

С. И. Вольфсон, Н. А. Охотина, А. И. Нигматуллина

ОСНОВНЫЕ ТЕНДЕНЦИИ РАЗВИТИЯ МИРОВОГО И РОССИЙСКОГО РЫНКОВ НАНОТЕХНОЛОГИЙ И НАНОКОМПОЗИТНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Ключевые слова: нанокompозиты, нанотехнологии, наночастицы.

Изучено современное состояние и тенденции развития мирового и российского рынков нанотехнологий и нанокompозитных материалов.

Keywords: nanocomposites, nanotechnology, nanoparticles.

The current status and trends in development of the global and domestic markets of nanotechnology and nanocomposite materials were analyzes.

Композиты, полученные с использованием наноструктур, обладают уникальными свойствами. Это приводит к формированию спроса на нанокompозиты в разнообразных областях промышленности. Наличие потребности в нанокompозитах со стороны достаточно широкого круга отраслей будет способствовать дальнейшему росту сектора.

Одно из самых ранних систематических исследований взаимодействия между алюмосиликатным слоистым минералом и макромолекулами относится к 1949г., когда было описано поглощение ДНК монтмориллонитом (ММТ) [1]. Внедрение макромолекулы в межслоевое пространство подразумевалось даже в том случае, когда данный факт не подтверждался данными РСА. В 1960г. Усков И.А. обнаружил, что ПММА выше температуры стеклования взаимодействует с монтмориллонитом, модифицированным октадециламмонием [2].

Первое упоминание о повышенной термической стабильности полимерных нанокompозитов на основе органоглин появилось в 1961г., когда Блюмштейн А. [3] продемонстрировал полимеризацию винильных мономеров, интеркалированных между пластинами монтмориллонита. Была исследована термостабильность нанокompозитов на основе ПММА. Блюмштейн обнаружил, что интеркалированный между слоями монтмориллонита ПММА проявляет более высокую термостабильность в условиях, при которых должна происходить полная деструкция полимера. Анализ ТГА показал, что интеркалированный в Na^+ -монтмориллоните ПММА имеет температуру термической деструкции на 40-50К выше, чем ПММА, полученный обычными методами. Блюмштейн предположил, что это связано с увеличением относительного числа макромолекул, заканчивающихся двойными связями. Он также предположил, что более высокая термическая стабильность нанокompозитов полимер/органоглина может быть объяснена ограничениями, накладываемыми на тепловую подвижность полимера в пространстве между пластинами Na^+ -монтмориллонита (галереях).

Двумя годами позже Greenland использовал систему поливиниловый спирт-монтмориллонит с целью доказательства того, что полимер может самостоятельно внедряться в межслоевое пространство из водного раствора [4]. В 1975г. Tanihara и

Nakagawa получили аналогичный результат при интеркаляции полиакриламида и полиэтиленоксида из водного раствора [5].

Несмотря на обширность проведенных исследований, первая производственная программа была реализована только в 1988г. в Японии в Центральной научно-исследовательской лаборатории промышленного концерна «Toyota» [6]. Тогда методом предварительного внедрения ϵ -капролактама в межслоевое пространство монтмориллонита с последующей его полимеризацией *in situ* был синтезирован и изучен полимерный нанокompозит на основе полиамида-наylon-6. Удвоение модуля упругости и прочности было достигнуто при содержании органоглины менее 4,5 вес. %; более того, изменение свойств распространялось до относительно высоких температур, что отражалось в существенном увеличении «температуры перехода» по сравнению с исходным гомополимером (наблюдалось увеличение температуры тепловой деформации на 80 К [7, 8]. Этот материал (композит наylon-6 с наноглиной) в настоящее время применяется концерном «Toyota» для изготовления деталей автомобильных двигателей, а также в производстве упаковочной пленки.

Компания General Motors в 2002 году успешно внедрила первый промышленный нанокompозитный материал для внешнего оформления автомобилей на своих минивенах GMC Safari и Chevrolet Astro.

Компания Blackhawk Automotive Plastics, Inc. выпускает деталь – порог-подножку из термопластического олефина с включением хлопьев наноглины размером 1 нм производства компании Southern Clay Products. Порог оказался более прочным и менее ломким при низких температурах, чем изготавливаемые с применением обычного наполнителя – талька, и почти в десять раз легче, а также лучше прилегает к кузову, поскольку не изменяют форму при колебаниях температуры, улучшая таким образом качество транспортного средства в целом.

