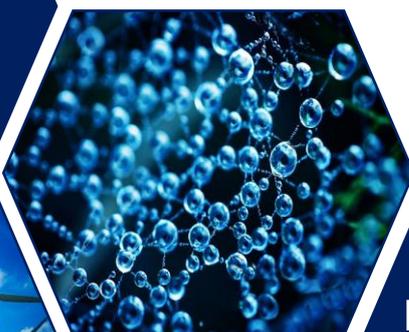


Перспективные вещества, технологии и материалы

Учебно-методическое пособие

Энергия и
энергетика

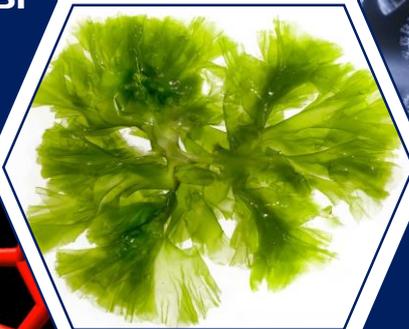


Молекулярные
машины

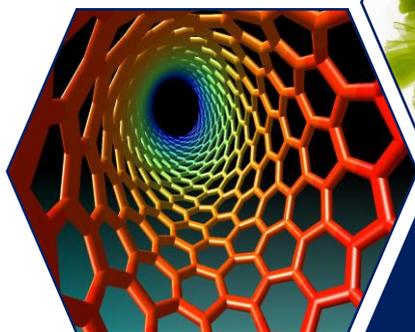
Биоматериалы



Наноматериалы



Полимеры



Зеленые
технологии



УДК 541.6

Авторы:

Ю.С. Марфин, М.А. Волкова, К.В. Дамрина, С.О. Кручин, А.А. Ксенофонтов, А.Р. Латыпова, В.В. Макаров, А.Н. Масленникова, Е.Г. Одинцова, И.К. Осипов, А.А. Отлетов, М.К. Серебрякова, К.А. Ситникова

Перспективные вещества, технологии и материалы – краткий обзор. / [Ю.С. Марфин и др.]; Иван. гос. хим-технол. ун-т. – Иваново, 2015. – 99 с.

Издание содержит учебные и научно-популярные материалы по курсу «Химия перспективных веществ и материалов» для магистрантов направления 04.03.01 "Химия" и включает информацию об актуальных направлениях развития современной химии и материаловедения: концепциях, технологиях и веществах.

Предназначено для студентов, магистрантов, а также учителей химии, преподавателей вузов и широкого круга читателей, желающих познакомиться с современными достижениями химической науки в области новых перспективных материалов.

Печатается по решению редакционно-издательского совета Ивановского государственного химико-технологического университета

Рецензент

доктор химических наук, профессор М.Б. Березин
(Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН)

- © Марфин Ю.С., М.А. Волкова, К.В. Дамрина, С.О. Кручин, А.А. Ксенофонтов, А.Р. Латыпова, В.В. Макаров, А.Н. Масленникова, Е.Г. Одинцова, И.К. Осипов, А.А. Отлетов, М.К. Серебрякова, К.А. Ситникова, 2015
ФГБОУ ВПО «Ивановский
- © государственный химико-технологический университет», 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	2
Раздел 1. Энергия. Взгляд химика	5
Раздел 2. Молекулярные машины	26
Раздел 3. Наноматериалы	35
Раздел 4. Биоматериалы в медицине	53
Раздел 5. Полимеры	74
Раздел 6. Зеленые технологии	90

Одно из важнейших направлений, определяющих развитие всех отраслей промышленности, строительства, медицины и сферы услуг – это новые материалы. Изменения укладов жизни человечества связаны с открытием и освоением производства новых материалов. Материалы – это ступени нашей цивилизации, а новые материалы – это трамплин для прыжка в будущее, меняющий облик нашего бытия.

Изменение сложившегося облика экономики и общества во многом связывают с широким распространением новых материалов и нанотехнологий в производственных процессах и сфере услуг. Причем речь идет не о далеких перспективах, или концептуальных разработках. Уже в настоящее время все более быстрыми темпами на рынок наукоемкой продукции и, даже, товаров народного потребления выходят продукты, основанные на самых последних достижениях химического материаловедения. По оптимистическим оценкам, первых заметных эффектов, прежде всего в сфере наноэлектроники, фотоники, нанобиотехнологий, медицинских товаров и оборудования, нейроэлектронных интерфейсов, наноэлектромеханических систем, можно ожидать уже в ближайшие пять лет. Самыми значимыми прорывами следующего десятилетия могут стать молекулярное производство макроскопических объектов («настольные нанофабрики»), развитие атомного дизайна; первыми ласточками этого процесса являются 3D-принтеры, получающие все большее распространение в настоящее время. Конвергенция нано-, инфо-, био- и когнитивных технологий в перспективе сможет послужить залогом повышения продолжительности активной стадии жизни человека. [Долгосрочные приоритеты прикладной науки в России / под ред. Л.М. Гохберга. – Москва : Национальный исследовательский университет «Высшая школа экономики», 2013. – 120 с.].

Большие ожидания связаны с созданием гибридных структур, сочетающих органические фрагменты с неорганическими, а живые ткани – с синтетическими компонентами, способными придать им новые свойства; развитием нанокомпозитов, что позволит получать материалы с уникальными показателями прочности, эластичности и проводимости, крайне важными для прогресса альтернативной энергетики; математическим моделированием свойств наноматериалов, призванным существенно ускорить поиск новых систем с полезными свойствами. Новые материалы будут играть заметную роль и в решении экологических проблем,

составляя ядро современных сенсорных систем, средств водоочистки, процессов разделения и многих направлений «зеленой» химии. На них основан ряд новых лекарственных препаратов, средств их адресной доставки, а также технологий оперативной диагностики живых организмов.

По экспертным оценкам в ближайшие 20 лет 90% материалов будут заменены принципиально новыми, что приведет к революции в различных областях техники. О перспективности работ по новым материалам свидетельствует и тот факт, что почти 22% мировых патентов выдаются на изобретения в этой области. Об этом же говорит и динамика роста мировых рынков основных видов новых материалов до 2000 года. Особенно заметен прогресс в разработке производстве неорганических материалов – это керамика, материалы для микроэлектроники и пр.

Солидный научный задел российских ученых и их самоотверженный труд в условиях тяжелейшей финансовой ситуации позволяет России до сих пор сохранять достаточно высокий научно-технический потенциал в этой области разработок. Сравнительные оценки независимых экспертов показывают, что в области новых материалов Россия имеет общий высокий уровень и приоритетные достижения в отдельных областях. Наиболее высок уровень разработок по композиционным, полимерным, и сверхтвердым материалам, несколько ниже – по керамическим материалам, но ни по одному направлению Россия не имеет значительного отставания от мирового уровня, и по каждому из направлений имеет разработки, не уступающие мировым.

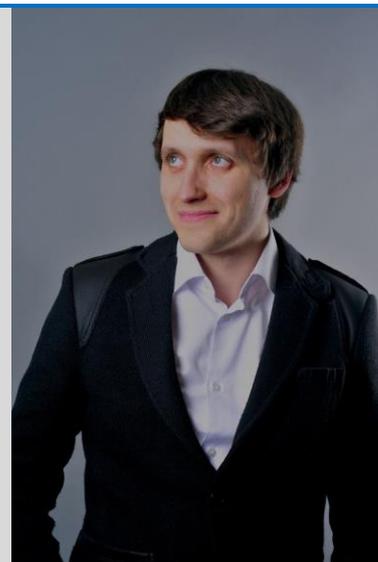
Издание, которое вы держите в руках подготовлено магистрантами направления «Химия» Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках изучения дисциплины «Химия перспективных веществ и материалов». В нем мы постарались охватить наиболее интересные разработки в области материаловедения, которые используются, или будут использоваться в ближайшем времени в таких областях, как медицина, энергетика, химия полимеров и производство товаров народного потребления, а также концепции развития зеленой химии, альтернативной энергетики и идеи разработки новых наноматериалов и молекулярных машин. Помимо основного содержания, в пособии приведены интересные факты о рассматриваемых областях химического ма-

ВВЕДЕНИЕ

териаловедения, вопросы и задания для самопроверки, а также списки литературы, в которой увлеченный читатель сможет найти более подробную информацию о рассматриваемом материале, который не вошел в издание, ввиду ограниченности его объема.

Автор: к.х.н., доцент Марфин Юрий Сергеевич.

Область научных интересов: координационная химия линейных олигопирролов и гибридных материалов на их основе.



РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА



Автор: Ситникова Ксения Андреевна.

Область научных интересов: термодинамика сольватации азотсодержащих лигандов в бинарных неводных растворителях.

Научные достижения: публикации в российских журналах, в том числе 3 статьи и 10 тезисов.



Автор: Волкова Мария Анатольевна.

Область научных интересов: термодинамика реакций комплексообразования ионов d-металлов с N-O-донорными лигандами и сольватации реагентов в бинарных смесях смешанных неводных растворителей.

Научные достижения: публикации в ведущих российских журналах, в том числе 4 статьи, более 15 тезисов. Автор является победителем и призером различных конференций и конкурсов, в том числе Конкурса грантов для поддержки студенческих научно-исследовательских работ на 2013/2014 учебный год.

Несколько слов об энергии и энергетике

Научно-технический прогресс уже проник во все сферы жизни, непрерывно растет энергопотребление мировой экономики. Поиск ответа на вопрос: «Чем заменить имеющиеся запасы нефти, газа и угля, когда они будут исчерпаны?» заставляет исследовать альтернативные, экологически чистые и возобновляемые источники энергии.

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

Энергетика – это область хозяйственно-экономической деятельности человека, совокупность больших естественных и искусственных подсистем, служащих для преобразования, распределения и использования энергетических ресурсов всех видов.

Термин «энергия» происходит от слова *energeia*, которое впервые появилось в работах Аристотеля. В 1807 году *Томас Юнг* первым использовал термин «энергия» в современном смысле этого слова взамен понятия «живая сила». Целью энергетики является обеспечение производства энергии путем преобразования первичной, природной, энергии во вторичную, например, в электрическую или тепловую энергию. При этом производство энергии чаще всего происходит в несколько стадий:

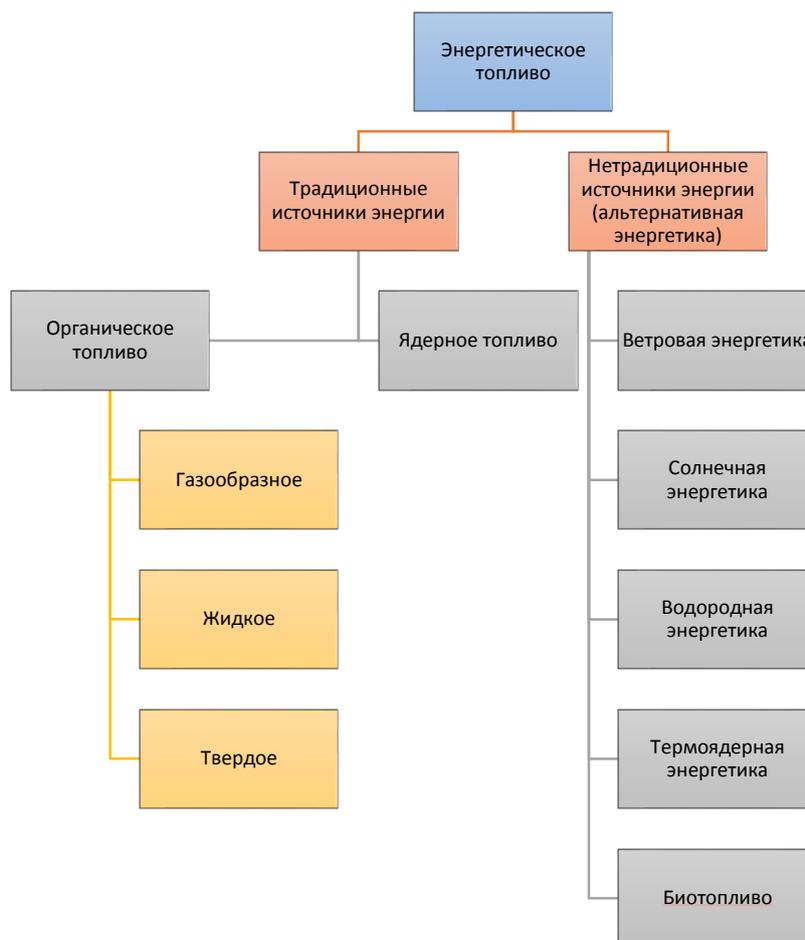


Т. Юнг

- получение и концентрация энергетических ресурсов, примером может послужить добыча, переработка и обогащение ядерного топлива;
- передача ресурсов к энергетическим установкам, например, доставка мазута на тепловую электростанцию;
- преобразование с помощью электростанций первичной энергии во вторичную;
- передача вторичной энергии потребителям, например, по линиям электропередачи.

К числу *альтернативных, экологически чистых и возобновляемых источников энергии* относят:

- ветер (ветрогенераторы);
- солнце (водонагреватели, коллекторы, солнечные батареи);
- движение вод (приливные и волновые электростанции, мини- и микроводопадные электростанции);
- подземное тепло (геотермальная энергия: тепловые и электрические станции, грунтовые теплообменники);
- водород и сероводород (использование энергии, выделяемой при их сгорании);
- биотопливо (топливо, получаемое из биологического сырья) и др.



Традиционная энергетика

В **традиционной энергетике** используются два принципиально отличающихся друг от друга видов топлива – *органическое* и *ядерное топливо*. Рассмотрим более подробно каждое из них.

I. Органическое топливо

В зависимости от агрегатного состояния органическое топливо делится на *газообразное*, *жидкое* и *твердое*, каждое из них в свою очередь делится на *естественное* и *искусственное*.

A. Газообразное топливо

Естественным является *природный газ*, а к искусственным относятся:

- *генераторный газ*;
- *коксовый газ*;
- *доменный газ*;
- *продукты перегонки нефти*;

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

- газ подземной газификации;
- синтез-газ.

Природный газ – это смесь газов, образовавшихся в недрах Земли при анаэробном разложении органических веществ, газ относится к группе осадочных горных пород.

Химический состав: основную часть природного газа составляет метан CH_4 – от 92 до 98%. В состав природного газа могут также входить более тяжелые углеводороды-гомологи метана (этан C_2H_6 , пропан C_3H_8 , бутан C_4H_{10}) а также некоторые другие вещества (водород H_2 , сероводород H_2S , диоксид углерода CO_2 , азот N_2 , гелий He).

Продукты сгорания: продуктами полного сгорания газов являются водяные пары H_2O и диоксид углерода CO_2 . Продуктами неполного сгорания газов являются оксид углерода CO , несгоревшие горючие углеводороды C_nH_m и атомарный углерод (сажа). Также сгорание природного газа приводит к образованию мелких органических частиц (аэрозолей), металлоорганических соединений (компоненты природного газа могут содержать высокие концентрации ядовитых тяжелых металлов, включая свинец, медь, ртуть, серебро и мышьяк), диоксида азота.

Однако, в экологическом отношении природный газ является самым чистым видом органического топлива. При его сгорании образуется значительно меньшее количество вредных веществ по сравнению с другими видами топлива.

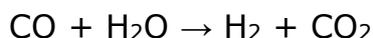
Добыча и транспортировка: природный газ находится в Земле на глубине от 1000 метров до нескольких километров. Газ добывают из недр Земли с помощью скважин. В настоящее время основным видом транспорта является трубопроводный, также широко используют специальные танкеры – газовозы.

Интересный факт

Сжигание человечеством огромного количества различных видов топлива, в том числе природного газа, за последние полвека привело к некоторому незначительному увеличению содержания углекислого газа в атмосфере, который является парниковым газом. Некоторые ученые на этом основании делают вывод об опасности возникновения парникового эффекта и как следствие – глобального потепления. В связи с этим в 1997 году некоторыми странами был подписан Киотский протокол по ограничению парникового эффекта. По состоянию на 26 марта 2009 года Протокол был ратифицирован 181 страной мира.

Генераторный газ (воздушный газ) – это газовая смесь, содержащая оксид углерода(II) CO и молекулярный водород H₂.

Получение: получают генераторный газ путем пропускания воздуха над раскаленным каменным углем или коксом в специальных печах – газогенераторах (КПД процесса 65-70%). Выход из кокса 4,65 м³/кг. Далее оксид углерода смешивается с водяным паром и получается водородная составляющая генераторного газа:



Теплотворная способность генераторного газа составляет 800-1000 ккал/м³, причем замена воздуха на кислород при его получении ведет к значительному увеличению доли монооксида углерода и, соответственно, к увеличению теплотворной способности.

Применение: генераторный газ применяется как топливо в металлургической, стекольной, керамической промышленности, для двигателей внутреннего сгорания, а также для синтеза аммиака.

Доменный газ – это отходы в виде газа, образующиеся во время выплавки чугуна в доменных печах. Является в основном продуктом неполного сгорания угля.

Химический состав: 12-20% CO₂, 20-30% CO, до 0,5% CH₄, 1-4% H₂, 55-58% N₂. Теплота сгорания доменного газа приблизительно 3,6-4,6 МДж/м³.

Применение: на сегодняшний день доменный газ используется на металлургических заводах как топливо в воздухонагревателях, коксовых и мартеновских печах (в смеси с коксовым газом), газовых двигателях, в паровых котлах.



Интересный факт

Сланцевый природный газ – это природный газ, добываемый из горючих сланцев и состоящий преимущественно из метана. Для добычи сланцевого газа используют горизонтальное бурение. Сланцевый газ содержится в небольших количествах (0,2-3,2 млрд м³/км²), поэтому для добычи значительных количеств такого газа требуется вскрытие больших площадей.

Б. Жидкое топливо

Естественным жидким топливом является *нефть*, искусственным называют продукты ее перегонки:

- бензин;
- керосин;
- соляровое масло;
- мазут.

Рассмотрим более подробно такие виды жидкого топлива как нефть, бензин и керосин.

Нефть – это природная маслянистая горючая жидкость со специфическим запахом, состоящая в основном из сложной смеси углеводородов различной молекулярной массы и некоторых других химических соединений.

Химический состав: нефть представляет собой смесь около 1000 индивидуальных веществ, из которых большая часть – жидкие углеводороды (>500 веществ или обычно 80-90% по массе) и гетероатомные органические соединения (4-5 %), преимущественно сернистые (около 250 веществ), азотистые (>30 веществ) и кислородные (около 85 веществ), а также металлоорганические соединения (в основном ванадиевые и никелевые); остальные компоненты – растворенные углеводородные газы (C₁-C₄, от десятых долей до 4%), вода (от следов до 10%), минеральные соли (главным образом хлориды, 0,1-4000 мг/л и более), растворы солей органических кислот и др., механические примеси.

В связи с быстрым развитием в мире химической и нефтехимической промышленности, потребность в нефти увеличивается не только с целью повышения выработки топлив и масел, но и как источника ценного сырья для производства синтетических каучуков и волокон, пластмасс, ПАВ, моющих средств, присадок, красителей, и др.

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

Керосин – это горючая смесь жидких углеводородов (от C_8 до C_{15}) с температурой кипения в интервале $150-250^\circ C$, прозрачная, бесцветная (или слегка желтоватая), слегка маслянистая на ощупь.

Переработка нефти

Очистка нефти заключается в удалении из нефтепродуктов нежелательных компонентов, отрицательно влияющих на эксплуатационные свойства топлив и масел.

Химическая очистка производится путем воздействия различных реагентов на удаляемые компоненты очищаемых продуктов. Наиболее простым способом является очистка 92-96% серной кислотой или олеумом, применяемая для удаления непредельных и ароматических углеводородов.

Физико-химическая очистка производится с помощью растворителей, избирательно удаляющих нежелательные компоненты из очищаемого продукта.

При *адсорбционной очистке* из нефтепродуктов удаляются непредельные углеводороды, смолы, кислоты и др.

Каталитическая очистка – это гидрогенизация в мягких условиях, применяемая для удаления сернистых и азотистых соединений.

Химический состав: предельные алифатические углеводороды (20-60%); нафтеновые углеводороды (20-50%); бициклические ароматические углеводороды (5-25%); непредельные углеводороды (до 2%); примеси сернистых, азотистых или кислородных соединений.

Нафтеновые углеводороды – это насыщенные алициклические углеводороды. К ним относятся моноциклические с общей формулой C_nH_{2n} , бициклические – C_nH_{2n-2} , трициклические – C_nH_{2n-4} , тетрациклические – C_nH_{2n-6} .



Получение: получается путем перегонки, ректификации¹ нефти, вторичной переработкой нефти. При необходимости подвергается гидроочистке.

Применение: керосин применяют как реактивное топливо, горючий компонент жидкого ракетного топлива, горючее при обжиге стеклянных и фарфоро-

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

вых изделий, для бытовых нагревательных и осветительных приборов, в аппаратах для резки металлов, как растворитель (например, для нанесения пестицидов), сырье для нефтеперерабатывающей промышленности.

