, не выделяющие препарат в желудке при pH 1...3. В этом случае решается дополнительно еще одна задача: при поме-



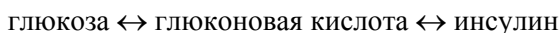
щении индометацина в матрицу геля больной не ощущает горького вкуса препарата.

Таблица 2.4

pH среды в разных частях тела человека [2.14]

Орган	pH	Орган	pH
Желудок	1...3	Кровь	7.35...7.4
Двенадцатиперстная кишка	4.8...8.2	Слюна	6.8...7.4
Толстая кишка	7.0...7.5	Поджелудочный сок	7.8...8.4
Лизосома	4.5...5.0	Клетка Гольджи	6.4

Человек является сложной биологической системой. Когда он болеет, в организме меняются температура, концентрация различных веществ, pH крови и желудка. Эти изменения тела можно фиксировать и соответственно вовремя оказывать помощь больному. Так, больные сахарным диабетом первого типа пожизненно должны контролировать содержание глюкозы в крови и вводить инсулин. Появились сообщения [2.13] о разработке приборов, способных это делать вместо человека. В этом приборе используется равновесие:



и он действует как химический клапан (рис. 2.5). На пористую поликарбонатную мембрану химически закрепляют pH чувствительную поли(акриловую) кислоту, на которую иммобилизируют глюкозооксидазу (DGOx). DGOx окисляет β -D-глюкозу до глюконо-1,5-лактона, который затем самопроизвольно гидролизует до глюконовой кислоты. Кислотность среды при этом меняется. Когда содержание глюкозы в организме в норме (см. табл. 2.4), полимер блокирует транспорт инсулина (см. рис. 2.5, а). При повышении pH среды выше 5.5 наступает коллапс полимера и инсулин поступает в кровь организма (рис. 2.5, б).

Аналогичный подход может быть использован и для лечения онкологических больных. В работе [2.26] было предложено закреплять лекарство на специальных кислотно-чувствительных группах полимерной матрицы. Это позволило бы доставлять лекарство непосредственно в эндосомы и лизосомы клеток опухоли.

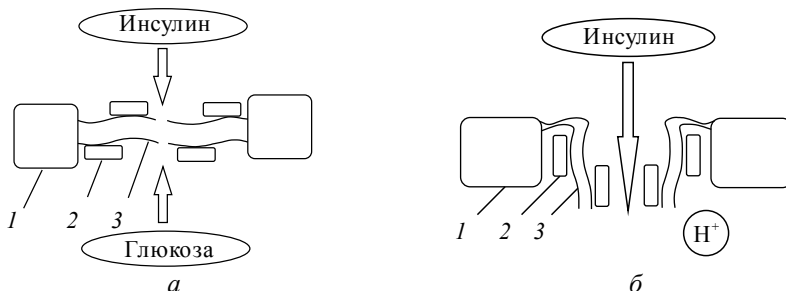


Рис. 2.5. Схема «инсулинового клапана», содержание инсулина в организме (а) ниже pH 5.5 и (б) выше pH 5.5 [2.13]:

1 – пористая поликарбонатная мембрана; 2 – pH-чувствительная поли(акриловая) кислота; 3 – D-глюкозо-1-оксидаза

На основе pH чувствительных полимеров российские ученые и врачи разработали ряд противоожоговых, антимикробных гелей, которые успешно применяются для лечения трофических язв, гнойных воспалений, послеоперационных травм [2.21].

Полимер, реагирующий на несколько внешних воздействий, можно применять для решения более широкого круга задач в медицине, генной инженерии [2.14, 2.15, 2.17, 2.27]. Например, гель, состоящий из сополимера ПИПАМ–акриловая кислота и полидиметилсилоксана, реагирует на изменения температуры и pH среды. Гель сильно набухает при 37 °C и pH 7.4 (условия толстой кишки), поэтому его было предложено использовать для доставки индометацина и амилазы в организм [2.27].

Такие гели используют также для концентрирования белковых растворов и обезвоживания суспензий [2.27]. В этом случае обезвоженный гель помещают в водно-белковую смесь, при этом гель «впитывает» в себя воду и набухает. Затем гель отделяют и вызывают его коллапс повышением температуры, изменением pH-среды, ионной силы раствора или другим способом. Таким способом с помощью геля из сульфатированного полистирола, сшитого дивинилбензолом, удается сконцентрировать альбумин бычьей сыворотки, казеин, альбуминоподобные белки из соевых бобов [2.28].

Если к полимерам, чувствительным к определенным внешним воздействиям, «пришить» группы, способные образовывать комплексы с определенными соединениями, то их можно использовать для выделения и очистки нужных нам соединений. Например, чистый трипсин

был выделен из экстракта поджелудочной железы с помощью «умного» полимера, состоящего из сополимера акриламида и N-акрилоил-пара-аминобензойной кислоты и функциональных μ -аминзамидиновых групп, обладающих сродством к трипсину [2.28].

Комплекс поливинилового спирта с сополимером N-винилпирролидола с мета-акрилоиламилофенилборной кислотой можно использовать как детектор на наличие глюкозы в крови и как вещество для очистки крови (гемодиализ) [2.28]. Борная кислота в данном полимере выступает группой, чувствительной к гидроксильным группам полиола (схема 1).

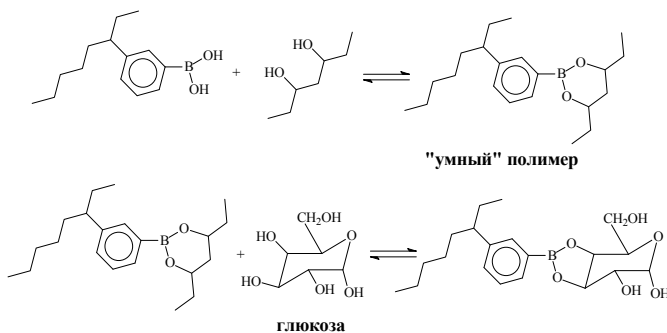


Схема 1. Схема синтеза комплекса поливинилового спирта с сополимером N-винилпирролидола с мета-акрилоиламилофенилборной кислотой и его взаимодействие с глюкозой [2.28]

Полимеры, чувствительные к действию электрического и магнитного поля также являются очень перспективными соединениями. К таким полимерам относятся политиофены, полианилины, полипирролы, полиацетилены и др. Введением мезогенных и полярных групп (рис. 2.6) в гомополимер можно получать оптические элементы [2.9].

Введением ферромагнитных материалов или оксидов железа в полимерную матрицу ПИПАМ, поли(диметилсилоксана), поли(N',N'-диметилакриламида) можно получать полимеры, чувствительные к действию магнитного и электрического поля. Такие полимеры можно будет в будущем использовать в медицине для создания искусственных стимуляторов мышц, в нефтяной промышленности для снижения вязкости нефти [2.16].

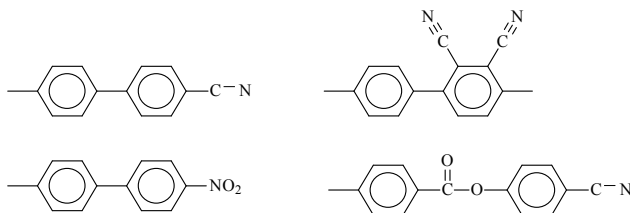
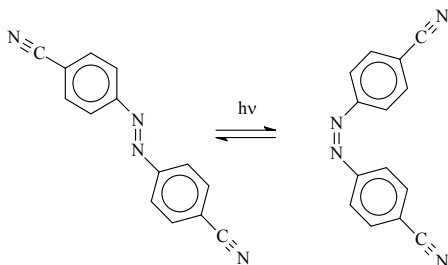


Рис. 2.6. Мезогенные группы, используемые для получения «умных» полимеров [2.9]

Полимеры, содержащие **фотохромные группы**, чувствительны к действию света. Эти полимеры представляют большой интерес для создания ячеек памяти [2.9]. Производные азобензола, циннаматов, кумарина и спиропирана обычно используют в качестве фотохромных групп. Например, для азобензольного полимера под действием УФ-света обычно наблюдается *транс-цис*-изомеризация [2.9]:



Азобензольный полимер, содержащий дополнительно мезогенные группы, может «использоваться в качестве материалов для длительного хранения информации, в разнообразных системах с оптической памятью (дисках, голограммах, смарт-картах), в том числе для архивной записи (микрокартография, микрофиши)» [2.9]. Такие полимеры имеют высокое разрешение записанного изображения (100...800 линий/мм) и высокую плотность записанной информации (более 10^9 бит/см²).

Следует также упомянуть и линейные ЖК-полимеры, содержащие в основной цепи бензольные, нафталиновые, гетероциклические группы (мезомерные группы), соединенные друг с другом ($-O-$), $-C(O)-O-$, $-C(O)-NH-$, $-C\equiv C-$, $-CH=N-$, $-N=N-$ группами. Это твердые кристал-



лические полимеры, имеющие высокие температуры плавления (выше 450 °С) [2.9]. В 1960–1970-х гг. были получены новые марки суперпрочных арамидных волокон, известные под названием «Кевлар» (США), «Терлон» (Голландия), «Таврон» (СССР). Эти полимеры используют для изготовления пуленепробиваемых жилетов, защитных касок, в авиастроении и др. Такие полимеры «получают реакцией поликонденсации хлорангидридов ароматических двухосновных кислот и ароматических диаминов» [2.9].

Процесс формования лиотропных⁸ полимеров, таких как поли(пара-бензамид) и поли(пара(фенилентерефталтамид)), достаточно сложен, так как они растворимы в очень агрессивных средах (концентрированной серной кислоте, диметилацетамиде и др.). Поэтому были разработаны термотропные⁹ пластики, которые можно формовать в отсутствие растворителя. Фирмой «Дарко» был синтезирован термотропный пластик «Ксидар», состоящий из пара-гидроксibenзойной кислоты, терефталевой кислоты и симметричного бифенола с температурой плавления 380 °С, и «Вектра», в состав которого входят звенья гидроксibenзойной и гидроксинафталиновой кислот. Эти пластики имеют очень высокие значения модуля упругости (60...70 ГПа) и прочность на разрыв (до 700 МПа) [2.9]. Сообщений об использовании таких полимеров в качестве «умных» полимеров в литературе пока не было, но можно предполагать, что их высокие прочностные характеристики и высокая термическая стабильность, легкость переработки будут востребованы в будущем.

Гели фоточувствительных полимеров, например ПИПАМ, содержащий н-бутилакрилат и медно-натриевую соль хлорофиллина, используют в медицине. Так, было показано, что альбумин бычьей сыворотки стабилен в таких гелях в течение месяца. Эти гели можно также использовать для защиты кожи от УФ-света [2.27].

Как было отмечено, существует много способов воздействия на полимеры, что, в свою очередь, создает массу возможностей для их применения. Об этом можно было бы написать более подробно, однако

⁸ Лиотропные полимеры – полимеры, для которых мезофаза образуется в определенных растворителях.

⁹ Термотропные полимеры – полимеры, образующие мезофазу в результате термического воздействия.



из-за ограниченного объема работы остановимся лишь на интересных разработках «умных» полимеров российскими специалистами.

В клинике офтальмологии и научно-исследовательской лаборатории микрохирургии глаза и контактной коррекции зрения Военно-медицинской академии им. С.М. Кирова были разработаны и испытаны мягкие контактные линзы с лечебными свойствами [2.29]. Такие линзы состояли из полимера на основе сополимеров 2-гидроксиэтил-метакрилата, внутрь которого был помещен антибиотик (или смесь лекарственных препаратов: антибиотик и противовоспалительный препарат диклофенак). Варьированием структуры и составом «умного» гидрогеля авторы регулировали скорость выделения лекарственного препарата в глаз.

Учеными из Института цитологии и генетики, Института ядерной физики и Сибирского центра фармакологии и биотехнологии был разработан препарат «Тромбовазим», предотвращающий инфаркт и инсульт [2.30]. Препарат состоит из биополимера, к которому с помощью электронного пучка пришит фермент, растворяющий тромбы. В чистом виде данный фермент не стабилен и быстро разлагается. Его иммобилизация на подложке позволила продлить период его активности. «Препарат “Тромбовазим” является первым в мире пероральным тромболитиком, который всасывается желудочно-кишечным трактом и не теряет своих лечебных качеств» [2.30].

Ученые из екатеринбургского Финансово-промышленного венчурного фонда ВПК разработали жидкую броню на основе жидкого полимера, наполненного наночастицами. При резком механическом воздействии (например, ударе пули) наночастицы в жидком полимере практически мгновенно сближаются и за счет сил межмолекулярного взаимодействия слипаются в кластеры. Жидкая броня превращается в прочный твердый композит [2.31, 2.32].

Учеными МГУ и Физического института им. П.Н. Лебедева РАН (ФИАН) был получен полимерный фотоэлемент [2.33], который «представляет собой пленку, состоящую из активного слоя – полимера, электродов из алюминия, гибкой органической подложки и защитного слоя» [2.33]. В будущем авторы хотят использовать его для создания «рулонных органических солнечных батарей»! Правда, до реализации этого изобретения пока еще далеко.

Сегодня полимеры – один из самых перспективных и востребованных в мире материалов. Это объясняется их уникальными, часто недо-



стижимыми для традиционных материалов физико-химическими свойствами. В настоящей работе мы попытались показать возможности применения полимеров, обладающих способностью реагировать на внешние возмущения по определенной, заданной человеком программе. К сожалению, была проанализирована только очень небольшая часть литературы, посвященная таким «умным» полимерам.

Сейчас происходит бурное развитие исследований в области «умных» материалов. Идет активный поиск методов синтеза новых полимеров, особенно экологически «чистых» и безопасных для человека. Уже известным полимерам пытаются найти новые приложения в медицине (контролируемое выделение лекарственных веществ), биотехнологии (очистка белков и ферментов), мембранных технологиях (разделение жидкостей, газов, микрокапсулирование), электронике (сенсоры, датчики), робототехнике (искусственные мускулы), в нефтяной промышленности, для очистки радиоактивных отходов и т. д.

Авторы надеются, что изложенный в настоящем разделе материал будет полезен для читателей, а кому-то он позволит в будущем сделать свои открытия в области «умных» материалов!

2.1.3. БИОРАЗЛАГАЕМЫЕ ПОЛИМЕРЫ

Одними из самых быстро развивающихся отраслей промышленного производства является производство полимеров и изделий из них. Согласно статистике на долю полиэтилена приходится 29 %, полипропилена – 19 %, поливинилхлорида – 11 %, полистирола – 6.5 %, полиэтилентерефталата – 6.5 %, полиуретана – 7 %. Полимеры в основном используются для упаковки (40 %), в строительстве (21 %), автомобилестроении (8 %) и электронике (5 %). Стоит отметить, что ежегодное потребление полимеров на душу населения в странах Западной Европы и США в среднем составляет 140 кг, при этом потребление в ЕАЭС – лишь 61 кг [2.34]. Синтетические полимеры могут лежать годами без разложения, загрязнять землю, воду, леса и воздух. Поэтому потребность в утилизации продуктов полимерной промышленности является важной задачей, которая может решаться двумя путями: созданием технологий переработки вторичного сырья или синтезом новых биоразлагаемых полимеров (БП).

Все БП можно разделить на две группы: 1) биоразлагаемые полимеры, получаемые из природного сырья и мономеров нефтеперераба-



тывающей промышленности, 2) условно разлагаемые полимеры – композиционные материалы, состоящие из синтетических полимеров, модифицированных различными добавками.

Согласно [2.35] «биоразлагаемыми (биodeградируемыми) полимерами называют высокомолекулярные соединения, содержащие в своем составе продукты жизнедеятельности биологических организмов (целлюлоза, белок, крахмал, нуклеиновая кислота, природная смола и т. д.), способные при соответствующих условиях разлагаться на нейтральные для окружающей среды вещества». В соответствии со стандартом ASTM D-5488-94d и европейской нормой EN 13432 [2.36] «биоразлагаемый» полимер означает полимер, «способный разлагаться на двуокись углерода, метан, воду, неорганические соединения и биомассу в результате действия природных микроорганизмов, таких как бактерии, грибки и водоросли». При этом экспериментально должно быть доказано, что пластик разлагается на 90 % в течение 180 дней.

Принято считать, что первый биоразлагаемый пластик был получен Жаком Бранденбергером в 1908 г. [2.37]. Это был целлофан. В 70-х гг. XX века были получены БП из крахмала, которые стали замещать целлюлозу. В конце 80-х гг. XX века компания Novamont инициировала работы по синтезу биополимеров на основе крахмала, а с 1995 г. в Италии производится полимер марки «Mater-Bi», состоящий из кукурузного крахмала, поливинилового спирта и поликапролактона [2.38]. Стоит отметить, что 60 % всех биополимеров, содержащих крахмал, на европейском рынке производится этой компанией. В настоящее время синтезировано более 100 видов БП.

2.1.3.1. Классификация биоразлагаемых полимеров

БП можно условно разделить по способу их получения (табл. 2.5): природные и синтетические. Природные БП выделяют из растительного сырья и из микроорганизмов и организмов животного происхождения. Синтетические БП также делят на две группы: 1) получаемые из мономеров биологического происхождения и 2) из мономеров нефтеперерабатывающей промышленности.

Природные биополимеры широко распространены в природе. Они являются основой биологической жизни. Мы встречаемся с ними повсюду.



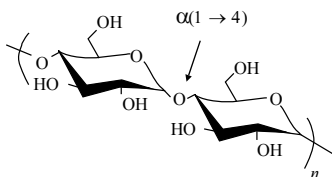
Таблица 2.5

Классификация биоразлагаемых полимеров

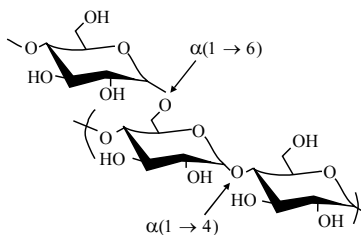
Сырье	Биомасса		Экстракция из микроорганизмов	Мономеры биологического происхождения	Мономеры нефтеперерабатывающей промышленности	Традиционные синтетические пластики с введенными в них биоразрушающими добавками
Источники сырья	Крахмал из пшеницы, картофеля, кукурузы, риса, маниоки и др.		Поли(гидроксibuтират)	Полимолочная кислота	Гомополиэфиры	Добавка к синтетическим полимерам, модифицированный крахмал, а также компоненты, которые ускоряют процесс деградации полимера при воздействии УФ-излучения
	Лигноцеллюлозные продукты: дерево, солома и др. Пектины, хитозан/хитин, смолы		Декстраны целлюлоза		Поли(алкен)ди-карбоксилаты Алифатические со-полиэфиры Ароматические со-полиэфиры	
	Полисахариды	Протеины, липиды и др.	Полигидроксиспирты (алифатические полиэфиры)	Полилактиды	Поликапролактон	
Состав сырья						Добавка к синтетическим полимерам d2W



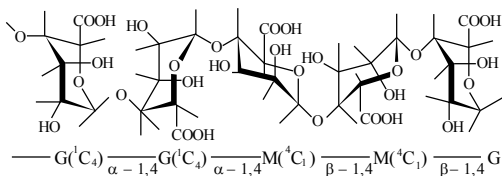
Амилоза



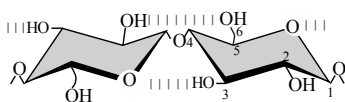
Амилопектин



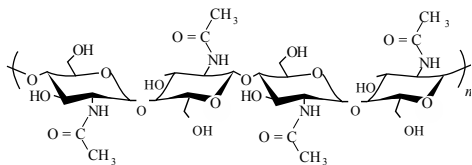
Альгинаты



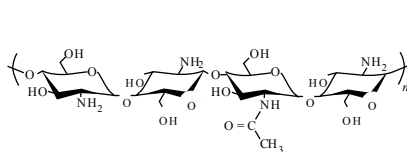
Целлюлоза



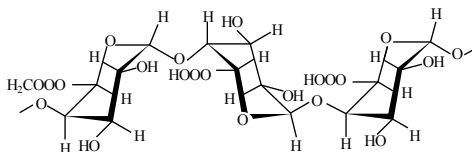
Хитин



Хитозан



Пектин



Каррагинан

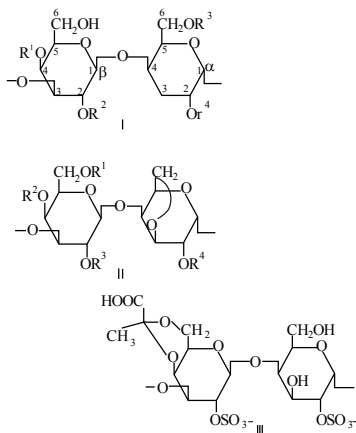


Рис. 2.7. Химическое строение полисахаридов



Наиболее распространенными БП в биосфере являются **полисахариды** (рис. 2.7). Они входят в состав экзоскелета растений и животных. К таким полимерам относятся целлюлоза (от лат. *cellula* – «клетка»; линейный полисахарид, состоящий из остатков β -глюкозы), амилоза (линейный полисахарид, состоящий из фрагментов D-глюкозы, соединенных $\alpha(1\rightarrow4)$ -связями), амилопектин (от др.-греч. *αμυλος* – пирог из тонкой муки, *πηκτός* – сбитый, сплоченный; разветвленный полисахарид, состоящий из фрагментов D-глюкозы, соединенных $\alpha(1\rightarrow4)$ и $\alpha(1\rightarrow6)$ гликозидными связями), альгинаты (*Alginata* – полисахариды водорослей, состоящие из связанных 1,4-остатков D-маннуриновой кислоты), агар-агар (*Agaroidum*, полисахарид, выделяемый из морских водорослей, преимущественно состоящий из сложных эфиров, сульфатов кальция, натрия галактопиранозы и 3,6-сополимеров ангидрогалактозы), каррагинан (линейный сульфатированный полисахарид, извлекаемый из красных морских водорослей, распространенных в Атлантическом океане в районе Великобритании, континентальной Европы и Северной Америки). Большинство из них плохо растворяется в воде, а в горячей воде происходит образование студенистого раствора (клейстер).

Вторым по распространенности в природе после целлюлозы биополимером является хитин (от др.-греч. *χιτών* – хитон – одежда, кожа, оболочка; ацетилированный полисахарид, состоящий из N-ацетил-D-глюкозаминовых групп, связанных $\beta(1\rightarrow4)$ гликозидными связями). Хитин входит в состав наружной оболочки (кутикулы) членистоногих и червей, органов моллюсков, в состав клеточной стенки грибов и бактерий, водорослей. В природе также встречается и хитозан (деацетилированный (частично или полностью) хитин). Он содержится в некоторых грибах (грибы зиготы) и в брюшной стенке термитной королевы. Благодаря наличию аминогрупп хитин и хитозан, также как и каррагинан, растворимы в воде.

Пектины (от др.-греч. *πηκτός* – свернувшийся, замерзший; состоят из остатков галактуроновой кислоты) также широко распространены в природе. Они содержатся в растениях, водорослях, фруктах.

Хорошо известным нам полимером является целлюлоза (неразветвленный полимер, состоящий из $\beta(1\rightarrow4)$ связанных D-глюкопиранозильных групп). Химической модификацией из него получают ацетат целлюлозы, гидроксипропилметилцеллюлозу, карбоксиметилцеллюлозу и др.

Еще одной большой группой биополимеров, получаемых из биомассы, являются белки (протеины, полипептиды). Они производятся животными, растениями и бактериями. В цепи белков (от греч. *proteios* – первичный, первый, имеющий первостепенное значение) могут входить 20 разновидностей α -аминокислот, соединенных амид-

ной (пептидной, $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \\ \parallel \quad | \\ -\text{C}-\text{N}- \end{array}$) связью. Следует отметить, что впервые белок был выделен в 1728 г. итальянцем Я.Б. Беккари в виде клейковины из пшеничной муки.

Коллаген – основной белок, входящий в состав живых организмов на Земле. В настоящее время описано 28 типов коллагена. Все они состоят из различных полипептидов, содержащих главным образом глицин, пролин, гидроксипролин и лизин. Эластичность коллагена определяется содержанием в нем глицина. *Желатин* – белок, состоящий из 19 аминокислот. Его механические и физические характеристики зависят от аминокислотного состава. *Эластин*, *альбумин* и *фибрин* тоже являются белками животного происхождения.

Из-за высоких производственных издержек и низкого выхода продукта используют в основном растительные белки: соевый, кукурузный, пшеницы (клейковина) и белки животных: казеин, коллаген (желатин) и кератин. Основными бактериальными белками являются лактадегидрогеназа, химотрипсин и фумараза.

Следующей группой природных БП являются полимеры, выделяемые из микроорганизмов. К ним относятся полигидроксиалканоаты (РНА) [2.39 и 2.40], целлюлоза [2.41], декстраны (dextrans, лат. *dexter* – правый, правосторонний и лат. *-an(e)* – суффикс, используемый для имен углеводов; полисахариды, построенные из остатков α -D-глюкозы с (1→6) гликозидными связями в цепях и (1→3) или (1→4) в разветвлениях) [2.42].

РНА изготавливаются из растительных сахаров методом бактериальной ферментации с помощью бактерий *Azotobacter*, *Bacillus*, *Methylmonas*, *Pseudomonas*, *Alcaligenes*, *Hydrogenjmonas* и др. [2.40]. Следует отметить, что эти бактерии способны образовывать полимер в средах, содержащих питательные углеродные вещества при дефиците азота и фосфора. Образующийся полимер является для них резервом (запасом) питательных веществ. Полимер накапливается в клетках в

виде гранул диаметром 0.2...0.7 мкм, которые затем извлекаются. Количество образующегося полимера может составлять до 90 % сухого веса самой бактерии [2.40]. Возможность получения полигидроксивалератов (ПГВ) из бактерий *Ralstonia entrophus* и *Bacillus megaterium* впервые была обнаружена во Франции в 1925 г. ПГВ разлагаются в компосте при влажности 85 % и температуре 20...60 °C на воду и углекислый газ за 7–10 недель [2.43].

Еще одной группой БП являются полимеры, получаемые из мономеров биологического происхождения. К таким полимерам относятся полимолочная кислота (PLA) и алифатические полиэфиры на основе молочной кислоты – полилактиды, получаемые поликонденсацией молочной кислоты или полимеризацией лактида (схема 2).

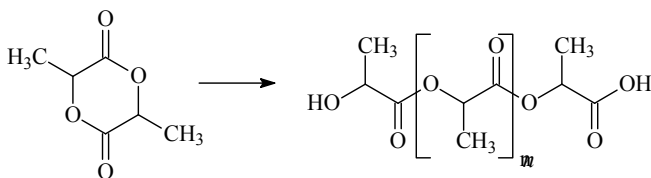
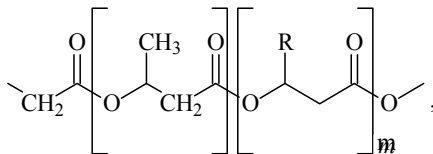


Схема 2. Реакция полимеризации лактида

Кроме того, существуют и БП, получаемые из синтетических мономеров. К таким полимерам относятся алифатические и ароматические полиэфиры, полиамиды, полиуретаны, полиангидриды и др.

Алифатические полиэфиры обычно делят на два класса: полигидроксоалканоаты (PGA) и поли(алкендикарбоксилаты) (PADC). PLA синтезируют из гидроксикислот HO–X–COOH реакцией поликонденсации, например, полигликолевую кислоту из гликолевой кислоты HO–CH₂–COOH или полилактонную кислоту из молочной кислоты HO–CH(CH₃)–COOH:



где R = C_mH_{2m+1}, m = 3...15.

PADC синтезируют реакцией поликонденсации диолов и дикарбоновых кислот. Например, поли(бутенкарбоксилаты) – из бутандиол-1,4 и янтарной или адипиновой кислот ($\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$, где $n = 2, 4$), а поли(этиленсукцинат) – из этилендиол-1,2 и янтарной кислоты.

Реакцией поликонденсации дикарбоновых кислот с многоатомными спиртами (схема 3) получают ароматические полиэфиры, например, полиэтилентерефталат (ПЕТ) – из терефталевой кислоты (бензол-1,4-дикарбоновая кислота) и этандиол-1,2 или глифталевых (глицерин и терефталевая кислота) и пентафталевых (пентаэритрит $\text{C}(\text{CH}_2\text{OH})_4$ и терефталевая кислота) смол.

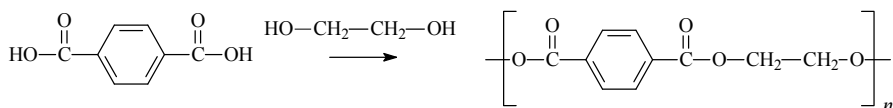


Схема 3. Реакция поликонденсации терефталевой кислоты с этандиолом

Полиамиды – также являются БП. Они содержат амидную связь – $\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-$. Их можно получать реакцией конденсации дикарбоновых кислот с диаминами, например, при взаимодействии адипиновой кислоты и гексаметилендиамина образуется нейлон-66 (схема 4).

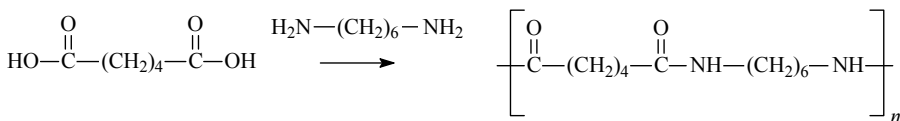


Схема 4. Реакция поликонденсации адипиновой кислоты с гексаметиленди- амином

Полиамид капрон (известный в США как нейлон-6, в ФРГ – перлон, в Швейцарии – грилон) можно получать из капролактама (схема 5).

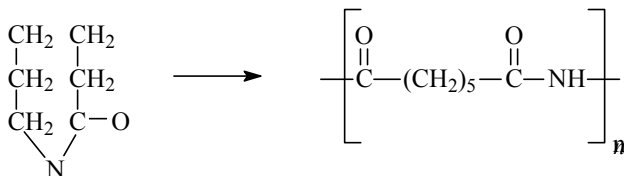


Схема 5. Реакция поликонденсации капролактама



2.1.3.2. Синтетические биоразлагаемые полимеры

Для придания биоразлагаемости традиционным синтетическим полимерам (ПЭ, ПП, ПВХ и др.) обычно применяют два подхода: 1) введение специальных функциональных групп в структуру полимера, ускоряющих его процесс разложения и 2) введение специальных добавок, приводящих к разложению полимера.

В качестве добавок можно использовать: соединения переходных металлов, которые запускают процесс разложения полимера в результате действия света, тепла и воды или природные биоразлагаемые наполнители. Следует отметить, что такие добавки являются сложными композиционными смесями. Они позволяют подвергать полимеры температурной обработке и использовать их длительное время, поскольку процесс разложения «включается» в определенное (заданное потребителем) время.

Основными производителями биоразлагаемых добавок являются американские компании Willow Ridge Plastics, BioTec Environmental, ECM BioFilms и британская компания Symphony Environmental. Для каждого типа традиционного полимера обычно используют свою добавку. Например, существуют добавки для полистирола, полиуретанов и ПЭТФ, разработанные компанией ECM BioFilms. Добавки EcoPure (компания Bio-Tec Environmental) являются универсальными, их можно использовать с большим количеством полимеров (более 15). Время разложения полимеров зависит от типа используемой добавки и от ее количества (1...8 % вес.), и варьируется от 9 месяцев до 5 лет. Стоимость таких добавок еще достаточно высока и составляет от 4.2 до 18 \$ за 1 кг [2.44].

Самой распространенной добавкой в мире является добавка d2W, производимая британской компанией Symphony. Она используется в 60 государствах Европы, Америки, Азии, как утверждают производители, для биоразложения ПЭ. По своей структуре d2W является мастербатч-гранулятом¹⁰ на полимерной основе. Добавляют его в ПЭ в количестве не более 1 %. Полимеры, получаемые с такой добавкой, относят к классу оксо-разлагаемых, поскольку их разрушение происходит в два этапа: первый – окисление и второй – разложение.

¹⁰ *Masterbatch* (англ. «суперконцентрат») – название концентратов красителей, пигментов и добавок в полимере.



Добавка состоит из антиоксидантов, обеспечивающих период стабильности полимера, и солей металла (никеля, кобальта, железа), которые запускают процесс расщепления С–С связей макромолекулы полимера. Несмотря на заявления производителей, что данная добавка приводит к полному разрушению полимера, появились работы [2.45 и 2.46], в которых была показана ее низкая эффективность. Исследование, проведенное в соответствии с международными стандартами, показало, что лишь 15 % ПЭ с добавкой d2W разложилось за 350 дней [2.45 и 2.46]. Поэтому в 2010 г. было принято решение разделить полимеры на группы по способу их разложения: 1) оксо-разлагаемые (разлагаемые кислородом в результате введения различных химических добавок); 2) биоразлагаемые (разлагаемые бактериями и другими микроорганизмами в природной среде); 3) фоторазлагаемые и т. д. Полимеры, содержащие оксо-добавки, в настоящее время не относят к биоразлагаемым полимерам.

В 1972 г. Потт (J.E. Potts) обнаружил, что линейные полимеры с молекулярным весом ниже 500 единиц способны перерабатываться некоторыми микроорганизмами [2.47]. Было предположено, что если разложить химическим путем синтетический полимер до молекулярной массы не более 500 единиц, то в дальнейшем он биоразложится на более мелкие молекулы. Поэтому с 70-х гг. XX века начались работы по созданию композиционных материалов (КМ), состоящих из традиционных синтетических полимеров и биоразлагаемых соединений.

Первые биоразлагаемые композиционные материалы, состоящие из синтетического полимера, крахмала и пластификатора, появились в Германии, Италии и США в 70–80-е гг. XX века. В качестве пластификаторов используют глицерин, сорбитол, волокна льна, конопля, полиоксиэтиленгликоль, амилозу, мочевины, поливиниловый спирт.

Крахмал – гидрофобное, полярное соединение, поэтому он плохо формируется с неполярными полимерами, в связи с этим обычно вводят небольшое количество сомономеров в состав полимера или модифицируют крахмал. Например, хорошо формируются следующие смеси: 1) крахмал, сополимер этилен-винилацетат; 2) крахмал, сополимер этилен-поливиниловый спирт; 3) крахмал, сополимер этилен-пропилен-малеиновый ангидрид. Такие КМ биоразлагаются под действием



спор грибов *Penicillium funiculogum*. Новые материалы Ecostar, Polysclean и Ampaset содержат ПЭ высокого давления, крахмалы злаковых растений в качестве биоразлагаемой добавки и антиоксиданты для уменьшения деструкции в процессе переработки композиции в изделия. БП, производимый в США под маркой TONE, состоит из поликапролактама и синтетического полимера (ПЭ, ПП, ПВХ, ПС, ПК, ПЭТФ). Такие полимеры являются термопластами. Они имеют низкую стоимость, легко перерабатываются различными методами. Быстро разлагаются на открытом воздухе.

В качестве биоразлагающихся добавок к синтетическим полимерам могут быть использованы, кроме крахмала, полимолочная кислота, неионные биологически активные соединения, концентраты костной и древесной муки на основе сывилена и др. К сожалению, последние исследования [2.45] показали, что такие синтетические полимеры в КМ, содержащие биоразлагающиеся добавки, распадаются на молекулы, которые не могут быть использованы микроорганизмами для питания. Поэтому такие мелкие частички могут лежать и загрязнять окружающую среду десятилетиями.

Другой способ превратить синтетические полимеры в биоразлагаемые – ввести «слабые» функциональные группы в основную цепь полимера, которые способны легко вступать в различные химические реакции. Например, сложноэфирные группы могут быть расщеплены химическим гидролизом, кетонные группы вступают в фотохимические реакции радикального типа [2.48].

Существует еще один вариант, пока, правда, кажущийся маловероятным. Нам поможет сама природа. Она создаст организмы, способные перерабатывать синтетические традиционные полимеры. Действительно, совсем недавно было показано, что гусеницы бабочки *Plodia interpunctella* способны расщеплять ПЭ с помощью бактерий, содержащихся в их кишечнике [2.49]. В 2016 г. британскими и испанскими биохимиками было обнаружено, что личинки восковой моли *Galleria mellonella* могут поедать ПЭ с образованием этиленгликоля [2.50].

2.1.3.3. Области применения биоразлагаемых полимеров

БП по своим физико-химическим свойствам подобны традиционным синтетическим полимерам, таким как ПП, ПЭ и другие, хотя они имеют и свои особенности, о которых будет рассказано ниже.



Поскольку БП являются материалами нетоксичными, произведенными из биологического сырья, биоразлагаемыми, биосовместимыми с различными тканями, то их применение лежит в основном в области медицины (хирургические и одноразовые материалы), фармакологии (доставка лекарств, пролонгация действия лекарственных веществ), гигиены (салфетки, подгузники), текстиля (одежда и ткани), сельского хозяйства (обволакиватели семян, разрушаемые пленки, рыболовные сети, мульчирующие покрытия), в пищевой промышленности (упаковочный и антиоксидантный материал), для изготовления различных бытовых изделий (ручки бритвенных станков, игрушки, посуда, соломинки) и т. д. Из-за их высокой стоимости приложения для медицинских целей они развивались быстрее, чем другие полимеры. Основные компании, производящие БП, и торговые марки производимых ими БП, приведены в табл. 2.6.

Стоит отметить, что полимеры, используемые в медицине, должны отвечать ряду требований. Прежде всего они должны быть биосовместимы с биологическим материалом, обладать достаточными прочностными характеристиками. Кроме того, продукты разложения полимера должны быть нетоксичными и легко выводиться из организма.

Полимеры биологического происхождения, такие как полисахара и белки, человеком используются уже сотни лет. Чаще всего в медицине применяют **белки**, поскольку они являются основным компонентом всех живых организмов на Земле. Из них изготавливают шовные и кровоостанавливающие материалы. Их используют в качестве средств доставки лекарственных препаратов. Например, желатином покрывают различные лекарства или применяют в качестве биоразлагаемого гидрогеля. Коллаген, эластин, альбумин и фибрин также применяются в медицине. Например, бычий альбумин, выпускаемый под маркой BioGlue® (CryoLife), используют в сосудистой хирургии. Клеи на основе фибрина марки Evicil® (Ethicon) – в хирургии как склеивающий ткани материал и кровоостанавливающий препарат. Коллагеновый материал кетгут используют в хирургии в качестве шовного материала. Коллаген часто применяют для адресной доставки антибиотиков, DNA, siRNA, белков. Коллагены марок Promogran® (Johnson & Johnson), Biobrane® (UDL Laboratories), OrCel® (Ortec International) применяют для заживления ран.



Таблица 2.6

Основные области применения биополимеров

Полимер	Где используется	Торговая марка	Компания
Растительный крахмал	Пакеты, пленки, одноразовая посуда, сетки, вспененные лотки, подложки	MATER-BI	Novamont (Италия) SPHERE (Франция) Plantic (Австралия) BASF (Германия)
Целлюлоза	Пленочные материалы для упаковки	Nature Flex	Innovia (США)
PLA (кукуруза)	Пакеты, сетки, лотки, стаканчики, трубки для ватных палочек, коробки для компакт-дисков, одноразовая посуда, бутылки	Biolice Ingeo	Lamagrain (Франция) Nature Works LLC (США) TyssenKrupp (Германия)
Целлюлоза, крахмал и хитозан	Упаковочная пленка, коробки	–	Research Development (Япония)
Ацетат целлюлозы, пластификатор и другие добавки	Полимер	Bioceta	Tubize Plastics (Франция)
Полилактид	Пленка	Lacea	Mitsui Toatsu&Dai Nippon (Япония)
Молочная кислота	Полимер	PURAC	Purac-Gruppe (Нидерланды)
Алифатические диолы, органические дикарбоновые кислоты	Водонепроницаемая и воздухо непроницаемая пленка	Ecoflex F	BASF (Германия)
Полиэстер	Упаковочная пленка	Biomax, Sorona	DuPont (Швейцария)
Алифатический литевой полиэфирамид	Полимер	Bak-2195	Bayer AG (Германия)
Полиэфир	Упаковочная пленка	Skuptrene	Sun Kyong Ind. (Южная Корея)

Бактериальные полисахариды также широко востребованы в медицине. Например, декстран, получаемый микроорганизмами *Leuconostoc mesenteroides*, *Leuconostoc dextranicum*, *Streptobacillerium dextranicum* из сахарозы или других углеводов [2.42]. Препараты на основе декстрана – полиглюкин, Dextran, Macrodex, Expanolex, Intradex, Dextraven – применяют в качестве синтетических плазмозаменителей, хотя в последнее время появились препараты плазмозаменителей на основе крахмала. Декстран используют в качестве средства доставки лекарственных препаратов в организм. Так было показано, что химическое присоединение к производным декстрана лекарственных веществ приводит к снижению их токсичности (серотонин, ацетилсалициловая кислота), увеличивает срок их действия (тетрациклин, цистамин), улучшает вкус препарата (папаверин, кодеин), в некоторых случаях влияет на антибактериальную активность (цистамин, неомицин) [2.42]. Кроме того, он применяется для изготовления оболочек различных фармацевтических препаратов, глазных капель, косметических средств. Декстран служит основой для получения молекулярных сит (сефадексов), используемых в хроматографии для разделения веществ с большой молекулярной массой.

Поли(β-гидроксиалканокаты) (РНА) – полиэфиры ($-\text{[O}-\text{CH(R)}-\text{CH}_2-\text{CO]}-$) также востребованы в медицине. Они могут быть получены из растительных сахаров методом бактериальной ферментации с помощью бактерий или синтезированы в промышленности. Физико-химические свойства РНА зависят от заместителя R и варьируются в широких пределах. Они могут быть хрупкими, гибкими, твердыми или быть как эластомеры. Поли(3-гидроксibuтират) (РНВ) является самым распространенным РНА. К сожалению, его невысокая стабильность в различных средах не позволяет его применять во многих областях. Для решения этой проблемы было предложено получать сополимеры с 3-гидроксивалератом (РНВV). Данный сополимер уже возможно использовать для производства суставов, сухожилий, тканей кожи, шунтов для соединения костей [2.51]. Сополимер РНВV выпускается английской компанией ICI под торговой маркой Biopol с 1980 г. Он характеризуется хорошей термостабильностью, имеет прочность, сопоставимую с ПП, пропускает кислород и может работать в агрессивных средах.

В медицине используют различные поли(α-эфиры), например, полигликолиды, полилактиды, поли(лактид-со-гликолиды), поликапро-



лактоны, полиуретаны и др. [2.51]. В Германии из PLA изготавливают хирургические винты, которые рассасываются через два года [2.52]. Это позволяет сократить время выздоровления пациента и не проводить повторную операцию для извлечения штифтов. В Японии была изготовлена из хитозана пленка толщиной всего в несколько нанометров для быстрого заживления ран [2.52].

В последние годы в связи с ухудшающейся экологической обстановкой БП стали применять в быту в качестве упаковочного материала, одноразовой посуды, гигиенических салфеток, наполнителей для подгузников и других бытовых предметов (см. табл. 2.6). При этом применяют не только БП, но и биоразлагаемые КМ. Среди БП стоит отметить PLA, из которой изготавливают контейнеры для яиц, фруктов, овощей, бутылки для различных напитков (воды, соков и т. д.). Примерно 20 % всех компаний, производящих БП, выпускают PLA. К сожалению, высокие коэффициенты диффузии CO_2 и O_2 не позволяют использовать PLA для хранения газированных напитков и продуктов питания. Американская фирма Cargill Inc. производит PLA из молочной кислоты биоразлагаемого полимера марки Eco-Pla. Этот БП по ударопрочности сравним с полистиролом [2.53]. Фирма Dai Nippon выпускает из PLA жесткую пленку, по свойствам сравнимую с полистиролом, эластичную, как полиэтилен. Из PLA изготавливают также стаканчики для йогурта «Активия» (компания *Danone* (Франция) марка *Ingeo* от *NatureWorks*), бутылки для минеральной воды *Biota* и йогурта *Stonyfield Farm* (компания *NatureWorks*, марка *Ingeo*) [2.52].

Для изготовления различных упаковочных материалов, пленок используют также и полиэфиры. Например, из полиэтилентерефлата (PET) производят бутылки компании *Coca-Cola* и *PepsiCo*. Из PET также получают корд для автомобильных шин, синтетические волокна, из которых потом ткут различные ткани (полиэстер, лавсан (СССР), терилен (Англия), дакрон (США)).

Интересным представляется направление получения «активных» упаковочных материалов, т. е. материалов, обладающих новыми свойствами, не характерными данному материалу, но необходимыми потребителю, за счет различных добавок. Например, введением фермента, гидролизующего молочный сахар, лактозы в состав внутренней защитной пленки упаковки можно получать безлактозное молоко, или иммобилизация холестеролредуктазы в упаковку поможет снижать



содержание холестерина в молоке и молочных продуктах [2.54]. Ведутся работы по синтезу съедобной бумаги из пюре овощей, ягод и фруктов, съедобных пленок из пектина. Например, корпорация BioEnvelope начала выпускать лекарственные препараты для лечения ангины в виде пищевой пленки и геля [2.54].

Для сельского хозяйства были разработаны специальные биоразлагающиеся укрывные материалы, которые после использования могут быть применены для мульчирования. Обычно такие пленки производят из полисахаров в смеси с поливиниловым спиртом, поли(этилен-со-акриловой кислотой) или поливинилхлоридом [2.48].

Для производства различных материалов часто используют крахмал в смеси с другими полимерами и его модификации. Из таких материалов уже производят поддоны для пищевых продуктов, пленки, упаковочные материалы, столовые приборы, контейнеры для хранения сельскохозяйственной продукции и многое другое.

Полиамиды – синтетические аналоги белков – широко применяются в текстильной промышленности. Из них получают синтетические волокна, например капрон (нейлон 6), анид (нейлон 66). Впервые синтез нейлона был проведен компанией DuPont (США) химиком У. Карозерсом в 1935 г. В 1938 г. изделия из этого материала поступили в продажу. Это были нейлоновые чулки.

В последние десять лет интерес к биоразлагаемым полимерам заметно вырос. Это связано с рядом причин: во-первых, с ухудшающейся экологической обстановкой; во-вторых, с истощаемостью невозобновляемых природных ресурсов. Поэтому поиск новых полимеров, произведенных из возобновляемых источников сырья и разлагающихся после их использования в течение короткого времени, является важной и актуальной задачей.

Согласно данным работы [2.55] мировой спрос на биоразлагаемые полимеры будет расти ежегодно на 19 % и может достичь 950 000 т. По прогнозам доля БП в 2022 г. составит не более 1 % от общего объема произведенного полимера. Это объясняется все еще высокой ценой БП по сравнению с традиционными синтетическими полимерами. Поэтому зарубежные компании ищут способы снижения цены на БП. Например, компания *Cargill Inc.*, разработав производство полилактида ферментацией декстрозы кукурузы, снизила стоимость молочной кислоты, используемой для получения PLA, с 250 до 2,2 \$ за 1 кг [2.56].



К сожалению, в России производство БП пока не развито и находится только в начале пути. В основном российские компании производят БП по западным технологиям. Например, компания «Евробалт» производит ПЭ с оксо-разлагаемой добавкой d2W, фирма «ТИКО пластик» выпускает биоразлагаемую упаковочную продукцию на основе полимеров с добавлением импортных катализаторов; фирма «Тампо Механик» выпускает мешки и пленки из полимера Ecovio фирмы BASF [2.35].

Стоит отметить, что работы по поиску способов получения БП все же ведутся в России. Так, в Институте биофизики СО РАН (Красноярск) был найден способ получения РНА с помощью водородокисляющих бактерий [2.57]. Полученный материал был назван «Биопластом», он проходит сейчас клинические испытания. Будем надеяться, что в России появятся и другие новые разработки БП.

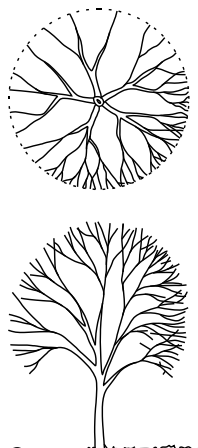
2.1.4. ДЕНДРИМЕРЫ

2.1.4.1. История развития химии дендримеров

Человек начал получать и использовать синтетические органические полимеры сравнительно недавно. Наверное, первым синтетическим полимером можно считать полистирол. В 1839 г. немецкому аптекарю Э. Симону удалось получить стирол, который почему-то со временем превращался из раствора в желе [2.58]. Конечно, о том, что был получен полимер, было установлено позже, в начале XX века Г. Штаудингером. За это открытие он получил Нобелевскую премию в 1953 г. [2.58].

В 1909 г. на заседании отделения химии Русского физико-химического общества Сергеем Васильевичем Лебедевым впервые был представлен научной общественности каучукоподобный полимер дивинил-бутадиен, аналог изопрена [2.59]. Впоследствии были синтезированы сотни новых полимеров.

Физико-химические свойства полимеров во многом определяются их химическим составом и структурой. Основным элементом структуры



высокомолекулярного соединения является полимерная цепь. Она может быть линейной, разветвленной, сшитой (рис. 2.8).

В 1984 г. независимо друг от друга Д. А. Томалия (D.A. Tomalia) и Г.Р. Ньюком (G.R.Newkome) синтезировали соединение поли(амидо-амин). Соединения, имеющие структуру как поли(амидон), Д.А. Томалия (D.A. Tomalia) назвал дендримерами от греческого слова *dendron*, что означает дерево, а Г.Р. Ньюком назвал их арборолами, от английского *arboreal* – похожий на дерево. Термин «дендример» был впервые применен на Первой Международной конференции по полимерам в Японии в 1984 г. [2.60]. Этот термин сегодня и используют химики. В Советском Союзе первые дендримеры были синтезированы А.М. Музафаровым и Е.А. Ребровым в 1989 г. [2.61 и 2.62]. Это были кремнийорганические дендримеры.

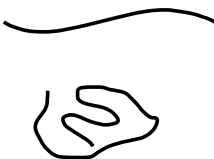
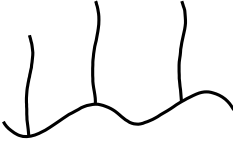
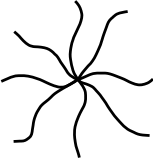
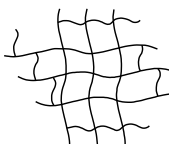
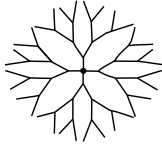
Линейная цепь	Разветвленная цепь	Сшитая цепь	Дендримеры
	 <p>Гребнеобразная</p>  <p>Звездообразная</p>		

Рис. 2.8. Основные структуры полимерной цепи

Следует отметить, что дендримеры отличаются от цепных высокомолекулярных соединений. Эти полимеры являются сверхразветвленными и каскадными. Возможность существования таких соединений была показана Флори еще в 1952 г. [2.63].



2.1.4.2. Структура дендримеров

Для того чтобы понять, чем же отличаются дендримеры от обычных цепных полимеров, рассмотрим их строение. Прежде всего, все дендримеры имеют **начальный центр (ядро)**, из которого отходят «ветви». Этот центр может состоять из одного атома или группы атомов. Количество «ветвей», исходящих из начального центра, называется *индексом ветвления ядра* (N_C), который обычно равен 1, 2, 3 и т. д. (табл. 2.7). Полимеры с N_C , равным 1, называют монодендронами; с N_C , равным 2, – дидендронами; с N_C , равным 3, – тридендронами; с N_C , равным 4, – тетрадендронами и т. д. Атомы, из которых происходит рост «ветвей», называют **узлами ветвления**. Число ветвлений, исходящих из каждого узла ветвления, называют **функциональностью звена** или **индексом ветвления звеньев** (N_B). Обычно (N_B) равна 2, 3 или 4 (табл. 2.8). Количество окружностей, полученных в результате соединения узлов ветвления, равноудаленных от начального центра, называют **генерацией** (G) (рис. 2.9) [2.64].

Следует отметить, что, начиная с третьей-четвертой генерации, молекула дендримера приобретает сферическую форму. Поэтому, зная значения индексов ветвления ядра и звеньев, а также генерацию, можно рассчитать количество функциональных (терминальных) групп ($N_{\text{терм}}$), число повторяющихся групп (степень полимеризации) (P) и молекулярную массу одной молекулы дендримера (M):

$$N_{\text{терм}} = N_C \cdot N_B^G,$$

$$P = N_C \frac{N_B^{G+1}}{N_B - 1},$$

$$M = M_{\text{нц}} + N_C \left[\frac{M_{\text{ез}} (N_B^{G+1} - 1)}{N_B - 1} + M_{\text{тг}} \cdot N_B^{G+1} \right],$$

где $M_{\text{нц}}$ – молекулярная масса начального центра (ядра); $M_{\text{ез}}$ – молекулярная масса повторяющейся единицы (единичного звена); $M_{\text{тг}}$ – молекулярная масса терминальной (функциональной) группы. Зная длины связей между атомами в молекуле дендримера, можно рассчитать диаметр макромолекулы для двух предельных конформаций, отвечающих вытянутым и сжатым (сморщенным) дендронам.



Таблица 2.7

Основные начальные центры (ядра) с различным индексом ветвления [2.65]

Индекс ветвления ядра N_C	1	2	3	4	6	8	12	N	
Структура									
Группы									

Таблица 2.8

Основные группы ветвления дендронов [2.65]

Функциональность звена N_B	2	3	4
Структура			
Группа			

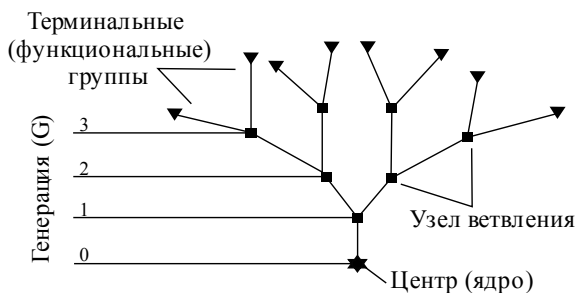


Рис. 2.9. Химический граф дендримера

В табл. 2.9 приведены рассчитанные и экспериментальные значения молекулярной массы и диаметра молекулы для поли(аминоамидного) полимера. Видно, что теоретические и экспериментальные данные хорошо совпадают. Экспериментально было показано, что полидисперсность такого полимера равна 1.001...1.005. Это говорит о том, что все молекулы в таком полимере имеют одинаковые размер и молекулярную массу.

Таблица 2.9

Рассчитанные и экспериментальные значения молекулярной массы и диаметра молекулы для поли(аминоамидного) полимера [2.66]

G	P	Молекулярная масса		Диаметр молекулы, Å	
		теоретическая	экспериментальная	теоретическая	экспериментальная
0	3	360	–	9.6...19.2	11.0
1	9	1044	–	12.8...28.8	16.0
3	45	5154	5200	24.1...51.2	32.0
4	93	10 633	10 700	30.6...65.6	40.0
5	189	21 563	21 600	38.5...81.6	56.0

В зависимости от их пространственного строения дендримеры можно разделить на три группы: 1) сферические (разветвленные группы исходят из центрального ядра); 2) цилиндрические и 3) линейные дендримеры (ответвления происходят из точек, расположенных вдоль основной линейной полимерной цепи) (рис. 2.10).

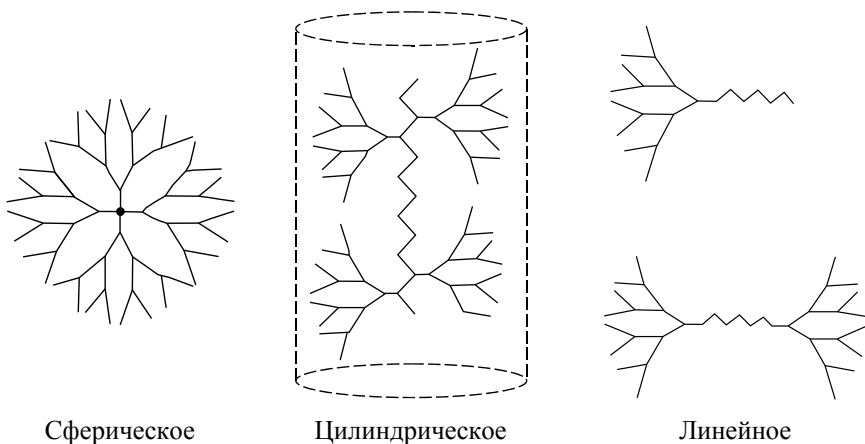


Рис. 2.10. Пространственное строение дендримеров

2.1.4.3. Синтез дендримеров

Синтез дендримеров является сложным многостадийным процессом. Он может быть управляемым и неуправляемым. В случае управляемого процесса получают бездефектные структуры с прогнозируемой молекулярной массой. Управляемый многостадийный ступенчатый синтез может быть **дивергентным** (от лат. *divergere* – расходиться), **конвергентным** (от лат. *con* – вместе и *vergere* – сближаться) или их комбинацией [2.65]. При **дивергентном** способе рост дендримера идет от ядра (центра) к периферии. При **конвергентном** способе сборка дендрона идет от периферии к центру (ядру) (схема 6). В случае **комбинированной методики** обычно монодендроны присоединяют к разветвляющемуся центру – дендримеру второй и третьей генерации, синтезированному дивергентно, или монодендроны присоединяют к линейной цепной молекуле. Следует отметить, что большую часть дендримеров получают управляемым методом синтеза.