Начиная с 2004 г. компания Basell USA производит нанокompозитные материалы на основе термопластичных полиолефинов и наноглин при использовании формы SportRack для изготовления деталей автомобилей Hummer. В настоящее время компания Dow Automotive развивает процесс реактивной экструзии для производства нанокompозитов

на основе наноглин и циклического бутилентерефталатов (ЦБТ), производимого компанией Cyclus Corporation.

Хронология патентных публикаций, относящихся к получению полимерных нанокомпозитов на основе слоистых алюмосиликатов, берет начало с 1950 г.:

– 1950 г., США. Получение армированных эластомеров с использованием органически модифицированной глины [9].

– 1963 г., США. Композиция на основе органически модифицированной глины и полиолефинов. Приготовление концентратов нанокомпозитов в расплаве [10].

– 1976 г., Япония. In situ синтез нанокомпозита полиамида на основе слоистых силикатов [11].

– 1988 г., США. Композиция на основе полиамида и слоистых силикатов («Toyota») [12].

– 1998 г., США. Получение нанокомпозитов из расплава с глиной, модифицированной вторичными и первичными аминами («Allied Signal») [13].

Современное состояние исследований в области нанокомпозитов на основе слоистых силикатов достаточно полно отражено в обзорах [14-20].

Все развитые страны имеют государственные целевые программы поддержки нанодетальности. Так, в США разработкой, исследованием, применением нанотехнологий и наноматериалов занимаются более 400 исследовательских центров и компаний с объемом финансирования свыше 4,1 млрд. долл. (2006г.), в Европе – 175 организаций (1,9 млрд. долл.), в Японии исследования почти по 300 направлениям проводят около 100 компаний. Порядка 30% от мировых инвестиций в нанотехнологию сосредоточено в США, 20% – в Японии, 15% – в Европе.

Бурное развитие научных наноисследований отражается в огромном потоке публикаций и росте числа патентов и изобретений, международных конференций, специализированных журналов в этой области.

По числу публикаций в той или иной стране можно судить о развитии сектора в целом. Сегодня лидерами по числу публикаций являются США (около 15000 статей в 2007 году) и Европа (чуть меньше 12000). Значительно увеличился объем исследований, проведенных в области нанотехнологий в Китае – более 10000 статей в 2007 году. По общему количеству патентов в области нанотехнологий однозначно лидирует США – на долю американских компаний, университетов и частных лиц приходится около 40% всех выданных в мире патентов. По официальной статистике, количество наноизобретений здесь превышает 3 тыс. По количеству публикаций Западная Европа в целом опережает США, хотя по отдельности каждая из стран значительно уступает США. Обращает на себя внимание значительный объем публикаций в КНР, в частности АН КНР. Если в других странах и регионах доля публикаций по нанопроблематике в общем количестве статей составляет 0,6-1,35%, то в КНР эта доля значительно больше (~ 2.7%)

В России работы по созданию нанотехнологий начаты еще 50 лет назад, но слабо финансировались и велись только в рамках отраслевых программ. К настоящему времени в стране создан государственный орган – Совет по нанотехнологиям и Государственная корпорация нанотехнологий (Роснотех) [21].

Российский рынок нанотехнологий находится на начальном этапе своего становления. В настоящее время доля России в общемировом технологическом секторе составляет около 0,3%, а на рынке нанотехнологий – 0,04%. Во многом здесь сказался тот факт, что Россия обратила свое внимание на наноразработки на 7-10 лет позже, чем зарубежные страны.

В итоге на современном этапе Россия значительно отстает от мировых нанотехнологичных лидеров – США, Японии и ЕС как по показателям развития НИОКР, так и по коммерциализации изобретений. Об этом свидетельствует и число международных нанотехнологических патентов – в 2008 году их было всего около 30 (удельный вес российских изобретений – менее 0,2%). В настоящее время появились журналы, специализирующиеся в области нанотехнологий, такие как «Российские нанотехнологии» и «Наноиндустрия».