Выделяют:

- *авиационный керосин:* служит в турбовинтовых и турбореактивных двигателях летательных аппаратов;
- *технический керосин:* используют как сырье для пиролитического получения этилена, пропилена и ароматических углеводородов, в качестве топлива в основном при обжиге стеклянных и фарфоровых изделий, как растворитель при промывке механизмов и деталей;
- *осветительный керосин:* в основном применяют в керосиновых или в калильных лампах;
- *автотракторный керосин.*

Бензин – это горючая смесь легких углеводородов с температурой кипения от 33 до 205°C (в зависимости от примесей).

Получение: долгое время бензин получали путем ректификации и отбора фракций нефти, выкипающих в определенных температурных пределах (до 100°C – бензин I сорта, до 110°C – бензин специальный, до 130°C – бензин II сорта).

Октановое число – это показатель, характеризующий детонационную стойкость топлива (способность топлива противостоять самовоспламенению при сжатии) для двигателей внутреннего сгорания.

Определение октанового числа: готовят смесь из *n*-гептана и изооктана, которая по своим характеристикам эквивалентна испытываемому бензину. Процентное содержание изооктана в этой смеси и есть октановое число бензина.

Для повышения октанового числа добавляют ароматические углеводороды и парафиновые углеводороды (алканы) разветвленного строения. Именно с применением данных компонентов и повышается октановое число. Бензин с высоким октановым числом пахнет сильнее, чем с низким.

Применение: бензин применяется как топливо для карбюраторных и инжекторных двигателей, высокоимпульсное ракетное топливо, при производстве парафина, как растворитель, как горючий материал, сырье для нефтехимии.

Выделяют:

- *автомобильные бензины;*

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

- *авиационные бензины*: авиационный бензин отличается от автомобильного более высокими требованиями к качеству, обычно имеет более высокое октановое число. Основной способ производства авиационных бензинов – прямая перегонка нефти, каталитический крекинг или риформинг² без добавки или с добавкой высококачественных компонентов, этиловой жидкости и различных присадок.
- *бензины-растворители*.



Интересный факт

Лидером в использовании биотоплива является Бразилия, обеспечивающая 40% своих потребностей в топливе за счет спирта, благодаря высоким урожаям сахарного тростника и низкой стоимости рабочей силы. Биотопливо формально не приводит к выбросам парникового газа: в атмосферу возвращается углекислый газ CO₂, изъятый из нее в ходе фотосинтеза.

В. Твердое топливо

Естественным твердым топливом является *ископаемое топливо*:

- *торф*;
- *бурый уголь*;
- *каменный уголь*;
- *антрацит*;
- *горючий сланец*
и *растительное топливо*:
- *дрова*;
- *древесные отходы*;
- *топливные брикеты*;
- *топливные гранулы*.

Искусственным твердым топливом являются:

- *древесный уголь*;
- *кокс и полукокс*;
- *углебрикеты*.

Более детально рассмотрим некоторые виды твердого топлива.

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

Торф – это горючее полезное ископаемое; образовано скоплением остатков мхов, подвергшихся неполному разложению в условиях болот. Содержит 50-60% углерода. Максимальная теплота сгорания 24 МДж/кг. Используется комплексно как топливо, удобрение, теплоизоляционный материал и др. Торф также является важным газоносным материалом.

Торф выполняет важную экологическую функцию, накапливая продукты фотосинтеза и, таким образом, аккумулируя в себе атмосферный углерод.

Интересный факт



Топливные гранулы (пеллеты) – это биотопливо, получаемое из торфа, древесных отходов и отходов сельского хозяйства. Представляет собой цилиндрические гранулы стандартного размера. Сырьем для производства гранул могут быть торф, балансовая (некачественная) древесина и древесные отходы: кора, опилки, щепы и другие отходы лесозаготовки, а также отходы сельского хозяйства: отходы кукурузы, солома, отходы крупяного производства, лузга подсолнечника, куриный помет и т.д.

Торф выполняет важную экологическую функцию, накапливая продукты фотосинтеза и, таким образом, аккумулируя в себе атмосферный углерод. Торф и содержащие его почвы служат естественным фильтром для природной воды, эффективно поглощая тяжелые металлы и другие примеси.

После осушения торфяной залежи из-за доступа кислорода в торфе начинается процесс минерализации, в ходе которого углекислый газ выделяется со скоростью, на порядок превосходящей скорость его аккумуляции в ненарушенном болоте.

Горючий сланец – это полезное ископаемое из группы твердых каустобиолитов³, дающее при сухой перегонке значительное количество смолы (близкой по составу к нефти).

Химический состав: горючий сланец состоит из преобладающих минеральных частей:

- кальцит CaCO_3 ;
- доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$;
- монтмориллонит $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33}(\text{Al}, \text{Mg})_2(\text{Si}_4\text{O}_{10})(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$;



РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

- каолинит $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$;
- полевые шпаты – это представители твердых растворов тройной системы изо-морфного ряда $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - $\text{Na}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ - $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$;
- кварц SiO_2 ;
- пирит FeS_2 и др.

и органической части, последняя составляет 10-30% от массы породы и только в сланцах самого высокого качества достигает 50-70%.

Интересный факт



Твердое ракетное топливо – это твердое вещество или смесь отдельных веществ, способная гореть без доступа воздуха, выделяя при этом большое количество газообразного рабочего тела, нагретого до высокой температуры. В 2009 году в США прошли наземные огневые испытания твердотопливного двигателя на основе водяного льда и мелкодисперсного (около 80 нм) алюминиевого порошка. На сегодняшний день НАСА рассматривает эту смесь как весьма перспективную (особенно в силу дешевизны) альтернативу твердому топливу

Древесный уголь – это микропористый высокоуглеродистый продукт, образующийся при пиролизе древесины без доступа воздуха. *Пиролизом*, или *сухой перегонкой*, называется разложение органических веществ путем нагревания без доступа воздуха, чтобы предотвратить горение. Также пиролиз – это первый процесс, происходящий при горении древесины. Языки пламени образуются за счет горения не самой древесины, а газов – летучих продуктов пиролиза. При пиролизе древесины (450-500°C) образуется ряд веществ: древесный уголь, метанол, уксусная кислота, ацетон, смолы и др.

Применение: древесный уголь применяется в производстве кристаллического кремния, сероуглерода, черных и цветных металлов, активированного угля и т.д., а также как бытовое топливо.

II. Ядерное топливо:

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

Ядерное топливо получают из природного урана. Для использования на АЭС требуется обогащение урана⁴, поэтому его после добычи отправляют на обогатительный завод, после переработки на котором 90% побочного обедненного урана⁵ направляется на хранение, а 10% обогащается до нескольких процентов (3-5% для энергетических реакторов). Обогащенный диоксид урана направляется на специальный завод, где из него изготавливают цилиндрические таблетки, которые помещают в герметичные циркониевые трубки длиной почти 4 м.



Интересный факт

1 тонна обогащенного урана по тепловыделяющей способности равна 1 миллиону 350 тысячам тонн нефти или природного газа.

Минусы атомной энергетики: говоря про атомную энергетику нельзя забывать про такие события, которые произошли на Чернобыльской АЭС, на «Фукусиме-1» и на ПО «Маяк» (в 1957 году). Минусы атомной энергетики после данных аварий стали очевидными для мировой общественности. Считается, что вероятность крупных аварий на АЭС крайне низка, но за последние 50 лет произошло уже 3 крупных события, принесших значительный вред человечеству. На устранения последствий названных аварий уйдут десятки лет.

Минусы атомной энергетики заключаются не только в том, что существует угроза загрязнения окружающей среды в результате аварии, но и в том, что даже при работе в нормальном режиме АЭС производит радиоактивные отходы. Вода, охлаждающая турбины реакторов, обычно просто сбрасывается в ближайшие водоемы, а радиоактивный пар и другие газы выходят в атмосферу. Образующиеся в процессе выработки энергии радиоактивные отходы являются еще одним серьезным минусом атомной энергетики.

Интересный факт

Для реактора мощностью 1000 МВт, работающего с нагрузкой в 80%, и вырабатывающего 7000 ГВт·ч в год требует 20 тонн уранового топлива с содержанием 3,5% ²³⁵U, который получают после обогащения примерно 153 тонн природного урана.

В настоящее время не разработана технология, которая позволила бы уменьшить эти явные минусы атомной энергетики и утилизировать ядерные отходы безопасно для окружающей среды.

Альтернативные источники энергии – солнечные элементы

Солнечная энергетика в России пока не является достаточно востребованной, несмотря на свой огромный потенциал. Никто не сомневается в преимуществах использования альтернативных источников энергии вместо традиционных, тем не менее, на сегодняшний день существует множество препятствий в становлении солнечной энергетики в России. В частности, в нашей стране отсутствует соответствующая законодательная база. Электроэнергию в России могут продавать лишь специализированные генерирующие или распределительные компании, рынок для частных производителей на сегодня закрыт.

Интересный факт

В 1985 году все установленные мощности мира составляли 21 МВт. Суммарные мощности фотоэлектрических станций мира к 2010 году составили 39778 МВт.

Солнечная энергетика – это направление нетрадиционной энергетики, основанное на непосредственном использовании солнечного излучения для получения энергии в каком-либо виде. К достоинствам нетрадиционных видов энергии относится то, что это постоянно возобновляемый, экологически чистый и практически вечный источник энергии.

Интересный факт

Первая в России солнечная электростанция мощностью 100 кВт была запущена в сентябре 2010 года в Белгородской области.

Способы получения электричества и тепла из солнечного излучения:

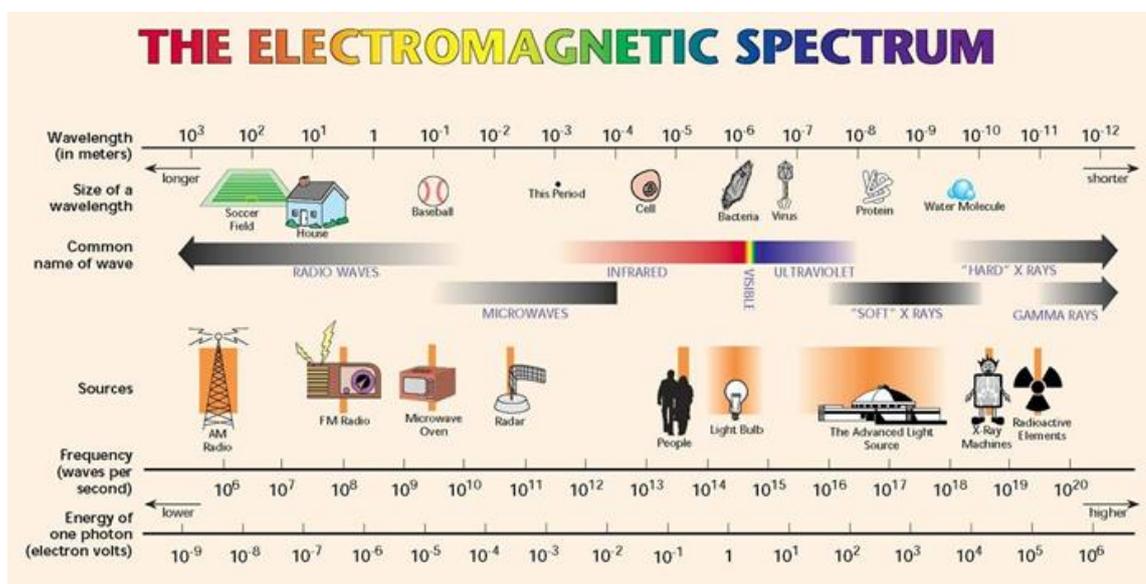
- *фотовольтаика*: получение электроэнергии с помощью фотоэлементов⁶;
- *гелиотермальная энергетика*: нагревание поверхности, поглощающей солнечные лучи, и последующее распределение и использование тепла;
- *термовоздушные электростанции*: преобразование солнечной энергии в энергию воздушного потока, направляемого на турбогенератор;
- *солнечные аэростатные электростанции*: генерация водяного пара внутри баллона аэростата за счет нагрева солнечным излучением поверхности аэростата, покрытой селективно-поглощающим покрытием.

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

Весь электромагнитный спектр солнечного излучения представляет собой излучение физических тел. Основные источники света – атомы – никогда не испускают его непрерывно. Напротив, их излучение носит прерывистый, дискретный характер, так как все атомы генерируют свет только в виде отдельных квантов электромагнитного поля – фотонов⁷.

Интересный факт

Крупнейшие производители фотоэлементов в 2012 году (МВт): «Yingli» – 2300; «First Solar» – 1800; «Trina Solar» – 1600; «Canadian Solar» – 1550; «Suntech» – 1500; «Sharp» – 1050; «Jinko Solar» – 900; «SunPower» – 850; «REC Group» – 750; «Hanwha SolarOne» – 750.



Области электромагнитного спектра

Однако уже в простом опыте по разложению белого света с помощью призмы обнаруживается удивительный красочный порядок, который наглядно

демонстрирует не только энергетический, но и явно семиотический (знаковый) характер спектра. Примерно такой же по многогранности спектр представляют собой и солнечные лучи, воздействующие на кремний, составляющий основу фотоэлементов, соединенных в батареи. Первый прототип **солнечной батареи**⁸ был создан еще в 1839 году.



Ч. Фриттс



А. Э. Беккерель

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

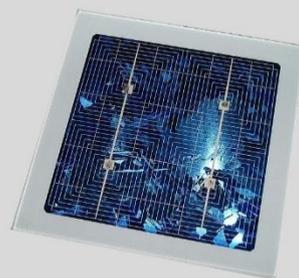
Именно в это время французский ученый физик *Александр Эдмон Беккерель*, занимавшийся изучением солнечного излучения и влиянием его на тела, провел эксперимент и смог визуально доказать наличие *фотогальванического эффекта*. Конечно, это было только подобие солнечной батареи в том виде, в котором она известна широкому кругу людей на планете. Но спустя почти полвека, в Америке, ученым *Чарльзом Фриттсом* было создано подобие самой первой солнечной батареи. И хотя коэффициент полезного действия такой батареи был около одного процента, это событие стало началом работы над освоением нового источника энергии на планете. Источника, который со временем сможет соперничать с ветряными генераторами и гидроэлектростанциями.

Интересный факт

Первый фотоэлемент, основанный на внешнем фотоэффекте, создал Александр Григорьевич Столетов в конце XIX века. Современные фотоэлементы выглядят немного по-другому.



Сурьяно-цезиевый фотоэлемент, использующий явление внешнего фотоэффекта



Фотоэлемент на основе мультикристаллического кремния

Широкое использование солнечных модулей началось с 1946 года, после того как работы по увеличению производительности устройств были запатентованы. А в 1957 году солнечные батареи уже были запущены в космос в составе искусственного спутника Земли. Этот полет показал, что работа солнечных батарей может не только снабжать энергией спутники, а является единственным возможным источником питания для бесперебойной работы таких автономных устройств в Космосе.

Интересный факт

Главный ценообразующий фактор солнечной батареи и ее отдельных элементов – полезная мощность (напряжение и выходной ток). Солнечные батареи мощностью 1 кВт, сегодня имеет цену порядка 180 тысяч рублей.

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

В настоящее время солнечные преобразователи изготавливаются преимущественно из кремния.

Различают два вида современных технологий, на основе которых работают батареи. Первая – это поликристаллическая, вторая – монокристаллическая. Поликристаллическая более дешевая и, как следствие, менее эффективная технология. Монокристаллическая более дорогая, что связано, в основном, с трудоемкой технологией производства, а точнее выращивания, монокристаллов. Несмотря на большую стоимость по сравнению со своим собратом, такая солнечная батарея дает больше электроэнергии и срок службы ее значительно дольше. Что в совокупности делает монокристаллический солнечный модуль наиболее привлекательным для применения его в повседневной жизни.

Работа солнечного элемента связана с его конструкцией. Состоит он из *внешних пластин*, выполненных из кремния, с разными свойствами проводимости и *внутреннего слоя*, состоящего из чистого монокристаллического кремния. Внутренний слой обладает определенной проводимостью.

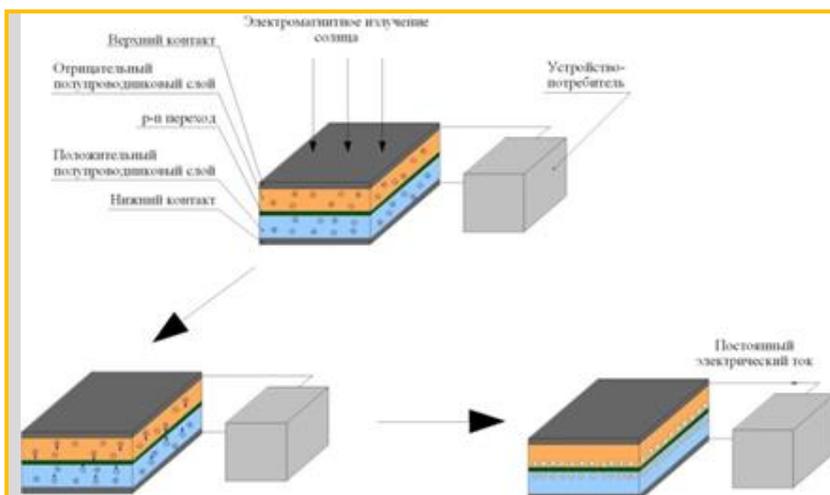
Такую проводимость металла в физике называют еще дырочной проводимостью. Один из внешних проводников тоньше противоположного слоя и покрыт специальным слоем, образующим цельный металлический контакт.

Интересный факт

В последнее время наметился прогресс в создании ФЭП на основе наноантенн, напрямую преобразующих электромагнитную энергию светового излучения в электрический ток. Перспективность наноантенн обусловлена их высоким теоретическим КПД (до 85%) и потенциально более низкой стоимостью.

На кремниевую пластину наносят слой бора и фосфора. Таким образом, получают два слоя покрытия: первый – это кремний с фосфором, второй – кремний с бором.

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА



В первом слое возникают свободные электроны, во втором они отсутствуют, образуя, таким образом, так называемые дырки. Когда на пластину попадают солнечные лучи, в слоях начинается движение электрических частиц из одного слоя в другой, что индуцирует электрический ток. При прямом попадании солнечных лучей, ток образуется в каждом миллиметре пластины. Принцип работы сводится к тому, что ток проходит по направленным «коридорам». Их легко заметить, так как они лежат на пластине в виде небольшой сеточки. Одной маленькой пластины достаточно, чтобы подзарядить фонарик. Чтобы получить электрический ток для работы частного жилого дома или дачи, одной пластинки недостаточно. Для этих целей создают большие цепи пластин, для чего соединяют их друг с другом. Здесь действует простое правило: чем больше батарея, тем она мощнее. Далее кремниевые пластины соединяют цепями, после чего проверяют напряжение в готовой батарее специальным прибором: если оно есть, значит, батарея собрана правильно, если нет, значит, что-то не так. Выяснилось, что солнечные батареи могут работать от любых источников света, даже от обычной стационарной лампочки.

Современный мир уже невозможно представить без электричества, и аккумулирующих его устройств, в частности – солнечных батарей, а, следовательно, чтобы идти в ногу со временем, людям нужно применять новые нетрадиционные методы энергоснабжения, хотя бы для того, чтобы наша жизнь в быту и на природе стала более комфортной. Сегодня солнечные батареи массово применяются в качестве зарядных устройств небольшой мощности – для сотовых телефонов и другой бытовой техники.



Солнечные панели на крыше дома

Часто батарею называют прибором солнечного коллектора⁹. Не стоит путать батарею с устройством солнечного коллектора. Устройство бытового кол-

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

лектора направлено на нагрев материала теплоносителя, он не создает электрическую энергию, а производит нагрев. Иными словами, главная цель работы солнечного коллектора – это отопление жилых и бытовых помещений.



Солнечная энергия может применяться в различных химических процессах.

Швейцарская компания «Clean Hydrogen Producers» («CHP») разработала технологию производства водорода из воды при помощи параболических солнечных концентраторов. Площадь зеркал установки составляет 93 м^2 . В фокусе концентратора температура достигает 2200°C . Вода начинает разлагаться на водород и кислород при температуре более 1700°C . За световой день 6,5 часов ($6.5 \text{ кВт}\cdot\text{ч}/\text{м}^2$) установка «CHP» может разлагать на водород и кислород 94.9 литров воды. Производство водорода составит 3800 кг в год (около 10.4 кг в день). Водород может использоваться для производства электроэнергии, или в качестве топлива на транспорте.

Широкое использование солнечной энергетики в России имеет большое значение, так как более 10 млн граждан нашей страны на сегодняшний день проживают без централизованного энергоснабжения. Солнечная энергетика в России обладает огромным потенциалом для ее использования, особенно в Крас-

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

нодарском крае и Ставрополье, Якутии и Магаданской области. Количество солнечных дней в году во многих регионах Сибири и на юге страны достигает до 300. Такое же климатическое состояние имеет место в Южной Европе, где ФЭС активно используются. Применение солнечной энергетики в России особенно полезным будет для регионов, где подключение к единой энергосистеме обойдется слишком дорого. К таким регионам относятся отдаленные районы Восточной Сибири и Дальнего Востока, на долю которых выпадает достаточное количество солнечных часов. Солнечная энергетика в России может быть с успехом использована и в городах и районах с централизованным электрообеспечением. Примером здесь может служить опыт развитых стран, где солнечная энергия активно используется для автономного освещения подъездов жилых домов, рекламных щитов и т.п. Предприятия малого и среднего бизнеса используют солнечные системы для сокращения издержек в процессе производства и эксплуатации своих объектов.