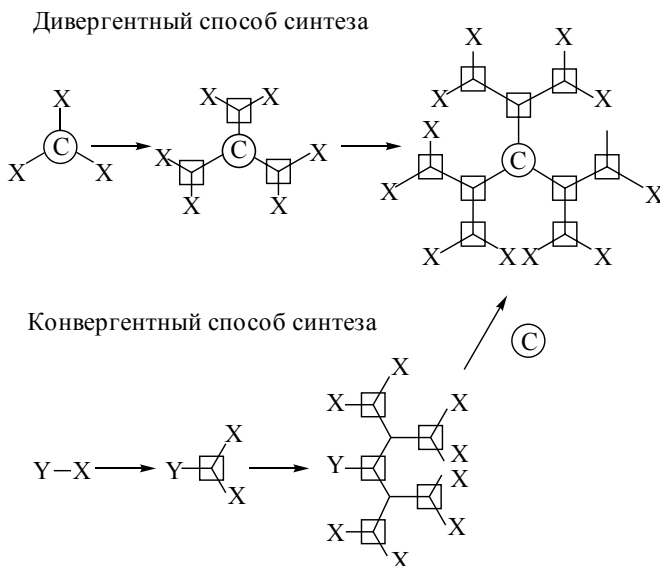


Схема 6. Схема дивергентного и конвергентного синтеза дендримеров

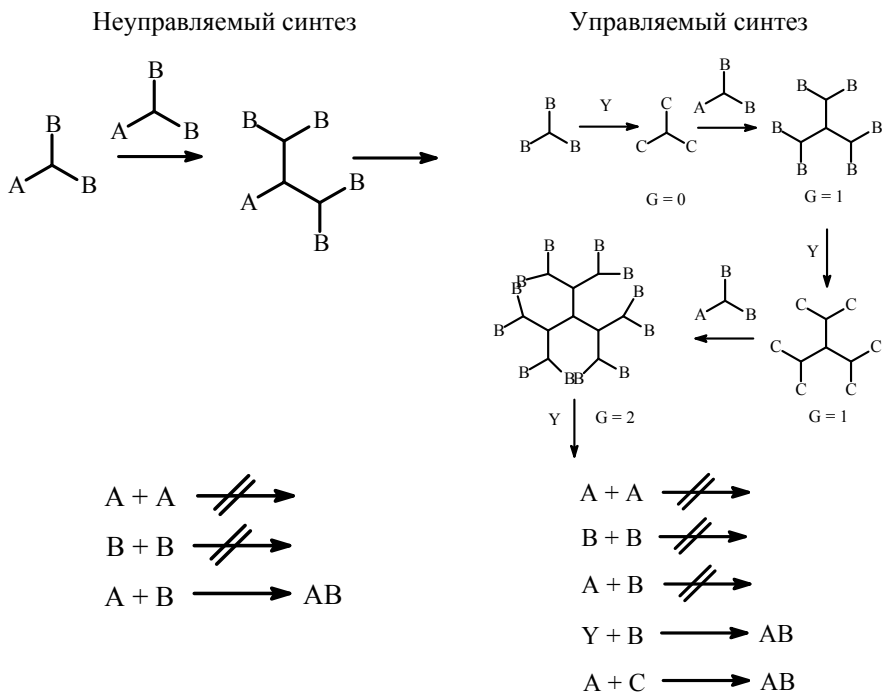


Схема 7. Схема управляемого и неуправляемого синтеза дендримеров

В случае управляемого синтеза внешние (периферические) группы (B) для формирования следующей генерации всегда трансформируют в реакционно-способные центры (C) (схема 7).

2.1.4.4. Физико-химические свойства дендримеров

По химическому строению дендримеры – это полимеры. Во-первых, они состоят из множества повторяющихся мономерных звеньев: дендритных, из которых построена вся молекулярная структура. Во-вторых, они имеют регулярную сверхразветвленную структуру. В то же время все молекулы имеют определенную (одинаковую) форму, размер и молекулярную структуру как низкомолекулярные соединения. Поэтому физико-химические свойства дендримеров имеют свою специфику, хотя они такие же, как и у цепных полимеров [2.67 и 2.68].



Дендримеры являются жидкостями или аморфными соединениями, хорошо растворимыми во многих известных органических растворителях. В отличие от цепных полимеров для дендримеров не характерно кристаллическое состояние. Однако дендримеры, содержащие мезогенные группы, могут иметь жидкокристаллическое упорядочение в растворах и расплавах.

Физико-механические свойства дендримеров систематически мало изучены. Тем не менее известны общие закономерности их поведения [2.67–2.69].

Дендримеры, так же как цепные полимеры, способны набухать, поглощая растворитель, и **коллапсировать**, выделяя растворитель. Объемное отношение клубок/глобула для дендримеров составляет 1.3...1.4 (для классических цепных полимеров – более 1000), где клубок – объем молекулы в набухом состоянии.

Основными характеристиками полимеров являются их **волокно- и пленкообразование, эластичность**. Для дендримеров не характерны эти свойства, что объясняется их структурными особенностями. Плотность собственных звеньев в макромолекулах дендримеров примерно на два порядка выше, чем в рыхлых клубках гибкоцепных полимеров, для которых плотность собственных звеньев составляет менее 1 %. Поэтому взаимопроникновение и перепутывание молекул для дендримеров невозможно. Как следствие, **растворимость** дендримеров в обычных органических растворителях значительно выше по сравнению с цепными полимерами.

Вязкость растворов дендримеров и линейных цепных полимеров зависит от молекулярной массы, хотя для разбавленных растворов дендримеров характеристическая вязкость (η) на два порядка ниже, чем для линейных цепных полимеров с близкой молекулярной массой. Для концентрированных растворов дендримеров различия еще более значительны. Это связано с тем, что характеристическая вязкость концентрированных растворов цепных полимеров пропорциональна концентрации C в степени n (C^n), где $1 < n < 10$. Для концентрированных растворов дендримеров характеристическая вязкость линейно зависит от объемной доли дисперсной фазы (ϕ): $\eta = \eta_0(1 + k\phi)$, где ϕ_0 – вязкость растворителя; k – постоянная.

Температура стеклования дендримеров и цепных полимеров зависит от молекулярной массы (M). Она растет с увеличением M .

При достижении некоторого значения M температура стеклования полимера перестает меняться. Температура стеклования дендримеров находится в более широком интервале температур (от -100 до выше 300 °С, что выше температуры разложения полимера). Поэтому дендримеры часто добавляют к классическим полимерам для повышения их термостойкости.

Дендримеры, так же как и цепные полимеры, могут образовывать **межмолекулярную сетку**. Межмолекулярная сетка классических полимеров образуется за счет перекручивания цепей или образования химических связей. У дендримеров концевые группы участвуют в образовании сетки. Концевые группы одной макромолекулы дендримера «запутываются» в концевых группах соседней макромолекулы дендримера (рис. 2.11).



Рис. 2.11. Схема образования межмолекулярной сетки [2.68]

Концевые функциональные группы дендримера могут быть использованы для создания новых дендримеров, прямой синтез которых невозможен. На основе одной структуры дендримера можно синтезировать дендримеры, проявляющие фото-, электро-, магниточувствительность и другие свойства [2.68].

Внутренняя сфера дендримера также может быть использована для придания молекулам новых физико-химических свойств [2.69]. Например, если поместить комплексы металлов или металлические частицы внутри молекулы, то дендримеры можно будет использовать в качестве каталитических нанореакторов.

В настоящее время дендримеры активно исследуются химиками, физиками и биологами. Им предсказывают большое будущее, как материалам нового поколения.



Небольшие размеры дендримеров (1...100 нм), высокая растворимость в различных средах и другие характеристики позволяет использовать их в медицине как носители для доставки противовирусных, противомикробных, химиотерапевтических лекарственных препаратов не просто в больной орган, а непосредственно в клетку. Кроме того, они могут служить платформой для создания лекарственных препаратов и выступать как мимические биологические мембраны [2.70]. В настоящее время уже разработан вагинальный гель на основе полилизинового дендримера, предотвращающий передачу вируса иммунодефицита человека (ВИЧ) и вируса герпеса [2.71].

Высокая концентрация внешних функциональных групп позволяет изменять их физико-химические свойства в широких пределах. Появились сообщения об использовании дендримеров в качестве переносчика энергии. При этом в зависимости от введенных групп были получены молекулярные антенны¹¹ и фотовольтаические устройства¹² [2.68]. Введение мезогенных групп в состав дендримера позволяет получать жидкокристаллические полимеры или жидкокристаллические дендримерные комплексы, отличающиеся от уже известных, поскольку все функциональные группы находятся во внешней сфере молекулы [2.72].

Благодаря высокой температуре стеклования дендримеров по сравнению с классическими полимерами появляются возможности получения новых материалов. Это позволяет получать полимеры с более высокой термической стабильностью. Возможность синтеза наночастиц во внутренней сфере дендримера открывает ученым дорогу к синтезу молекулярных порошков [2.68].

2.2. МЕТАЛЛООРГАНИЧЕСКИЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ ПОЛИМЕРЫ

История металлорганических полимеров началась в 1897 г. с синтеза Хофманом (Hofmann) и Куспертом (Kuspert) бензолсодержащего комплекса $\text{Ni}(\text{CN})_2 \cdot \text{NH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_6$ [2.73]. Авторы показали,

¹¹ Молекулярные антенны – органическое соединение, содержащее два типа люминофоров, один из которых является донором, а другой – акцептором энергии электронного возбуждения.

¹² Фотовольтаическое устройство – устройство, преобразующее солнечную энергию в электрическую.

что такие комплексы в водном аммиаке могут быть получены по реакции цианида никеля с ароматическими соединениями, такими, как тиофен, фуран, пиррол, фенол, анилин и пиридин. Только в 1952 г. Ренером (Rayner) и Павелом (Powell) рентгенографически была установлена структура этих соединений [2.74] и показано, что атомы никеля, ковалентносвязанные $-\text{CN}$ группами, образуют слои. Кроме того, между атомами никеля, расположенными в параллельных слоях,

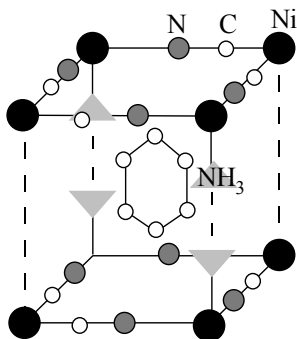


Рис. 2.12. Схема расположения Ni, $-\text{CN}$ групп и молекул аммиака в комплексе $\text{Ni}(\text{CN})_2\text{NH}_3\text{C}_6\text{H}_6$ [2.74]

находятся еще по две аминогруппы. Такая конструкция приводит к образованию полости, внутри которой располагается бензол (рис. 2.12).

В 1880–1890 гг. А. Вернер (Alfred Werner, 1866–1919 г.) при исследовании свойства металлгалогенидов получил пять различных координационных комплексов $\text{PtCl}_4 \cdot n\text{NH}_3$ ($n = 2 - 6$) [2.75]. За открытие координационных соединений он был награжден Нобелевской премией по химии в 1913 г. Впоследствии были синтезированы комплексы MX_4L_2 , где М – двухвалентный переходный металл, например Fe(II), Co(II) Ni(II), Cu(II); L – анионные лиганды,

например NCS^- , CN^- , NCO^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- ; X – нейтральная молекула, например пиридин, аммиак, арилалкиламин [2.76]. В 1957 г. Шaeффер (W.D. Schaeffer) обнаружил, что такие комплексы способны выделять ароматические соединения из смесей без изменения структуры [2.77]. Следует отметить, что комплексы Вернера образуют одномерные каналы (1D), внутри которых могут располагаться молекулы-гости, в то же время комплексы Хофмана образуют систему из двумерных каналов (2D). Рентгеновским методом Луди (A. Ludi) показал, что берлинская лазурь $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3\text{CH}_2\text{O}$, открытая еще в 1706 г. в Берлине красильщиком Дисбахом (Diesbach) [2.78], в твердом состоянии образует 3D координационные полимеры [2.79].

Первоначально соединения, такие как комплексы Вернера, Хофмана и комплексы, аналогичные берлинской лазури, называли клатрата-



ми¹³, а впоследствии – координационными полимерами. Стоит отметить, что термин «полимер» был введен Берцелиусом (J.J. Berzelius) в 1833 г. и обозначал любое соединение, состоящее из многократно повторяющихся одинаковых единиц [2.80]. В 1910 г. Шибата (Y. Shibata) впервые применил термин координационный полимер к димерам и тримерам различных аминонитратов кобальта(II). В 1964 г. Байлар (J.C. Bailar) ввел новое понятие координационного полимера [2.81]. В настоящее время «координационными полимерами называют высокомолекулярные соединения, составленные из повторяющихся органических молекул и ионов металлов, связанных между собой межмолекулярными (нековалентными) взаимодействиями» [2.82].

В России первые работы по синтезу металлоорганических координационных полимеров (МОКП) были начаты академиком В.В. Коршаком еще в конце 1950-х гг. [2.83]. Им были синтезированы металлоорганические координационные полимеры, содержащие поли-β-дикетоны. Однако в 1960-е гг. эти работы были практически свернуты, хотя за рубежом исследования в этом направлении продолжались [2.84, 2.85]. Существенный прорыв в этой области произошел в конце 1990-х гг. В настоящее время синтезировано около 11 000 МОКП, примерно 3000 имеют 3D-структуру и 6000 – 2D-структуру [2.86]. В настоящее время в литературе можно встретить различные названия таких соединений: МОКП, металлоорганические каркасы, цеолитоподобные материалы, кристаллические микропористые металлоорганические координационные полимеры, металлоорганические решетки, MOF (metallorganic framework) [2.86].

2.2.1. СТРУКТУРА МЕТАЛЛОРГАНИЧЕСКИХ КООРДИНАЦИОННЫХ ПОЛИМЕРОВ

Как и все координационные соединения (лат. *co* – вместе и *ordinatio* – упорядочение) МОКП состоят из центрального иона металла или кластеров (комплексобразователей), соединенных между собой жесткими органическими мостиковыми молекулами (линкер, лиганд). В зависимости от координационного числа (КЧ) комплексобразователя вокруг него могут быть расположены два, три и более

¹³ Клатраты (лат. *clathratus* – защищенный решеткой) – соединения, в которых молекулы одного сорта («гости») заключены в полости, образованные молекулами другого сорта («хозяевами»).

линкера. Лиганд характеризуется дентатностью (от английского *dent* – зуб), т. е. числом координационных мест, занимаемых лигандом в координационной сфере комплексообразователя. В результате образуются координационные сети с органическими лигандами, содержащими поры (рис. 2.13).

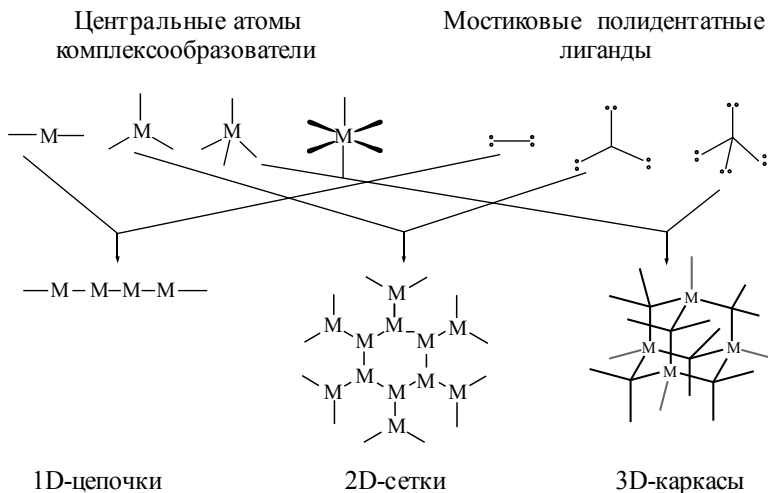
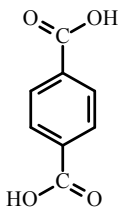
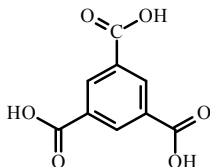


Рис. 2.13. Принцип построения координационных полимеров [2.87]

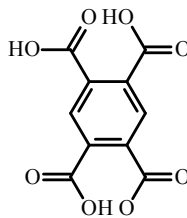
Для синтеза МОКП в качестве центрального атома обычно используют соли металлов Cu^+ , Cu^{2+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Mg^{2+} , лантаниды, а в качестве лигандов – различные органические соединения, в основном карбоновые кислоты и азотсодержащие соединения, а также соединения, состоящие из различных функциональных групп, например, пиридинной и карбоксильной группы (рис. 2.14). Координируясь вокруг ионов металла, линкеры образуют молекулярные кластеры, которые обозначают как MBV (*molecular building block*). Часто в литературе MBV рисуют в виде полиэдров и называют SBU (*secondary building unit*) (табл. 2.10) [2.76]. В 2007 г. в Кембриджской структурной базе данных (CSD) уже был зарегистрирован 131 вариант геометрии вторичных структурных единиц [2.88]. Термин SBU был придуман для МОКП как аналог SBU в химии цеолитов. Однако в МОКП эти SBU служат жесткими вершинами.

Карбоксилат-содержащие лиганды

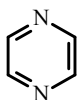
Бензол-1,4-дикарбоновая кислота



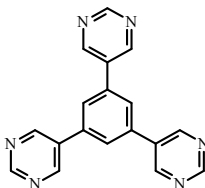
Бензол-1,3,5-трикарбоновая кислота



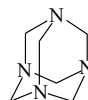
Бензол-1,2,4,5-тетракарбоновая кислота

N-содержащие лиганды

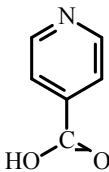
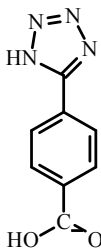
Пирозин



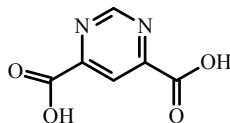
1,3,5-трис(3,5-пиримидил)бензол



Гексаметилен-тетрамин

Гетерофункциональные лиганды4-пиридинкарбоновая кислота
(изоникотиновая кислота)

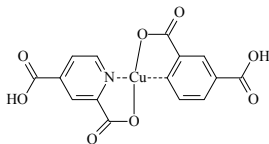
4-тетразолилбензойная кислота



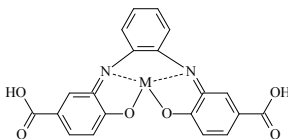
4,6-пиримидиндикарбоновая кислота

Металлолиганды [2.89]

Пиридин-2-карбоксилатный тип



Тип основания Шиффа



M = Cu(II), Co(II)

Ацетилацетонатный тип

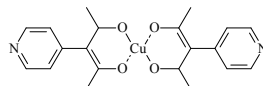


Рис. 2.14. Основные мостиковые лиганды, применяемые для синтеза МОКП

Т а б л и ц а 2.10

Молекулярные кластеры MBV и соответствующие им SBU [2.76]

MBV	SBU	Примеры кластеров
		Биядерный тетракарбоксилатный кластер $M_2(RCO_2)_4$
		$M_3O(RCO_2)_6(H_2O)_3$
		$M_4O(RCO_2)_6$

SBU, соединяясь вершинами с помощью линейных лигандов, образуют структуру, имеющую большие полости и каналы, которые доступны для входа и выхода других молекул (рис. 2.15). Как было отмечено выше, такие соединения называют пористыми координационными полимерами. По номенклатуре IUPAC их делят на три класса: микропористые (линейные размеры поперечного сечения полостей до 20 Å), мезопористые (поперечное сечение от 2 до 50 нм) и макропористые (поперечное сечение больше 50 нм). МОКП являются микропористыми соединениями.

Для SBU было введено понятие точки расширения, означающее количество связей, которые может образовать один металлический кластер с другим металлическим кластером с помощью органических линкеров. Например, кластер $Zn_4O(COO)_6$ в MOF-5 содержит шесть карбоксилатных групп и, следовательно, имеет шесть точек расширения. Такой SBU может выступать в качестве строительного блока

с октаэдрической формой. Количество точек расширения может быть любым. Это зависит от типа металла и кластера. Так, в работе [2.87] рассматривается кластер, состоящий из 84 атомов Mn. Атомы Mn, взаимодействуя с карбоксилатными группами лиганда, образуют кольцо с 66 точками расширения.

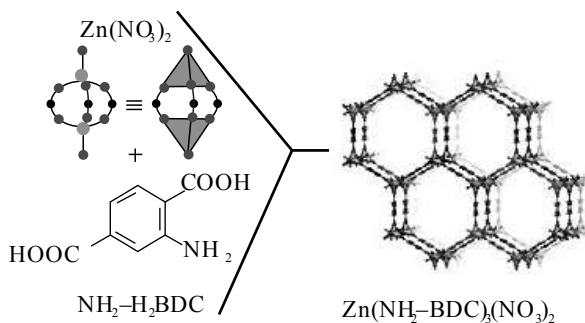


Рис. 2.15. Схема построения МОКП из SBU [88]

Построение МОКП с использованием методологии строительных блоков было предложено австралийцами Хоскинсом (B.F. Hoskins) и Робсоном (R. Robson), которая была названа «node-and-spacer». Они предположили, что спонтанное образование бесконечных упорядоченных каркасов возможно при условии связывания тетраэдрических или октаэдрических узлов (ребра предполагаемого каркаса) стержнеобразными единицами (вершины предполагаемого каркаса) [2.90, 2.91]. Такое соединение должно приводить к образованию 3D-структур с большими порами. Структуры, построенные из тетраэдрических центров, должны давать структуру либо подобную кубической решетке алмаза, либо гексагональной решетке Лонсдейлита, а построенные из октаэдрических центров, должны давать простую кубическую решетку, подобную α -полонию. Используя данный подход, им удалось синтезировать металлоорганический координированный каркас $(\text{Cu}^I[\text{C}(\text{C}_6\text{H}_4\text{CN})_4])^{n+}$, содержащий полости по форме адамантана размером 700 \AA^3 .

Таким образом, варьируя органические лиганды и SBU, можно направленно создавать пористые координационные каркасы с желаемой топологией и структурными параметрами (размер каналов).



2.2.2. НОМЕНКЛАТУРА МОКП

Основные принципы построения названий МОКП рассмотрены в работах [2.92, 2.93]. Согласно решению ИЮПАК (IUPAC), была разработана специальная номенклатура Reticular Chemistry Structure Resource (RCSR). Все МОКП, имеющие кристаллические материалы, построены из кластеров, соединенных политопными органическими линкерами, с образованием прочного каркаса, содержащего полости, достаточные для входа и выхода гостевых молекул, называют металлоорганическими каркасами (MOF – metal-organic framework, в данной работе МОКП).

МОКП представляют в виде специальных графов, называемых периодической сетью. В случае с МОКП полиатомные группы действуют как вершины и ребра сетки. Номенклатура МОКП построена по аналогии с цеолитами. Однако в основу их положена топология сетей. В настоящее время существует 1600 сетей, описывающих МОКП. Каждая сеть имеет свое название, состоящее из трех букв. Название строится по аналогии с названиями цеолитов. Так, каркас цеолита содалит имеет код SOD. МОКП с каркасом, подобным содалиту (имеющим сеть с четырьмя связями), будет называться **sod** (строчные буквы, жирный шрифт). Четырехсвязным сетям, как каркасу алмаза и каркасу кварцевой формы кремнезема, присваиваются символы **dia** и **qtz** соответственно (рис. 2.16). Кроме того, в номенклатуре МОКП предусмотрено использование дополнительных букв (пишутся через черточку): (a) – относится к расширенной сети, в которой вершины исходной сетки заменяются группой вершин с формой исходной координатной фигуры вершины; (b) – бинарная версия сети с одним видом вершины (одноуровневая); (c) – обозначающих катанацию сетей¹⁴, (d) – относится к двойной сети и т. д.

Структурную базу данных RCSR каркасов МОКП можно найти на сайте <http://rcsr.anu.edu.au>. Как и в случае с цеолитами, существует тривиальная номенклатура МОКП. Название может содержать буквенную аббревиатуру, составленную из первых букв названия университета или места их синтеза (UiO, MIL, HKUST), описания свойств материала, их топологии (MOF-5, ZIF) и т. д. В некоторых случаях пишут химическую формулу МОКП (Fe_2dobdc , $\text{Zn}_2\text{bdc}_2\text{dabco}$ или $[\text{Fe}_2\text{dobdc}]_n$, $[\text{Zn}_2\text{bdc}_2\text{dabco}]_n$) (табл. 2.11).

¹⁴ Катанация – взаимопроникновение сетей.

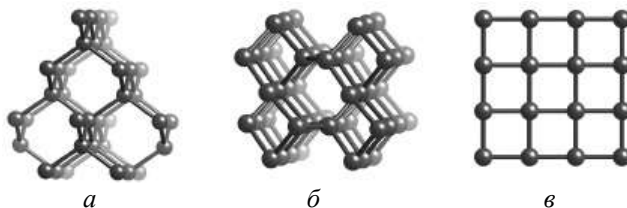


Рис. 2.16. Топология сетей с четырехсвязными точками ветвления или вершинами:

a – dia (алмазная структура); *б* – хиральная qtz (кварц);
в – 2D sql сети [2.93]

Т а б л и ц а 2.11

Название МОКП [2.94]

Аббревиатура	Формула	Расшифровка аббревиатуры
HKUST-1 (MOF-199)	$\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$	H ong K ong U niversity of S cience and T echnology
UiO-66	$\text{Zr}_6\text{O}_6(\text{BDC})_6$	U niversitetet i O slo
IRMOF-1 (MOF-5)	$\text{Zn}_4\text{O}(\text{BDC})_3 \cdot 7\text{DEF} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	I so R eticular M etal- O rganic F rameworks
MIL-53	$\text{Al}(\text{OH})(\text{BDC})$	M aterials of I nstitut L avoisier
ZIF-8	$\text{Zn}(\text{MIM})_2$	Z eolite I midazolate F ramework

2.2.3. ОСНОВНЫЕ МЕТОДЫ СИНТЕЗА МОКП

Существует большое количество методов синтеза МОКП. Среди них можно выделить традиционный; микроволновой, электрохимический; механохимический и звукохимический [2.95]. Независимо от метода синтеза удаление растворителя из МОКП является сложной задачей, так как при неверно выбранных условиях очистки МОКП возможно разрушение каркаса (особенно если содержатся достаточно прочные связи между гостевыми молекулами и остовом или если для удаления включений необходима высокая температура). Очень часто для синтеза МОКП используют низкокипящие растворители [2.95].



Традиционный метод синтеза является основным методом получения МОКП. В этом случае кристаллы медленно вырастают из горячего раствора. Традиционный метод обычно делят на две большие группы: сольвотермальный и несольвотермальный. Основное их различие состоит в температурном режиме. В сольвотермальном методе реакцию проводят при повышенном давлении и температуре кипения (или выше) растворителя, в несольвотермальном методе синтез проводят при температуре ниже кипения растворителя и при атмосферном давлении. Определяющими факторами традиционного метода являются: а) выбор реагентов (соли (источника металла), формы органического линкера и растворителя) и б) подбор условий синтеза (рН раствора и температуры, обеспечивающих лучший выход продукта). Несольвотермальным методом были получены MOF-5, MOF-74, MOF-177, ZIF-8 [2.95]. Повысить выход, пористость и кристалличность продукта можно, применив сольвотермальный синтез. Этим методом были получены UiO-67 ($\text{Zr}_6\text{O}_4(\text{OH})_4(\text{CO}_2)_{12}$), цеолитоподобные каркасы с цинком (ZIF-1-4, -6-8, -10, -11) и с кобальтом (ZIF-9, ZIF-12).

Впервые **микроволновой метод синтеза** для получения МОКП был применен в 2005 г. [2.95]. В этом методе используют электромагнитное излучение с частотой 300...300 000 МГц. Синтез проводят воздействием на полярные молекулы или на свободные ионы. В результате полярные частицы ориентируются относительно постоянно меняющегося поля, при этом в растворе электролита возникает ток и происходит разогрев реакционной смеси за счет сопротивления. Следует отметить, что микроволновое излучение помогает существенно сократить время синтеза. Например, время синтеза MIL-100 из хрома, H_3BTC и водного раствора плавиковой кислоты сольвотермальным методом составляет 96 ч, а микроволновым методом – 4 ч. Температура и метод нагревания реакционной смеси влияют на структуру получаемого продукта. Так, из одной реакционной смеси соли $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и бензол-1,3,5-трикарбоновой кислоты при 140...170 °С были получены три фазы состава $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_3$, $[\text{Cu}_2(\text{BTC})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}(\text{BTC})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [2.95].

В 2005 г. фирмой BASF был разработан **электрохимический способ** синтеза МОКП [2.96]. Ионы металла, необходимые для построения кластера SBU, вводятся в реакционную среду, содержащую молекулы линкера и электролит, в результате растворения анода. Это позволяет



снизить вклад побочных продуктов (образование анионов) и делает процесс более технологичным. Таким способом был получен Cu-BTC-MOF (растворяющийся анод – медные листы).

В 2006 г. для синтеза $[\text{Cu}(\text{INA})_2]$ был применен **механохимический метод (solvent-free)** [2.97]. Продукт этого метода был получен смешением в шаровой мельнице в течение нескольких минут ацетата меди и изоникотиновой кислоты (INA). В результате был получен продукт состава $\text{Cu}(\text{INA})_2 \cdot x\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$. Находящиеся в порах вода и уксусная кислота являлись продуктами реакции и удалялись нагреванием. В 2010 г. таким методом из ацетата меди и BTC был получен HKUST-1 [2.98].

Ультразвуковой метод также может быть применен для синтеза МОКП. В 2008 г. с помощью этого метода из ацетата цинка и BTC в течение 5...90 мин был синтезирован $\text{Zn}_3(\text{BTC})_2$ [2.99], а из $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и BDC – MOF-5 [2.100]. В работе [2.101] было проведено сравнение различных методов синтеза HKUST-1 (синтез при атмосферном давлении и нагревании с обратным холодильником, сольвотермальный синтез, электрохимический, микроволновой, механохимический (с добавлением растворителя) и ультразвуковой). Было показано, что все методы позволяют получать чистую фазу. Однако ультразвуковым методом можно получить максимальный выход за более короткое время синтеза.

2.2.4. СИНТЕЗ ФУНКЦИОНАЛИЗИРОВАННЫХ МОКП

В настоящее время существует три способа модификации металлоорганического каркаса МОКП: 1) введением новых заместителей в органический линкер; 2) введением различных функциональных групп в неорганический узел; 3) введением атомов и молекул в свободное внутрикристаллическое пространство (рис. 2.17) [2.102].

Введение различных функциональных групп в неорганический узел возможно в результате модификации неорганического узла различными допирующими молекулами без изменения координационных свойств неорганических строительных блоков каркаса. Ион металла в неорганическом узле после удаления координированных молекул растворителя (вода, ДМФА, ДМСО и др.) из аксиальных позиций превращается в координационно-ненасыщенный центр (CUS) (схема 8).

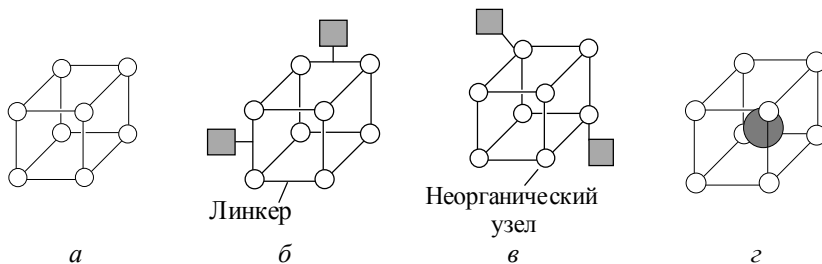


Рис. 2.17. Основные подходы модификации МОКП:

a – схематическое изображение МОКП; *б* – введение новых заместителей в органический линкер; *в* – введение различных функциональных групп в неорганический узел; *г* – введение атомов и молекул в свободное внутрикристаллическое пространство

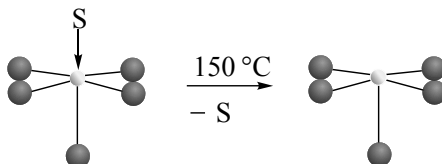


Схема 8. Образование координационно-ненасыщенного центра (CUS) в МОКП

Такой CUS-центр может образовывать координационную связь с различными льюисовскими основаниями. Например, CUS-центры HKUST-1(Cu) способны адсорбировать сухой пиридин, а CUS-центры MIL-100, MIL-101 адсорбируют метанол [2.102] без изменения структуры каркаса. В работе [2.103] MIL-101, полученный микроволновым синтезом в результате взаимодействия $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ и терефталевой кислоты, был модифицирован этилендиамином, цистеамином, пропилтриэтоксисиланом (схема 9). Во всех случаях происходила координация аминогруппы на CUS-центре МОКП.

Введение новых заместителей в органический линкер – способ, позволяющий синтезировать МОКП с новыми физико-химическими характеристиками. Можно выделить два основных подхода модификации органического линкера: первый – введение заместителя в линкер с последующим синтезом МОКП и второй – введение заместителя в линкер, содержащийся в готовом МОКП.

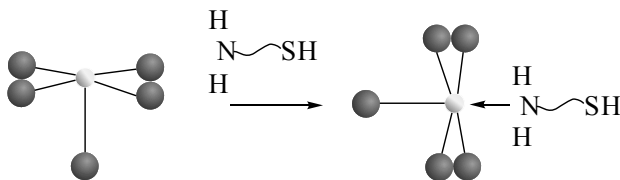


Схема 9. Графитирование MIL-101 цистеамином [2.103]

Первым способом модификации органического линкера были синтезированы, например, изоструктурные UiO-66-X с использованием $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ и терефталатных линкеров, содержащих в качестве заместителей $-\text{NH}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{I}$, $-\text{Cl}$, $-\text{CH}_3$ (рис. 2.17) [2.104] и др.

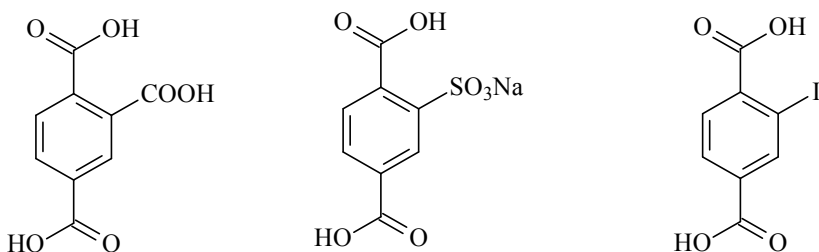


Рис. 2.18. Заместители, используемые для синтеза изоструктурных UiO-66-X [2.104]

Введение новых функциональных групп в линкер уже готовых МОКП впервые было проведено в 2005 г. [2.105]. Для этого был проведен двухстадийный синтез. На первой стадии из аксиально-хирального мостикового лиганда R-6,6'-дихлоро-2,2'-дигидрокси-1,1'-бинафтил-4,4'-бипиридин и CdCl_2 был получен 3D гомохиральный пористый МОКП. На второй стадии этот МОКП был модифицирован $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (рис. 2.19). Данный Ti-содержащий МОКП был активен в реакции получения хиральных вторичных спиртов из ароматических альдегидов в присутствии ZnEt_2 . Авторы предположили, что только треть всех лигандов взаимодействует с $\text{Ti}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_3$.

Также возможна постсинтетическая модификация IRMOF-1 карбонильными комплексами $\text{M}(\text{CO})_6$, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}$ [2.106]. Карбонильные группы в модифицированном МОКП могут замещаться на атом водорода или азота при облучении квантом света. Это открывает возмож-

ность использования модифицированных IRMOF-5 для хранения и транспортировки данных газов.

В работе [2.107] предложено ковалентно связывать металлокомплексы $\text{VO}(\text{acac})_2$. Для этого к лиганду IRMOF-3, содержащему аминогруппу, была «пришита» салициловая группа, затем произведена фиксация $\text{VO}(\text{acac})_2$. Полученный модифицированный V-содержащий МОКП был изучен в реакции окисления циклогексана трет-BuOOH. К сожалению, было отмечено разрушение каркаса МОКП.

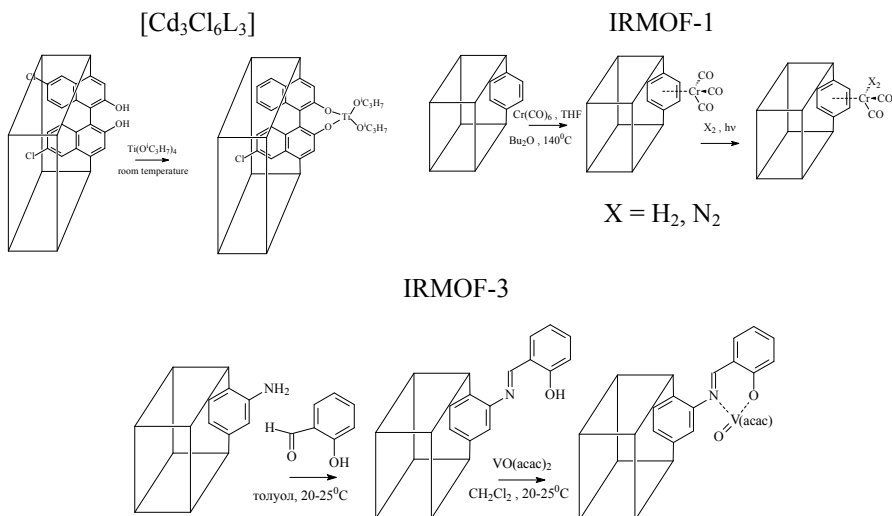


Рис. 2.19. Схема постсинтетической модификации $[\text{Cd}_3\text{Cl}_6\text{L}_3]$ [105], IRMOF-1 [2.106] и IRMOF-3 [2.107]

Введение атомов и молекул в свободное внутрикристаллическое пространство МОКП. Этот способ очень активно применяется для придания новых физико-химических свойств МОКП [2.94, 2.102, 2.103]. МОКП могут быть допированы щелочными металлами (Li), благородными металлами (Au, Ag, Pt и др.) и гетерополикислотами (ГПК). В этом случае инкапсулирование частиц проводится в уже готовый каркас МОКП. Такой метод называется «*ship-in-a-bottle*». Другой подход «*bottle-around-a-ship*» состоит в синтезе каркаса МОКП вокруг необходимой частицы. Таким способом можно получить МОКП с магнитными частицами Fe_3O_4 , порфиринами, металлопорфинами.

2.2.5. ПРИМЕНЕНИЕ МОКП

Как уже было сказано, МОКП – материалы, обладающие уникальными свойствами. В первую очередь они имеют высокую удельную поверхность (до $5000 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$), большой размер пор ($5 \dots 98 \text{ \AA}$) и структуру, подобную цеолитам [2.108]. Кроме того, в своем составе они содержат различные функциональные группы, позволяющие использовать их в кислотно-основных и окислительных реакциях, процессах газоочистки и др.

Так, МОКП могут позволить решить задачи, связанные с технологиями хранения и переработки энергии. Поиск *новых видов топлив* – экологически чистых по сравнению с традиционными ископаемыми видами топлив – очень важная задача. Водород является привлекательной заменой, так как имеет значительно более высокое энергетическое содержание (почти в три раза больше, чем у бензина) и его выхлопные продукты содержат экологически чистый водяной пар, а не парниковый углекислый газ и токсичные окислы азота. В 2009 г. было продемонстрировано, что Ru-MOF может выступать в роли катализатора **разложения воды** при воздействии видимого света с длиной волны 450 нм . При этом квантовый выход составлял 4.82% [2.109]. Позднее были синтезированы другие МОКП, способные проводить фотокаталитическое разложение воды, например, $\text{MOF}(\text{Ti})\text{-NH}_2$ (рис. 2.20), $\text{MIL-101}(\text{Cr})/\text{CdS}/0.5\%(\text{масс.})\text{Pt}$, ZIF-8, ZIF-9 и др. [2.110].

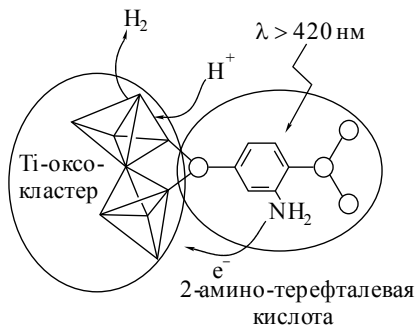


Рис. 2.20. Схематическая иллюстрация фотокаталитического разложения воды на $\text{MIL-125}(\text{Ti})\text{-NH}_2$ [2.110]

Фотокаталитическое восстановление CO_2 с использованием в качестве катализатора МОКП является перспективным направлением, поскольку продукты данной реакции, такие как CO , HCOOH , MeOH и CH_4 , используются в промышленности и могут выступать в роли энергоносителей. В работе [2.111] был описан синтез UiO-67 , модифицированного металлоорганическими комплексами Ir, Ru, Re и аммоний-церий(IV)нитратом ($(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$). Такие UiO-67/X были также

активны в реакциях фотокаталитического восстановления CO_2 , фотоокислении воды, аза-Генри-реакции, фотоаэробном взаимодействии аминов с образованием иминов, фотоокислении тиаанизола (табл. 2.12).

Т а б л и ц а 2.12

Основные фотокаталитические реакции с использованием в качестве катализаторов UiO-67/X [2.111]

Реакция	Сокатализатор (X)	Схема реакции
Фотоокисление воды	$(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6] + [\text{Cp}^*\text{Ir}^{\text{III}}(\text{dcppy})\text{Cl}]$	$2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2$
Фотокаталитическое восстановление CO_2	$[\text{Re}^{\text{I}}(\text{CO})_3(\text{dcby})\text{Cl}]$	$\text{CO}_2 \xrightarrow{\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3} \text{CO} + \text{H}_2$
Аза-Генри-реакция	$[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_2(\text{dcby})\text{Cl}]$ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{dcby})\text{Cl}_2]$	
Фотоаэробное взаимодействие аминов с образованием иминов	$[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_2(\text{dcby})\text{Cl}]$ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{dcby})\text{Cl}_2]$	 $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3$
Фотоокисление тиаанизола	$[\text{Ir}^{\text{III}}(\text{ppy})_2(\text{dcby})\text{Cl}]$ $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{bpy})_2(\text{dcby})\text{Cl}_2]$	

Высокую фотокаталитическую активность в окислении CO_2 проявляют также $\text{NH}_2\text{-MIL-125(Ti)}$, $\text{Co-ZIF-9}[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $[\text{Cu}_3(\text{BTC})_2]_n/\text{TiO}_2$ и порфиринсодержащий PCN-222 [2.108].

Топливные элементы являются экологически чистыми системами электрохимического преобразования топлива. Однако характеристики топливного элемента сильно зависят от эффективности электролита, регулирующего перенос заряда между анодом и катодом. Предполагается, что топливные элементы с протон-обменной мембраной (ПОМ)



могут быть перспективной технологией в будущем. Существующие на сегодняшний день МОКП, обладающие высокой протонной проводимостью и недорогим синтезом, можно разделить по условиям их использования на две группы: низкая температура (ниже 100 °С, повышенная влажность) и высокая температура (выше 100 °С и безводные условия).

К первой группе МОКП относят $[(\text{NH}_4)_2(\text{adp})[\text{Zn}_2(\text{ox})_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}]_n$, протонная проводимость которого составляет $8.3 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ при 25 °С и влажности 98 %, что сравнимо с проводимостью Nafion [2.112]. Было показано, что протонная проводимость такого МОКП происходит по механизму Гротгуса¹⁵. В 2013 г. учеными из Канады был синтезирован 3D PCMOF-5, содержащий свободные фосфониевые группы [2.113], стабильный при 60 °С, 98 % влажности и имеющий протонную проводимость $4 \cdot 10^{-3} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$. Впоследствии были синтезированы другие МОКП, обладающие высокой протонной проводимостью, например, VNU-15 ($2.9 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$, 95 °С, 60 %), PCMOF ($2.19 \cdot 10^{-2} \text{ См/см}$, 85 °С, 9 %) [2.114]. Первые эксперименты показали, что МОКП можно рассматривать в качестве мембран для получения ПОМ, так как их проводимость и стабильность во влажной среде близки к используемому материалу Nafion ($0.1 \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$, 90 °С, 95 %).

Для синтеза МОКП, имеющих высокую проводимость при температурах выше 100 °С, обычно применяют стратегию включения высококипящих или нелетучих соединений, таких как триазол, имидазол, гистамин, бензимидазол, H_2SO_4 и H_3PO_4 . Таким способом были получены, например, имидазол допированный $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-NDC})]_n$ и $[\text{Al}(\mu_2\text{-OH})(1,4\text{-BDC})]$, допированный 1Н-1,2,4-триазолом $\beta\text{-PCMOF2}$. Проводимость этих МОКП составляет $2.2 \cdot 10^{-5}$ (120 °С), $1.0 \cdot 10^{-7}$ (120 °С) и $5.0 \cdot 10^{-4} \text{ См} \cdot \text{см}^{-1}$ [2.115].

МОКП в качестве **аккумуляторных батарей** – это еще одно перспективное направление их использования. В настоящее время применяются литий-ионные аккумуляторные батареи (LIB), где в качестве

¹⁵ Механизм переноса протонов или же протонных дефектов в средах, где имеется водородная связь. Передача иона водорода по цепочке связанных водородными связями молекул воды проходит в несколько стадий («эстафетный» механизм), практически же скорость «движения протонов в растворителе» определяется скоростью поляризации молекул растворителя.



катода выступает LiCoO_2 , а анода – графит. Емкость катода и анода в таких LIB обычно составляет 148 и $372 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ соответственно [2.114]. В 2010 г. в лаборатории национального университета Сингапура были синтезированы формиатсодержащие МОКП $\text{Zn}_3(\text{HCOO})_6$, $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ и $\text{Zn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}(\text{HCOO})_6$ [2.115]. Было показано, что при использовании в качестве катода формиатсодержащих МОКП, допированных литием (9.6 моль Li), такая LIB имела практически постоянную емкость $560 \text{ mA} \cdot \text{ч} \cdot \text{г}^{-1}$ в течение 60 циклов при напряжении 0.005...3.0 В. Это позволяет рассматривать МОКП в качестве новых анодных материалов для LIB. В настоящее время ведутся работы в этом направлении [2.115].

Суперконденсатор – устройство для хранения электрохимических зарядов, способное поглощать и передавать высокую энергию [2.114]. Он работает в электрохимических двухслойных конденсаторах на основе ионной адсорбции, а в псевдоконденсаторах – посредством быстрых поверхностных окислительно-восстановительных реакций. Обычно в псевдоконденсаторах используют оксиды переходных металлов, такие как RuO_2 , MnO_2 , Co_3O_4 , NiO . Эти оксиды имеют высокую электрическую емкость, например, теоретическая удельная емкость Co_3O_4 равна $3560 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$.

Поскольку МОКП имеют высокоупорядоченную пористую каркасную структуру, содержащую органические лиганды, их карбонизация может привести к образованию нанопористых углеродных материалов с большой поверхностью и узким распределением пор [2.108]. Например, в работе [2.116] было показано, что МОКП являются прекрасными материалами для создания электродов суперконденсаторов. Термолизом поликатенированного Co-МОКП был получен нанопористый Co_3O_4 с размером пор 10 нм. Электрохимическими испытаниями такого материала было установлено, что он может обеспечить максимальную удельную емкость $150 \text{ Ф} \cdot \text{г}^{-1}$ в течение 3400 циклов при силе тока $1 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1}$. Мезопористые Co_3O_4 -углеродные композиты, полученные из цеолитоподобного ZSA-1 и ZIF-67 также проявляют высокую удельную емкость $205.4 (0.2 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1})$ и $144.5 (0.5 \text{ A} \cdot \text{г}^{-1})$ соответственно [2.117].

Благодаря высокой упорядоченности системы пор и возможности широкого варьирования их размеров МОКП можно использовать в различных процессах очистки, разделения и хранения газов. В настоя-



щее время существует большое количество работ [2.86, 2.94, 2.118, 2.119], посвященных этой теме.

Поскольку МОКП содержат CUS-центры, способные адсорбировать различные льюисовские основания, такие как амины, фосфины, оксигенаты¹⁶, спирты, воду, серу, содержащие соединения, их можно использовать для **очистки газов** от этих **примесей**. Экспериментально было установлено, что при комнатной температуре Cu-EMOF, приготовленный электрохимическим методом, способен снижать количество одоранта тетрагидротиофена (ТНТ) из природного газа с 10...15 до 1 ppm при пропускании газа через реактор с неподвижным слоем МОКП [2.118]. Общая емкость Cu-EMOF ($70 \text{ г ТНТ} \cdot L_{\text{Cu-EMOF}}^{-1}$) на порядок превосходит коммерчески доступные активированные углеродные материалы в качестве адсорбентов, а именно Norit (тип RB4) и CarboTech (тип C38/4). MIL-100 (Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , V^{3+}) можно применять для очистки нефтей и топлив от азот- и серосодержащих гетероциклических соединений, таких как индол, 1,2-диметилиндол и тиофен [2.120].

Кроме того, МОКП можно использовать для разделения смесей, например CH_4/CO_2 (MIL-100(Cr), MIL-101(Cr) [2.121]), пропан/пропилен (MIL-100(Fe) [2.122]), CO_2/N_2 ($\text{Zn}_2(\text{bdc})_2(\text{bppe})$) [2.123]. Возможно их применение для очистки воздуха от токсичных загрязнений, очистки поверхности воды от разливов нефтепродуктов, а также в качестве стационарных фаз для газовой хроматографии.

Высокая внутренняя поверхность, отсутствие «мертвого» внутреннего объема, высокая адсорбционная емкость МОКП позволяют использовать их в качестве резервуаров для хранения и транспортировки различных газов. Следует отметить, что преимущества увеличенной емкости с МОКП, заполненными баллонами, могут возникать только в том случае, если газ находится в истинном газообразном состоянии, а не в жидкой фазе. Так, при давлении 150 атм количество метана в баллоне в присутствии $\text{Cu}_2(\text{BTC})_3$ увеличивается на 35 % [2.123]. Аналогичный эффект наблюдался и для ацетиленов в присутствии $\text{Cu}_2(\text{pzdc})_2(\text{pyz})$ [2.124].

Наибольший интерес представляет поиск МОКП, позволяющих хранить и транспортировать водород. В настоящее время известно шесть

¹⁶ Общее название низших спиртов и простых эфиров, применяемых в качестве высокооктановых компонентов моторных топлив.



способов хранения водорода: 1) в газовых баллонах высокого давления (до 800 бар); 2) в сжиженном состоянии водород при 21 К в криогенных танках; 3) в материалах с высокой удельной поверхностью при температурах ниже 100 К в адсорбированном виде; 4) в адсорбированном на металлических центрах междоузлиях металлов при атмосферном давлении и температуре; 5) в химически связанном виде (с образованием ковалентных или ионных соединений) при атмосферном давлении и 6) в виде окислов реакционноспособных металлов, например Li, Na, Mg, Al, Zn с водой [2.125]. Системы хранения водорода, основанные на физической сорбции, более предпочтительны из-за их дешевизны и конструктивной простоты. Основные результаты по исследованию возможности применения МОКП для хранения и транспортировки водорода можно найти в работах [2.123, 2.124, 2.119]. Анализ литературных данных показал, что МОКП по адсорбционной емкости превосходят цеолиты и не уступают углеродным материалам (табл. 2.13). Высокопористые МОКП можно использовать при низкой температуре, а МОКП с небольшим диаметром пор и подвижной структурой – при комнатной температуре.

В химической промышленности гетерогенные катализаторы играют важную роль. Примерно 90 % всех химических процессов осуществляется с помощью гетерогенного катализа. В последнее время МОКП все чаще стали применять в качестве катализаторов различных процессов, особенно в энантиоселективном катализе [2.105, 2.126]. Основные результаты таких исследований можно найти в обзорах [2.105, 2.123, 2.127, 2.128]. Стоит отметить, что в работе [2.127] проведен анализ литературных данных с точки зрения типа катализируемой реакции (табл. 2.14), в работе [2.123] – с учетом нахождения активного центра каталитической реакции (табл. 2.15), а в работе [2.128] – с учетом кислотно-основных свойств МОКП.

МОКП являются привлекательными материалами для оптической электроники [2.110, 2.124, 2.129, 2.130], в медицине – для доставки лекарственных препаратов, томографии, хранения используемых в медицине газов (NO, CO₂, CO) и т. д. [2.110, 2.131, 2.132]. *In vitro* и *in vivo* эксперименты¹⁷, проведенные на живых организмах (крысах), показали

¹⁷ *In vitro* (с лат. – «в стекле») – проведение экспериментов «в пробирке» – вне живого организма. *In vivo* – эксперимент на живом организме (на человеке или на животной модели).



отсутствие токсичности железосодержащих МОКП в количестве до 220 мг/г, таких как MIL-88A, MIL-88B-4CH₃, MIL-100. Кроме того, они являются биоразлагаемыми в условиях живого организма [2.132]. Все это позволяет использовать МОКП в качестве наноинкапсуляторов лекарственных препаратов с контролируемым их высвобождением. Показана возможность инкапсулирования [2.132] в железосодержащие карбоксилатные МОКП различного типа терапевтических молекул, включая противоопухолевые и антиретровирусные препараты, такие как бусульфан, цидофовир и трифосфат азидотимидин. Адсорбционная емкость МОКП может достигать 42 %, а длительность высвобождения препарата – от 3 до 14 дней.

Таблица 2.13

Адсорбция водорода на различных материалах [2.123, 2.124]

Адсорбент	Поверхность (м ² /г)	Поглощение H ₂ (% мол.)	Условия
NaY	725	1.8	77 К, 1.5 МПа
AX-21*/(5%Pd/C)/углеродные мостики=8:1:1	2880	1.8	298 К, 10 МПа
MIL-53(Al)	1590	3.8	77 К, 1.6 МПа
MOF-177	—	7.5	77 К, 9 МПа
HKUST-1	2175	2.5	77 К, 0.1 МПа
IRMOF-1/(5%Pt/C)/углеродные мостики	3362	3.0	298 К, 10 МПа
IRMOF-8/(5%Pt/C)/углеродные мостики	1466	4.0	298 К, 10 МПа

* AX-21 – суперактивированный уголь.



Таблица 2.14

Основные реакции, катализируемые МОКП [2.127]

Реакция	Реагенты	МОКП
Окислительно-восстановительный катализ		
Окисление олефинов	Циклогексен	[Co(BPB)]
	α -пинен, циклогексен кариофиллен	$[PW_{11}TiO_{40}]_5/[Cr_3F(H_2O)_2O(bdc)_3]$, $[PW_{11}CoO_{39}]_5/[Cr_3F(H_2O)_2O(bdc)_3]$ $[(Zn_4O)(bdc-NH_2)_3] \cdot Vsal_{0.4}$
Окисление алканов	Циклогексан	$Mn(\text{porphyrin})/[In_{48}(HImDC)_{96}]$
Окисление спиртов	Циннамиловый спирт, арилборные спирты	$[Pd(2\text{-pyr})_2]$
Восстановление нитроароматических соединений	Нитробензол, 2-метил-1-нитронафталин	$[In_2(OH)_3(bdc)_{1.5}]$
Кислотно-основный катализ		
Реакция Кновенагеля	Бензальдегид и малононитрил	$[Cd(4\text{-btapa})_2(NO_3)_2]$
Трансэтерификация	Сложные эфиры, спирты	$[Zn_3(\mu_3\text{-O})(O_2CR)_6(H_2O)_3]_n$
Алкилирование по Фриделю–Крафтсу	Трет-бутилхлорид, толуол	$[Zn_4O(bdc)_3]$ $[Zn_4O(ndc)_3]$
Изомеризация, циклизация, внутримолекулярные перегруппировки	α -пинен оксид; цитронеллаль; 2-бромпропиофенон	$[Cu_3(btc)_2]$
Эпоксидирование олефинов	Линейные и циклические олефины	$[Cu(L2)_2(H_2O)_2]$, $[Cu(L3)_2(H_2O)(Py)_2]$



Таблица 2.15

Основные реакции, катализируемые МОКП [2.123]

Тип реакции	Реагенты	МОКП
МОКП в качестве носителя		
Эпоксидирование	Пропилен+O ₂	Ag/[Zn ₄ O(BDC) ₃] (MOF-5)
Гидрирование	Циклооктен + H ₂	Pd/[Zn ₄ O(BDC) ₃] (MOF-5)
Активный центр SBU		
Окисление	Полифенол + H ₂ O ₂	[Cu ₃ (BTC) ₂]
Алкоголиз эпоксидов	Эпоксид + спирт	[Cu(bpy)(H ₂ O) ₂ (BF ₄)(bpy)]
Полимеризация Циглера–Натта	Этилен, пропилен	Ti-(2,7-дигидроксинафтален)
Активный центр линкер		
Введение карбониллов	ZnEt ₂ + ароматические альдегиды	Ti(OiPr) ₄ [Cd ₃ Cl ₆ (L1) ₃]-4DMF-6MeOH-3H ₂ O
Гидрирование	Пропилен + H ₂	[Rh ₂ (M ²⁺ TCPP) ₂](M ²⁺ = Cu, Ni, Pd)
Постсинтетическая модификация		
Метанолиз эпоксидов	цис-2,3-эпокси-бутан	[Cu(L-aspartate)bpy _{0.5}]-HCl
Реакция Кневенегеля	Бензальдегид + этилцианоацетат	Cr ₃ (F,OH)(en) ₂ O(BDC) ₃ (ED-MIL-101)

Как было отмечено, МОКП можно использовать для доставки и хранения газов, таких как NO или CO, которые являются жизненно важными в биологии млекопитающих. За открытие активности NO как сигнальной молекулы в сердечно-сосудистой системе в 1998 г. Роберту Ф. Ферчготту (Robert F. Furchgott), Луису Дж. Игнарро (Louis J. Ignarro), Фериду Мураду (Ferid Murad) была вручена Нобелевская премия в области физиологии и медицины. Это открытие привело к взрыву исследований в области биологии и химии NO [2.133]. Было установлено,



что NO способен контролировать артериальное давление и предотвращать свертывание крови. Поэтому поиск носителя для доставки NO в организм человека является важной задачей. В работе [2.132] на экспериментах с кровью человека и вазодилатации¹⁸ свинных артерий было показано, что М-СРО-27, имеющий сотовую структуру, после активации (удаления адсорбированных молекул-гостей) способен участвовать в цикле «адсорбция, хранение и выделение NO».

МОКП, например Zn-MOF, приготовленные из эндогенных¹⁹ органических линкеров, в частности тех, которые основаны на аминокислотах, производных фенилаланина и тирозина и экзогенных полипептических лигандах с терапевтической активностью, являются перспективными для использования в медицине. Чтобы снизить токсичность МОКП в организме после доставки медицинского препарата, было предложено вводить терапевтическую молекулу непосредственно в качестве органической составляющей самой структуры МОКП. В этом случае высвобождение молекулы лекарственного средства достигается только за счет деградации МОКП [2.132]. Например, в работе [2.134] в модельных физиологических условиях (фосфатный буферный раствор с pH 7.4, 37 °C) показано разложение Bio-MIL-1 с выделением никотинового линкера с последующим образованием никотиновой кислоты²⁰, при этом выделяющиеся ионы железа образовывали нерастворимые фосфаты.

