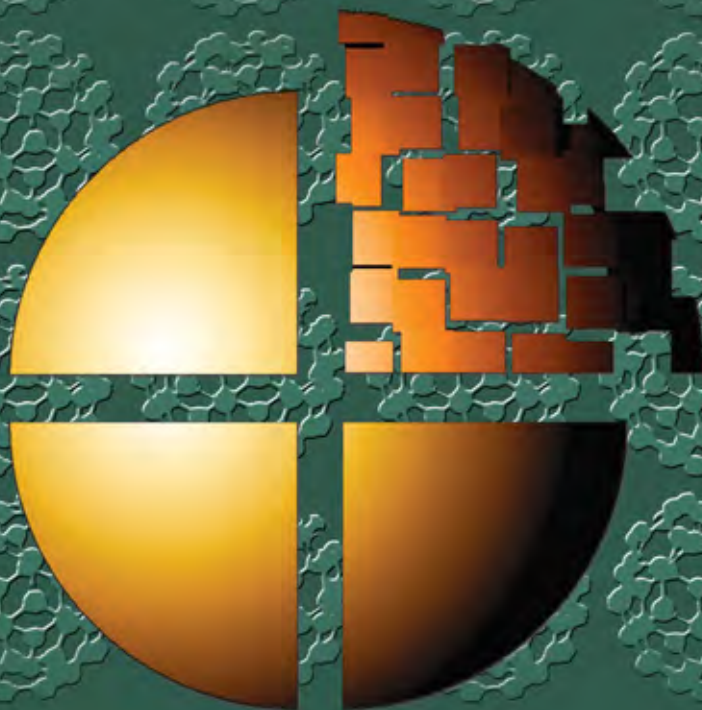


● ● ● Н А Н О Т Е Х Н О Л О Г И И ● ● ●

НАНО- И БИОКОМПЗИТЫ



ИЗДАТЕЛЬСТВО

БИНОМ

НАНО- И БИОКОМПОЗИТЫ

Под редакцией
Алана Кин-Так Лау
Фарзаны Хуссейн
Халида Лафди

Перевод с английского
д-ра хим. наук И. Ю. Горбуновой,
канд. хим. наук Т. П. Мосоловой

Под общей редакцией
д-ра хим. наук И. Ю. Горбуновой



Москва
БИНОМ. Лаборатория знаний

УДК 541:547+57.017-022.532
ББК 30.36+28.072+24.7
Н25

Серия основана в 2006 г.

Перевод с английского

д-ра хим. наук И. Ю. Горбуновой (гл. 2, 3, 4, 6, 7, 8);
канд. хим. наук Т. П. Мосоловой (гл. 1, 5, 9, 10, 11, 12)
под общей редакцией
д-ра хим. наук И. Ю. Горбуновой

Нано- и биокompозиты / под ред. А. К.-Т. Лау, Ф. Хуссейн,
Н25 Х. Лафди ; пер. с англ. — М. : БИНОМ. Лаборатория знаний,
2015. — 390 с. : ил. — (Нанотехнологии).

ISBN 978-5-9963-0805-7

Книга представляет собой обзор исследований последних лет, посвященных изучению усиленных нанонаполнителями композиционных материалов — нанокомпозитов и бионанокомпозитов. Затронуты темы получения, переработки, оценки свойств этих усовершенствованных материалов, которые разрабатывают для решения самых разных задач, в том числе получения продуктов медико-биологического назначения. Рассмотрены достижения тканевой инженерии, в которой активно используются биоразлагаемые полимерные композиционные материалы. Приведены результаты изучения биосовместимости полимерных наноматериалов в условиях *in vitro* и *in vivo*. В отдельной главе книги рассмотрены способы оценки токсичности наноматериалов и подходы для разработки методов этого анализа.

Для студентов и аспирантов, специализирующихся в области химической технологии, нанотехнологий и биотехнологий, а также специалистов, связанных в своей профессиональной деятельности с материалами биологического назначения.

УДК 541:547+57.017-022.532
ББК 30.36+28.072+24.7

Научное издание

Серия: «Нанотехнологии»

НАНО- И БИОКОМПОЗИТЫ

Ведущий редактор канд. хим. наук *Д. К. Новикова*
Художник *Н. А. Новак*

Технический редактор *Е. В. Денюкова*. Корректор *Е. Н. Клитина*
Компьютерная верстка: *В. А. Носенко*

Подписано в печать 20.02.15. Формат 70×100/16.

Усл. печ. л. 31,85. Тираж 2000 экз. Заказ

Издательство «БИНОМ. Лаборатория знаний»

125167, Москва, проезд Аэропорта, д. 3

Телефон: (499) 157-5272, e-mail: binom@Lbz.ru, http://www.Lbz.ru

© 2010 by Taylor and Francis Group, LLC
All Rights Reserved.
Authorized translation from English language
edition published by CRC Press, part
of Taylor & Francis Group LLC

© БИНОМ. Лаборатория знаний, 2015

ISBN 978-5-9963-0805-7

СОДЕРЖАНИЕ

Предисловие	8
О редакторах	10
Авторы	13
Часть 1. Наноструктурированные полимерные композиты	15
Глава 1. Полимерные композиты на основе углеродных нанотрубок	17
1.1. Введение	17
1.2. Свойства углеродных нанотрубок	18
1.3. Производство полимерных композитов на основе нанотрубок	26
1.4. Свойства межфазной поверхности композитов на основе нанотрубок	29
1.5. Заключение	33
Литература	34
Глава 2. Переработка, реологические и другие свойства полимерных нанокомпозитов на основе углеродных нановолокон	37
2.1. Введение	37
2.2. Очистка и термообработка нановолокон	39
2.3. Влияние адгезии между нановолокном и матрицей на свойства полимерных нанокомпозитов	47
2.4. Анализ на нанометрическом уровне	58
2.5. Исследование межфазной области	59
Литература	67
Глава 3. Реология нанокомпозитов полимер/глина: развитие мезомасштабной структуры и динамика мягких стекол . . .	71
3.1. Введение	71
3.2. Линейные вязкоупругие свойства	72
3.3. Нелинейный сдвиговый отклик	78
3.4. Аналогия с мягкими коллоидами	80
3.5. Обратимость процесса образования сетки	80
3.6. Выравнивание силикатных слоев в сетках	85
3.7. Заключение	90
Литература	90