Вопросы и задания

1. Что такое традиционная энергетика? Виды традиционной энергетики. Приведите примеры альтернативных источников энергии.
2. Что является газообразным, жидким, твердым естественным топливом? Расскажите о каждом виде естественного топлива.
3. Отличие естественного топлива от искусственного. Приведите примеры.
4. Из чего получают ядерное топливо, почему используется именно этот источник энергии? Что еще можно использовать для получения ядерного топлива и почему?
5. Перечислите существующие современные фотоэлементы и дайте им характеристику.
6. Как солнечные коллекторы могут применяться для приготовления пищи?
7. Где могут быть использованы солнечные батареи?
8. Сформулируйте достоинства и недостатки солнечной энергетики.

Глоссарий

1. **Ректификация** – разделение бинарных смесей на отдельные компоненты.
2. **Риформинг** – промышленный процесс переработки бензиновых и лигроиновых фракций нефти с целью получения высококачественных бензинов и ароматических углеводородов.

3. Каустоболиты – горючие полезные ископаемые органического происхождения, представляющие собой продукты преобразования остатков растительных, реже животных, организмов.

4. Обогащение урана – технологический процесс увеличения содержания изотопа ^{235}U в уране.

5. Обедненный уран – уран, состоящий преимущественно из изотопа урана ^{238}U .

6. Фотоэлемент – электронный прибор, который преобразует энергию фотонов в электрическую энергию.

7. Фотон – элементарная частица, квант электромагнитного излучения (в узком смысле – света). Это безмассовая частица, способная существовать в вакууме только двигаясь со скоростью света. Электрический заряд фотона также равен нулю.

8. Солнечная батарея – несколько объединенных фотоэлектрических преобразователей (фотоэлементов) – полупроводниковых устройств, прямо преобразующих солнечную энергию в постоянный электрический ток.

9. Солнечный коллектор – устройство для сбора тепловой энергии Солнца (гелиоустановка), переносимой видимым светом и ближним инфракрасным излучением. В отличие от солнечных батарей, производящих непосредственно электричество, солнечный коллектор производит нагрев материала-теплоносителя.

Список литературы

1. Аметистов Е.В. (ред.). Основы современной энергетики. – М.: МЭИ, 2008. – 1104 с.
2. Быстрицкий Г.Ф. Основы энергетики. – 2013.
3. Власов В.Г. Физико-химические свойства нефтей и их фракций. – 2013.
4. Рубан С.С. Нетрадиционные источники энергии. – М.: Энергия, 2003.
5. Телкео М. Аккумуляирование солнечного тепла. Исследования по использованию солнечной энергии. – М., 1957.

Дополнительная литература

1. Новости энергетики: www.novostienergetiki.ru
2. Бушуев В.В. Структурная энергия как потенциал развития. – 2014.
3. Энергетика в России и в мире: проблемы и перспективы. – М.: МАИК «Наука/Интерпериодика», 2001.
4. Renewables 2012. Global Status Report: www.map.ren21.net/GSR/GSR2012.pdf
5. Плеханов С.И. Солнце – это жизнь, а не батарейка. – Химия и жизнь. 2012. №8: www.hij.ru/read/issues/2012/avgust/1174

РАЗДЕЛ 1. ЭНЕРГИЯ. ВЗГЛЯД ХИМИКА

6. Краснок А.Е., Максимов И.С., Денисюк А.И., Белов П.А., Мирошниченко А.Е., Симовский К.Р., Кившарь Ю.С. Оптические наноантенны. – Успехи физических наук. 2013. Т. 183. №6. С. 561-589: www.ufn.ru/ru/articles/2013/6/a

Движение – это жизнь.



Авторы: Отлёттов Арсений Андреевич и Серебрякова Мария Константиновна.

Область научных интересов: исследование строения молекул методами газовой электронографии и квантовой химии и биохимические процессы организма человека.

Научные достижения: участники и победители различных олимпиад и конференций в области неорганической, физической и квантовой химии, биохимии.

Введение

Живой организм постоянно движется, растет, размножается, питается. Все это он совершает только благодаря *молекулярным машинам*¹ – микроскопическим устройствам, естественно вплетенным миллионами лет эволюции в наши тела.



Интересный факт

В теле человека примерно сто триллионов клеток, но лишь десятая часть из них – человеческие клетки. Остальные – бактерии.

Как правило, под *машиной* понимают любую систему, состоящую из частей, сформированных и связанных так, чтобы изменять, передавать, и направлять используемые силы определенным способом для достижения определенной цели, такой как выполнение полезной работы. Именно поэтому такие структуры, как гормоны, ферменты, рибосомы, ДНК, АТФ-синтетаза и многие другие, относят к молекулярным машинам.

Они микроскопически малы, состоят всего из нескольких молекул, но, несмотря на это, молекулярные машины играют очень важную роль в нашей жизни – они порождают саму жизнь. Долгое время такие машины создавались только природой. Лишь в XX веке человек начал предпринимать первые попытки в создании элементарных прототипов этих устройств.

РАЗДЕЛ 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

Обобщая все выше написанное, можно сказать, что **молекулярная машина** – это совокупность определенного числа молекулярных компонентов, производящая квазимеханическое движение в ответ на специфическое внешнее воздействие.

Основным строительным материалом молекулярных машин являются белки. Именно из них состоят ферменты, ускоряющие химическую реакцию в миллион раз, гормоны – это так называемые дирижеры жизни, ДНК (дезоксирибонуклеиновая кислота), хранящая всю информацию в аминокислотной последовательности, и рибосомы, творящие и синтезирующие все белки.

Умение создавать и управлять такими машинами даст людям огромные возможности, о которых многие даже никогда не задумывались.

В этом разделе более подробно рассматриваются различные виды естественных молекулярных машин, созданных природой, а также искусственные, изобретенные человеком.

История

В 1986 году вышла книга Эрика Дрекслера «Машины создания» («*Engines of Creation*»). В этой книге автор описывал микроскопические механические устройства, способные оперировать отдельными молекулами и атомами. Дрекслер предсказывал глобальные изменения во всех сферах жизни и деятельности человечества, вызванные массовым применением таких устройств. Но автором самой концепции масштабирования техники «вниз» является не Дрекслер. Великий физик Ричард Фейнман (один из создателей квантовой электродинамики, и автор одного из лучших курсов общей физики), еще в 1959 году прочитал лекцию «Там, внизу, полно места» («*There's Plenty of Room at the Bottom*»). В этой лекции Фейнман рассматривает возможность создания сверхмалых технических устройств, в том числе и способных оперировать отдельными атомами и молекулами.

В основе наномеханического подхода, развиваемого непосредственно Дрекслером, лежала идея создания искусственных наноразмерных конструкций, которые были бы приспособлены для выполнения необходимых действий. Со временем, писал Дрекслер, промышленные средства молекулярной сборки

РАЗДЕЛ 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

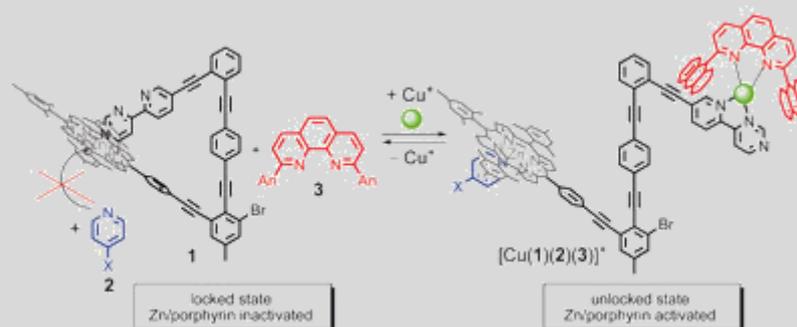
разовьются до уровня, когда станет возможным создавать нанороботов – устройства размеров порядка сотен нанометров, выполняющие любые манипуляции с атомами вещества (в том числе сборку и разборку) по заданным программам.

Молекулярные переключатели (Molecular Switches)

Молекулярные переключатели – это молекулы, способные существовать в двух и более устойчивых формах, между которыми возможны обратимые переходы при внешних воздействиях, таких как нагревание, освещение, изменение pH среды, действие химических веществ, магнитных или электрических полей. Одной из самых простейших форм синтетического молекулярного переключателя является индикатор pH среды, который меняет окраску в зависимости от кислотности исследуемой среды.

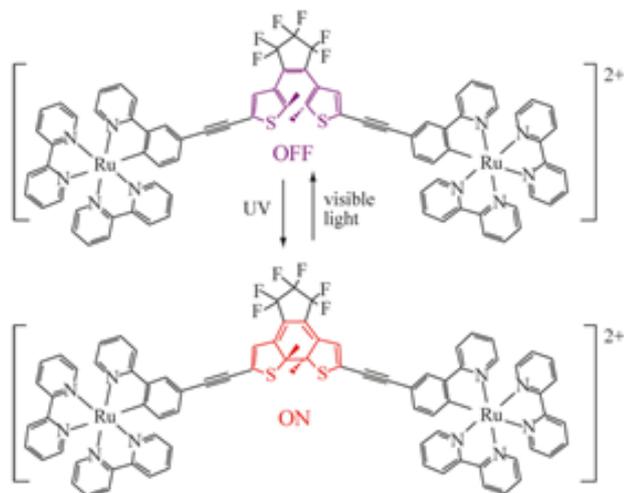
Интересный факт

Исследователи из Германии создали молекулярный нанопереключатель, который обратимо и неоднократно может быть активирован для контроля химической реакции. Работа предлагает подходы к созданию молекулярных машин, способных обмениваться информацией друг с другом, а также дает возможности контроля сложных каскадных реакций с помощью простого химического переключателя:



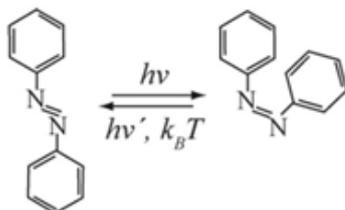
Исследование и разработка молекулярных переключателей ведется в основном в двух областях: создание *молекулярного компьютера* и *управление биохимическими процессами в живом организме*. В фотохромных переключателях происходит обратимая фотохимическая реакция, например, цис- и транс-изомеризация или раскрытие-замыкание цикла:

РАЗДЕЛ 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ



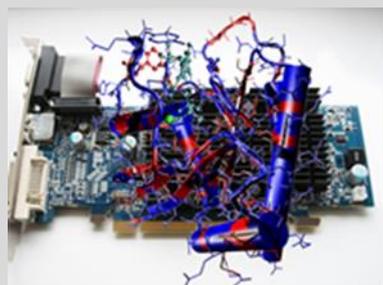
*Обратимое раскрытие-замыкание цикла
в фотохромном молекулярном переключателе*

Многие из этих реакций возможны и при нагревании: например, молекулы, содержащие в качестве фрагмента азобензол, способны резко менять геометрическую форму при нагревании:



*Цис-транс-изомеризация азобензола
при нагревании и под действием света*

Любое изменение свойств молекулы-переключателя при внешнем воздействии выражается в появлении сигнала определенной природы – оптической, электрической, биологической и др. Благодаря этому молекулярные переключатели могут служить компонентами наноэлектронных устройств.



Интересный факт

Молекулярный компьютер – это устройство, в котором вместо кремниевых чипов, применяемых в современных компьютерах, работают молекулы и молекулярные ансамбли. В основе новой технологической эры лежат так называемые «интеллектуальные молекулы». Такие молекулы могут существовать в двух термодинамически устойчивых состоя-

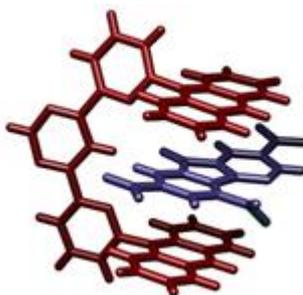
РАЗДЕЛ 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

ниях, каждое из которых имеет свои физические и химические свойства. Переводить молекулу из одного состояния в другое (переключать) можно с помощью света, тепла, химических агентов, электрического и магнитного поля и т.д. Фактически, такие переключаемые бистабильные молекулы – это наноразмерная двухбитовая система, воспроизводящая на молекулярном уровне функцию классического транзистора.

Молекулярный пинцет (Molecular Tweezers)

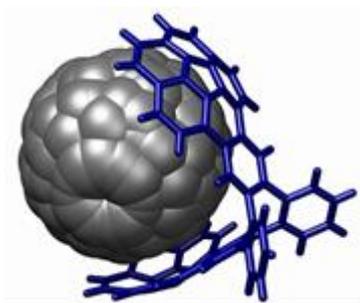
Молекулярный пинцет – это нециклическая *молекула-хозяин* с открытой полостью, которая может захватывать *молекулу-гостя* через нековалентные взаимодействия. Таковыми могут быть водородные и ван-дер-ваальсовы связи, координационные связи с металлом, гидрофобные и $\pi - \pi$ – взаимодействия и др. Первым данный термин ввел *Говард Уитлок*, но разрабатывал эту область *Стивен Зиммерман* в конце 80-х и начале 90-х годов XX века, а позднее *Франк-Геррит Кланер*.

Молекулярные пинцеты высокоспецифичны и рассчитаны на определенную группу соединений:



Тринитрофлуорин, связанный молекулярным пинцетом

Пинцет на рисунке ниже состоит из двух вогнутых корануленов, которые обволакивают фуллерен² за счет $\pi - \pi$ – взаимодействия:

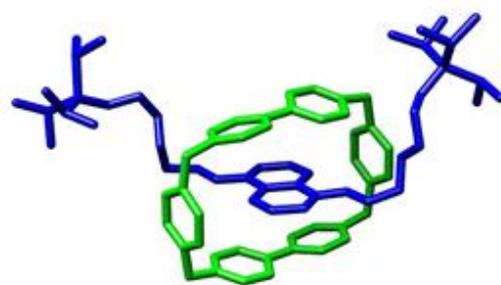


Фуллерен, связанный молекулярным пинцетом
с помощью $\pi - \pi$ – взаимодействия

Молекулярный трансфер (Molecular Shuttle)

Молекулярный трансфер (*челнок*) представляет собой комплекс, способный перемещать молекулу или ион из стороны в сторону. Первый прототип молекулярного челнока был синтезирован в 1991 году на основе *ротаксана*³.

Сейчас **ротаксаны** – это целый класс соединений, состоящие из молекулы гантеливидной формы и циклической, «надетой» на нее. Впервые ротаксан был синтезирован в 1967 году И. Харрисоном и С. Харрисоном (США). Компоненты ротаксанов связаны исключительно механически, без участия химических связей. Синтезируют их с помощью «закупоривания» гантеливидной молекулы с продетым циклом.



Структура ротаксана

При этом цикл оказывается заперт на «нити» другой молекулы за счет объемных концов последней. Благодаря своей структуре ротаксаны способны вращаться вокруг главной оси и переходить от одного края гантеливидной молекулы к другому.

Ниже можно увидеть схематично представленный **молекулярный трансфер**, где макроцикл (выделен зеленым цветом) перемещается между двумя станциями (отмечены желтым цветом):

РАЗДЕЛ 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

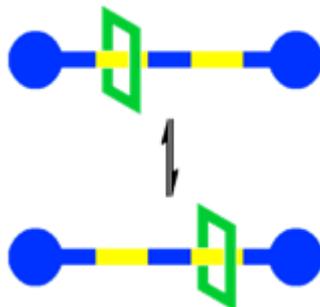
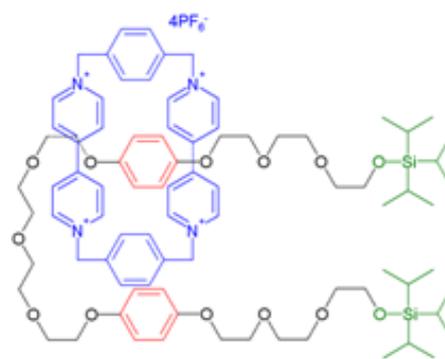


Схема молекулярного трансфера

Молекулярный трансфер состоит из цепи молекул этиленгликоля, прерванной двумя ареновыми группами, действующими в качестве, так называемых, станций. Концевые блоки (пробки) состоят из объемных триизопропилсилиловых групп. Так называемой, «бусинкой» является тетракатон циклофана, состоящий из *l*-фенилоновых групп. «Бусинка» привязана к одному из концов за счет π –



Структура молекулярного трансфера

π – взаимодействия. Но так как энергия активации перехода имеет сравнительно небольшую величину (около 13 ккал/моль), тетракатон циклофана может практически беспрепятственно курсировать от одного конца молекулы к другому.

Искусственная рибосома⁴

Молекула ротаксана уже заменила химикам рибосому.

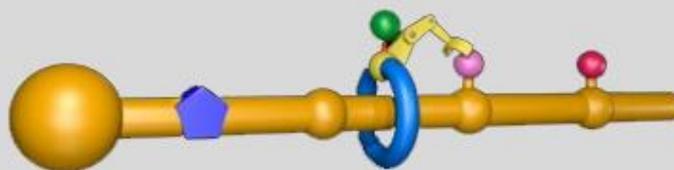


Схема ротаксановой «рибосомы»

Исследователи из Манчестера и Эдинбурга последовательно добавили к осевой части три аминокислоты, которые не позволяли кольцу соскользнуть. К кольцу тоже присоединили три аминокислоты, но уже в виде цепи. Эта трехаминокислотная цепь на кольце была рабочей «рукой»: последним в ней стоял цистеин с активной серосодержащей тиоловой (или сульфгидрильной) группой. При нагревании тиоловая группа

РАЗДЕЛ 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

переносила аминокислоту на кольцо, точнее, на конец присоединенной к кольцу аминокислотной руки. Таким образом, полипептидная последовательность удлиняла сама себя, используя кольцо как опору, стаминау.

После того как «рука» собирала все аминокислоты с оси, кольцо соскальзывало с нее, а саму «руку» можно было отсоединять от кольца. Получалась олигопептидная молекула, в которой три крайние аминокислоты стояли в той последовательности, в которой их располагали на оси. Нетрудно указать на отличия от рибосомы: у ротаксановой системы код – это просто последовательность, в которой она встречает новое сырье; такого сложного декодирования, как при биосинтезе, тут нет. Кроме того, сам «код» тут разрушается (аминокислоты счищаются с оси-матрицы), а весь процесс происходит довольно медленно. На синтез пептида с помощью такой системы уходили часы и дни, тогда как рибосома синтезирует белки со скоростью 15-20 аминокислот в секунду. Не говоря уже о том, что ротаксановая «рибосома» служит только один раз и синтезирует лишь один пептид, после чего распадается.

Исследователи полагают, что ротаксановая машина в будущем может стать даже более эффективной, чем обычные (и более скоростные) методы синтеза, – пептиды, полученные с помощью ротаксана, легче очистить и изолировать. Ну и, разумеется, нельзя забывать о фундаментальном значении результатов, которые помогут лучше понять, как работают молекулярные машины.

Перенос аминокислот с помощью сульфгидрильных групп не изобретение химиков – такой реакцией пользуются некоторые бактерии. С другой стороны, ротаксановые молекулы уже давно привлекают ученых именно как инструмент кодирования и хранения информации, а также как регуляторы химических реакций, которые включают или выключают другие молекулы-катализаторы.

Вопросы и задания

1. Какой принцип лежит в основе работы молекулярных переключателей?
2. Какие молекулярные машины встречаются в нашем организме?
3. Назовите принцип действия молекулярного трансфера.
4. Какие функции выполняет рибосома в клетке?

Глоссарий

1. Молекулярная машина – совокупность определенного числа молекулярных компонентов, производящая квазимеханическое движение в ответ на специфическое внешнее воздействие.

РАЗДЕЛ 2. МОЛЕКУЛЯРНЫЕ МАШИНЫ

2. Фуллерены – молекулярные соединения, принадлежащие к классу аллотропных форм углерода и представляющие собой выпуклые замкнутые многогранники, составленные из четного числа трехкоординированных атомов углерода.

3. Ротаксаны – класс соединений, состоящих из молекулы гантелевидной формы и циклической молекулы, «надетой» на нее.

4. Рибосома – важнейший немембранный органоид живой клетки сферической или слегка эллипсоидной формы, диаметром от 15-20 нм (прокариоты) до 25-30 нм (эукариоты), состоящий из большой и малой субъединиц.