Мировой рынок нанокомпозитов представлен тремя основными сегментами, среди которых керамо-, металло- и полимеро-матричные нанокомпозитные материалы. Чаще всего в качестве матрицы выступают полимеры, - металлы и керамика используются значительно реже [22, 23]. Выпуском наночастиц занимаются 160 компаний из 321 фирм – производителей нанопроductов [24]. Таким образом, отрасль нанопорошков является наиболее развитым коммерческим сегментом рынка наноматериалов. Средние ежегодные темпы её роста составляют 15%. Нанотехнологии применяются в процессе производства, как минимум 80 групп потребительских товаров и свыше 600 видов сырьевых материалов, комплектующих изделий и промышленного оборудования.

Из мирового объема производства наноматериалов в 2007г. на США приходилось 40-45% рынка, на Европу – 15-20%, на Японию – 25-30%. В 2007 году объем мирового рынка нанотехнологий составил 146,4 млрд. долл. Ежегодные темпы роста сектора – 15-17%. Лидерами здесь являются США, Европа и Япония, которые уже приступили к активной коммерциализации имеющихся изобретений.

Объем глобального рынка нанокомпозитов к концу 2008 года достиг отметки в 1,5 млрд. долл. Лидерами здесь являются США и Европа, на которых приходится 80% всех продаж.

Сегодня на полученную с использованием нанотехнологий продукцию приходится около 0,5% мирового ВВП, а совокупный мировой объем потребления наноматериалов превысил показатель в 13 млрд. долл. Сферы приложения и рынки сбыта наноматериалов растут очень высокими темпами. По прогнозам через 10-12 лет общий объем сбыта нанопроductов (рис. 1) будет равен 1000 млрд.

долл., а объем производства наноматериалов превысит 350 млрд. долл. США в год [25].

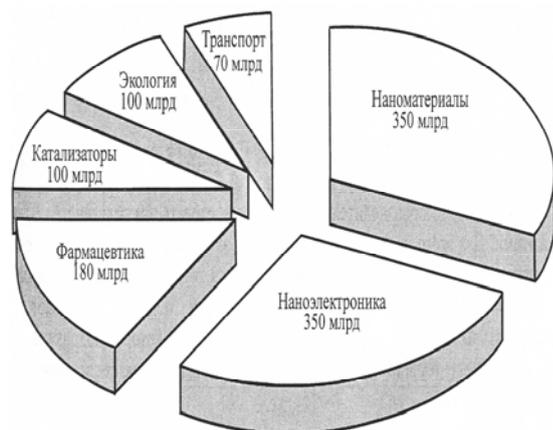


Рис. 1 – Прогноз развития рынка продукции нанотехнологий на 2015 г. в млрд. дол. США

В последние годы интенсивно развивается производство и применение нового композиционно-го материала – динамически вулканизованных термоэластопластов, сочетающих свойства вулканизованных каучуков при эксплуатации и термопластов в процессе переработки. По своим характеристикам, особенностям получения и переработки ДТЭП принципиально отличается от каучуков и пластиков. В настоящее время ДТЭП благодаря своим свойствам является сырьем, завоевывающим мировой рынок с прогрессией 10 – 15 % в год. С целью улучшения совместимости основных компонентов ДТЭП и эксплуатационных характеристик в композицию вводят специальные наноразмерные наполнители, органоглины, в частности, монтмориллонит. Работы по получению и модификации, изучению свойств динамических термоэластопластов, содержащих наноразмерный наполнитель [26-31], проводятся на кафедре ХТПЭ КНИТУ и являются очень актуальным и перспективным направлением развития науки.

Литература

1. Bower C.A. // Iowa Agricultural Experiment Station Research Bull. 1949. V. 362. P.39.
2. Усков И.А. Наполненные полимеры 1. Наполнение полиметилметакрилата аминированным бентонитом, вводимым непосредственно в мономер // Высокомолекулярные соединения, 1960, т.2. № 6, с.200-204.
3. Blumstein A. // Bull.Chem. Soc. 1961. №6. P. 899-905.
4. Greenland D.J. // J.Coll. Sci. 1963. V.18. P.647.
5. Tanihara K., Nakagawa M. // Nippon Kagaku Kaishu. 1975. V.5.P.782.
6. Usuki A., Kawasumi M., Kojima Y., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. // Swelling behavior of montmorillonite cation exchanged for ν -amine acid by ϵ -caprolactam. J. Mater.Res. – 1993. -V.8. -№6. -P.1174 -1178.
7. Usuki A., Kojima Y., Kawasumi M., Okada A., Fukushima Y., Kurauchi T., Kamigaito O. // Synthesis of nylon – 6 – clay hybrid. J. Mater.Res. – 1993. V.8. -№6. -P.1179 -1183.
8. Kojima Y., Usuki A., Kawasumi M., Okada A., Kurauchi T. and Kamigaito O. // Sorption of water in nylon6-clay hybrid. J.Appl. Polymer Sci. 1993. Vol.49. P.1259-1264.