Глава 4. Полимерные нанокомпозиты с графитовыми наполнителями	93
4.1. Введение	93
4.2. Наноструктурированный графит	95
4.3. Нанокомпозиты полимер/графит	101
4.4. Заключение	116
Благодарность	117
Литература	117
Глава 5. Горючесть и огнестойкость полимерных нанокомпозитов	124
5.1. Введение	124
5.2. Горючесть полимерных нанокомпозитов	126
5.3. Комбинирование полимерных нанокомпозитов с традиционными огнеупорными материалами	137
5.4. Создание эффективных огнеупорных полимерных нанокомпозитов	139
5.5. Выводы, потенциальные возможности и направления исследований огнеупорных полимерных нанокомпозитов	141
Благодарности	145
Литература	145
Часть 2. Нанобиокомпозиты	157
Глава 6. Армированные волокнами биокомпозиты животного происхождения	159
6.1. Введение	159
6.2. Шелковые волокна шелковичного червя	161
6.3. Волокна куриных перьев	168
6.4. Выводы	175
Литература	175
Глава 7. Биополимерные волокна для тканевой инженерии	178
7.1. Наука о наноматериалах и тканевая инженерия	178
7.2. Биоразлагаемые и биорезорбируемые полимеры	183
7.3. Композиты нанобиополимеров	194
7.4. Заключение	201
Литература	202
Глава 8. Потенциал использования полигидроксиалканоатов для создания биокомпозитов	209
8.1. Введение	209
8.2. Полигидроксиалканоаты	213
8.3. Нанобиокомпозиты на основе ПГА	217
8.4. Заключение	234
Благодарности	236
Литература	236

Глава 9. Редукционистский подход к изучению молекулярной и надмолекулярной структуры эластина	245
9.1. Молекулярная структура эластина	245
9.2. Редукционистский подход	248
9.3. Надмолекулярная структура эластина	252
9.4. Заключение	260
Литература	261
Глава 10. Эластин и полимеры на его основе	267
10.1. Введение	267
10.2. Тропоэластин	273
10.3. Полимеры, содержащие тропоэластин и его производные	278
10.4. Применение полимеров на основе эластина	282
10.5. Заключение	287
Благодарности	287
Литература	287
Глава 11. Био- и нанокompозиты на основе полимолочной кислоты	294
11.1. Введение	294
11.2. Биокompозиты	295
11.3. Нанокompозиты	303
11.4. Заключение	306
Литература	307
Глава 12. Строение наноматериалов и их токсичность	310
12.1. Введение	310
12.2. Наноматериалы и нанотехнология	312
12.3. Потенциальная опасность наноматериалов	321
12.4. Способы оценки токсичности	326
12.5. Токсичность наноматериалов	331
12.6. Получение характеристик наноматериалов и определение цитотоксичности по конечной точке	338
12.7. Углеродные наноматериалы	352
12.8. Заключение	369
Литература	372
Предметный указатель	386

ПРЕДИСЛОВИЕ

Новые полимерные наноконпозиционные материалы приобретают популярность благодаря своим уникальным механическим, тепловым и электрическим свойствам. Однако одновременно с этим обостряется проблема изучения, предсказания и ликвидации их потенциального вредного воздействия на человека и окружающую среду. Широкое распространение наноматериалов может приводить не только к замечательным результатам, но и к негативным последствиям. Это учитывается в государственном бюджете США, и в ближайшее время ожидается увеличение объема финансирования, выделяемого на исследования наноконпозиционных материалов.

В последние годы возможность применения нанополимеров для биологических целей активно изучалась в экспериментах *in vitro* и *in vivo*. Была исследована биосовместимость этих полимерных материалов при использовании в качестве имплантатов костей и зубов, средств для заживления ран и т. д. Были открыты новые природные и синтетические материалы для применения в тканевой инженерии. В частности, для восстановления костной ткани предложено использовать шелковое волокно, а также биоразлагаемые полимерные композиционные материалы. Многие исследователи продемонстрировали возможность использования наноструктурированных материалов, таких как нанопатит, наноглина и нановолокна (на основе полимеров или углеродных нанотрубок), для повышения механической прочности и термостабильности биополимеров, из которых изготавливают искусственные суставы. Тканевая инженерия чрезвычайно активно использует достижения современной науки для воссоздания и инициации роста живой ткани. Тканеинженерные продукты позволяют снизить потребность в экспериментах на животных.

Нанобиотехнология представляет собой междисциплинарную область исследований, объединяющую биотехнологию, материаловедение и нанотехнологию, поэтому в книге содержатся результаты самых разных исследований, но имеющих одну цель — создание усовершенствованных материалов и биомедицинских технологий. В настоящее время нанотехнология и биотехнология относятся к разряду наиболее быстро развивающихся областей науки и инженерии.

Книга содержит 12 глав, организованных в виде двух частей: «Наноструктурированные полимерные композиты» и «Нанобиокомпозиты». В первой части изложены основные представления о наноматериалах и нанокомпозитах и описана способность наполнителей усиливать полимерные материалы. Вторая часть в основном посвящена использованию наноструктурированных наполнителей и природных волокон для улучшения свойств биоразлагаемых и биосовместимых полимеров с целью создания новых типов биоматериалов и решения более широкого круга биомедицинских проблем. Заключительная глава книги посвящена проблеме токсичности наноструктурированных материалов. Следует отметить, что исследователи долгое время не уделяли должного внимания этой важной теме.

Все авторы, участвовавшие в создании книги, многие годы работают в данной области исследований. Они выражают признательность тем, кто участвовал в создании книги и потратил на это много времени и сил. Значительную помощь в выпуске оригинальной версии книги оказало издательство CRC Press/Taylor & Francis Group. Мы надеемся, что данная книга для многих ученых и специалистов станет важным источником информации о состоянии исследований нано- и биоматериалов, а также в новой области исследований, посвященных изучению нанобиоматериалов.

Алан К.-Т. Лау

Политехнический университет Гонконга,
Национальный университет Чонбук (Южная Корея)

Фарзана Хуссейн

Университет штата Орегон (Корваллис, США)

Халид Лафди

Исследовательский институт
Университета Дейтона (Огайо, США)

О РЕДАКТОРАХ

Алан К.-Т. Лау в 1997 г. закончил Мельбурнский Королевский технологический институт (RMIT) с дипломом инженера аэрокосмической промышленности. Одновременно с учебой он работал в системе сервисного обслуживания авиационной техники и Исследовательском центре новых композиционных материалов (CRC-ACS) в Австралии над разработкой схем восстановления и технологий композиционных материалов. В 2001 г. защитил диссертацию в Политехническом университете Гонконга. С 2002 г. работал в должности старшего преподавателя, а с 2005 г. — доцента этого университета. В настоящее время также является приглашенным профессором Новорлеанского университета (Луизиана), Ланьчжоуского университета (Китай), Китайского Океанологического университета (Китай) и Университета Южного Квинсленда (Австралия).