Список литературы

1. *Sauvage J.-P. (Ed.). Molecular Machines and Motors. – Structure and Bonding. 2001. Vol. 99. 302 p.*
2. *Frayse S., Coudret C., Launay J.-P. Synthesis and Properties of Dinuclear Complexes with a Photochromic Bridge: An Intervalence Electron Transfer Switching «On» and «Off». – European Journal of Inorganic Chemistry. 2000. Vol. 2000. Iss. 7. Pp. 1581-1590.*
3. *Anelli P. L., Spencer N., Stoddart J. F. A Molecular Shuttle. – Journal of the American Chemical Society. 1991. Vol. 113. Iss. 13. Pp. 5131-5133.*
4. *Petitjean A., Khoury R. G., Kyritsakas N., Lehn J.-M. Dynamic Devices. Shape Switching and Substrate Binding in Ion-Controlled Nanomechanical Molecular Tweezers. – Journal of the American Chemical Society. 2004. Vol. 126. Iss. 21. Pp. 6637-6647.*
5. *Lewandowski B., De Bo G., and others. Sequence-Specific Peptide Synthesis by an Artificial Small-Molecule Machine. – Science. 2013. Vol. 339.*

Дополнительная литература

1. *Дрекслер Э. Машины созидания. – 1986.*
2. *Фейнман Р. Ф. Внизу полным-полно места: приглашение в новый мир физики. – Российский химический журнал. 2002. Т. 96. №5. С. 4-6.*



Автор: Дамрина Ксения Витальевна.

Область научных интересов: термодинамика водных растворов аминокислот и дипептидов.

Научные достижения: публикации в ведущих российских журналах, в том числе 5 статей на русском и английском языках; выступления на 6 конференциях международного и российского уровней.



Автор: Ксенофонтов Александр Андреевич.

Область научных интересов: физико-химическое и квантово-химическое исследование бис(дипирролилметанов).

Научные достижения: публикации в ведущих российских и мировых журналах, в том числе 6 статей и 23 тезиса; выступления на 14 научных конференциях российского и международного уровней.

Введение

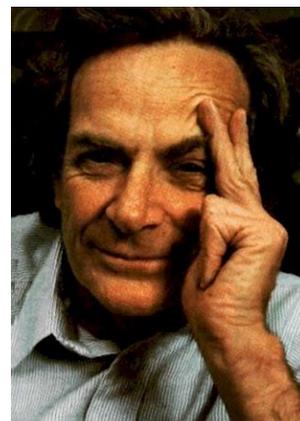
Нанотехнология как междисциплинарное направление, сформировавшееся в мировой науке и технике в последние 20-25 лет, изучает объекты, размер которых составляет примерно 0,1-100 нм ($1 \text{ нм} = 10^{-9} \text{ м}$). Важной составляющей этого научно-технического направления является разработка **наноструктурных материалов** (или **наноматериалов**). Под наноструктурными (нанокристаллическими, нанокомпозитными, нанофазными, нановолокнистыми и т.д.) материалами принято понимать материалы, основные структурные элементы которых (кристаллиты, волокна, слои, поры) *не превышают 100 нм, по крайней мере в одном направлении*.

Благодаря своим уникальным свойствам наноматериалы занимают ведущее положение в современном материаловедении.

Историческая справка

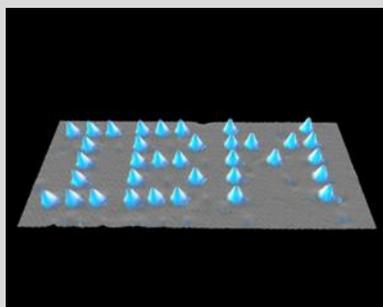
«Дедушкой» нанотехнологий можно считать греческого философа *Демокрита*. 2400 лет назад он впервые использовал слово «атом» для описания самой малой частицы вещества. В 1905 году швейцарский физик *Альберт Эйнштейн* опубликовал работу, в которой доказал, что размер молекулы сахара составляет приблизительно 1 нм. В 1931 году немецкие физики *Макс Кнолл* и *Эрнст Руска* создали электронный микроскоп, который впервые позволил исследовать нано-объекты.

В 1959 году американский физик *Ричард Фейнман* опубликовал работу, где впервые оценивались перспективы миниатюризации. Основные положения нанотехнологий были намечены в его легендарной лекции «Внизу полным-полно места» («*There's Plenty of Room at the Bottom*»), произнесенной им в Калифорнийском Технологическом Институте. Фейнман научно доказал, что с точки зрения фундаментальных законов физики нет никаких препятствий к тому, чтобы создавать вещи прямо из атомов. Тогда его слова казались фантастикой только лишь по одной причине: еще не существовало технологии, позволяющей оперировать отдельными атомами.



Р. Фейнман

Интересный факт



28 сентября 1989 года сотрудник «IBM» Дон Эйглер стал первым человеком в истории, который смог контролировать отдельный атом. Эйглер со своей командой использовал сканирующий туннельный микроскоп, чтобы расположить 35 атомов ксенона в виде букв «IBM». Беспрецедентная возможность манипулировать частицами стала знаковым моментом в продвижении исследований в области наноаук и начала эру нанотехнологий.

В 1968 году *Альфред Чо* и *Джон Артур*, сотрудники научного подразделения американской компании «Bell», разработали теоретические основы нано-об-

работки поверхностей. В 1974 году японский физик *Норио Танигучи* ввел в научный оборот слово «нанотехнология». В 1985 году американские физики *Роберт Керл, Хэрольд Крото* и *Ричард Смолли* создали технологию, позволяющую точно измерять предметы диаметром в один нанометр. В том же году в парах графита ученые обнаружили молекулы, состоящие из 60 и 70 атомов углерода. В 1996 году они были удостоены Нобелевской премии по химии за открытие *фуллерена*.

Классификация наноматериалов

Поскольку *нанохимия* – наука сравнительно молодая, пока нет ни единой терминологии, ни классификации того, что она изучает. Более того: можно сказать, что классификаций столько же, сколько ученых. Относительно общепризнанным считается, что нанохимия исследует получение и свойства различных *наносистем*.

Под **наносистемой** здесь понимается взвесь наночастиц размером не более 100 нм в некоторой среде. При этом сами наночастицы следует понимать, как системы, состоящие из еще более мелких единиц – **кластеров** – минимальных строительных «кирпичиков» вещества. Размер кластера не превышает 10 нм. Именно на уровне кластеров активно проявляются всевозможные **квантовые эффекты**¹.

В науке было немало попыток классифицировать объекты нанохимии. Следующая таблица поможет не запутаться в определениях:

Фазовое состояние	Единичные атомы	Кластеры	Наночастицы	Компактное вещество
Диаметр, нм	0,1-0,3	0,3-10	10-100	свыше 100
Количество атомов	1-10	10-10 ⁶	10 ⁶ -10 ⁹	свыше 10 ⁹

Итак, примерами наносистем могут быть многоатомные кластеры и молекулы, наноклапты и нанокристаллы. Такой подход позволяет рассматривать единичные атомы как нижнюю границу нанохимии, а верхняя граница – это такое количество атомов в объекте, дальнейшее увеличение которого ведет к потере специфических свойств наночастицы – они становятся аналогичными свойствам

компактного вещества. Количество атомов, определяющих верхнюю границу, индивидуально для каждого вещества.

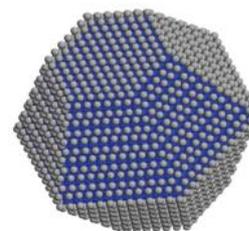
По *геометрическому признаку (мерности)* нанообъекты можно классифицировать с разных точек зрения: например, по количеству измерений, в которых объект имеет макроскопические или наноскопические размеры:

Характеристики объекта	Количество измерений менее 100 нм	Количество измерений более 100 нм	Примеры
Все три размера (длина, ширина и высота) менее 100 нм	3-мерный объект	0-мерный объект	Фуллерены, квантовые точки ² , коллоидные растворы, микроэмульсии
Поперечные размеры менее 100 нм, а длина сколь угодно велика	2-мерный объект	1-мерный объект	Нанотрубки, нановолокна, нанокапилляры, нанопоры
Только один размер (толщина) менее 100 нм, а длина и ширина сколь угодно велики	1-мерный объект	2-мерный объект	Нанопленки, нанослои
Все три измерения превышают 100 нм	0-мерный объект	3-мерный объект	Обычные макротела

Классификация нанообъектов по их мерности важна не только с формальной точки зрения. Геометрия существенно влияет на их физико-химические свойства.

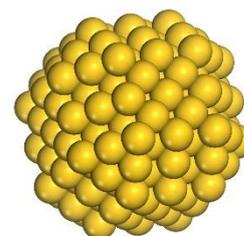
В зависимости от *вещества, формы кластеров и типа связи между атомами* существует величайшее множество нанообъектов:

I. Частицы из атомов инертных газов: это самые простые нанообъекты. Атомы инертных газов с полностью заполненными электронными оболочками слабо взаимодействуют между собой посредством сил Ван-дер-Ваальса. При описании таких частиц с достаточно хорошей точностью применима модель твердых шаров. Энергия связи, то есть энергия, затрачиваемая на отрыв отдельного атома от такой наночастицы, очень мала, поэтому они существуют при температурах не выше 10-100 К.

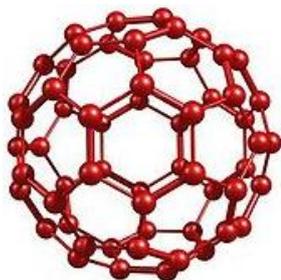


Наночастица
аргона

II. Частицы металлов: в металлических кластерах из нескольких атомов может быть реализован как ковалентный, так и металлический тип связи. Наночастицы металлов обладают большой реакционной способностью и часто используются в качестве катализаторов. Наночастицы металлов обычно принимают правильную форму – октаэдра, икосаэдра, тетрадекаэдра.



Наночастица
золота

III. Фуллерены: фуллерены представляют собой полые внутри частицы,

Молекула
фуллерена C_{60}

образованные многогранниками из атомов углерода, связанных ковалентной связью. Это недавно открытая природная форма углерода, существующая наряду с уже хорошо известными графитом и алмазом. Особое место среди фуллеренов занимает частица из 60 атомов углерода – C_{60} , напоминающая микроскопический футбольный мяч. Фуллерены находят широкое применение в создании новых смазок и антифрикционных покрытий, новых типов топлива, алмазоподобных соединений сверхвысокой твердости, датчиков и красок.

новых покрытий, новых типов топлива, алмазоподобных соединений сверхвысокой твердости, датчиков и красок.



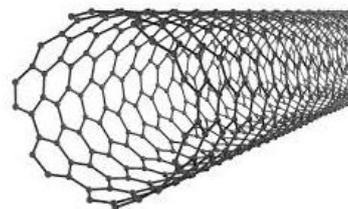
Биосфера Фуллера
(музей в Монреале,
Канада)

Интересный факт

Своим названием фуллерены (или бакиболы) обязаны американскому инженеру и дизайнеру Ричарду Бакминстеру Фуллеру, применявшему для постройки куполов своих зданий пяти- и шестиугольники, являющиеся основными структурными элементами молекулярных каркасов всех фуллеренов. Наиболее распространенная молекула фуллерена C_{60} именуется шаром Баки или бакминстерфуллереном.

IV. Нанотрубки: нанотрубка – это полая внутри молекула, состоящая из

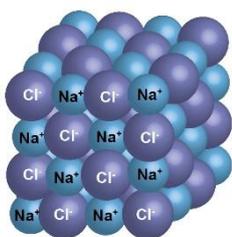
порядка 1 млн атомов углерода и представляющая собой однослойную трубку диаметром около нанометра и длиной в несколько десятков микрон. На ее поверхности атомы углерода расположены в вершинах правильных шестиугольников. Нанотрубки обладают рядом уникальнейших свойств – высокой удельной поверхностью, электропроводностью, прочностью, – благодаря которым они находят большое число областей применения, преимущественно в создании новых материалов, электронике и сканирующей микроскопии.



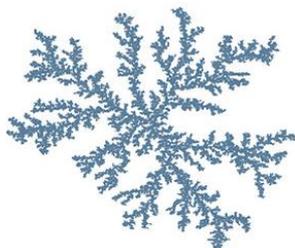
Молекула однослойной нанотрубки

Интересный факт

Из нанотрубок делают новые источники энергии – топливные ячейки, способные работать в 3 раза дольше, чем простые батарейки аналогичного размера. Топливная ячейка заправляется метиловым спиртом CH_3OH , который в ходе реакции расщепляется на кислород O_2 и водород H_2 , и в результате выделяется тепло и электричество. Эффективность этого процесса зависит от размера катализатора, поэтому наиболее перспективным «ускорителем» для этого процесса будут являться наночастицы платины, нанесенные на нанотрубки. При использовании подобной ячейки в сотовом телефоне он сможет находиться в режиме ожидания около двух недель – вместо 4 дней, как нынешнее поколение телефонов, а время работы ноутбуков увеличится с нынешних 4-5 часов до нескольких суток. В настоящее время разработками топливных ячеек заняты многие компании, такие как «Casio», «Sony», «Hitachi» и «Samsung».



Кластер NaCl



Фрактальный кластер наночастиц серебра



Молекулярный кластер белка ферредоксина

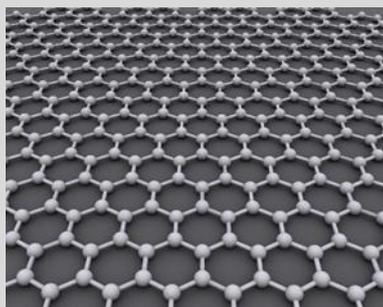
V. Ионные кластеры: ионные кластеры представляют собой классическую картину, характерную для иллюстрации ионной связи в кристаллической решетке хлорида натрия NaCl . Если ионная наночастица достаточно велика, то ее структура близка к структуре объемного кристалла. Такие ионные соединения находят применение в создании фотопленок с высоким разрешением, молекулярных фотодетекторов, различных областях микроэлектроники и электрооптики.

VI. Фрактальные кластеры: фрактальным называется объект с разветвленной структурой. Таковы сажа, коллоиды, различные аэрозоли и аэрогели. *Фрактал* – это такой объект, в котором при возрастающем увеличении можно увидеть, как одна и та же структура повторяется в нем на всех уровнях и в любом масштабе.

VII. Молекулярные кластеры: большинство кластеров являются молекулярными. Их число и разнообразие огромны. К ним относятся многие биологические макромолекулы.

Принципы получения наноматериалов

Интересный факт



Структура графена

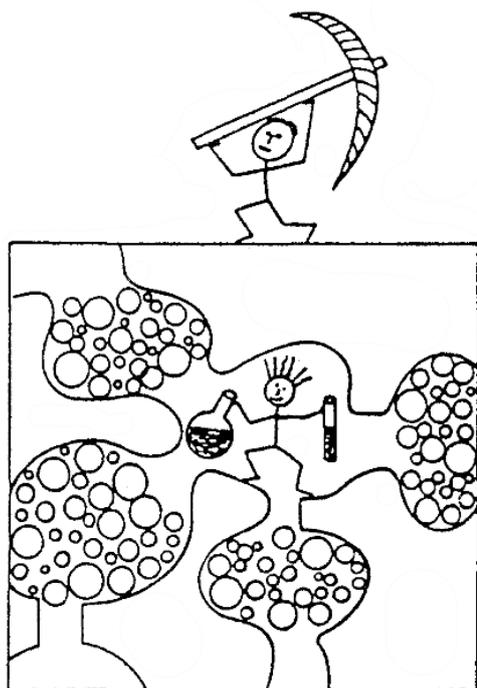
Нобелевской премии по физике в 2010 году удостоились наши бывшие соотечественники Андрей Гейм и Константин Новоселов за «передовые опыты с двумерным материалом – графеном». Эта аллотропная модификация углерода обладает уникальными физико-химическими свойствами, которые делают вещество незаменимым в самых разных сферах. Графен может похвастаться небывалой теплопроводностью, выдающейся прочностью и максимальными из всех известных материалов электропроводящими качествами, что дает возможность на его базе создавать сенсорные экраны, фотоэлементы для солнечных батарей, гибкие электронные приборы, супербыстрые компьютерные чипы и др.

В настоящее время разработаны методы получения наноматериалов как в виде нанопорошков, так и в виде пленок или включений различные матрицы. При этом в качестве нанофазы могут выступать ферро- и ферримагнетики, металлы, полупроводники, диэлектрики и т.д. Наиболее важными факторами, которые необходимо учитывать в ходе синтеза наночастиц, принято считать следующие:

1. Неравновесность систем: практически все наносистемы термодинамически неустойчивы, и их получают в условиях, далеких от равновесных, что позволяет добиться спонтанного зародышеобразования и избежать роста и агрегации сформировавшихся наночастиц.

2. Высокая химическая однородность: однородность наноматериала обеспечивается, если в процессе синтеза не происходит разделения компонентов как в пределах одной наночастицы, так и между частицами.

3. Монодисперсность: так как свойства наночастиц чрезвычайно сильно зависят от их размера, для получения материалов с хорошими функциональными



характеристиками необходимо синтезировать частицы с достаточно узким распределением по размерам.

Все методы получения наноматериалов можно разделить на две большие группы по типу формирования наноструктур: подход **«сверху вниз»** (*bottom-up*) характеризуется ростом наночастиц или сборкой наночастиц из отдельных атомов; а методы, относящиеся к группе **«снизу вверх»** (*top-down*), основаны на «дроблении» частиц до наноразмеров.

1. Методы получения наноматериалов «сверху вниз»:

- испарение в электрической дуге;
- лазерное испарение;
- CVD³;
- магнетронное распыление⁴;
- синтез в нанореакторах;
- золь-гель метод⁵;
- гидротермальный синтез;
- синтез из сверхкритических растворов⁶.

2. Методы получения наноматериалов «снизу вверх»:

- механический помол;
- сонохимия⁷;
- удаление компонента гетерогенной системы.

Другая классификация является очень условной и предполагает деление методов синтеза по способу получения и стабилизации наночастиц. Согласно этой классификации методы синтеза наночастиц подразделяют на **химические** и **физические**, а иногда выделяют еще и механические. Однако четкой границы между этими группами методов не существует.

К чисто химическим методам можно отнести такие способы получения, в которых наночастицы образуются из прекурсоров⁸, не подвергающихся сильным

воздействиям, например, испарению. Другими примерами химических методов являются золь-гель синтез, синтез в мицеллах, химическое осаждение, удаление одного из компонентов гетерогенной системы.

Особое место занимают методы, где наночастицы образуются в результате различных «физических» воздействий, например, ультразвука или микроволн. С одной стороны, микроструктура получаемых в ходе воздействия наноматериалов во многом определяется параметрами физического воздействия: частотой, интенсивностью и т.д. Однако это воздействие в первую очередь инициирует протекание в реакционной смеси различных процессов, в первую очередь, химических реакций, что и приводит к формированию материала с особенной микроструктурой, фазовым составом, уникальными функциональными свойствами. Следует отметить, что зачастую получить материал, обладающий такими свойствами, не используя соответствующее «физическое» воздействие, невозможно. Поэтому эти методы часто относят к промежуточной группе – **физико-химической**. В эту группу также включают сольвотермальный синтез, синтез в сверхкритических растворителях, пиролиз аэрозолей и большинство методов роста наночастиц или пленок из газовой фазы, например, химическое осаждение из газовой фазы (CVD), рост наноструктур по механизму пар-жидкость-кристалл.

Отдельно следует упомянуть методы, которые традиционно относят к чисто физическим. В отличие от химических и физико-химических методов, чисто физические методы, не предполагают образования новых соединений из прекурсоров в ходе химических реакций, хотя новые химические связи при росте наноструктур, безусловно, образуются. В качестве примеров можно привести молекулярно-лучевую эпитаксию⁹ и различные способы испарения с последующим контролем роста в инертной атмосфере и стабилизацией наночастиц. Однако следует отметить, что если рост наночастиц происходит не в инертной атмосфере, то могут происходить различные химические реакции, что, например используется для получения оксидных наночастиц, которые синтезируют в присутствии кислорода. Кроме того, очевидно, к физическим методам получения наноструктур следует отнести различные разновидности литографии¹⁰. Современные литографические технологии позволяют получать полупроводниковые транзисторы размером около 45 нм, и эта область очень быстро развивается в связи с тенденцией к миниатюризации элементов электронных схем.

Получение углеродных наночастиц – фуллеренов и нанотрубок

На сегодняшний день разработано большое число методов получения углеродных наноструктур с разными размерами и свойствами, но суть всех методов одна: фуллерены и нанотрубки образуются в результате химических превращений углеродсодержащих материалов в условиях повышенных температур.

1. Электродуговое распыление графита:

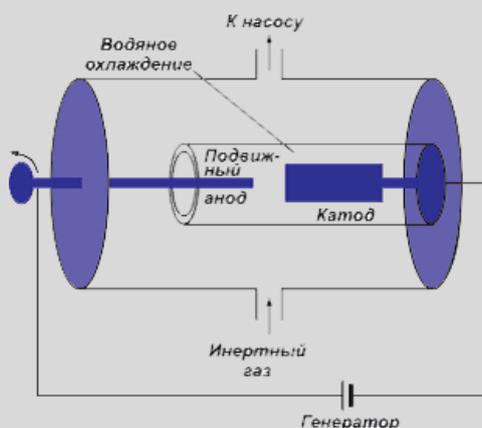


Схема установки В. Кречмера для получения нанотрубок и фуллеренов

Это самый распространенный метод, разработанный *Вольфгангом Кречмером*. Именно так японский ученый *Сумио Иджима* впервые получил нанотрубки в 1991 году.