Активно МОКП исследуются всего 20 лет. Однако уже за такой короткий срок учеными всего мира была проделана огромная работа. Были синтезированы более 20 000 различных МОКП, разработаны подходы синтеза и модификации уже готовых структур. Анализ литературных и патентных данных показал, что большинство работ еще далеки до своего завершения. Будем надеяться, что все они найдут свое применение. И кто знает, может быть через десять лет МОКП найдут применение не только на Земле, но и в космосе (космической индустрии).

¹⁸ Увеличение просвета кровеносных сосудов, артерий.

¹⁹ Эндогенные вещества – вещества, которые образуются в организме, ткани или клетке в процессе ее жизнедеятельности.

²⁰ Витамин PP применяют для профилактики сердечно-сосудистых заболеваний.



2.3. СИЛИКАТНЫЕ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Земная кора на 75 масс. % состоит из соединений кремния – силикатов, число которых составляет почти треть от всех известных минералов. Силикаты являются важнейшими породообразующими минералами. В настоящее время известно примерно 800 видов силикатов. Их доля среди минералов литосферы составляет более 90 %. С химической точки зрения силикаты являются солями кремниевых кислот, в структуре которых четырехвалентный катион Si^{4+} окружен четырьмя анионами кислорода, расположенными по вершинам тетраэдра. $[\text{SiO}_4]^-$ группы соединяются между собой только через вершины тетраэдра. В алюмосиликатах часть позиций Si^{4+} (ионный радиус 0.039 нм) изоморфно замещается Al^{3+} (ионный радиус 0.045 нм). Электронейтральность системы обеспечивается противокатионами металлов (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и $\text{Fe}^{2+/3+}$, реже Li^+ и Ba^{2+}).

Вопрос о строении алюмосиликатов долгое время оставался открытым. Так, Д.И. Менделеев предполагал, что они представляют собой «сложные соединения» подобно сплавам и по своим свойствам близки к свойствам оксидов SiO_2 и Al_2O_3 . Сам же термин *алюмосиликаты* был введен в минералогию В.И. Вернадским, указавшим на аналогичную роль Al^{3+} и Si^{4+} при геохимических процессах и в составе природных соединений. К началу XX века имелся богатый экспериментальный материал по составу и свойствам алюмосиликатов. Применение рентгеноструктурного анализа для исследования алюмосиликатов позволило установить, что основным «строительным кирпичиком» этих соединений являются атомы кремния и алюминия, окруженные четырьмя атомами кислорода, т. е. кремне(алюмо)кислородный тетраэдр $\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)$. Разные способы соединения этих тетраэдров объясняют многообразие алюмосиликатов (рис. 2.21).

Силикаты и алюмосиликаты обычно подразделяют на следующие структурные типы:

- каркасные силикаты/алюмосиликаты – цеолиты, полевые шпаты, фельдшпатоиды и др.;
- слоистые силикаты/алюмосиликаты – глинистые минералы, слюды, хлориты;
- цепочечные силикаты/алюмосиликаты – некоторые пироксены;

- ленточные силикаты/алюмосиликаты – некоторые амфиболы;
- кольцевые силикаты/алюмосиликаты – кордиерит.

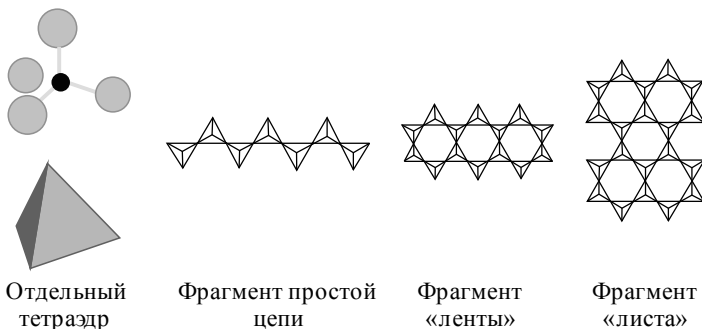
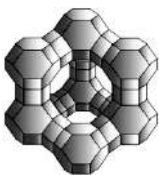


Рис. 2.21. Способы соединения кремне(алюмо)кислородных тетраэдров $\text{SiO}_4(\text{AlO}_4)$

Природные алюмосиликаты являются наиболее распространенными минералами, на их долю приходится до 50 % массы земной коры. Многие алюмосиликаты (полевые шпаты, слюды, нефелин, цеолиты и др.) – ценное минеральное сырье, широко используются в газовой и химической промышленности, а также для очистки воды и др.

2.3.1. ЦЕОЛИТЫ

2.3.1.1. История развития химии цеолитов



Природные цеолиты – это кристаллические водные алюмосиликаты щелочных элементов каркасной структуры, известные человеку с древних времен под названием *солончаки*. Животные и люди употребляли в пищу «землистые вещества», поскольку интуитивно ощущали, что это помогает им очищать организм от токсичных веществ, а также восполнять потери микроэлементов и минералов. Этот эффект, распространенный среди животных и людей, называется литофагией. Например, аборигены Океании употребляют их в пищу. Это помогает им очищать организм и бороться с перееданием. Древние люди пересыпали овощи и фрукты цеолитами для предотвращения их



гниения. Однако все это были эмпирические знания, полученные в результате многочисленных опытов и ошибок.

К первым научным исследованиям цеолитов можно отнести работы шведского ученого химика Акселя Ф. Кронстедта (Axel Frederic von Cronstedt, 23.12.1722 – 19.08.1765), который в 1756 г. во время опытов с минералом стильбит²¹ столкнулся с интересным явлением. Он увидел, что при нагревании минерала происходит его вздутие и появление маленьких пузырьков жидкости. Впоследствии он обнаружил, что такими же свойствами обладают минералы клиноптилолит, морденит, фозажист, шабазит и др. Минералы с подобными свойствами он назвал цеолитами (от греч. *zeo* – кипеть и *lithos* – камень) [2.135–2.137]. Кроме того, А.Ф. Кронстедт показал, что такие минералы способны не только выделять воду, но и поглощать ее. Это открытие в XVIII веке не смогли оценить по достоинству и найти соответствующего применения, поэтому про *кипящие камни* забыли почти на двести лет. В середине XX века при работе над проблемой очистки воды эти минералы снова привлекли к себе внимание, поскольку обладали уникальными сорбционными свойствами и эффективно снижали содержание в воде солей кальция, сохраняя при этом ее свежий вкус. Кроме того, по сравнению с другими сорбентами их стоимость была невысокой. Все это послужило толчком к более внимательному изучению их свойств.

В настоящее время в природе обнаружено около 60 видов цеолитов. Среди наиболее распространенных можно назвать: анальцит $\text{Na}[\text{AlSi}_2\text{O}_6]_x \cdot \text{H}_2\text{O}$; гейландит $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{28}\text{O}_{72}]_x \cdot 24\text{H}_2\text{O}$; клиноптилолит $\text{Na}_6[\text{Al}_6\text{Si}_{30}\text{O}_{72}]_x \cdot 20\text{H}_2\text{O}$; ломонтит $\text{Ca}_4[\text{Al}_8\text{Si}_{16}\text{O}_{48}]_x \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; морденит $\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]_x \cdot 28\text{H}_2\text{O}$; филлипсит $(0.5\text{Ca}, \text{Na}, \text{K})_6[\text{Al}_6\text{Si}_{10}\text{O}_{32}]_x \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; фозажист $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}]_2 \cdot 16\text{H}_2\text{O}$; шабазит $\text{Ca}_2[\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24}]_x \cdot 12\text{H}_2\text{O}$; эрионит $(\text{K}_2\text{Na}_2\text{CaMg})[\text{AlSi}_3\text{O}_8]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Общая формула цеолитов $\text{M}_{x/n}[(\text{AlO}_2)_x(\text{SiO}_2)_y] \cdot z\text{H}_2\text{O}$, где М – катион (катионы) с валентностью n (например, катионы щелочных и щелочно-земельных металлов, аммония и др.), z – число молекул воды, отношение $\frac{y}{x}$ имеет различные значения и обычно находится в пределах от одного до пяти [2.138].

²¹ В работе [2.137] предполагается, что А.Ф. Кронстедт исследовал стеле-рит, содержащий небольшое количество стильбита.



В природе цеолиты образуются в результате гидротермальных превращений вулканических глин, кварца, полевого шпата, плагиоклаза, нефелина, монтмориллонита. Например, возможна цепочка последовательных превращений «глина → кварц → морденит-гейландит → эпистильбит → стильбит → → шабазит → кальцит». При этом из одной формы цеолита могут быть получены другие модификации цеолитов. Например, клиноптилолит может трансформироваться в морденит, филлипсит, гарронит и другие модификации цеолитов [2.139].

Первый синтез синтетических цеолитов был проведен французским химиком Генри Дэвилем (Henry Etienne Sainte-Claire Deville) в 1862 г. [2.136 и 2.137]. Гидротермальным синтезом из водных растворов силиката калия и алюмината натрия при 170 °С им был получен первый синтетический цеолит левинит. В 1882 г. Шултен опубликовал синтез анальцима [2.140]. Однако основные исследования цеолитов начались в 30–40-е гг. XX века. Большой вклад в развитие методов синтеза цеолитов внес английский химик Ричард Баррер (R.M. Barrer, 16.06.1910 – 12.09.1996) [2.141]. Ему удалось расширить список синтетических цеолитов и синтезировать морденит, шабазит, филлипсит, фожазит, стронциевые, галлиевые и бариевые цеолиты.

В 1959 г. фирмой Union Carbide Corp было предложено использовать в крекинге углеводородов катализатора на основе цеолита типа Y. По масштабам производства и использования этот цеолит занимает первое место среди всех цеолитов, используемых в катализе. В нашей стране исследования по синтезу цеолитов были начаты в 1957 г. в Грозненском нефтяном научно-исследовательском институте (ГрозНИИ), там же в 1961 г. был осуществлен первый промышленный синтез цеолита. Стоит отметить, что замещением атомов кремния и алюминия на атомы бора, ванадия, железа, никеля, германия, фосфора можно получать композиции различного химического состава, обладающие структурой и свойствами цеолитов. Такие структуры называются цеолитоподобными материалами [2.142]. В 2001 г. было синтезировано 133 цеолитных структуры. В настоящее время получено около 600 синтетических цеолитов, часто не имеющих природных аналогов. Основные этапы открытия новых синтетических цеолитов приходится на конец 1980 – начало 2000-х гг. (рис. 2.22) [2.143]. В этот период был осуществлен синтез металлфосфатных молекулярных сит (AlPO_4 -n, SAPO -n и MeAPO -n, VSB-n), мезопористых силикатных

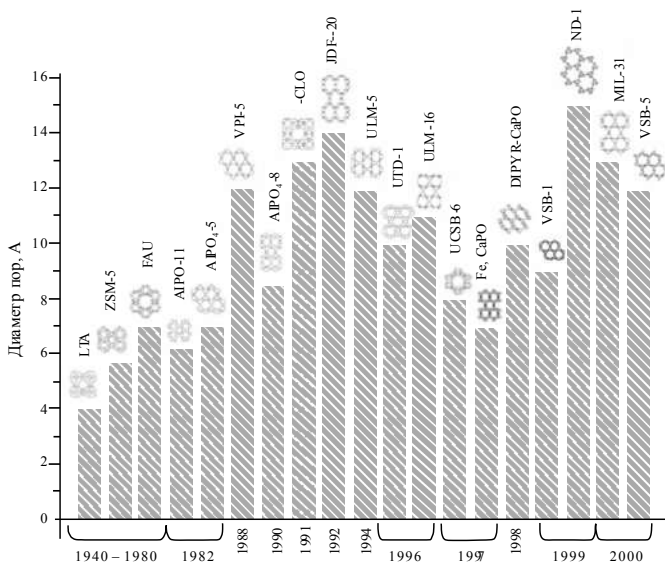


Рис. 2.22. Основные открытия в области синтеза цеолитов и цеолитоподобных материалов [2.143]

молекулярных сит (cloverite, MCM-22, tschortnerite (TSC), MCM-41, FSM-16), мезопористых металлсиликатных молекулярных сит, металл-органических координационных полимеров (MIL-*n*, MOF) и др. [2.143]. База данных о синтезированных цеолитах регулярно обновляется и публикуется под названием «Atlas of Zeolite Structures» [2.144]. В настоящее время в синтетической химии цеолитов основной тенденцией можно считать переход от создания микропористых к созданию мезо- и макропористых систем, поскольку наличие крупных полостей открывает широкие возможности для капсулирования в них объемных органических молекул.

2.3.1.2. Номенклатура цеолитов

На сегодняшний день существует несколько номенклатур для цеолитов:

– тривиальная номенклатура, в основу которой положены названия цеолитов, встречающихся в природе в виде минералов. Например, морденит, шабазит, эрионит;



– номенклатура, в основу которой положено использование букв латинского, греческого алфавита или акронимы²² (ZSM-5, ZK-4 (Mobil), EU-1, AlPO, SAPO, MeAPO). Например, Милтон, Брек и сотрудники Union Carbide для обозначения первых синтетических цеолитов использовали современный латинский алфавит (цеолиты A, B, X, Y, L) [2.142]. Сотрудники компаний Mobil и Union Carbide применяли буквы греческого алфавита, например цеолит альфа, бета, омега [2.142];

– номенклатура, разработанная Структурной комиссией Международной цеолитной ассоциации (IZA) в 70-х гг. XX века. Согласно правилам IZA все цеолиты были классифицированы по топологии каркаса²³ без учета химического состава цеолита и симметрии рассматриваемой топологии [2.142]. Цеолиты, имеющие одинаковую топологию, относятся к одному типу цеолитного каркаса. В данный момент известен 191 тип каркасов, признанных IZA. Каждый тип каркаса обозначается тремя буквами. Выбор этих букв зависит от многих параметров и часто связан с названием природных цеолитов, местом синтеза, структурными характеристиками. Образование названий некоторых цеолитов приведено в табл. 2.16. Кроме названия цеолита по систематической номенклатуре часто указывают размер пор, модуль (мольное отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), тип катионов, входящих в структуру содалитовой ячейки.

2.3.1.3. Структура цеолитов

Цеолиты по своей структуре – это сложные кристаллические неорганические полимеры. Обычно их определяют как трехмерные образования, имеющие однородные поры (необязательно только одного сечения) молекулярных размеров. Рентгеноструктурные исследования силикатов и алюмосиликатов, проведенные в 1925–1931 гг., показали, что **первичными структурными единицами** служат тетраэдры SiO_4 и AlO_4 [2.142, 2.145]. Впоследствии было показано, что из аналогичных структурных единиц (TO_4) состоят все природные цеолиты. Эти первичные единицы соединяются между собой через атом кислорода и образуют вторичную структуру (SBU) в виде колец с содержанием

²² Аббревиатура, образованная из начальных букв, частей слов или словосочетаний.

²³ Порядок соединения вершин ребрами.



атомов $T \geq 3$, а также призм и более сложных многогранников. Наиболее часто встречающиеся SBU представлены на рис. 2.23. В скобках указано количество цеолитов, в которых содержатся эти блоки. Следует отметить, что обычно длины связей Al–O и Si–O в тетраэдрах составляют 1.73 и 1.61 Å, а угол O–T–O близок к тетраэдрическому углу $109^\circ 40'$. Существование большого количества цеолитов разной структуры объясняется изменением угла в группе Si–O–Si в SBU в широких пределах от 135° до 180° .

Таблица 2.16

Построение названия цеолитов согласно номенклатуре IZA [2.142]

Полное название	Сокращенное название	Название IZA
Zeolite A (Linde Division, Union Carbide)	Linde Type A	LTA
Zeolite L (Linde Division, Union Carbide)	<u>L</u> inde <u>T</u> ype L	LTL
–	Fau jasite	FAU
Zeolite So cony M obil – five	Z SM -5(f ive)	MFI
Four-leafed clo ver shaped pore opening (поры в виде четырех-листного клевера)	Clo verite	CLO
–	Zeolite B eta	BEA

Координационное число центрального атома Т в тетраэдрах TO_4 равно четырем, однако валентность алюминия равна трем, поэтому тетраэдр AlO_4 имеет заряд -1 . Следовательно, смежное расположение тетраэдров AlO_4 в каркасе цеолита невозможно (правило Левенштейна). И отношение числа атомов кремния к числу атомов алюминия в каркасе цеолитов должно быть не меньше единицы. Электронейтральность AlO_4 обеспечивают катионы, расположенные вблизи тетраэдров [2.145]. Эти катионы являются обменными.

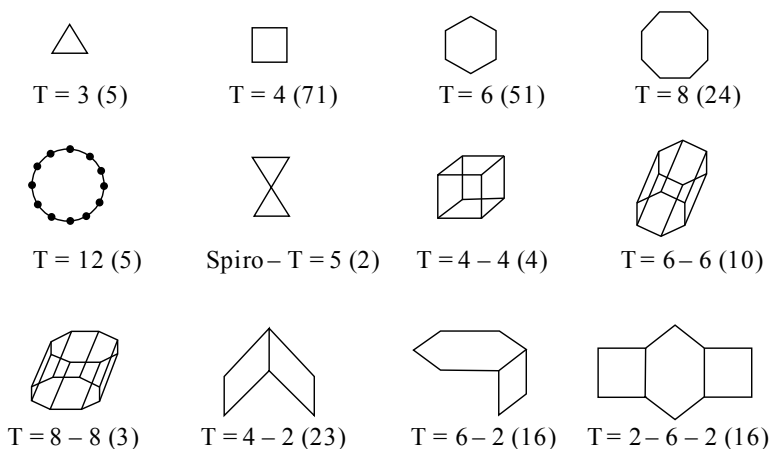


Рис. 2.23. Основные виды вторичных строительных блоков решеток цеолитов (приведена структура Т-атомов)

Вторичные блоки, соединяясь друг с другом, образуют систему каналов, которые состоят из n -членных колец, называемых порами. Диаметр пор зависит от количества Т-атомов. Например, если в цикле 8 Т-атомов – раскрытие поры 4 Å (малые поры), если 10 Т-атомов – 5.5 Å (средние поры), если 12 Т-атомов – 7.5 Å (большие поры). Количество Т-атомов может быть любым, а также четным и нечетным. Различают три типа систем и каналов:

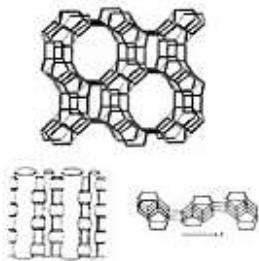
- система одномерных, непересекающихся каналов;
- двухмерная система каналов;
- трехмерная система пересекающихся каналов в виде двух вариантов: а) система, в которой все каналы эквивалентны и свободные диаметры одинаковы для всех каналов независимо от их направления; б) система, в которой каналы не эквивалентны, и их диаметр зависит от кристаллографического направления (одинаковые каналы, идущие в одном направлении, пересекаются с более узкими каналами).

Например, морденит ($\text{Na}_8[\text{Al}_8\text{Si}_{40}\text{O}_{96}]\cdot 24\text{H}_2\text{O}$, $n \text{ Si}/m \text{ Al} = 5$) образует систему каналов, состоящую из 12 и 8 тетраэдров TO_4 , имеющих диаметры 7.0...6.5 и 5.7...2.6 Å (рис. 2.24) [2.136, 2.137].

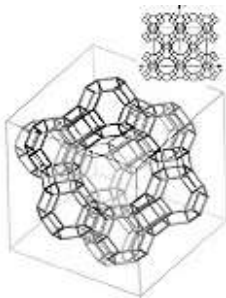
Цеолиты группы фожазита имеют трехмерную систему каналов, состоящую из больших α -полостей диаметром 11.0...12.0 Å, соединен-

ных восьмичленными и двенадцатичленными кольцами диаметрами 4.0...5.0 и 8.0...9.0 Å) (рис. 2.24).

Структурный тип MOR
морденит



Структурный тип FAU
фожозит



Структурный тип MFI
ZSM-5

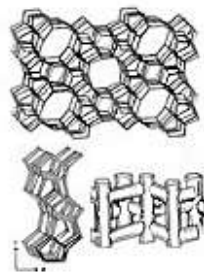


Рис. 2.24. Схематическое изображение структуры цеолитов и цеолитных групп [2.142]

Цеолит ZSM-5 (структурный тип пентасил) образует систему пересекающихся под прямыми углами каналов: прямые каналы с размером окон 5.3...5.6 Å и синусоидальные с размером 5.1...5.5 Å (рис. 2.24). По аналогии с аморфными адсорбентами кольца отождествляют с порами. Различают цеолиты, характеризующиеся микропорами малых (0.3...0.45 нм, цеолит А), средних (0.55 нм, пентасилы), больших (0.75 нм, фожазиты, β-цеолит – 0.64...0.76 нм) и экстрабольших (> 0.8 нм, морденит) размеров. Размеры пор могут зависеть от соотношения кремния к алюминию, типа катионов. Так, для цеолитов КА (калиевый цеолит, тип А) диаметр кольца равен 0.3 нм, NaА (натриевый цеолит тип А) – 0.42 нм, а СаА (кальциевый цеолит тип А) – 0.5 нм.

2.3.1.4. Физико-химические свойства цеолитов

Цеолиты обладают уникальными свойствами, которые можно варьировать в широких пределах, изменяя при этом химический состав (например, Si/Al – отношение и состав катионов) и структуру материала (размер входных «окон» каркаса кристаллической решетки и внутрикристаллический объем микрополостей, занятых молекулами воды) (рис. 2.25).



Цеолит	А	Х	У	Эрионит	Морденит	ZSM-5	Силикалит
Отношение $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$	2.0	2.5	4	6.0	10.0	60.0	—
Кислотность возрастает							
Устойчивость к кислотам возрастает							
Термическая устойчивость возрастает							
Гидрофобность возрастает							
Количество катионов снижается							

Рис. 2.25. Влияние мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ на физико-химические свойства [2.146]

Термо- и кислотостойкость цеолита. Как правило, высококремнистые цеолиты (клиноптилолит) с высокими значениями Si/Al (более 3.5) наиболее термо- и кислотостойки. Они разрушаются при температуре 600...800 °С. Низкокремнистые цеолиты с отношением Si/Al 1...2.5 (филлипсит, натролит, стильбит) обладают низкой термо- и кислотостойкостью. Они разрушаются в растворах слабых кислот и при температурах, не превышающих 300...400 °С.

Гидратация-дегидратация цеолитов. Цеолиты способны удалять «цеолитную» воду из своих свободных полостей (каналов). Внутрикристаллический объем, заполняемый водой, в гидратированных цеолитах может составлять до 50 % объема кристалла. Структура цеолита может быть чувствительна к этому процессу. В стабильных цеолитах структура каркаса, а также структура и форма пор после дегидратации не изменяется. В то же время в случае нестабильных цеолитов процесс дегидратации приводит к структурным изменениям каркаса: объем микропор может при этом уменьшаться, а форма микропор — искажаться. В результате такие цеолиты оказываются пронизанными системой очень узких, не сообщающихся друг с другом каналов, диффузия по которым затруднена из-за структурных нарушений. Таким образом, изменения в каркасе и характере локализации катионов приводят к частичному разрушению структуры, что соответственно делает процесс дегидратации необратимым.

Ионообменные свойства цеолитов. Цеолиты способны вступать в реакции обмена, т. е. обменивать свои катионы на другие катионы без

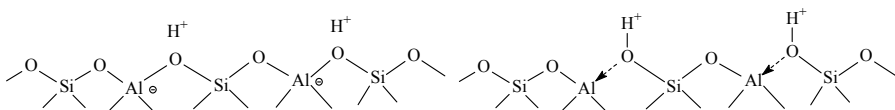


разрушения кристаллической структуры, из-за слабых ионных связей обменных катионов с алюмокремнекислородным каркасом. Кроме того, наличие в их структуре открытых полостей и широких каналов, в которых располагаются обменные катионы, способствует легкости протекания ионообменных реакций даже при низких температурах.

Адсорбционные свойства цеолитов. Обезвоженные цеолиты приобретают способность адсорбировать молекулы различных веществ из газовой и жидкой фаз, которые по своим размерам не превышают размеры входных «окон» (каналов соединяющих микропоры). В зависимости от температуры цеолиты способны поглощать воду и многие вредные вещества (радионуклиды, тяжелые металлы, пестициды, нитраты).

Молекулярно-ситовый эффект. Однородное распределение строго фиксированного размера полостей в структуре цеолитов делает их способными адсорбировать молекулы строго определенного размера. По значению эффективного диаметра «окон» цеолиты делятся на три группы: узкопористые – размер «окон» 0.26 нм (гейландит и стильбит); среднепористые – размер «окон» 0.35...0.43 нм (шабазит) и широкопористые – размер «окон» 0.5 нм (фожазит). Цеолит способен сорбировать молекулы, размеры которых не более размера собственных «окон». Например, если диаметр «входных окон» в каналы и полости цеолита 0.3...0.6 нм, цеолит не будет способен адсорбировать молекулы, размер которых превышает эти размеры.

Кислотно-основные свойства цеолитов. Во многом эти свойства определяются структурой и составом цеолита. Появление кислотных центров обусловлено различием зарядов атомов Si^{4+} и Al^{3+} , что формально приводит к появлению в тетраэдре заряда -1 . Этот отрицательный заряд при нейтрализации протоном или катионом металла образует кислотный центр:

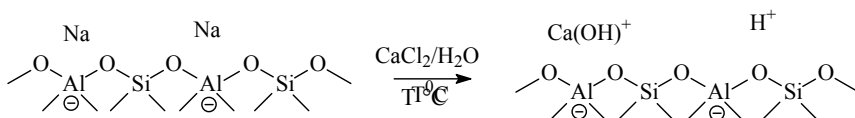


Природа кислых центров сильно зависит от химического состава и структуры цеолита, условий его синтеза и последующей термообработки. При увеличении мольного отношения $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ за счет уменьшения концентрации атомов Al в каркасе происходит уменьшение концентрации кислотных центров (рис. 2.25). Следует отметить,

что с увеличением содержания алюминия общая концентрация брэнстедовских кислотных центров возрастает, однако их стабильность уменьшается.

2.3.1.5. Применение цеолитов

Первое сообщение о промышленном применении цеолитов появилось в 1905 г. [2.137] и было связано с очисткой воды от солей кальция («смягчение» воды). Для этих целей немецкий химик Роберт Ганс предложил использовать синтетический цеолит $3\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, названный им «Permutits» и полученный сплавлением алюмосиликата, карбоната натрия и кварца. В 1916 г. за открытие процесса «смягчения» воды с помощью цеолита ученый был награжден медалью Кресона института Франклина. Выпуск первых цеолитов Permutits в качестве смягчителей воды с эффективностью большей, чем у природных цеолитов, был начат в 1909 г. берлинской компанией Permutit-Filter, а в 1913 г. – нью-йоркской компанией Permutit (Siemens). Метод основан на реакции замещения ионов кальция и магния на ионы натрия и калия:



Последнее время специалисты компаний Henkel (Германия), Procter and Gamble (США), Kao Corporation (Япония) пытаются заменить фосфаты в моющих средствах и дезодорантах на цеолиты, такие как NaA, P(GIS), MAP и др. [2.147]. Введение цеолитов в состав чистящих средств позволяет увеличить их эффективность, что, кроме того, безопасно для экологии.

В 1925 г. Вайгель (O. Weigel) и Штайнхоф (E. Steinhoff) обнаружили, что «вода, метанол, этанол и муравьиная кислота поглощаются дегидратированным цеолитом шабазитом в значительных количествах. В то время как ацетон, диэтиловый эфир и бензол либо не поглощаются вовсе, либо очень медленно в небольших количествах» [2.148]. Позднее канадский химик Джеймс МакБайн (James W. McBain) назвал соединения, способные разделять молекулы по их размерам, молекулярными ситами [2.149]. В 1942 г. Ричард Баррер получил первый патент на использование цеолитов для фракционирования углеводов-



ных смесей [2.150]. Промышленный процесс ISOSIV для разделения углеводородов (разветвленный от неразветвленных) был запущен фирмой Union Carbide в 1959 г. Следует отметить, что с 1949 по 1956 г. на фирме Union Carbide были разработаны синтезы цеолитов марки А, Х, Y, которые до сих пор используются в промышленном масштабе для разделения углеводородных смесей и очистки газов и воздуха [2.144]. Например, перед низкотемпературным разделением воздуха для получения кислорода, азота и аргона его пропускают через цеолиты для удаления воды и CO_2 . Природный газ очищают от соединений серы и воды с помощью цеолитов [2.147]. Такая очистка природного газа снижает коррозию трубопроводов, систем хранения.

Высокая адсорбционная и ионообменная емкость цеолитов позволяет использовать их в разных отраслях народного хозяйства (табл. 2.17).

Охрана окружающей среды

Цеолиты используются для охраны окружающей среды как материалы для очистки воздуха, воды и различных стоков. Например, пропускание технической воды через слой цеолита (филлипсит, шабазит, клиноптилолит, морденит или фейерит) позволяет удалять тяжелые металлы (свинец, хром, кадмий и др.) [2.151]. Для очистки стоков Иркутского опытного завода «Эталон», содержащих ионы цинка и никеля, применяются цеолиты Холинского месторождения [2.152]. Цеолитами IONSIV удаляют радиоактивные загрязнения [2.147]. Цеолиты IONSIV хорошо зарекомендовали себя во время ликвидаций последствий аварий на атомных электростанциях Три-Майл-Айленд (США, 28.03.1979), Чернобыля (СССР, 26.04.1986) и Фукусимы (Япония, 11.03.2011).

Строительство

Цеолиты используют и в строительстве в качестве добавки к различным строительным смесям, таким, например, как бетон, штукатурка и клеящие составы, смеси для изготовления покрытия полов и крыш. Было установлено, что введение в бетон 17 % масс. цеолита приводит к 30...40 % снижению расхода цемента и повышению прочности на 8...15 % [2.153]. Такой бетон имеет более высокую стойкость к сульфатам, что позволяет применять его для заливки специальных водостойких фундаментов. Уменьшение количества цемента в составе бетона может снизить его стоимость.



Таблица 2.17

Основные области применения цеолитов

Область применения	Объект	Свойства
Строительство	Добавка в строительные материалы	Улучшение качества строительных материалов. Добавление их в бетон сокращает срок его схватывания и увеличивает прочность
Медицина	Как добавка в косметические средства Добавка в медицинские препараты	Восстанавливают баланс микроэлементов Восстанавливают баланс микроэлементов Нормализуют кислотность желудка Удаляют вредные вещества
Бытовая химия	Добавка в моющие средства и дезодоранты	Увеличивают эффективность и абразивные свойства моющих средств Заменяют вредные фосфаты Не вредят экологии
Химия/Нефтехимия	Как адсорбент	Обессоливание и обезвоживание нефти Удаление соединений серы Очистка воздуха от газообразных примесей Очистка водных стоков
	Как катализаторы	Повышение выхода продуктов
Сельское хозяйство	Как самостоятельные удобрения Как компоненты минеральных добавок	Обогащают почву полезными веществами Увеличивают срок хранения удобрений Сохраняют сыпучесть и прочность гранул Повышают питательные свойства корма Увеличивают срок хранения корма и оберегают его от плесени Выводят из организма животного ядовитые вещества



Сельское хозяйство

Кроме того, цеолиты широко используются в сельском хозяйстве для очистки, рекультивации, аэрации и мелиорации земель, поскольку содержат большое количество минералов и полезных микроэлементов в доступной для растений форме. Благодаря способности удерживать влагу в почве их применяют в засушливых регионах. Применение цеолитов позволяет не только повысить урожайность сельскохозяйственных культур, но и предотвратить многие заболевания корней растений. Так, в Японии традиционно применяют цеолиты для регулирования кислотности почв, содержания влаги и уничтожения неприятного запаха вносимых органических удобрений [2.154].

Цеолиты используют и в животноводстве. Их добавляют в корм животных для его обогащения минеральными составляющими, повышения усвояемости питательных веществ и выведения токсинов. Добавляют их и при изготовлении подстилок для животных, поскольку они эффективно поглощают запахи и влагу. Это позволяет устранить неприятные запахи в помещениях для скота и в птичниках.

Следует отметить, что механизм действия цеолитов на животных активно начал изучаться только с 70-х гг. XX века. Эти исследования показали, что минералы, употребляемые животными, восстанавливают минеральный баланс организма.

Медицина

В 90-х гг. XX века началось активное применение цеолитов в медицине. Новосибирскими учеными в 1996 г. была разработана уникальная биологически активная добавка «Литовит» (*камень жизни*). В состав этого препарата входят цеолиты Холинского месторождения (Республика Бурятия). Стоит отметить, что эта биологическая добавка была признана лучшим продуктом 1997 г. в рамках международной программы «Сотрудничество во имя прогресса» и была удостоена высшей награды «Большое Золотое клише» за уникальность научной разработки. БАД «Литовит» получила разрешение на распространение без проведения каких-либо дополнительных исследований в десяти странах мира, таких как Болгария, Венгрия, Германия, Голландия, Израиль, Испания, США, Россия, Франция, Швейцария [2.151]. Однако все же стоит отметить, что успешные испытания этот препарат прошел на Чернобыльской АЭС в 1986 г., а позднее в 1997 г. – в районах,



прилежающих к Семипалатинскому ядерному полигону. Было показано, что он является эффективным средством, позволяющим выводить из организма человека радиоактивный цезий, стронций, йод [2.151]. Среди известных иностранных цеолитсодержащих препаратов стоит назвать французский препарат «Смекта». Его обычно применяют при пищевых отравлениях и вздутии живота. Однако в отличие от «Литовита» он содержит синтетический цеолит. На основе природного цеолита клиноптилолита хорватскими, австрийскими, немецкими и американскими учеными был разработан препарат «Мегамин»²⁴. Клинические испытания «Мегамина» показали возможность его использования в сочетании с классической химиотерапией для лечения онкологических больных.

Природный цеолит в виде тонкодисперсного порошка в смеси с протеолитическим ферментом был использован российскими хирургами М.С. Любарским, Н.И. Богомоловым и Е.М. Блажитко для лечения гнойно-некротических ран [2.155]. Разработанный ими препарат получил название «Процеол».

Кроме того, цеолиты используют в медицине как энтеро-, лимфо- и гемосорбенты. В 1993 г. Н.И. Богомоловым была проведена первая внутриполостная хирургическая операция с применением «цеолитной» аппликационно-сорбционной технологии для лечения панкреонекроза. Оказалось, что цеолит, насыщенный гипохлоритом натрия, хорошо поглощал ферменты и токсины, обеспечивал лизис фибрина и детрита, стимулировал процесс регенерации [2.155]. Вместе с тем цеолиты используют для лечения гнойных ран и ожогов. Повязку, содержащую смесь из клиноптирита и смектита с размером пор, достаточным для проникновения молекул, сопоставимых по размеру с низкомолекулярными белками, кладут на больное место. Заживление происходит быстрее и легче, чем в случае использования традиционной терапии.

Катализ

С появлением методов синтеза цеолиты стали активно использоваться в самых различных кислотно-каталитических процессах. В 2009 г. на 127 промышленных кислотно-каталитических процессов 40 % приходилось на те, где использовались цеолиты в качестве катализаторов.

²⁴ В 1 г «Мегамина» содержится 750 мг тонко размолотого клиноптилолита, 70 мг биогенного кальция и 35 мг магния.



Прежде всего они используются в нефтеперерабатывающей промышленности. Впервые цеолиты X, Y как катализаторы были применены в крекинге углеводородов Рабо (J.A. Rabo) в 1957 г. [2.156]. Эта работа послужила толчком к исследованию каталитических свойств цеолитов в различных реакциях. Уже в 1959 г. фирмы Union Carbide и Юнокал разработали первый каталитический цеолитный процесс гидрокрекинга. В настоящее время цеолиты используются в процессах крекинга, гидрокрекинга и изомеризации углеводородов для преобразования углеводородов с более высоким молекулярным весом в более легкие, разветвленные углеводороды, необходимые для получения бензина, легких топливных масел, олефинов и других целей.

Кроме того, цеолиты могут быть использованы в качестве катализаторов для получения новых химических соединений. С 70-х гг. XX века в связи с нефтяным кризисом начались работы по каталитическому синтезу углеводородов. В настоящее время появились процессы синтеза легких углеводородов из этилового или метилового спирта. В зависимости от типа используемого цеолита, условий проведения реакции удастся получать этилен, пропилен, углеводороды выше C_4 , а также ароматические соединения [2.157].

Для увеличения октанового числа бензинов обычно вводят различные соединения. Такими добавками являются метил-трет-бутиловый эфир и метилизобутилкетон. Метил-трет-бутиловый эфир обычно получают из изобутена и метанола в присутствии катализатора ZSM-5 и ZSM-22, а метилизобутилкетон – гидратацией ацетилена на катализаторе Pt-HZSM-5.

Этилбензол является важным продуктом в химической промышленности. Из него получают ацетофенон и стирол, используемый для синтеза полимеров и каучуков. Кроме того, он широко используется в качестве растворителя. В 1990 г. был разработан процесс Mobil/Badger получения этилбензола алкилированием бензола этиленом на цеолитном катализаторе ZSM-5 [2.147]. Позднее были синтезированы новые модификации цеолитных катализаторов (MCM-22 (MWW), EBZ-500), позволяющие проводить не только алкилирование бензола, но и трансалкилирование полиэтилбензолов, кумола [2.147].

Кумол также является промышленно важным продуктом. Из него получают фенол и ацетон, которые используют для синтеза полимеров, таких как капролактамы, фенолформальдегидные полимеры, эпокси-



и поликарбонатные полимеры, нейлон-5 и др. В 1996 г. фирмой Mobil-Badger был разработан процесс UOP Q-Max получения кумола алкилированием бензола пропиленом на цеолитном катализаторе QZ-2000. Позднее компания Mobil/Raytheon предложила новый цеолит MCM-22, а компания Dow and Kellogg разработала «3D-DM» катализатор, состоящий из деалюминированной формы морденита [2.147].

Пара-ксилол является еще одним важным промышленным продуктом. Его используют для получения терефталевой кислоты, из которой синтезируют полимеры, например поли(этилентерефталат). В настоящее время пара-ксилол получают по двум основным технологиям: а) разделением смесей C₈ ароматических углеводородов (UOP's Parex технология, 1971 г., цеолит FAU) и б) реакцией диспропорционирования толуола (MTPX и MSTDP процесс, Mobil, ZSM-5 (MFI)) [2.147].

Цеолитные катализаторы используют также в реакциях циклизации линейных углеводородов. Этим способом получают бензол, толуол. Цеолиты также используются в качестве катализаторов в реакциях гидратации, дегидратации и гидролиза, окислительно-восстановительных процессах.

Модифицирование цеолитов различными металлами открывает новые возможности их применения. Например, получение пара-цимола из α -лимонена на Pd/ZSM-5 и Pd/Y цеолитах, окисление циклогексанола и циклогексена перекисью водорода на Mo/MCM-41, окислительное аминирование толуола на Mo/Y, полимеризация стирола на Y и бета-цеолитах, получение ацетона со степенью превращения >50 % без образования побочных продуктов фотохимическим окислением пропана кислородом на BaY и CaY. Такие модифицированные металлами цеолиты используют также для решения экологических задач, например, для снижения выхлопов двигателей машин, дымовых газов предприятий. При этом CO превращается в CO₂, а окислы азота в N₂ [2.157].

Метан является дешевым сырьем для получения различных химических соединений. Однако его вовлечение в химические реакции является трудной задачей. Цеолиты позволяют решить эту проблему. Например, этан и этилен можно получать из метана на модифицированных сульфидами Cr, Mo, W цеолитах [2.156, 2.157].

Несмотря на то, что цеолиты активно исследуются и используются в промышленности с 50-х гг. XX века, многие вопросы, касающиеся



методов синтеза цеолитов, механизма каталитических реакций, протекающих на цеолитах, остаются неясными. Их решение открыло бы новые перспективы применения цеолитов. Еще в 1989 г. Озин (Ozin) считал, что цеолиты (молекулярные сита) как микропористые материалы, имеющие наноразмерные поры, каналы, открывают большие возможности в химической промышленности [2.158]. Он предполагал, что они могут быть использованы в электронике. Из них могут быть приготовлены электроды, батареи, материалы с нелинейными электрическими и оптическими характеристиками, химические сенсоры. Совсем недавно появились сообщения, подтверждающие это. Так, в работах [2.158–2.160] было показано, что цеолиты, имеющие низкую диэлектрическую проницаемость, являются перспективными материалами для создания микропроцессоров. Продемонстрировано еще одно перспективное направление – получение кордиерит-керамических композитов с применением цеолита В(Р) [2.161]. Есть интересные направления и в катализе. Так, подобно фосфолипидной мембране фталоцианин-цеолитные катализаторы позволяют окислять алканы трет-бутилпероксидом при комнатной температуре [2.157].

2.3.2. СЛОИСТЫЕ СИЛИКАТНЫЕ И АЛЮМОСИЛИКАТНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

К классу слоистых силикатных и алюмосиликатных материалов относятся **глинистые минералы** или, попросту говоря, глины. Можно с уверенностью сказать, что этот материал известен человеку с самых первых дней его появления. Глина есть повсюду, и это неудивительно, так как глина – осадочная порода, другими словами, глина – камень, потертый временем и внешним влиянием до состояния порошка. Процесс образования глины – это эволюция камня «камень → песок → глина». По происхождению все глины подразделяются:

- на *глины осадочные*, образовавшиеся в результате переноса в другое место и отложения там глинистых и других продуктов коры выветривания;
- на *глины остаточные*, возникающие в результате выветривания различных **горных пород** на суше и в море в результате изменения лав, их пеплов и туфов.



В зависимости от того, из какой породы образуется глина, какие примеси в ней присутствуют, она приобретает различные цвета:

- красная глина – ионы калия и железа;
- зеленоватая глина – ионы меди и двухвалентного железа;
- голубая глина – ионы кобальта и кадмия;
- темно-коричневая и черная глина – примеси соединений углерода и ионы железа;
- желтая глина – ионы натрия, трехвалентного железа, серы и ее соли.

Глины с высокой пластичностью называются «жирными», так как в замоченном состоянии дают осязательное ощущение жирного вещества. Глины малопластичные или непластичные называются «тощими», на ощупь они шероховатые, с матовой поверхностью, и при растирании пальцем легко крошатся, отделяя землистые пылинки. «Тощие» глины содержат много примесей.

Структура глинистых минералов образуется слоями, состоящими из кремнекислородных тетраэдров и алюмогидроксильных октаэдров. Эти слои объединяются в элементарные пакеты, совокупность которых формирует частицу минерала. По набору слоев в пакете различают несколько групп глинистых минералов (табл. 2.18).

- Группа **каолинита** (каолинит, галлуазит) – с пакетом, состоящим из одного слоя октаэдров и одного слоя тетраэдров. Пакеты прочно связаны между собой и плотно прилегают друг к другу, в результате чего молекулы воды и катионы металлов не могут входить в межпакетное пространство, и минерал не набухает в воде, обладает низкой емкостью катионного обмена (ЕКО).

- Группа **монтмориллонита** или группа **смектита** (монтмориллонит, нонтронит, бейделит и др.) – с трехслойным пакетом вида тетраэдр-октаэдр-тетраэдр. В таких материалах связь между пакетами слабая, поэтому они легко поглощают воду и сильно набухают. Такие минералы имеют высокую ЕКО (до 80...120 мг-экв на 100 г).

- Группа **гидрослюд** (гидробиотит, гидромусковит и др.) – имеет трехслойный пакет. Так как связь между пакетами сильная, они практически не поглощают воду и не набухают в ней. Данные материалы отличаются высоким содержанием калия.



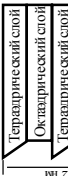
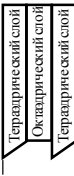
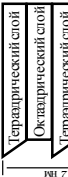
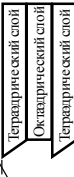
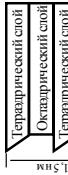

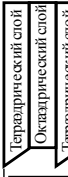

- Группа **хлорита** – с четырехслойной набухающей структурой.

- Группа **смешанно-слойных минералов** – с чередованием пакетов различных типов.



Таблица 2.18

Классификация минералов глин

Тип заполнения октаэдрического слоя	Тип пакета и соотношение тетраэдрических и октаэдрических сеток в пакете				
	Двуслойный (1:1)	Трехслойный (2:1)		Четырехслойный (2:1:1)	
	Группа				
Диоктаэдрический	Каолинит, галлуазит	Монтморил- лонит	Иллит (слоуда)	Вермикулит	Хлорит
Триоктаэдрический	Группа серпентина	Сапонит			
Структура слоев	<div><div><div>O</div><div>Si</div></div></div> <div><div><div>O, OH</div><div>Al</div></div></div>	<div><div><div>Tetraэдрический слой</div><div>Октаэдрический слой</div><div>Тetraэдрический слой</div></div><div>1-2 nm</div><div><div>H₂O катионы</div></div></div> <div><div><div>Tetraэдрический слой</div><div>Октаэдрический слой</div><div>Тetraэдрический слой</div></div><div>1-2 nm</div><div><div>H₂O катионы</div></div></div>	<div><div><div>Tetraэдрический слой</div><div>Октаэдрический слой</div><div>Тetraэдрический слой</div></div><div>1-2 nm</div><div><div>● ● ● ● ●</div></div></div> <div><div><div>Tetraэдрический слой</div><div>Октаэдрический слой</div><div>Тetraэдрический слой</div></div><div>1-2 nm</div><div><div>K</div></div></div>	<div><div><div>Tetraэдрический слой</div><div>Октаэдрический слой</div><div>Тetraэдрический слой</div></div><div>1-1,5 nm</div><div><div>H₂O катионы</div></div></div> <div><div><div>Tetraэдрический слой</div><div>Октаэдрический слой</div><div>Тetraэдрический слой</div></div><div>1-1,5 nm</div><div><div>H₂O катионы</div></div></div>	<div><div><div>Tetraэдрический слой</div><div>Октаэдрический слой</div><div>Тetraэдрический слой</div></div><div>1,4 nm</div></div> <div><div><div>Tetraэдрический слой</div><div>Октаэдрический слой</div><div>Тetraэдрический слой</div></div><div>1,4 nm</div></div>



2.3.2.1. Монтмориллонит

Монтмориллонит – глинистый природный минерал, относящийся к подклассу слоистых силикатов. Свое название эта глина получила от местности Монморийон во французском департаменте Вьенна (1847 г., Франция, Пуату-Шаранта, г. Монморийон (фр. *Montmorillon*, Vienne, Poitou-Charentes, France)). Можно также встретить и другие названия монтмориллонита: **бентонит, болюс, отбеливающая глина, фуллерова земля, нальчикит. Бентонит** – другое название этой глины, возникшее в конце XX века в связи с открытием крупных залежей монтмориллонитовых глин в США недалеко от г. Форт-Бентон (англ. *Fort Benton*, шт. Монтана, США) в 1888 г. Впервые это название глины было применено В. К. Найтом в 1898 г. Принято считать, что бентонит – глина, содержащая не менее 70 % минералов группы монтмориллонита.

Образование и месторождения. Чистый монтмориллонит может быть получен **синтетически** из смеси глинозема и кремнезема в присутствии гидроксидов K^+ , Ca^{2+} и Mg^{2+} в стальной бомбе, а также из смеси осажденных гелей глинозема и кремнезема в щелочной среде при 390 °С и давлении до 260 атм [2.162].

В природе минералы группы монтмориллонита главным образом образуются при разложении вулканических туфов, пепла в условиях щелочной среды ($pH > 7$). Они встречаются в почве, в коре выветривания основных, щелочных и реже кислых изверженных горных пород, в морских осадках. Химический состав монтмориллонита зависит от состава окружающих пород. Например, в зоне окисления цинковых и медных месторождений – цинковые, медные, железистые монтмориллониты, а при выветривании серпентинитов образуются никелевые и магниевые монтмориллониты. Месторождения монтмориллонитовых глин многочисленны. Крупнейшими производителями и главными экспортёрами бентонита являются США, Греция, Япония, Италия, Аргентина, Испания. На территории России выделено несколько провинций развития монтмориллонитовых глин «бентонитового» генезиса, эксплуатирующихся в наше время или имеющих наибольшие перспективы развития.

1. *Месторождения Алтае-Саянской провинции.* Провинция включает в себя семь месторождений на территории юга Красноярского края, республики Хакасия и Кемеровской области: Камалинское,



Мало-Сырское, Балахтинское, «Десятый Хутор», Черногорское и Подсиньское.

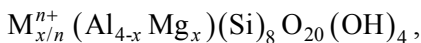
2. *Месторождения Уральской провинции.* Монтмориллонит широко развит в коре выветривания основных изверженных пород: диабазов, базальтов и др. (45...52 % SiO_2). В Северо-Уральском районе элювиальные залежи монтмориллонитовых глин образовались в палеозойских базальтах и андезитовых порфиритах в контактово-карстовых коррах выветривания. В Южно-Уральском районе (Челябинская область – Сахаринское месторождение и Оренбургская область) элювиальные монтмориллониты связаны с обширными корами выветривания ультраосновных пород. Зырянское месторождение находится на территории Курганской области в 30 км к западу от г. Курган.

3. *Месторождения Северо-Запада России.* Первое месторождение монтмориллонитовых (бентонитовых) глин на территории Северо-Западного региона обнаружено в Ленинградской области в 1996–1997 гг. По минеральному составу преобладает смесь монтмориллонита и гидрослюд – более 70 %. Присутствуют также иллит, каолинит, кварц и кальцит.

По наличию перспективных районов и месторождений на территории РФ выделены также Центральная, Поволжская, Западно-Сибирская, Приморская, Северо-Восточная провинции. В настоящее время крупной компанией по добыче и переработке бентонитовых глин является ООО «Компания Бентонит». Сырьевой базой являются месторождения «Десятый Хутор» в Хакасии (объединенное с Черногорским), Зырянское в Курганской области и Даш-Салахлинское в Азербайджане. Одно из наиболее крупных и качественных в мире природно-натриевых месторождений бентонита находится в Азербайджанской республике (Даш-Салахлинское). Добываемые на Даш-Салахлинском месторождении бентонитовые глины содержат от 80 до 95 % монтмориллонита.

Структура монтмориллонита. Кристаллическая решетка монтмориллонита представляет собой трехслойный пакет, в котором октаэдрический слой с центральным атомом алюминия совмещен с двумя внешними кремнекислородными тетраэдрическими слоями (см. табл. 2.18). Толщина трехслойного пакета монтмориллонита составляет 0.94 нм [2.163]. Одна элементарная ячейка образована 20 атомами кислорода и четырьмя гидроксильными группами, что составляет

восемь тетраэдрических и шесть октаэдрических слоев и имеет следующую химическую формулу:



где М – обменный катион, обычно Na^+ или Ca^{2+} . Внутри глины увеличен электростатический дисбаланс, результатом чего является повышение отрицательного заряда на поверхности, который компенсируется адсорбцией катионов Na^+ , Ca^{2+} и других щелочных металлов. В межслоевом пространстве находятся обменные катионы (Na^+ , K^+ или Ca^{2+}) и молекулы воды, препятствующие слипанию слоев. Гидратированные катионы, находящиеся в межслоевом пространстве и на внешней поверхности, компенсируют недостаток положительного заряда, образуемого за счет изоморфного замещения катионов Mg^{2+} на Al^{3+} в октаэдрических слоях и катионов Al^{3+} на Si^{4+} в тетраэдрических слоях. Слоистая структура монтмориллонита подтверждается данными электронной микроскопии (рис. 2.26, а) [2.164]. В монтмориллоните заряд сосредоточен на октаэдрических слоях и распределяется по всем атомам кислорода в структуре. Обычно недостаток положительного заряда составляет от 0.4 до 1.2 электрона на один Si_8O_{20} [2.165, 2.166]. Схематическое изображение структуры монтмориллонитовых слоев показано на рис. 2.26, б. Особенностью кристаллической решетки монтмориллонита является ее подвижность в направлении к оси С.

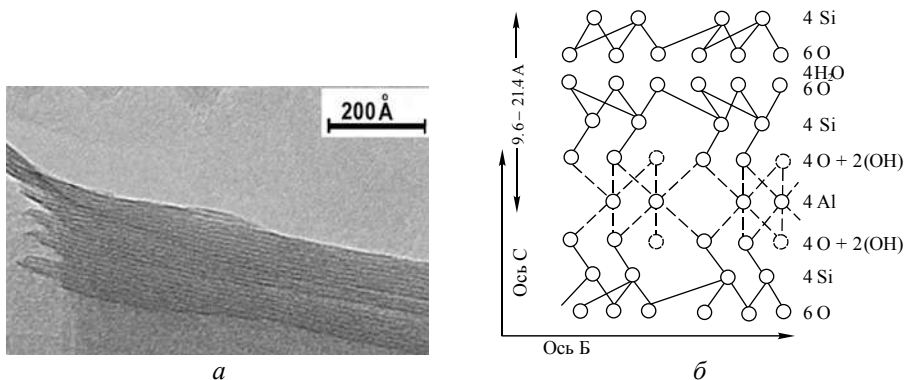


Рис. 2.26. Электронный снимок монтмориллонита [2.164] (а); структура слоев монтмориллонита [2.165] (б)



Физико-химические свойства монтмориллонита. Химические свойства монтмориллонитов главным образом зависят от степени упорядоченности кристаллической структуры и природы обменных катионов. Чтобы в значительной мере изменить свойства поверхности глины, очень часто достаточно изменить природу обменных катионов. Так, гидрофобные материалы можно получить при нормальном насыщении обменной емкости. При ее пересыщении гидрофильность может достигнуть своих первоначальных (до обработки) значений. Введение в межслоевое пространство глины ионов Al^{3+} , H^+ (кислотная активация, электродиализ) позволяет повысить гидрофильность поверхности.

Физические свойства монтмориллонита достаточно многообразны. Можно выделить следующие свойства.

- *Дисперсность вещества.* Она определяется содержанием монтмориллонита. Чем больше в породе монтмориллонита, тем выше ее дисперсность.

- *Средняя плотность вещества.* Плотность бентонитов изменяется в среднем от 2.66 до 2.84 г/см³ и зависит от содержания примесей. Чем больше в глине минералов монтмориллонитовой группы, а также органических веществ, тем меньше будет их плотность.

- *Средняя пористость вещества.* Коэффициент пористости монтмориллонитов колеблется в пределах от 0.48 до 0.80, а у железистых монтмориллонитов – до единицы, в среднем составляет 0.55.

- *Пластичность вещества.* Для монтмориллонитовых глин характерна повышенная пластичность. Нижний предел пластичности (граница раскатывания) соответствует влажности, при которой бентонит переходит из пластического состояния в твердое. Эта величина приблизительно соответствует значению максимальной молекулярной влагоемкости глины.

- *Набухаемость вещества.* Способность кристаллической решетки монтмориллонита к расширению в присутствии жидкости является важной характеристикой глины. Набухаемость бентонитов зависит от ее минералогического состава. Емкость поглощения может доходить до 150 мэкв на 100 г сухого материала. Набухаемость не зависит от емкости обменных катионов и заряда тетраэдрического слоя кристаллической решетки и связана с замещением катионов в октаэдрах. Набухаемость монтмориллонита тем выше, чем больше таких замещений.



Именно этим и объясняется бóльшая набухаемость натриевых монтмориллонитов по сравнению с кальциевыми.

Применение монтмориллонита. Достаточно сложно назвать точную дату, когда человек начал впервые использовать монтмориллонитовые глины. Согласно историческим справкам, с помощью использования масок из минерала монтмориллонита египетская царица Клеопатра поддерживала красоту. Применение глины как лечебного и косметического средства было описано древнеримским деятелем Плинием-старшим в книге «Натуральная история» и Ибн Сина/Авиценна (980–1037) в своем трактате «Канон врачебной науки».

В настоящее время благодаря своим высоким адсорбционным свойствам минералы группы монтмориллонита используются в нефтяной, текстильной, бумажной и мыловаренной промышленности. Их модифицирование существенно расширяет области их применения (табл. 2.19).

2.3.2.2. Каолин и метакаолин

Белая глина – каолин принадлежит к осадочным горным породам вулканического происхождения. Различают два вида каолина в зависимости от способа образования: первичный (*остаточный*), залежи которого находятся в местах образования, и вторичный (*осадочный*), образовавшийся в результате размыва пород, выветривания каолиновых продуктов и дальнейшего повторного отложения их на дне водоемов. Глина состоит преимущественно из каолинита. В разных количествах в ней могут содержаться также примеси кварца, полевых шпатов, слюды, окиси алюминия и железа.

С китайского языка *каолин* переводится как *высокая гора* (*gāo lǐng* – высокие горы). Глина получила название по месту ее обнаружения у села Гаолин близ города Цзиндэчжэнь на юго-востоке Китая, где ее впервые нашли и стали добывать для производства фарфоровых изделий.

Химический состав каолинита $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$ содержит 39.5 % Al_2O_3 , 46.5 % SiO_2 и 14 % H_2O . Заряды структурных элементов сбалансированы и распределяются следующим образом [2.167]: 6O^{2-} с общим зарядом -12 ; 4Si^{4+} с общим зарядом $+16$; 4O^{2-} и $2(\text{OH})^-$ с общим зарядом -10 (слой общих атомов); 4Al^{3+} с общим зарядом $+12$; $6(\text{OH})^-$ с общим зарядом -6 (рис. 2.27).



