

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 40-50K 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-наилон-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 найлон-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 Cyclics Corporation. Хронология патентных публикаций, относящихся к получению полимерных нанокompозитов 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 нанокompозитов в расплаве [10]. – 1976 г., Япония. In situ синтез нанокompозита полиамида на основе слоистых силикатов [11]. – 1988 г., США. Композиция на основе полиамида и слоистых силикатов («Toyota») [12]. – 1998 г., США. Получение нанокompозитов из расплава с глиной, модифицированной вторичными и первичными аминами («Allied Signal») [13]. Современное состояние исследований в области нанокompозитов 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 (Роснанотех) [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 нанокomпозитов представлен тремя основными сегментами, среди которых керамо-, металло- и полимерно-матричные нанокomпозитные 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 нанопродуктов [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 нанопродуктов (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 композиционного 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.