Суть метода такова: в камере, заполненной инертным газом, между графитовыми электродами горит электрический разряд, ионизирующий атомы газа. Катод и стенки камеры охлаждаются при помощи воды или жидкого азота.

При токе дуги порядка 100 А, давлении газа в несколько раз меньше атмосферного и напряжении на электродах 25-35 В температура образующейся между электродами плазмы достигает 4000 К. При такой температуре поверхность графитового анода интенсивно испаряется. В результате резкого перепада температур атомы углерода уносятся из горячей в более холодную область плазмы¹¹ и конденсируются в осадок на стенках камеры и поверхности катода.

Рассматривая этот осадок в электронный микроскоп, можно увидеть наряду с сажей и графитом новые структуры – фуллерены и нанотрубки. При этом часть осадка, содержащая графит, сажу, и фуллерены осаждаются на холодные стенки камеры, а часть, содержащая графит и нанотрубки – на катод.

2. Лазерное испарение графита:

В этом методе испаряемый лазером графит конденсируется на охлаждаемом коллекторе. Графитовая мишень расположена в длинной кварцевой трубке внутри цилиндрической печи с температурой 1000°C.

Вдоль трубки с невысокой скоростью прокачивается буферный газ (гелий или аргон). Мишень облучают лазером с энергией 140 мДж, длительностью импульса 8 нс и диаметром сфокусированного пучка около 1,6 мм. Продукты термического распыления графита уносятся из горячей области и осаждаются на поверхности охлаждаемого коллектора. В получаемом осадке помимо наночастичек графита обнаруживаются также фуллерены и нанотрубки.

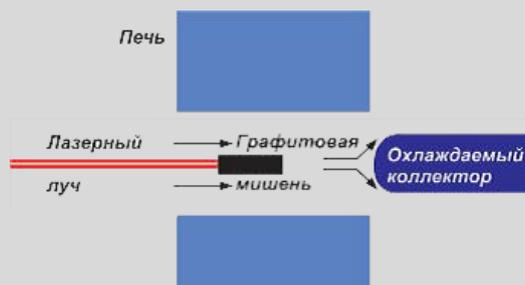


Схема установки для получения фуллеренов и нанотрубок лазерным испарением графита

Важной особенностью лазерного метода является высокая чувствительность характеристик синтезируемых нанотрубок к параметрам лазерного излучения. В частности диаметра нанотрубок прямо зависит от мощности излучения. Это дает возможность получения нанотрубок с заданными структурными параметрами. К недостаткам метода следует отнести его относительно невысокую производительность и трудность масштабирования.

3. CVD-технология (метод химического осаждения из газовой фазы):

Этот метод, разработанный российскими учеными под руководством *Марии Михайловны Томишко*, является наиболее практичным и массовым способом получения углеродных нанотрубок. CVD-метод позволяет получать большое количество одинаковых нанотрубок на поверхности шаблона. Это открывает путь крупномасштабному получению фуллеренов и нанотрубок и созданию на их основе промышленного производства разнообразной нанопродукции. CVD-технология основана на термохимическом осаждении углеродсодержащего газа на поверхности горячего металлического катализатора.

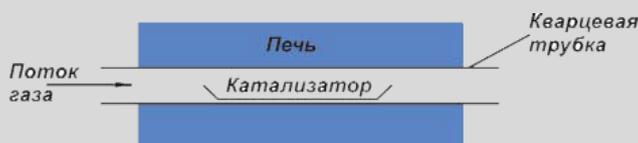


Схема установки для получения фуллеренов и нанотрубок CVD-методом

Углеродсодержащая газовая смесь (обычно смесь ацетилена C_2H_2 или метана CH_4 с азотом N_2) пропускается сквозь кварцевую трубку, помещенную в печь при температуре около $700-1000^\circ C$. В трубке находится керамический тигель с катализатором – металлическим порошком. Разложение углеводорода, происходящее в результате химической реакции атомов газа с атомами металла, приводит к образованию на поверхности катализатора фуллеренов и нанотрубок с внутренним диаметром до 10 нм и длиной до нескольких десятков микрон. Геометрические параметры нанотрубок в существенной степени определяются условиями протекания процесса (времени, температуры, давления и сорта буферного газа и пр.), а также степенью дисперсности и сортом катализатора.

Сферы применения наноматериалов

Области применения нанотехнологий исключительно разнообразны: от электроники, оптической связи и биологических систем до новых материалов. К настоящему времени исследовано немало перспективных направлений, изучено большое количество устройств и систем. Интересно отметить, что в различных областях к нанотехнологии предъявляются совершенно разные требования, и необходимы различные подходы для решения весьма различающихся задач. Например, в медицине, или наномедицине, основной задачей нанотехнологии является миниатюризация, то есть создание новых инструментов для анализа человеческих тканей вплоть до молекулярного уровня, сенсоров размерами меньше клеток, которые позволяли бы наблюдать за происходящими в них процессами, и мельчайших механизмов, которые циркулировали бы по человеческому телу, преследуя патогенные микроорганизмы и нейтрализуя химические токсины.

Применение наноструктур и наноматериалов основано на:

а) *особых физических свойствах наноразмерных материалов*, например, наночастиц золота, которые используются в качестве неорганического красителя для окрашивания стекла и низкотемпературного катализатора;

б) *высокой площади поверхности*, к примеру в мезопористом оксиде титана, который применяется в фотоэлектрохимических ячейках (фотохимических источниках тока);

в) *малых размерах*, которые обуславливают дополнительные возможности для манипуляций и простор для присоединения различных функциональных групп.



Лапка геккона

Интересный факт

Гекконы – маленькие тропические ящерицы – могут взбежать по любой стене, бегать по потолку вниз головой и даже висеть на нем на одной ноге. Помогают им в этом нанотехнологии. Лапка геккона покрыта очень тонкими волосками, которые соприкасаются с большой площадью поверхности на расстоянии нескольких нанометров. Это позволяет образоваться ван-дер-ваальсовым связям между молекулами, и, несмотря на то, что сама по себе связь эта очень слаба, она удерживает вес геккона благодаря миллионам точек сцепления. Связи легко разрушаются при отцеплении, так же, как при отрывании липкой ленты, что позволяет геккону бегать по потолку.

Области применения наноматериалов исключительно многообразны. Среди них можно выделить, в первую очередь, следующие направления:

1. *Инженерия*: создание наноэлектромеханических устройств, молекулярных и наномоторов, систем позиционирования на наноуровне и наномашин; разработка методов нанолитографии и молекулярного дизайна.

2. *Электроника*: разработка и конструирование полевых транзисторов для ЭВМ, нанопроводов, диодов, выпрямителей, и других элементов электроники на наноуровне; развитие области молекулярной электроники; разработка систем с высокой плотностью записи информации.

3. *Оптика*: создание лазеров с перестраиваемой длиной волны, люминесцентных источников излучения, точных оптических систем (микрзеркала); разработка методов нанолитографии; исследование квантовых точек и квантовых структур; разработка волноводов, работающих с использованием эффектов полного внутреннего отражения и дифракции светового излучения; развитие фотоники.

4. *Катализ*: разработка катализаторов на основе наноструктурированных материалов для селективного катализа; создание молекулярных сит и селективных адсорбентов.

5. *Материаловедение*: создание «бездефектных» наноматериалов, направленное получение наноматериалов с заданными функциональными свойствами, разработка методов самоорганизации наноструктур; получение низко-размерных наноструктур.

6. *Трибология*¹²: разработка и изготовление перспективных пар трения и смазочных материалов на основе наноструктур и фуллеренов; исследование корреляции структуры наночастиц и сил трения.

7. *Медицина*: исследование функций ДНК, РНК и белковых структур; получение маркеров вирусов и антител; создание магнитных жидкостей для лечения раковых заболеваний; разработка систем точной доставки лекарств в определенные места живого организма; создание биосовместимых материалов.

8. *Молекулярный дизайн*: манипуляция отдельными атомами и молекулами и сборка из них новых молекул или наноструктур.

Нередко эти области пересекаются. Так, например, создание лазеров с перестраиваемой длиной волны включает в себя не только физическую часть (оптику), но также является материаловедческой, и во многом, инженерной задачей. Стоит отметить, что среди перечисленных направлений на сегодняшний день ведущее положение занимают такие задачи как разработка наноэлектромеханических систем, нано- и молекулярная электроника, а также создание более совершенных носителей информации.

Нанотехнологии в России и мире

Активное проведение исследований в области нанотехнологий и рост объемов рынка продукции, произведенной с их использованием, становится основным направлением экономического развития многих стран. Достижения наноиндустрии используются практически во всех отраслях промышленности, нанотехнологиям отдается самый высокий приоритет при финансировании научных и инновационных программ.

По данным маркетингового исследования, осуществленного исследовательской компанией «NeoAnalytics», в 2011 году объем мирового рынка продукции, произведенной с использованием нанотехнологий, составил около 1000

млрд долларов. В структуре производства указанной продукции по регионам мира наибольшая доля принадлежит США (46%), на втором месте (28%) – страны Европы (Великобритания, Франция, Германия, Финляндия, Швейцария, Италия, Швеция, Дания, Нидерланды). Страны Восточной Азии (Китай, Тайвань, Южная Корея, Япония), по данным 2011 года, обеспечивали 20% рынка продукции наноиндустрии. В число прочих стран, с долей рынка нанотехнологической продукции в 6%, вошли Австралия, Канада, Мексика, Израиль, Новая Зеландия, Малайзия, Таиланд, Сингапур и Филиппины.

Общий объем мировых инвестиций в разработку и внедрение нанотехнологий в 2011 году достиг 64 млрд долларов. Лидирующие позиции по объему инвестиций занимали США (2,5 млрд долларов), на втором месте находилась Россия (2 млрд долларов), третью строчку занимал Китай (ежегодный объем инвестиций – 1,5 млрд долларов). Объем инвестиций в сферу нанотехнологий в Европейском Союзе составил примерно 1 млрд долларов, при этом только Германия инвестировала около 0,7 млрд долларов.

Общемировыми лидерами среди стран по уровню развития науки, технологий и степени промышленного освоения разработок наноиндустрии являются США, Германия, Япония и Южная Корея. Немного ниже уровень нанотехнологического развития, по сравнению с лидерами, в Великобритании, Китае, Франции. Самым быстрорастущим и перспективным является Азиатско-Тихоокеанский регион. Россия отстает от мировых лидеров в данной сфере, так как начала развивать нанотехнологии на 7-10 лет позже конкурентов. Основным фактором, сдерживающим развитие науки, технологий и степени коммерциализации разработок наноиндустрии, является низкий уровень промышленного освоения научных разработок.

В городе Иваново исследования в области нанотехнологий проводятся на базе ИГХТУ, ИХР РАН и ИвГУ. В ИГХТУ научные разработки в этой сфере проводятся на кафедре Технологий керамики и наноматериалов (ТКиН) и на кафедре Неорганической химии. На базе ИХР РАН химией гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем занимаются в лаборатории 3-6. Изучением наноматериалов в ИвГУ занимаются в НИИ наноматериалов ИвГУ, на кафедре Экспериментальной и технической физики и в Шуйском филиале ИвГУ.

Вопросы и задания

1. Какой материал можно назвать наноструктурным?
2. Каким образом можно классифицировать нанообъекты? Перечислите все известные вам наночастицы.
3. Что такое фуллерен? Опишите особенности строения и свойств этой частицы.
4. Что такое нанотрубка? Опишите особенности строения и свойств этой частицы.
5. Расскажите об основных принципах получения наноматериалов. Подходы «сверху вниз» и «снизу вверх».
6. Перечислите основные сферы применения наноматериалов.
7. Напишите эссе на тему «Наноматериалы будущего».
8. Составьте синквейн под названием «Наноматериалы».

Глоссарий

- 1. Квантово-размерный эффект** – эффект, связанный с квантованием энергии носителей заряда, движение которых ограничено в одном, двух или трех направлениях.
- 2. Квантовая точка** – фрагмент проводника или полупроводника (например, CdSe), носители заряда которого ограничены в пространстве по всем трем измерениям.
- 3. CVD-процесс** (от англ. *Chemical Vapor Deposition* – химическое парофазное осаждение) – химический процесс, используемый для получения высокочистых твердых материалов.
- 4. Магнетронное распыление** – технология нанесения тонких пленок на подложку с помощью катодного распыления мишени в плазме магнетронного разряда – диодного разряда в скрещенных полях.
- 5. Золь-гель процесс** – технология синтеза материалов, включающая получение золя с последующим переводом его в гель.
- 6. Сверхкритическая жидкость (сверхкритический флюид)** – состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся при температуре и давлении выше критической точки, является сверхкритической жидкостью.
- 7. Сонохимия (звукохимия)** – раздел химии, который изучает взаимодействие мощных акустических волн и возникающие при этом химические и физико-химические эффекты.
- 8. Прекурсор** – вещество, участвующее в реакции, приводящей к образованию целевого вещества.

9. Молекулярно-лучевая эпитаксия – эпитаксиальный рост в условиях сверхвысокого вакуума. Позволяет выращивать гетероструктуры заданной толщины с моноатомно гладкими гетерограницами и с заданным профилем легирования.

10. Нанопечатная литография – технология, предназначенная для переноса изображения наноструктуры на подложку с покрытием и включающая деформацию покрытия штампом с последующим травлением деформированного покрытия и формированием на подложке наноструктуры.

11. Плазма – частично или полностью ионизированный газ, образованный из нейтральных атомов или молекул и заряженных частиц. Важнейшей особенностью плазмы является ее квазинейтральность, это означает, что объемные плотности положительных и отрицательных заряженных частиц, из которых она образована, оказываются почти одинаковыми.

12. Трибология – наука, раздел физики, занимающаяся исследованием и описанием контактного взаимодействия твердых деформируемых тел при их относительном перемещении. Областью трибологических исследований являются процессы трения, изнашивания и смазки.

Список литературы

1. Андриевский Р.А., Рагуля А.В. Наноструктурные материалы. Учебное пособие для студ. высш. учеб. заведений. – М.: издательский центр «Академия», 2007. – 192 с.
2. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех. – М.: nanonewsnet.ru, 2005. – 444 с.
3. Лукашин А.В., Елисеев А.А. Химические методы синтеза наночастиц. Методические материалы. – М., 2007. – 41 с.
4. Лукашин А.В., Елисеев А.А. Физические методы синтеза наноматериалов. Методические материалы. – М., 2007. – 32 с.
5. Сергеев Г.Б. Нанохимия. – М.: изд-во МГУ, 2007. – 336 с.
6. Цао Г., Ин В. Наноструктуры и наноматериалы. Синтез, свойства и применение. – М.: Научный мир, 2012. – 520 с., 4 с. цв. ил.
7. Елисеев А.А., Лукашин А.В. Применение функциональных наноматериалов. В 2-х частях. – М., 2007. – 99 с.
8. Одногулова Д.А. Направления развития международного сотрудничества России со странами-лидерами в сфере nanoиндустрии. – Вестник ВолГУ. 2013. Сер. 9. Вып. 11. С. 33-38.

Дополнительная литература

1. *Feynman R. P.* There's Plenty of Room at the Bottom. – Engineering and Science. Pp. 22-36.
2. *Autumn K.* How Gecko Toes Stick. – American Scientist. 2006. Vol. 94. Iss. 2. Pp. 124-132.
3. *Третьяков Ю.Д.* Нанотехнологии. Азбука для всех. – М.: Физматлит, 2008. – 368 с.
4. *Шуленбург М.* Нанотехнологии. Новинки завтрашнего дня. – Люксембург: Служба по официальным изданиям Европейского Сообщества, 2006. – 54 с.
5. *Booker R., Boysen E.* Nanotechnology for Dummies. – Wiley Publishing, Inc., Indianapolis, Indiana. 2005. – 361 p.



Автор: Осипов Илья Константинович.

Область научных интересов: изучение многофункциональных фармацевтических систем для фотодинамической терапии рака на основе тетрапиррольных макроциклических соединений и антиоксидантных лекарственных средств.



Автор: Масленникова Алина Николаевна.

Область научных интересов: изучение магнитотепловых свойств порфириновых комплексов при помощи калориметрического метода анализа.

Общие сведения

Благодаря своим превосходным механическим и химическим свойствам биоматериалы используются во многих областях жизнедеятельности человека. В этом разделе мы подробнее рассмотрим наиболее обширные и актуальные области медицины, в которых применяются биоматериалы.

Высокие достижения в медицине и инженерных науках сделали возможным применение искусственных материалов (биоматериалов) в наших телах. **Биоматериалы** – это материалы, которые призваны улучшить качество и продолжительность жизни человека путем замены поврежденных участков его организма: отдельных органов и тканей, которые по разным причинам утратили способность выполнять возложенные на них обязанности. К биоматериалам

можно отнести *эндопротезы в травматологии и ортопедии, пломбировочные материалы в стоматологии, имплантаты в челюстно-лицевой хирургии, медико-косметические средства и слуховые аппараты*. Но использование биоматериалов не ново, они использовались и в далекой древности. Например, в древнем Китае золото использовалось в качестве материала для покрытия зубов в стоматологии. А в эпоху Века счастья благословенный Пророк Мухаммад разрешил одному из своих сподвижников, который сильно повредил свой нос в ходе одного из сражений, пользоваться золотым протезом вместо серебряного. Причиной тому стало то, что серебряный протез источал неприятный запах. Также известно, что в 1880-х годах использовались протезы из слоновой кости.

Свойства биоматериалов

Биоматериалы должны обладать совместимостью с тканями организма и не причинять им вред. Наш организм наделен особым механизмом самозащиты: посторонние предметы или живые тела, попавшие в тело, воспринимаются как угроза, и организм сразу старается нейтрализовать их или избавиться от них разными способами. **Биосовместимость** – это отсутствие реакций со стороны иммунной системы, приводящее к отторжению помещенного в тело материала. Иными словами, биосовместимость предполагает беспрепятственную работу биоматериала. Если в тело вставляется биоматериал, со временем может возникнуть множество разных реакций: взаимодействие биоматериала и белков в тканях, реакция иммунной системы, рост числа лейкоцитов, прилипание друг к другу кровяных пластинок и возникновение опухоли. Такие реакции серьезно влияют на работу биоматериалов в теле человека.

Высокая степень устойчивости к коррозии является одним из требований к биоматериалу. Отсутствие коррозии означает отсутствие нежелательных химических реакций металла с тканями и межтканевыми жидкостями. В результате этих реакций металл делится на оксиды, гидроксиды и другие химические соединения. Тканевая жидкость в теле человека с содержащимися в ней водой, растворенным кислородом, белками и многими ионами являет собой благоприятную среду для коррозии. Поэтому коррозионная стойкость биоматериала очень

важна. Например, в первых протезах для тела человека использовался виталиум – сплав на основе кобальта. Но исследования показали, что его коррозионная стойкость весьма низка, это ставит под угрозу здоровье человека. Вместо него стали использовать другие материалы, например, нержавеющую сталь и титановые сплавы.

Биоматериалы также должны обладать *механическими свойствами, схожими со свойствами заменяемого ими органа или конечности*. Например, протез, который будет вставлен вместо кости, должен обладать схожими с костью свойствами. Костная ткань является сложным природным композитом из мягкого и твердого костных коллагенов, белков и хрупкого апатита.

Кожные заменители – биокожа

Лечение больших площадей поврежденной поверхности кожи – первичный фактор мотивации для развития **кожных заменителей**. Были разработаны биологические растворы для реконструкции эпидермы и дермиса. Также постоянно появляются потребности в биоматериалах, чтобы лечить кожные потери в восстановительной хирургии и при хронических ранах.



Биокожа «Гиаматрикс», разработанная сотрудниками Оренбургского Государственного Университета совместно с Оренбургской Государственной Медицинской Академией, – это уникальный биопластический материал с оптимальными биоинженерными свойствами: эластичность, адгезия, достаточная механическая прочность. Ее неповторимость привела к изменению процесса лечения, заставив отказаться от традиционных и общепринятых способов – трудоемких, материально затратных, болезненных и длительных. Также биокожа позволила внедрить новые методики операционных вмешательств, сделав их проще и эффективнее.



Интересный факт

Раны, определяемые как нарушения в наружном покрове, долго изводили человечество, потому что, оставаясь невылеченными, они могут привести к сепсису и смерти. Во время американской гражданской войны ампутация была единственным способом, который позволял предотвратить смерть, останавливая ограниченную инфекцию от распространения. Стерильные методы и антибиотики были главными средствами спасения в 20-м столетии, которые поспособствовали увеличенному выживанию после ран большой площади и тепловых повреждений.

Биоматериал в виде эластичной пластинки является результатом десяти лет исследований. Он получен в результате фотополимеризации гиалуроновой кислоты, которая представляет собой гелеобразное исходное вещество, компонент живых тканей человека и животных, которые содержатся в коже, костях и клапанах сердца.