Таблица 2.19

Области применения минералов группы монтмориллонита

Промышленность	Область применения		Необходимые физико-химические свойства
Нефтегазовая	Крекинг нефти	Применяют как катализатор для расщепления тяжелых углеводородов на крекинг-бензин и адсорбентов, задерживающих на своей поверхности вредные примеси	Наличие кислотных центров Высокая адсорбционная емкость
	Очистка нефтепродуктов	Используют в качестве адсорбента, задерживающего на своей поверхности вредные примеси	Высокая адсорбционная емкость и большая удельная поверхность
	Очистка масложировой, винодельческой и другой продукции	Используют в качестве адсорбента	Высокая адсорбционная емкость и большая удельная поверхность
Косметическая и медицинская	Производство лекарственных средств	Используют в качестве адсорбента, задерживающего на своей поверхности микробы	Высокая адсорбционная емкость и большая удельная поверхность
	Производство протезов	Применяют в травматологии (вместо гипса) и стоматологии	Высокие прочностные характеристики

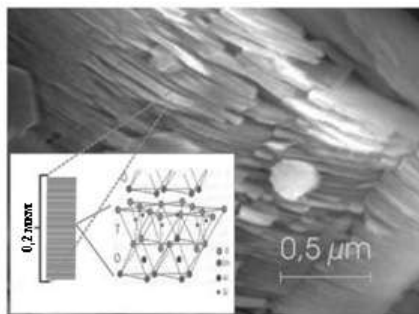
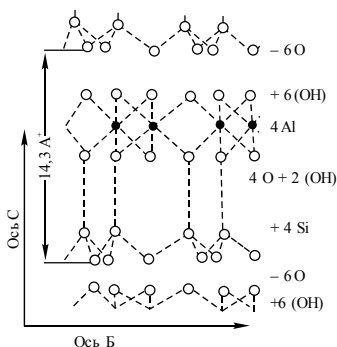


Окончание табл. 2.19

Промышленность	Область применения		Необходимые физико-химические свойства
	Производство композиций для склеивания, производства шпательвок, грунтовок, бетонных смесей на водной основе	Используют в качестве склеивающего материала	
Строительная			Высокая адсорбционная емкость и высокие прочностные характеристики
	Производство новых полимерных композиционных материалов	Используют в качестве барьера для снижения газо- и влагонепроницаемости полимерных материалов	Высокая адсорбционная емкость и набухаемость



Каолин



Метаколин

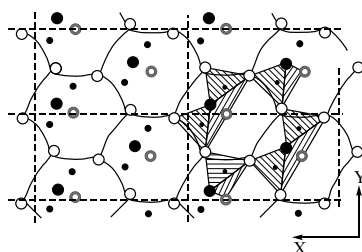
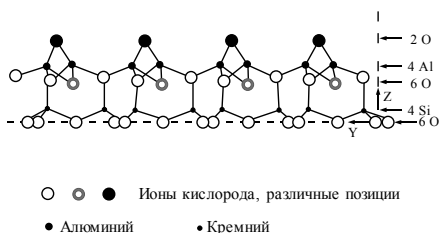


Рис. 2.27. Схематическое изображение структур каолиновых и метакеолиновых слоев [2.168]

Каолин кристаллизуется в моноклинной сингонии. В основе кристаллической структуры каолинита лежат бесконечные листы из SiO_4 тетраэдров, имеющих три общих кислорода и связанных попарно через свободные вершины алюминием и $-\text{OH}$ группой (см. табл. 2.18 и рис. 2.27). Эти листы соединены между собой слабыми водородными связями, что обуславливает спайность каолинита и возможность различного наложения одного слоя на другой, что, в свою очередь, ведет к некоторому изменению симметрии всей кристаллической постройки.

Кристаллическая решетка каолина имеет пакетное строение (рис. 2.27) [2.168]. Одна часть OH -групп каолинового слоя находится внутри пакета, а другая – на его поверхности. Указанное расположение гидроксильных групп оказывает влияние на температурный интервал дегидратизации глинистых минералов в процессе их сушки. Вследствие того, что пакеты прочно связаны между собой и плотно приле-



гают друг к другу, а молекулы воды и катионы металлов не могут входить в межпакетное пространство, минерал не набухает в воде, а обладает низкой емкостью катионного обмена. Емкость поглощения каолиновых глин составляет лишь 10...15 мг-экв.

При нагревании до 500...600 °С каолинит теряет воду, а при 1000...1200 °С разлагается с выделением тепла, преобразуется вначале в силлиманит, а затем в муллит; реакция эта составляет основу керамического производства. При нормальных условиях каолин является довольно стабильным. Тем не менее при нагреве до температуры 650...900 °С каолин теряет 14 % своей массы в виде связанных гидроксильных ионов.

Эта термообработка разрушает структуру каолина так, что слои алюминия и кремния становятся сморщенными и теряют дальний порядок. В результате дегидроксилирования метакаолина можно наблюдать высокий реакционный фазовый переход [2.169]. Температура обжига играет главную роль в реакционной способности полученного продукта метакаолина. Амбруаз и другие ученые [2.170] изучали влияние температуры на прочность метакаолин-известковых паст. Эти авторы обнаружили оптимальную температуру 700 °С, а затем показали, что обжиг ниже этой температуры приводит к меньшей реакционной способности материала, содержащего больше остаточного каолинита. При температуре выше 850 °С перекристаллизация и реакционная способность снижаются, так как каолин начинает преобразовываться в относительно инертные керамические материалы, такие как шпинели, оксид кремния и муллит [2.169]. Влияние температуры на химический состав каолина показано с помощью дифференциального термического анализа (рис. 2.28).

Глиняный минерал каолинит не содержит катионы или воду в промежуточном слое. Температура дегидроксилирования зависит от структуры слоя. Каолинит дегидроксилируется между 530 и 570 °С. Дегидроксилирование при более высокой температуре приводит к преобразованию каолинита в метакаолин – сложную аморфную структуру, которая сохраняет некоторый порядок из-за строения слоя. Большая часть октаэдрического алюминиевого слоя преобразуется в четырехгранный и пятигранный слой.

Месторождения и добыча каолина. География каолиновых месторождений достаточно обширна: США (в штатах Джорджия, Кен-



тукки и Теннесси), Великобритания (близ Корнуолла и Девоншира), Франция (южнее Лиможа), Германия (окрестности Кемлитце, Могельна и Мейсена), Чехия (в районе Карловых Вар), Китай (Тунг-Сианг), а также Испания, Португалия, Финляндия, Украина, Казахстан, Ангола и Кения. На территории России каолин добывают в Екатеринбургской и Челябинской областях, в Подмоскowie и на Урале.

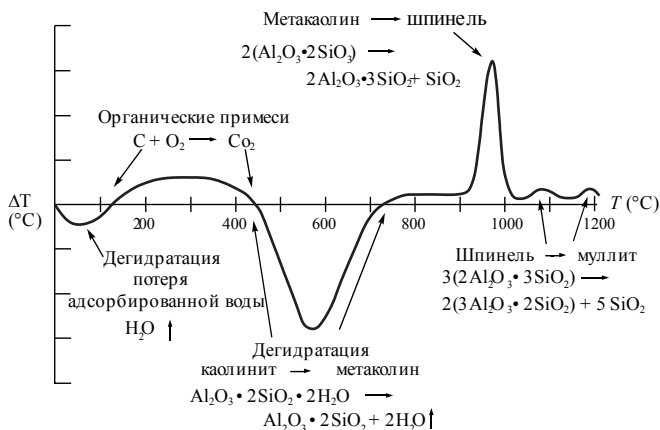


Рис. 2.28. Влияние температуры прокаливания каолина на его химический состав и структуру

Физико-химические свойства каолина. Основные свойства каолина – высокая огнеупорность, низкая пластичность и связующая способность. Стоит также отметить низкую абразивность, химическую инертность и высокие диэлектрические свойства в обожженном состоянии.

Применение каолина (табл. 2.20). Так же как и монтмориллонит, каолин используется человеком с древних времен в самых различных областях. Каждый день, чтобы почистить зубы, мы имеем дело с каолином (белой глиной), который добавляют в зубную пасту в качестве абразивного и дезинфицирующего средства. В природе даже птицы используют каолин в качестве адсорбента. Так, попугаи принимают в пищу каолин для нейтрализации полученных с пищей токсинов. Применяется белая глина и в качестве добавок в косметические, парфюмерные и фармацевтические средства. Ее даже используют в качестве пищевой добавки Е-559 (эмульгатор)! **Обогащенный каолин** исполь-



зуется в качестве сырья во многих современных отраслях производства (табл. 2.20).

Таблица 2.20

Области применения каолинита

Промышленность	Область применения
Керамическая	Производство фарфоровых и фаянсовых изделий
Строительная	Производство кислотостойких огнеупоров, огнеупорного и белого кирпича, строительной керамики
Электротехническая	Производство изоляторов и огнеупорных материалов
Бумажная	В качестве наполнителя и для покрытия бумаги
Химическая	Как наполнитель для резины, пластмассы, искусственной кожи, линолеума, тканей, грифельных стержней для карандашей
Косметическая	Как абразивное и дезинфицирующее средство для производства кремов, различных паст, мазей, пудры, мыла
Фармацевтическая	Как связывающая добавка для лечебных препаратов (лечебные обертывания, присыпки, ванны)

2.3.2.3. Слюда и вермикулит

Слюда – это минералы, относящиеся к алюмосиликатам слоистой структуры. Данная группа минералов обладает совершенной спайностью по одному направлению. Они способны расщепляться на очень тонкие твердые пластинки, сохранять при этом упругость, гибкость и прочность. В соответствии с химическим составом слюды подразделяют на три класса:

- магнезиально-железистая слюда – биотит, флогопит и лепидомелан;
- алюминиевая слюда – парагонит и мусковит;
- литиевая слюда – циннвальдит, лепидолит и тайниолит.



С точки зрения промышленности их разделяют на следующие группы:

- листовая (используется в основном как изоляционный материал);
- мелкая (скрап) подходит, например, для производства слюдо-бумаги;
- вспучивающая слюда (вермикулит (от лат. *vermiculus* – червячок)), используется в основном в строительных смесях.

Самыми распространенными природными слюдами являются мусковит ($K_2O \cdot 3Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$) и флогопит ($K_2O \cdot 6MgO \cdot Al_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$). Существуют и синтетические слюды – материалы, в которых –ОН-группа замещена ионом фтора. Кристаллическая структура слюд состоит из плоского двойного кремнекислородного пакета, в котором имеет место последовательность слоев (рис. 2.29) [2.171]. Толщина элементарного пакета около 10 Å. С внешних сторон пакеты ограничены основаниями кремнекислородных тетраэдров, и в соответствии с тетраэдрической координацией атомов кремния атомы кислорода образуют непрерывные шестиугольные плоские сетки.

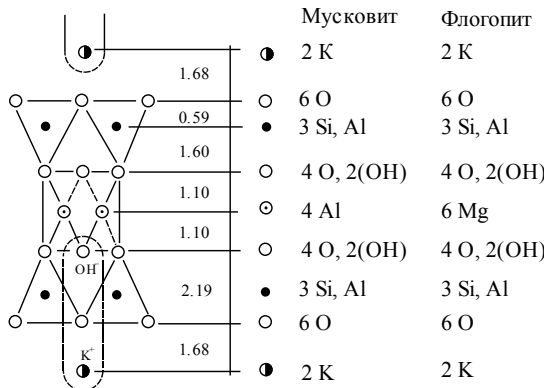


Рис. 2.29. Последовательность атомов в пакете кристалла слюды и количество атомов на одну элементарную ячейку (толщина слоев приведена в ангстремах) [2.171]

Два тетраэдрических слоя своими внутренними валентно-нескомпенсированными кислородами обращены к атомам алюминия (или



магния во флогопитах) октаэдрического слоя и через него соединяются между собой. В октаэдрическом слое для компенсации положительного заряда алюминия (или магния) имеются также гидроксильные ОН-группы. В центрах гексагональных кислородных лунок между соседними пакетами находятся ионы калия (K^+), заряд которых компенсируется зарядом иона кислорода или –ОН-группой внутри пакета. Силы притяжения между пакетами кристалла возникают за счет этих двух ионов K^+ . Эти взаимодействия очень слабые, что и объясняет расщепление кристалла по межпакетным плоскостям.

Месторождения и добыча слюды. Слюды составляют 3,8 % массы земной коры, однако промышленные месторождения мусковита и флогопита, содержащие кристаллы достаточно крупных размеров, немногочисленны. В нашей стране крупноразмерный мусковит добывается в Карелии, в Иркутской и Мурманской областях, а флогопит – в Мурманской области и в Якутии. За рубежом крупными слюдяными месторождениями располагает Индия.

Физико-химические свойства слюд зависят от их химического состава (табл. 2.21). Слюды имеют высокую химическую стойкость, причем флогопит менее стоек, чем мусковит. Сильные кислоты и щелочи действуют на мусковит и флогопит только при высоких концентрациях и при высоких температурах. Слюда обладает высокой электрической прочностью, нагревостойкостью, механической прочностью и гибкостью.

Таблица 2.21

Физические свойства слюд

Вид слюды	Нагревостойкость, °С	Удельное электрическое сопротивление, Ом · м	Плотность, кг/м ³
Мусковит	500...600	$10^{12} \dots 10^{14}$	$(2.6 \dots 2.8) 10^3$
Флогопит	800...900	$10^{11} \dots 10^{12}$	$(2.7 \dots 2.8) 10^3$
Синтетическая слюда (фторфлогопит)	1100	$10^{14} \dots 10^{15}$	$(2.6 \dots 2.8) 10^3$



Применение слюды и вермикулита (табл. 2.22). Слюда используется человеком в течение нескольких тысячелетий. В Древнем Египте слюду применяли для обработки льна и как антисептик при бальзамировании покойников. Измельченную слюду, смешанную с маслом, использовали как подводку для глаз. Сегодня слюда также является компонентом многих косметических средств и успешно заменяет тальк. С середины XVII века европейская цивилизация использует крупнолистовую слюду мусковит в строительстве и лакокрасочном производстве. Крупное месторождение «мусковита» было открыто в Карелии. Стоит заметить, что название мусковит происходит от названия Москвы или, правильнее, «Московии». В настоящее время пластины слюды используются и в качестве материала для дизайна в витражах, в ювелирном деле – как основа и как элемент украшений.

В стекольной промышленности для изготовления специальных оптических стекол, например входных окон некоторых счетчиков Гейгера, используется минерал леподолит. Пластинка слюды толщиной 0.01...0.001 мм является достаточно тонкой, чтобы не задерживать ионизирующие излучения с низкой энергией, и при этом достаточно прочной.

Как высококачественный электроизоляционный материал мусковит и флогопит используют для электрической изоляции и крепления внутренней арматуры в электронных приборах, для крепления и изоляции внутренней арматуры сверхминиатюрных электронных ламп. Например, в микроволновой (СВЧ) печи их используют как прокладки, защищающие волновод от прогорания.

В качестве электротехнического изоляционного материала (например, слюдобумага) используется также и мелкая слюда (скрап). Обожженный вспученный вермикулит применяется как огнестойкий изоляционный материал, как наполнитель бетона для получения тепло- и звукозащитных материалов и утеплителей и для теплоизоляции печей.



Таблица 2.22

Области применения слюды и вермикулита

Промышленность	Используемое свойство	Область применения
<i>Слюда</i>		
Электротехническая Электронная	Слюда – отличный изолятор, не меняющий параметров электрического сопротивления даже при экстремальном нагревании	Для изготовления высококачественных конденсаторов, передающих схем, устройств блокировки, применяется в аппаратуре для авиационной и ракетной техники, радиолокационных станциях, в медицинской технике, в лазерных приборах
	Огнестойкость	Для изготовления высокотемпературных трансформаторов, смотровых окон котлов высокого давления и других резервуаров
	Как инертный наполнитель	Как добавка к румянам, телям и пудре
Строительная	Прозрачный, листовый материал	Для облицовки деревянных изделий, для производства слюдяных окон
	Как инертный наполнитель	Для производства «брокатных» красок для стеновых обоев и для различных изделий, даже для пластических масс
Химическая	Источник лития	Лепидолит $\text{KLi}_2\text{Al} [\text{Si}_4\text{O}_{10}] (\text{F}, \text{OH})_2$ и цинвальдит $\text{KLiFeAl} [\text{Si}_3\text{AlO}_{10}] (\text{OH}, \text{F})_2$ являются исходным сырьем для получения лития и его солей



	<i>Вермикулит</i>		
Машиностроение	<p>Как наполнитель</p> <p>Как наполнитель</p> <p>Как наполнитель, который характеризуют высокие показатели сохранения тепла и звуковой защиты</p>	<p>Тонкоразмерный вермикулит добавляют в автомобильные смазки для охлаждения, повышения давления и экономии масла</p> <p>При производстве резины</p> <p>При производстве фильтров, для теплоизоляции печей, при формовке в порошковой металлургии</p>	
Сельское хозяйство	Как вещество, богатое минералами		Как готовый субстрат для выращивания растений, микроэлементное удобрение, хранитель влаги в почве
	Строительная показатели сохранения тепла и звуковой защиты	Как наполнитель	<p>При производстве теплоизоляционных кирпичей, огнеупорных изоляционных картонов, в промышленных термосах</p> <p>При производстве теплоизоляционных картонов, в промышленных термосах</p>



2.4. УГЛЕРОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Ни в одном из элементов способности к усложнению не развиты в такой степени, как в углероде.

Д.И. Менделеев

Человек имел дело с углеродом с того самого момента, как овладел огнем. В основном это были уголь, сажа и т. п. Позднее стали использовать и другие формы углеродных материалов, такие как алмаз и графит. Долгие годы полагали, что углерод может образовывать всего две кристаллические структуры: графит и алмаз. Однако позже было показано, что углероду характерно значительное разнообразие структурных (аллотропных) модификаций. В работе [2.172] предложено рассматривать структурные модификации углерода в зависимости от типа гибридизации атома углерода (рис. 2.30).

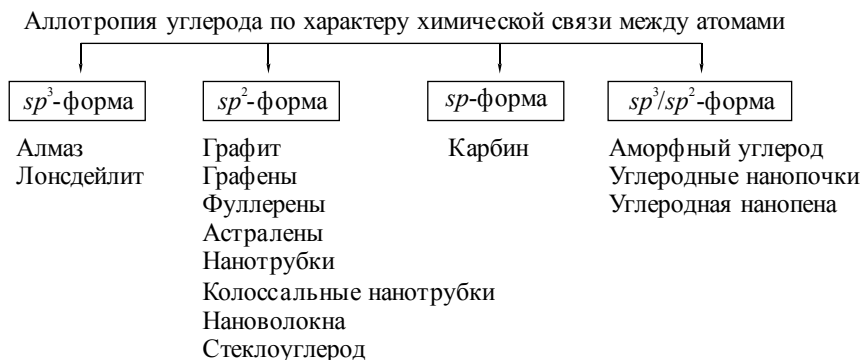


Рис. 2.30. Аллотропные формы углерода

Согласно этой схеме алмаз и лонсдейлит состоят из атомов углерода в sp^3 -гибридном состоянии; графит, фуллерены и нанотрубки – из атомов углерода в sp^2 -гибридизации; а линейно-цепочечный карбин – из атомов углерода в sp -гибридном состоянии. Кроме того, есть группа материалов, одновременно образованная атомами углерода в sp^3 - и sp^2 -гибридном состоянии.

2.4.1. АЛЛОТРОПНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА В sp^3 -ГИБРИДНОМ СОСТОЯНИИ

Алмаз и лонсдейлит

Атом углерода, находящийся в состоянии sp^3 -гибридизации образует две структурные модификации – алмаз и лонсдейлит. Стоит отметить, что лонсдейлит не является отдельной кристаллической формой углерода, а представляет собой очень сильно деформированный алмаз. Он обладает твердостью выше, чем алмаз (рис. 2.31). Слово «алмаз» происходит от древнегреческого – несокрушимый, непреклонный, твердый.

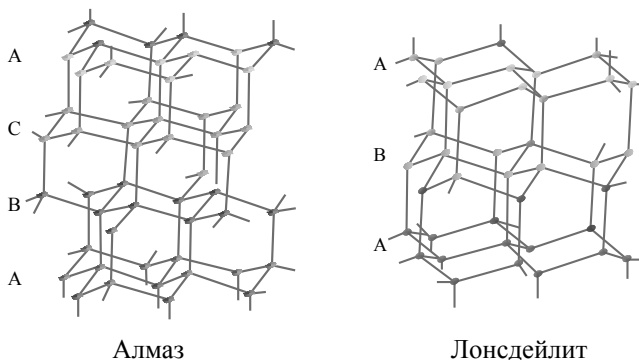
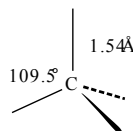


Рис. 2.31. Структуры алмаза и лонсдейлита

Алмаз и его химические свойства известны человеку давно. Алмаз является бесцветным, сильно преломляющим свет кристаллом. Благодаря высокой прочности связи атомов углерода алмаз обладает высокой твердостью. Кроме того, он имеет высокую теплопроводность и является диэлектриком.

На воздухе алмаз полностью сгорает при температуре 850...1000 °С, а в струе чистого кислорода горит при 720...800 °С. Способность алмаза гореть была показана еще в 1751 г., когда французский король Франц I дал алмаз для опытов по сжиганию. В 1772 г. Антуан Лоран Лавуазье [2.173] на основании опытов по сжиганию алмазов пришел к выводу, что алмаз есть видоизмененная форма угля. Позднее в 1797 г. английский химик, член Лондонского королевского общества (англий-



ской академии наук) Смитсон Теннант (1761–1815 гг.) показал, что алмаз состоит только из атомов углерода. В 1799 г. Гитон де Морво при нагревании алмаза до 2000 °С в сосудах без доступа воздуха наблюдал переход алмаз → графит [2.173].

На воздухе алмаз имеет очень низкий коэффициент трения по металлу (около 0.1), что обуславливает его исключительную износостойкость на истирание. Для алмаза также характерен самый низкий коэффициент сжатия. Температура плавления алмаза составляет 3700...4000 °С.

Алмазы люминесцируют под действием солнечного света, а также катодных, ультрафиолетовых и рентгеновских лучей. Благодаря этому они находят широкое применение в оптике и электронике.

Существует много теорий о происхождении алмазов. Согласно наиболее распространенной магматической гипотезе алмазы образуются на большой глубине (примерно 200 км) при высоком давлении (50 000 атм).

Добычу алмазов осуществляют на всех континентах (кроме Антарктиды). Основные месторождения алмазов находятся в Африке, России, Австралии и Канаде. Согласно материалам Кимберлийского процесса²⁵ мировая добыча алмазов в 2015 г. производилась в 21 стране. Средняя цена одного карата алмазов составила 108.96 \$. Добыча алмазов (в стоимостном выражении) в странах-лидерах была [2.174]:

- Ботсвана – 2.986 млрд \$,
- Россия – 4.239 млрд \$,
- Канада – 1.676 млрд \$,
- ЮАР – 1.390 млрд \$,
- Ангола – 1.182 млрд \$.

Растущая промышленная потребность в алмазах является мощным стимулом для развития технологий их синтетического получения. Первые работы по синтезу алмазов были сделаны в 1694 г.

²⁵ Кимберлийский процесс основан в 2000 г. в Кимберли по инициативе ЮАР, Ботсваны и Намибии (страны-производители и импортеры алмазов) для предотвращения реализации так называемых «конфликтных» алмазов, используемых для вооружения и поддержки антиправительственных и террористических организаций. В организации насчитывается 54 участника.



итальянскими учеными Дж. Аверани и К.-А. Тарджони. Они обнаружили, что при сплавлении несколько мелких алмазов происходит их агломерация в один крупный кристалл. Позднее в 1879 г. шотландский химик Джеймс Хэнней при изучении взаимодействия щелочных металлов с органическими соединениями обнаружил образование углерода в виде чешуек графита. Он предположил, что в условиях высокого давления при проведении подобных реакций углерод может кристаллизоваться в форме алмаза. И действительно, выдерживая длительное время в запаянной стальной трубе, нагретой до красного каления, смесь парафина, костяного масла и лития, ему удалось получить несколько кристаллов алмазов. В 1961 г. фирма «Dupont» сообщила о получении алмазов путем прямого фазового перехода из графита с использованием энергии взрыва. Размер полученных алмазов не превышает нескольких десятков нанометров, поэтому их все чаще называют «наноалмазами».

Основные методы синтеза наноалмазов [1.175, 2.176]

1. *Получение алмазов при высоком давлении и температуре (HPHT).* Этот метод близок к процессам, происходящим в земной коре. Синтезированные этим методом алмазы в основном грязного цвета, имеют пористую структуру, форма кристаллов – тетраэдрическая. В большинстве своем они прочнее природных алмазов и в основном служат для технических целей.

2. *Наращивание кристаллов алмаза на поверхность алмаза малого размера в среде газообразного углеводорода (Chemical Vapor Deposition, CVD).* Процесс наращивания кристалла алмаза происходит на поверхность затравочного кристалла алмаза путем его обдувания, например метаном, при температуре 1111 °С. Образующиеся кристаллы имеют кубическую кристаллическую решетку (природные алмазы имеют тетраэдрическую форму кристаллов), черный цвет, их прочность сопоставима с природными алмазами. Как показали исследования, полученный материал является карбидом, но поскольку он обладает очень высокой твердостью, а в качестве затравочного кристалла используют алмазы, то его принято называть алмазом.

3. *Метод взрыва.* Этот метод основан на подрыве взрывчатого вещества в замкнутом пространстве, что позволяет одновременно



создавать высокое давление ($>300\,000$ атм) и температуру (десятки тысяч градусов). «Подогретый» графит в момент прохождения детонационной волны превращается в мелкую алмазную пыль (30...50 мкм). Выход наноалмазов в данном случае намного больше (в процентном отношении от количества графита) по сравнению с первым способом. Нанокристаллы имеют тетраэдрическую форму. Они в основном бесцветные и прозрачные. Их прочность сопоставима с прочностью природных алмазов. Получаемая этим способом алмазная пыль используется для производства заточных камней, абразивов и др.

4. *Каталитический способ.* Каталитический подход к синтезу искусственных алмазов позволяет существенно снизить давление и температуру процесса. В качестве катализаторов предложено использовать железо, никель, родий, палладий и платину. Процесс формирования кристаллов алмаза происходит в слое между раскаленным графитом и пленкой металла катализатора. Алмазы, полученные этим способом, представляют собой очень мелкие кристаллы (30...200 мкм). Стоит отметить, что примеси катализатора могут придавать окраску алмазам. При проведении процесса при низких температурах полученные алмазы имеют квадратную форму кристаллов. Алмазы, полученные при высоких температурах и больших давлениях, имеют октаэдрическую форму кристаллов. По прочности алмазы, полученные этим методом, сопоставимы или превосходят природные алмазы.

В России центрами изготовления синтетических алмазов являются Троицк, Сестрорецк и Новосибирск. В Новосибирске производство синтетических алмазов осуществляется по старой советской технологии на прессах типа БАРС (беспрессовая аппаратура высокого давления «Разрезная сфера»), которая позволяет получать только мелкие синтетические алмазы.

Синтетические алмазы в основном производят в США (Gemesis во Флориде, создана в 1996 г. и Apollo Diamond в Бостоне), в Китае (Henan Huanghe Whirlwind International Co Ltd) и Индии (Pa Technologies Pte Ltd, зарегистрированная в Сингапуре). Стоит отметить, что в Китае в основном получают алмазы для использования в современных передовых технологиях, в то время как в Индии – для производства ювелирных изделий. Для производства синтетических



алмазов ювелирного качества в компании De Beers было создано подразделение Element Six Technologies Ltd., первичные производственные мощности которой находятся в Китае, Германии, Ирландии, Южной Африке, США и Великобритании.

Область применения искусственных алмазов

Алмазы широко используются в нашей жизни (табл. 2.23). Из них изготавливают ювелирные изделия. Их применяют в высокотехнологичных отраслях, таких как микроэлектроника, лазерная техника, космическая техника, изготовление полупроводниковых материалов и др. Стоит отметить, что в промышленности используются не только синтетические алмазы, но и природные, поскольку до 80 % добываемых алмазов относятся к техническим. Они темного цвета и имеют дефекты (сколы, трещины, полости и различные включения).

Алмазы благодаря высокой твердости применяются при изготовлении изделий для резки и шлифовки различных поверхностей. Так, фирмы «Asahi Diamond Industrial Co., Ltd» (Токио, Япония) и «Osaka Diamond Industrial Co., Ltd K^o» (Осака, Япония) производят около 15 % продукции из синтетических алмазов. Американская фирма «General Electric Company» выпускает изделия из синтетических алмазов для строительства: резки камня, стекла, бетона, мрамора, керамики.

Изделия из алмазов широко применяют при обработке твердых и склонных к разрушению при небольших нагрузках материалов, таких как керамика, синтетический корунд, карбид бора, кварц, стекло, полупроводниковые материалы – германий, кремний и т. д.

Благодаря высокой прочности алмазов из них изготавливают алмазные наковальни, которые позволяют проводить различные работы при сверхвысоких давлениях (до 2.5 млн атм).

Изделия из синтетических алмазов нашли применение и в медицине: например, заточка скальпелей, инъекционных игл, микротомных ножей, изготовление зубоврачебных боров. Применение алмазного скальпеля позволяет значительно уменьшить ширину разрезов; кроме того, он долго сохраняет свою остроту. Кристаллы алмаза применяются и при создании медицинских лазеров, в том числе мобильных портативных устройств.



Таблица 2.23

Области применения алмазов

Используемое свойство	Область применения
Высокая твердость	– Для изготовления режущего инструмента – Для шлифовки поверхностей в виде абразивных порошков и паст
Высокая теплопроводность и низкая электропроводность	– Изготовление теплопроводников для мощных лазерных диодов, мощных транзисторов (их применение позволяет увеличить срок службы электронных устройств) – Изготовление термораспылителей. (применение алмазов позволяет снизить перегрев кремния и других полупроводниковых материалов)
Прозрачность, цвет	Ювелирная промышленность
n – p -полупроводниковая проводимость (обладают синтетические алмазы, модифицированные примесями бора, фосфора и др.)	Для изготовления светодиодов, транзисторов, детекторов излучений
Высокая твердость, химическая инертность, высокая теплопроводность, невысокий линейный коэффициент расширения	Оптические материалы: – Для изготовления окон вывода инфракрасного и микроволнового излучения в мощных CO_2 лазерах и гидротонах – Единичные кристаллы в виде пластинок используются для изготовления теплораспределителей в лазерных резонаторах и дифракционной оптике

Синтетические алмазы можно найти также и в изделиях радио- и микроэлектроники, например, на их основе изготавливают оптические окна для мощных лазеров, высокочувствительные датчики

температуры, ультрафиолетового, рентгеновского и радиационного излучения, малоинерционные нагревательные элементы, иглы для сканирующих зондовых микроскопов. Применяются они также при создании квантовых компьютеров, изделий в часовой и ядерной промышленности.

2.4.2. АЛЛОТРОПНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА В sp^2 -ГИБРИДНОМ СОСТОЯНИИ

2.4.2.1. Графит

Раньше говорили, что графит является «братом» угля и алмаза. И недаром. Внешне графит, с одной стороны, напоминает каменный уголь, а с другой – алмаз. Греки называли его черным минералом, или *графитом* (от др.-греч. γράφω – записывать, писать). В России графит называли «черным свинцом» и «углистым железом». Название «графит» предложено в 1789 г. Абраамом Вернером.



В кристаллической решетке графита атом углерода находится в состоянии sp^2 -гибридизации. Он образует три σ -связи и одну π -связь с соседними атомами. Структура графита слоистая. Внутри слоя действуют прочные ковалентные связи, между слоями – слабые ван-дер-ваальсовы связи. Графит существует в виде двух полиморфных форм: гексагональной (α -графит) и ромбоэдрической (β -графит) (рис. 2.32) [2.177]. В гексагональной кристаллической решетке α -графита чередование слоев можно представить как АВАВ, т. е. каждый слой смещен по отношению к двум другим соседним слоям на 0.1415 нм. В элементарной ячейке содержится четыре атома. Кратчайшее межатомное расстояние в слое 1.42 Å, и на этом расстоянии каждый атом углерода соседствует с тремя другими. Кратчайшее расстояние между слоями 3.347 Å. Некоторые атомы на этом расстоянии находятся рядом с двумя атомами, а у других на расстоянии 4.151 Å – с двенадцатью. В ромбоэдрической решетке β -графита чередование слоев – АВСАВС (третий слой смещен относительно второго в том же направлении на 0.1415 нм).

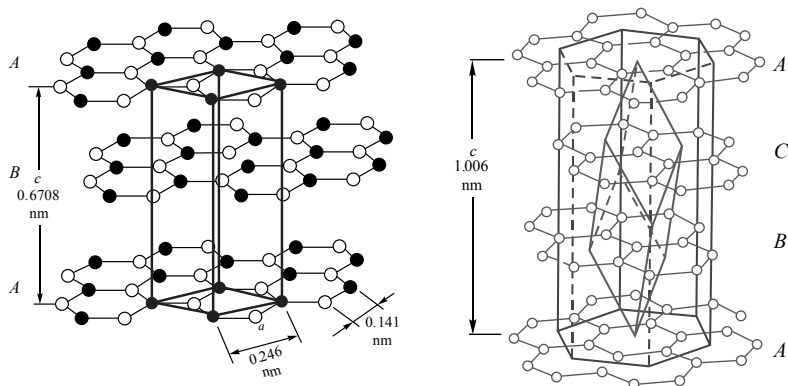


Рис. 2.32. Структура α -графита и β -графита [2.177]

При нормальных условиях наиболее устойчив α -графит. Содержание β -графита (ромбоэдрической модификации) в приводимом графите может быть от 4 до 30 % в зависимости от типа месторождения. При растривании α -графит переходит в β -графит; при нагревании выше 1025°C происходит обратный переход.

Физико-химические свойства графита

1. Плотность графита составляет $2.08 \dots 2.23 \text{ г/см}^3$. Он неплавкий и устойчивый при нагревании в отсутствие воздуха.

2. Графит в отличие от алмаза обладает низкой твердостью (по шкале Мооса²⁶ твердость графита равна единице).

3. Слои графита легко деформируются смещением одного слоя относительно другого. Это свойство обусловлено тем, что в кристаллах со слоистой структурой очень сильно различие физических свойств вдоль и поперек плоскостей слоев.

4. Графит хорошо проводит электрический ток. Электрическая проводимость монокристаллов графита анизотропна – проводимость

²⁶ Шкала Мооса (минералогическая шкала твердости) была предложена в 1811 г. немецким минералогом Фридрихом Моосом. Твердость минералов определяется методом царапания и сравнения полученных данных с десятью эталонными минералами, расположенными в порядке возрастающей твердости. Значения шкалы от 1 до 10 соответствуют десяти достаточно распространенным минералам от талька до алмаза.



вдоль слоев в 10^5 раз больше, чем в поперечном направлении. Минимальное значение проводимости наблюдается в интервале 25...1100 °С.

5. Коэффициент теплового расширения графита до 430 °С отрицателен в направлении базисных плоскостей (графит сжимается при нагревании), его абсолютное значение с повышением температуры уменьшается. Выше 430 °С коэффициент теплового расширения становится положительным. В направлении, перпендикулярном базисным плоскостям, коэффициент теплового расширения положителен, практически не зависит от температуры и более чем в 20 раз выше среднего абсолютного значения для базисных плоскостей.

6. Графит при обычных условиях химически инертен. Однако при высоких температурах он начинает реагировать со многими веществами, проявляя восстановительные свойства. Графит образует карбиды, реагирует с бором и кремнием. С водородом графит начинает реагировать при 1200 °С, со фтором – выше 900 °С. Графит взаимодействует с кислородом воздуха при температуре от 400 до 600 °С (в зависимости от его дисперсности).

Применение графита

Человек использует графит достаточно давно. Его уникальные физико-химические свойства (низкая твердость, высокая электропроводность, химическая инертность) позволяют применять его не только в производственных процессах, но и в повседневной жизни. В настоящее время области применения графита – металлургия, строительство, ювелирное дело, машиностроение, химическая промышленность и медицина (табл. 2.24). Даже атомная энергетика оценила свойства графита и нашла ему применение в качестве замедлителя электронов. Стоит отметить, что в промышленности кроме природного графита используют и искусственный графит, который получают обработкой просеянной смеси из нефтяного или антрацитового кокса и пека (многократное прокаливание, медленный нагрев, прессование, пропитка).



Таблица 2.24

Области применения графита

Отрасль промышленности	Используемое свойство	Область применения
Машиностроение	Применение основано на высокой температурной стойкости графита (в отсутствие кислорода) и его химической стойкости к определенному ряду расплавленных металлов	Из графита производят: <ul style="list-style-type: none">• футировочные плиты• электроды (графитированные)• разнообразные нагревательные элементы• порошки и пасты для уплотнения контактов, например, в стыковых люфтах• скользящие контакты (электрошčetки)• подшипники, уплотнительные кольца• электростатические покрытия
Металлургия	Применение основано на высокой температурной стойкости графита (в отсутствие кислорода) и его химической стойкости к определенному ряду расплавленных металлов	Изготавливают формы для сплавов, тугоплавкие ковши, а также емкости, в которых проходит кристаллизация Изготавливают плавильные тигли Применяется для насыщения металлов углеродом (т. е. карбонизации), а также создания химически активных металлов Графитовый порошок применяют в качестве смазки литейных форм



Продолжение табл. 2.24

Отрасль промышленности	Используемое свойство	Область применения
Химическая промышленность	Применение основано на высокой температурной стойкости графита (в отсутствие кислорода) и его химической инертности	<p>Из этого минерала производят разнообразные смазки, которые используются в производстве и быту</p> <p>Применяют в качестве наполнителя для некоторых видов пластмасс</p> <p>Применяется для синтеза искусственных алмазов</p> <p>Используется при изготовлении красок, которые обладают высокими антикоррозионными свойствами, а также различных лаков</p> <p>Используется как наполнитель для технологических смесей</p> <p>Используется при изготовлении пластификаторов</p> <p>Является одним из компонентов клея для соединения прорезиненных тканей</p> <p>Входит в состав присадок и антифрикционных наполнителей (для трансмиссионных или моторных масел), охлаждающих жидкостей</p> <p>Применяется для изготовления щелочных аккумуляторов</p>



Окончание табл. 2.24

Отрасль промышленности	Используемое свойство	Область применения
Строительство	Применение основано на высокой температурной стойкости графита (в отсутствие кислорода) и его химической инертности	Производство строительных материалов – этот минерал служит одной из незаменимых составляющих при производстве кирпичей, в частности огнеупорных
Атомная энергетика	Возможность варьирования коэффициента теплового расширения	Графит применяют в роли замедлителя нейтронов
Электротехническая отрасль	Высокая электропроводность и химическая стойкость к агрессивным водным растворам	Используют для изготовления электроконтактов и электродов
Медицина	Высокая адсорбционная емкость	Этот минерал входит в состав множества лекарственных средств (прежде всего гомеопатических). Его применяют при дерматологических заболеваниях, а также при образовании рубцов или спаек, нарушении обменных процессов
Карандашная промышленность	Низкая твердость и легкость смещения одного слоя относительно другого	Используют для изготовления карандашей и красок

Особое значение имеют композиты на основе интеркалированного графита. Интеркалированный графит (ИГ) – это графит, содержащий в межслоевом пространстве кристаллической решетки графита молекулы или ионы определенных веществ (интеркалантов). Такие материалы

обладают способностью при нагревании в десятки-сотни раз увеличивать свой объем (вспучивается). В настоящее время интеркалированный графит промышленно получают главным образом окислением углеродного сырья ($K_2Cr_2O_7$, $KMnO_7$, H_2O_2 и др.) в концентрированной серной или азотной кислоте.

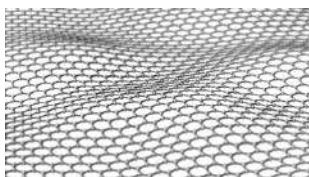


Рис. 2.33. Основные стадии получения окисленного графита и пенографита

Терморасширенный графит – это интеркалированный графит, подвергнутый термообработке при $900...1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ иногда в присутствии активаторов (окислителей) (рис. 2.33). Сам графит и изделия на его основе относятся к группе веществ под названием «пламестойкие», основным свойством которых является способность расширяться при нагревании. Процесс его терморасширения под воздействием нагрева или открытого пламени приводит к образованию негорючего термоизоляционного покрытия, заполняющего отверстия и щели, с одновременным выделением CO и CO_2 , что замедляет и подавляет процесс горения. В настоящее время разработаны самые различные материалы на его основе, предназначенные для защиты электрических кабелей, кабелей связи, металлических и деревянных конструкций.

Пенографит, образующийся при термоударе, имеет большую удельную поверхность и пористость. Поэтому он нашел практическое применение в различных областях науки и техники, например, как эффективный сорбент. На его основе делают фильтры для очистки воды от нефтяных загрязнений, фильтры для очистки газов. На основе пенографита также созданы новые конструкционные материалы (графитовая фольга, плетеный сальниковый жгут, армированный графитовый лист и др.), которые используются в автомобильной, нефтедобывающей и энергетической промышленности.

2.4.2.2. Графен



Графен – одна из интереснейших модификаций углерода, открыт в 2004 г. физиками Андреем Геймом и Константином Новосёловым [2.178], которым в 2010 г. за «переходовые опыты с двумерным материалом – графеном» была присуждена Нобелевская премия по физике. Графен имеет плоскую однослойную структуру, которая может служить основой как для создания трехмерного графита, так и двумерных фуллеренов и нанотрубок. В настоящее время графен – самый тонкий материал (толщиной в один атом!), известный человеку.

Основным методом его получения является способ, основанный на механическом отщеплении или отшелушивании слоев графита. Этот метод позволяет получать наиболее качественные образцы с высокой подвижностью носителей. К сожалению, поскольку это ручная процедура, метод этот не могут использовать в качестве масштабного производства. Более перспективным для промышленных приложений является эпитаксиальное изготовление графена на поверхности карбида кремния. Это дает возможность получать большие образцы графена с контролируемым числом атомных слоев. Образцы графена размерами до десятков сантиметров [2.179] можно синтезировать методом радиочастотного плазмохимического осаждения из газовой фазы графена на поверхность металла, а графеновые пленки большой площади – при высоком давлении и температуре.



Уникальные физико-химические свойства графена обусловлены малым размером атома углерода и высокой прочностью химических связей между атомами углерода:

- графен является практически прозрачным и самым прочным материалом. По прочности на разрыв превосходит сталь в 200 раз. По своей твердости он превосходит алмаз. Лист из графена толщиной в один атом и 0.01 мм в ширину выдержит давление острия карандаша, на другом конце которого сидит слон (!);

- удельная поверхность графена составляет $1300 \text{ м}^2/\text{г}$;

- чистый графен нестабилен (он сворачивается в трубку), из-за чего долгое время возникали трудности с его получением;

- графен обладает рекордно большой теплопроводностью – около $5000 \text{ Вт}/(\text{м} \cdot \text{К})$, что в 2.5 раза больше, чем у алмаза;

- в зависимости от приложенного внешнего напряжения возможно изменение оптических свойств графена;

- в графенах электроны могут перемещаться в двух измерениях, что приводит к необычному эффекту. Электроны ведут себя так, как будто у них нет массы. Это приводит к тому, что их подвижность в графене становится просто огромной! Подвижность электронов в графене в 70 раз выше, чем в кремнии;

- удельное электрическое сопротивление этого материала при комнатной температуре равно $\sim 1 \text{ мОм} \cdot \text{см}$, что на 35 % меньше, чем у меди. В настоящее время графен – единственный материал, который позволяет проводить электрический ток без потерь при комнатной температуре, т. е. он демонстрирует эффект сверхпроводимости, который обычно наблюдается при очень низких температурах.

Применение графена

В настоящее время разработки по применению графена ведутся в различных направлениях.

Высокочастотные графеновые транзисторы. Создание графеновых транзисторов является одним из перспективных направлений использования графена, поскольку согласно теоретическим расчетам графеновые транзисторы по своему быстродействию могут превзойти современные кремниевые более чем в сто раз. В 2011 г. компания IBM (IBM Thomas J. Watson Research Center) [2.180, 2.181] сообщила о создании транзистора на базе графена с рекордно высоким быстродействием и расширенным диапазоном рабочих температур. Для этого при



помощи химического осаждения из пара на медной пленке был сформирован лист графена, который затем был перенесен на подложку из алмазоподобного углерода, расположенную на традиционной для электроники кремниевой пластине. Полевой транзистор с затвором длиной всего 40 нм работал на частоте 155 ГГц. Как показали его испытания, графеновый транзистор работал при низких температурах (до 4.3 К). Позднее в лаборатории Калифорнийского университета был создан полевой транзистор с рабочей частотой 300 ГГц.

Микросхемы памяти. В 2011 г. группа исследователей из Национального университета Сингапура (The Graphene Research Centre at the National University of Singapore) и фирмы BASF сообщили о возможности создания высокоскоростных устройств хранения информации на основе графена [2.182]. Важными достоинствами графеновой памяти могут быть:

- высокая скорость передачи информации. Скорость чтения информации может быть увеличена в тридцать раз по сравнению с аналогичным параметром для магнитной памяти;

- высокая плотность размещения данных по сравнению с магнитной памятью в жестких дисках. Как показывают расчеты, информационная емкость графеновой памяти должна быть в несколько раз выше, нежели для магнитной памяти, что связано с существенным снижением размера ячейки памяти (до 10 нм).

Электроды для суперконденсаторов. В 2015 г. компании *Sunvault Energy Inc.* и *Edison Power Company* сообщили о создании крупнейшего в мире графенового суперконденсатора емкостью 10 000 Ф (!) [2.183, 2.184]. Стоит заметить, что разработанная ими технология Sunvault имеет ряд преимуществ по сравнению с традиционными конденсаторами.

1. Графеновый суперконденсатор обладает супервысокой емкостью, примерно в тысячу раз превосходящей известные образцы.

2. Конденсаторы заряжаются примерно в 100...1000 раз быстрее аккумуляторов.

3. Стоимость суперконденсатора составляет примерно 100 \$ за 1 кВт · ч накапливаемой энергии, в будущем цена может снизиться до 40 долларов. Это существенно ниже по сравнению со стоимостью обычных литий-ионных батарей, стоимость которых составляет порядка 500 \$ за 1 кВт · ч накапливаемой энергии.

4. Графеновый суперконденсатор обладает компактностью. Его размер не превышает размера небольшой книги, что примерно в сто раз меньше использующихся ныне конденсаторов (в расчете на один фарад).

5. Они значительно безопаснее традиционно используемых аккумуляторов, которые греются, содержат опасную химию, а иногда еще и взрываются.

Гибкие дисплеи для портативных устройств. Графен находит применение для изготовления гибких дисплеев. Это позволяет снизить стоимость дисплея и упростить его утилизацию за счет прекращения использования металлических элементов. Можно ожидать, что графен со временем полностью сможет заменить оксид индия-олова (сокращенно ИТО), используемый для производства дисплеев, органических светолучающих диодов и сенсорных экранов. Первое сообщение о возможности применения графена для этих целей было сделано в 2011 г. учеными из Университета Райса (Rice University) [2.185, 2.186]. В 2014 г. корейские исследователи Йонг-Хюн Ан (Jong-Hyun Ahn) и Бюнг Хи Хонг (Byung Hee Hong) [2.187] внедрили графен, выращенный на подложке из медной фольги с помощью химического осаждения паров (CVD), в прозрачные электроды сенсорных дисплеев. Полученный дисплей отличался от олово-индиевого аналога большей прозрачностью и прочностью.



Аккумуляторы для автомобилей на водородном топливе. В настоящее время это направление применения графена развивается достаточно активно. Согласно данным исследователей, удельная энергоемкость графена приближается к $65 \text{ кВт} \cdot \text{ч/кг}$, что в 47 раз превышает показатель широко используемых литий-ионных аккумуляторов. Этот факт ученые использовали для создания зарядных устройств нового поколения. В 2015 г. начато массовое производство графеновых аккумуляторов. Например, в Испании их производство осуществляет фирма Graphenano. Для полной зарядки батарей с графеновым катодом, выпускаемых этой фирмой, требуется всего восемь минут, одной зарядки хватает на 1000 км. Фирма Graphenano совместно с китайской компанией Chint предполагает выпускать около 80 млн батарей в год.



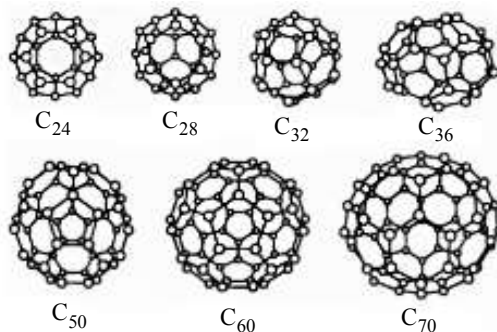
Применение в медицине. Биосенсоры с графеном демонстрируют исключительную точность при выявлении различных микроорганизмов и паталогий, в том числе и рака. Например, датчики, содержащие окисленную форму графена, позволяют обнаруживать токсины с концентрацией в 10 раз меньшей, чем обычные датчики. Другой пример – биодатчик, прогнозирующий сердечный приступ. Принцип его действия основан на детектировании веществ, возникающих в организме до сердечного приступа. К сожалению, пока все эти датчики находятся на стадии испытаний и разработок.

Еще одним направлением в медицине является использование графена для доставки лекарственных веществ. Благодаря огромной удельной поверхности графен может абсорбировать и таким образом доставлять большое количество лекарственного препарата. Кроме того, способность графена проводить тепло и трансформировать неионизирующее электромагнитное излучение в тепловую энергию может позволить разрушать раковые клетки.

Несомненно, графен может иметь неограниченные возможности практически во всех областях нашей жизни и, вероятно, со временем он станет для нас обычным материалом.

2.4.2.3. Фуллерен

Фуллерен (англ. *fullerene* или *buckyball*) – еще одна аллотропная модификация углерода. Молекула фуллерена представляет собой замкнутую сферу, состоящую из шестидесяти и более атомов углерода (рис. 2.34). Семейство фуллеренов включает в себя целый ряд атомных кластеров C_n ($n > 20$), построенных из атомов углерода, замкнутых в выпуклые многогранники с пяти- и шестиугольными гранями. В незамещенных фуллеренах атомы углерода имеют координационное число 3 и находятся в sp^2 -гибридном состоянии и образуют сферическую сопряженную ненасыщенную систему. Свое название фуллерен получил от имени американского архитектора, дизайнера и изобретателя Бакминстера Фуллера (Richard Buckminster Fuller; 1895–1983 гг.), конструировавшего полусферические (куполообразные) архитектурные конструкции в виде шестиугольников и пятиугольников. Сейчас их интенсивно изучают в лабораториях разных стран, разрабатывают методы их синтеза, исследуют структуру и свойства, а также возможные сферы применения.

Рис. 2.34. Структуры фуллеренов C_n

Этапы развития научных представлений о фуллеренах

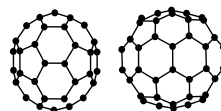
1750 г.

Леонард Эйлер сформулировал теорему о выпуклых многогранниках, топологически эквивалентных сфере: *для любого выпуклого многогранника имеет место равенство $V - P + G = 2$* , где V – число вершин; P – число ребер и G – число граней данного многогранника.



Середина 1960-х гг.

Д. Джонс (Devid Jones) конструируированием замкнутых сфероидальных клеток из свернутых своеобразным образом графитовых слоев показал, что в качестве дефекта, внедренного в гексагональную решетку обычного графита и приводящего к образованию сложной искривленной поверхности, может быть пятиугольник [2.188].



1965 г.

Г. Шульц (H.P. Schultz) высказал предположение о том, что $C_{60}H_{60}$ клетка имеет икосаэдрическую структуру [2.189].

Начало 1970-х гг.

Е. Осава (Eiji Osawa) предсказал существование пол-лой высокосимметричной молекулы C_{60} со структурой в виде усеченного икосаэдра [2.190]. Он заметил, что структура молекулы кораннулена является подмноже-





ством формы футбольной ассоциации и предположил, что также может существовать полная форма шара. Японские научные журналы сообщили об этой идее, но ни статья, ни переводы ее не достигали Европы или Америки.

1973 г.

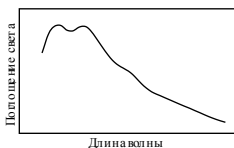
Группа российских ученых Д.А. Бочвар, Е.Г. Гальперин провели квантово-химический анализ устойчивости C_{60} и вычислили его электронную структуру. Как и в предыдущих случаях,



научное сообщество не принимало теоретическое предсказание. Статья была опубликована в трудах Академии наук СССР [2.191].

1983 г.

С. Хаффман (С.В. Huffman) и его коллеги испарили графитовый стержень в электрической дуге в атмосфере гелия. Они заметили, что,



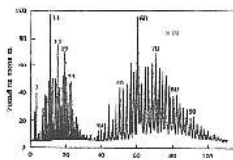
когда давление гелия стало в семь раз меньше атмосферного, пыль сильно поглощала излучение в дальней ультрафиолетовой области. При этом они получили необычный «двугорбый спектр», причину появления которого не могли объяснить.

1985 г.

Роберт Керл (Robert Curl), Хэрольд Крото (Harold Kroto) и Ричард Смолли (Richard Smalley) открыли новую форму углерода – фуллерен



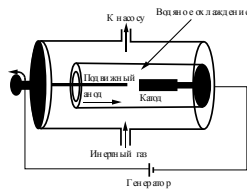
при исследовании масс-спектров паров графита после лазерного облучения твердого образца в пульсирующей струе гелия [2.192]. Сигналы соответствовали массам 720 и 840, что указывало на существование крупных агрегатов из углеродных атомов – C_{60} и C_{70} и соответствовало структурам, предложенным Д.А. Бочваром и Е.Г. Гальпериным.





1990 г.

В. Кречмер (W. Krätschmer) и Д. Хафман (D.R. Huffman) впервые синтезировали фуллерен C_{60} . Они провели испарение графита с помощью электрической дуги в атмосфере гелия. Сажа, образующаяся в этом процессе, была проэкстрагирована бензолом. Из раствора выделили соединения, имеющие состав C_{60} и C_{70} . C_{70} образовывался в количествах, приблизительно в шесть раз меньших, чем C_{60} .



1992 г.

Фуллерены были найдены в семействе минералов, известных как шунгиты в Карелии (Россия) [2.193].



1996 г.

Роберт Керл (Robert Curl), Хэрольд Крото (Harold Kroto) и Ричард Смолли (Richard Smalley) получили Нобелевскую премию по химии за изучение молекулы C_{60} [2.194, 2.195].



1996 г.

В воронке глубиной 2000 м, образовавшейся в результате удара метеорита 1.85 млрд лет назад (Садбери, Онтарио, Канада), был обнаружен фуллерен C_{60} , содержащий He.



2010 г.

Фуллерены (C_{60}) были обнаружены в облаке космической пыли в виде газа, окружающем далекую звезду на расстоянии 6500 световых лет [2.196]. С помощью инфракрасного телескопа NASA Spitzer был зарегистрирован сигнал этой молекулы.



2012 г.

Обнаружение фуллеренов в твердом виде в космосе [2.197].



Физико-химические свойства фуллеренов

Фуллерены имеют, как и все углеродные материалы, черный цвет. Однако их свойства сильно отличаются от других модификаций углерода.

1. Фуллерены могут растворяться в толуоле, что придает раствору розовую окраску.

2. Интересной особенностью C_{60} является его переход в алмаз при комнатной температуре и давлении 15...25 ГПа. Степень превращения составляет 100 %. Алмаз получается в виде порошка с размером частиц 2...100 нм. Фуллерены являются сокатализаторами синтеза алмаза при высоких температурах и давлениях.

3. Фуллерены являются полупроводниками с шириной запрещенной зоны 1.2...1.9 эВ и обладают фотопроводимостью. Поскольку молекула фуллерена имеет внутреннюю полость C_{60} радикалов, диаметр которой приблизительно 5 Å, то легирование C_{60} щелочными металлами позволяет создавать сверхпроводящее соединение X_3C_{60} . Введение в структуру фуллеренов примесей позволяет увеличить их проводимость. Так, K_3C_{60} проявляет сверхпроводимость при 19 К, а $RbCs_2C_{60}$ – при 33 К [2.198].

4. Фуллерены, содержащие молекулы металлов платиновой группы или атомов лантана, никеля, натрия, калия, рубидия, цезия, атомов редкоземельных элементов, таких как тербий, гадолиний и диспрозий обладают ферромагнитными свойствами.

5. Фуллерены – достаточно стабильные соединения (кроме тех, которые содержат меньше шестидесяти атомов). При комнатной температуре кристаллический фуллерен не реагирует с кислородом воздуха, устойчив к действию кислот и щелочей.

6. Фуллерены благодаря своей замкнутой структуре и наличию кратных (длина 1.386 Å) и простых (длина 1.434 Å) связей могут рассматриваться как объемные аналоги ароматических соединений. Они имеют большое число реакционных центров. Это позволяет им вступать в различные химические реакции, например, реакции гидрирования до $C_{60}H_{36}$ и галогенирования (Cl_2 и F_2), присоединение аминов, аминокислот, цианидов (рис. 2.35). Окисление растворов фуллерена кислородом при УФ-облучении приводит к образованию оксида фуллерена. В растворе бензола в присутствии катализатора Фриделя–Крафтса ($AlCl_3$) фуллерен вступает в реакцию алкилирования.

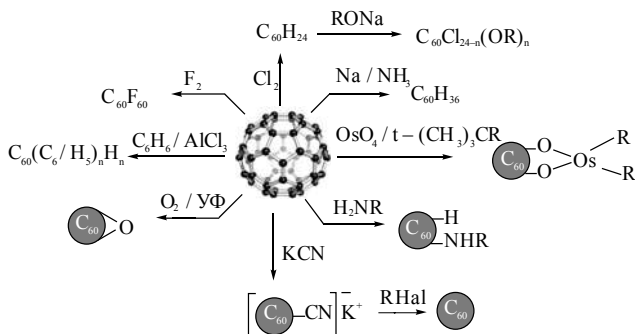


Рис. 2.35. Химические свойства фуллерена [2.199]

Применение фуллеренов

Фуллерены представляют большой практический интерес вследствие уникальных физико-химических свойств. К сожалению, широкомасштабное использование ограничивается их высокой стоимостью. Однако в последнее время наблюдается тенденция к снижению цены. В настоящее время стоимость C_{60} составляет примерно 12 \$/1 г, а C_{70} – ~240 \$/1 г, что по сравнению с началом 1990-х гг. примерно в 1000 раз ниже. По оценкам Research.Techart [2.200], объем мирового рынка фуллеренов в 2008 г. составил 143.5 млн \$ (119.6 млн \$ в 2007 г.). В 2008 г. крупнейшими потребителями фуллеренов были энергетика (на нее приходилось около 35 %), электроника и медицина (на них суммарно приходилось около 25 %). В 2011 г. фуллерены (1.3 млрд \$) уступили свое лидерство на рынке углеродных наноматериалов нанотрубкам (1.9 млрд \$). Основные производственные мощности в мире по производству фуллеренов и материалов на их основе находятся в США (30 %) и Японии (48 %). Так, в Японии фуллерены производят корпорации Mitsubishi Chemical Corporation [2.201], Mitsubishi Corporation [2.202] и компания The Frontier Carbon Corporation [2.203]. Размер их инвестиций в развитие этого направления составил 177.2 млн \$ [2.204]. В последние годы наблюдается наращивание объемов производства и потребления фуллеренов в Южной Корее и Китае.