За выдающиеся исследования в области новых композиционных материалов и наноматериалов Алан К.-Т. Лау удостоен многочисленных премий и наград, в числе которых награда за лучшую статью по материаловедению (1998), мемориальная стипендия сэра Эдварда Юда (2000), стипендия для молодых ученых (2002), премия для лучших молодых инженеров года (2004), премия факультета за выдающиеся заслуги в научной и преподавательской деятельности (2005), премия за выдающиеся достижения в области нанокompозитов для космических исследований (2006), премия журнала *Chemical Physics Letters* за наиболее часто цитируемую статью 2003–2007 гг. (2007), а также Президентская премия для преподавателей (2008). В 2007 г. за значительный вклад в развитие науки и инженерии в области нанокompозиционных материалов был выбран членом Европейской академии наук. Также удостоен международной премии Эрнста Л. Бойера на 20-й Международной конференции преподавателей в США (2009).

Является автором более чем 190 печатных работ, которые с 2002 г. цитировались свыше 1000 раз. Согласно данным Томсона Рейтера три его статьи входили в 1% наиболее часто цитируемых статей в соответствующей области исследований в 2007 и 2008 гг. Алан К.-Т. Лау активно внедряет результаты своих научных разработок в практику и является автором восьми патентов. В настоящее время он входит в состав более 40 американских и международных коллективов в качестве

председателя, члена комитета или редактора. В 2007 г. Алан К.-Т. Лау стал членом Института инженеров-механиков Австралии, председателем гонконгского отделения Института инженерного дизайна (Великобритания), президентом гонконгского отделения Общества инженеров Австралии и вице-президентом гонконгского отделения Американского общества инженеров-механиков. Он также являлся председателем 1-й Международной конференции по многофункциональным материалам и структурам.

Фарзана Хуссейн занимается изучением композиционных материалов с 2000 г., уделяя основное внимание синтетическим полимерным волокнам, наноккомпозитам и биоккомпозитам. В Университете штата Орегон она работает над получением, моделированием и оценкой свойств биоккомпозитов. В 2006 г. Хуссейн выполнила работу для Института нанонауки и микронанотехнологии Орегона, а до этого участвовала в техническом проекте по созданию полимерных наноккомпозитов для аэрокосмической промышленности в Центре аэрокосмической технологии в Канаде. Там же она занималась разработкой и оценкой методов производства и изучения сложных композиционных материалов на основе жидких композитов для целей самолетостроения.

Хуссейн является автором большого числа печатных работ, активно участвует в конференциях, является научным консультантом в редакциях журналов *Journal of Composite Materials*, *Composite Science and Technology* и *Journal of Advanced Materials*. Ее полный и обстоятельный обзор, посвященный полимерным композитам, опубликованный в *Journal of Composite Materials* в 2006–2009 гг., отмечен как самая читаемая работа. Фарзана Хуссейн — активный член Общества женщин-инженеров и Американского института аэронавтики и астронавтики.

Халид Лафди — профессор Университета Дейтона и руководитель научной группы в Исследовательском институте при этом университете. С 1994 по 2000 г. Лафди работал в Центре изучения трения при Университете Южного Иллинойса в Карбондейле. Он является уважаемым специалистом в области технологий получения и изучения соединений углерода. В 1991 г. Лафди защитил диссертацию под руководством Агнес Оберлин, посвященную технологии получения и изучению соединений углерода в различном масштабе — от макро- до наноуровня.

С 1994 г. в Университете Южного Иллинойса Лафди начал проводить исследования, посвященные применению углеродных материалов для различных целей — как нового типа материалов для изготовления электродов, самолетных шасси, компонента наноккомпозитов и др. В 2001 г. он был приглашен на работу в качестве научного сотрудника и профессора Университета Дейтона для развития нанотехнологического направления. В 2004 г. благодаря его инициативе в Университете Дейтона открылась кафедра наноинженерии, науки и технологии, а в 2007 г. в Исследовательском институте при Университете Дейтона — лаборатория по исследованию углерода. Эта лаборатория занимается созданием, оценкой свойств и моделированием различных гибридных материалов на основе углерода. В последние годы Лафди

занят созданием новой лаборатории, занимающейся проблемами тепла и энергии. При Национальном центре композиционных материалов в Огайо он основал предприятие, производящее разные наноматериалы в промышленном масштабе.

Лафди является автором более 140 научных статей и обзоров, запатентовал четыре изобретения. Его обширный опыт в области гибридных углеродных материалов полезен на любом этапе разработки — от изучения фундаментальных свойств до промышленного производства.

АВТОРЫ

Люк Аверус (Luc Averous)

Лаборатория конструкционных полимеров для высоких технологий, Европейская школа химии, полимеров и материаловедения, Страсбургский университет, Франция

Бриджида Бочикьо (Brigida Bochicchio)

Химический факультет Университета Базиликаты, Потенца, Италия

Перрин Бордес (Perrine Bordes)

Лаборатория конструкционных полимеров для высоких технологий, Европейская школа химии, полимеров и материаловедения, Страсбургский университет, Франция

Гуохуа Чен (Guohua Chen)

Институт полимеров и наноматериалов, Национальный университет Хуацяо, пров. Фуцзянь, Китай

Хой-Ян Чунг (Hoi-Yan Cheung)

Гонконгский политехнический университет, Коулун, Гонконг

Ганс-Петер Финк (Hans-Peter Fink)

Институт прикладных полимерных исследований имени Фраунхофера, Германия

Йоханнес Ганстер (Johannes Ganster)

Институт прикладных полимерных исследований имени Фраунхофера, Германия

Кристин Грабински (Christin Grabinski)

Исследовательский институт Университета Дейтона, Огайо, США

Дианна Гуерра (Deanna Guerra)

Университет Модены и Реджио-Эмилия, Модена, Италия

Ягита Кришнамачари (Yogita Krishnamachari)

Университет штата Айова, США

Александр Б. Морган (Alexander B. Morgan)

Исследовательский институт Университета Дейтона, Огайо, США

Масами Окамото (Masami Okamoto)

Технологический институт «Тойота», Япония

Антониетта Пепе (Antonietta Pepe)

Химический факультет Университета Базиликаты, Потенца, Италия

Эрик Поллет (Eric Pollet)

Лаборатория конструкционных полимеров для высоких технологий, Европейская школа химии, полимеров и материаловедения, Страсбургский университет, Франция

Даниэла Куаглино (Daniela Quaglino)

Университет Модены и Реджио-Эмилия, Модена, Италия

Ивонна Паскуали-Ронкетти (Ivonne Pasquali-Ronchetti)