Молекулы гиалуроновой кислоты удерживают воду в межклеточных пространствах и способствуют обновлению клеток. Сначала гиалуроновая кислота проходит через лазерную установку. Под воздействием луча молекулы кислоты становятся активными и без труда впускают в себя пептиды – питательные вещества, которые способны влиять на процессы внутри клеток. Благодаря пептидам к биокоже смогут присоединиться живые клетки. Оригинальность разработанного биоматериала заключается в том, что полимеризация гиалуроновой кислоты проходила без использования дополнительных химических добавок.

Работает биокожа по принципу биологического пластыря. Он покрывает рану до тех пор, пока под ним не образуется новая ткань. Часть материала идет на построение раны, часть создает условия заживления, защищая от инфекции и от испарения.

После заживления биокожа отпадает как болячка, а границы матрицы собственной кожи человека со временем исчезают полностью. Данный материал имеет наноструктуру, а подобные аналоги, применяемые в медицинской практике зарубежья, представлены только на микроструктуре. Биокожа в процессе регенерации усваивается и не требует дополнительной перевязки с повреждением покрова и способствует быстрому заживлению.

После заживления биокожа отпадает как болячка, а границы матрицы собственной кожи человека со временем исчезают полностью. Данный материал имеет наноструктуру, а подобные аналоги, применяемые в медицинской практике зарубежья, представлены только на микроструктуре. Биокожа в процессе регенерации усваивается и не требует дополнительной перевязки с повреждением покрова и способствует быстрому заживлению.



Сфера применения биокожи широка:

- комбустиология (лечение ожогов, в том числе обширных);
- хирургия (лечение больных с диабетической стопой и венозно-трофических язв);
- отохирургия (пластика дефектов барабанных перепонок);
- офтальмохирургия;
- косметология (восстановление клеточных кожных слоев после процедур ультразвукового, лазерного, химического пилинга и дермабразии, а также для косметических масок с целью омоложения кожи).

Преимуществами этой биологической разработки также является длительный срок хранения до 5 лет и низкая себестоимость, дешевле в 3-4 раза зарубежных аналогов. Процесс производства готового материала занимает 36 часов. Эти признаки делают биокожу доступной и востребованной для большинства методов и способов лечения.

Биоматериалы в сердечно-сосудистой хирургии

В наше время сердечные заболевания являются одной из главных причин смертности населения. Чаще всего, проблемы с сердечно-сосудистой системой возникают у людей старше 50 лет, однако современный образ жизни, далекий от оптимального, ухудшение экологической ситуации включает в группу риска и более молодых людей.

Ишемическая болезнь сердца, развивающаяся вследствие атеросклероза коронарных артерий, является одной из наиболее актуальных социально-медицинских проблем современности.

В лечении больных кардиохирургического профиля в настоящее время имеется достаточное количество прогрессивных методов оперативного вмешательства. До появления внутрисосудистых методов лечения единственным хирургическим способом вмешательства при ишемической болезни сердца была операция коронарного шунтирования. Сейчас многим больным удастся избежать хирургического вмешательства благодаря использованию эффективных и мало-травматичных методов, одним из которых является *коронарное стентирование*.

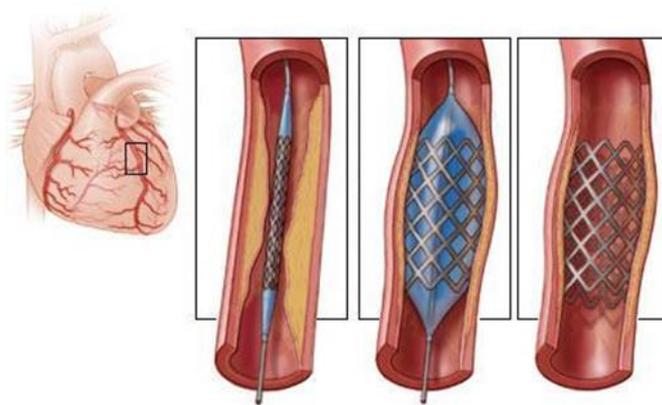
Стентирование коронарных артерий – это современный безболезненный метод хирургического восстановления проходимости сердечной артерии пу-



тем имплантации *стента*. **Стент** представляет собой проволочный каркас цилиндрической формы. Основным материалом для их изготовления на сегодняшний день служит нержавеющая сталь, а также сплавы по типу нитинола и тантала.

Стенты располагаются на баллонах, что позволяет им в нераскрытом состоянии иметь совсем небольшие размеры, а после раздувания баллона внутри коронарной артерии расширяться, оставаясь в таком положении навсегда.

В последнее время в целях предотвращения рестеноза¹ специалисты стали активно применять стенты с лекарственным покрытием, из которых после имплантации в венечный сосуд в течение нескольких недель высвобождается фармакологический препарат, предупреждающий избыточный рост интимы (внутренней оболочки) артерии и увеличение атеросклеротической бляшки.



Стентирование коронарных артерий с баллонной ангиопластикой

На сегодняшний день для покрытия коронарных эндопротезов² имеется опыт использования нескольких типов лекарственных препаратов:

- противосвертывающие (гепарин, гирудин, абсциксимаб);
- иммуносупрессанты, обладающие антипролиферативным действием (дексаметазон, рапамицин (сиролимус, зотаролимус));
- ингибиторы миграции (ингибиторы С-протеиназы и ингибиторы металлопротеазы);
- средства, ускоряющие репарацию (ингибиторы ГМГ-КоА-редуктазы, 17- β -эстрадиол);
- противоопухолевые (актиномицин D, паклитаксел).

По мнению ученых, в настоящее время наиболее перспективными препаратами для покрытия эндопротезов являются те, которые обладают иммуносупрессивными и противоопухолевыми свойствами. Именно в этом русле ведутся последние активные разработки, нацеленные на поиск препарата, способного эффективно подавлять клеточный рост и не обладающего побочными эффектами.

Еще одним заболеванием сердечно-сосудистой системы является поражение клапанов сердца. Причины заболевания могут быть различными, но приводит оно, с одной стороны, к сужению сосудов (стенозу), а с другой, к неспособности клапанов закрываться. В случае значительного снижения функции клапана в результате наследственных или приобретенных дефектов необходима операция по его замене.

Существует два основных типа клапанов для замены: *механические* и *биологические*.



Механический и биологический клапаны

Чаще **биологические клапаны** изготавливаются из клапанных структур животных (ксенотрансплантат), реже из человеческой ткани (аллотрансплантат). Биологические клапаны более естественны и не требуют постоянного приема антикоагулянтов после операции. Недостатком этих клапанов является недолговечность: через 10-15 лет они нуждаются в замене.

Механические клапаны в полной мере создаются искусственно, с использованием современных, особо чистых и инертных материалов, не конфликтующих с живыми тканями коронарных сосудов и сердца. При том, что в механических протезах имеются детали из пластмасс (полиэстер), основной материал, из которого они сделаны, – хирургически чистый и высоконейтральный металл.

Основное преимущество механических клапанов – прочность и долговечность. Лабораторные испытания и экстраполяционные расчеты показывают, что при нормальной частоте сердечных ритмов (60-80 ударов в минуту) работоспособность механического клапана составит не менее двухсот-трехсот лет.

Основной недостаток – защитная реакция тромбоцитов на металлическую поверхность клапана. Тромбоциты так устроены, что реагируют на металл как на признак повреждения эндотелия³. Тромбоциты оказываются активированными по ложному признаку и начинают образовывать тромбы для «заклейки» якобы поврежденного эндотелия. Это создает реальный риск тромбоза и тромбоэмболии. Вот почему после имплантации механического клапана требуется постоянное, до конца жизни, антикоагуляционное лечение⁴.

Хирургические шовные материалы

Выбор **шовного материала** для использования в каждом отдельном случае производится в соответствии с состоянием пациента, опытом хирурга, техникой операции и размерами раны. Основными критериями выбора материала являются его механические характеристики, способность к резорбции, биосовместимость. Нити, применяемые в хирургии можно классифицировать по их происхождению (природные, синтетические), по способности к рассасыванию и области применения.

Интересный факт

Шовные материалы применяются уже несколько тысячелетий. Первое упоминание о шовном материале найдено за 2000 лет до нашей эры в китайском трактате о медицине. Упомянулся кишечный и кожный швы с использованием нитей растительного происхождения. В древние времена для швов использовали различные материалы: волос лошади, хлопок, лоскуты кожи, волокна деревьев и животные сухожилия. В 175 году до нашей эры Гален впервые описал кетгут (кетгат – *cat gut*). Интересно, что дословный перевод этого слова с английского – «кишка кошки». В середине XIX века Джозеф Листер описал методы стерилизации кетгутовых нитей и с тех пор они вошли в широкую практику как единственный материал. Другой современный шовный материал – это шелк. Впервые его применение в хирургии описано в 1050 году нашей эры. В 1924 году в Германии Херман и Хохль впервые получили поливиниловый спирт, который считается первым синтетическим шовным материалом. В 1927 году в Америке Коротес повторил открытие и назвал полученный материал нейлоном. В 30-х годах в западных лабораториях созданы еще два синтетических шовных материала: капрон (полиамид) и лавсан (полиэфир). Уже в конце 30-х и 40-х годов эти материалы начали широко применяться в хирургии. В 1956 году появился принципиально новый материал – полипропилен. В 1971 году впервые стали применяться синтетические рассасывающиеся нити.

В большинстве случаев в хирургии применяется *рассасывающийся шовный материал*. **Рассасывающиеся нити** – это единственный вариант для временного удерживания краев раны до окончательного ее заживления. Сколько требуется времени для срастания раны – столько времени должен держаться

шов. Рассасывающийся шовный материал после выполнения своей функции рассасывается и самостоятельно выводится из организма.

I. Рассасывающиеся нити натурального происхождения:

Существует два типа натуральных рассасывающихся шовных материалов – это *простой* (без покрытия) и *хромированный кетгут*. **Кетгут** является высокоочищенным коллагеном⁵, извлеченным из серозного слоя кишечника крупного рогатого скота или подслизистого слоя кишечника овец. Кетгутовые швы рассасываются путем протеолиза и расщепляются ферментами.



А. Кетгут простой. При изготовлении кетгута подслизистая оболочка тощей и подвздошной кишки овец или слизистая оболочка тонкой кишки коров разрезается на длинные ленты. Затем ленты подвергаются воздействию разведенного формальдегида с целью изменения их структуры и повышения устойчивости к действию лизирующих ферментов. Полученный таким образом шовный материал стерилизуется с использованием ионизирующего излучения кобальта-60. Простой кетгут редко используется в связи с тем, что он вызывает реакцию отторжения со стороны тканей, быстро разрушается и сохраняет прочность только в течение 5-7 дней.



Б. Хромированный кетгут. Кетгут как шовный материал изготавливается путем импрегнации⁶ простого кетгута основными солями хрома. Хромированный кетгут обладает большей прочностью и устойчивостью к рассасыванию, по сравнению с простым. В зависимости от диаметра хромированный кетгут сохраняет свою прочность в течение 14-21 дня. Данный шовный материал хорошо использовать в зонах, где процессы заживления протекают быстро.

II. Рассасывающиеся нити синтетического происхождения:

Рассасывание синтетических шовных материалов происходит вследствие гидролиза – процесса при котором вода постепенно проникает в волокна шовного материала и вызывает разрушение полимерных цепей. Гидролиз вызывает менее выраженную реакцию со стороны тканей, чем протеолиз. Синтетические рассасывающиеся шовные материалы делятся на два типа: *полифиламентные*

(состоящие из множества волокон) и *монофиламентные* (состоящие из единого цельного волокна):

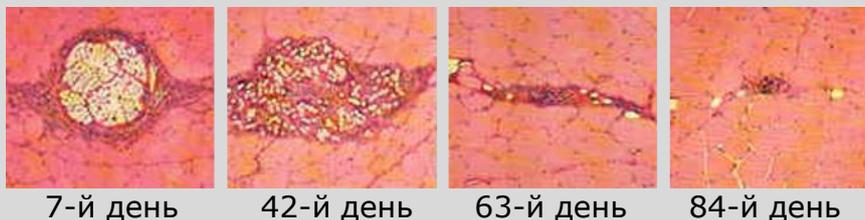
А. Полифиламентные нити

- *полисорб* (изготавливается из сополимера Лактомер, синтезируемого сополимеризацией промежуточных звеньев гликолида и L-лактида);
- *дексон* (высокомолекулярный линейный сополимер гликолиевой кислоты);
- *викрил* (сополимер гликолиевой и молочной кислот);
- *ПГА (полигликолид* – плетеный синтетический рассасывающийся хирургический шовный материал из волокна на основе гомополимера полигликолиевой кислоты с покрытием на основе стеарата кальция).

Общими для группы свойствами являются повышенная прочность (по сравнению с натуральными нитями). После операции полифиламентные нити рассасываются полностью в течение 2-3 месяцев.

Интересный факт

Процесс рассасывания викрила в тканях:



7-й день

42-й день

63-й день

84-й день

Дексон и викрил обладают практически одинаковыми биологическими свойствами, а их рассасывание не зависит от клеточных процессов. Разрушение, идущее вследствие гидролиза, протекает медленно. Достоверная, постоянная скорость рассасывания в меньшей степени вызывает воспалительную реакцию, чем при использовании кетгута.

Нити этой группы не рекомендуется использовать в тканях, длительное время находящихся под напряжением (различные грыжи). Оптимально применение синтетических полифиламентов в операциях, где должна быть исключена реакция тканей (швы поджелудочной железы, определенные пластические операции и т.д.).

Б. Монофиламентные нити

- *максон*;
- *полидиоксанон (ПДО)*.

Оба материала длительное время сохраняют высокую прочность в тканях, более эластичны и менее реактогенны, чем полифиламенты. Монофиламентная нить не вызывает воспалительную реакцию в тканях и быстро инкапсулируется. К тому же, монофиламентная нить имеет неплохие манипуляционные свойства.

Монофиламентные нити изготавливаются из полиэстера и могут быть различных размеров.

Эндопротезы

Для большинства людей понятие **эндопротез** – непонятный медицинский термин. А если его объяснить общедоступными понятиями – это искусственное внутреннее устройство, которое замещает орган человека.

Одним из самых многочисленных видов эндопротезов являются протезы суставов. Во времена кровопролитных войн вопрос протезирования утраченных конечностей решался только предоставлением обычных протезов. И хотя старинные лекари пытались создавать некое подобие эндопротезов, настоящее развитие такого лечения стало возможным только в XX веке. Это связано с техническим прогрессом этого времени. Благодаря развитию промышленности, материаловедения и других точных наук стало возможным создавать конструкции, отвечающие необходимым требованиям к данным устройствам, которые должны функционировать в организме человека – довольно агрессивной внутренней среде.

Интересный факт

В декабре 2006 года иранские археологи обнаружили в «Сожженном городе» (Шахри-Сухте) первый в мире протез глазного яблока, полусферической формы, диаметром чуть более 2,5 см, возрастом около 4800 лет. Протез выполнен из очень легкого материала, предположительно из смеси смолы и животного жира. Причем выполнен весьма искусно. Поверхность искусственного глаза покрыта тонким слоем золота, в центре его выгравирована окружность с золотыми линиями, расходящимися в виде лучей. Прорисованы даже капилляры при помощи тончайшей золотой проволоки.



Первые удачные серийные эндопротезы тазобедренного сустава были созданы в СССР, США и Европе. Со временем были выделены основные требования к конструкциям эндопротезов, улучшены материалы, из которых изготавливали эндопротезы.

Эндопротезы суставов, прежде всего, различаются по анатомическому признаку. В настоящее время практически любой сустав организма можно заменить искусственным. В зависимости от того замещается сустав полностью или частично различают:

- тотальные эндопротезы;
- полупротезы.

По типу фиксации эндопротезы различаются на:

- цементные;
- бесцементные;
- гибридные.

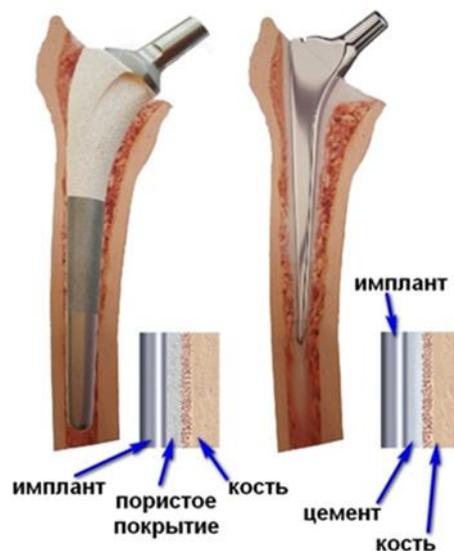


Интересный факт

В 2012 году начались испытания первых российских эндопротезов, созданных из нанокерамики (керамический наноструктурный материал). Обычные эндопротезы производятся из металла и полиэтилена. Срок службы таких устройств составляет порядка 10 лет. Новая разработка новосибирских ученых и врачей – эндопротезы, состоящие из нанокерамики – способна работать на протяжении 20 лет! По словам российских экспертов на тот момент керамика такого качества производилась только на немецком заводе «СeramТес». Новосибирские ученые считают, что их разработка не уступает немецкой по качеству.

Отличие цементных и бесцементных моделей эндопротезов сустава заключается в принципе их фиксации. *Бесцементные* компоненты эндопротеза покрыты пористым или гидроксиапатитовым покрытием, устанавливаются в кость по методу «плотной посадки» и впоследствии кость врастает в поверхность импланта. *Цементные эндопротезы* фиксируются в кости специальным полимерным цементом, изготовленным из полиметилметакрилата. Костный цемент используется в медицине уже более 50 лет, и он находит себе применение не только в эндопротезировании для фиксации компонентов эндопротеза к кости, но и в других специальностях (для пластики тел позвонков, в стоматологии и т.д.). Костный цемент заполняет пространство между эндопротезом и костью и формирует

эластичную зону, которая работает не только как амортизатор, поглощающий удары, но и равномерно распределяет нагрузку по всей кости, окружающей эндопротез. Костный цемент по своей химической сути является плексигласом, или, точнее, полиметилметакрилатом. Иногда костный цемент называют акриловым цементом. Впервые полиметилметакрилат в медицине применили в 1940-х годах для заполнения дефекта костей лицевого черепа. Оказалось, что полиметилметакрилат прекрасно уживается с тканями человека (тканевая совместимость), другими словами, ученые наконец-то нашли материал, который можно успешно использовать в костной хирургии, а ведь попытки найти такой материал велись еще в конце XIX века. В настоящее время в мире ежегодно выполняется несколько миллионов цементных эндопротезирований суставов и такой способ фиксации эндопротеза очень надежен, а сама конструкция – долговечна. Костный цемент, который используется для эндопротезирования тазобедренного сустава, поставляется в коробке, внутри которой есть пакетик с порошком (преполимеризованный полиметилметакрилат в смеси с аморфным порошком-инициатором) и ампула с жидкостью (метилметакрилат мономер, стабилизатор, ингибитор). На операции жидкость из ампулы выливают в порошок и перемешивают, после чего начинается процесс полимеризации – цемент сначала становится жидким, как тесто, а через 5-8 минут он твер-



деет. На ощупь затвердевший цемент напоминает камень, но в опытах с большой нагрузкой он ведет себя как твердая резина, то есть обладает свойствами эластичности, амортизируя нагрузки. Важной особенностью костного цемента является то, что в него до полимеризации можно добавить порошок антибиотика, который в некоторых случаях снижает вероятность развития инфекционных осложнений.

Срок службы эндопротеза один из основных параметров для врача-травматолога и пациента. Сколько прослужит протез у конкретного пациента сказать очень сложно. Имеются статистические данные, основанные на регистрации результатов лечения и наблюдения пациентов, которым заменены определенные

суставы конкретными моделями эндопротезов. Так в среднем тотальный эндопротез тазобедренного сустава адекватно функционирует в течение 10 лет в 95-97% случаев. Далее вероятность замены сустава увеличивается на 1% в год. Например, по этой схеме через 15 лет стабильных эндопротезов останется 90-92%, а через 20 лет в 85-87% случаев. Таким образом, на срок службы эндопротеза влияет колоссальное количество факторов, таких как анатомический тип эндопротеза, пара трения в шарнире, особенности установки в операционной, индивидуальные особенности больного (перелом костей и перелом бедра в прошлом), состояние его здоровья, наличие вредных привычек, особенности и интенсивность эксплуатации и др.

Интересный факт

Грудные импланты (эндопротезы груди) – это медицинские изделия, предназначенные для установки под молочную железу или грудную мышцу с целью изменения размера и формы груди.



Современная пластическая хирургия работает с двумя видами имплантов: силиконовыми и солевыми. Оба состоят из силиконовой оболочки и наполнителя. В первом случае наполнителем является силиконовый гель, а во втором – физиологический раствор с 0,9% содержанием соли.

В 2014 году были анонсированы эндопротезы с новым наполнителем из микроскопических силикатных шариков. По свойствам они аналогичны силиконовым, но весят существенно меньше.

Пломбировочные материалы

Зубная пломба – это не просто заплатка на зуб. Пломбы из современных материалов позволяют практически полностью восстановить зуб и обеспечить его здоровье и красоту на протяжении длительного времени. Качество пломбы зависит, в первую очередь, от корректно выбранного пломбировочного



материала и от правильной и качественной установки пломбы. Поэтому к выбору материала для пломбы нужно подходить очень внимательно.