Еще в 1997 г. было названо 20 основных областей применения фуллеренов: энергетика (источники тока, сверхпроводники, добавки в топливо), материаловедение (оптические, магнитные, фотоэлектриче-



ские и изоляционные материалы, тонеры, композиты, мембраны), сенсорики, биология, медицина и др. (табл. 2.25). Стоит отметить, что фуллерены являются экологически чистыми соединениями углерода. Они легко разлагаются в нормальных условиях в окружающей среде.

На основе фуллеренов создают новые материалы с необычными характеристиками, например высококачественные твердые смазки с низким коэффициентом трения.

Таблица 2.25

Области применения фуллерена

Отрасль промышленности	Область применения
Микроэлектроника	Создание материалов и микроэлектронных изделий специального назначения: <ul style="list-style-type: none">• материалы для микросенсоров• тонкопленочные защитные покрытия высокой стойкости• неорганические резисты субмикронного разрешения• электрооптические модуляторы света, в том числе многоканальные, и модуляторы на эффекте «свет-свет»
Строительство	Создание новых конструкционных материалов с уникальными свойствами для использования в строительстве, инженерно-технических сооружениях и в изготовлении средств индивидуальной защиты: <ul style="list-style-type: none">• тканые материалы специального назначения (ленты, полотна, паруса, канаты, сверхпрочные нити) на основе полимерных молекул, модифицированные фуллеренами• бетонополимеры повышенной прочности и влагостойкости• легкие волокнистые структуры, модифицированные фуллеренами и наноструктурами, как упрочненные уплотняющие материалы• сверхпрочные (выше твердости алмаза) насадки специального инструмента



Продолжение табл. 2.25

Отрасль промышленности	Область применения
Электротехническая отрасль	<p>Получение новых композиционных материалов электротехнического назначения:</p> <ul style="list-style-type: none"> • композиционные материалы скользящих силовых электрических контактов с повышенным ресурсом работы • термомодифицированные материалы электродов для химических источников тока • элементы сверхпроводящих конструкций на основе фуллереновых интеркалятов
Оптика и радиоэлектроника	<p>Получение новых композиционных материалов для оптического и радиоэлектронного противодействия:</p> <ul style="list-style-type: none"> • материалы защитных экранов антилазерного назначения • материалы для стелс-технологий различного назначения • материалы устройств для корреляции лазерного изображения в системах наблюдения и обработки спутниковой информации (высоко разрешающие динамические голограммы) • материалы дифракционных ветвителей в волоконно-оптических сетях
Машиностроение	<p>Улучшение эксплуатационных характеристик транспортных средств и других специальных механизмов:</p> <ul style="list-style-type: none"> • присадки к маслам и смазкам, резко повышающие износостойчивость пар трения в машинах и механизмах • антизадирные составы для узлов, работающих в условиях повышенных нагрузок • материалы для снижения износа в условиях сухого трения • смазывающе-охлаждающие технологические составы, увеличивающие жизнеспособность инструмента • элементы аккумуляторных батарей



Окончание табл. 2.25

Отрасль промышленности	Область применения
Медицина	Разработка новых технологий в медицине: <ul style="list-style-type: none">• ранозаживляющие повязки• лекарственные препараты• препараты для диагностики различных патологий
Косметическая промышленность	Получение новых косметических средств, обладающих антиоксидантными свойствами, для борьбы со всеми признаками старения кожи, для длительного глубокого увлажнения кожи и сохранения ее молодости

В настоящее время ООО «ФАКТОРИЯ ЛС» совместно с Физико-техническим институтом РАН, Институтом проблем машиноведения РАН и ЦНИИСК разработала композиционный материал на основе фуллерена для изготовления подшипников скольжения, смазываемых водой (турбин, судов, в оборудовании пищевой и парфюмерной промышленности) [2.205]. Введение фуллерена в композиционный материал позволяет не только снижать коэффициент трения, но и «залечивать» образующиеся трещины в процессе эксплуатации подшипника. Предполагается, что это происходит в результате втягивания молекулы C_{60} в микротрещину.

Фуллерены имеют перспективы применения в катализе [2.206] либо в качестве активных компонентов, либо в качестве лигандов (в гомогенном катализе) и носителей (в гетерогенном катализе). Например, в реакции гидрогенизации и дегидрогенизации при получении моторных топлив из тяжелых нефтяных фракций и высших углеводородов из метана фуллеренсодержащая сажа выступает в качестве катализатора. Луковичные фуллерены продемонстрировали высокую активность в реакции превращения этилбензола в стирол.

Фуллерены не обошли стороной и полимерную промышленность. Введение модификаторов на основе фуллеренов приводит к изменению структуры и свойств полимера, например, возрастают антистатические свойства и снижается горючесть материала. Такие полимерные



материалы могут быть эффективно использованы при создании оборудования, работающего в тяжелых условиях эксплуатации, например, горно-шахтная промышленность, машиностроение и т. д.

Добавки фуллеренов позволяют изменять свойства металлов и сплавов. Так, введение фуллеренов в алюминий, дюраль повышает более чем в два раза прочность и текучесть материала. Такие композиционные материалы уже нашли применение в авиастроении, автомобилестроении и при создании облегченных конструкций для космических кораблей.

Разработаны интумесцентные²⁷ (вспучивающиеся) огнезащитные краски, содержащие фуллерены. Такие краски при пожаре под воздействием высокой температуры вспучиваются и образуют плотный пенококсый слой, который в несколько раз увеличивает время нагревания до критической температуры защищаемых конструкций.

Медицина – еще одна активно развивающаяся область применения фуллеренов. Фуллерен – мощный антиоксидант, так как является активным акцептором радикалов. Его антиоксидантная активность сопоставима с действием антиоксидантов класса SkQ («ионов Скулачева») и в 100...1000 раз превышает действие обычных антиоксидантов, таких как витамин Е, бутилгидрокситолуол, β-каротин. Благодаря этому свойству фуллерен и его производные нашли применение:

- для защиты организма от радиации и ультрафиолетового излучения;
- защиты от аллергии [2.207], вирусов [2.208] и бактерий [2.209];
- как лекарственные препараты для борьбы с раковыми заболеваниями [2.210, 2.211];
- как противоожоговые и ранозаживляющие препараты для стимуляции процессов регенерации кожи.

Фуллерены нашли свое применение и для решения экологических проблем. На их основе создают материалы-«контейнеры», в которые складываются и транспортируются радиоактивные и высокотоксичные отходы [2.212–2.215].

²⁷ Интумесцентные материалы – материалы, которые во время пожара вспучиваются и превращаются в толстый слой негорючей пены с малой теплопроводностью.

2.4.2.4. Нанотрубки и нановолокна

Углеродные нанотрубки и углеродные нановолокна – это еще один вид аллотропной модификации углерода, в котором атом углерода находится в sp^2 -гибридизации.

Углеродные нанотрубки (УНТ) – нитевидные²⁸ углеродные наночастицы с протяженными внутренними полостями. УНТ представляет собой полую цилиндрическую структуру длиной от одного микрометра до нескольких сантиметров и диаметром от десятых до нескольких десятков нанометров, состоящую из свернутых в трубку графитовых плоскостей (рис. 2.36). Они могут различаться по количеству слоев (однослойные (ОУНТ) и многослойные (МУНТ)), длине, диаметру и симметрии свернутой графитовой плоскости (хиральности).



Рис. 2.36. Образование однослойных и многослойных структур углеродных нанотрубок, примеры изменения симметрии свернутой графитовой плоскости нанотрубок и структурные типы многослойных нанотрубок

Диаметр ОУНТ варьируется в пределах 0.7...4 нм, а длина нанотрубки может достигать 4 см. В МУНТ внешний диаметр может изменяться от нескольких нанометров до десятков нанометров. В среднем число слоев не превышает десяти, однако в отдельных случаях их количество может достигать нескольких десятков. Расстояние между соседними графеновыми слоями составляет примерно 0.34 нм, т. е. близ-

²⁸ Нитевидными в материаловедении условно принято называть образования, длина которых превышает диаметр в 100 раз и более.

ко к расстоянию между соседними плоскостями в кристаллическом графите. МУНТ могут образовываться тремя способами:

- структура типа «русской матрёшки» (russian dolls) представляет собой совокупность коаксиально вложенных друг в друга цилиндрических трубок (рис. 2.36, *а*);
- структура типа «рулон» (scroll), напоминающая свиток (рис. 2.36, *б*);
- структура типа «папье-маше» (рис. 2.36, *в*).

Углеродные нановолокна (УНВ) – нитевидные наночастицы без протяженных внутренних полостей. УНВ – разновидность углеродных наноматериалов, представляющих собой волокна, в которых изогнутые графеновые слои или наноконусы сложены в форме квазиодномерной нити. Известно три типа микроструктуры углеродных нановолокон (рис. 2.37):

- нановолокна типа «бамбук» образуются вложенными друг в друга цилиндрами с возрастающими диаметрами. Эти нановолокна больше похожи на многослойные углеродные нанотрубки (рис. 2.37, *а*);

- нановолокна типа «елочная структура» (стопка конусов, «рыбья кость») представляют собой вложенные друг в друга конусы, при этом плоскости графитоподобного углерода выходят торцами на поверхность нити (рис. 2.37, *б*);

- нановолокна типа «столбик монет». В этой структуре графитоподобные слои лежат перпендикулярно оси нити и также выходят торцами на поверхность нити (рис. 2.37, *в*).

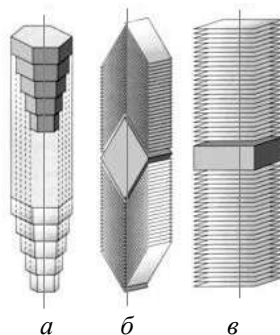


Рис. 2.37. Схематическое изображение расположения углеродных слоев в углеродных нановолокнах

История образования/синтеза углеродных нанотрубок и нановолокон

25 000 лет до н.э.

Углеродные микро- и наноразмерные структуры были обнаружены в 2007 г. в магматических породах, которые, как было предположено, образовались во время магматических процессов с участием широкого набора элементов (Fe, K, Ti, V, Cr, Mn, Ni, Pt, Zn, Ga, Ge, Br, Sr, Zr, Pb)



в качестве естественных катализаторов. Процесс образования углеродных наноструктур в магматических породах, вероятно, был подобен химическому осаждению углеродных наноструктур из паровой фазы. Наличие углеродных нанотрубок было подтверждено с помощью электронной микроскопии [2.216].

7990 г. до н.э.



Обнаружение углеродных нанотрубок в ледниках Гренландии в 2004 г.

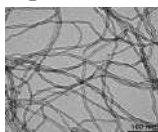
900–1800 гг. н.э.



Углеродные нанотрубки были обнаружены в древних клинках дамасской стали в 2006 г.

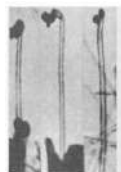
30 августа 1886 г.

Одним из первых данных о получении углеродных нановолокон, вероятно, является патент на синтез нитевидного углерода Хьюзом (Т.V. Hughes) и Чамберсом (С.R. Chambers) [2.217]. Они использовали смесь метана и водорода для выращивания углеродных нитей путем пиролиза газа с последующим осаждением углерода.



1952 г.

Л.В. Радушкевич и В.М. Лукьянович впервые получили электронно-микроскопическое изображение многостенных углеродных нанотрубок.



1957 г.

Синтез графитовых нитевидных кристаллов в виде концентрических труб (Roger Bacon, Bowman).





1976 г.

Группа ученых под руководством Моринобу Эндо (Morinobu Endo) из Японии опубликовала электронно-микроскопический снимок углеродной структуры, напоминающей одностенную трубку диаметром менее 100 Å.



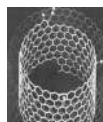
1977 г.

Группа ученых Института катализа СО АН СССР при изучении зауглероживания железохромовых катализаторов дегидрирования под микроскопом зарегистрировала образование «пустотелых углеродных дендритов» [2.218], при этом был предложен механизм образования и описано строение стенок.



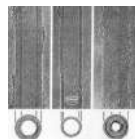
1982 г.

А.М. Нестеренко и другими авторами продемонстрированы не только электронно-микроскопические снимки «многостенных трубчатых углеродных кристаллов», но и впервые была предложена модель образования структуры углеродных нанотрубок как свернутой в цилиндр графеновой плоскости.



6 декабря 1984 г.

Говард Г. Теннент (Howard G. Tennent) из корпорации Hyperion Catalysis International, Inc. подал первый патент, утверждающий процесс получения углеродных нитей диаметром около нанометра, назвав их «углеродными волокнами». Полученный материал не содержал пиролитически осажденного термического углерода. Углеродные волокна были получены каталитическим осаждением углерода из паровой фазы [2.219].



31 октября 1991 г.

Первый патент по синтезу многослойных углеродных нанотрубок (JP 2687794B2, Iijima, NEC).

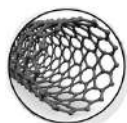


7 ноября 1991 г.



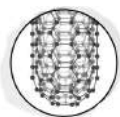
Сотрудник японской корпорации NEC Сумио Ииджима (Iijima, NEC) впервые получил электронно-микроскопическое изображение высоко-го разрешения двух-, пяти- и семистенных нанотрубок.

23 апреля 1993 г.



Сумио Ииджима (S. Iijima) и Тошинари Итихаси (T. Ichihashi) впервые получили одностенные углеродные нанотрубки, продолжая свои эксперименты с дуговым испарением с использованием Fe-модифицированных электродов в камере дугового испарения в атмосфере смеси метана и аргона, а не чистого гелия [2.220].

24 мая 1993 г.



Дональд Бетюне (Donald Bethune) и его коллеги из IBM Almaden Research Center (Калифорния, США) изучили процесс образования композитов на основе ферромагнитных переходных металлов, инкапсулированных в углеродную оболочку, в камере дугового испарения с использованием электродов, пропитанных Fe, Co и Ni в атмосфере гелия. Ими было обнаружено, что образующаяся сажа оседала в виде тонкой паутины на стенках камеры. Исследованиями этого странного материала с помощью электронной микроскопии высокого разрешения было установлено, что он представляет собой одностеночные ультратонкие нанотрубки с примесями аморфной сажи и частицами металла или карбида металла [2.221].

Основные методы получения углеродных нанотрубок и нановолокон

В настоящее время существует два основных подхода для синтеза УНТ и УНВ: путем возгонки-десублимации графита и путем каталитического пиролиза углеводородов [2.222]. К первой группе относятся электродуговая (arc discharge) и лазерно-термическая возгонки (laser ablation), а также использование солнечных концентраторов или резистивного нагревания; это требует высоких температур (выше 2000 °C). Во вторую группу входят разнообразные каталитические методы



(chemical vapor deposition (CVD)), не связанные с высокими температурами. Эти методы могут проводиться в непрерывном режиме и соответственно легко масштабироваться.

Метод дугового разряда (*arc discharge*) основан на том, что углерод, содержащийся на отрицательном электроде, сублимируется²⁹ вследствие высокой температуры разряда. Этот метод позволяет получать УНТ с выходом 30 % по весу, содержащий как МУНТ, так и ОУНТ длиной до 50 мкм. Сочетание этого метода с каталитическими методами, например Ni–Y катализатора, позволяет получать только ОУНТ с диаметром 1.1...1.5 нм в виде отдельных нанотрубок и их пучков с максимальным выходом до 20 % [2.223].

Метод лазерного выбивания (*laser ablation*) основан на испарении графита при высокой температуре в реакторе с добавлением инертного газа. В этом методе УНТ образуются на более холодных участках реактора по мере конденсации углеродного газа. Использование смеси графита и частиц металла, играющего роль катализатора (например, смесь кобальта и никеля), можно получать ОУНТ с выходом до 70 %. Варьированием температуры проведения процесса можно контролировать размер диаметра ОУНТ. Однако этот метод дороже метода дугового разряда и каталитического метода.

Каталитические методы (*метод химического газофазного осаждения (CVD)*). Формирование УНТ происходит на подложке, покрытой слоем катализатора (обычно кобальта, никеля, железа и др.). Процесс синтеза УНТ проводят при температурах 500...700 °С и в присутствии смеси газов: «активный» газ (аммиак, азот, водород и др.) и углеродсодержащий газ (метан, ацетилен, этилен, этанол и др.). Структура и диаметр УНТ зависят от размера и формы частиц катализатора.

Физико-химические свойства углеродных нанотрубок и нановолокон

УНТ и УНВ обладают уникальными физико-химическими свойствами, такими как высокая удельная поверхность, электропроводность, термическая устойчивость, химическая стойкость и механическая прочность (табл. 2.26 и 2.27).

²⁹ Сублимация или **возгонка** – переход вещества из твердого состояния в газообразное без пребывания в жидком состоянии.



Уникальные механические свойства УНТ объясняются несколькими факторами:

- а) высокая прочность sp^2 -связей С–С;
- б) высокая плотность упаковки атомов в графитовых слоях;
- в) отсутствие или малая плотность дефектов структуры.

УНТ обладают высокой гибкостью. При изгибе они не ломаются и могут распрямиться без повреждений. Модуль Юнга³⁰ равен 1.28...1.8 ТПа. Стоит отметить, что МУНТ имеет более высокие прочностные характеристики, чем сталь, алюминий и титан (табл. 2.26), но они меньше, чем у ОУНТ. Например, модуль Юнга для МУНТ диаметром 200 нм равен 0.6 ТПа.

Таблица 2.26

Механические характеристики ОУНТ в сравнении с известными материалами [2.224]

Материал	Модуль упругости, ГПа	Сопротивление на разрыв, ГПа	Плотность, г/см ³
Однослойная углеродная нанотрубка	1210	65.0	1.4
Графитовый стержень	152	2.1	1.6
Титан	103	0.9	4.5
Алюминий	69	0.5	2.7
Сталь	207	0.8	7.8

Прочность на сжатие УНТ составляет 100...150 ГПа. По показателям прочности УНТ превосходят многие сплавы в 5...10 раз, а по показателям упругости – в 100 000 раз выше, чем каучук.

Электропроводность. УНТ обладают проводниковыми или полупроводниковыми свойствами, которые зависят от многих факторов (степени изгиба нанотрубки, способа сворачивания графитовой плоскости (хиральности) (рис. 2.38), дефектов структуры и наличия присоединенных радикалов (–ОН, –СО и др.)). Например, при комнатной

³⁰ Модуль Юнга (модуль продольной упругости) – физическая величина, характеризующая свойства материала сопротивляться растяжению, сжатию при упругой деформации. Назван в честь английского физика XIX века Томаса Юнга.

температуре проводимость неизогнутой и не испытывающей внешней нагрузки ОУНТ равна ~ 100 мкСм (это соответствует сопротивлению 10 кОм). Ее проводимость становится равной ~ 1 мкСм, т. е. снижается почти в 100 раз, при изгибании ОУНТ на 105° .

Таблица 2.27

Основные физико-химические характеристики ОУНТ в сравнении с известными материалами

Свойства	ОУМТ	Сравнение с известными данными
Характерный размер	Диаметр от 0.6...1.8 нм	Предел электронной литографии 7 нм
Плотность тока	До 1 ГА/см ²	Медные провода выгорают при 1 МА/см ²
Автоэмиссия	Активируются при 1...3 В при расстоянии 1 мкм	Молибденовые иглы требуют 50...100 В, и недолговечны
Теплопроводность	До 6000 Вт/м · К	Чистый алмаз имеет 3320 Вт/м · К
Стабильность по температуре	До 2800 °С в вакууме и 750 °С на воздухе	Металлизация в схемах плавится при 600...1000 °С

Согласно экспериментальным исследованиям УНТ типа «кресло» относят к нанотрубкам с металлическим типом проводимости, т. е. проводящим электрический ток при абсолютном нуле (см. рис. 2.36). УНТ такого типа могут пропускать миллиард ампер на квадратный сантиметр. Медь — один из лучших металлических проводников, уступает нанотрубкам по этим показателям более чем в тысячу раз. Превышение предела проводимости приводит к нагреву металла, его плавлению и разрушению кристаллической решетки. В то же время благодаря высокой теплопроводности, превышающей показатели алмаза в два раза, в УНТ этот эффект отсутствует.

Проводимость УНТ может быть повышена, если использовать свойства нанотрубки с открытым концом. Они способны проявлять

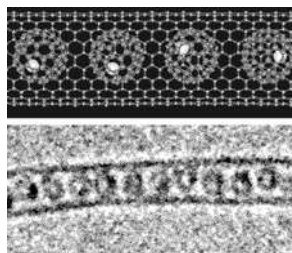


Рис. 2.38. Композитный материал, состоящий из Gd внутри C₆₀ внутри однослойной нанотрубки (Single Wall NanoTube) [2.225]



капиллярный эффект, т. е. втягивать в себя расплавленные металлы и другие жидкие вещества. Так, в работе [2.225] было показано, что УНТ, интеркалированные фуллереном или металлом, становятся сверхпроводником.

Применение углеродных нанотрубок и нановолокон

В настоящее время УНТ и УНВ достаточно прочно вошли в нашу жизнь (табл. 2.28). В первую очередь это связано с их уникальными свойствами (прочность, проводимость, изгиб). Стоит отметить, что они применяются чаще, чем другие углеродные материалы. УНТ используются для придания полимерам антистатических и проводящих свойств в таких отраслях, как электроника (технологические инструменты и оборудование, кассеты для полупроводниковых пластин, объединительные блоки и т. п.) и автомобильная промышленность (детали топливной системы и топливопроводы, внешние кузовные детали).

Таблица 2.28

Области применения УНТ и УНВ

Отрасль промышленности	Область применения	Свойства составов на основе углеродных нанотрубок
Автомобилестроение	<ul style="list-style-type: none">• Детали топливной системы и топливопроводы (соединители, детали насоса, уплотнительные кольца, трубки)• Внешние кузовные детали для электроокраски (бамперы, корпуса зеркал, крышки топливных баков)	Улучшенный баланс свойств по сравнению с техническим углеродом, способность к переработке для крупных частей, устойчивость к деформации
Микроэлектроника	<ul style="list-style-type: none">• Технологические инструменты и оборудование• Кассеты для полупроводниковых пластин• Конвейерные ленты	Повышенная чистота смесей по сравнению с углеродными волокнами, контроль удельного сопротивления поверхности, способность к обработке для отливки тонких



Окончание табл. 2.28

Отрасль промышленности	Область применения	Свойства составов на основе углеродных нанотрубок
	<ul style="list-style-type: none"> • Объединительные блоки • Оборудование для чистых комнат • Транзисторы • Нанопровода • Прозрачные проводящие поверхности 	частей, устойчивость к деформации, сбалансированность свойств, альтернативные возможности пластмассовых смесей по сравнению с углеродными волокнами
Оптика и радиоэлектроника	<ul style="list-style-type: none"> • Светодиоды • Дисплеи • Сенсорные датчики • Генераторы энергии и двигатели • Топливные элементы • Материалы электродов • Источники электронной автоэмиссии 	Увеличение энергоемкости источника тока. Повышение механической прочности и электропроводности материалов
Строительство	<ul style="list-style-type: none"> • Сверхпрочные нити • Композитные материалы (поликарбонат смолы, полимерные материалы, эластомеры) • Нановесы • Краски • Покрытия • Солнечные элементы • Умные окна 	Повышение механической прочности и долговечности материалов Возможность управления потоками энергии
Медицина	<ul style="list-style-type: none"> • Капсулы для лекарственных препаратов и диагностических молекул • Нанопинцеты и нанопипетки • Миниатюрные датчики для обнаружения молекул в газовой среде или в растворах с ультравысокой чувствительностью • Искусственные мышцы 	Повышение чувствительности анализов. Сокращение и облегчение доставки лекарственных препаратов. Высокая биосовместимость материалов



Согласно данным компании *Markets and Markets (США)* [2.226], до 2014 г. основными потребителями УНТ были электронная, автомобильная, аэрокосмическая и оборонная промышленности (табл. 2.29). По прогнозам, ситуация будет меняться, и УНТ станут использовать все больше для создания одежды специального назначения, спортивных товаров, а также в медицине.

Таблица 2.29

Распределение по основным сферам применения УНТ и покрытий на их основе в 2014/2016 гг. (исходя из стоимостного выражения объема рынка) [2.227]

Отрасль	Доля, %		
	2014 г.	2015 г.	2016 г.
Электроника	36	42	36
Автомобилестроение	17	14	15
Аэрокосмическая отрасль	16	6	6
Спорт	11	10	11
Одежда специального назначения	8	9	13
Медицина	6	5	10
Химия	5	5	3
Энергетика	—	4	3
Иные сферы	1	5	3

Крупнейшим потребителем углеродных нанотрубок и материалов на их основе являются страны Азиатско-Тихоокеанского региона (47 %), Северная Америка (28 %), Европа (24 %). Ведущими в мире производителями УНТ и материалов на их основе являются китайская компания CNano и японская компания Showa Denko (их мощность — по 500 т УНТ в год). По прогнозам объем рынка в 2022 г. будет составлять 22 661 т в год (рис. 2.38). Поскольку технологии получения УНТ каждый год совершенствуются, то их стоимость имеет тенденцию к снижению. Следует ожидать, что цена на ОУНТ может опуститься до 30...40 \$/кг.

В России производство УНТ пока только набирает свои обороты [2.227]. В основном до 98 % выпускаемых УНТ приходится на МУНТ. Основными производителями являются небольшие наукоемкие компании, созданные академическими или отраслевыми учеными. Среди них можно выделить «НаноТехЦентр» (производительность до 2000 кг/год);

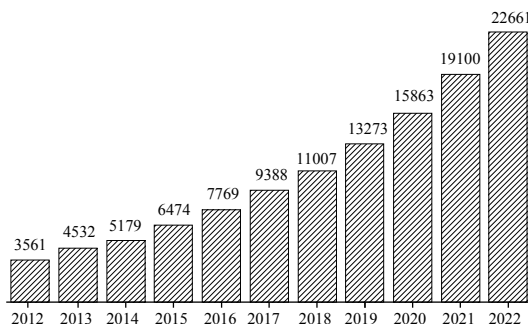
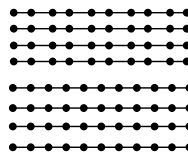


Рис. 2.38. Объем рынка УНТ в 2012–2022 гг.
(тонн в год) [2.228]

NanoCarbLab (производительность ОУМТ до 2 кг/год); НТЦ «Гра-НаТ» (производительность МНУТ – до 0.5 кг/день); компания OCSiAl (Технопарк Новосибирского Академгородка) (производительность ОУНТ до 10 т/год) [2.229].

2.4.3. АЛЛОТРОПНЫЕ ФОРМЫ УГЛЕРОДА В *sp*-ГИБРИДНОМ СОСТОЯНИИ

Карбин – аллотропная форма углерода, находящегося в *sp*-гибридном состоянии. В молекуле карбина атомы углерода соединены в цепочки тройными $\text{—C}\equiv\text{C—C}\equiv\text{C—}$ либо двойными кумулированными =C=C=C=C= связями. Карбин может быть линейным или может образовывать циклические структуры.



В природе карбин встречается в виде минерала чаоита (белые прожилки и вкрапления в графите). Впервые это соединение было получено в 1959–1960 гг. в Институте элементоорганических соединений советскими химиками В.В. Коршаком, А.М. Сладковым, В.И. Касаточкиным и Ю.П. Кудрявцевым методом окислительного сочетания диацетиленовых соединений. В присутствии солей двухвалентной меди диацетиленовые соединения образовывали полимер, элементарное звено которого сохраняло углеродный скелет исходного диацетиленазта. При пропускании ацетилена в водно-аммиачный раствор соли Cu(II) выпадал черный осадок, который называли «**карбин**» [2.230]. Было получено две формы линейного углерода: полииновая $(\text{—C—C—})_n$ (α -карбин) и поли-



кумуленовая $(=C=C=)_n$ (β -карбин). Авторами открытия было проведено детальное исследование структуры карбина различными методами, изучены его термодинамические и электрофизические свойства. Эти формы карбина отличаются числом атомов в элементарной ячейке, размером ячеек и плотностью ($2.68 \dots 3.30$ г/см³) [2.231].

Карбин обладает высокой прочностью. Предел его прочности в два раза выше, чем у графена. Кроме того, он в два раза тверже, чем графен, и в три раза, чем алмаз.

Карбин также обладает полупроводниковыми свойствами. Под воздействием света его проводимость сильно увеличивается. Проводимость и оптический спектр поглощения карбина зависят от его натяжения. Это свойство может быть полезно для оптоэлектронных приложений, в частности в телекоммуникациях и конструировании устройств для хранения энергии.

Высокая прочность, биологическая совместимость, нетоксичность карбина, а также возможность получения карбина в форме бездефектных нитевидных кристаллов оказались полезными свойствами и для медицины. В 1978 г. группой российских ученых (ИНЭОС, Институт сердечно-сосудистой хирургии им. А.Н. Бакулева и НПО «Север») была разработана технология получения волокна «Витлан» с карбиновым покрытием. С использованием этого волокна были созданы протезы кровеносных сосудов – прочных, эластичных, нетоксичных, с высокими тромборезистивными свойствами [2.232]. С применением карбина также были разработаны карбиноподобный углерод и алмазоподобные углеродные пленки, содержащие структурные элементы карбина. На основе этих материалов изготавливают неотторгающиеся прочные шовные нити, покрытия трущихся поверхностей искусственных суставов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ГЛАВЕ 2

2.1. Definition of a nanomaterial [Electronic resource]. – European Commission, 2017. – Available at: http://ec.europa.eu/environment/chemicals/nanotech/faq/definition_en.htm (accessed: 09.10.2018).

2.2. Наноматериалы: классификация, особенности свойств, применение и технологии получения / Б. М. Балоян, А. Г. Колмаков, М. И. Алымов, А. М. Кротов. – Москва : Междунар. ун-т природы, о-ва и человека «Дубна», фил. «Угреша», 2007. – 125 с.



2.3. *Birringer R.* Nanocrystalline materials: a first report / R. Birringer, U. Herr, H. Gleiter // Supplement to Transactions of the Japan Institute of Metals. – 1986. – Vol. 27, iss. 1. – P. 43–52.

2.4. *Демиховский В. Я.* Физика квантовых низкоразмерных структур / В. Я. Демиховский, Г. А. Вугальтер. – Москва : Логос, 2000. – 248 с.

2.5. Basic definitions of terms relating to polymer // Pure and Applied Chemistry. – 1974. – Vol. 40, iss. 3. – P. 477–491.

2.6. *Сутягин В. М.* Химия и физика полимеров : учебное пособие / В. М. Сутягин, Л. И. Бондалетова. – Томск : Изд-во ТПУ, 2003. – 208 с.

2.7. Кристаллические полимеры [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.poliolefin.ru/stat/info/1078-kristallicheskie-polimery.html> (дата обращения: 09.10.2018).

2.8. *Волынский А. Л.* Роль поверхностных явлений в структурно-механическом поведении твердых полимеров / А. Л. Волынский, Н. Ф. Бакеев. – Москва : Физматлит, 2014. – 536 с.

2.9. *Шibaев В. П.* Полимерные кентавры / В. П. Шibaев // Природа. – 2012. – № 6. – С. 12–24.

2.10. *Чукин Г. Д.* Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций / Г. Д. Чукин. – Москва : Паладин, 2010. – 288 с.

2.11. *Сорокина В. А.* Фазовые переходы второго рода / В. А. Сорокина // NovalInfo.Ru. – 2014. – № 20. – С. 42–49.

2.12. *Тугов И. И.* Химия и физика полимеров / И. И. Тугов, Г. И. Кострыкина. – Москва : Химия, 1989. – 430 с.

2.13. *Galaev I. Y.* “Smart” polymers and what they could do in biotechnology and medicine / I. Y. Galaev, B. Mattiason // Trends in Biotechnology. – 1999. – Vol. 17, iss. 8. – P. 335–340.

2.14. *Schmaljohann D.* Thermo- and pH-responsive polymers in drug delivery / D. Schmaljohann // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2006. – Vol. 58. – P. 1655–1670.

2.15. Novel chromatographic separation – the potential of smart polymers / P. Maharjan, B. W. Woonton, L. E. Bennett, G. W. Smithers, K. DeSilva, M. T. W. Hearn // Innovative Food Science and Emerging Technologies. – 2008. – Vol. 9. – P. 232–242.

2.16. Smart polymers: physical forms and bioengineering applications / A. Kumara, A. Srivastavaa, I. Yu. Galaev, B. Mattiasson // Progress in Polymer Science. – 2007. – Vol. 32. – P. 1205–1237.

2.17. Smart polymers and their applications as biomaterials / M. R. Aguilar, C. Elvira, A. Gallardo, B. Vázquez, J. S. Román // Topics in Tissue Engineering. – 2007. – Vol. 3. – P. 1–27.

2.18. *Qiu Y.* Environment-sensitive hydrogels for drug delivery / Y. Qiu, K. Park // Advanced Drug Delivery Reviews. – 2001. – Vol. 53. – P. 321–339.



2.19. *Jeong B.* Lessons from nature: stimuli-responsive polymers and their biomedical applications / B. Jeong, A. Gutowska // Trends in Biotechnology. – 2002. – Vol. 20. – P. 305–311.

2.20. *Suzuki A.* Phase transition in polymer gels induced by visible light / A. Suzuki, T. Tanaka // Nature. – 1990. – Vol. 346, N 6282. – P. 345–347.

2.21. Здоровье инфо [Электронный ресурс] : web-сайт. – Режим доступа: <http://www.zdorovieinfo> (дата обращения: 09.10.2018).

2.22. Молекулярное движение и межфазные переходы в гребнеобразных холестеринсодержащих полимерах / Т. И. Борисова, Л. Л. Бурштейн, Н. А. Никонорова, Я. С. Фрейдзон, В. П. Шибаев, Н. А. Платэ // Высокомолекулярные соединения. Серия А. – 1984. – Т. 26, № 7. – С. 1506–1512.

2.23. Temperature-responsive chromatography using Poly(N-isopropylacrylamide)-modified silica / H. Kanazawa, K. Yamamoto, Y. Matsushima, N. Takai, A. Kikuchi, Y. Sakurai, T. Okano // Analytical Chemistry. – 1996. – N 68. – P. 100–105.

2.24. Shape memory polymers and their composites in aerospace applications: a review / Y. Liu, H. Du, L. Liu, J. Leng // Smart Materials and Structures. – 2014. – Vol. 23, N 2. – P. 1–22.

2.25. *Филиппова О. Е.* «Умные» полимерные гидрогели / О. Е. Филиппова // Природа. – 2005. – № 8. – С. 11–17.

2.26. Smart polymers: a smart approach to drug delivery / S. Shidhaye, F. Badshah, N. Prabhu, P. Parikh // World Journal of Pharmaceutical Research. – 2014. – Vol. 3, iss. 5. – P. 159–172.

2.27. *Mahajan A.* Smart polymers: innovations in novel drug delivery / A. Mahajan, G. Aggarwal // International Journal of Drug Development & Research. – 2011. – Vol. 3, iss. 3. – P. 16–30.

2.28. *Галаев И. Ю.* «Умные» полимеры в биотехнологии и медицине / И. Ю. Галаев // Успехи химии. – 1995. – Т. 64, № 5. – С. 505–524.

2.29. *Примаченко О. Н.* Полимерные гидрогели для иммобилизации лекарственных веществ, обладающие эффектом памяти / О. Н. Примаченко, Е. А. Мариненко, С. С. Иванчев // Высокомолекулярные соединения. Серия Б. – 2014. – Т. 56, № 6. – С. 552–560.

2.30. *Шумный В. К.* Тромбовазим – лекарство нового поколения [Электронный ресурс] / беседу вела Л. Юдина. – 2007. – Режим доступа: <http://www.nanonewsnet.ru/blog/nikst/trombovazim-lekarstvo-novogo-pokoleniya> (дата обращения: 09.10.2018).

2.31. *Иванов С.* «Жидкая броня» и «аморфный кремний» [Электронный ресурс] / С. Иванов ; текст: Г. Нечаев // Взгляд. Деловая газета. – 2009. – 16 января. – Режим доступа: <https://vz.ru/society/2009/1/16/247370.html> (дата обращения: 09.10.2018).



2.32. Жидкая броня: непробиваемый гель [Электронный ресурс] // Популярная механика. – 2006. – 21 июня. – Режим доступа: <https://www.popmech.ru/weapon/5507-zhidkaya-bronya-neprobivaemy-gel/> (дата обращения: 09.10.2018).

2.33. Гелиоэнергетика на полимерах: российские возможности [Электронный ресурс] / А. Горбатова // Наука и технологии России. – 2011. – 22 апреля. – Режим доступа: http://www.strf.ru/material.aspx?CatalogId=222&d_no=38940#Wv_4z5e-mUl (дата обращения: 09.10.2018).

2.34. Статистика мирового производства и потребления полимеров по данным ЕЭК [Электронный ресурс] / Е. Латыш // MPlast.by: информационно-аналитический портал. – 2015. – 11 августа. – Режим доступа: <https://mplast.by/novosti/2015-08-11-statistika-mirovogo-proizvodstva-i-potrebleniya-polimerov-po-dannym-eek/> (дата обращения: 09.10.2018).

2.35. Биоразлагаемые полимеры – современное состояние и перспективы использования / Ф. Ш. Вильданов, Ф. Н. Латыпова, П. А. Красуцкий, Р. Р. Чанышев // Башкирский химический журнал. – 2012. – Т. 19, № 1. – С. 135–139.

2.36. Biodegradability and compostability: certification and standards // Bioplastics Magazine. – 2017. – Vol. 12, iss. 02. – P. 50–51.

2.37. Мамонтов Д. Целлофан: король упаковки и случайное изобретение [Электронный ресурс] / Д. Мамонтов // Популярная механика. – 2017. – 22 января. – Режим доступа: <https://www.popmech.ru/diy/15785-tsellofan-korol-upakovki-i-sluchaynoe-izobretenie/> (дата обращения: 11.10.2018).

2.38. Пристинский В. Л. 100 знаменитых изобретений / В. Л. Пристинский. – Харьков : Фолио, 2006. – 790 с.

2.39. Зезин А. Б. Полимеры и окружающая среда / А. Б. Зезин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. – Т. 2, № 2. – С. 57–64.

2.40. Волова Т. Г. Перспективный пластик для медицины / Т. Г. Волова // Наука из первых рук. – 2009. – № 2 (26). – С. 18–19.

2.41. Галиновский Д. Тридцать шесть искусных ткачих [Электронный ресурс] / Д. Галиновский // Биомолекула : web-сайт. – 2013. – 15 июля. – Режим доступа: <https://biomolecula.ru/articles/tridsat-shest-iskusnykh-tkachikh> (дата обращения: 11.10.2018).

2.42. Вирник А. Д. Декстран и его производные / А. Д. Вирник, К. П. Хомяков, И. Ф. Скокова // Успехи химии. – 1975. – Т. 44, вып. 7. – С. 1280–1307.

2.43. Обзор технологии получения биоразлагаемых полимеров и пластиков [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.simplexnn.ru/?id=8543> (дата обращения: 11.10.2018).

2.44. Биоразлагаемые полимеры [Электронный ресурс]. – 2012. – Режим доступа: <https://cosmetic-industry.com/biorazлагаемые-polimery.html> (дата обращения: 12.10.2018).



2.45. Degradation of polyethylene designed for agricultural purposes / P. Feuilloley, G. César, L. Benguigui, Y. Grohens, I. Pillin, H. Bewa, S. Lefaux, M. Jamal // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2005. – Vol. 13, iss. 4. – P. 349–355.

2.46. EV0422: Assessing the environmental impacts of oxo-degradable plastics across their life cycle / N. Thomas, J. Clarke, A. McLauchlin, S. Patrick : report to the Department for Environment, Food and Rural Affairs. – Loughborough, UK, 2010. – 104 p.

2.47. The biodegradability of synthetic polymers / J. E. Potts, R. A. Clenning, W. B. Ackart, W. D. Niegisch // *Polymers and Ecological Problems* / ed. by J. Guillet. – New York, 1973. – P. 61–79. – (Polymer Science and Technology ; vol. 3).

2.48. *Luckachan G. E.* Biodegradable polymers – a review on recent trends and emerging perspectives / G. E. Luckachan, C. K. S. Pillai // *Journal of Polymers and the Environment*. – 2011. – Vol. 19, iss. 3. – P. 637–676.

2.49. Indianmeal moth [Electronic resource] // Wikipedia : website. – Available at: https://en.wikipedia.org/wiki/Indianmeal_moth (accessed: 12.10.2018).

2.50. *Bombelli P.* Polyethylene bio-degradation by caterpillars of the wax moth *Galleria mellonella* / P. Bombelli, C. J. Howe, F. Bertocchini // *Current Biology*. – 2017. – Vol. 27, iss. 8. – P. R292–R293.

2.51. *Ulery B. D.* Biomedical applications of biodegradable polymers / B. D. Ulery, L. S. Nair, C. T. Laurencin // *Journal of Polymer Science. Part B: Polymer Physics*. – 2011. – Vol. 49 (12). – P. 832–864.

2.52. *Лешина А.* Пластики биологического происхождения [Электронный ресурс] / А. Лешина // *Химия и жизнь*. – 2012. – № 9. – Режим доступа: <http://www.hij.ru/read/articles/all/1234/> (дата обращения: 12.10.2018).

2.53. *Попов А. В.* Биоразлагаемые полимерные материалы / А. В. Попов // *Тара и упаковка*. – 2007. – № 3. – С. 26.

2.54. *Тасекеев М. С.* Производство биополимеров как один из путей решения проблем экологии и АПК / М. С. Тасекеев, Л. М. Еремеева ; Нац. центр науч.-техн. информ. – Алматы : НЦ НТИ, 2009. – 200 с.

2.55. *Ашпина О.* Биопластмассовое будущее / О. Ашпина // *Химический журнал*. – 2014. – № 3. – С. 62–65.

2.56. *Тер-Акопов С. Г.* Современное состояние, проблемы и тенденции развития отрасли производства биополимерных лигнинсодержащих материалов / С. Г. Тер-Акопов, А. А. Гусев, Д. В. Балыбин // *Вестник ТГУ*. – 2013. – Т. 18, вып. 5. – С. 2940–2945.

2.57. *Волова Т. Г.* Полиоксисилканоаты (ПОА) – биоразрушаемые полимеры для медицины / Т. Г. Волова, В. И. Севастьянов, Е. И. Шишацкая. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2003. – 330 с.



2.58. Полистирол ударопрочный [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://himoptovik.ru/polistirol-udaroprochnyy> (дата обращения: 12.10.2018).

2.59. Матвеева Л. Ю. Из истории создания синтетического каучука / Л. Ю. Матвеева // Молодой ученый. – 2014. – № 14.1 (73.1). – С. 1–3.

2.60. Tomalia D. A. Discovery of dendrimers and dendritic polymers: a brief historical perspective / D. A. Tomalia, J. M. J. Fre'chet // Journal of Polymer Science. Part A: Polymer Chemistry. – 2002. – Vol. 40, iss. 16. – P. 2719–2728.

2.61. Музафаров А. М. Объемнорастущие полиорганосилоксаны / А. М. Музафаров // Доклады АН СССР. – 1989. – Т. 309, № 2. – С. 376.

2.62. Музафаров А. М. Объемнорастущие полиорганосилоксаны. Возможности молекулярного конструирования в высокофункциональных системах / А. М. Музафаров, Е. А. Ребров, В. С. Папков // Успехи химии. – 1991. – Т. 60, вып. 7. – С. 1596–1612.

2.63. Flory P. J. Molecular size distribution in three dimensional polymers / P. J. Flory // Journal of the American Chemical Society. – 1952. – Vol. 74. – P. 2718–2723.

2.64. Захарова О. Г. Дендримеры: синтез, свойства, применение : учебно-методический материал по программе повышения квалификации «Новые материалы электроники и оптоэлектроники для информационно-телекоммуникационных систем» / О. Г. Захарова, С. Д. Зайцев, Ю. Д. Семчиков. – Нижний Новгород : Нижегород. гос. ун-т им. Н. И. Лобачевского, 2006. – 81 с.

2.65. Fischer M. Dendrimers: from design to application – a progress report / M. Fischer, F. Vogtle // Angewandte Chemie. – 1999. – Vol. 38, iss. 7. – P. 884–905.

2.66. Tomalia D. A. Starburst dendrimers: molecular-level control of size, shape, surface chemistry, topology, and flexibility from atoms to macroscopic matter / D. A. Tomalia, A. M. Naylor, W. A. Goddard // Angewandte Chemie. – 1990. – Vol. 29, iss. 2. – P. 138–175.

2.67. Семчиков Ю. Д. Дендриты: новый класс полимеров / Ю. Д. Семчиков // Соросовский образовательный журнал. – 1998. – № 12. – С. 45–51.

2.68. Музафаров А. М. Дендримеры – новый способ организации полимерной материи / А. М. Музафаров, Н. Г. Василенко // Природа. – 2011. – № 6. – С. 3–10.

2.69. Shibaev V. P. Liquid crystalline silicon-containing dendrimers with terminal mesogenic groups / V. P. Shibaev, N. I. Boiko // Advances in Silicon Science. – 2009. – Vol. 2. – P. 237–284.

2.70. Self-assembly of Janus dendrimers into uniform dendrimersomes and other complex architectures / V. Percec, D. A. Wilson, P. Leowanawat, C. J. Wilson, A. D. Hughes, M. S. Kaucher, D. A. Hammer, D. H. F. S. Bates, K. P. Davis, T. P. Lodge, M. L. Klein, R. H. DeVane, E. Aqad, B. M. Rosen, A. O. Argintaru, M. J. Sienkowska, K. Rissanen, S. Nummelin, J. Ropponen // Science. – 2010. – Vol. 328 (5981). – P. 1009–1014.



2.71. Emerging nanopharmaceuticals / W. E. Bawarski, E. Chidlowsky, D. J. Bharali, S. A. Mousa // *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. – 2008. – Vol. 4, iss. 4. – P. 273–282.

2.72. Домрачева Н. Е. Жидкокристаллические дендримерные комплексы Cu(II) и нанокластеры Cu(0), полученные на их основе: ЭПР-исследование / Н. Е. Домрачева, А. Mirea, M. Schwoerer, L. Torre-Lorente, G. Lattermann // *Физика твердого тела*. – 2007. – Т. 49. – С. 1326–1336.

2.73. Hofmann K. A. Verbindungen von kohlenwasserstoffen mit metallsalzen / K. A. Hofmann, F. A. Kuspert // *Zeitschrift für Anorganische Chemie*. – 1897. – Vol. 15, iss. 1. – P. 204–224.

2.74. Rayner J. H. Structure of molecular compounds. Part X. Crystal structure of the compound of benzene with an ammonia-nickel cyanide complex / J. H. Rayner, H. M. Powell // *Journal of the Chemical Society*. – 1952. – P. 319–328.

2.75. Morral F. R. Alfred Werner and cobalt complexes / F. R. Morral // *Advances in Chemistry*. – 1967. – Vol. 62. – P. 70–77.

2.76. Alkordi M. H. Zeolite like metal-organic frameworks (ZMOFs): design, structure and properties / M. H. Alkordi, M. Eddaoudi // *Supramolecular Chemistry: From Molecules to Nanomaterials*. – Chichester : John Wiley & Sons, 2012. – Vol. 6. – P. 3087.

2.77. Separation of xylenes, cymenes, methylnaphthalenes and other isomers by clathration with inorganic complexes / W. D. Schaeffer, W. S. Dorsey, D. A. Skinner, C. G. Christian // *Journal of the American Chemical Society*. – 1957. – Vol. 79, iss. 22. – P. 5870–5876.

2.78. Берлинская лазурь [Электронный ресурс] // *Энциклопедический словарь Брокгауза и Ефрона* : в 86 т. (82 т.). – Санкт-Петербург, 1891. – Т. 3а (6). – Режим доступа: https://ru.wikisource.org/wiki/ЭСБЕ/Берлинская_лазурь (дата обращения: 12.10.2018).

2.79. Ludi A. Structural chemistry of Prussian blue analogs. Single-crystal study of manganese(II) hexacyanocobaltate(III), $\text{Mn}_3[\text{Co}(\text{DeN})_6]_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ / A. Ludi, H. U. Guedel, M. Ruegg // *Inorganic Chemistry*. – 1970. – Vol. 9, N 10. – P. 2224–2227.

2.80. Coordination polymers, metal-organic frameworks and the need for terminology guidelines / S. R. Batten, N. R. Champness, X.-M. Chen, J. Garcia-Martinez, S. Kitagawa, L. Ohrstrom, M. O’Keeffe, M. P. Suh, J. Reedijk // *CrystEngComm*. – 2012. – Vol. 14, iss. 9. – P. 3001–3004.

2.81. Bailar J. C. Coordination polymers / J. C. Bailar // *Preparative Inorganic Reactions* / ed. by W. L. Jolly. – New York : Interscience, 1964. – Vol. 1. – P. 1–27.

2.82. Вацадзе С. З. Актуальные проблемы химии координационных полимеров : успехи синтеза экзо-дентатных тектонов / С. З. Вацадзе. – Saarbrücken : Lap Lambert Academic Publishing, 2011. – 276 с.



2.83. Успехи в области синтеза элементоорганических полимеров / под ред. В. В. Коршака. – Москва : Наука, 1966. – 247 с.

2.84. The metal ammine cyanide aromatics clathrates. I. The preparation and stoichiometry of the diamminemetal(II) tetracyano-niccolate(II) dibenzene and dianiline / T. Iwamoto, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki, S. Fujiwara // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1967. – Vol. 40, iss. 5. – P. 1174–1178.

2.85. The Hofman-type clathrate: $M(NH_3)_2M'(CN)_4 \cdot 2G$ / T. Iwamoto, T. Nakano, M. Morita, T. Miyoshi, T. Miyamoto, Y. Sasaki // *Inorganica Chimica Acta*. – 1968. – Vol. 2. – P. 313–316.

2.86. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization / V. V. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, C. Lamberti // *Russian Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 85. – P. 280–307.

2.87. *James S. L.* Metal-organic frameworks / S. L. James // *Chemical Society Reviews*. – 2003. – Vol. 32. – P. 276–288.

2.88. Secondary building units, nets and bonding in the chemistry of metal-organic frameworks / D. J. Tranchemontagne, J. L. Mendoza-Cortes, M. O’Keeffe, O. M. Yaghi // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – Vol. 38, N 5. – P. 1257–1283.

2.89. *Kitagawa S.* Pore surface engineering of microporous coordination polymers / S. Kitagawa, S. Noro, T. Nakamura // *Chemical Communications*. – 2006. – Iss. 7. – P. 701–707.

2.90. *Hoskins B. F.* Infinite polymeric frameworks consisting of three dimensionally linked rod-like segments / B. F. Hoskins, R. Robson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1989. – Vol. 111, N 15. – P. 5962–5964.

2.91. *Hoskins B. F.* Design and construction of a new class of scaffolding-like materials comprising infinite polymeric frameworks of 3D-linked molecular rods / B. F. Hoskins, R. Robson // *Journal of the American Chemical Society*. – 1990. – Vol. 112. – P. 1546–1554.

2.92. The reticular chemistry structure resource (RCSR) database of, and symbols for, crystal nets / M. O’Keeffe, M. A. Peskov, S. J. Ramsden, O. M. Yaghi // *Accounts of Chemical Research*. – 2008. – Vol. 41. – P. 1782–1789.

2.93. *Öhrström L.* Let’s talk about MOFs-topology and terminology of metal-organic frameworks and why we need them / L. Öhrström // *Crystals*. – 2015. – Vol. 5, iss. 1. – P. 154–162.

2.94. Metal-organic frameworks: structure, properties, methods of synthesis and characterization / V. V. Butova, M. A. Soldatov, A. A. Guda, K. A. Lomachenko, C. Lamberti // *Russian Chemical Reviews*. – 2016. – Vol. 85, iss. 3. – P. 280–307.

2.95. Microwave synthesis of hybrid inorganic-organic materials including porous $Cu_3(BTC)_2$ from Cu(II)-trimesate mixture / Y.-K. Seo, G. Hundal, I. T. Jang, Y. K. Hwang, C.-H. Jun, J.-S. Chang // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2009. – Vol. 119, iss. 1–3. – P. 331–337.



2.96. Metal-organic frameworks-prospective industrial applications / U. Mueller, M. Schubert, F. Teich, H. Puetter, K. Schierle-Arndt, J. Pastre // *Journal of Materials Chemistry*. – 2006. – Vol. 16. – P. 626–636.

2.97. *Pichon A.* Solvent-free synthesis of a microporous metal-organic framework / A. Pichon, A. Lazuen-Garay, S. L. James // *CrystEngComm*. – 2006. – Vol. 8. – P. 211–214.

2.98. Study of the mechanochemical formation and resulting properties of an archetypal MOF: $\text{Cu}_3(\text{BTC})_2$ (BTC = 1,3,5-benzenetricarboxylate) / W. Yuan, A. L. Garay, A. Pichon, R. Clowes, C. D. Wood, A. I. Cooper, S. L. James // *CrystEngComm*. – 2010. – Vol. 12. – P. 4063–4065.

2.99. Facile synthesis of nanocrystals of a microporous metal-organic framework by an ultrasonic method and selective sensing of organoamines / L.-G. Qiu, Z.-Q. Li, Y. Wu, W. Wang, T. Xu, X. Jiang // *Chemical Communications*. – 2008. – Iss. 31. – P. 3642–3644.

2.100. Sonochemical synthesis of MOF-5 / W.-J. Son, J. Kim, J. Kim, W.-S. Ahn // *Chemical Communications*. – 2008. – Iss. 47. – P. 6336–6338.

2.101. Evaluation of synthetic methods for microporous metal-organic frameworks exemplified by the competitive formation of $[\text{Cu}_2(\text{btc})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ and $[\text{Cu}_2(\text{btc})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]$ / M. Schlesinger, S. Schulze, M. Hietschold, M. Mehring // *Microporous and Mesoporous Materials*. – 2010. – Vol. 132, iss. 1–2. – P. 121–127.

2.102. *Wang Z.* Postsynthetic modification of metal-organic frameworks / Z. Wang, S. M. Cohen // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – Vol. 38. – P. 1315–1329.

2.103. Porous chromium terephthalate MIL-101 with coordinatively unsaturated sites: Surface functionalization, encapsulation, sorption and catalysis / D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, C. Serre, G. Férey, J.-S. Chang // *Advanced Functional Materials*. – 2009. – Vol. 19. – P. 1537–1552.

2.104. Enhanced selectivity of CO_2 over CH_4 in sulphonate-, carboxylate- and iodo-functionalized UiO-66 frameworks / S. Biswas, J. Zhang, Z. Li, Y.-Y. Liu, M. Grzywa, L. Sun, D. Volkmer, P. Van Der Voort // *Dalton Transactions*. – 2013. – Vol. 42. – P. 4730–4737.

2.105. A homochiral porous metal-organic framework for highly enantioselective heterogeneous asymmetric catalysis / C.-D. Wu, A. Hu, L. Zhang, W. Lin // *Journal of the American Chemical Society*. – 2005. – Vol. 127. – P. 8940–8941.

2.106. *Kaye S. S.* Matrix isolation chemistry in a porous metal-organic framework: photochemical substitutions of N_2 and H_2 in $\text{Zn}_4\text{O}[(\eta^6\text{-1,4-benzenedicarboxylate})\text{Cr}(\text{CO})_3]_3$ / S. S. Kaye, J. R. Long // *Journal of the American Chemical Society*. – 2008. – Vol. 130. – P. 806–807.

2.107. Framework functionalisation triggers metal complex binding / M. J. Ingleson, J. P. Barrio, J.-B. Guilbaud, Y. Z. Khimyak, M. J. Rosseinsky // *Chemical Communications*. – 2008. – Iss. 23. – P. 2680–2682.



2.108. Metal-organic frameworks for energy applications / H. Wang, Q.-L. Zhu, R. Zou, Q. Xu // *Chem.* – 2017. – Vol. 2, N 1. – P. 52–80.

2.109. Photocatalytic hydrogen production from water using porous material $[\text{Ru}_2(\text{p-BDC})_2]_n$ / Y. Kataoka, K. Sato, Y. Miyazaki, K. Masuda, H. Tanaka, S. Naito, W. Mori // *Energy & Environmental Science.* – 2009. – Iss. 4. – P. 397–400.

2.110. *Ryder M. R.* Nanoporous metal organic framework materials for smart applications / M. R. Ryder, J.-C. Tan // *Materials Science and Technology.* – 2014. – Vol. 30, N 13a. – P. 1598–1612.

2.111. Doping metal-organic frameworks for water oxidation, carbon dioxide reduction, and organic photocatalysis / C. Wang, Z. Xie, K. E. DeKrafft, W. Lin // *Journal of the American Chemical Society.* – 2011. – Vol. 133. – P. 13445–13454.

2.112. *Sadakiyo M.* Rational designs for highly proton-conductive metal-organic frameworks / M. Sadakiyo, T. Yamada, H. Kitagawa // *Journal of the American Chemical Society.* – 2009. – Vol. 131, N 29. – P. 9906–9907.

2.113. *Taylor J. M.* A water-stable metal-organic framework with highly acidic pores for proton-conducting applications / J. M. Taylor, K. W. Dawson, G. K. H. Shimizu // *Journal of the American Chemical Society.* – 2013. – Vol. 135, N 4. – P. 1193–1196.

2.114. High proton conductivity at low relative humidity in an anionic Fe-based metal-organic framework / T. N. Tu, N. Q. Phan, T. T. Vu, H. L. Nguyen, K. E. Cordova, H. Furukawa // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2016. – Vol. 4, N 10. – P. 3638–3641.