Университет Модены и Реджио-Эмилия, Модена, Италия

Эйлиэс К. Сэлем (Aliasger K. Salem)

Химический факультет Университета штата Айова, США

Антонио Марио Тамбурро (Antonio Mario Tamburro)

Химический факультет Университета Базиликаты, Потенца, Италия

Вайфенг Чжао (Weifeng Zhao)

Колледж материаловедения и инженерии, Национальный университет Хуацяо, пров. Фуцзянь, Китай

Часть 1

Наноструктурированные полимерные композиты

ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Алан Кин-Так Лау

Политехнический университет Гонконга

1.1. Введение

Наноструктурированные углеродные материалы, такие как технический углерод и нанотрубки, лучше всего подходят для создания армированных полимерных композитов. После того как примерно 15 лет назад японский исследователь Сумио Ииджима открыл углеродные нанотрубки, активизировались многочисленные исследования, направленные на улучшение механических и тепловых свойств этих материалов для их практического применения в составе полимеров и полимерных композитов. Экспериментальные исследования на микро- и наноуровне, компьютерный анализ с помощью молекулярно-динамического (МД) моделирования с последующим упрощенным анализом методом конечных элементов (МКЭ), а также теоретические исследования последних лет привели к обнаружению новых удивительных свойств нанотрубок. Все эти исследования доказали, что механические, электрические и тепловые свойства нанотрубок определяются в первую очередь структурной организацией связей углерод–углерод. Тип структурной организации атомов углерода в нанотрубках называют хиральным. В идеальной системе все атомы углерода в нанотрубках связаны ковалентными связями, и в каждом слое они образуют повторяющиеся и плотно упакованные гексагональные структуры. Благодаря такому естественному способу организации атомов, нанотрубки — один из наиболее прочных материалов. В последние годы появились сообщения о перспективах применения нанотрубок в качестве зондов для атомно-адсорбционной микроскопии, проводящих устройств для искусственных мышц, нанотермометров и запасающих элементов для топливных водородных ячеек [1–4]. В США значительные инвестиции делаются в разработку топливных ячеек на основе нанотрубок, накапливающих и хранящих внутри водород; такие ячейки предполагается использовать в разного рода микроэлектромеханических (МЭМ) и даже нанозлектро-механических (НЭМ) устройствах. В ближайшем будущем водородные топливные ячейки могут стать альтернативой традиционному топливу, применение которого сопровождается активным выбросом углекислого газа и ухудшает состояние окружающей среды.

Около десяти лет назад нанотрубки начали использоваться с целью армирования полимеров и композитов на основе полимерных волокон. Идея заключается в изменении или улучшении механических, тепловых, электрических и трибологических свойств материалов для их применения в космической индустрии, самолетостроении и строительстве. Некоторое время назад эти наноструктурированные материалы снова привлекли внимание исследователей в связи с возможностью их использования для производства биоразлагаемых и термостойких полимеров. Для достижения этих целей следует провести следующую исследовательскую работу: 1) подробнее изучить механические свойства одностенных и многостенных углеродных нанотрубок; 2) найти оптимальный способ производства композитов на основе полимеров и нанотрубок; 3) изучить свойства поверхности раздела между нанотрубками и матрицей; 4) доказать увеличение прочности композитов в результате смешивания полимеров с нанотрубками. В этой области еще многое предстоит узнать и уточнить, поскольку остается множество вопросов, связанных со свойствами нанотрубок и их включением в полимерные композиты.

В данной главе вниманию читателя представлен критический обзор результатов, посвященных полимерным композитам на основе углеродных нанотрубок. Ни один из названных аспектов проблемы не может рассматриваться отдельно, поэтому обсуждается комплекс исследований. Поскольку ниже также будут рассмотрены механические свойства композитов нанотрубок и полимеров, кратко остановимся на фундаментальных физических закономерностях, определяющих образование связей между атомами углерода в нанотрубках.

1.2. Свойства углеродных нанотрубок

1.2.1. Экспериментальные методы анализа

Идеальная одностенная углеродная нанотрубка (ОУНТ) имеет структуру плоского листа графена, свернутого в трубку с запаянными округлыми краями. Все атомы углерода химически связаны друг с другом и образуют плотные гексагональные листы, формирующие продольную структуру. Если в трубку сворачивается не один лист графена, а несколько, то образуется многостенная углеродная нанотрубка (МУНТ). Зазор между слоями определяется размером атомов углерода и уровнем их потенциальной энергии. В различных нанотрубках этот параметр меняется в незначительной степени. К сожалению, поскольку диаметр нанотрубок составляет несколько нанометров, традиционные методы не позволяют непосредственно измерять их механическую прочность. Чтобы понять, насколько различаются между собой «идентичные» нанотрубки, необходимо проанализировать свойства трубок одинакового размера с идентичным расположением атомов. Ю с сотрудниками [5] предприняли попытку синтезировать МУНТ на острие атомно-силового микроскопа и провели тест на растяжение путем перемещения одного

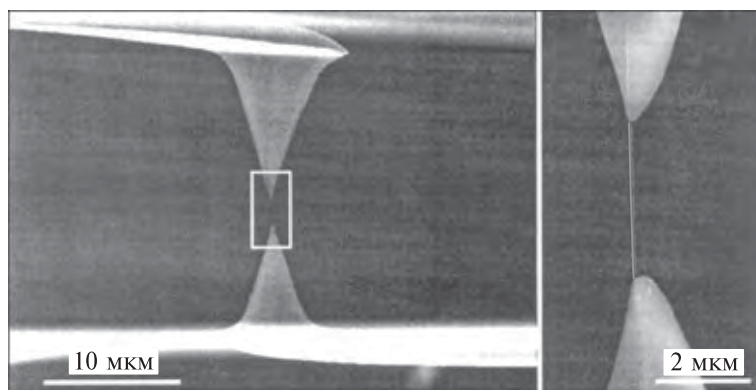


Рис. 1.1. Изображение нанотрубки, образовавшейся между остриями атомно-силового микроскопа до приложения нагрузки. Получено с помощью сканирующего электронного микроскопа

острия, измеряя при этом растяжение нанотрубки и приложенную нагрузку. За процессом растяжения следили с помощью сканирующего электронного микроскопа (рис. 1.1). Как отмечалось выше, создать идентичные нанотрубки для экспериментов практически невозможно. В данной работе было показано, что значения модуля Юнга для синтезированных трубок менялись в широких пределах — от 0,32 ТПа до 1,47 Па. Следует отметить, что при приложении нагрузки сначала почти полностью разрушался внешний слой трубки, и значит именно он принимает на себя основную часть нагрузки. Таким образом, теоретически МУНТ с большим диаметром может выдерживать большую нагрузку, чем МУНТ с меньшим диаметром. Впрочем, это предположение противоречит данным, полученным с помощью континуальных моделей и МД-моделирования.