Основные требования к пломбировочным материалам:

1. *Биологические требования:* пломбировочный материал должен обладать антисептическим бактерицидным свойством и не конфликтовать с окружающими пломбу тканями зуба и десны.

2. *Физико-химические требования:* материал не должен окрашивать зуб, растворяться, вызывать какие бы то ни было химические реакции при соприкосновении со слюной, не должен обладать усадкой.

3. *Технологические требования:* пломбировочный материал должен быть пластичным.

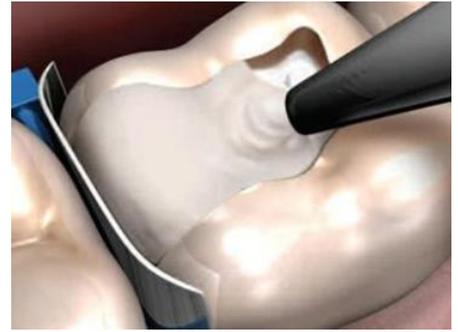
Все пломбы делятся на *временные* и *постоянные*. Как следует из названия, **временные пломбы** ставятся на короткий промежуток времени – не более 3-х месяцев. Основная ее задача – изолировать рабочую область (кариозную полость или каналы зуба) от попадания слюны и частиц пищи. Временная пломба изготавливается из следующих материалов: искусственный дентит; виноксол (цинк-сульфатный цемент); цинк-эвгенольный цемент; цинк-фосфатный или поликарбонатный цемент.

Для окончательного лечения кариеса и других заболеваний зубов применяют **постоянные пломбы**. В современной стоматологии, в том числе и в детской стоматологии, активно их изготавливают из нескольких видов материалов: **А. Минеральные цементы:** это смеси из минеральных веществ, имеющих свойство самостоятельно отвердевать после смешивания их с жидкостью.

Б. Полимерные цементы: представляют собой порошкообразное вещество, которое под действие специальной жидкости или даже воды способно полимеризоваться, образуя прочный монолит. Среди этой группы выделяют поликарбоксилатные и стеклоиномерные цементы. Стеклоиномеры очень часто применяются в детской стоматологии. К стеклоиномерам относятся и фотополимеризующиеся смеси, полимеризация которых происходит под действием ультрафиолетовых лучей.

В. Компомеры или композиционные пломбировочные материалы:

они состоят из двух фракций, одна из которых – полимер, обеспечивающий пространственную матрицу, которая удерживает структуру материала, а другая – неорганическое вещество, обеспечивающее прочность пломбы. Выделяют акрилсодержащие композиты, композиты на основе эпоксидных смол и светоотверждаемые композиты. Акрилсодержащие композиты очень прочные, весьма устойчивые к истиранию, но довольно токсичные, что требует постоянного наблюдения у стоматолога после установки пломбы. Композиты на основе эпоксидных смол более устойчивые к истиранию, но физически хрупкие. Они намного менее токсичны по сравнению с акрилсодержащими материалами. Их недостатком является то, что, спустя некоторое время после установки, композиты на основе эпоксидных смол заметно темнеют. Срок службы пломбы композитного пломбировочного материала небольшой и составляет около 3-4 лет.



Г. Металлические пломбировочные материалы:

чаще всего это серебряная или медная амальгама. В России пломбы из амальгамы сейчас уже практически не устанавливают из-за трудностей, связанных с их постановкой, которая требует высокопрофессиональных навыков и многого времени как на установку, так и на затвердевание пломбы (до 2-3 часов).

Интересный факт



Зубные импланты применялись еще в первых веках нашей эры. Образец, представленный на рисунке, найден в Гондурасе и датируется 7 веком нашей эры. Можно видеть использование трех имплантов. При археологических раскопках были найдены искусственные зубы, вытесанные из слоновой кости, которые крепились в полости рта с помощью золотой нити. Также существуют свидетельства того, что лечением зубов занимались и древние египтяне. В более поздние периоды римляне продолжили традиции греков и

привнесли в стоматологию собственные знания, относящиеся к свойствам благородных металлов.

Зубные имплантанты

Имплантация зуба – это внедрение в костную ткань челюсти пациента зубного имплантанта, который будет являться искусственным корнем зуба. В процессе заживления кость постепенно нарастает, все более плотно охватывая негладкую поверхность зубного имплантата и создавая прочную долговечную структуру. Имплантация зуба представляет собой наиболее прогрессивный метод его восстановления.



Зубные имплантанты имеют множество разновидностей. Выбор имплантанта для каждого индивидуального случая зависит от структуры костной ткани, показаний и прочих факторов.

А. Корневидные имплантанты: это самый популярный вид имплантантов. Корневидный имплантант сделан из титана – как известно, титан наиболее биосовместимый материал, он оптимален для имплантации, так как процент отторжений ничтожно мал. Этот имплантант используется в том случае, если имеется достаточное количество костной ткани, в которую его предстоит внедрить. Внутрикостная часть имплантата может быть цилиндрической и винтовой:

Цилиндрические имплантанты: из-за гладкой поверхности внутрикостная часть имплантанта цилиндрической формы имеет наименьшую площадь поверхности. Поэтому имплантанты цилиндрической формы обязательно должны иметь текстурированную поверхность или биоактивное покрытие.





Винтовые имплантанты: это самый распространенный вид имплантантов. Винтовые имплантанты имеют большое количество модификаций, отличающихся профилем резьбы. Винтовые имплантаты могут быть разборными и неразборными, одно- и двухэтапными, иметь гладкую, шероховатую поверхность или покрытие из биоактивных материалов.

ных материалов.

Обязательным элементом конструкции этих двух видов имплантантов являются антиротационные замки, представляющие собой углубления, площадки, продольные канавки в апикальной части внутрикостного имплантанта. Они обеспечивают практически неподвижную фиксацию имплантанта в костной ткани и протеза на имплантанте.

Б. Пластиночные имплантанты: такой вид имплантанта устанавливается на довольно большом протяжении и вполне подойдет для узкой кости.

В. Комбинированные имплантанты: при значительных дефектах зубного ряда оптимальным пред-



ставляется использование

комбинированных имплантантов. Такие имплантанты сочетают в себе пластиночную и корневидную разновидности, они имеют большую длину и сложную структуру. Комбинированные имплантанты также устанавли-



вают при достаточном количестве костной ткани.

В стоматологии с большим успехом используются имплантанты из титанового сплава. Обычно внутрикостная часть имплантата изготавливается из коммерчески чистого титана VT1-0 (класс 4), ввиду более высоких механических свойств широкое распространение также получил VT6 Ti-6Al-4V (титан-алюминий-ванадиевый сплав, класс 5).

Производятся дентальные имплантаты также из диоксида циркония. Такие имплантаты имеют косметическое преимущество, так как отсутствует темное просвечивание сквозь слизистую оболочку, иногда проявляющееся при использовании имплантантов из титана и сплавов. Однако диоксид циркония остеоинте-

грируется в меньшей степени, чем титан, а также является сложным в окончательной обработке в полости рта. Ввиду этого имплантаты из диоксида циркония не получили широкого применения в мире.

Ведутся исследования по поиску новых биосовместимых материалов. В частности, идут клинические испытания титаново-циркониевого сплава (коммерческое название «Roxolid»), разработанного специально для дентальной имплантации.

В качестве перспективного материала для зубных имплантатов рассматривается наноструктурированный титан. Благодаря значительному уменьшению среднего размера кристаллических зерен, его прочность становится сопоставимой с прочностью сплава ВТ6, что позволяет изготавливать имплантаты меньшего размера. При этом установлено, что нанотитан обеспечивает лучшую остеоинтеграцию по сравнению с крупнозернистым титаном.

Преимущества зубных имплантантов очевидны:

- имплантаты вживляются непосредственно в костную ткань и благодаря их прочному креплению в ней, пациент может впоследствии употреблять любую пищу без ограничений;
- имплантация может быть применена при отсутствии одного зуба без обточки соседних зубов;
- использование имплантации зубов делает возможным применение съемных протезов, внешне практически неотличимых от натуральных зубов.

Вопросы и задания

1. Содержание понятия «биоматериалы». Актуальность и потребность в новых биоматериалах.
2. Какие типы биоматериалов вы знаете? Что такое биосовместимость? Какими свойствами должен обладать биоматериал?
3. Назовите несколько новейших разработок в области биоматериалов, применяемых в медицине.
4. В чем заключается сущность золь-гель метода получения жидких композитов?

Глоссарий

- 1. Рестеноз** – повторное сужение артерии, возникшее в том месте, где ранее хирургическим путем был устранен стеноз (сужение артерии), то есть проведено стентирование.
- 2. Эндопротез** – внутреннее устройство, замещающее функцию органа.
- 3. Эндотелий** – внутренний слой кровеносных сосудов и сердечных полостей.
- 4. Антикоагуляционное лечение** – пациент принимает препараты, снижающие свертываемость крови.
- 5. Коллаген** – фибриллярный белок, составляющий основу соединительной ткани организма и обеспечивающий ее прочность и эластичность.
- 6. Импрегнация** – пропитывание материалов растворами солей металлов.

Список литературы

1. Хенч Л. Л., Джонс Дж. Р. Биоматериалы, искусственные органы и инжиниринг тканей. – 2007.
2. www.noviyegrani.com/archives/title/447
3. Вересов А.Г., Путляев В.И., Третьяков Ю.Д. Достижения в области керамических биоматериалов. – Российский химический журнал. 2000. Т. 94. №6. С. 32-46.

Дополнительная литература

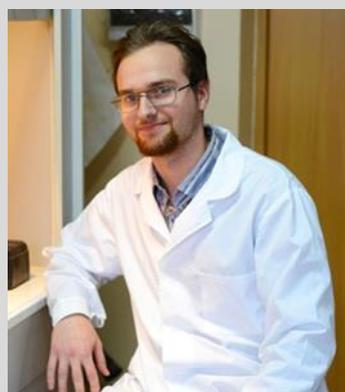
1. www.hyamatrix.net
2. Mizunuma M. Experience in Repair Utilizing Artificial Skin for Exposed Bone Surfaces. – European Journal of Plastic Surgery. 2000. Vol. 23. Pp. 305-308.
3. Rogero S. O. M. Biocompatibility Study of Polymeric Biomaterials. – Artificial Organs. 2003. Vol. 27. Iss. 5. Pp. 424-427.



Автор: Латыпова Адель Ришатовна.

Область научных интересов: кинетические закономерности гетерогенно-каталитических реакций, термодинамическое описание процессов адсорбции.

Научные достижения: публикации в российских журналах, в том числе 3 статьи, 6 тезисов.

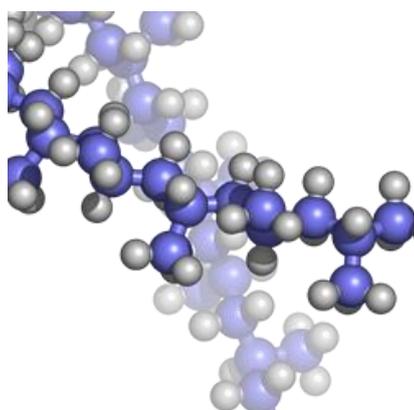


Автор: Макаров Владимир Владимирович.

Область научных интересов: химия порфиринов и родственных соединений, экстракция и химическая модификация хлорофиллов, исследование кинетики реакций комплексообразования, крашение текстильных волокон.

Научные достижения: опубликована 1 статья, 2 статьи направлены в печать, имеется 6 тезисов. Автор является победителем и призером различных конференций и конкурсов, а также исполнителем гранта РФФИ.

Введение



Полимеры (греч. *πολύ* – много, *μέρος* – часть)

– это химические соединения, органические или неорганические, с аморфной или кристаллической структурой, состоящие из повторяющихся структурных элементов – *мономерных звеньев*, соединенных в длинные макромолекулы химическими или координационными связями. Молекула считается полимером тогда, когда при добавлении очередного мономерного звена молекулярные свойства вещества не изменяются.

Названия полимеров образуются из названия мономера¹ с приставкой *поли-*: полиэтилен, полипропилен, поливинилацетат и т.п.

Полимерами являются химические соединения, характеризующиеся высокой молекулярной массой, которая колеблется от нескольких тысяч до нескольких миллионов.

Расположение атомов или атомных групп в макромолекулах может быть разнообразным. Они могут быть вытянуты в линию последовательности циклов или быть в виде открытой цепи. Такие полимеры называют *линейными*, примером может послужить натуральный каучук. Полимеры могут представлять из себя цепи с разветвлениями (к разветвленным полимерам относится амилопектин), а также трехмерные сетки (сшитые полимеры), к примеру, отвердевшие эпоксидные смолы². Одинаковыми мономерными звеньями характеризуются молекулы гомополимеров³.

Полимерам свойственны высокая механическая прочность, эластичность, электроизоляционные свойства и множество других ценных характеристик, что делает их незаменимыми как в быту, так и в разных отраслях промышленного производства. Наиболее широко применяются такие типы полимерных материалов, как пластмасса, резина, волокна, лаки и краски, клеи, а также ионообменные смолы⁴.

Историческая справка

Иногда случайные беседы, неудачные, на первый взгляд, эксперименты и исследовательская интуиция помогают ученым найти принципиально новые направления в науке. Примером этого является статья в «Chem. Comm.» 1977 года, в которой химик-полимерщик *Хидеки Ширакава*, химик-неорганик *Алан Макдиармид* и физик *Алан Хигер* описали открытие самого простого проводящего полимера, полиацетилена (легированного галогенами).



Х. Ширакава

Открытие проводимости полиацетилена было отмечено присуждением Нобелевской Премии по Химии в 2000 году.

*А. Макдиармид*

Приехавший в Пенсильванский Университет корейский исследователь Хидеки Ширакава занялся получением полиацетилена. Но вместо ожидаемого черного порошка, результатом стала яркая блестящая серебристая пленка. Ширакава, в конце концов, понял, что он добавил молярные количества катализатора вместо миллимолярных количеств – в тысячи раз больше! Это привело не к образованию черного порошка, но к серебристой пленке на стенках реакционного сосуда, которые были смочены раствором катализатора. Это, по-видимому, увеличило скорость реакции в тысячи раз. Случайная комбинация уникального катализатора Циглера – Нат-та⁵, растворимого в органических растворителях, странная экспериментальная ошибка и тот факт, что полиацетилен практически не растворим в чем бы то ни было, как по сговору, дала этот многообещающий металлоподобный материал.

Инфракрасные измерения пленки, обработанной следовыми количествами галогена уже привели Ширакаву к предположению, что это может вызвать «резкое изменение в электронном состоянии полиацетилена». Алан Макдиармид и физик Алан Хигер предварительно нашли, что добавление брома к полимеру увеличивало его электропроводность в десять раз. Ученые решили выдержать высококачественные пленки транс-полиацетилена в парах брома при комнатной температуре и измерить получившуюся электропроводность с использованием метода четырех проб. Они были изумлены, обнаружив, что электропроводность увеличилась в 10 миллионов раз за несколько минут – изменение было настолько быстрым, что оно вывело из строя электронику в измеряющем инструменте! Сегодня, лучшие образцы полиацетилена, обработанные подобным образом, могут достигать проводимости, сходной с проводимостью меди.

*А. Хигер*

Классификация полимеров

РАЗДЕЛ 5. ПОЛИМЕРЫ

Полимеры классифицируются в соответствии со своим происхождением. Различают *природные* или **биополимеры**, представителями которых являются нуклеиновые кислоты, природные смолы и белки, а также **синтетические полимеры**, такие, как полиэтилен, полипропилен и смолы фенолоформальдегидной группы. Расположение атомов и атомных групп в макромолекулах может быть разнообразным. Это могут быть, как открытые цепи или вытянутые в линию последовательности циклов, так и цепи с разветвлениями и трехмерные сетки.



Интересный факт



Сбор латекса из гевеи

В настоящее время все более отчетливой становится перспектива энергетического кризиса, связанного с истощением запасов невозобновляемых полезных ископаемых, которые на данный момент являются основным сырьем для химической и топливной промышленности. Увеличение количества парниковых газов в результате использования ископаемых топлив приводит к глобальным климатическим изменениям. В связи с этим, большое внимание научного сообщества уделяется разработке эффективных и экологических технологий получения химикатов и топлив из природного сырья, не представляющего пищевой ценности для человека. С этой точки зрения, целлюлоза оценивается как один из перспективных видов возобновляемых ресурсов.

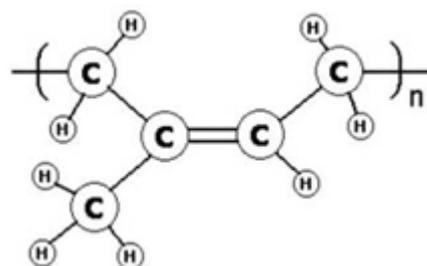
К первой группе относятся линейные полимеры, к примеру, натуральный каучук. Сшитыми полимерами трехмерной сетки являются отвержденные эпоксидные смолы. Поливинилхлориды, поликапроамиды и целлюлоза отличаются одинаковыми звеньями мономеров и получили название гомополимеров.

Принципы получения полимеров

I. Природные полимеры:

Природные полимеры образуются в результате жизнедеятельности растений и животных и содержатся в древесине, шерсти, коже. Это *протеин, целлюлоза, крахмал, шеллак, лигнин, латекс*.

Обычно природные полимеры подвергаются операциям *выделения, очистки, модификации*, при которых структура основных цепей остается неизменной. Продуктом такой переработки являются **искусственные полимеры**. Примерами являются натуральный каучук, изготовляемый из латекса, целлюлоид, представляющий собой нитроцеллюлозу, пластифицированную камфарой для повышения эластичности.



Натуральный каучук
(1,4-полиизопрен)

Интересный факт

Разнообразие свойств исходных синтетических полимеров позволяет получать синтетические волокна с различными свойствами, тогда как возможности варьировать свойства искусственных волокон очень ограничены, поскольку их формируют практически из одного полимера (целлюлозы или ее производных).

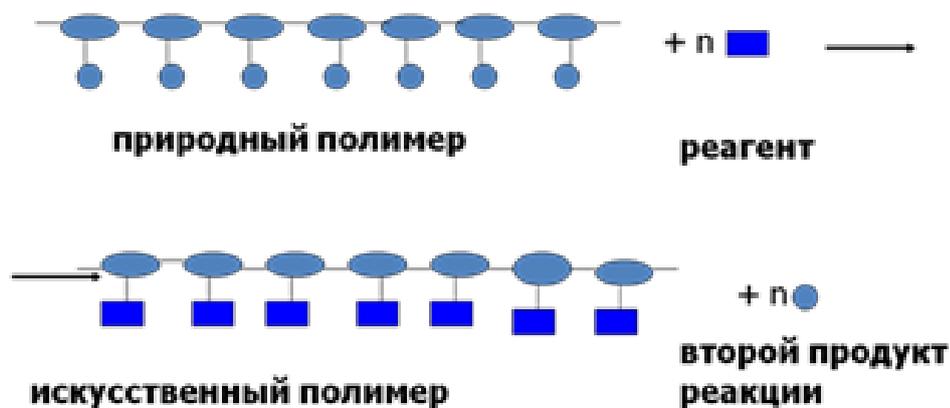
Синтетические волокна характеризуются высокой прочностью, водостойкостью, износостойкостью, эластичностью и устойчивостью к действию химических реагентов.

Производство синтетических волокон развивается более быстрыми темпами, чем производство искусственных волокон. Это объясняется доступностью исходного сырья и быстрым развитием сырьевой базы, меньшей трудоемкостью производственных процессов и, особенно, разнообразием свойств и высоким качеством синтетических волокон. Поэтому синтетические волокна постепенно вытесняют не только натуральные, но и искусственные волокна в производстве некоторых товаров народного потребления и технических изделий.

Человек давно использует природные полимерные материалы в своей жизни. Это кожа, мех, шерсть, шелк, хлопок и т.п., используемые для изготовления одежды, различные связующие (цемент, известь, глина), образующие при соответствующей обработке трехмерные полимерные тела, широко используемые как строительные материалы.

II. Искусственные и синтетические полимеры:

Искусственные полимеры – это высокомолекулярные вещества, которые получают на основе природных полимеров путем их химической модификации.



Синтетические высокомолекулярные соединения, в отличие от искусственных, получают не путем переработки природных, а синтезом из соединений с небольшими молекулярными массами, при котором из сотен или тысяч молекул последних возникает одна макромолекула.

Все большую актуальность приобретают **синтетические волокна** – это химические волокна, получаемые из синтетических полимеров.

Искусственные волокна формируют либо из расплава полимера (полиамида, полиэфира, полиолефина), либо из раствора полимера (полиакрилонитрила, поливинилхлорида, поливинилового спирта) по *сухому* или *мокрому методу*. Их выпускают в виде текстильных и кордных нитей, моноволокна, а также штапельного волокна.



Синтетическое волокно

Синтетические полимеры получают из низкомолекулярных веществ путем синтеза. Они не имеют аналогов в природе. Благодаря синтетическим полимерам произошел резкий толчок в росте производства и использования материалов органического происхождения.