2.115. Lithium storage in a metal organic framework with diamondoid topology – a case study on metal formats / K. Saravanan, M. Nagarathinam, P. Balaya, J. J. Vital // *Journal of Materials Chemistry.* – 2010. – Vol. 20, N 38. – P. 8329–8335.

2.116. Porous Co_3O_4 materials prepared by solid-state thermolysis of a novel Co-MOF crystal and their superior energy storage performances for supercapacitors / F. Meng, Z. Fang, Z. Li, W. Xu, M. Wang, Y. Liu, J. Zhang, W. Wang, D. Zhao, X. Guo // *Journal of Materials Chemistry A.* – 2013. – Vol. 1, N 24. – P. 7235–7241.

2.117. Mesoporous Co_3O_4 @carbon composites derived from microporous cobalt-based porous coordination polymers for enhanced electrochemical properties in supercapacitors / S. Wang, T. Wang, Y. Shi, G. Liu, J. Li // *RSC Advances.* – 2016. – Vol. 6, iss. 22. – P. 18465–18470.

2.118. *Czaja A. U.* Industrial applications of metal-organic frameworks / A. U. Czaja, N. Trukhan, U. Müller // *Chemical Society Reviews.* – 2009. – Vol. 38, N 5. – P. 1284–1293.

2.119. *Исаева В. И.* Металлоорганические каркасы – новые материалы для хранения водорода / В. И. Исаева, Л. М. Кустов // *Российский химический журнал.* – 2006. – Т. 50, № 6. – С. 56–72.



2.120. N/S-heterocyclic contaminant removal from fuels by the mesoporous metal-organic framework MIL-100: the role of the metal ion / B. Van de Voorde, M. Boulhout, F. Vermoortele, P. Horcajada, D. Cunha, J. S. Lee, J.-S. Chang, E. Gibson, M. Daturi, J.-C. Lavalley, A. Vimont, I. Beurroies, D. E. De Vos // *Journal of the American Chemical Society*. – 2013. – Vol. 135, N 26. – P. 9849–9856.

2.121. High uptakes of CO₂ and CH₄ in mesoporous metal organic frameworks MIL-100 and MIL-101 / P. L. Llewellyn, S. Bourrelly, C. Serre, A. Vimont, M. Daturi, L. Hamon, G. De Weireld, J.-S. Chang, D.-Y. Hong, Y. K. Hwang, S. H. Jung, G. Freyre // *Langmuir*. – 2008. – Vol. 24, N 14. – P. 7245–7250.

2.122. Inside cover: controlled reducibility of a metal-organic framework with coordinatively unsaturated sites for preferential gas sorption / J. W. Yoon, Y.-K. Seo, Y. K. Hwang, J.-S. Chang, H. Leclerc, S. Wuttke, P. Bazin, A. Vimont, M. Daturi, E. Bloch, P. L. Llewellyn, C. Serre, P. Horcajada, J.-M. Greneche, A. E. Rodrigues, G. Freyre // *Angewandte Chemie International Edition*. – 2010. – Vol. 49. – P. 5949–5952.

2.123. Understanding the preferential adsorption of CO₂ over N₂ in a flexible metal-organic framework / N. Nijem, P. Thissen, Y. Yao, R. C. Longo, K. Roodenko, H. Wu, Y. Zhao, K. Cho, J. Li, D. C. Langreth, Y. J. Chabal // *Journal of the American Chemical Society*. – 2011. – Vol. 133, N 32. – P. 12849–12857.

2.124. Highly controlled acetylene accommodation in a metal-organic microporous material / R. Matsuda, R. Kitaura, S. Kitagawa, Y. Kubota, R. V. Belosludov, T. C. Kobayashi, H. Sakamoto, T. Chiba, M. Takata, Y. Kawazoe, Y. Mita // *Nature*. – 2005. – Vol. 436, N 7048. – P. 238–241.

2.125. Züttel A. Hydrogen storage methods / A. Züttel // *Naturwissenschaften*. – 2004. – Vol. 91, N 4. – P. 157–172.

2.126. Юткин М. П. Пористые гомохиральные металл-органические координационные полимеры: синтез, строение и функциональные свойства / М. П. Юткин, Д. Н. Дыбцев, В. П. Федин // *Успехи химии*. – 2011. – Т. 80, № 11. – С. 1061–1086.

2.127. Metal-organic framework materials as catalysts / J. Y. Lee, O. K. Farha, J. Roberts, K. A. Scheidt, S. T. Nguyen, J. T. Hupp // *Chemical Society Reviews*. – 2009. – Vol. 38, N 5. – P. 1450–1459.

2.128. Panchenko V. N. Acid-base properties and catalytic activity of metal-organic frameworks: a view from spectroscopic and semiempirical methods / V. N. Panchenko, M. N. Timofeeva, S. H. Jung // *Catalysis Reviews: Science and Engineering*. – 2016. – Vol. 58, N 2. – P. 209–307.

2.129. Metal-organic framework materials as chemical sensors / L. E. Kreno, K. Leong, O. K. Farha, M. Allendorf, R. P. Van Duyne, J. T. Hupp // *Chemical Reviews*. – 2012. – Vol. 112, N 2. – P. 1105–1125.



2.130. *Dechambenoit P.* Microporous magnets / P. Dechambenoit, J. R. Long // Chemical Society Reviews. – 2011. – Vol. 40, N 6. – P. 3249–3265.

2.131. Functional mixed metal-organic frameworks with metalloligands / M. C. Das, S. Xiang, Z. Zhang, B. Chen // Angewandte Chemie International Edition. – 2011. – Vol. 50, N 45. – P. 10510–10520.

2.132. BioMOFs: metal-organic frameworks for biological and medical applications / A. C. McKinlay, R. E. Morris, P. Horcajada, G. Ferey, R. Gref, P. Couvreur, C. Serre // Angewandte Chemie International Edition. – 2010. – Vol. 49, N 36. – P. 6260–6266.

2.133. *Moncada S.* Nitric oxide: discovery and impact on clinical medicine / S. Moncada // Journal of the Royal Society of Medicine. – 1999. – Vol. 92, N 4. – P. 164–169.

2.134. Biodegradable therapeutic MOFs for the delivery of bioactive molecules / S. R. Miller, D. Heurtaux, T. Baati, P. Horcajada, J.-M. Greneche, C. Serre // Chemical Communications. – 2010. – Vol. 46, N 25. – P. 4526–4528.

2.135. *Cronstedt A. F.* Observation and description of an unknown kind of rock to be named zeolites / A. F. Cronstedt // Kongl Vetenskaps Academiens Handlingar Stockholm. – 1756. – Vol. 17. – P. 120–123.

2.136. *Кронштедт А. Ф.* Опыт классификации царства минералов / А. Ф. Кронштедт ; пер. с нем. на рос. яз. М. Курдымановым. – Санкт-Петербург, 1776. – 372 с.

2.137. *Masters A. F.* Zeolites-from curiosity to cornerstone / A. F. Masters, T. Maschmeyer // Microporous and Mesoporous Materials. – 2011. – Vol. 142, N 2–3. – P. 423–438.

2.138. *Meier W. M.* Zeolites and zeolite-like materials / W. M. Meier // Pure and Applied Chemistry. – 1986. – Vol. 58, N 10. – P. 1323–1328.

2.139. *Хачатрян Ш. В.* Фазовые превращения природных цеолитов Армении при гидротермальной модификации / Ш. В. Хачатрян, Р. Г. Геворкян, А. О. Саргсян // Ученые записки Ереванского государственного университета. Геология и география. – 2009. – № 1. – С. 3–8.

2.140. *Брек Д.* Цеолитовые молекулярные сита / Д. Брек. – Москва : Мир, 1976. – 782 с.

2.141. *Vaughan D. E. W.* Contributions of R. M. Barrer to zeolite synthesis / D. E. W. Vaughan // From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th anniversary of International Zeolite Conference / ed. by R. Xu, Z. Gao, J. Chen, W. Yan. – Amsterdam ; Boston : Elsevier, 2007. – P. 87–95.

2.142. Atlas of zeolite framework types [Electronic resource] / editors: Ch. Baerlocher, W. M. Meier, D. H. Olson. – 5th rev. ed. – Amsterdam : Elsevier, 2001. – Available at: http://www.iza-structure.org/books/Atlas_5ed.pdf (accessed: 28.11.2018).



2.143. *Ferey G.* Microporous solids: from organically templated inorganic skeletons to hybrid frameworks. *Ecumenism in chemistry* / G. Ferey // *Chemistry of Materials*. – 2001. – N 13. – P. 3084–3098.

2.144. *Flanigen E. M.* Zeolites in industrial separation and catalysis [Electronic resource] / E. M. Flanigen, R. W. Broach, S. T. Wilson. – Available at: http://application.wiley-vch.de/books/sample/3527325050_c01.pdf (accessed: 28.11.2018).

2.145. *Кубасов А. А.* Цеолиты – кипящие камни / А. А. Кубасов // *Соросовский образовательный журнал*. – 1998. – № 7. – С. 70–76.

2.146. *Кожевников И. В.* Катализ кислотами и основаниями / И. В. Кожевников. – Новосибирск : Изд-во Новосиб. ун-та, 1991. – 124 с.

2.147. *Sherman J. D.* Synthetic zeolites and other microporous oxide molecular sieves / J. D. Sherman // *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. – 1999. – Vol. 96, N 7. – P. 3471–3478.

2.148. *Weigel O.* Adsorption of organic liquid vapors by chabazite / O. Weigel, E. Steinhoff // *Zeitschrift für Kristallographie*. – 1925. – Vol. 61. – P. 125–154.

2.149. *McBain J. W.* The sorption of gases and vapours by solids / J. W. McBain. – London : Routledge, 1932.

2.150. Patent 2306610 United States. Fractionation of mixtures of hydrocarbons / R. M. Barrer. – Appl. date 31.01.1942 ; publ. date 29.12.1942.

2.151. Области промышленного использования цеолитов [Электронный ресурс] / Корпорация «МинЭко». – Режим доступа: <http://www.zeolite.ru/use.html> (дата обращения: 28.11.2018).

2.152. *Батуева Д. М.* Природные цеолиты России. Т. 1 / Д. М. Батуева, Г. П. Федухина. – Новосибирск : Ин-т минералогии и петрографии СО РАН, 1992. – 171 с.

2.153. *Макаров Ю. А.* Применение цеолитсодержащих пород для изготовления растворов на минеральных вяжущих / Ю. А. Макаров, И. П. Терешкин // *Альманах современной науки и образования*. – 2013. – № 11. – С. 102–105.

2.154. Агрономические руды и нетрадиционное минеральное сырье. Цеолиты [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://pandia.ru/text/78/095/8246-6.php> (дата обращения: 28.11.2018).

2.155. *Panichev A. M.* Application of zeolites in medicine / A. M. Panichev, Y. V. Kulakov, A. N. Gulkov // *Pacific Medical Journal*. – 2003. – N 4. – P. 21–24.

2.156. Molecular sieve catalysts in hydrocarbon reactions / J. A. Rabo, P. E. Stamires, D. N. Pickert, J. E. Boyle // *Proceedings of the Second International Congress on Catalysis* (Editions Technol.). – Paris, 1960. – P. 2055.

2.157. *Кубасов А. А.* Цеолиты в катализе: сегодня и завтра / А. А. Кубасов // *Соросовский образовательный журнал*. – 2000. – № 6. – С. 44–51.

2.158. *Ozin G. A.* Advanced zeolite, materials science / G. A. Ozin, A. Kuperman, A. Stein // *Angewandte Chemie International Edition in English*. – 1989. – Vol. 28, iss. 3. – P. 359–376.



2.159. Pure-silica zeolite low-k dielectric thin films / Z. Wang, A. Mitra, H. Wang, L. Huang, Y. Yan // *Advanced Materials*. – 2001. – Vol. 13, N 10. – P. 746–749.

2.160. Pure silica zeolite films as low-k dielectrics by spin-on of nanoparticle suspensions / Z. Wang, A. Mitra, H. Wang, L. Huang, Y. Yan // *Advanced Materials*. – 2001. – Vol. 13, N 19. – P. 1463–1466.

2.161. *Bedard R. L.* Nanoscale engineered ceramics from zeolites: creating the ideal precursor for high-quality cordierite / R. L. Bedard, E. M. Flanigen // *MRS Proceedings*. – 1991. – Vol. 233. – P. 219–224.

2.162. *Голубева О. Ю.* Пористые алюмосиликаты со слоистой и каркасной структурой: синтез, свойства и разработка композиционных материалов на их основе для решения задач медицины, экологии и катализа : автореф. дис. ... д-ра хим. наук / О. Ю. Голубева. – Санкт-Петербург, 2016. – 37 с.

2.163. *Тарасевич Ю. И.* Строение и химия поверхности слоистых силикатов / Ю. И. Тарасевич. – Киев : Наукова думка, 1988. – 240 с.

2.164. Synthesis, characterization and catalytic application for wet oxidation of phenol of iron-containing clays / M. N. Timofeeva, S. C. Khankhasaeva, S. V. Badmaeva, A. L. Chuvilin, E. B. Burgina, A. B. Ayupov, V. N. Panchenko, A. V. Kulikova // *Applied Catalysis B, Environmental*. – 2005. – Vol. 59, N 3–4. – P. 243–248.

2.165. *Clearfield A.* Preparation of pillared clays and their catalytic properties / A. Clearfield // *Advanced catalysts and nanostructured materials : modern synthetic methods* / ed. by W. R. Moser. – San Diego : Academic Press, 1996. – P. 345–394.

2.166. *Tyagi B.* Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy / B. Tyagi, C. D. Chudasama, R. V. Jasra // *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. – 2006 – Vol. 64. – P. 273–278.

2.167. *Илларионов И. Е.* Теоретические основы формирования физико-механических свойств песчано-глинистых смесей / И. Е. Илларионов // *Труды Нижегородского государственного технического университета им. П.Е. Алексеева*. – 2011. – № 1 (86). – С. 233–242.

2.168. *Varga G.* The structure of kaolinite and metakaolinite / G. Varga // *Epitoanyag – Journal of Silicate Based and Composite Materials*. – 2007. – Vol. 59, N 1. – P. 6–9.

2.169. *Bensted J.* Structure and performance of cements / J. Bensted, P. Barnes. – 2nd ed. – New York : Spon Press, 2002. – P. 254.

2.170. *Ambroise J.* Hydration reaction and hardening of calcined clays and related minerals. V. Extension of the research and general conclusions / J. Ambroise, M. Murat, J. Pera // *Cement and Concrete Research*. – 1985. – Vol. 15. – P. 261–268.



2.171. Кристаллическое строение слюды [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://sludairk.ru/o-slude/stroi/krist/> (дата обращения: 28.11.2018).

2.172. *Heimann R. B.* Carbon allotropes: a suggested classification scheme based on valence orbital hybridization / R. B. Heimann, S. E. Evsvukov, Y. Koga // Carbon. – 1997. – Vol. 35, N 10–11. – P. 1654–1658.

2.173. *Кошель П.* Лавуазье [Электронный ресурс] / П. Кошель. – Режим доступа: <http://him.1september.ru/article.php?ID=200403701> (дата обращения: 28.11.2018).

2.174. Кимберлийский процесс о мировой добыче алмазов в 2015 году [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.rough-polished.com/ru/analytics/104350.html> (дата обращения: 28.11.2018).

2.175. Синтетические алмазы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://ru.wikipedia.org/wiki/Синтетические_алмазы (дата обращения: 28.11.2018).

2.176. Обзор технологий получения искусственных алмазов [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.ntpo.com/obzor-sovremennyh-tehnologii/sovremennye-tehnologii-v-promyshlennosti/7404-obzor-tehnologii-polucheniya-iskusstvennyh-almazov.html> (дата обращения: 28.11.2018).

2.177. Графит [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://ru.wikipedia.org/wiki/Графит> (дата обращения: 29.11.2018).

2.178. Electric field effect in atomically thin carbon films / K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigoriev, A. A. Firsov // Science. – 2004. – Vol. 306. – P. 666–669.

2.179. Free-standing subnanometer graphite sheets / J. J. Wang, M. Y. Zhu, R. A. Outlaw, X. Zhao, D. M. Manos, B. C. Holloway // Applied Physics Letters. – 2004. – Vol. 85. – P. 1265–1267.

2.180. IBM Thomas J. Watson Research Center [Electronic resource] : website. – Available at: <http://www.research.ibm.com/labs/watson/index.shtml> (accessed: 29.11.2018).

2.181. High-frequency, scaled graphene transistors on diamond-like carbon / Y. Wu, Y.-m. Lin, A. A. Bol, K. A. Jenkins, F. Xia, D. B. Farmer, Y. Zhu, P. Avouris // Nature. – 2011. – Vol. 472. – P. 74–78.

2.182. National University of Singapore and BASF embark on joint graphene research [Electronic resource]. – Available at: <http://www.chemeurope.com/en/news/146553/national-university-of-singapore-and-basf-embark-on-joint-graphene-research.html> (accessed: 29.11.2018).

2.183. Researchers develop graphene supercapacitor holding promise for portable electronics [Electronic resource]. – Available at: <http://newsroom.ucla.edu/releases/ucla-researchers-develop-new-graphene-230478> (accessed: 29.11.2018).

2.184. Sunvault Energy and Edison Power present a 10,000 Farad graphene supercapacitor [Electronic resource]. – Available at: <https://www.graphene->



info.com/sunvault-energy-and-edison-power-present-10000-farad-graphene-supercapacitor (accessed: 29.11.2018).

2.185. Dream screens from grapheme [Electronic resource]. – Available at: <http://www.understandingnano.com/graphene-nanowire-flexible-display.html> (accessed: 29.11.2018).

2.186. Rice University creates flexible and efficient solid-state microsupercapacitors [Electronic resource]. – Available at: <https://www.graphene-info.com/rice-university-creates-flexible-and-efficient-solid-state-microsupercapacitors> (accessed: 29.11.2018).

2.187. *Ahn J.-H.* Graphene for displays that bend / J.-H. Ahn, B. H. Hong // *Nature Nanotechnology*. – 2014. – Vol. 9. – P. 737–738.

2.188. *Jones D.* Note in Ariadne column / D. Jones // *New Scientist*. – 1966. – N 32. – P. 245.

2.189. *Schultz H. P.* Topological organic chemistry. Polyhedranes and prismanes / H. P. Schultz // *The Journal of Organic Chemistry*. – 1965. – Vol. 30, N 5. – P. 1361–1364.

2.190. *Osawa E.* Super-aromatic compounds / E. Osawa // *Kagaku*. – 1970. – Vol. 25. – P. 854–863.

2.191. *Бочвар Д. А.* О гипотетических системах: карбододекаэдре, s-икосаэдре и карбо-s-икосаэдре / Д. А. Бочвар, Е. Г. Гальперн // *Доклады АН СССР*. – 1973. – Т. 209. – С. 610–612.

2.192. C60: Buckminsterfullerene / H. W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl, R. E. Smalley // *Nature*. – 1985. – Vol. 318, N 6042. – P. 162–163.

2.193. *Buseck P. R.* Fullerenes from the geological environment / P. R. Buseck, S. J. Tsipursky, R. Hettich // *Science*. – 1992. – Vol. 257. – P. 215–217.

2.194. *Крото Г.* Симметрия, космос, звезды и C₆₀ / Г. Крото // *Успехи физических наук*. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 343.

2.195. *Смоли Р. Е.* Открывая фуллерены / Р. Е. Смоли // *Успехи физических наук*. – 1998. – Т. 168, № 3. – С. 323.

2.196. Detection of C60 and C70 in a young planetary nebula / J. Cami, J. Bernard-Salas, E. Peeters, S. E. Malek // *Science*. – 2010. – Vol. 329. – P. 1180–1182.

2.197. Solid-phase C-60 in the peculiar binary XX Oph / A. Evans, J. Th. Van Loon, C. E. Woodward, R. D. Gehrz, G. C. Clayton, L. A. Helton, M. T. Rushton, S. P. S. Eyres, J. Krautter, S. Starrfield, R. M. Wagner // *MNRAS Letters*. – 2012. – Vol. 421, N 1. – P. L92–L96.

2.198. *Hebard A. F.* Buckminsterfullerene / A. F. Hebard // *Annual Review of Materials Science*. – 1993. – Vol. 23. – P. 159.

2.199. *Левицкий М. М.* Фуллерен [Электронный ресурс] / М. М. Левицкий, Д. А. Леменовский. – Режим доступа: http://www.xenoid.ru/materials/materials_chem/history/vida.php (дата обращения: 29.11.2018).



2.200. Кузнецов В. Г. Современные технологии получения фуллеренов, оценка рынка фуллеренов и перспектив их использования [Электронный ресурс] / В. Г. Кузнецов, В. П. Пониматкин, С. В. Процаенко. – Режим доступа: <http://www.f-ls.ru/innovacii/publikatsii-nashikh-uchenykh/51-sovremennyye-tehnologii-polucheniya-fullerenov-otsenka-rynka-fullerenov-i-perspektiv-ikh-ispolzovaniya> (дата обращения: 29.11.2018).

2.201. Carbon materials [Electronic resource]. – Available at: <https://www.m-chemical.co.jp/en/products/field/carbon/carbonmat/index.html> (accessed: 29.11.2018).

2.202. Mitsubishi and SDK form strategic partnership in fullerene business [Electronic resource]. – Available at: <https://www.mitsubishicorp.com/jp/en/pr/archive/2013/html/0000018099.html> (accessed: 29.11.2018).

2.203. Frontier Carbon Corp. to produce fullerene in commercial quantities – News item [Electronic resource]. – Available at: <https://www.azonano.com/article.aspx?ArticleID=47> (accessed: 29.11.2018).

2.204. Козлов А. Фуллерены и их основные применения [Электронный ресурс] / А. Козлов. – 15 ноября 2012. – Режим доступа: <https://www.startbase.ru/knowledge/articles/81/> (дата обращения: 29.11.2018).

2.205. Новые композиционные материалы [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.f-ls.ru/innovacii/razrabotki/novye-kompozitsionnye-materialy> (дата обращения: 29.11.2018).

2.206. Гольдштер Н. Ф. Гидриды фуллеренов: получение, свойства, структура / Н. Ф. Гольдштер, А. П. Муравский // Успехи химии. – 1997. – Т. 4. – С. 353–375.

2.207. Fullerene nanomaterials inhibit the allergic response / J. J. Ryan, H. R. Bateman, A. Stover, G. Gomez, S. K. Norton, W. Zhao, L. B. Schwartz, R. Lenk, C. L. Kepley // *Journal of Immunology*. – 2007. – Vol. 179. – P. 665–672.

2.208. Human immunodeficiency virus-reverse transcriptase inhibition and hepatitis C virus RNA-dependent RNA polymerase inhibition activities of fullerene derivatives / T. Mashino, K. Shimotohno, N. Ikegami, D. Nishikawa, K. Okuda, K. Takahashi, S. Nakamura, M. Mochizuki // *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*. – 2005. – Vol. 15. – P. 1107–1109.

2.209. Photodynamic therapy with a cationic functionalized fullerene rescues mice from fatal wound infections / Z. Lu, T. Dai, L. Huang, D. B. Kurup, G. P. Tegos, A. Jahnke, T. Wharton, M.R. Hamblin // *Nanomedicine*. – 2010. – Vol. 5. – P. 1525–1533.

2.210. Applications of functionalized fullerenes in tumor theranostics / Z. Chen, L. Ma, Y. Liu, C. Chen // *Theranostics*. – 2012. – Vol. 2. – P. 238–250.

2.211. Studies on anti-tumor and antimetastatic activities of fulleranol in a mouse breast cancer model / F. Jiao, Y. Liu, Y. Qu, W. Li, G. Zhou, C. Ge, Y. Li, B. Sun, Ch. Chen // *Carbon*. – 2010. – Vol. 48. – P. 2231–2243.



2.212. Технология комплексного использования фуллереновых материалов для получения сорбентов / В. Ю. Никонов, М. Л. Подвизников, В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова // Физикохимия поверхности и защита материалов. – 2009. – Т. 45, № 2. – С. 212–217.

2.213. Применение фуллереновых добавок для модифицирования химических поглотителей / В. В. Самонин, В. Ю. Никонова, М. Л. Подвизников, М. А. Абрамова // Журнал прикладной химии. – 2012. – Т. 85, № 2. – С. 177.

2.214. Очистка хладона R-113 с применением активных углей и цеолитов, модифицированных фуллеренами / В. В. Самонин, М. Л. Подвизников, Е. Д. Хрылова, Е. А. Спиридонова // International Scientific Journal Life and Ecology. – 2014. – Т. 2. – С. 105–106.

2.215. Исследование сорбционных и бактерицидных свойств углеродных адсорбентов и фуллеренов / В. В. Самонин, Е. А. Спиридонова, М. Л. Подвизников, А. Д. Тихомирова // Журнал прикладной химии. – 2014. – Т. 87, № 7. – С. 994–996.

2.216. SR XRF – Исследование природного микро- и наноструктурированного углерода из магматических пород / В. А. Пономарчук, Ю. П. Колмогоров, В. В. Рябов, А. Т. Титов, Т. Н. Мороз, Д. В. Семенова, А. Н. Пыряев, А. В. Пономарчук // Известия РАН. Серия Физическая. – 2013. – Т. 77, № 2. – С. 224–228.

2.217. Patent 405480 Unated States. Manufacture of carbon filaments / T. V. Hughes, C. R. Chambers. – Appl. date 30.08.1886; publ. date 18.06.1889.

2.218. Карбидный механизм образования углеродистых отложений и их свойства на железохромовых катализаторах дегидрирования / Р. А. Буянов, В. В. Чесноков, А. Д. Афанасьев, В. С. Бабенко // Кинетика и катализ. – 1977. – Т. 18. – С. 1021.

2.219. Patent 4663230 Unated States. Carbon fibrils, method for producing same and compositions containing same / H. G. Tennent (Hyperion Catalysis International, Inc.). – Appl. date 06.12.1984; publ. date 05.05.1987.

2.220. Iijima S. Single-shell carbon nanotubes of 1-nm diameter / S. Iijima, T. Ichihashi // Nature. – 1993. – Vol. 363. – P. 603.

2.221. Cobalt-catalysed growth of carbon nanotubes with single-atomic-layer walls / D. S. Bethune, C. H. Kiang, M. S. de Vries, G. Gorman, R. Savoy, J. Vazquez, R. Beyers // Nature. – 1993. – Vol. 363. – P. 605.

2.222. Основные способы получения углеродных нанотрубок [Электронный ресурс]. – Режим доступа: https://studopedia.ru/14_73335_osnovnie-sposobi-polucheniya-uglerodnih-nanotrubok.html (дата обращения: 29.11.2018).

2.223. Козлов Г. И. Синтез одностенных углеродных нанотрубок в расширяющемся парогазовом потоке продуктов лазерной абляции графита с катализатором / Г. И. Козлов, И. Г. Ассовский // Журнал технической физики. – 2003. – Т. 73, № 11. – С. 76–82.



2.224. Физические свойства углеродных нанотрубок [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://studfiles.net/preview/4519356/page:6/> (дата обращения: 29.11.2018).

2.225. One-dimensional metallofullerene crystal generated inside single-walled carbon nanotubes / K. Hirahara, K. Suenaga, S. Bandow, H. Kato, T. Okazaki, H. Shinohara, S. Iijima // *Physical Review Letters*. – 2000. – Vol. 85. – P. 5384.

2.226. Мировой рынок углеродных нанотрубок набирает обороты [Электронный ресурс]. – 2010, февраль. – Режим доступа: <http://www.abercade.ru/research/analysis/3520.html> (дата обращения: 29.11.2018).

2.227. Суворина И. В. Маркетинговое исследование перспектив использования покрытий на основе углеродных нанотрубок / И. В. Суворина // *Постулат*. – 2017. – № 4.

2.228. Глобальные технологические тренды. – 2015. – Трендлеттер № 15. – С. 2–3.

2.229. Промышленный синтез одностенных углеродных нанотрубок трубок [Электронный ресурс] // OCSiAl : web-сайт. – Режим доступа: <https://ocsial.com/ru/technology/about/> (дата обращения: 29.11.2018).

2.230. Сладков А. М. Алмаз, графит, карбин – аллотропные формы углерода / А. М. Сладков, Ю. П. Кудрявцев // *Природа*. – 1969. – Т. 5. – С. 37–44.

2.231. Карбин – третья аллотропная форма углерода / Ю. П. Кудрявцев, С. Е. Евсюков, М. Б. Гусева, В. Г. Бабаев, В. В. Хвостов // *Известия Академии наук. Серия химическая*. – 1993. – № 3. – С. 450.

2.232. Проблема шовного материала в сосудистой хирургии [Электронный ресурс] / А. В. Власов, Н. Б. Доброва, А. Д. Дрогайцев [и др.]. – Режим доступа: <http://www.hospsurg.ru/content/view/637/88/> (дата обращения: 29.11.2018).

Глава 3. ОБЛАСТИ ПРИМЕНЕНИЯ НАНОТЕХНОЛОГИЙ

В недалекой перспективе достижения нанотехнологий смогут внести существенный вклад как в развитие различных отраслей промышленности, так и общества в целом (см. схему). Они позволят не только облегчить наше существование, но и решить проблемы, возникающие в результате нашей деятельности.



Основные направления в нанотехнологиях и их влияние на общество

Огромные возможности для создания новых методов защиты окружающей среды открывает применение наноматериалов и нанотехнологий. Например, замена природных источников энергии (нефть, газ, уголь) на новые источники энергии, созданные с использованием достижений нанотехнологий, может позволить по крайней мере смягчить глобальные экологические проблемы (разрушение озонового



слоя, изменение климата, кислотные дожди и др.). Наноматериалы и созданные на их основе технологии также могут быть более эффективными в процессах водопользования и восстановления окружающей среды. В настоящей главе будет кратко рассмотрено применение нанотехнологий и наноматериалов, уже нашедших применение в нашей жизни.

3.1. НАНОМАТЕРИАЛЫ ДЛЯ РЕШЕНИЯ ЗАДАЧ СТРОИТЕЛЬНОЙ ИНДУСТРИИ



В последнее десятилетие резко возрос интерес к применению новых материалов и технологий в строительной отрасли. Анализ современных тенденций указывает на то, что нанотехнологии начинают вносить свою долю в формирование архитектуры будущего несмотря на их ограниченное использование в строительстве. В общем мировом объеме материалов строительного сектора доля новых материалов на основе нанотехнологий достаточно мала – менее 1 %. В Японии, США, Китае и странах Европы только около 20 % строительных компаний используют такие материалы, однако их применение год от года растет. В первую очередь это связано с тем, что новые материалы обладают по сравнению с традиционными улучшенными эксплуатационными свойствами высокой износостойкостью, жаропрочностью, химической стойкостью и другими уникальными чертами. Лаки, краски, смеси для отделки помещений, теплоизоляционные материалы, сверхпрочные конструкционные композиционные материалы, новые виды арматурных сталей, уникальные нанопленки для покрытия светопрозрачных конструкций, самоочищающиеся, антисептические и износостойкие покрытия, паропроницаемые и гибкие стекла – это лишь небольшой перечень новых наноструктурированных материалов, который уже сейчас позволяет создавать экологически чистое жилье, безопасное как для самого человека, так и для всей окружающей среды (рис. 3.1). Исследования показали, что срок службы зданий, построенных с применением конструкционных композитных материалов, созданных на основе нанотехнологий, в 2...5 раз превышает срок службы самых прочных построек, построенных в конце XX – начале XXI века.



Рис. 3.1. Основные направления развития нанотехнологий в строительстве

В настоящее время существуют перспективные планы по дальнейшему использованию наноструктурированных материалов в строительстве:

- создание фундамента с саморегулирующей системой компенсации усадок грунтов;
- увеличение показателей прочности и надежности зданий;
- создание несущих конструкций зданий, осуществляющих мониторинг собственного напряженно-деформированного состояния;
- создание и применение ограждающих конструкций и кровли, аккумулирующих энергию Солнца;
- создание и применение фотокаталитических и других функциональных покрытий;
- изобретение покрытий, восприимчивых к психическому и физическому состоянию людей.

Для создания новых строительных материалов используют достаточно широкий спектр наночастиц (табл. 3.1). На их основе получены наносталь, нанопокрyтия, нанобетон и др. [3.1].



Таблица 3.1

Наноматериалы и их применение в строительной индустрии

Наноматериалы	Строительные материалы	Преимущества	Область применения
Наночастицы углерода (нанотрубки, фуллерены)	Высокопрочный цемент и бетон Керамика Солнечные батареи Сенсоры/актюаторы	Долговечность (до 500 лет) Повышение механической прочности Повышение удобоукладываемости Улучшение тепловых свойств Повышение эффективности Мониторинг структуры в реальном времени	Бетонные и ж/б конструкции, работающие в условиях агрессивных сред
Наночастицы SiO_2	Бетон Керамика Окна	Повышение механической прочности Повышение огнезащиты Улучшение пропускания света	В строительстве небоскребов, беспролетных мостов, защитных оболочек атомных реакторов и т. д.
Наночастицы Fe_2O_3	Бетон Высокопрочная сталь	Повышение прочности на сжатие Стойкость к абразивному износу	В строительстве различных гидротехнических и дорожных объектов
Наночастицы Cu	Высокопрочная сталь	Повышение стойкости к коррозии Повышение формустойкости	Бетонные конструкции сложной формы и высотные конструкции



Наночастицы Ag	Покрýтия Краски	Антимикробные свойства	В градостроительстве
Наночастицы TiO ₂	Покрýтия Краски	Повышение долговечности Самоочищение поверхностей Антимикробные свойства «Анти-графити» Поверхностная прочность Улучшение реологии	В градостроительстве, узлы надводных морских сооружений, трубы, емкости для биологически активных сред и др.
Фотокатализаторы на основе порфиринов	Покрýтия Краски	Повышение долговечности Самоочищение поверхностей Антимикробные свойства «Анти-графити»	Бетонные детали, узлы надводных морских сооружений, трубы, емкости для биологически активных сред и др.
Наноглины	Битумы Полимеры Цемент Бетон	Повышение долговечности Повышение механической прочности Повышение огнезащиты	В градостроительстве, строительстве различных гидротехнических и дорожных объектов



3.1.1. ВЫСОКОПРОЧНЫЙ БЕТОН

Нанобетон, имеющий высокую прочность и долговечность, используется для возведения небоскребов, большепролетных мостов, взлетно-посадочных полос, автодорог и т. д. Научно-исследовательские работы в области создания наноструктурированного бетона являются одним из самых активно развивающихся направлений строительного материаловедения. Они включают в себя практически важные задачи:

- микроармирование и динамическое дисперсное самоармирование цементного камня;
- управление подвижностью бетонных смесей;
- создание нанокompозитной арматуры;
- создание легкого наноструктурированного бетона для мостостроения, высотного и специального строительства;
- создание теплоизоляционных бетонов;
- создание самоочищающихся бетонных поверхностей.

Как показано в работах [3.2–3.4], для создания высокопрочного бетона могут применяться ультрадисперсные, наноразмерные частицы. Перспективными наноматериалами для строительной отрасли могут быть фуллерены и нанотрубки. Фуллерены после обработки в водной среде становятся гидратированными и удерживают на своей поверхности слой ориентированных молекул воды толщиной 20...80 нм. Это значительно повышает подвижность и прочность бетона. Однако стоимость нанотрубок и фуллеренов очень высока [3.5].

В настоящее время появились новые технологии для проведения дорожных работ, например, способ укладки холодного асфальта, укладка литого асфальта и многие другие [3.1]. Одним из перспективных направлений можно считать создание нанопленки для дорожных покрытий. Речь идет об особой эмульсионно-минеральной смеси, в состав которой входит мелкая фракция щебня, битумная эмульсия и минеральные наполнители [3.1]. Полученная холодная смесь наносится на поверхность асфальта, при этом образуется довольно прочный верхний слой износа. Смесь можно изготавливать прямо на месте строительства с помощью самоходной или прицепной смесительно-распределительной установки. В машине происходит быстрое смешивание дробленого щебня, битумной эмульсии, воды и минеральных



наполнителей. После этого «нанопленка» наносится на дорогу. Поскольку смесь застывает очень быстро, движение на ремонтируемом или вновь созданном участке дороги может открываться буквально через несколько часов после произведенной операции. Достоинством такого покрытия является то, что его можно использовать даже на влажной поверхности, исключением служит скопление на дороге жидкости.

Однако для суровых климатических условий Сибири такая смесь все же имеет несколько существенных недостатков. Во-первых, ее нельзя применять при температуре воздуха ниже 15 °С. Во-вторых, при несоблюдении технологии качество покрытия значительно снижается. В-третьих, с помощью смеси нельзя ремонтировать дороги, которые имеют значительные поверхностные разрушения. Основное предназначение смеси – сохранение существующего асфальтного покрытия. Защищающее дорогу от климатического воздействия и перепадов температуры покрытие продлевает срок эксплуатации дороги до пяти лет. Влага, механическое воздействие, которому подвержена дорожная поверхность при разгоне или торможении автомобилей, практически не оказывают разрушительного влияния на поверхность дороги, обработанной «нанопленкой».

Для увеличения срока эксплуатации асфальтобетонного покрытия дорожные службы начали использовать рулонный материал, имеющий ячеистую структуру. Называется такой материал геосеткой [3.6]. Геосетка помогает предотвратить возникновение и развитие трещин асфальтобетонного покрытия, смещение слоев покрытия, которые влекут за собой разрушение дороги. Эффективной современной технологией является применение георешеток с различными размерами ячеек. Решетку растягивают, а затем фиксируют с помощью анкеров по краю дороги. После этих подготовительных работ ячейки георешетки заполняются особой песчано-гравийной смесью. После разравнивания наполнителя в ячейках грунт уплотняется катком.

Перспективным направлением применения в строительстве, в том числе и дорожном, могут стать наномодифицированные бетоны.

Сегодня общепризнано, что коррозионная стойкость бетона зависит от проницаемости цементного камня и бетона для жидких и газообразных агентов, а также реакционной способности цементного камня при воздействии тех же агрессивных агентов. Использование нано-



модифицирующих добавок позволяет снизить проницаемость бетона для газов и растворов солей, улучшить защитное действие стальной арматуры, повысить морозостойкость, коррозионную стойкость, в том числе сульфатостойкость, стойкость к внутренней коррозии, стойкость к воздействию биологически активных сред и другие характеристики [3.7].

В работе [3.8] сформулированы научные подходы к наномодифицированию структуры цементирующего вещества бетонов посредством комплексного использования наноразмерных добавок оптимального размера и подходящей кристаллохимической структуры в сочетании с суперпластификаторами. Показано, что их использование дает возможность регулировать морфологию отдельных кристаллов, размеры и формы их агломератов, количество кристаллов и их контактов в кристаллическом сростке, оптимизировать объемное соотношение в цементирующем веществе морфологических разностей.

В исследованиях [3.9] описаны особенности бетона нового поколения по сравнению с существующими цементными композиционными строительными материалами, рассмотрены различные виды существующих наночастиц и возможность их применения при производстве бетона, а также приведены результаты исследований свойств наномодифицированного бетона, примеры практического использования конструкций из него.

На кафедре строительных материалов и технологий СПбГАСУ выполнены исследования влияния наномодификации на физико-химические свойства воды затворения, на физико-химические свойства растворов ПАВ, на характер кристаллизации продуктов гидратации цемента, на механические свойства цементных композитов [3.7].

В качестве углеродных наномодификаторов авторами работы [3.7] использовались фуллероидные материалы размером частиц от 20 до 100 нм. Исследования структуры цементного камня, полученного при затворении цемента наномодифицированной водой, позволили установить, что модифицирование положительно влияет на образование системы кристаллов, армирующих цементный камень. Помимо этого выявлено, что наномодификатор играет роль регулятора поровой структуры. Так, установлено, что поровая структура наномодифицированного камня претерпевает изменения: образуется больший объем микропор по сравнению с обычным цементным камнем. При этом у нано-



дифицированного цементного камня наблюдается большее упорядочение порового пространства. Объяснить столь существенные изменения в характере поровой структуры наномодифицированного цементного камня только лишь с точки зрения применения наноразмерных углеродных объектов, физически располагающихся в капиллярах, нельзя ввиду малого количества вводимого наномодификатора в цементную систему. В этом случае в «блокировке» развития макропор основную роль играют силы нескомпенсированного поверхностного заряда наномодификатора. Определено также увеличение до 1.5 раз условно замкнутых пор, не доступных проникновению воды, что напрямую снижает водопроницаемость. Все это объясняется влиянием наномодификаторов на процессы, протекающие при гидратации. Таким образом, при использовании наномодификаторов фуллероидного типа можно регулировать поровую систему, создавать бетоны с микропористой структурой, в которой формируются электрокинетические препятствия для переноса агрессивных веществ в тело композита.

Установлено, что при совместном действии углеродного наномодификатора и пластифицирующей добавки без сокращения расхода исходных компонентов удобоукладываемость (подвижность) бетонных смесей значительно возрастает. При этом в некоторых случаях через 30...60 мин после изготовления бетонной смеси выявлено повышение подвижности до 1.5 раз [3.10, 3.11]. В экспериментах было определено, что эффект модификации наночастиц усиливается совместной работой с ПАВ, что дало возможность сократить концентрацию как самого наномодификатора в водных растворах добавок, так и пластификаторов.

На основании проведенных исследований авторами работы [3.12] разработаны составы наномодифицированных бетонных смесей и бетонов, обеспечивающие увеличение подвижности и сохраняемости бетонной смеси, повышение прочности (до 30 % без сокращения цемента и до 10 % с сокращенным расходом активной составляющей композита), водонепроницаемости (на две или три марки) и морозостойкости (на одну или три марки) бетонов, определяющие повышенную коррозионную стойкость бетона.

Сегодня насчитывается множество разновидностей наноразмерных добавок и соответственно наномодифицированных цементов и бетонов. Эти модификаторы различаются механизмами действия, что



связано с их пространственно-геометрическими параметрами, термодинамическими и кинетическими, кристаллохимическими и технологическими аспектами. Возможности реализации механизмов модифицирования определяются видом, характеристиками и дозировкой наноразмерных частиц. Важно отметить, что при этом наномодифицирующие добавки составляют не более 2...3 % от общей массы бетона.

В частности, на кафедре инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета проведены экспериментальные исследования влияния добавки углеродных нановолокон на свойства тяжелых бетонов, используемых в различных строительных технологиях [3.97].

Определение стандартной консистенции цементно-песочной смеси проводилось в соответствии с ГОСТ 310.4–81. Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии (Cements. Methods of bending and compression strength determination).

Для определения консистенции цементного раствора была приготовлена смесь из нормального песка по ГОСТ 6139, цемента марки М400, воды и добавки нанопорошка SiO_2 . Получаемое при этом водоцементное отношение составляло $\text{В/Ц} = 0.40$.

Для проведения прочностных испытаний были изготовлены литьевым способом образцы трех различных составов. Формование производилось в соответствии с ГОСТ 310.4–81. Образцы выдерживались в форме 24 ч, после чего вынимались и хранились отведенное время до испытаний в ванне с водой при комнатной температуре ($\sim 22^\circ\text{C}$). Воду в ванне заменяли через 14 суток.

Прочностные испытания изготовленных образцов проводились в лаборатории разрушающего контроля кафедры прочности летательных аппаратов НГТУ с помощью универсальной электромеханической системы, типа Instron 3369, имеющей максимальное усилие растяжения 50 кН; скорость испытания от 0.005 до 500 мм/мин; точность измерения нагрузки 0.5 % от измеряемой величины. Испытания проводились на растяжение, сжатие и трехточечный изгиб. Полученные после испытания на изгиб шесть половинок «образцов-балочек» сразу же подвергались испытанию на сжатие. Предел прочности при сжатии отдельного образца вычислялся автоматически программным обеспечением испытательного оборудования INSTRON. Площадь образца, воспринимающего сжимающую нагрузку, составляла 25 см^2 .



Результаты испытаний образцов-балочек на прочность при изгибе представлены на рис. 3.2, а на прочность при сжатии – на рис. 3.3. Все испытания проводились для образцов, срок испытания которых составил 7, 14 и 28 суток.

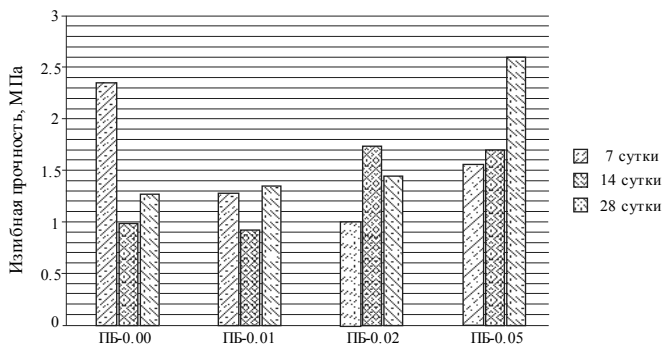


Рис. 3.2. Диаграмма изменения изгибной прочности образцов в зависимости от срока испытания

В результате анализа результатов испытаний можно сделать вывод, что с увеличением доли нанопорошка в композиции наблюдается рост прочности образцов в два раза и более по сравнению с образцами без добавления нанопорошка.

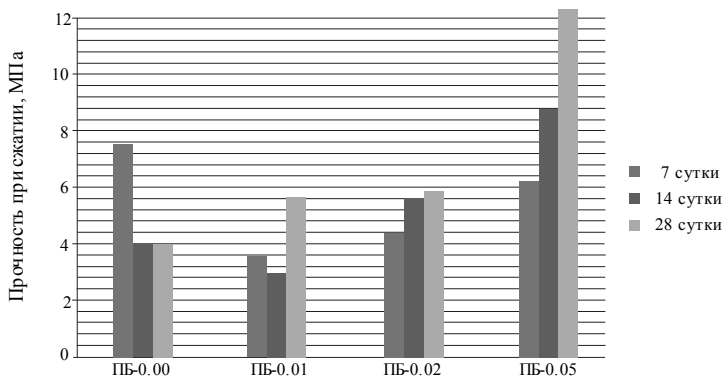


Рис. 3.3. Диаграмма изменения прочности образцов при сжатии в зависимости от срока испытания



Испытания образцов на морозостойкость проводились с помощью климатической камеры WTH-155, имеющей автоматический диапазон регулирования температуры от -20 до $+70$ °C.

В качестве исходных были взяты две сухие смеси, различающиеся составом. Рецепт для образцов-балочек включала: готовую сухую смесь – 90 масс. %; воду – 10 масс. %. Образцы, накрытые полиэтиленовой пленкой, выдерживались в форме в течение 22 ч, затем вынимались из формы и подвергались пропариванию. Режим пропаривания осуществлялся при атмосферном давлении.

«Образцы-балочки» устанавливались на металлическую решетку над поверхностью воды водяной бани, водяная баня герметично закрывалась крышкой. В процессе увеличения температуры воды поднималась температура воздуха внутри камеры и повышалась влажность. Температура воды увеличивалась в течение двух часов с 16 до 85 °C со средней скоростью 0.6 °C/мин. После этого производилась выдержка образцов при температуре воды 85 °C и влажности 100 % в герметично закрытой камере над поверхностью жидкости в течение 6 ч. Охлаждение образцов до комнатной температуры (20 °C) производилось при свободном теплообмене со скоростью не более 0.3 °C/мин. Образцы до испытаний на прочность хранились при 100 % влажности воздуха в герметично закрытой водяной бане в течение 18 суток.

Испытания на морозостойкость (попеременные циклы замораживания-оттаивания) осуществлялись по второму ускоренному методу по ГОСТ 10060–2012 для пяти образцов. Насыщение образцов производилось в 5 %-м водном растворе хлорида натрия при атмосферном давлении в течение 19 ч. Образцы полностью погружались в раствор, уровень раствора над поверхностью образцов был не менее 2 см. Образцы вынимались из раствора и перемещались в климатическую камеру, охлажденную до температуры -16 °C. Далее они выдерживались при температуре -18 °C в течение не менее двух часов. Затем образцы вынимались из камеры и погружались в 5 %-й водный раствор хлорида натрия при температуре $20...22$ °C на два часа.

Растрескивания и других значительных дефектов образцов при семи циклах замораживания-оттаивания не наблюдалось.

Таким образом, исследования образцов модифицированного нанопорошком SiO_2 бетона показали, что в общем случае существует положительный эффект влияния нанокремнезема на процессы структурообразования, заключающийся в оптимизации микроструктуры цементирующего



вещества и формировании рационального состава новообразований, что обеспечивает более высокие (примерно в два раза) прочностные характеристики такого бетона по сравнению с бетоном без модификатора.

Испытания образцов наномодифицированного бетона предложенным способом на морозостойкость показали их способность выдерживать до семи циклов замораживания-оттаивания. Однако опыт применения нанокремнезема в качестве добавки еще недостаточен, чтобы говорить об эффективности его применения в бетонных смесях и бетонах в различных строительных технологиях.

Что касается перспективности применения углеродных наночастиц фуллероидного типа в качестве эффективных модификаторов структуры и свойств цементных композитов, то, по утверждению авторов работы [3.12], разработанные на их основе составы наномодифицированных бетонных смесей и бетонов бездефектно эксплуатируются в среде, вызывающей сульфатную коррозию (фундаменты). Это говорит о возможности отказа от применения специальных видов цемента для получения композитов, предназначенных для работы в особых агрессивных средах.

Таким образом, очевидно, что развитие нанотехнологий открывает широкие возможности управления структурой цементных композитов с целью улучшения их свойств при одновременном снижении затрат как на исходные материалы, так и на выполнение строительных работ.

Одним из важнейших критериев оценки перспективности внедрения нанотехнологических инноваций в строительную отрасль служит их конечная себестоимость. Наномодификаторы для бетона и строительных растворов по цене примерно 100 \$ за грамм, при том, что их прочностные качества вырастают только на 30 %, имеют мало шансов быть востребованными. Вследствие этого в реальной практике строительства примеров использования нанобетонов слишком мало. Нужно ждать массового производства наномодификаторов, чтобы обеспечить их низкую цену, а также рентабельность получения бетонов с высокими физико-химическими свойствами.

3.1.2. СТАЛЬНЫЕ КОНСТРУКЦИИ

«Усталость» материала – одна из основных причин разрушения стальных конструкций. Применение нанотехнологий в металлургии приводит к изменению механических свойств, таких как прочность, ударная вязкость, твердость, износостойкость, низкотемпературная



сверхпластичность стали, что особенно важно при использовании материала в создании стальных конструкций. Для изменения механических свойств стали развитие нанотехнологий в металлургии идет в направлении создания материалов следующими методами:

- методом компактирования и спекания нанопорошков;
- методом интенсивной пластической деформации металла;
- методом обработки заготовок потоком высокоэнергетических частиц;
- методом нанесения упрочняющих металлических покрытий;
- методом кристаллизации наночастиц из аморфного состояния;
- методом внесения наночастиц модификатора в исходный расплав.

Все эти методы основаны на правиле, согласно которому увеличение прочности и пластичности стали можно добиться использованием локальных синергетических переходов и термомеханической обработки, регулированием образования мелкодисперсной структуры с учетом самоорганизации нанофаз. Предлагаемые методы должны приводить к формированию мелкокристаллической структуры стали с возможно большим количеством упрочняющих нанофаз, в качестве которых можно использовать карбиды, нитриды, карбонитриды и наночастицы металлов и оксидов металлов. Прочность металла в наносостоянии может возрасти в 3...4 раза, а твердость – на порядок при улучшении хладостойкости и многократном увеличении коррозионной стойкости.

Так, добавки к стали небольших количеств *наночастиц меди* позволяют повысить прочность стали. Этот эффект достигается благодаря сглаживанию неоднородности поверхности стали, таким образом, уменьшению количества точек напряжения. В то же время введение *наночастиц ванадия или молибдена* приводит к повышению порога отложенного разрушения стальных изделий. Небольшие добавки *наночастиц магния или кальция* в пять раз уменьшают размер зерен в сварных швах, и, следовательно, увеличивают существенно их прочность.

Увеличение сопротивления к коррозии, повышение высокотемпературной прочности и радиационной стойкости стали было показано при добавлении наночастиц оксидов Cr_2O_3 или Al_2O_3 [3.13]. Влияние наночастиц оксидов на процессы коррозии и свойства сталей можно объяснить несколькими факторами:

- однородное и равномерное распределение нанооксидных частиц Cr_2O_3 или Al_2O_3 , что способствует увеличению коррозионной стойкости стали;



- введение наноксидных частиц подавляет фазовый распад, что тормозит эффекты «охрупчивания» стали в результате старения;
- введение наноксидных частиц размером 3...5 нм затормаживает движение дислокаций, что приводит к упрочнению сталей и более высокой жаропрочности за счет присутствия в их структуре термически стабильных оксидов.

Еще одна сфера использования наночастиц при работе с металлами и сплавами – создание на металлических конструкциях нанопокровов. Такие покрытия могут иметь полимерную или композитную основу, что в десятки раз увеличит срок службы металла даже при взаимодействии с агрессивной средой. Наиболее типичным примером таких композитов являются углепластики – это композиты с углеродными волокнами и полимерной матрицей.

3.1.3. ПОКРЫТИЯ И КРАСКИ

Ни один материал не способен сохранить свои первоначальные качества в течение долгого времени. Чтобы уберечь материал от воздействия на него агрессивных факторов внешней среды, используют защитные поверхностные покрытия. Выбор и свойства защитного покрытия зависят от условий использования материала. Основными характеристиками, которыми должны обладать покрытия, созданные на основе новых технологий, – самоочищение поверхности, повышенные огнезащитные, вибро-шумопоглощающие, антиобледенительные и антимикробные свойства.

Самоочищающиеся поверхности

Можно с уверенностью считать, что эра создания самоочищающихся поверхностей началась в 1975 г. с момента открытия немецким ботаником Вильгельмом Бартлоттом «эффекта лотоса», когда он заметил, что капли воды, как шарики ртути, скатываются с поверхности листа, сохраняя его всегда чистым и сухим, и смывают одновременно всю грязь благодаря наличию на поверхности воскообразного вещества. В начале 1990-х гг. он воспроизвел этот эффект на искусственных поверхностях, а в 1997 г. этот метод был им запатентован и обрел торговую марку Lotus-Effect®.

Позднее, с использованием метода электронной микроскопии, стала понятна физическая суть этого эффекта. Оказалось, что поверхность

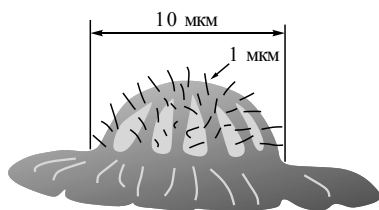


Рис. 3.4. Структура поверхности листьев лотоса

листьев лотоса аналогична массажной микрощетке, которая состоит из микроскопических бугорков высотой около 10 мкм, а сами бугорки, в свою очередь, покрыты микроворсинками высотой около 1 мкм (рис. 3.4). Такая конструкция уменьшает адгезию (прилипание) частичек размером более 10 мкм, так как они, попадая на поверхность, не могут равномерно

расположиться на ней, чему мешают силы поверхностного натяжения [3.14]. Благодаря такой конструкции частички грязи, оказавшиеся на поверхности листа, либо скатываются с него сами, либо увлекаются скатывающимися каплями воды. Стоит отметить, что аналогичным образом устроена поверхность и других растений (листья капусты, кактуса, камыша и др.), а также крылья стрекоз и бабочек, для которых намокнуть – значит потерять возможность летать.

Данный эффект был положен в основу создания новых водоотталкивающих красок. Первая партия красок «Lotusan» с «эффектом лотоса» была выпущена немецкой фирмой Sto в 1999 г. Для формирования «эффекта лотоса» в краску добавляют микрокристаллы стеклянных частиц, которые создают бугорки на поверхности. Образовавшаяся микроструктура не позволяет каплям воды задерживаться и растекаться по поверхности, а также в несколько раз (до 90 %) понижает связь частичек загрязнений с поверхностью стены, что соответственно приводит к активной ее самоочистке. В настоящее время в России также производится интерьерная краска с «эффектом лотоса». Латексная моющаяся краска «Стенолюкс» представляет собой водный раствор акрилового латекса, молотого мрамора, диоксида титана, реологических, антисептических, пластифицирующих и гидрофобизирующих добавок [3.15]. Благодаря введению нанодобавок краска становится влагостойкой, моющейся, высокоукрывистой, износостойкой, антисептической и экологически и пожаробезопасной.

«Эффект лотоса» был использован и в создании других строительных материалов. Например, технология для производства водо- и грязеотталкивающих покрытий керамических плиток была разработана немецким концерном Deutsche Steinzeug.



Совсем другой подход был использован в японском концерне ТОТО при создании самоочищающихся покрытий для керамических материалов, а именно нанесение на поверхность материала фотокатализаторов на основе TiO_2 . В присутствии ультрафиолетового излучения TiO_2 расщепляет молекулы воды на свободные радикалы (O_2^+ и $\cdot\text{OH}$), которые окисляют органические соединения до CO_2 и H_2O . Полученные ими покрытия обладали принципиально новыми свойствами – стерилизацией, деодорированием помещений и разрушением частиц грязи.

Необычное свойство наночастиц TiO_2 – **супергидрофобность** было обнаружено японскими исследователями [3.16]. Это свойство основано на том, что под действием света угол контакта поверхности с водой начинает постепенно уменьшаться, т. е. вода не может существовать в форме капли, она полностью растекается тонкой пленкой по всей поверхности, превращается в тонкую прозрачную пленку. В настоящее время принято считать, что супергидрофобные материалы характеризуются одновременно тремя свойствами:

- капля воды образует на них угол смачивания более 150° ;
- угол скатывания, при котором капля диаметром 2...3 мм начинает скатываться, не превышает 10° ;
- при контакте с каплями воды имеет место эффект самоочистки поверхности.

Созданная на основе этого эффекта технология была запатентована в 1998 г., получила коммерческое название Hydrotect и была лицензирована немецким концерном Deutsche Steinzeug. В 2000 г. было начато серийное производство керамической плитки для облицовки фасадов KerAion Hydrotect на заводах AgrobBuchtal. Вода при попадании на такую плитку будет стекать с поверхности и увлекать за собой грязь, а активный кислород под воздействием ультрафиолета будет разрушать органические загрязнители.