При косвенном определении растяжимости МУНТ Демчик с соавторами [6] получили значение предела прочности МУНТ около 0,15 ТПа, что значительно ниже теоретического значения, рассчитанного на основании известных свойств слоя графена (~1 ТПа). В разрушенных нанотрубках были отмечены изменения структуры телескопического характера. Эти результаты соответствуют результатам другого исследования [7], в котором было показано, что слабые силы ван-дер-ваальсова притяжения между отдельными слоями МУНТ обуславливают чрезвычайно малую силу трения между слоями, так что все внутренние слои практически свободно скользят друг относительно друга в продольном направлении (рис. 1.2). В результате при растяжении внутренние слои не вносят никакого вклада в прочность нанотрубки. Ки с соавторами также определяли значения модуля Юнга для МУНТ методом вдавливания [8]. С помощью индентора надавливали на растянутые в вертикальном направлении нанотрубки, измеряли жесткость нанотрубок при изгибе и сравнивали экспериментальные данные с теоретическими, получен-

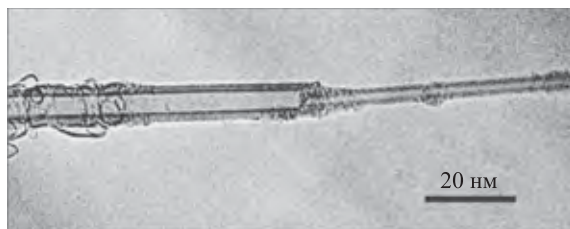


Рис. 1.2. Телескопические изменения, происходящие в многостенных нанотрубках [7]

ными с помощью классических методов расчета. Эффективный модуль изгиба и модуль упругости в продольном направлении принимали значения в диапазоне от 0,91 до 1,24 ТПа и от 0,90 до 1,23 ТПа соответственно. Поскольку в расчетах не учитывается неэффективность перераспределения нагрузки между слоями нанотрубки, особенно в случае изгиба, данные оценки соответствуют истинным значениям модулей упругости нанотрубок.

1.2.2. Теоретические исследования и молекулярно-динамическое моделирование

Как отмечалось выше, чрезвычайно малый размер нанотрубок не позволяет определять их механические свойства традиционными методами. В последнее время для решения широкого круга задач находят применение методы компьютерного моделирования, что связано с постоянным увеличением объема памяти и быстродействия современных компьютеров. Так, предпринимались активные попытки использования МД-моделирования для предсказания свойств углеродных нанотрубок. Поскольку точность результатов моделирования в значительной степени зависит от размера модели, объема памяти и мощности компьютера, опубликованные данные довольно сильно различаются по характеру исходных допущений, методам анализа и полученным значениям.

Ту и Оу-Янг для оценки механических свойств ОУНТ и МУНТ использовали метод аппроксимации локальной плотности в сочетании с теорией упругих оболочек [9]. Они обнаружили, что значения модуля Юнга для МУНТ снижаются при увеличении числа слоев нанотрубки. Модуль Юнга нанотрубки можно определить с помощью уравнения

$$E_m = \frac{n}{n-1 + t/d} E_s, \quad (1.1)$$

где E_m и E_s — модули Юнга для МУНТ и ОУНТ, а n , t и d — число слоев, средняя толщина слоя ($\sim 0,75 \text{ \AA}$) и расстояние между слоями ($\sim 0,34 \text{ \AA}$) соответственно. Кроме того, авторы статьи перешли к континуальному пределу и показали, что для анализа деформации нанотрубок можно использовать классическую теорию упругих оболочек. Из сравнения

этих данных с приведенными ранее экспериментальными результатами видно, что увеличение числа слоев нанотрубок не коррелирует линейно с полезной площадью поперечного сечения и диаметром трубки. Как и на макроскопическом уровне, пространство между слоями нанотрубки не делает вклад в распределение нагрузки. Таким образом, полезная площадь поперечного сечения нанотрубки меньше, чем можно предполагать.

Для описания взаимодействия между атомами углерода и изучения растяжения МУНТ Лау с соавторами использовали потенциал Терсоффа–Бреннера [10]. Они обнаружили, что при скручивании и растяжении нанотрубок всю нагрузку принимает на себя внешний слой нанотрубки. Поскольку между слоями осуществляются лишь слабые ван-дер-ваальсовы взаимодействия, движения внешнего слоя не могут эффективно передаваться на внутренние слои. В конечном итоге, нагрузка приводит к разрыву внешнего слоя, и это напоминает ситуацию с разрывом нанотрубки, описанную в работе [6].

Лау с коллегами также заметили, что значение модуля Юнга для нанотрубок в значительной степени определяется их хиральностью [12]. Трубки с конформацией «зигзаг» обычно имеют меньший диаметр, чем трубки с конформацией «кресло». Радиус первого (внутреннего) слоя трубки можно рассчитать, пользуясь моделью для скручивания листа графена:

$$\rho_0 = \frac{\sqrt{m^2 + n^2 + mn}}{\pi} \sqrt{3a_0}, \quad (1.2)$$

где ρ_0 — радиус в нерелаксированном состоянии, m и n — параметры ОУНТ и a_0 — длина связи углерод–углерод (1,42 Å).

В последние годы стало возможным с достаточно высокой точностью предсказывать свойства наноматериалов на атомном уровне с помощью метода МД-моделирования. В некоторых ранних работах этим методом с использованием эмпирических потенциалов было рассчитано несколько значений модуля Юнга для нанотрубок; оценки примерно в четыре раза превысили соответствующие показатели для алмаза. Однако эти расчеты были сделаны для ОУНТ с радиусом несколько ангстрем. Для определения механических свойств нанотрубок необходимо знать особенности их атомного строения. Принято выделять три конформации структуры нанотрубок: «зигзаг» ($n, 0$), «кресло» (n, n) и хиральную (n, m), где $n \neq m$. В работе [12] представлен подробный обзор структур углеродных нанотрубок.