9. Patent №2531396 US, МПК C08K ^{9/04} Elastomer reinforced with a modified clay/ CaRTER L.W., et al., 28.11.1950 г.
10. Patent №3084117 US, МПК C08K ^{9/04} Organoclay - polyolefin compositions/ NaHIN P.G. et al , 02.04.1963 г.
11. Патент 10998 Японии, 1976 г.
12. Patent №4739007 US, МПК C08L ^{77/00} Composite material and process manufacturing same/ Okada A., et al, 19.04.1988 г.
13. Patent №5747560 US, МПК C08K ^{9/04} Melt process formation of polymer nanocomposite of exfoliated layered material/ Christian R., et al, 05.05.1998г.
14. Polymer-clay nanocomposites/Ed. by T.J.Pinnavaia and G.W.Beall. Chichester, New York: John Wiley & Sons, 2001. 349 p.
15. Polymer nanocomposites: synthesis, characterization, and modeling/ Ed. by R.Krishnamoorti and R. A.Vaia.- Washington: American Chemical Society, 2001. 242 p.
16. Utrachki L. E."Clay-Containing Polymeric Nanocomposites", Monograph to be published by Rapra in 2004. 600p.
17. Alexandre M. and Dubois Ph. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties, and uses of a new class of materials// Mater.Sci.Eng. 2000. Vol.28. P.1-63.
18. Gilman J.W., Kashiwagi T., Nyden M., Brown J.E.T.,Jackson C.L., Lomakin S.,Giannelis E.P., Manias E. Flammability Studies of Polymer Layered Silicate Nanocomposites: Polyolefin, Epoxy and Vinyl Ester Resins // Chemistry and Technology of Polymer Additives.1999.Ch.14.P.249-265.
19. Zilg C., Reichert P., Engelhardt T., Muelhapaut R. "Plastic and Rubber Nanocomposites based upon Layered Silicates", Kunststoffe Plast Europe, 2000, P. 65-67.
20. Ray S.S., Okamoto M. "Polymer / layered silicate nanocomposites:a review from preparation to processing",Prog.Polym.Sci., 2003.V 28 P 1539-1641.
21. Алфимов С.М. Развитие в России работ в области нанотехнологий // Микросистемная техника, 2002, № 8, 2-8с.
22. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. - М.: Физматлит, 2005. – 410 с.
23. Андриевский Р.А. Наноструктурные материалы: учеб. пособие для студ. вузов. - М.: Академия. 2005. – 178 с.
24. Головин Ю.И. Введение в нанотехнологию. - М.: Машиностроение, 2007. – 496с.
25. Андриевский Р.А. Наноматериалы: концепция и современные проблемы / Р.А. Андриевский// Российский химический журнал, 2002, т.46, 56с.
26. Вольфсон С.И. Динамические термоэластопласты, модифицированные // Каучук и резина. – 2010. - № 3. – С. 11-14.
27. Нигматуллина А.И. Свойства динамических термоэластопластов, содержащих модифицированный полипропилен и слоистый наполнитель // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2010. - № 9 - С. 329-333.
28. Нигматуллина А.И. Оценка совместимости наночастиц органоглины с компонентами динамических термоэластопластов на основе полипропилена и бутадиен-нитрильных каучуков // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2009. - № 6. - С. 204-207.
29. Вольфсон С.И. Упруго-гистерезисные свойства динамических термоэластопластов, модифицированных нанонаполнителем // Пластические массы. - 2012. - №4, С. 42-45.
30. Вольфсон С.И. Расчет термодинамических и адгезионных характеристик компонентов динамических термоэластопластов // Журнал прикладной химии. – 2012. – т. 85, вып.6. – С. 925-931.
31. Вольфсон С.И. Исследование упруго-гистерезисных характеристик динамических // Вестник Казан. технол. ун-та. – 2012. Т.15, № 11, С. 100-101.