Огнезащитные и вибро-шумопоглощающие покрытия

Другим немаловажным направлением в строительстве является создание огнезащитных покрытий [3.17], предохраняющих поверхности различных материалов (дерево, кабель-каналы, металл) от воздействия пламени и теплового излучения. В качестве покрытий активно используют **огнезащитные краски, лаки, эмали**. Они подразделяются на две группы:

- **невспучивающиеся покрытия**, которые при нагревании не увеличивают толщину своего слоя;



- **вспучивающиеся покрытия**, которые при нагревании увеличивают толщину слоя в 10...40 раз.

Как правило, вспучивающиеся покрытия более эффективны. Принцип действия таких покрытий основан на образовании под воздействием этих факторов термоизоляционной «подушки» в виде толстого вспученного ячеистого слоя (пенококса), объемом во много раз превосходящим первоначальный объем покрытия, обладающего низкой теплопроводностью. Образующийся ячеистый слой может предохранять поверхность от воздействия пламени и теплового излучения в течение 15...360 мин, давая, таким образом, время на борьбу с пожаром и эвакуацию людей.

Для создания подобных покрытий существует несколько подходов. Так, в ряде патентов [3.18, 3.19] в качестве антипиреновой добавки предлагают использование вспучивающегося графита. При пожаре пенографит будет расширяться с образованием слоистой структуры, состоящей из «пачек» слоев графита размером до 100 нм, чередующихся с воздушными прослойками, что будет препятствовать дальнейшему распространению огня и тепла. Стоит обратить внимание на тот факт, что применение наноматериалов в области создания огнестойких материалов привело к созданию покрытий, которые не только обладают огнезащитными, но и вибро- и шумопоглощающим (при относительно малой толщине 10...20 мм) свойствами [3.20].

Для изготовления огнестойкого материала возможно также применение силикатных материалов. В настоящее время в мире известно три поколения огнезащитных кремнийсодержащих материалов (табл. 3.2). В качестве антипиреновой добавки используют кремнийорганические соединения, например, низкомолекулярный силоксановый каучук [3.21, 3.22]. Применение кремнийсодержащих полимеров позволило повысить срок эксплуатации материалов до 40 лет и более. Отсутствие воды в материале делает материал морозостойким и позволяет проводить монтажные работы при отрицательных температурах. Материал является диэлектриком благодаря присутствию кремниевой основы, и, что самое главное, как эластомер он обладает функцией дополнительной (восстанавливающей) изоляции. Это особенно важно при нанесении покрытия на старые кабели с потрескавшейся и местами утратившей целостность изоляцией.



Таблица 3.2

Виды огнезащитных кремнийсодержащих материалов

Материалы	Состав	Свойства	Период использования
I поколение	Силикатно-вермикулитные смеси на основе жидкого стекла	Данные материалы были тяжелыми, склонными к растрескиванию, заметно снижали допустимые токовые нагрузки, пропускали под себя воду, и металлы подвергались сильной коррозии	В 1960–1970 гг. использовались в Европе В 1994 году запрещены к использованию приказом МЧС в России
II поколение	Вспучивающиеся огнезащитные краски на водной или лаковой основе	Данные материалы имеют низкую влагостойкость, ограниченный срок службы, плохую стойкость к внешним воздействиям без дополнительных покрытий и т. д.	Использовались в Европе до 1990-х гг.
III поколение	Силиконовые огнезащитные материалы	Замена водной основы на силиконовый каучук позволило изменить все негативные характеристики материалов II поколения	С 1980-х гг. и по настоящее время



3.1.4. «УМНЫЕ» СТЕКЛА

История стекла началась много миллионов лет назад. В строительстве стекло стали применять в Римский период (около 1000...1500 гг.) для остекления проемов. В настоящее время сложно представить городскую архитектуру без этого материала. Основная задача стекла – создавать уют и комфорт внутри помещения. Современные технологии придают этому материалу энергосберегающие, улучшенные теплотехнические и другие новые свойства.

Самоочищающиеся стекла

Как и при создании самоочищающихся поверхностей, для создания самоочищающихся стекол использовался «эффект лотоса». Благодаря нанесению тонкой пленки наночастиц TiO_2 стекло приобретает антибактерицидные свойства, поскольку под действием света наночастицы TiO_2 могут расщеплять органические загрязнители воздуха в помещении. Такое стекло убивает 99.9 % попадающих на его поверхность бактерий, причем с течением времени антибактериальные свойства стекла не теряются.

Создание противопожарных стекол

Нанесение тонкого прозрачного слоя SiO_2 между слоями обычного стекла придает ему *противопожарные свойства*. При пожаре слой SiO_2 образует нанопену, которая затвердевает и мутнеет, становится надежным барьером для теплового потока и позволяет стеклу выдерживать гораздо большие тепловые нагрузки [3.23].

Создание энергосберегающих стекол

Для решения этой задачи в нанотехнологии все усилия направлены на конструирование для стекол новых покрытий, пропускающими свойствами которых можно было бы управлять изменением светового потока (фотохромизм), температуры (термохромизм) или электрического напряжения (электрохромизм).

Для регулирования пропускаемого потока предложено использовать жидкие кристаллы, свойства которых зависят от температуры. Полимерная пленка, содержащая жидкие кристаллы, обычно размещается между двумя слоями стекла или пластика, на поверхность которых нанесен тонкий слой прозрачного проводящего материала, обеспечивающего подвод напряжения и затвердевание полимера. Без



напряжения жидкие кристаллы упорядочены хаотически в капли, что придает стеклу «молочный белый» цвет. Стекло становится прозрачным после подачи напряжения на стекло. Это происходит благодаря тому, что электрическое поле между двумя прозрачными электродами на стекле заставляет жидкие кристаллы выравниваться и позволяет свету проходить через капли с очень маленьким рассеянием. Стоит отметить, что степень прозрачности можно контролировать приложенным напряжением [3.24]. В настоящее время для создания «умных» стекол используются жидкокристаллические пленки третьего поколения (3G), которые требуют меньшего напряжения (20 В вместо 80...100 В) и многократно увеличенного времени эксплуатации. Аналогичным образом можно менять прозрачность стекла при использовании красителей и специальных добавочных внутренних слоев.

В настоящее время уже имеются некоторые успехи. Например, благодаря особым пигментам покрытие Cool-Colors для защиты цветных окон из поливинилхлорида от инфракрасного (теплого) излучения способно отражать до 80 % инфракрасных лучей, что защищает помещение от перегрева [3.25].

Еще один нанотехнологический подход к созданию «умного» стекла: если нанести на поверхность стекла методом пиролиза тонкие слои из оксидов металла In-SnO_2 , то коэффициент теплопередачи его снижается на 70...80 %, а теплопроводность стеклопакета с его использованием – в 2...2.5 раза, а если на его поверхность напылить специальный состав с наночастицами TiO_2 , то такое стекло станет еще и самоочищающимся [3.26]. Такие стекла массово производятся в Европе, хотя их производство пока что недешево.

Продемонстрированные в настоящем разделе примеры применения нанотехнологий в строительстве представляют только небольшую часть разработок в этой отрасли. Конструкционные материалы с редкими характеристиками, новые разновидности арматурных сталей, уникальные пленки, износостойкие покрытия, самоочищающиеся материалы, материалы, у которых меняются свойства в зависимости от внешних воздействий – это то, что станет основой для создания новых материалов. Перспектива развития строительной индустрии такова, что «умные» материалы постепенно будут вытеснять традиционно применяемые. «Умные» материалы будут способны осуществлять самомониторинг и самовосстановление, что значительно увеличит

безопасность конструкций. «Умные» дома будут способны «чувствовать» и присутствующих в них людей, и «подстраиваться» под их самочувствие. Можно с уверенностью сказать, что сейчас это направление нанотехнологий находится только в начале пути.

3.2. НАНОБИОТЕХНОЛОГИИ И МЕДИЦИНА



Идея о применении микроскопических устройств в медицине впервые была высказана Р. Фейнманом в своей знаменитой лекции «Там внизу – много места» [3.27]. В последние годы его идея приблизилась к реальности, хотя все еще далека от предложенного им использования микроробота, способного через кровеносную систему проникнуть внутрь сердца, произвести там операцию на клапане, а также выполнить целый набор подобных процедур, поражающих воображение.

В настоящее время активно проводятся работы по внедрению достижений нанотехнологий в медицину. Применение нанобиотехнологий в медицине привело к появлению новой отрасли – **наномедицины**. На сегодняшний день для понятия «наномедицина» строгого определения не существует. Можно только сказать, что наномедицина направлена на улучшение диагностики и лечения различных заболеваний. Она охватывает такие разделы, как слежение, исправление, конструирование и контроль над биологическими системами человека на молекулярном уровне с помощью разработанных наноустройств и наноматериалов. Таким образом, наномедицина – это симбиоз традиционной, классической медицины, квантовой механики, ядерной физики и супрамолекулярной химии. Использование самых передовых достижений нанотехнологий в медицине позволяет не только влиять, но и управлять физическими, химическими и биологическими процессами, протекающими в живых организмах и, таким образом, решить проблему продления жизни и, возможно, достижения бессмертия. Есть вероятность, что с помощью нанотехнологий можно будет лечить любые болезни, заменять/выращивать целые органы и части тела подобно тому, как это происходит у виноградной улитки, которая выращивает утраченные глаза, или червячка планарии, отрастающего оторванную голову.



Основные области применения нанотехнологий в медицине впервые были сформулированы классиком в области нанотехнологий Эриком Дрекслером [3.28]. Для решения основных медицинских задач он считал необходимым создание специальных наномашин (нанороботов) для ремонта клеток. Он полагал, что нанороботы, циркулирующие в кровеносных и лимфатических системах человека или перемещающиеся в его внутренних органах, должны уметь диагностировать болезни, доставлять лекарства к пораженной области и даже делать хирургические операции. Кроме того, Эрик Дрекслер предположил, что применение нанороботов в медицине может позволить оживлять замороженных методами крионики людей. Рей Курцвейл утверждал [3.29], что к 2020 г. внутри кровеносной системы можно будет поместить нанороботов размером с клетку. По оценкам ведущего ученого в области наномедицины Роберта Фрайтаса [3.30], это случится не ранее 2030–2035 г. Эти нанороботы будут лечить отдельные клетки, взаимодействовать с отдельными нейронами и тормозить процессы старения.

Таким образом, наноматериалы и устройства малых размеров будут посредниками взаимодействия с клетками и тканями на молекулярном (субклеточном) уровне с высокой степенью функциональной специфичности. Они позволяют интегрировать ранее невозможные взаимодействия между различными медицинскими устройствами и биологическими системами.

Развитие наномедицины в настоящее время идет стремительными темпами и по нескольким магистральным направлениям (табл. 3.3) с использованием различных наноустройств и наноматериалов (табл. 3.4). Уже сейчас нанотехнологии применяются в медицине. Основными областями их применения являются технологии диагностики, синтез и направленная доставка лекарственных аппаратов, протезирование и имплантанты. Распределение направлений исследований, проводимых мировыми компаниями, работающими в области наномедицины, показано на рис. 3.5 [3.31].

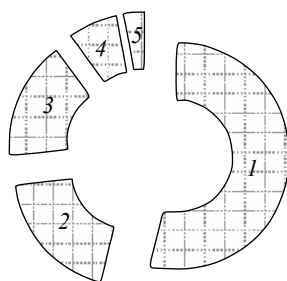


Рис. 3.5. Распределение направлений исследований в области наномедицины:

1 – системы доставки; 2 – имплантанты; 3 – средства для диагностики *in vitro*; 4 – средства для диагностики *in vivo*; 5 – методы и средства терапии



Таблица 3.3

Основные объекты нанотехнологий для применения в медицинской практике

Объект нанотехнологий	Область применения	Уровень разработок
<i>Лечение различных заболеваний</i>		
Лечение рака	Создание нанотехнологий и наноматериалов, обладающих специализированными функциями для диагностики и точечной доставки лекарственных препаратов к раковым клеткам. Применение новых технологий позволяет точно производить уничтожение раковых клеток и не наносить ущерб окружающим их здоровым клеткам	Стадия клинических и ранних клинических испытаний
Лечение заболеваний сердечно-сосудистой системы	Создание нанотехнологий и наноматериалов для лечения сердечно-сосудистых заболеваний, в том числе регенерация поврежденных тканей сердца Создание нанотехнологий для очищения артерий от атеросклеротических бляшек и устранения других проблем	Стадия ранних клинических испытаний
Сахарный диабет	Создание нанотехнологий для исследования уровня сахара в крови, лечения и мониторинга протекания заболевания. Например, применение линз, цвет, которых зависит от уровня сахара в крови	Стадия ранних клинических испытаний
Лечение и диагностика ВИЧ/СПИД	Создание специфического терапевтического агента, способствующего уклонению клеток иммунной системы от заражения вирусом	Стадия ранних клинических испытаний



	<i>Доставка и конструирование структур внутри тела</i>	
Доставка лекарств	Системы для автоматизации доставки лекарств способствуя повышению согласованности между системами организма. При этом обеспечивается лекарственными та система, которая в них нуждается. Для обеспечения выживания определенных лекарственных веществ в нужное время и без человеческих ошибок с помощью нанотехнологий можно программировать системы доставки	Стадия ранних клинических испытаний
Имплантация устройств	Вместо имплантации устройств, которые на сегодняшний день используются в медицине, можно было бы направить нанороботы для создания необходимых структур внутри тела	Стадия внедрения и клинических испытаний
	<i>Управление и контроль</i>	
Обратная сенсорная связь	Создание наночипов для людей, утративших способность чувствовать свое тело. Принцип действия наночипов основан на перехватывании электрических импульсов и их интерпретации	Стадия ранних клинических испытаний
Управление протезами	Создание нанотехнологий для управления протезами, например, с помощью мозга управлять протезами	Стадия внедрения и клинических испытаний
Эпилепсия/болезнь Паркинсона/болевой синдром	Разработка наночипов, способных помочь управлять приходами судорог. Эти чипы предназначены для анализа сигналов мозга, следующего их анализа и выполнения необходимых настроек мозга таким образом, чтобы стало возможным лучше контролировать приступы болезни	Стадия ранних клинических испытаний



Продолжение табл. 3.3

Объект нанотехнологий	Область применения	Уровень разработок
<i>Корректирующая медицина</i>		
Генная терапия	Создание нанотехнологий, позволяющих вносить изменения в геном, и таким образом проводить коррекцию генома и лечить различные генные болезни	Лабораторные работы и стадия ранних клинических испытаний
Стволовые клетки	Создание нанотехнологий, изменяющих взрослые стволовые клетки в любой необходимый тип клеток. Например, применение нанотрубок позволяет взрослым стволовым клеткам превратиться в функционирующие нейроны	Лабораторные работы и стадия ранних клинических испытаний
Пренатальная диагностика и хирургия	Создание нанотехнологий для пренатальной диагностики. Нанодетекторы способны проникать внутрь матки и даже внутрь плода, не вызывая повреждений. Кроме этого они потенциально могут помочь устранить многие проблемы еще в утробе матери	Лабораторные работы и стадия ранних клинических испытаний
<i>Регенерирующая медицина</i>		
Регенерация клеток / старение	Создание нанотехнологий и нанороботов для манипулирования молекулами и атомами на необходимом для регенерации клеток индивидуальном уровне. Создание нанодетекторов для удаления некоторых признаков старения. Например, лазерная технология может уменьшить проявление возрастных линий, пятен и морщин	Стадия ранних клинических испытаний



Регенерация костей	Использованием нанотехнологий можно ускорить регенерацию костей. Наночастицы имеют различный химический состав, который может помочь соединить кости вместе и даже в некоторых случаях – повреждения спинного мозга	Стадия клинических испытаний
<i>Визуализация патологических процессов и хирургия</i>		
Виртуальная реальность	Создание виртуальной реальности для помощи медицинским работникам сделать некоторые операции более «реалистичными»	Стадия клинических и ранних клинических испытаний
Визуализация	Создание нанотехнологий и материалов для использования в области медицинской визуализации, что должно существенно улучшить диагностику различных заболеваний и состояний	Стадия ранних клинических испытаний
Нанопинцеты	Создание систем (нанопинцетов и наноборудования) для работы с наноструктурами. Эти системы могут быть использованы для перемещения наноустройства в теле или для размещения их до установки. Например, нанопинцеты можно создавать с использованием нанотрубок	Стадия ранних клинических испытаний
Хирургия	Создание хирургов-роботов, запрограммированных для выполнения некоторых хирургических операций	Стадия ранних клинических испытаний



Окончание табл. 3.3

Объект нанотехнологий	Область применения	Уровень разработок
Профилактика и контроль		
Профилактика заболеваний	Наличие нанороботов в организме способно реально помочь предотвратить различные болезни. При правильном программировании возможно избежать некоторых заболеваний, откорректировать возникшие проблемы раньше, чем они станут серьезными проблемами. Нанороботы могут даже помочь предотвратить хронические заболевания	Лабораторные работы и стадия ранних клинических испытаний
Медицинские отчеты	В дополнение к мониторингу собственных систем организма нанотехнологии могут быть использованы для отправки информации поставщикам медицинских услуг, тем самым повышая эффективность электронных медицинских записей	Стадия внедрения
Медицинский контроль	С помощью нанотехнологий можно контролировать состояние различных систем организма. Наночипы, имплантированные в тело, контролируют состояние здоровья и отправляют полученные сведения на компьютер или другое устройство	Лабораторные работы и стадия ранних клинических испытаний



Таблица 3.4

Основные объекты нанотехнологий для применения в медицинской практике

Объект нанотехнологий	Область применения
Нанороботы	Наномашинны будущего. Они смогут чувствовать окружающую среду и адаптироваться к ее изменениям, выполнять сложные вычисления, общаться, двигаться, проводить молекулярную сборку, ремонт или даже размножаться. Эти устройства имеют большой потенциал для применения в медицинских целях
Нанокomпьютеры	С их помощью происходит управление нанороботами. Усилия по созданию нанокomпьютеров, а также движение к квантовым вычислениям открывают новые возможности для медицины
Биомаркеры	Системы на основе ДНК, белков и веществ, имеющих структуру биологического объекта (дендримеры, фуллерены и т. д.), квантовые точки для диагностики, лечения и контроля заболевания
Нанокапсулы	Системы на основе белков, липосом, вирусных частиц, молекулярных моторов для адресной доставки лекарственных препаратов

3.2.1. ВЫСОКОЧУВСТВИТЕЛЬНАЯ ДИАГНОСТИКА



Основополагающим фактором в успешной терапии любых заболеваний является ранняя и высокочувствительная диагностика. В ряде случаев ограниченная возможность диагностических технологий не позволяет выявлять возбудителей болезней или больные клетки на такой ранней бессимптомной стадии заболевания, когда лечение может быть эффективным. Некоторые заболевания могут быть обнаружены только при прогрессировании болезни. Внедрение нанотехнологий в медицинскую диагностику направлено на повышение чувствительности и специфичности существующих методик для обнаружения и выявления биомаркеров и разработки новых диагностических инструментов, позволяющих врачам идентифицировать болезнь как можно раньше – до появления первых симптомов. Развитие **нано(био)диагностических** технологий идет в следующих направлениях:

- синтез и применение нанодиагностикумов на основе молекулярных детекторов и биосенсоров и флуоресцентных наночастиц;
- создание нанороботов, разыскивающих и устраняющих очаги поражения тканей.

3.2.1.1. Методы визуализации – «внутренняя подсветка»

Потенциал нанотехнологий для диагностики различных заболеваний достаточно велик. Буквально за 10...15 лет методы визуализации стали решающим инструментом в постановке диагноза болезни. Так, их применение может сделать еще более эффективной работу с ядерно-магнитным резонансом и компьютерной томографией. В этом плане наночастицы являются перспективными контрастирующими агентами для сверхчувствительной *медицинской визуализации*. В настоящее время в качестве контрастных веществ используют квантовые точки, магнитные наночастицы и «модифицированные» наночастицы оксидов металлов (например, оксида железа) (табл. 3.5).





Таблица 3.5

Контрастные вещества для визуализации в медицине

Наночастицы	Примеры	Область применения
Квантовые точки	Селенид кадмия Теллурид кадмия Фосфид индия	Флуоресцентные метки для живых клеток, раковых маркеров
Магнитные наночастицы	Оксид железа	Контрастные агенты для МРТ, определение ДНК, вирусов, белков
«Модифицированные» наночастицы оксидов металлов	Модифицированный биомолекулами оксид железа	Определение раковых маркеров, визуализация внутримозговых опухолей

Применение определенных типов наночастиц, являющихся маркерами на определенный тип заболеваний, может позволить оценить изменения отдельных клеток и молекул. Сложные молекулярные контрастные вещества, создаваемые на основе нанотехнологий, пока еще не доступны для клинической практики, однако уже внедрены простые контрастные вещества, среди которых можно выделить квантовые точки и системы на основе наночастиц оксида железа. Так, применение наночастиц окиси железа обеспечивает высокую контрастность в диагностике заболеваний печени [3.32]. Нередко контрастное вещество для молекулярной диагностики состоит из наночастиц, к которым «прикреплены» молекулы, способные отыскивать и визуализировать цель. Накапливаясь в опухолевых тканях, они позволяют облегчить работу оперирующего их хирурга, который невооруженным глазом будет видеть участки метастазов.

Стоит заметить, что многие открытия в сфере нано(био)технологий, как и во всей научной сфере, были сделаны неожиданно исследователями, работающими совсем над другими задачами. Так, например, произошло с квантовыми точками¹, которые сейчас широко используются в медицинской диагностике. Совершенно случайно, занимаясь проблемой

¹ Квантовые точки – это полупроводниковые нанокристаллы, способные к флуоресценции при возбуждении в достаточно широкой области спектра. Их спектральные свойства зависят от размера частиц.



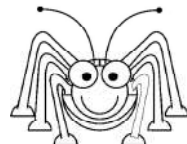
создания солнечных элементов на основе наночастиц кадмия, Варрен Чан из университета Торонто обнаружил, что испускаемый частицами свет зависит от их диаметра, а также то, что частицы можно «прилепить» к белкам в клетке и сделать из них прекрасный инструмент диагностики. Получаемые объекты имели свечение в десять раз сильнее использовавшихся ранее веществ и были гораздо менее подвержены фотообесцвечиванию. Вероятно, с этого времени можно считать, что применение квантовых точек в качестве флюоресцентных меток стало одним из быстро развивающихся областей в медицине. Стоит отметить, что из всех вариантов медицинского использования квантовых точек диагностика *in vitro* (лат. *в стекле* – это технология выполнения экспериментов, когда опыты проводятся «в пробирке» – вне живого организма) может быть быстро внедрена в клиническую практику в отличие от их применения в диагностике *in vivo* (лат. – буквально *в (на) живом*, т. е. «внутри живого организма» или «внутри клетки»), требующего длительных исследований токсичности квантовых точек и последствий их введения в организм. Применение этого метода может позволить не только обнаружить место локализации опухоли в организме, но и оценить уровень экспрессии различных белков и активность отдельных клеток и процессов, которые влияют на поведение опухоли, и ее ответ на действие терапевтических агентов [3.33].

Для обнаружения и уничтожения раковых клеток было предложено также использование полых наночастиц золота. К поверхности таких наночастиц прикрепляли антитела, которые могут присоединяться к раковым клеткам, а внутрь частиц золота вводился гадолиний, выполняющий роль контрастного агента для магнитного резонанса, что позволяло увидеть пораженные клетки. Для уничтожения раковых клеток пораженный участок облучался ИК-лазером, что приводило к их нагреванию и уничтожению. Данные наноструктуры лишены недостатков обычных контрастных агентов, например, агентов на основе оксида железа. Железо приводит к интерференции и негативным контрастным эффектам, что дает ошибки в диагнозе. Конструкция на основе наночастиц золота дает более четкий сигнал, что позволяет поставить более правильный диагноз. Новый метод может быть эффективным на ранней стадии заболевания, поскольку в отличие от химиотерапии, которая действует на весь организм, он предусматривает обработку отдельных его участков [3.34].



3.2.1.2. Наносенсоры – «сыщики и контролеры»

Новым словом в медицинских исследованиях в будущем также станут наносенсоры/датчики (англ. *Nanosensors*), т. е. биологические, химические или другие сенсорные точки, преобразующие полученную информацию о происходящих процессах на нано-уровне (например, поверхностный клеточный заряд) на макроскопический уровень. Области их применения будут связаны с наблюдением за состоянием пациентов в стационарах, выполнение различных исследований в лабораториях и даже самостоятельное наблюдение в домашних условиях. Вероятно, с их помощью можно будет определять давление, силу сердечных сокращений, смещение органов, появление опухолей, наличие бактерий, вирусов и др.



В зависимости от принципа их действия наносенсоры/датчики могут быть разных видов. Например, существуют датчики химические и биологические, датчики температуры, давления, эхолоты, датчики уровня радиации и др. В настоящее время к таким устройствам можно отнести следующие.

- **Биосенсоры** – аналитические устройства, использующие биологические материалы для «узнавания» определенных молекул и передающие в виде электрического сигнала информацию об их присутствии и/или количестве. Первый биосенсор – кислородный электрод был создан американским профессором-биохимиком Леландом Кларком в 1956 г., в дальнейшем получил название *электрод Кларка*. Позже в 1962 г. он предложил усовершенствовать уже существующие в то время электрохимические сенсоры путем их модифицирования ферментами, продемонстрировав сенсор, полученный иммобилизацией на электроде глюкозооксидазой.

- **Биочипы** – размещенные на поверхности-носителе (платформе) биологические макромолекулы (ДНК, белки), способные избирательно связывать вещества, содержащиеся в анализируемом веществе. Чаще всего платформа для таких молекул изготовлена из стекла, пластика или кремния. В настоящее время доля производимых ДНК-чипов составляет 94 %, а оставшиеся 6 % приходятся на белковые чипы.

Главным элементом биочипов служит матрица ячеек (размером от 10 до 100 микрон), каждая из которых содержит молекулярные зонды,

специфичные одной из множества биологических молекул или их фрагментам (например, последовательностям ДНК или РНК, белкам). Таковыми зондами могут служить олигонуклеотиды, фрагменты геномной ДНК, РНК, белки, рецепторы антител, лиганды, олигосахариды и др.

В основе принципа работы всех молекулярных биочипов с иммобилизованными зондами лежит способность биологических макромолекул к молекулярному узнаванию (высокоспецифичному избирательному связыванию с другими молекулами), как, например, рецепторы антител способны различать определенные структуры на поверхности белка (так называемые эпитопы). Если соответствие между иммобилизованными молекулярными зондами и мечеными анализируемыми молекулами в растворе точно удовлетворяет условиям молекулярной комплементарности, то образующиеся комплексы будут термодинамически наиболее устойчивы. В результате при определенных температурах их будет больше, чем комплексов, образованных с нарушением условий комплементарности, и соответственно совершенным комплексам будет отвечать более сильный сигнал флюоресценции [3.35].

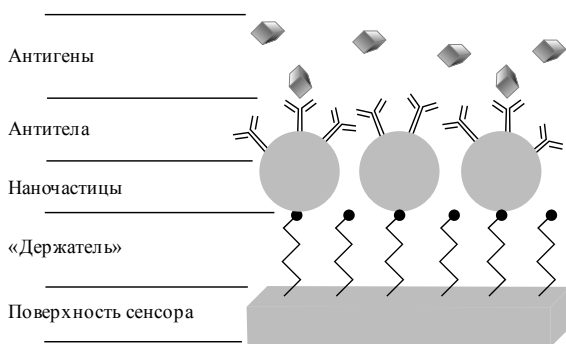


Рис. 3.6. Схема устройства биочипа [3.36]

Биочипы широко используются в диагностике *in vitro*. Их действие основано на молекулярном распознавании анализируемых молекул биополимерами, нанесенными на чип: на взаимодействии рецепторов с лигандами (например, антител с антигенами) либо на гибридизации комплементарных цепей ДНК (рис. 3.6) [3.36]. В частности, разработаны биочипы, распознающие короткие олигонуклеотидные последовательности и позволяющие регистрировать единичные мутации в генах.



Высокие эффективность и специфичность таких микрочипов обеспечиваются в том числе и размерными характеристиками олигонуклеотидов (наномасштаб). Для исследования требуются образцы гораздо меньших объемов, что делает методы извлечения образца менее травматичными и позволяют собрать и обработать на отдельных элементах биочипа огромное количество биологической информации от одного измерения [3.37].

Эффективность биочипов обусловлена возможностью параллельного проведения огромного количества специфических реакций и взаимодействий молекул биополимеров (таких как ДНК, белки, полисахариды) друг с другом и низкомолекулярными лигандами, что позволяет собрать и обработать на отдельных элементах биочипа огромное количество биологической информации [3.38, 3.39]. В настоящее время биологические микрочипы применяют для экспресс-диагностики социально значимых инфекционных, онкологических, сердечно-сосудистых и наследственных заболеваний (анализ изменения экспрессии генов, выявление однонуклеотидных полиморфизмов, генотипирование или повторное секвенирование мутантных геномов), выявления заранее определенных компонентов среды, а также в научных исследованиях [3.40]. Разработки в данной области активно ведутся учеными разных стран мира. Так, врачи Российского онкологического научного центра им. Н.Н. Блохина совместно с нижегородскими коллегами разработали биочип для диагностики злокачественных новообразований. Эту разработку планировалось внедрить в практическую деятельность здравоохранения уже в 2017 г.

Одним из перспективных подходов в наномедицине стало создание наносенсоров, способных работать в живом организме. Например, создан микросенсор для определения содержания глюкозы и инсулина в крови. Это микроустройство представляет собой чип размером 5...8 мм, вживляемый в тело пациента и регистрирующий уровень глюкозы в крови путем преобразования биохимической реакции в электрический сигнал. В последние годы на его основе разработан принципиально новый тип имплантируемого под кожу микросенсора для фотометрического контроля уровня глюкозы на основе углеродных нанотрубок, имеющих специфическое флуоресцентное покрытие. Такой наномикросенсор не только контролирует, но и оптимизирует уровень глюкозы и инсулина в крови [3.41].

Значительное количество работ, направленных на совершенствование ранней диагностики онкологических заболеваний, связано с созданием наносенсоров на основе наноматериалов, в частности дендримеров. Дендримеры получают путем контролируемой молекулярной самосборки мономеров, подбор которых определяет свойства полимера (оптические, магнитные или химические) и высокое сродство к интересующим молекулам [3.41, 3.42]. Так, разработан метод выявления раковых клеток, основанный на внедрении в лимфоциты сферических наносенсоров на основе дендримеров со специальным флуоресцентным покрытием. Интенсивность свечения отражает изменения, вызываемые иммунным ответом лимфоидных клеток [3.41, 3.43].

3.2.2. ТОЧЕЧНАЯ ДОСТАВКА ЛЕКАРСТВ



Еще одним многообещающим направлением наномедицины является точечная доставка лекарств. Суть этого направления заключается в том, что наночастица выступает в роли носителя нескольких молекул препарата, которые доставляются непосредственно к пораженному участку. Кроме того, применение лекарств, полученных на основе новых технологий, решает и

другие немаловажные задачи:

- преодоление биологических барьеров, существующих в организме (кишечник – кровеносное русло, кровеносное русло – ткань, гематоэнцефалический барьер и т. д.);
- уменьшение побочных эффектов (токсичность, аллергенность и т. д.);
- увеличение времени жизни лекарственного препарата в организме.

О широких перспективах лекарств с модифицированной системой доставки свидетельствует тот факт, что в настоящее время доля рынка таких лекарств составляет 20 % от общего объема рынка фармпрепаратов, а разработкой и внедрением этих препаратов занимаются 50 % фармацевтических компаний-производителей.

Развитие этой области медицины началось с середины 1990-х гг. с работ профессора-фармаколога из Аризоны Фолькмара Вайссига [3.44], который обнаружил, что некоторые вещества могут самособираться в пустотелые сферы диаметром 50 нм, сходные с липосомами, и, что особенно важно, эти сферы могут выступать в роли контейнера



(капсулы) для доставки ДНК или другого груза сквозь клеточную мембрану к митохондрии. В настоящее время спектр веществ, которые могут быть использованы в качестве нанокапсул, существенно расширился. Основными объектами для доставки лекарственных препаратов нано(био)технологий являются:

- синтетические геномы в качестве саморазмножающихся систем;
- нанороботы, имитирующие функции различных клеток (например, эритроцитов);
- наночастицы как лекарства и/или контейнеры (нанокапсулы) для доставки лекарств и вакцин.

Следует ожидать, что в скором будущем будут широко использоваться в качестве контейнеров для доставки препаратов (в том числе вакцин) нанокристаллы, полимерные наночастицы, липосомы, наноэмульсии, мицеллы, дендримеры, наносферы и нанотрубки, а в долгосрочной перспективе возможно и применение на практике специфических систем доставки на основе антител или аптамеров, способных избирательно связываться с патологически измененными клетками (рис. 3.7) [3.45].

Наночастицы – носители лекарственных препаратов. Они могут представлять собой монолитные, обычно сферические образования, которые содержат лекарственный препарат либо равномерно распределенный по всей массе частицы, либо находящийся только на ее поверхности. Их применение позволяет доставлять лекарственный препарат непосредственно к месту патологического процесса с возможностью его контролируемого высвобождения. Применение данных технологий актуально для направленной доставки высокотоксичных противоопухолевых лекарственных веществ.

В настоящее время активно развивается область создания наночастиц на полимерной основе (изготовленные на основе биodeградируемых материалов) для направленной доставки лекарств. Традиционные онкологические препараты равномерно распределяются по всему организму: попадают как в очаги болезни, так и в здоровые органы. Направленная же доставка лекарственного вещества вместе с биodeградируемым полимером приведет к высвобождению действующего препарата в очаг повреждения в течение длительного периода времени по мере деградации полимера.



Рис. 3.7. Тип и размер частиц, используемых для доставки лекарственных препаратов [3.45]

Такие лекарственные формы представляют собой микрочастицы, созданные на основе биосовместимых и биоразлагаемых полимерных композиций, мицелл и липосом. Лекарственные препараты, не образующие ковалентных связей с носителем, могут быть распределены в «теле» частицы, капсулированы, интегрированы в отдельных областях частицы или адсорбированы на его поверхности. Частица также может быть покрыта дополнительным слоем полимера, например, на основе липосом с включением молекул полиэтиленгликоля (ПЭГ) и дендримеров. Кроме того, разработаны транспортные системы на основе полимерных мицелл [3.45].

В качестве своеобразных контейнеров для доставки наночастиц могут быть использованы дендримеры, представляющие собой уникальный класс полимеров с сильно разветвленной структурой. Размер и форма дендримеров могут быть очень точно заданы при химическом синтезе. Дендримеры получают из мономеров. Типичными мономерами являются полиамидамин и аминокислота лизин. Контролируемые размеры и свойства поверхности, а также стабильность дендримеров делают их весьма перспективными для использования в качестве пере-



носчиков различных лекарственных препаратов, в том числе противотуберкулезных и противоопухолевых [3.46]. Для превращения дендримера в капсулу по доставке лекарств к его внешней оболочке прикрепляют молекулы, способные избирательно прилипнуть к поверхности только больных клеток, а молекулы лекарственных препаратов соединяют с функциональными группами на поверхности дендримера или заключают их в дендритные каналы внутри сферы [3.37].

Полученные в настоящее время дендримеры диаметром от 10 до 5000 нм позволяют обеспечить стабильное выделение лекарства внутри клетки в течение длительного периода времени, что является существенным при лечении опухолевых клеток [3.34].

«Нанокapsулы» как носители лекарственных препаратов. Они представляют собой полые сферические контейнеры с толщиной стенки ~10...30 нм, содержащие внутри жидкую среду, в которой растворено лекарственное средство. Высвобождение лекарства происходит за счет его диффузии через стенку «нанокapsулы» или в результате разрыва ее стенки. Скорость высвобождения лекарства регулируется структурой и химическим составом «нанокapsулы».

В качестве «нанокapsулы» могут быть использованы липосомы, представляющие собой везикулярные наноструктуры, стенки которых образованы липидным бислоем, состоящим из структурных компонентов клеточных мембран (фосфолипидов и молекул холестерина). Они нетоксичны, биodeградируемы, при определенных условиях могут поглощаться клетками, их мембрана может сливаться с клеточной мембраной, что приводит к проникновению лекарства в клетку.

Липосомы являются уникальными носителями лекарств, поскольку обеспечивают не только направленную доставку, но и регуляцию скорости высвобождения лекарства в месте патологического процесса. Лекарственное вещество может находиться либо во внутреннем пространстве липосомы, если оно водорастворимо, либо в липидной оболочке, если оно жирорастворимо [3.47]. Липосомы сегодня используются в качестве носителей для противораковых, противотуберкулезных и противогрибковых препаратов, а также для доставки вакцин [3.48–3.51].

Одна из целевых областей точечной доставки – онкология. Главной идеей является инициация апоптоза, сокращения числа раковых клеток



с помощью точечной доставки цитотоксинов, повреждающих клетки при их взаимодействии, или нарушающих работу клеток РНК, так что при этом не повреждаются здоровые клетки, что обычно происходит при современных методах лечения рака. Наночастицы можно создавать таким образом, что иммунная система не будет обнаруживать и отторгать их. Для этого используются тяжелые металлы, такие как золото или кадмий, которые вследствие их высокого соотношения площади поверхности к объему можно легко покрыть нуклеиновыми кислотами и белками.

Система доставки лекарств может применяться также для переноски фрагментов ДНК, содержащих ген, задача которого – выполнить ту или иную операцию, отрегулировать, запустить или приостановить тот или иной биологический механизм.

В России разработки систем адресной доставки ведутся по двум направлениям: пассивный направленный транспорт (облегченное проникновение естественных барьеров) и специфическая доставка («узнавание» патологической ткани), что отвечает мировому уровню развития исследований в этой области. Практические результаты уже в ближайшее время могут быть достигнуты в области использования фосфолипидных частиц, липосом и фуллеренов в качестве контейнеров для доставки препаратов (в том числе вакцин). В долгосрочной перспективе существующий в России научный задел позволяет довести до коммерческих прототипов специфические системы доставки на основе антител, способных избирательно связываться с патологически измененными клетками.

Основой для систем доставки лекарственных средств среди углеродных наночастиц, образованных только атомами углерода, могут быть фуллерены и нанотрубки, которые можно получить с помощью разнообразных химических или физико-химических методов. Фуллерены представляют собой сложные молекулы углерода, имеющие специфическую структуру. Ученые обнаружили, что фуллерены, проявляющие антиоксидантные свойства, хорошо защищают нервные клетки от необратимых повреждений, вызываемых радикалами. Они приклеивают свободные радикалы к своей наружной поверхности и не позволяют им взаимодействовать с нейронами. Показано, что течение нейродегенеративных заболеваний, в частности болезни Альцгеймера и болезни Паркинсона, можно облегчить при помощи фуллеренов.



Большое внимание ученые уделяют созданию таких форм фуллеренов, которые бы обладали выраженными антивирусными свойствами. Использование в медицине фуллеренов, обладающих собственной биологической активностью, в настоящее время базируется на представлении о них, как адаптогенах и иммуномодуляторах широкого спектра действия.

Нанотрубки чаще используют для создания эффективных систем доставки вакцин и генетического материала, так как они обладают повышенным сродством к липидным структурам, способны образовывать стабильные комплексы с пептидами и ДНК-олигонуклеотидами и даже инкапсулировать эти молекулы.

Стоит отметить, что в настоящее время ряд фирм уже производит препараты с «точечной доставкой» (табл. 3.6). Например, фирма «МИКАTM-SILEC technology» производит мицеллярные эмульсионные спреи, в которых мицелла играет роль курьера и защитника лекарственных средств, чувствительных к химической деградации в присутствии воды (глюкокортикоиды, противогрибковые средства и т. д.).

Таблица 3.6

Фирмы, производящие препараты с «точечной доставкой» [52]

Носитель	Производитель	Торговое название	Активный компонент
Липосомы	MIKA Pharma GmbH	MIKA TM -heparin-spray	Гепарин
Микро-/нано-эмульсии	MIKA Pharma GmbH	MIKA TM -diclofenac-spraygel;	Диклофенак
Микро-/нано-эмульсии	MIKA Pharma GmbH	MIKA TM -ketoprofen-spraygel	Кетопрофен
Мицеллы	MIKA Pharma GmbH	MIKA TM -SILEC technology	Глюкокортикостероиды
Дендримеры	Starpharma	Vivigel	Astrodrimer натрия
Нанокристаллы	Wyeth-Ayers Laboratories	Rapamune	Сиролимус

3.2.3. НАНОМАТЕРИАЛЫ – ОСНОВА ДЛЯ СОЗДАНИЯ НОВЫХ ЛЕКАРСТВ



В настоящее время новые наноматериалы используются как для усовершенствования имеющихся лекарственных средств, так и для получения новых. Среди наиболее перспективных претендентов на создание нового класса антибактериальных средств являются наночастицы металлов и их оксиды. Активный интерес к наноматериалам обусловлен тем, что переход на наноразмерный уровень приводит к изменению фундаментальных свойств вещества. Биологическая активность наночастиц металлов и их оксидов обусловлена их малым размером, наночастицы могут приближаться к биообъекту, взаимодействовать и связываться с ним [3.53]. Например, наночастицы металлов, таких как серебро, обладающих широким спектром противомикробной активности, используются в качестве сильных антимикробных агентов. Серебро способно уничтожить более чем 650 видов бактерий, среди которых стафилококки, стрептококки, бактерии дизентерии, брюшного тифа и др. Через один-два часа после введения коллоидного серебра в количестве до 1 мг/л в воду, зараженную высокими концентрациями бактерий Флекснера (дизентерии), Эберта (брюшного тифа), стафилококка, стрептококка и других бактерий, она становилась стерильной. Однако с учетом эффективности затрат и значительной биологической активности исследователи стремятся использовать наночастицы серы в качестве эффективной альтернативы наночастицам серебра [3.54].

Фуллерены как сильные окислители обладают цитотоксичностью, связанной с индукцией перекисного окисления липидов. Однако их модифицирование, например включение гидроксильных или N-этиламино-групп, открывает путь к созданию нового типа лекарств на их основе для лечения болезней Паркинсона, Альцгеймера или ишемии тканей. Показано, что фуллерены способны уменьшать апоптоз нейронов, индуцируемый радикалами кислорода. Снижением уровня радикалов кислорода в тканях фуллерены могут оказывать противоаллергический эффект. Ведутся разработки по созданию противораковых препаратов на их основе.



В Институте экспериментальной медицины (г. Санкт-Петербург) разработан препарат на основе аддукта фуллерена с поливинилпирролидоном (ПВП), имеющим в своей структуре полости с размерами, близкими к размерам фуллерена C₆₀. Посредством заполнения этих полостей молекулами фуллерена был получен водорастворимый аддукт с высокой антивирусной активностью. В расчете на фуллерен его эффективная доза составляет примерно 5 мкг/мл, что ниже соответствующего показателя для ремантадина (25 мкг/мл), традиционно используемого в борьбе с вирусом гриппа. В отличие от ремантадина, который наиболее эффективен в ранний период заражения вирусом гриппа группы А и В, аддукт C₆₀/ПВП обладает устойчивым действием в течение всего цикла размножения вируса [3.55].

В последнее время значительное внимание стало уделяться созданию лекарственных препаратов на основе нанокристаллов. Уменьшение размера частиц может привести к увеличению биодоступности плохо растворимых лекарств. Биодоступность такого рода субстанций возрастает в несколько раз при переходе от обычных порошков к нанокристаллам (наносуспensionям). Так, растворимость бетулиновой кислоты возрастает при переводе ее в липосомную форму. Однако она еще лучше растворяется в форме нанокристаллов. Особенно стоит отметить, что нанокристаллы состоят только из лекарственного вещества, подвергнутого измельчению до соответствующих размеров, при этом максимальная концентрация лекарственных веществ в плазме крови достигается быстрее. Это позволяет уменьшить дозу лекарства.

3.2.4. РЕГЕНЕРАТИВНАЯ МЕДИЦИНА

Еще одной перспективной областью применения медицинских нанотехнологий является регенеративная медицина. Эта область медицины возникла на стыке многих наук – биологии, химии, физики, тканевой инженерии, биохимии и др. Эту область медицины условно можно разделить на два направления – наномедицинские и бионические технологии, охватывающие все аспекты человеческого организма. Что же такое регенеративная медицина? Это, прежде всего, пересадка и искусственное поддержание (замещение) утраченных органов с использованием искусственно созданных препаратов кожи, костно-хрящевой ткани и кровеносных сосудов, а также





наполнителей органов, способных индуцировать репарацию поврежденной ткани. На сегодняшний день эта область медицины предлагает несколько альтернативных путей восстановления или замены поврежденных или пораженных патологией тканей и органов: **трансплантацию, имплантацию и тканевую инженерию**.

Вместе с тем не хотелось бы, чтобы благодаря этому направлению медицины люди превратились в киборгов, сделав *up-grade*, заменив данные от природы органы и ткани на более совершенные – механические, хотя ученые неуклонно приближаются к созданию новой разновидности людей – *Homo technicus*. Сегодня уже создано много технологий замены различных органов (рис. 3.8). Так, в 2000 г. в США проживало 25 млн «людей-киборгов», в организмы которых были хирургическим путем помещены электронные кардиостимуляторы, искусственные суставы и другие медицинские имплантаты.

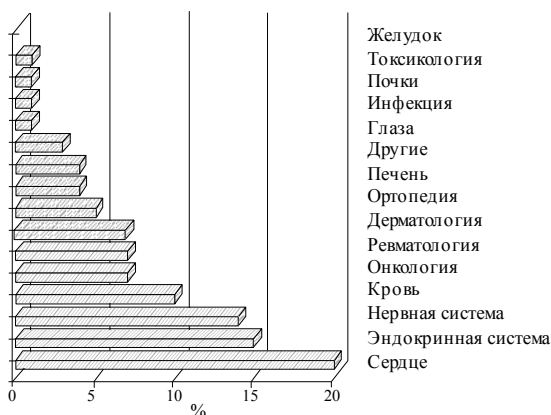


Рис. 3.8. Распределение клеточных продуктов по областям клинического применения

Несомненно, в будущем будет создана возможность быстрой замены испортившегося органа благодаря активно развивающейся прикладной науки **бионики** (от др.-греч. βίον – *живущее*) – науке, возникшей на стыке биологии и электроники. Практически до конца XX века все изобретения в области протезирования были механического характера, в некоторых случаях сгибание регулировалось вручную. Протезы, которые заменяли руку или ногу, не могли функционировать



как полноценный их прототип. Благодаря бионике появились роботизированные протезы рук и ног, способные «вести диалог» с нервной системой. Для того чтобы обойтись без гильзы протеза, ведутся разработки по сращиванию искусственного модуля и кости, например, сращиванию титановых имплантатов с кожей, мышцами и костной тканью. В частности, немецкая ESKA Implants (технология Endo-Exo) уже представила серийные разработки. Особым достижением можно назвать разработку бионического протеза руки в лаборатории прикладной физики Университета Джона Хопкинса (США). С помощью нейроинтерфейса протез может вращаться на 360°, поворачивать кисть, а также ощущать прикосновения, кончиками пальцев различать структуру поверхности и даже температуру объекта.

В настоящее время в качестве бионических протезов (электронных) предложено использовать [3.56]:

- бионические руки – это миоэлектрические устройства, «считывающие» биоэлектрические потенциалы, возникающие при сокращении мышц на уцелевшей части руки (коммерческий проект i-LIMB компании Touch Bionics с 2007 г.);

- бионические ноги;
- искусственное сердце;
- слуховые аппараты;
- искусственные глаза. Устройство состоит из антенны, устанавливаемой на глазное яблоко (или рядом с ним) и специальных очков, оснащенных камерой и соединенных с носимым компьютером. Сигнал, полученный камерой, обрабатывается этим носимым компьютером, после чего передается на приемник, который дает команду вживленным электродам начать стимуляцию уцелевших клеток сетчатки глаза и зрительного нерва (компании Second Sight и Bio-Retina).

При создании искусственных органов решающую роль играет материал, из которого они будут изготовлены. Новейшие технологии тканевой инженерии позволяют получать материалы с максимальной гистосовместимостью и нетоксичностью. В тканевой инженерии новые материалы создаются как с использованием природных, так и синтетических основ, которые можно разделить на природные и синтетические материалы [3.57].

Природные материалы

Природные материалы, используемые для создания искусственных органов, по химическому составу можно разделить на две группы:

- органические материалы природного происхождения: коллаген, желатин, хитозан, шелк, гиалуроновая кислота и др.;
- неорганические материалы природного происхождения: коралловый гидроксипатит и др.

При создании материалов на основе природных основ источником клеток могут служить кровь и различные твердые ткани. В последнее время для создания биоматериалов активно стали применять эмбриональные и взрослые стволовые клетки различного происхождения (аутологичные (взятые у того же организма, которому будут пересажены), изогенные (изолированные из генетически идентичных донора и реципиента – близнецов, клонов), аллогенные (клетки донора и реципиента относятся к одному виду) и ксеногенные (клетки разных видов)). На данный момент с использованием этих материалов были созданы трахея (Испания, 2008 г.), мочевого пузыря (США, 2000–2005 гг.), уретра (США, 2004–2007 гг.), сердечный клапан (Молдова, 2002 г.), кожа и грыжа (США, 2000–2005 гг.) [3.58].

При создании каркасных устройств чаще всего применяют природные полимеры, например хитозан, фибрин шелка. Полимеры природного происхождения при изготовлении биоконструкций имеют значительные преимущества перед синтетическими полимерами, поскольку продукты их распада являются естественными метаболитами, участвующими в биохимических процессах внутри клеток, и, таким образом, биосовместимость природных полимеров значительно выше. При этом их механические характеристики не уступают свойствам изделий из синтетических полимеров. С использованием хитозана разработана методика получения искусственной кожи для лечения травматических повреждений кожи и заживления ран без образования рубцов.

В Институте цитологии и генетики СО РАН (г. Новосибирск) совместно с Сибирским федеральным биомедицинским исследовательским центром им. Е.Н. Мешалкина и Институтом химической биологии и фундаментальной медицины СО РАН был разработан метод получения тканеинженерных конструкций на основе мембран из поликапролактона и хитозана, заселенных эндотелиальными и гладкомышечными клетками кардиальных эксплантов человека для получения



заменителей сосудов малого диаметра [3.59]. Биопротезы, созданные на основе такой технологии, хорошо совмещаются с окружающими их тканями и благодаря наличию необходимых функциональных слоев клеток позволяют снизить риск возникновения воспалительных процессов и закупорки сосудов.

Синтетические материалы

Синтетические материалы, используемые для создания искусственных органов, по химическому составу также можно разделить на две группы:

- синтетические органические материалы: алифатические полиэферы, полиэтиленгликоль, биополимеры и др.;
- синтетические неорганические материалы: гидроксипатит, трикальцийфосфат, стеклокерамика и др.

Широкое применение в тканевой инженерии нашли искусственные полимерные материалы, неоспоримым достоинством которых является возможность копирования структуры и свойств соединительной, хрящевой, зубной и костной ткани. Среди синтетических материалов широко применяются биodeградируемые полимеры, которые благодаря биологической совместимости способны замещать поврежденный участок ткани или органа в теле. Например, полимер на основе полимо-

лочной кислоты $\left[\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{H} \quad \text{O} \\ \diagdown \quad | \quad \diagup \\ \text{C} \quad \text{C} \quad \text{C} \\ | \quad \quad | \\ \text{CH}_3 \quad \quad \text{O} \end{array} \right]_n$ в процессе деградации образует мономер, являющийся для организма естественным метаболитом [3.60]. Биополимеры широко применяются в медицине. С применением биополимеров получают покрывной материал для ран, конструкции для восстановления хрящей и суставов, ортопедические штифты, стенты и матриксы органов для трансплантологии.

Так, в Институте биофизики СО РАН вместе с коллегами из Сибирского федерального университета и Красноярского научного центра СО РАН удалось сконструировать трехмерные гибридные биоимплантаты на основе биоразлагаемых полимеров, несущие остеобластические клетки для восстановления костной ткани [3.61]. Обработка углекислотным лазером в разных режимах позволила регулировать плотность и диаметр пор полимера, и, таким образом, получать имплантаты с различной механической прочностью.



В Томском государственном университете также был разработан биополимер медицинского назначения на основе полимолочной кислоты [3.62]. Этот материал может служить в качестве материала для печати необходимых костей или их фрагментов любой конфигурации на 3D-принтере. Заметим, что трехмерная печать предоставляет широчайшие возможности для изготовления самых различных медицинских изделий. Применение данного биоразлагаемого имплантата не требует проведения повторной операции по его извлечению, поскольку в течение трех – шести месяцев биополимерный *имплант полностью разлагается*, а на его месте формируется костная ткань.

Биополимеры (полилактаты, полилактат-полигликолаты и полиамиды) уже успели положительно зарекомендовать себя и активно применяются в стоматологии и челюстно-лицевой хирургии. Этот материал выступает в качестве матрицы для наполнителя (гидроксиапатита). Гидроксиапатит ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) привлекает особое внимание среди неорганических синтетических материалов. Он является одним из компонентов костной и зубной ткани, уникальные свойства которой связаны с сочетанием органической (белки коллагеновой природы, полисахариды и др.) и неорганической (гидроксиапатит и примеси других кальцийфосфатных фаз) природы. Именно поэтому в тканевой инженерии ведутся работы по развитию методов синтеза композитов на основе гидроксиапатита и различных полимерных матриц. Создание таких композитов позволит улучшить не только биосовместимость материала, но и увеличить его прочностные характеристики. Например, нанесение гидроксиапатитовых покрытий на титановые имплантаты, применяемые в восстановительной хирургии и стоматологии, позволяет улучшить биосовместимость и коррозионную стойкость материалов. Следует заметить, что для создания биокерамики используется не только гидроксиапатит, но возможно применение фосфатов кальция (CaHPO_4 , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$, Ca_3PO_4 , $\text{Ca}_8(\text{HPO}_4)_2(\text{PO}_4)_4$ и др.), Al_2O_3 и ZrO_2 [3.63].

Таким образом, анализ литературных данных позволяет сделать вывод о том, что применение наноматериалов в медицине открывает огромные возможности в диагностике, лечении и профилактике различных заболеваний. Ожидается, что развитие наномедицины приведет к значительному прогрессу в направлении индивидуализированной



медицины, повышению чувствительности и специфичности существующих методик для обнаружения и выявления биомаркеров и разработки новых диагностических инструментов. Применение нанотехнологий позволяет качественно поднять эффективность многих видов медицинской деятельности, в частности, создания материалов, обладающих повышенной биосовместимостью с кровью, живыми тканями и физиологическим раствором человеческого организма.

3.2.5. НАНОМЕДИЦИНА И ТОКСИЧНОСТЬ

С внедрением новых технологий все большее число людей в ходе своей деятельности сталкивается с производством и использованием наночастиц. Соответственно растет необходимость оценки характера воздействия таких частиц на организм человека и их безопасного применения.

Чрезвычайно малые размеры искусственных наночастиц и наноматериалов могут придавать им новые потенциально полезные физические, химические и биологические свойства, однако их сравнительно высокая реакционная способность, подвижность и другие свойства, связанные с малыми размерами, могут приводить к нежелательным эффектам. Эти свойства существенно зависят не только от размера частиц, не только от адгезивных, каталитических, электрических свойств, но и от их чисто геометрических характеристик [3.64]. Для большинства наноматериалов не известны механизмы их биосовместимости, биотрансформации, транслокации в органах и тканях, элиминации и, что особенно важно, их токсичности. Поэтому актуальной является проблема прогнозирования и оценки возможного влияния новых материалов и технологий на здоровье человека и окружающую среду, а также разработка соответствующих стандартов безопасности [3.65].

Благодаря своим малым размерам наночастицы могут проникать через биологические мембраны и попадать в клетки, ткани и органы легче, чем более крупные частицы. При вдыхании они могут попасть из легких в систему кровообращения. Имеются данные о том, что некоторые наноматериалы могут проникать через неповрежденную кожу, особенно в присутствии поверхностно-активных веществ в систему кровообращения [3.66]. При попадании в желудочно-кишечный тракт наноматериалы могут пройти через стенку кишечника и попасть в



кровь. Оказавшись в кровотоке, наноматериалы могут циркулировать по всему организму и накапливаться в органах и тканях, включая мозг, печень, сердце, почки, селезенку, костный мозг и нервную систему [3.67]. Их можно обнаружить и в таких клеточных структурах, как митохондрии или ядро. Попад внутрь клеток, наночастицы могут нарушать их функции, вызывать окислительные повреждения и даже смерть клетки [3.64].

В организм человека наночастицы могут поступать при целенаправленных воздействиях – при инъекциях или иных медицинских, косметических или оздоровительных процедурах и взаимодействовать с клетками и тканями, недоступными для больших частиц способами.

Наномедицина – относительно новое направление в медицинской науке, и хотя перспективы у нее очень большие, пока недостаточно экспериментальных данных относительно неблагоприятных эффектов, вызванных использованием наноматериалов. Главным фактором риска применения медицинских нанотехнологий является недостаток информации о взаимодействии конкретных наночастиц с человеческим организмом [3.68]. Недостаточно знаний о том, как наночастицы будут встраиваться в биохимические процессы, протекающие в организме человека.

В литературе описаны свойства и влияние на организм наночастиц серебра, меди, алюминия, диоксида титана и кремния, оксидов цинка, фуллеренов, углеродных нанотрубок, содержащих различные металлы (железо, никель и др.), полупроводниковых нанокристаллов, магнитических наночастиц, что позволяет выделить несколько основных причин их вредного воздействия на здоровье человека.

Так, токсичным может быть основное вещество наночастицы. Например, в водорастворимых наночастицах селенида кадмия (CdSe) именно Cd^{2+} , ядовитость которого велика как в нано-, так и в макросостоянии, обладает токсическим действием. И хотя такие наночастицы покрыты оболочкой, например из ZnS (сульфид цинка) или SiO_2 (диоксид кремния), что защищает клетки организма от цитотоксического действия кадмия, вероятность выделения его при определенных условиях все же есть.

Некоторые наноразмерные частицы, попавшие в организм, сами по себе безвредны, но они могут выступать в роли катализаторов образования токсичных веществ. Например, наночастицы оксида ванадия размером менее 30 нм в концентрации выше 10 мкг/мл обладают силь-



ными каталитическими свойствами и способны генерировать $\cdot\text{OH}$ радикалы, которые в дальнейшем окисляют липиды [3.69].