Для изучения механических свойств материалов на атомном уровне методом МД-моделирования требуется уметь рассчитывать взаимодействия между соседними атомами, при этом обычно пользуются двумя подходами, основанными на законах квантовой и молекулярной механики. В обоих случаях задача состоит в учете энергетических эффектов системы, связанных с изменениями положений атомов в соответствии со вторым законом Ньютона, $F = ma$. В углеродных нанотрубках взаимодействие атомов описывается силовыми потенциалами, связанными со

связывающими и несвязывающими взаимодействиями. К несвязывающим взаимодействиям относятся ван-дер-ваальсовы взаимодействия (которые могут выражаться как в притяжении, так и в отталкивании атомов — в зависимости от расстояния между ними), а также электростатические взаимодействия. Для моделирования силы Ван-дер-Ваальса (F_{VDW}) часто применяют потенциал Леннарда–Джонса [11], который изначально был выведен для инертного газа. В общем виде выражение для этого потенциала записывается следующим образом:

$$\Phi(r) = \frac{\lambda_n}{r^n} - \frac{\lambda_m}{r^m}. \quad (1.3)$$

В том случае, когда ван-дер-ваальсовы взаимодействия являются результатом диполь-дипольного взаимодействия, часть уравнения, описывающая силу притяжения, соответствует $m = 6$. Чаще всего этот потенциал имеет так называемую форму 6-12:

$$\Phi(r) = 4\varepsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.4)$$

Минимум функции (r) можно найти, приравняв к нулю первую производную (r) от r . Силу ван-дер-ваальсовых взаимодействий между двумя атомами углерода можно оценить с помощью следующего уравнения:

$$F_{\text{VDW}} = \frac{24\varepsilon}{r} \left[2 \left(\frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]. \quad (1.5)$$

Параметры σ и ε можно рассчитать, основываясь на таких экспериментальных данных, как равновесная длина связи (параметры решетки в равновесном состоянии), равновесная энергия связи (энергия межатомной связи) и модуль упругости в равновесном состоянии. Энергия связи (E_{bond}) складывается из четырех составляющих: растяжение связи (U_ρ), изменение величины угла (U_θ), инверсия (U_ω) и вращение (U_τ) [12], что можно записать следующим образом:

$$E_{\text{bond}} = U_\rho + U_\theta + U_\omega + U_\tau. \quad (1.6)$$

Схематично вклад каждой составляющей и структура соответствующей связи в ячейке графена показаны на рисунке 1.3. Чаще всего для расчетов пользуются следующими уравнениями:

$$U_\rho = \frac{1}{2} \sum_i K_i (dR_i)^2, \quad (1.7a)$$

$$U_\theta = \frac{1}{2} \sum_i C_j (d\theta_j)^2, \quad (1.7б)$$

$$U_\omega = \frac{1}{2} \sum_k B_k (d\omega_k)^2, \quad (1.7в)$$

$$U_\tau = \frac{1}{2} \sum_i A_i [1 + \cos(n_i \tau_i - \varphi_i)], \quad (1.7г)$$

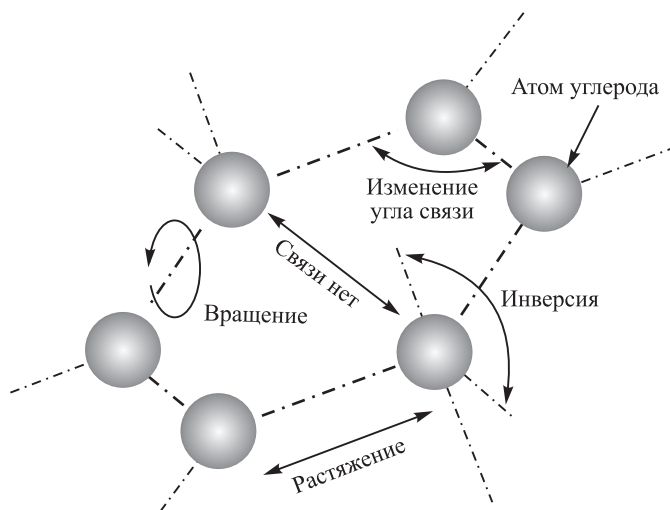


Рис. 1.3. Структура связей в ячейке графена

где dR_i — удлинение связи i ; K_i — постоянная, связанная с удлинением связи i ; $d\theta_j$ и $d\omega_k$ описывают изменения величины угла j и угол инверсии k соответственно; C_j и B_k — константы, описывающие изменение величины угла и инверсию; A_i — предельное значение вращения связи i ; n_i — множитель, определяющий число минимумов энергии при повороте связи на 2π [13].

Для определения модуля упругости ОУНТ, подвергающейся однонаправленному растяжению, полезно иметь в виду, что при небольшой нагрузке вклад энергии вращения, инверсии, ван-дер-ваальсового и электростатического взаимодействия сравнительно малы по сравнению с вкладом растяжения связи и изменения угла связи. Таким образом, общее выражение для энергии ОУНТ можно упростить до следующего вида:

$$E_{\text{общ}} = \frac{1}{2} \sum_i K_i (dR_i)^2 + \frac{1}{2} \sum_j C_j (d\theta_j)^2. \quad (1.8)$$

Константы K_i и C_j можно определить из законов квантовой механики *ab initio*. Найденные средние значения модуля упругости и коэффициента Пуассона составили 1,347 ТПа и 0,262 соответственно [14]. Подобные расчеты для определения механических сил, возникающих между атомами углерода в нанотрубках с различной хиральной организацией атомов, можно производить, оценивая либо силу, либо энергию взаимодействия.

Для изучения свойств нанотрубок Лу применил метод молекулярно-динамического моделирования с использованием эмпирических потенциалов [15]. Структуру нанотрубок определяли с помощью конформационного анализа графена на цилиндрической поверхности. Радиус

нанотрубок оценивали по уравнению (1.2). Средние значения модуля упругости МУНТ и ОУНТ составили ~ 1 ТПа. Все нанотрубки с радиусом более 1 нм имели одинаковые упругие свойства. Для оценки механических свойств ОУНТ Жоу с соавторами использовали кластерную модель в рамках приближения локальной плоскости [16]. Полученные значения модуля упругости, предела прочности и коэффициента Пуассона составили 0,764 ТПа, 6,248 ГПа и 0,32 соответственно [17]. Энергия связывания у нанотрубок ниже, чем у графита, что связано с искривлением поверхности. Лиер с соавторами рассчитали модуль упругости ОУНТ в конформациях «зигзаг» и «кресло» с помощью мультипликативного интегрального подхода *ab initio*, основываясь на энергии вытягивания нанотрубок при простом растяжении (не ограниченном в латеральном или другом направлении) [17]. Согласно их расчетам, модули упругости ОУНТ и МУНТ выше, чем у листа графена. МД-моделирование показывает, что нанотрубки в конформации «зигзаг» при разрушении оказываются более хрупкими, чем нанотрубки в конформации «кресло» [18]. Образование локального дефекта Стоуна–Уэлса (5-7-7-5) в деформированной трубке с конформацией «кресло» вызывает вязкую деформацию.

1.2.3. Метод конечных элементов

В последние годы возникла необходимость развития более быстрых методов анализа механических свойств наноматериалов. Классическая теория упругих оболочек стала восприниматься как слишком простая и недостаточно точная, поскольку в ней принимаются далекие от реальности граничные условия. Для расчета механических параметров нанотрубок стал применяться метод конечных элементов (МКЭ) в сочетании с использованием молекулярно-динамической или континуальной модели. Одегард с соавторами предложили континуальную модель трубки для определения эффективной геометрии и жесткости при изгибе графеновой структуры [19]. Сначала для определения взаимодействия между отдельными атомами углерода они использовали принципы молекулярной механики [см. уравнения (1.6) и (1.7)]. В данном случае поле молекулярных взаимодействий анализировали с помощью шарнирной модели (в которой каждый стержень отражает взаимодействие между двумя атомами, как показано на рисунке 1.4). Такая шарнирная модель достаточно точно отражает перемещение атомов в нанотрубках (аналогично нелинейным моделям структур). Поскольку нанотрубки подвергали только однонаправленному растяжению [20], анализировали лишь энергию растяжения связи и изменения угла связи [см. уравнение (1.8)]. Методом конечных элементов на основании энергии растяжения всей системы оценивали эффективную толщину слоя нанотрубки. Оказалось, что эффективная толщина нанотрубок (0,69 и 0,57 Å) существенно превышает межслойное расстояние в графите, которое по оценкам составляет около 0,34 Å.

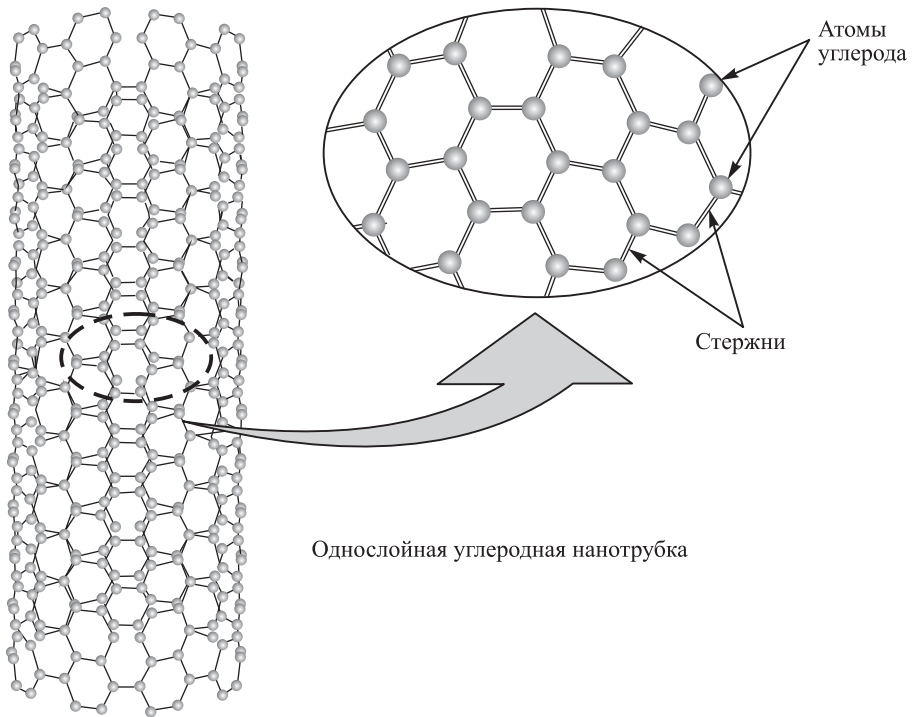


Рис. 1.4. Шарнирная модель углеродной нанотрубки

Ли и Чу оценивали вклад ван-дер-ваальсовых взаимодействий между отдельными атомами углерода в нанотрубке с помощью шарнирной модели и МКЭ [20, 21]. Связь между структурно-механическими параметрами EA , EI и GJ и молекулярно-механическими параметрами K_p , C_0 и A_t [см. уравнения (1.7а), (1.7б) и (1.7г)] для каждого стержня можно записать следующим образом:

$$\frac{EA}{L} = K_p, \quad (1.9a)$$

$$\frac{EI}{L} = C_0, \quad (1.9б)$$

$$\frac{GJ}{L} = A_t. \quad (1.9в)$$

На рисунке 1.5 представлена зависимость ван-дер-ваальсовых сил от расстояния между двумя атомами углерода. К концу нанотрубки всегда прилагалось однонаправленное воздействие; влияние запаянного конца трубки не учитывалось. Выяснилось, что модуль Юнга нанотрубок возрастает по мере увеличения диаметра нанотрубок. Значения

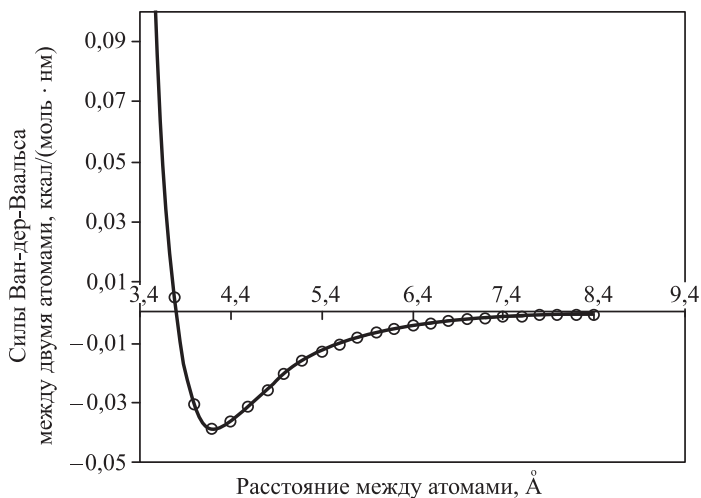


Рис. 1.5. Сила ван-дер-ваальсова взаимодействия как функция расстояния между двумя атомами углерода

модуля Юнга и модуля сдвига МУНТ находились в пределах $1,05 \pm 0,05$ и $0,4 \pm 0,05$ ТПа соответственно. В случае ОУНТ значения модуля Юнга нанотрубок с диаметром свыше 1 нм практически не изменялись. В среднем значения модуля Юнга нанотрубок с конформацией «зигзаг» были несколько выше, чем для нанотрубок с конформацией «кресло». Кроме того, значения модуля Юнга МУНТ обычно были выше для МУНТ, чем для ОУНТ (примерно на 7%).