Специфическое воздействие вещества на организм может быть обусловлено непосредственно тем, что оно находится в наносостоянии. Эффект повышения химического потенциала веществ в ультрадисперсной форме приводит к аномальному увеличению растворимости и реакционной способности веществ в составе наноматериалов и тем самым увеличению токсичности. Вместе с тем высокая реакционная способность наноматериалов ведет к увеличению продукции свободных радикалов, которые могут послужить причиной повреждения ДНК. Например, химически инертный и безопасный полимер фторопласт, широко используемый для изготовления посуды, будучи распыленным в воздухе в виде наночастиц диаметром 26 нм в ничтожной концентрации (60 мкг/м^3), способен убить крысу за 30 мин, вызывая кровоизлияние в легких. А вдыхание аэрозолей наночастиц диоксида кремния SiO_2 вызывает силикоз – хроническое разрушение легких, в то время как в макрокристаллическом состоянии он абсолютно безопасен – это самый обычный песок, которым покрыты пляжи [3.70].

Определенное значение в нанотоксичности имеет форма наночастиц. Анизотропные наночастицы (например, волокна асбеста) ассоциируются с увеличением риска фиброза и рака легких. Аэрозоль углеродных нанотрубок приводит к прорастанию волокон и утолщению соединительной ткани в легких мышей. Попадая же в эпидермис, нанотрубки вызывают выделение клетками кожи провоспалительных цитокинов. Токсичность наночастиц оксида титана зависит не только от размеров наночастиц, но и от того, какой структурой представлен TiO_2 – кристаллической или аморфной [3.70, 3.71]. Имеются данные, что наночастицы дендрической и веретенообразной формы обладают более высокой цитотоксичностью, нежели частицы сферической формы [3.72].

С учетом особенностей поступления наночастиц в организм человека и животных основными органами-мишенями являются ткани дыхательной, иммунной, кожной систем, а критичными по последствиям действия наноматериалов – головной мозг, костный мозг, репродуктивные и выделительные органы. Отсутствие единой шкалы приоритетов для оценки безопасности всего многообразия наноматериалов и низкая информативность, а зачастую неприменимость традиционных



токсико-гигиенических характеристик к наноразмерным структурам делают необходимым поиск и использование новых биомедицинских подходов к их оценке [3.73]. До настоящего времени не создан инструментарий для 100 %-й оценки рисков, связанных с нанотехнологиями в здравоохранении [3.74].

Токсические эффекты наночастиц во многом определяются их способностью легко проникать через биологические барьеры, такие как кожа, сосудистый эндотелий, плацента, гематоэнцефалический барьер.

Анализ имеющегося экспериментального материала о биологических эффектах наночастиц и нанообъектов [3.64, 3.66] позволяет сделать выводы о том, что:

- токсичность зависит от концентрации наночастиц и площади их поверхности, а не от массы/объема [3.75, 3.76];
- токсичность зависит от физико-химической формы наночастиц;
- токсичность зависит от наносистемы, в которую входит наночастица;
- токсичность наночастиц выше, чем токсичность микрочастиц такой же формы;
- токсикологический эффект зависит от формы наночастиц и их способности к агрегации;
- токсичность наночастиц связана с образованием окислов и свободных радикалов;
- наночастицы могут быть токсичны и для животных, и для растений.

Крайне ограничены показатели по воздействию наночастиц на человека, а также по воздействию нанообъектов на экосистемы в целом или на популяции как части экосистем. Эксперименты по воздействию нанообъектов на живые организмы и биоматериалы проводятся лишь с незначительным набором наночастиц и нанообъектов и лишь с некоторыми животными и растениями. В экспериментах изучается воздействие наночастиц, затрагивающее лишь незначительную часть жизненного цикла. Хроническое воздействие и последствия разового воздействия на весь жизненный цикл небольших концентраций наночастиц пока практически не исследовано [3.64].

Анализ накопленного экспериментального материала позволяет сделать вывод о том, что токсичность наночастиц зависит не только от физической природы, способа получения, размеров, их структуры, но и



от биологической модели, на которой проводятся испытания. Органы-мишени и механизмы развития токсического эффекта разнообразны. Одни наноматериалы благодаря своей физической природе способны индуцировать активные формы кислорода [3.77–3.80]; другие – проникать через тканевые барьеры внутрь клеток и взаимодействовать с внутриклеточными компонентами [3.81]; третьи – дендримеры различной степени генерации; некоторые типы наноматериалов – могут нарушать мембранные структуры и делают их проницаемыми [3.82]. Не всегда и не везде наноматериалы оказывают токсическое или иное повреждающее действие. Так, одни исследователи однозначно обнаружили цитотоксический эффект магнитных частиц на основе оксида железа [3.83, 3.84], другие же, напротив, показали, что они безвредны [3.85, 3.86]. Представленные результаты показывают, насколько уникальны и разнообразны по своим свойствам наноматериалы, даже если они состоят из одного и того же химического вещества [3.87].

Эти обстоятельства обуславливают необходимость широкого исследования безопасности, токсичности и биосовместимости наноматериалов и нанопрепаратов, выявление механизмов действия наночастиц на биологические объекты различного уровня организации, оценки возможных экологических и биологических рисков для каждого типа наночастиц [3.85].

Для биомедицинского использования наночастиц необходимо решение целого ряда задач, связанных со стандартизацией медицинских препаратов на основе наночастиц, их токсичностью, эффективностью доставки к клеткам-мишеням, сопоставимостью экспериментальных данных, полученных в условиях *in vitro* (в том числе на клеточных линиях), на уровень целого организма.

3.3. НАНОФИЛЬТРЫ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОЗДУХА

Естественные и антропогенные источники загрязнения воздуха ежегодно выбрасывают в атмосферу сотни миллионов тонн взвешенных частиц органической и неорганической природы. Эти частицы оказывают отрицательное влияние на качество жизни населения, влияя на экосистемы.

Кроме того, производство микроэлектроники, фармакологических препаратов, продуктов питания предъявляет повышенные требования



к чистоте и стерильности атмосферы рабочих зон производственных линий. Поэтому такие производства располагают в так называемых чистых помещениях – это помещения, в воздухе которых поддерживается определенный класс чистоты воздуха (ГОСТ ИСО 14644-1–2017).

Современный рынок оборудования для очистки воздуха предлагает широкий спектр фильтрующих элементов. По эффективности действия или фильтрующей способности их разделяют на три основных класса: фильтрующие элементы грубой очистки воздуха (G1...G4), фильтрующие элементы тонкой очистки воздуха (F5...F9) и фильтрующие элементы особо тонкой очистки воздуха (E10...E12, H13, H14 и U15...U17) [3.88].

Фильтрующие элементы грубой очистки используются в подготовке воздуха для помещений и в процессах очистки газов с низкими требованиями к ее эффективности. Например: предварительная очистка в системах вентиляции и центрального кондиционирования; при эксплуатации компрессоров, холодильных машин в условиях большой запыленности и т. п.

Фильтрующие элементы тонкой очистки воздуха используются в помещениях и в процессах с высокими требованиями к эффективности очистки, например, в системах кондиционирования и вентиляции; очистки воздуха газотурбинных агрегатов; в качестве фильтрующих элементов второй ступени очистки (доочистки); административных зданиях, гостиницах; при производстве продуктов питания, лекарств; в электронной, мясомолочной промышленности и т. п.

Фильтрующие элементы особо тонкой очистки применяются для чистых зон, где предъявляются самые высокие требования к чистоте воздуха, например: в фармацевтической и электронной промышленности, в качестве «финишных» фильтрующих элементов, для решения проблем санитарии, гигиены и микроклимата; в лечебных учреждениях, операционных; на АЭС; при производстве некоторых категорий продуктов питания, лекарств и т. п. [3.95].

Исследователями АО «Технопарк Новосибирского Академгородка» и кафедры инженерных проблем экологии Новосибирского государственного технического университета для повышения эффективности тонкой очистки воздуха разработана новая технология комбинированного фильтрующего материала на основе методов экструзии [3.89] и электроформования [3.90]. Комбинированный фильтрующий мате-



риал представляет собой композицию двух типов волокон: полипропиленовых (ПП) волокон, обеспечивающих несущий каркас материала и практически не участвующих в процессе фильтрации, и полиамидных (ПА) нановолокон, обеспечивающих процесс фильтрации. Фильтрующий материал и метод формования подробно описаны в [3.91].

Полипропиленовые волокна диаметром 100...300 мкм получают на основе технологии экструзии с аэродинамическим раздувом расплава. При укладке на барабан волокна сплавляются между собой в точках контакта. Этот тип волокон образует объемный несущий каркас фильтрующего материала, т. е. выполняет силовую функцию. Полимерные волокна диаметром 50...500 нм получают путем электроформования волокнистого материала из раствора полимера. На рис. 3.9 показана принципиальная схема опытной установки для производства комбинированного фильтрующего материала. В состав опытной установки входит экструдер, шприцевой насос с металлическим капилляром (к капилляру подключено напряжение 15...40 кВ) и шпуля.

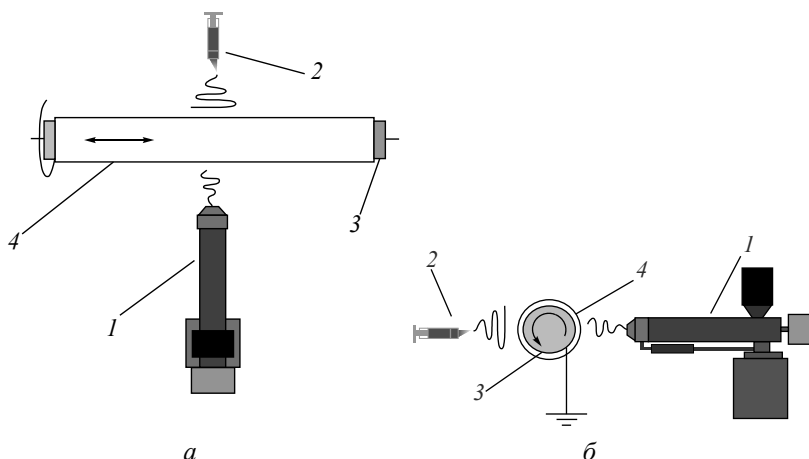


Рис. 3.9. Процесс получения комбинированного фильтрующего материала:

а – вид сверху; *б* – вид сбоку; 1 – экструдер; 2 – блок электроформования;
3 – шпуля; 4 – фильтрующий элемент

Электроформованные волокна в силу особенности технологии их получения обладают высоким поверхностным зарядом. После нанесения нескольких слоев волокнистого материала режим процесса электроформования сильно меняется, что препятствует получению толстослойного материала. Поскольку толщина формируемого фильтрующего материала достаточно велика, требуется разработать эффективный способ, с помощью которого можно снимать нанесенный поверхностный заряд в течение всего времени изготовления фильтрующего элемента. Для исследования динамики электрического заряда толстослойного пористого диэлектрика при его естественной разрядке была изготовлена установка, моделирующая технологический процесс во время «намотки» фильтрующего материала (рис. 3.10).

Измерением потенциала поверхности фильтрующего элемента в зависимости от времени перемещения заряженного участка были получены данные остаточного потенциала поверхности фильтрующего элемента для разных значений времени разрядки поверхности фильтрующего элемента. Чтобы продемонстрировать всю полноту картины процесса разрядки фильтрующего элемента, были проведены измерения остаточного заряда на поверхности фильтрующего элемента на временах, много больших периода вращения.

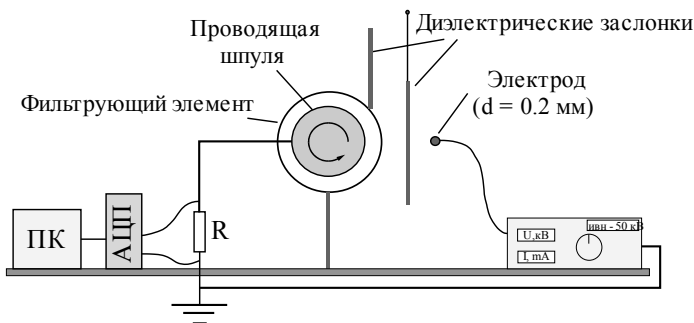


Рис. 3.10. Установка для измерения заряда, накопленного на поверхности фильтрующего элемента

Существует два различных физических процесса стекания заряда с поверхности фильтрующего элемента. Первый – быстрый процесс стекания заряда, происходящий за единицы секунд и второй – медленный, характерное время стекания заряда 50 мин.

Для разработки эффективного способа снятия заряда с поверхности фильтрующего элемента была реализована схема, позволяющая разряжать поверхность фильтрующего элемента заземленным проволочным электродом.

В результате анализа известных из литературы эксплуатационных свойств материала (прочностные свойства волокон) и технологии производства (параметры формования, вредность) была выбрана композиция синтетических волокнообразующих полимеров: каучукоподобный сополимер винилиденфторида и гексафторпропилена СКФ-26 [M (молекулярная масса) = $5 \cdot 10^5$] и сополимера винилиденфторида с тетрафторэтиленом Ф-42 ($M = 2 \cdot 10^5$) с растворителем N,N -диметилформамид. Изготовленные образцы полимерного комбинированного материала исследовались с помощью световой электронной микроскопии (СЭМ). Фрагменты изображений представлены на рис. 3.11.

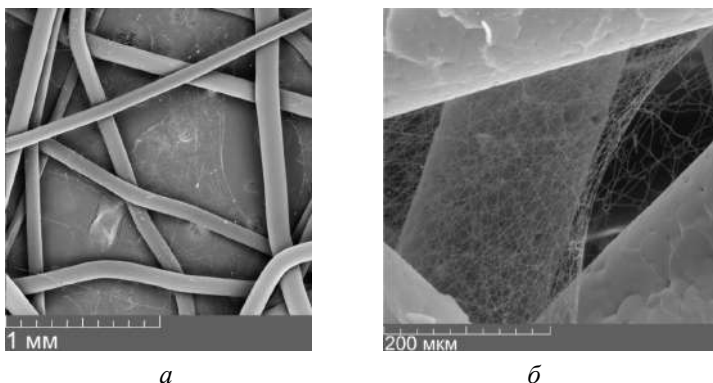


Рис. 3.11. СЭМ изображения образцов комбинированного материала, полученные на основе полимеров:

a – СКФ-26 и Ф-42 (30 % / 70 %); *б* – ПА 6.6

Как видно из рис. 3.11, образцы комбинированного материала состоят из «крупных» ПП волокон и «тонких» субмикронных фильтрующих волокон. При этом образцы композиции СКФ-26 и Ф-42 имеют неравномерную структуру. На рис. 3.11, *a* наблюдаются участки с локальным или полным отсутствием тонких фильтрующих волокон, агломерации по контуру разрыва «сетки». Дефектность материала

объясняется размягчением и последующей деструкцией волокон при контакте с «горячими» волокнами ПП.

Среди волокнообразующих полимеров, применяемых для электроформования, обладающих повышенными термомеханическими характеристиками, хорошо зарекомендовал себя ПА. Среди различных видов ПА наибольшей температурой плавления обладает полигексаметиленадипинамид ПА 6.6 ($T_{\text{плавл}} = 260\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{ММ} = 3 \cdot 10^4$). Для получения термостойких образцов комбинированного материала готовился полимерный раствор для электроформования: массовая доля ПА 6.6 в 7 %-й муравьиной кислоте. На рис. 3.11, б наблюдается равномерная сеточная структура «тонких» ПА 6.6 волокон, что доказывает термоустойчивость композиции фильтрующего материала. В результате для базовой технологии формования в качестве фильтрующих субмикронных волокон был выбран ПА 6.6.

Согласно известным «вкладам» в механизмы фильтрации для каждого типа волокон при заданных условиях среды можно прогнозировать характеристики фильтрующего элемента [3.92, 3.93]. Это позволяет реально определить наилучшее соотношение длин волокон и создать оптимальный материал, который по своим свойствам будет стремиться к теоретическому пределу комбинированного метода формования [3.91]. Формование оптимальных по структуре фильтрующих элементов дает возможность создать качественный наукоемкий продукт при минимальных затратах производства. Для этого нужно произвести расчет оптимального распределения фильтрующих нановолокон по толщине материала, при котором комбинированный материал будет иметь максимальную пылеемкость.

С точки зрения эксплуатационных характеристик комбинированный фильтрующий материал с постоянной плотностью нановолокон можно усовершенствовать профилированием распределения фильтрующего нановолокна по толщине материала фильтрующего элемента. С этой целью на базе созданной физико-математической модели комбинированного фильтрующего материала проводился расчет оптимального распределения фильтрующих нановолокон по толщине материала. Физико-математическая модель подробно описана в работе [3.94].

Таким образом, функционально-градиентный фильтрующий материал позволит добиться более равномерного распределения загрязнений, улавливаемых в процессе очистки в объеме фильтрующего элемента. За счет



этого происходит уменьшение скорости роста перепада давления на профилированном фильтрующем материале по сравнению с материалом с равномерным распределением нановолокон при равных условиях эксплуатации. Предложенный подход профилирования материала позволит также увеличить срок эксплуатации фильтрующего элемента.

Добиться распределения фильтрующих нановолокон таким образом, чтобы их плотность упаковки в объеме фильтрующего элемента была различна, можно путем контролируемого изменения скорости осаждения нановолокон. При этом плотность упаковки должна быть больше на входной поверхности фильтра, чем на той, через которую выходит очищенный воздух. Процесс электроформования [3.90] волокнистых материалов позволяет достаточно быстро менять свою производительность.

Для каждого типа аэрозоля существует оптимальная функция распределения плотности фильтрующих нановолокон, которая позволит наиболее равномерно осажда́ть загрязнения в объеме фильтрующего элемента, что делает фильтрующий элемент существенно более емким при прочих равных параметрах процесса фильтрации.

С точки зрения распределения загрязнителя по толщине фильтрующего элемента, оптимальным распределением фильтрующих нановолокон в слое будет такое, при котором суммарная масса загрязнителя распределится равномерно по толщине материала. Задача состоит в нахождении оптимального профиля концентраций фильтрующих нановолокон в каждом слое для выбранного ансамбля загрязнителя. Одним из возможных способов расчета оптимального распределения фильтрующих нановолокон является нахождение по выходным данным из модели фильтрации (масса осевших частиц) входных модельных параметров фильтрующего элемента (длина фильтрующих нановолокон), которые напрямую связаны с технологическими параметрами (расход ПА раствора электроформования). Согласно численной модели [3.94], загрязнение фильтрующего элемента происходит в одном направлении плоским фронтом, начиная с первого слоя фильтрующего элемента и заканчивая последним. Другими словами, j -й слой не зависит от изменений параметров $j + 1$ -го слоя фильтрующего элемента и изменения входного ансамбля концентрации частиц загрязнителя. Такая автономность слоя от следующего позволяет решить обратную задачу для каждого слоя фильтрующего элемента.



Обратная задача нахождения оптимального распределения фильтрующих нановолокон по толщине фильтрующего элемента решается численно на основе физико-математической модели фильтрации с помощью МНК.

Расчеты показывают, что при равных фильтрующих возможностях функционально-градиентный фильтрующий элемент «забьется» много позже, чем фильтрующий элемент с равномерным распределением фильтрующих нановолокон. Полученный результат является новым подходом к созданию технологии фильтрующих элементов для особо тонкой очистки воздуха.

С целью создания технологии производства нового типа воздушных фильтрующих элементов классов E10 – U15 (ГОСТ Р ЕН 1822-1–2010) был разработан станок формования комбинированных воздушных фильтрующих элементов. Опытная установка представляет собой три стационарных устройства, функционирующих в составе станка по производству комбинированных фильтрующих элементов (рис. 3.12):

1) экструдер. Его основным назначением является формование ПП фильтрующих элементов. Этот «узел» станка формирует каркасные (100...300 мкм) волокна фильтрующего элемента из расплава полимера (ПП);

2) «электроспиннер». Аппарат генерации тонких фильтрующих волокон; «узел» станка, формирующий тонкие (50...500 нм) ПА волокна;

3) «каретка». Аппарат, с помощью которого послойно «выращивается» полимерное изделие (комбинированный фильтрующий элемент).

Для испытания фильтрующего материала на эффективность фильтрации требуется создать поток воздуха, засеянный аэрозольными частицами, затем измерить концентрацию частиц в воздухе на входе и выходе фильтрующего материала. В этом случае эффективность фильтрации η вычисляется по формуле

$$\eta = 1 - \frac{N_{\text{out}}}{N_{\text{in}}},$$

где N_{out} – концентрации частиц после; N_{in} – перед фильтрующим материалом.

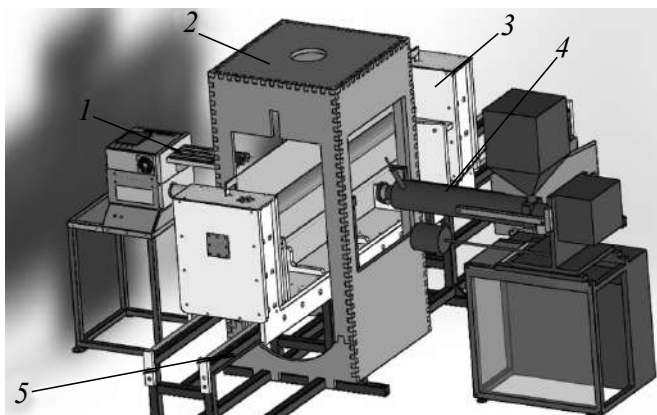


Рис. 3.12. Трехмерная модель станка для производства комбинированных фильтрующих элементов:

1 – «электроспиннер»; 2 – вытяжной короб; 3 – динамическая часть «каретки»; 4 – экструдер; 5 – основание «каретки»

Как известно, эффективность фильтрования аэрозольных частиц сильно зависит от их размера. Поэтому, согласно ГОСТ Р ЕН 1822-1, эффективность фильтрования определялась по наиболее проникающим частицам (MPPS – most penetrative particle size). Схема аэрозольного стенда для испытаний фильтрующей способности комбинированного материала представлена на рис. 3.13.

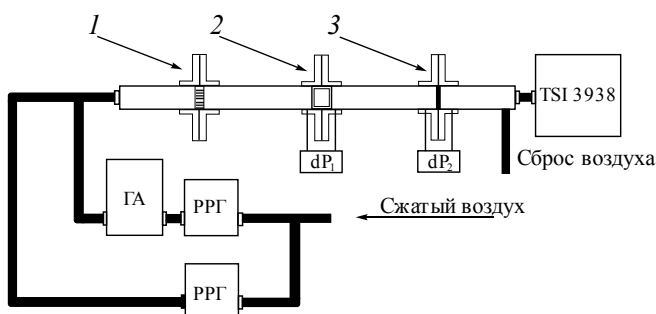


Рис. 3.13. Аэрозольный стенд для испытания образцов:

1 – выравнивающая сетка; 2 – исследуемый образец; 3 – расходомерная мембрана



Методика испытания фильтрующих характеристик комбинированного материала на аэрозольном стенде заключается в следующем: поток чистого воздуха смешивается с аэрозолем постоянной концентрации и распределения, который подается в канал, где устанавливается исследуемый образец. Далее спектрометром частиц измеряется концентрация до и после установки образца в стенд.

Таким образом, создана технология производства комбинированного материала фильтрующего элемента типа НЕРА, обладающего повышенной эффективностью улавливания аэрозольных частиц в аппаратах очистки воздуха. Технология обеспечивает создание фильтрующих элементов классов E10 – H14 (эффективность 85...99,995 %) при скорости фильтрования 5 см/с.

На основе ресурсных испытаний установлено, что для наиболее эффективного фильтрующего элемента при скорости фильтрования 5 см/с начальная эффективность фильтрации составляет 99 % и перепад давления 41 Па.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК К ГЛАВЕ 3

3.1. *Стрельченко О. В.* Использование нанотехнологий в строительстве. Их виды, перспективы и безопасность применения [Электронный ресурс] / О. В. Стрельченко, П. Н. Саньков // VIII Международная студенческая электронная научная конференция «Студенческий научный форум – 2016». – Режим доступа: <http://www.scienceforum.ru/2016/1400/19456> (дата обращения: 29.11.2018).

3.2. *Баженов Ю. М.* Модифицированные высококачественные бетоны / Ю. М. Баженов, В. С. Демьянова, В. И. Калашников. – Москва : Ассоциация строительных вузов, 2006. – 368 с.

3.3. *Урханова Л. А.* Бетон повышенной прочности на композиционных вяжущих / Л. А. Урханова, С. П. Бардаханов, С. А. Лхасаранов // Строительные материалы. – 2011. – № 3. – С. 23–25.

3.4. *Фолимагина О. В.* Нанотехнологии в производстве строительных материалов / О. В. Фолимагина, И. Н. Гарькин // Региональная архитектура и строительство. – 2009. – № 1 (6). – С. 111–112.

3.5. *Баженов Ю. М.* Оценка технико-экономической эффективности нанотехнологий в строительных материалах / Ю. М. Баженов, Е. В. Королев // Строительные материалы. – 2009. – № 6. – С. 66–67.



3.6. Геосетки: применение, виды, технология [Электронный ресурс]. – Режим доступа: http://newchemistry.ru/letter.php?n_id=511 (дата обращения: 29.11.2018).

3.7. Коррозионностойкие наномодифицированные цементные бетоны [Электронный ресурс] / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. Д. Староверов, Т. В. Гюннер, М. К. Кудобаев. – Режим доступа: http://www.concrete-union.ru/articles/index.php?ELEMENT_ID=7114 (дата обращения: 29.11.2018).

3.8. *Артамонова О. В.* Структура цементных систем как объект наномодифицирования / О. В. Артамонова, Г. С. Славчева // Научный вестник Воронежского государственного архитектурно-строительного университета. Строительство и архитектура. – 2015. – № 3 (39). – С. 17–27.

3.9. *Езерский В. А.* Перспективы применения наномодифицированного бетона / В. А. Езерский, П. В. Монастырев, Н. В. Кузнецова // Строительные материалы. – 2011. – № 9. – С. 70–71.

3.10. Влияние углеродных наномодификаторов на структуру и свойства цементных композитов / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. Д. Староверов, Д. Г. Летенко, В. А. Никитин // Сухие строительные смеси. – 2009. – № 5–6. – С. 62–63.

3.11. *Пухаренко Ю. В.* Водонепроницаемость наноструктурированных цементных бетонов / Ю. В. Пухаренко, И. У. Аубакирова, В. Д. Староверов // Сборник докладов 6-й Международной научно-технической конференции «AquaStop-2010», 14–15 апреля 2010 г. – Санкт-Петербург : Ленэкспо, 2010. – С. 69–73.

3.12. *Ковалева А. Ю.* Опыт промышленного применения наномодифицированных бетонных смесей / А. Ю. Ковалева, И. У. Аубакирова, В. Д. Староверов // Вестник гражданских инженеров. – 2008. – № 3 (16). – С. 74–76.

3.13. Наноструктурные материалы в ядерной энергетике / Н. А. Азаренков, В. Н. Воеводин, В. Г. Кириченко, Г. П. Ковтун // Вестник Харьковско-го университета. – 2010. – № 887. – С. 4–24.

3.14. *Фиговский О. Л.* Успехи нанотехнологии строительных материалов / О. Л. Фиговский, Д. А. Бейлин, А. Н. Пономарев // Нанотехнологии в строительстве. – 2012. – № 3. – С. 6–21.

3.15. Стенолюкс – краска с эффектом лотоса для стен [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <https://www.krasko.ru/catalog/indoor/paint/stenolux/> (дата обращения: 29.11.2018).

3.16. Самоочищающиеся покрытия для керамики [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.gafa.ru/4/51/2615/> (дата обращения: 29.11.2018).

3.17. Огнезащитные покрытия [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://www.f-ls.ru/innovacii/razrabotki/ognezashchitnye-pokrytiya> (дата обращения: 29.11.2018).



3.18. Патент 2272057 *Российская Федерация, МПК7 С 09 D 133/00, С 09 D 5/18, С 09 К 21/14*. Состав для получения огнезащитных покрытий / В. А. Назаренко, С. В. Костилов, С. Ф. Симаков, С. В. Андреев ; патентообладатель ЗАО НПП «Спецэнерготехника». – № 2004125101/04 ; заявл. 18.08.2004 ; опубл. 20.03.2006.

3.19. Патент 2387693 *Российская Федерация, МПК7 С 09 К 21/14*. Состав для получения огнезащитного покрытия / И. А. Годунов, Н. Г. Кузнецов, В. Н. Овчинников, В. В. Авдеев ; патентообладатель ЗАО «УНИХИМТЕК». – № 2008132986/04 ; заявл. 13.08.2008 ; опубл. 27.04.2010.

3.20. Патент 2155727 *Российская Федерация, МПК7 С 04 В 28/00, С 04 В 14:12, С 04 В 18:20, С 04 В 24:20, С 04 В 111:20*. Огнезащитная штукатурная композиция / В. А. Рахманов, В. И. Мелихов, А. И. Козловский, В. В. Девятова, А. Н. Ланюк ; заявитель и патентообладатель АООТ «Всероссийский федеральный головной технологический институт ВНИИ железобетон». – № 98121889/03 ; заявл. 01.12.1998 ; опубл. 10.09.2000.

3.21. Патент 2177973 *Российская Федерация, МПК7 С 09 D 127/24, С 09 D 183/04, С 09 D 5/18, С 09 D 127/24, С 09 D 167:08, С 09 D 163:00*. Огнезащитная вспучивающаяся эмаль / А. Г. Жученко, Н. Г. Жученко, О. Н. Жученко. – № 99114574/04 ; заявл. 13.07.1999 ; опубл. 10.01.2002.

3.22. Патент 2394858 *Российская Федерация, МПК С 08 L 83/06, С 08 К 5/09, D 06 M 13/507, С 09 К 21/14*. Композиция на основе жидкого низкомолекулярного силоксанового каучука для огнестойкого материала / О. Г. Хелевина, Е. И. Пухова, С. В. Тимофеева ; патентообладатель ГОУ ВПО «Ивановский государственный химико-технологический университет» (ИГХТУ). – № 2009123571/04 ; заявл. 19.06.2009 ; опубл. 20.07.2010.

3.23. Новые активные и умные стройматериалы на основе нанотехнологий [Электронный ресурс] / Максим Щербина. – Режим доступа: <http://www.nano-newsnet.ru/articles/2010/novye-aktivnye-umnye-stroimaterialy-na-osnove-nanotekhnologii> (дата обращения: 29.11.2018).

3.24. Смарт-стекло: основные виды «Умного стекла» [Электронный ресурс] // AbavaTechnology. – 2009. – 02 июня. – Режим доступа: <http://www.rusnanonet.ru/articles/36379> (дата обращения: 29.11.2018).

3.25. Соловьева О. Инновационные материалы завоевывают рынок [Электронный ресурс] / О. Соловьева. – 2013, 25 июня. – Режим доступа: <http://www.rusnanonet.ru/articles/91023/> (дата обращения: 29.11.2018).

3.26. Косолапов А. В. Применение нанотехнологий в строительстве [Электронный ресурс] / А. В. Косолапов. – Режим доступа: <http://naars.ru/articles/196/> (дата обращения: 29.11.2018).

3.27. Feynman R. P. There's plenty of room at the bottom: presentation to American Physical Society [Electronic resource]. – California Institute of Technology, 1959. – Available at: <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> (accessed: 29.11.2018).



3.28. *Drexler E. K.* Nanosystems: molecular machinery, manufacturing and computation / E. K. Drexler. – New York : John Wiley and Sons, 1992. – 557 p.

3.29. *Roco M. C.* National nanotechnology initiative: past, present and future / M. C. Roco // Handbook on nanoscience, engineering and technology / ed. by W. A. Goddard [et al.]. – Boca Raton ; London : CRC, Taylor and Francis, 2007. – P. 3.1–3.26.

3.30. *Freitas R. A.* Nanomedicine. Vol. 1. Basic capabilities / R. A. Freitas, Jr. – Austin : Landes Bioscience, 1999. – 533 p.

3.31. *Бирам Д. А.* Фармацевтическая нанотехнология как ключевой фактор экономического развития / Д. А. Бирам, Д. К. Смагулова, Б. Кенич // Разработка и регистрация лекарственных препаратов. – 2015. – № 3 (12). – С. 98–101.

3.32. Наноразмерные частицы оксида железа для диагностики и гипертермической терапии в онкологии / Н. Л. Шимановский, В. Н. Кулаков, Е. Ю. Григорьева, А. А. Липенгольц // Российский биотерапевтический журнал. – 2011. – Т. 10, № 2. – С. 25–32.

3.33. *Здобнова Т. А.* Квантовые точки для молекулярной диагностики опухолей / Т. А. Здобнова, Е. Н. Лебеденко, С. М. Деев // ActaNaturae (русскоязычная версия). – 2011. – Т. 3, № 1 (8). – С. 30–50.

3.34. *Ахметов М. А.* Введение в нанотехнологии. Химия : учебное пособие для учащихся 10–11 классов средних общеобразовательных учреждений / М. А. Ахметов. – Санкт-Петербург : Образовательный центр «Участие», 2012. – 108 с.

3.35. Биочипы для медицинской диагностики / В. Р. Четчин, Д. В. Прокopenко, А. А. Макаров, А. С. Заседателев // Российские нанотехнологии. – 2006. – Т. 1, № 1–2. – С. 13–28.

3.36. Многофункциональные наночастицы для биомедицины / С. Дембски, Й. Пробст, К. Геллерманн, Т. Клокенбринг, С. Барт // Наноиндустрия. – 2012. – № 2 (32). – С. 56–59.

3.37. Nanomedicine: application areas and development prospects / Н. Boulaiz, P. J. Alvarez, A. Ramirez, J. A. Marchal, J. Prados, F. Rodríguez-Serrano, M. Perán, C. Melguizo, A. Aranega // International Journal of Molecular Sciences. – 2011. – N 12 (5). – P. 3303–3321.

3.38. *Фомченко Н. Е.* Перспективы использования генодиагностики в медицине / Н. Е. Фомченко, Е. В. Воропаев, Е. В. Серикова // Проблемы здоровья и экологии. – 2011. – № 4 (30). – С. 33–39.

3.39. *Мирзабеков А. Д.* Биочипы в биологии и медицине XXI века / А. Д. Мирзабеков // Вестник РАН. – 2009. – Т. 73, № 5. – С. 412.

3.40. *Стрельников В. В.* ДНК-микрочипы в диагностике онкологических заболеваний / В. В. Стрельников, В. В. Землякова, И. П. Белецкий // Молекулярная медицина. – 2008. – № 5. – С. 4–11.



3.41. Нанобиотехнология и наномедицина / Н. В. Медведева, О. М. Ипатова, Ю. Д. Иванов, А. И. Дрожжин, А. И. Арчаков // Биомедицинская химия. – 2006. – Т. 52 (6). – С. 529–546.

3.42. Polyacrylamide gel electrophoresis separation and detection of polyamidoaminodendrimers possessing various cores and terminal groups / A. Sharma, A. Desai, R. Ali, D. Tomalia // Journal of Chromatography A. – 2005. – N 1081. – P. 238–244.

3.43. Effects of N-acetyl-glucosamine-coated glycodendrimers as biological modulators in the B16F10 melanoma model in vivo / L. Vannucci, A. Fiserova, K. Sadalapure, T. K. Lindhorst, V. Kuldova, P. Rossmann, O. Horvath, V. Kren, P. Krist, K. Bezouska, M. Luptovcova, F. Mosca, M. Pospisil // International Journal of Oncology. – 2003. – N 23 (2). – P. 285–296.

3.44. Organelle-specific pharmaceutical nanotechnology / ed. by W. Volkmar, G. G. D'Souza. – Hoboken, NJ : John Wiley & Sons, 2011. – 590 p.

3.45. Разработка систем доставки лекарственных средств с применением микро- и наночастиц / А. В. Соснов, Р. В. Иванов, К. В. Балакин, Д. Л. Шоболов, Ю. А. Федотов, Ю. М. Калмыков // Качественная клиническая практика. – 2008. – № 2. – С. 4–12.

3.46. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра / Л. Ф. Абаева, В. И. Шумский, Е. Н. Петрицкая, Д. А. Рогаткин, П. Н. Любченко // Альманах клинической медицины. – 2010. – № 22. – С. 10–16.

3.47. Зиганшин А. У. Наночастицы: фармакологические надежды и токсикологические проблемы / А. У. Зиганшин, Л. Е. Зиганшина // Казанский медицинский журнал. – 2008. – Т. 89, № 1. – С. 1–7.

3.48. Система транспорта на основе фосфолипидных наночастиц для рифампицина / М. А. Санжаков, В. Н. Прозоровский, О. М. Ипатова, Е. Г. Тихонова, Н. В. Медведева, Т. И. Торховская // Биомедицинская химия. – 2013. – № 59 (3). – С. 585–590.

3.49. Lembo D. Nanoparticulate delivery systems for antiviral drugs / D. Lembo, R. Cavalli // Antiviral Chemistry & Chemotherapy. – 2010. – № 21 (2). – P. 53–70.

3.50. Mallipeddi R. Progress in antiretroviral drug delivery using nanotechnology / R. Mallipeddi, L. C. Rohan // International Journal of Nanomedicine. – 2010. – N 5. – P. 533–547.

3.51. Enabling individualized therapy through nanotechnology / J. H. Sakamoto, A. L. Van de Ven, B. Godin, E. Blanco, R. E. Serda, A. Grattoni, A. Ziemys, A. Bouamrani, T. Hu, S. I. Ranganathan, E. De Rosa, J. O. Martinez, C. A. Smid, R. M. Buchanan, S. Lee, S. Srinivasan, M. Landry, A. Meyn, E. Tasciotti, X. Liu, P. Decuzzi, M. Ferrari // Pharmacological Research. – 2010. – N 62. – P. 57–89.

3.52. Современные аспекты применения нанотехнологий при разработке лекарственных форм нового поколения (обзор) / Б. Б. Сысуев, Н. М. Ахмедов,



Е. А. Самошина, Д. С. Залеских, М. А. Иванилова, А. А. Самарская, О. С. Барбарош // Разработка и регистрация лекарственных средств. – 2015. – № 2 (11). – С. 88–94.

3.53. Биологическое действие наночастиц металлов и их оксидов на бактериальные клетки / И. А. Мамонова, И. В. Бабушкина, И. А. Норкин, Е. В. Гладкова, М. Д. Матасов, Д. М. Пучиньян // Российские нанотехнологии. – 2015. – Т. 10, № 1–2. – С. 106–110.

3.54. *Rai M.* Sulfur and sulfur nanoparticles as potential antimicrobials: from traditional medicine to nanomedicine / M. Rai, A. P. Ingle, P. Paralikar // Expert Review of Anti-infective Therapy. – 2016. – N 14 (10). – P. 969–978.

3.55. *Артюхов И. В.* Нанотехнологии в медицине: современное состояние [Электронный ресурс] / И. В. Артюхов, В. Н. Кеменов, С. Б. Нестеров // Конспект врача. – Вып. 60. – Режим доступа: <http://subscribe.ru/archive/science.health.medsummary/201003/15105014.html> (дата обращения: 30.11.2018).

3.56. *Ильин Ю.* «Бионические» протезы: какие органы сегодня можно подменить электроникой [Электронный ресурс] / Ю. Ильин. – 2013. – 22 февраля. – Режим доступа: <http://www.computerra.ru/56032/bionic/> (дата обращения: 30.11.2018).

3.57. *Wynn T. A.* Origins and hallmarks of macrophages: development, homeostasis, and disease / T. A. Wynn, A. Chawla, J. W. Pollard // Nature. – 2013. – Vol. 496. – P. 445–455.

3.58. Возможности регенеративной медицины в лечении больных витилиго / А. А. Кубанова, В. А. Волнухин, Д. В. Прошутинская, М. Б. Жилова, В. В. Чикин, А. Э. Карамова, Р. Р. Сайтбурханов // Вестник дерматологии и венерологии. – 2014. – № 3. – С. 43–52.

3.59. *Андреев О.* Новосибирские ученые создали тканеинженерные конструкции, способные заменить сосуды человека [Электронный ресурс] : по материалам РИА Сибирь / О. Андреев. – 2017. – 27 февраля. – Режим доступа: <https://www.mngz.ru/russia-world-sensation/print:page,1,2716349-novosi-birskie-uchenye-sozdali-tkaneinzhenernye-konstrukcii-sposobnye-zamenit-sosudy-cheloveka.html> (дата обращения: 30.11.2018).

3.60. *Rasal R. M.* Poly(lactic acid) modifications / R. M. Rasal, A. V. Janorkar, D. E. Hirt // Progress in Polymer Science. – 2010. – Vol. 35. – P. 338–356.

3.61. Laser processing of polymer constructs from poly(3-hydroxybutyrate) / T. G. Volova, A. A. Tarasevich, A. I. Golubev, A. N. Boyandin, A. A. Shumilova, E. D. Nikolaeva, E. I. Shishatskaya // Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition. – 2015. – N 26. – P. 1210–1228.

3.62. Российские ученые создали медицинский биополимер [Электронный ресурс]. – Режим доступа: <http://meshki.ru/articles/rossiyskie-uchenie-sozdali-medicinskiy-biopolimer.289.html> (дата обращения: 30.11.2018).



- 3.63. Пуляев В. И. Современные биокерамические материалы / В. И. Пуляев // Соросовский образовательный журнал. – 2004. – Т. 8, № 1. – С. 44–50.
- 3.64. Основы безопасности при обращении с наноматериалами : курс лекций / Ю. Н. Моргалёв, Т. Г. Моргалёва, Н. С. Хоч, С. Ю. Моргалёв. – Томск : тип. ТПУ, 2010. – 136 с.
- 3.65. Глушкова А. В. Нанотехнологии и нанотоксикология – взгляд на проблему / А. В. Глушкова, А. С. Радилов, В. Р. Рембовский // Токсикологический вестник. – 2007. – № 6. – С. 4–8.
- 3.66. Hoet P. Nanoparticles – known and unknown health risks / P. Hoet, I. Bruske-Holfeld, O. Salata // Journal of Nanobiotechnology. – 2004. – Vol. 2 (1). – P. 12.
- 3.67. Oberdörster G. Nanotoxicology: an emerging discipline from studies of ultrafine particles / G. Oberdörster, E. Oberdörster, J. Oberdörster // Environmental Health Perspectives. – 2005. – Vol. 113, N 7. – P. 823–839.
- 3.68. Наночастицы и нанотехнологии в медицине сегодня и завтра / Л. Ф. Абаева, В. И. Шумский, Е. Н. Петрицкая, Д. А. Рогаткин, П. Н. Любченко // Альманах клинической медицины. – 2010. – № 22. – С. 10–16.
- 3.69. Nanoparticulate vanadium oxide potentiated vanadium toxicity in human lung cells / J. M. Wörle-Knirsch, K. Kern, C. Schleh, Ch. Adelhelm, C. Feldmann, H. F. Krug // Environmental Science of Technologies. – 2007. – Vol. 41, iss. 1. – P. 331–336.
- 3.70. Миникурс 8. Нанотехнологии здоровья [Электронный ресурс] / ФНМ МГУ. – 2011. – 13 ноября. – Режим доступа: http://www.nanometer.ru/2011/11/13/nanoazbuka_264161.html (дата обращения: 30.11.2018).
- 3.71. Does nanoparticle activity depend upon size and crystal phase? / J. Jiang, G. Oberdrster, A. Elder, R. Gelein, P. Mercer, P. Biswas // Nanotoxicology. – 2008. – Vol. 2, iss. 1. – P. 33–42.
- 3.72. Acute toxicity and biodistribution of different sized titanium dioxide particles in mice after oral administration / J. Wang, G. Zhou, C. Chen, H. Yu, T. Wang, Y. Ma, G. Jia, Y. Gao, B. Li, J. Sun, Y. Li, F. Jiao, Y. Zhao, Z. Chai // Toxicology Letters. – 2007. – Vol. 168 (2). – P. 176–185.
- 3.73. Каркищенко Н. Н. Нанобезопасность: новые подходы к оценке рисков и токсичности наноматериалов / Н. Н. Каркищенко // Биомедицина. – 2009. – № 1. – С. 5–27.
- 3.74. Хальфин Р. А. Новые вызовы стандартизации: современное состояние, перспективы и факторы развития биомедицинских инновационных технологий в США / Р. А. Хальфин, И. Я. Таджикиев // Проблемы стандартизации в здравоохранении. – 2013. – № 11–12. – С. 3–9.
- 3.75. Driscoll K.E. Effects of particle exposure and particle-elicited inflammatory cells on mutation in rat alveolar epithelial cells / K.E. Driscoll, L.C. Deyo, J.M. Carter, B.W. Howard, D.G. Hassenbein, T.A. Bertram // Carcinogenesis. – 1997. – № 18. – P. 423–430.



3.76. *Oberdorster G.* Lung dosimetry – considerations for noninhalation studies / G. Oberdorster, C. P. Yu // *Experimental Lung Research*. – 1999. – Vol. 25. – P. 1–6.

3.77. *Kang S. J.* Titanium dioxide nanoparticles trigger p53-mediated damage response in peripheral blood lymphocytes / S. J. Kang // *Environmental Molecules Mutagens*. – 2008. – Vol. 49, iss. 5. – P. 399–405.

3.78. Hydroxyl radicals (OH) are associated with titanium dioxide (TiO₂) nanoparticle-induced cytotoxicity and oxidative DNA damage in fish cells / J. F. Reevesa, S. J. Daviesa, N. J. F. Dodda, A. N. Jha // *Mutation Research – Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. – 2008. – Vol. 640, iss. 1–2. – P. 113–122.

3.79. Nanosize titanium dioxide stimulates reactive oxygen species in brain microglia and damages neurons in vitro [Electronic resource] / T. C. Long, J. Tajuba, P. Sama, N. Saleh, C. Swartz, J. Parker, S. Hester, G. V. Lowry, B. Veronesi. – Available at: <http://www.ehponline.org/members/2007/10216/10216> (accessed 30.11.2018).

3.80. Hydroxyl radicals (OH) are associated with titanium dioxide (TiO₂) nanoparticle-induced cytotoxicity and oxidative DNA damage in fish cells / J. F. Reevesa, S. J. Daviesa, N. J. F. Dodda, A. N. Jha // *Mutation Research – Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*. – 2008. – Vol. 640, iss. 1–2. – P. 113–122.

3.81. Potential of solid lipid nanoparticles in brain targeting / I. P. Kaura, R. Bhanarib, S. Bhanarib, V. Kakkara // *Journal of Controlled Release*. – 2008. – Vol. 127, iss. 2. – P. 97–109.

3.82. Interaction of poly(amidoamine) dendrimers with supported lipid bilayers and cells: hole formation and the relation to transport / S. Hong, A. U. Bielinska, A. Mecke, B. Keszler, J. L. Beals, X. Shi, L. Balogh, B. J. Orr, J. B. Baker, M. M. Banaszak // *Bioconjugate Chemistry*. – 2004. – Vol. 15, iss. 4. – P. 774–782.

3.83. Withdrawal assessment report for Sinerem: EMEA/CHMP/11527/2008 / European Medicines Agency. – London, – 2008. – 18 p.

3.84. Comparative study of pulmonary responses to nano- and submicron-sized ferric oxide in rats / M.-T. Zhu, W. Y. Feng, B. Wang, T.-Ch. Wang, Y.-Q. Gu, M. Wang, Y. Wang, H. Ouyang, Y.-L. Zhao, Z.-F. Chai // *Toxicology*. – 2008. – Vol. 247, iss. 2-3. – P. 102–111.

3.85. *Наквасина М. А.* Бионанотехнологии: достижения, проблемы, перспективы развития / М. А. Наквасина, В. Г. Артюхов // *Актуальная биотехнология*. – 2015. – № 3 (14). – С. 53–55.

3.86. Construction, gene delivery, and expression of DNA tethered nanoparticles / T. Prow, J. N. Smith, R. Grebe, J. H. Salazar, N. Wang, N. Kotov, J. Luty, J. Leary // *Molecular Vision*. – 2006. – Vol. 12. – P. 606–615.

3.87. *Исламов Р. А.* Токсичность наноматериалов [Электронный ресурс] / Р. А. Исламов. – Режим доступа: http://www.nanometer.ru/2009/01/24/12328081661266_55571.html (дата обращения: 30.11.2018).



3.88. *Uyım B.* Чистые помещения / В. Уайт. – Москва : Клинрум, 2008. – 304 с.

3.89. Meltblown fibers: influence of viscosity and elasticity on diameter distribution / D. H. Tan, C. Zhou, C. J. Ellison, S. Kumar, C. W. Macosko, F. S. Bates // *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*. – 2009. – Vol. 165. – P. 892–900.

3.90. Industrial upscaling of electrospinning and applications of polymer nanofibers: a review / L. Persano, A. Camposeo, C. Tekmen, D. Pisignano // *Macromolecular Material and Engineering*. – 2013. – Vol. 298. – P. 504–520.

3.91. *Мик И. А.* Метод формования высокоэффективного самонесущего композитного фильтрующего материала из полимерных микро- и нановолокон / И. А. Мик, В. Н. Горев, Д. А. Трубицын // *Экология и промышленность России*. – 2017. – Т. 21, № 4. – С. 13–19.

3.92. *Кириш А. А.* Фильтрация аэрозолей волокнистыми материалами ФП / А. А. Кириш, А. К. Будыка, В. А. Кириш // *Российский химический журнал*. – 2008. – № 5. – С. 97–102.

3.93. *Дружинин Э. А.* Производство и свойства фильтрующих материалов Петрянова из ультратонких полимерных волокон / Э. А. Дружинин. – Москва : ИздАТ, 2007. – 280 с.

3.94. *Мик И. А.* Моделирование работы гибридного фильтрующего материала / И. А. Мик, В. Н. Горев // *Ползуновский вестник*. – 2018. – № 1. – С. 135–142.

3.95. *Мик И. А.* Расчет оптимального профиля фильтрующих нановолокон комбинированного материала / И. А. Мик, В. Н. Горев, В. В. Ларичкин // *Южно-Сибирский научный вестник*. – 2018. – № 3. – С. 24–28.

3.96. Разработка строительных материалов на основе отходов промышленного производства : монография / А. В. Угляница, Н. В. Гилязидинова, Н. А. Машкин, А. А. Каргин. – Кемерово : Изд-во КузГТУ, 2017. – 175 с.

3.97. Модификация цементного камня углеродными нановолокнами / Д. В. Коненков, Е. А. Жукова, И. В. Мишаков, В. В. Ларичкин // *Наука. Промышленность. Оборона : труды 14 Всероссийской научно-технической конференции, посвященной 100-летию со дня рождения А. И. Покрышкина (24–26 апр. 2013 г.)*. – Новосибирск : Изд-во НГТУ, 2013. – С. 265–267.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений	7
Введение	10
Глава 1. Нанотехнологии	13
1.1. Понятие нанотехнологий	13
1.2. Нанотехнологии в древности	15
1.3. Основные этапы развития нанотехнологий	19
1.4. Приоритетные направления нанотехнологий и перспективы их развития в России	29
Библиографический список к главе 1	37
Глава 2. Новые материалы	39
2.1. Полимерные материалы	46
2.1.1. Основные характеристики полимеров	46
2.1.2. «Умные» полимеры	52
2.1.3. Биоразлагаемые полимеры	63
2.1.3.1. Классификация биоразлагаемых полимеров	64
2.1.3.2. Синтетические биоразлагаемые полимеры	71
2.1.3.3. Области применения биоразлагаемых полимеров	73
2.1.4. Дендримеры	79
2.1.4.1. История развития химии дендримеров	79
2.1.4.2. Строение дендримеров	81
2.1.4.3. Синтез дендримеров	85
2.1.4.4. Физико-химические свойства дендримеров	86
2.2. Металлоорганические координационные полимеры	89
2.2.1. Структура металлоорганических координационных полимеров	91
2.2.2. Номенклатура МОКП	96
2.2.3. Основные методы синтеза МОКП	97
2.2.4. Синтез функционализированных МОКП	99
2.2.5. Применение МОКП	103
2.3. Силикатные и алюмосиликатные материалы	113
2.3.1. Цеолиты	114
2.3.1.1. История развития химии цеолитов	114



2.3.1.2. Номенклатура цеолитов	117
2.3.1.3. Структура цеолитов	118
2.3.1.4. Физико-химические свойства цеолитов	121
2.3.1.5. Применение цеолитов	124
2.3.2. Слоистые силикатные и алюмосиликатные материалы	131
2.3.2.1. Монтмориллонит	134
2.3.2.2. Каолин и метакаолин	138
2.3.2.3. Слюда и вермикулит	144
2.4. Углеродные материалы	150
2.4.1. Аллотропные формы углерода в sp^3 -гибридном состоянии	151
2.4.2. Аллотропные формы углерода в sp^2 -гибридном состоянии	157
2.4.2.1. Графит	157
2.4.2.2. Графен	164
2.4.2.3. Фуллерен	168
2.4.2.4. Нанотрубки и нановолокна	178
2.4.3. Аллотропные формы углерода в sp -гибридном состоянии	189
Библиографический список к главе 2	190
Глава 3. Области применения нанотехнологий	209
3.1. Наноматериалы для решения задач строительной индустрии	210
3.1.1. Высокопрочный бетон	214
3.1.2. Стальные конструкции	221
3.1.3. Покрытия и краски	223
3.1.4. «Умные» стекла	228
3.2. Нанобиотехнологии и медицина	230
3.2.1. Высокочувствительная диагностика	238
3.2.1.1. Методы визуализации – «внутренняя подсветка»	238
3.2.1.2. Наносенсоры – «сыщики и контролеры»	241
3.2.2. Точечная доставка лекарств	244
3.2.3. Наноматериалы – основа для создания новых лекарств	250
3.2.4. Регенеративная медицина	251
3.2.5. Наномедицина и токсичность	257
3.3. Нанофильтры для очистки воздуха	261
Библиографический список к главе 3	270

CONTENT

Abbreviations	7
Introduction	10
Chapter 1. Nanotechnologies	13
1.1. Concept of nanotechnologies	13
1.2. Nanotechnologies in ancient times	15
1.3. The main stages of nanotechnology evolution	19
1.4. Priority areas of nanotechnologies and prospects of their develop ment if Russia	29
References to Chapter 1	37
Chapter 2. Novel materials	39
2.1. Polymers	46
2.1.1. Basic characteristics of polymers	46
2.1.2. ‘Smart polymers’	52
2.1.3. Biodegradable polymers	63
2.1.3.1. Classification of biodegradable polymers	64
2.1.3.2. Synthetic biodegradable polymers	71
2.1.3.3. Application fields of biodegradable polymers	73
2.1.4. Dendrimers	79
2.1.4.1. History of dendrimer chemistry development	79
2.1.4.2. Dendrimer structure	81
2.1.4.3. Synthesis of dendrimers	85
2.1.4.4. Physical and chemical properties of dendrimers	86
2.2. Metalloorganic coordination polymers (MOCP)	89
2.2.1. Structure of metalloorganic coordination polymers	91
2.2.2. MOCP nomenclature	96
2.2.3. The main MOCP synthesis methods	97
2.2.4. Synthesis of functionalized MOCPs	99
2.2.5. MOCP application	103
2.3. Silicate and silica-alumina materials	113
2.3.1. Zeolites	114
2.3.1.1. History of zeolite chemistry development	114



2.3.1.2. Zeolite nomenclature	117
2.3.1.3. Zeolite structure	118
2.3.1.4. Physical and chemical properties of zeolites	121
2.3.1.5. Zeolite application	124
2.3.2. Laminated silicate and silica-alumina materials	131
2.3.2.1. Montmorillonite	134
2.3.2.2. Kaolin and metakaolin	138
2.3.2.3. Micas and vermiculite	144
2.4. Carbon materials	150
2.4.1. Allotropic carbon forms in the sp^3 -hybrid state	151
2.4.2. Allotropic carbon forms in the sp^2 -hybrid state	157
2.4.2.1. Graphite	157
2.4.2.2. Graphene	164
2.4.2.3. Fullerene	168
2.4.2.4. Nanotubes and nanofibers	178
2.4.3. Allotropic carbon forms in the sp -hybrid state	189
References to Chapter 2	190
Chapter 3. Application fields of nanotechnologies	209
3.1. Nanomaterials to solve problems of the building industry	210
3.1.1. High-strength concrete	214
3.1.2. Steel structures	221
3.1.3. Coatings and paints	223
3.1.4. ‘Smart’ glasses	228
3.2. Nanobiotechnologies and medicine	230
3.2.1. Highly sensitive diagnostics	238
3.2.1.1. Visualization methods - internal illumination	238
3.2.1.2. Nanosensors – ‘detectives and controllers’	241
3.2.2. Spot drug delivery	244
3.2.3. Nanomaterials as a basis for developing new drugs	250
3.2.4. Регенеративная медицина Regenerative medicine	251
3.2.5. Nanofilters and toxicity	257
3.3. Nanofilters for air purifying	261
References to Chapter 3	270

НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

**Тимофеева Мария Николаевна
Панченко Валентина Николаевна
Ларичкин Владимир Викторович
Каштанова Елена Владимировна
Немущенко Дмитрий Андреевич**

НАНОТЕХНОЛОГИИ

ХИМИЧЕСКИЕ, ФИЗИЧЕСКИЕ, БИОЛОГИЧЕСКИЕ И ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ

Монография

Редактор *Л.Н. Ветчакова*
Выпускающий редактор *И.П. Брованова*
Художественный редактор *А.В. Ладыжская*
Корректор *И.Е. Семенова*
Компьютерная верстка *С.И. Ткачева*

Подписано в печать 15.04.2019
Формат 60 × 90 1/16. Бумага офсетная
Уч.-изд. л. 17,75. Печ. л. 17,75.
Тираж 3000 экз. (1-й з-д – 1–100 экз.)
Изд. № 208/18. Заказ № 734

Налоговая льгота – Общероссийский классификатор продукции
Издание соответствует коду 95 3000 ОК 005-93 (ОКП)

Издательство Новосибирского государственного
технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20
Тел. (383) 346-31-87
E-mail: office@publish.nstu.ru

Отпечатано в типографии
Новосибирского государственного технического университета
630073, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20