1.3. Производство полимерных композитов на основе нанотрубок

Для получения заданных свойств полимерных композитов на основе нанотрубок необходимо очень тщательно контролировать технологический процесс, так как это позволяет достигать хорошего уровня дисперсии и обеспечивает связывание нанотрубки с окружающей матрицей, что, в свою очередь, способствует эффективной передаче нагрузки с матрицы на нанотрубку. На свойства конечного продукта большое влияние оказывают такие факторы, как выбор растворителя (необходимо также точно выдерживать время испарения растворителя до начала добавления отвердителя), время озвучивания, скорость перемешивания, вязкость материала, температура смешивания и затвердевания. В то же время прочность композитов в значительной мере определяется распределением нанотрубок. До настоящего времени проблема регулирования распределения нанотрубок в композите окончательно не решена, поскольку такие маленькие частицы плохо поддаются контролю с помо-

щью традиционных методов, предназначенных для дисперсий микро- и макрочастиц.

Одним из наиболее распространенных методов диспергирования нанотрубок в полимерных материалах является обработка ультразвуком. Парк с соавторами впервые продемонстрировали возможность полимеризации *in situ* для получения однородной дисперсии пучков ОУНТ в полимерной матрице [22]. Разбавленный раствор ОУНТ (обычно около 0,05 масс. % нанотрубок в диметилформамиде (ДМФ)) подвергают воздействию ультразвука (40 кГц) на протяжении 1,5 ч, а потом смешивают с отвердителем. Было показано, что длительное время озвучивания может приводить к спутыванию нанотрубок и образованию пучков, что может ухудшать прочность композиционных материалов. Спутывание длинных нанотрубок, кроме того, может приводить к ухудшению пропитки композита, если не поддерживать вязкость композиции на сравнительно низком уровне. Когда время озвучивания превышает 4 ч, большинство графеновых слоев в нанотрубках разрушается, при этом возможно возникновение сочленений [23]. Это может быть связано с слишком интенсивным движением нанотрубок, в результате которого они сталкиваются друг с другом. Кроме того, под действием ультразвука может происходить локальный перегрев, способствующий разрыву углерод-углеродных связей в нанотрубках.

Лу с соавторами обнаружили, что свойства химического растворителя, использующегося для введения нанотрубок в эпоксидные смолы, могут сильно влиять на монолитность получающихся композитов [24]. Они применяли ацетон, этиловый спирт и ДМФ; температура кипения этих соединений составляет 56, 78 и 130 °С соответственно. Из-за высокой температуры кипения ДМФ при комнатной температуре плохо испаряется, остается внутри композита и в результате влияет на скорость химической реакции между матрицей и отвердителем. В конечном итоге это приводит к ухудшению механических и химических свойств композиционного материала. В таблице 1.1 представлены значения твердости по Виккерсу, полученные для различных композитов эпоксидных смол и нанотрубок при использовании разных растворителей. Очевидно, что механические свойства композитов напрямую связаны с температурой кипения растворителя.

Таблица 1.1

**Значения твердости по Виккерсу, полученные при нагрузке 100 г
и времени выдержки 15 с**

Композит	Растворитель	Твердость по Виккерсу
УНТ/эпоксидная смола	Ацетон	18,0 ± 0,11
УНТ/эпоксидная смола	Этанол	14,4 ± 0,08
УНТ/эпоксидная смола	ДМФ	7,7 ± 0,10
Эпоксидная смола	–	17,8 ± 0,06

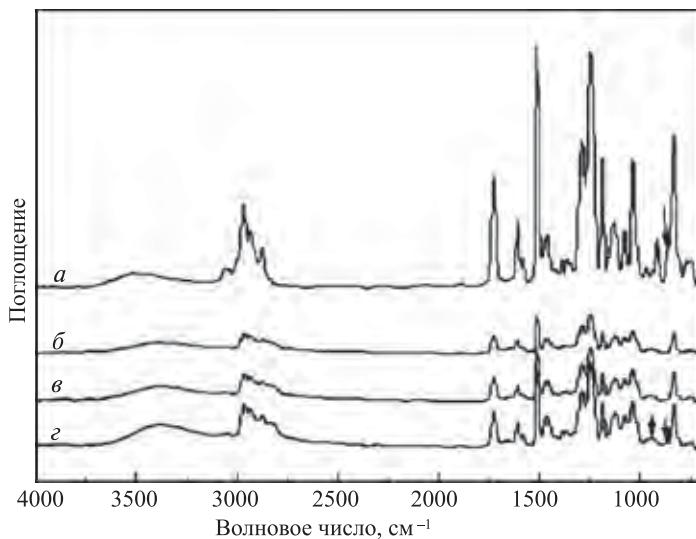


Рис. 1.6. Инфракрасные спектры с преобразованием Фурье для нескольких образцов

На рисунке 1.6 представлены результаты ИК-спектроскопии с преобразованием Фурье для различных композитов. Спектры *б*, *в* и *г* получены при использовании для диспергирования нанотрубок ацетона, этанола и ДМФ соответственно. Спектр *а* соответствует чистой эпоксидной смоле. Наиболее важной особенностью спектров *б*, *в* и *г* является появление новой полосы поглощения при $\sim 1650 \text{ см}^{-1}$. Учитывая, что в молекуле эпоксидной смолы реакционно способными группами являются эпоксидная и гидроксильная группы, эта полоса может быть приписана аминогруппе, образующейся в результате межмолекулярного нуклеофильного замещения гидроксила в амидной группе, что можно использовать для оценки количества продукта при сшивании. На самом деле, в спектрах *б*, *в* и *г* эта новая полоса расположена при разных длинах волн: 1645 , 1649 и 1664 см^{-1} соответственно. Следовательно, при использовании разных растворителей композиты имеют различные функциональные параметры, что может объяснять упомянутые выше различия в механических свойствах. Бланше с соавторами диспергировали нанотрубки в полианилине под воздействием ультразвука [25]. Сначала нанотрубки подвергали ультразвуку в ксилене, а затем эту дисперсию обрабатывали ультразвуком в растворе динонилнафталинсульфоновой кислоты и полианилина. Все нанотрубки хорошо диспергировались в полианилине и электропроводность материала заметно повышалась. Танг с соавторами предложили использовать предварительное сплавление компонентов для получения композитов нанотрубок и полиэтилена высокой плотности (ПЭВП) [26]. Сначала нанотрубки и ПЭВП сплавливали друг с другом, а затем уже загружали в двухшнековый экструдер.

[. . .]

Данная книга посвящена широкому кругу вопросов, касающихся получения и применения наноструктурированных полимерных композитов и нанобиокомпозитов, и дает читателю представление о современном состоянии исследований, направленных на создание усовершенствованных материалов и биомедицинских технологий.

Авторский коллектив состоит из ученых США, Франции, Италии, Германии, Китая и Японии.