Сферы применения полимеров

I. Текстильная промышленность:

К приоритетным направлениям в развитии текстильного производства, относятся:

- резкое увеличение выпуска льносодержащих тканей с использованием модифицированного льна;
- применение лубяных волокон для производства целлюлозы и продуктов ее переработки;
- разработка нетрадиционных методов повышения реакционной способности целлюлозы;
- механохимическое модифицирование природных полисахаридов.



В сегодняшнем мире полимер является неотъемлемой частью промышленного производства. После сельскохозяйственной промышленности, текстильная занимает свою позицию в качестве второго крупнейшего промышленного сектора по понятным причинам потребности человека, прежде всего, в одежде. Сегодня полимер используется, как и в стандартном производстве ткани, так и для декоративных тканевых материалов, медицинского и технического текстиля и т.д.

Во многих сферах полимеры являются обязательными, а в некоторых областях они стали просто необходимыми. Синтетические полимеры постепенно заменяют натуральные волокна, такие как хлопок, джут и т.д., которые имеют ограничения в производственном количестве и не в полной мере могут выполнить огромные требования в мире текстиля. Природные полимерные материалы используются человеком испокон веков: это кожа, шерсть, шелк, хлопок. Промышленное производство цепных полимеров началось в начале XX века, хотя предпосылки для этого появились ранее. С момента создания нейлона в 1930 году, полимеры захватили большую часть промышленной пряжи и тканевого производства (веревки, ремни, шинные корды), а затем их стали использовать в домашнем быту: это текстильные и кожаные изделия, клей и лаки, посуда и т.д. Сегодня же полимеры внедрились в повседневную жизнь каждого из нас: это

высококачественная непромокаемая одежда, колготки и чулки с капроновой нитью, купальные костюмы и т.д. Полимерный текстиль используется как природного, так и синтетического производства и имеет ряд положительных свойств.

Спектр полимерных тканей очень широк, ведь понятие полимера охватывает большой перечень материалов, произведенных на текстильной основе. Важным аспектом является то, что нужно различать качественную одежду с включениями полимера в составе и, так называемый, «ширпотреб». Требуется особая внимательность при покупке такой одежды для детей: стоит покупать только сертифицированную одежду. Также при покупке одежды с полимерами в составе нужно ознакомиться с правилами ухода: очень важен уровень температуры при глажке и стирке подобных вещей.

Полимер увеличивает пластичность ткани, устанавливает защитные качества, практически вся защитная одежда изготавливается из полимерных материалов. Сегодня текстильная промышленность позволяет качественно производить ткань не только из натуральных материалов, но и, благодаря качественной обработке, синтетических материалов. Одним из средств такой трансформации как раз и является полимер, который является незаменимым компонентом в текстильной промышленности сегодня.

II. Пластмассы⁶ и перерабатывающая промышленность:

Пластмассы (торговое название твердых полимеров) характеризуются малой плотностью ($0,85-1,8 \text{ г/см}^3$), чрезвычайно низкой электрической и тепловой проводимостью, не очень большой механической прочностью. При нагревании (часто с предварительным размягчением) они разлагаются. Не чувствительны к влажности, устойчивы к действию сильных кислот и оснований, отношение к органическим растворителям различное (в зависимости от их химической природы). Физиологически пластмассы почти безвредны.



Свойства пластмасс можно модифицировать методами *сополимеризации* или *стереоспецифической полимеризации*, путем сочетания различных пластмасс друг с другом или с другими материалами (такими как стеклянное волокно,

текстильная ткань), введением наполнителей и красителей, пластификаторов, тепло- и светостабилизаторов, облучения и др.



Самыми популярными методами переработки полимеров являются *каландрование и отливка, прямое прессование полимеров и литье под давлением, а также экструзия, холодное, термо- и пневмоформование⁷, формование из расплава, сухое и мокрое формование, вспенивание, армирование.*

Формование из расплава, сухое и мокрое формование используются для изготовления волокон, а остальные служат для переработки материалов с пластическими и эластомерными характеристиками в промышленные.

Полимеры задействованы практически во всех сферах деятельности человека, как в промышленности, так и в сельском хозяйстве, а также в медицине, культуре и быту. Они удовлетворяют всем потребностям промышленности.

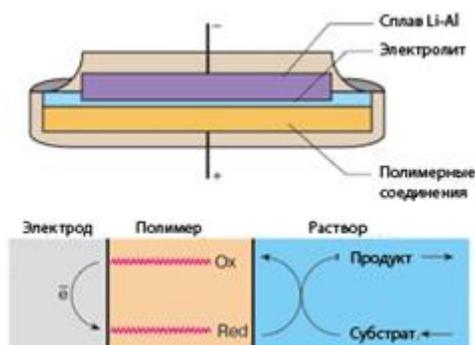
Появление новых технологий повлияло на функции полимерных материалов в разных отраслях и на способы их получения. Теперь на них возлагаются более ответственные функции. Из этих материалов стали изготавливать более мелкие, но сложные по своей конструкции детали машин и механизмов. Полимеры, или изделия из пластмассы, стали применять в изготовлении крупногабаритных корпусных деталей машин и механизмов, рассчитанных на существенные нагрузки.

III. Электроника

А. Аккумуляторные батареи

Именно здесь впервые нашли коммерческое применение *проводящие полимеры*. Положительный электрод в них изготавливается из политиофена, полианилина или полипиррола. Отрицательный – из лития или его сплавов. При разрядке аккумуляторной батареи электроны попадают с катода на анод. При этом происходит окисление лития, переходящего в электролит в виде ионов, заряженных положительно.





Другими словами, происходит восстановление полимера: из него в электролит переходят зарядкомпенсирующие анионы. А обратный процесс, окисление, как известно, происходит при зарядке батарей от какого-либо внешнего источника тока. В качестве электролита применяются твердые полимеры (для этого изготавливаются так называемые *полимерные мембраны*, которые насыщаются солью лития) и «жидкие» – используется солевой раствор на основе пропиленкарбоната. Однако твердый электролит в силу отсутствия «жидкой фазы» считается менее опасным и более удобным в использовании.

Б. Химически модифицированные электроды

Редокс-полимеры и проводящие полимеры применяются в электрокаталитических системах, в основном, при создании химически модифицированных электродов.

Электроды изготавливаются из химически инертного материала, на поверхность которого затем наносится слой проводящего полимера. Последний должен быть каталитически активным по отношению к протекающей в системе электрохимической реакции. Изготовление таких электродов позволяет увеличить число «традиционных» электродных материалов; создавать соединения с требуемыми характеристиками и свойствами; повышать избирательность действия электродных материалов.

Химически модифицированные электроды с нанесенными на них полимерами используются для катализа редокс-реакций⁸ с участием биомолекул (энзимов и коэнзимов); восстановления диоксида углерода; восстановления галогенопроизводных предельных углеводов; каталитического окисления метанола и предельных углеводов в мягких условиях.

В. Пленки из проводящих полимеров в управляемых оптических устройствах:

Пленки из проводящих полимерных материалов имеют свойство менять оптические параметры (например, цвет) в зависимости от уровня окисления. Человек научился к XXI веку этими оптическими параметрами управлять, в частности, при регулировании уровня окисления – потенциалом электрода, на поверхность которого нанесен проводящий полимерный слой, изменение потенциала

происходит при подаче электросигнала. В этом случае наблюдается *электрохромный эффект*, при котором редокс-полимеры при переходе из окисленного в восстановленное состояние изменяют свой цвет с темно-зеленого, оранжевого, красно-коричневого, синего (в зависимости от природы металлического центра и лигандного окружения) на желтый различных оттенков.

Кроме того, *электрохромные полимеры* наносят с помощью электрополимеризации на так называемые *прозрачные электроды*, представляющие собой кварцевые пластины с напыленным слоем прозрачных электропроводных оксидов олова и индия. С использованием данной технологии создаются электрохромные системы, которые находят широкое применение в затворных и фильтрующих оптических устройствах, а также в производстве цветных дисплеев.

Г. Хемотронные и сенсорные устройства

Полимерный проводящий материал меняет свою проводимость в зависимости от уровня окисления, который контролируется потенциалом управляющего электрода. Это важное свойство проводящих полимеров применяется для создания микроустройств, например, электрохимических транзисторов, в которых микроскопические платиновые или золотые электроды расположены в проводящем полимере на мизерном расстоянии (около 1 мкм).

Действуют подобные устройства за счет окисления или восстановления полимера, при этом происходит изменение таких параметров, как проводимость и величина тока. Но проводящие полимерные материалы, как полагают специалисты, менее удобны для применения их в микрохимических устройствах, чем редокс-полимеры. Редокс-полимеры более чувствительны к составу среды, в которой протекает реакция, а включение транзистора может осуществляться в узкой области напряжений, что позволяет более эффективно контролировать процесс.

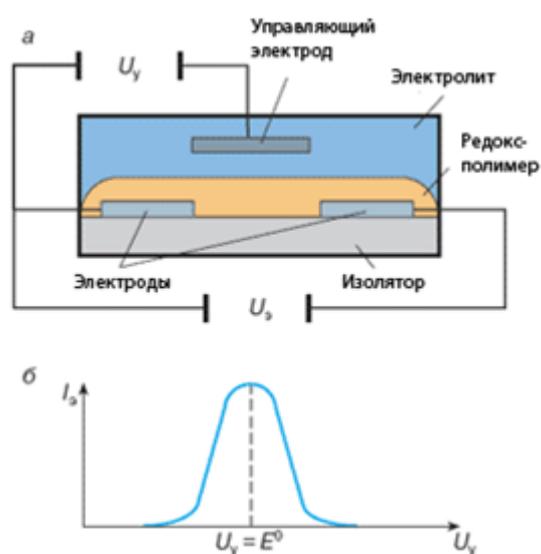


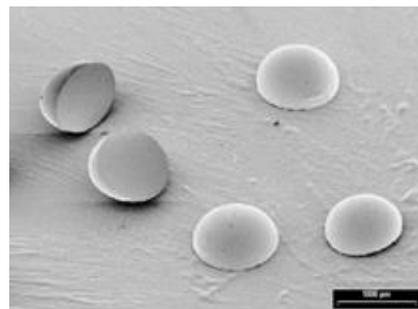
Схема микроэлектрохимического транзистора с применением редокс-полимера (а) и вольт-амперная характеристика транзистора (б)

Применение редокс-полимеров не ограничивается использованием в микрохимических транзисторах. На основе редокс-полимеров уже созданы электрохимические сенсорные элементы. Это стало возможным благодаря существованию редокс-систем с различными значениями стандартных потенциалов. Создание подобных устройств стало возможным благодаря тому, что существует зависимость свойств редокс-полимера от состава и концентрации компонентов электролита.

Нанотехнологии при производстве хемотронных устройств позволят уменьшить расстояния между микроэлектродами, которые в ближайшем будущем станут измеряться нанометрами. Уменьшение размеров позволит практически сравнивать редокс-полимеры с органическими металлами в способности проводить ток.

Д. Оптика. Полимерные оптические материалы

Сложность структур и микроразмеры современных оптических схем требует новых простых в использовании и недорогих оптических материалов. На смену традиционному оптическому материалу (стеклу) приходят полимеры. Помимо того, что они делают возможным получение структур микро- и даже наноразмеров, существует также возможность подбирать их физические и оптические свойства – показатель преломления, жесткость и другие, в зависимости от конкретной задачи.



Микролинзы – это миниатюрные линзы размером от единиц до сотен микрон, которые могут быть объединены в двумерную решетку, насчитывающую до миллионов элементарных линз. На рисунке представлены фотографии отдельных микролинз и решетки микролинз.

Е. Бытовые применения

Область применения проводящих полимерных материалов не ограничивается поразительным воображением созданием роботов и микроскопических устройств. Есть и более прозаические применения. Такие полимеры в промышленных масштабах используются как покрытия для поверхностей печатных плат, в качестве антикоррозийного покрытия трубопроводов, для установок очистки воды, жилых зданий, железнодорожных мостов, контейнеровозов.

Современное направление применения – телевизоры, радиоустройства, компьютерные мониторы, панели приборов автомобиля, солнечные батареи, мобильные телефоны. Мониторы, в том числе компьютеров, оборудуются защитными экранами с использованием в них все тех же проводящих полимеров. Здесь они заменяют кремний, ранее использовавшийся в офисной оргтехнике.



Используют проводящие полимеры для снятия и ограничения статического электричества – подложка фото-, видео- и другой пленки изготавливается из такого материала. Выпускаются даже окна со специальным проводящим полимерным покрытием, которое позволяет, в зависимости от интенсивности дневного света, менять пропускную способность стекла. Более того, как полагают некоторые исследователи, проводящие полимеры при быстрых темпах развития нанотехнологий позволят уменьшить размеры электронной техники (в том числе карманных компьютеров) до миниатюр наподобие часов или сережек.

Заключение

Блестящие успехи органической химии и синтеза высокомолекулярных соединений и их изучение привели к созданию огромного количества разнообразных органических полимеров (пластмассы, синтетического волокна, синтетические каучуки). Высокомолекулярные соединения имеют широкое применение во всех отраслях техники и быта человека. Они используются как конструкционные материалы для создания машин, аппаратов, оборудований, самых различных деталей в самых разных отраслях. Органические высокомолекулярные вещества являются основой, составляющей частью продуктов питания, пищевого сырья животного и растительного происхождения, искусственной пищи, строительных и многих других материалов различного назначения. Они находят самое разнообразное применение в отраслях сельского хозяйства, строительного про-

изводства, машиностроения, пищевой промышленности и многих других. Из полимеров изготавливают пленки, тару, упаковочные, строительные, электротехнические изделия, материалы для покрытия теплиц, сооружений, спортплощадок, футбольных полей и т.д.

Потери при большом объеме производства продуктов питания, связанные с их транспортировкой, хранением и реализацией, приобретают огромные размеры. Применение полимерных материалов не только дает экономию за счет уменьшения потерь при транспортировке, хранении и реализации продуктов питания, но позволяет также коренным образом перестроить технологию пищевых производств, поднимая ее на новую более высокую ступень.

Применение полимерных материалов позволяет рационализировать упаковку многих продуктов питания, улучшить качество изделий, попадающих потребителю и существенно уменьшить потери. Например, использование синтетических фильтрующих тканей из волокна лавсан для очистки молока, отделения сыворотки в производстве творога и в процессах приготовления плавленых сыров, сгущенного молока и твердых сыров дает большую экономию народному хозяйству при одновременном повышении качества продукта и улучшении условий и культуры производства. На базе высокомолекулярных материалов существуют различные отрасли промышленности, возникают новые отрасли производства синтетического каучука, искусственных и синтетических волокон, пластических масс, пленок, лаков и красок, заменителей кожи и электроизоляционных, строительных материалов и т.д.

«А напоследок я скажу...»

В городе Иваново исследования в области полимеров проводятся на базе ИГХТУ и ИХР РАН. В ИГХТУ научные разработки в этой сфере проводятся на кафедре Технологии пищевых продуктов и биотехнологии (ХППБ), Химической технологии волокнистых материалов (ХТВМ), Технологии приборов и материалов электронной техники (ТПМЭТ) и Химии и технологии высокомолекулярных соединений (ХТВМС). На базе ИХР РАН химией и технологией модифицированных волокнистых материалов занимается лаборатория 3-1, физической химией гете-

рогенных систем полимер-жидкость – лаборатория 3-4, а так же химией гибридных наноматериалов и супрамолекулярных систем на основе полимеров – лаборатория 3-6.

Вопросы и задания

1. Назовите ученых, внесших определяющий вклад в развитие науки о полимерах. Когда окончательно сформировалась наука о полимерах?
2. Дайте классификацию полимеров.
3. В чем состоит принцип действия полимерного световода и требования к полимерам, используемым при их изготовлении?
4. Где используются разветвленные полимеры?
5. Назовите области использования полимерных волокон особого назначения.
6. Каковы области использования синтетических полимеров в медицине?
7. Расскажите о биополимерах и их роли в окружающей среде.

Глоссарий

- 1. Мономер** (др.-греч. *μόνος* – один; *μέρος* – часть) – низкомолекулярное вещество, образующее полимер в реакции полимеризации. Мономерами также называют повторяющиеся звенья (структурные единицы) в составе полимерных молекул.
- 2. Эпоксидная смола** – олигомеры, содержащие эпоксидные группы и способные под действием отвердителей (полиаминов и др.) образовывать сшитые полимеры. Наиболее распространенные эпоксидные смолы – продукты поликонденсации эпихлоргидрина с фенолами, чаще всего – с бисфенолом А.
- 3. Гомополимер** (англ. *homopolymer*) – полимер, макромолекулы которого состоят из одинаковых по составу и строению повторяющихся структурных единиц (мономерных звеньев).
- 4. Ионообменные смолы** – синтетические органические иониты – высокомолекулярные синтетические соединения с трехмерной гелевой и макропористой структурой, которые содержат функциональные группы кислотной или основной природы, способные к реакциям ионного обмена.
- 5. Катализатора Циглера – Натта** – катализаторы виниловой полимеризации, то есть полимеризации виниловых мономеров. Они также позволяют получать полимеры определенной тактичности (стереорегулярные полимеры). Представляют собой комплексы, образующиеся при взаимодействии соединений переходных металлов ($TiCl_4$, $TiCl_3$, $VOCl_3$ и др.) с алкилами и галогеноалканами металлов II-III групп (AlR_3 , AlR_2Cl , $MgRCl$, ZnR_2).

6. Пластмассы (пластические массы) или **пластики** – органические материалы, основой которых являются синтетические или природные высокомолекулярные соединения (полимеры). Исключительно широкое применение получили пластмассы на основе синтетических полимеров.

7. Пневмоформование – способ изготовления изделий из листовых термопластов. Изделие оформляется под действием сжатого воздуха на лист, закрепленный над полостью формы.

8. Редокс-реакции (англ. *redox*, от *reduction-oxidation* – окисление-восстановление) – встречно-параллельные химические реакции, протекающие с изменением степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ (или ионов веществ), реализующихся путем перераспределения электронов между атомом-окислителем и атомом-восстановителем.

Список литературы

1. Поляков А.В. (ред.). Полиэтилен низкого давления: Научно-технические основы промышленного синтеза. – Л.: Химия, 1980. – 240 с.
2. Бартнев Г.М., Зеленов Ю.В. Физика и механика полимеров. Учеб. пособие для студентов. – М.: Высш. школа, 1983. – 319 с.
3. Аверко-Антонович И.Ю., Бикмуллин Р.Т. Методы исследования структуры и свойств полимеров. Учеб. пособие. – Казань, 2002. – 604 с.
4. Конкин А.А., Зверев М.П. Полиолефиновые волокна. Учеб. пособие. – М.: Химия, 1966. – 141 с.
5. Ельцов А.В. (ред.). 5. Светочувствительные полимерные материалы. – Л.: Химия, 1985. – 149 с.
6. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. Учеб. пособие. – М.: Химия, 1968. – 545 с.
7. Бартнев Г.М., Френкель С.Я. Физика полимеров. – Л.: Химия, 1985. – 149 с.
8. Тугов И.И., Кострыкина Г.И. Химия и физика полимеров. Учеб. пособие. – М.: Химия, 1989. – 215 с.

Дополнительная литература

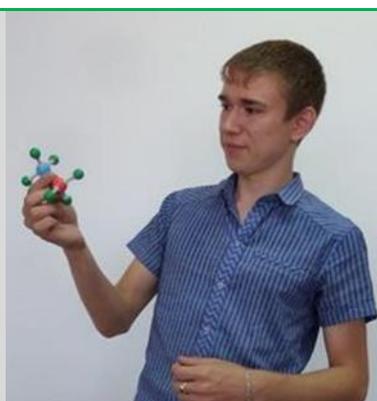
1. Фокина М.И., Денисюк И.Ю., Бурункова Ю.Э. Полимеры в интегральной оптике – физика, технология и применение. – СПб: СПбГИТМО (ТУ), 2007. – 89 с.
2. Макеева О.Ю. Гидролитическое гидрирование целлюлозы в полиолы. Дисс. на соискание ученой степени кандидата технических наук. – М., 2013. – 169 с.



Автор: Одинцова Екатерина Геннадьевна.

Область научных интересов: структурные свойства однокомпонентных и многокомпонентных систем в широком диапазоне параметров состояния по методам классической молекулярной динамики и неэмпирической молекулярной динамики Кара-Парринелло.

Научные достижения: опубликовано 2 статьи и 5 тезисов.



Автор: Кручин Сергей Олегович.

Область научных интересов: химия порфиринов и родственных соединений, экстракция, химическая модификация, комплексообразование, крашение текстильных материалов.

Научные достижения: 3 статьи, 6 тезисов.

Безотходная технология

Технологические процессы с минимальными выбросами, при которых способность природы к самоочищению в достаточной степени может предотвратить возникновение необратимых экологических изменений, называют иногда «экологической технологией», «малоотходными процессами», «безвредной технологией». Однако название «безотходная технология» получило наибольшее распространение. Инициатором идеи безотходного производства явился СССР.

Безотходная технология – это технология, подразумевающая наиболее рациональное использование природных ресурсов и энергии в производстве, обеспечивающее защиту окружающей среды.

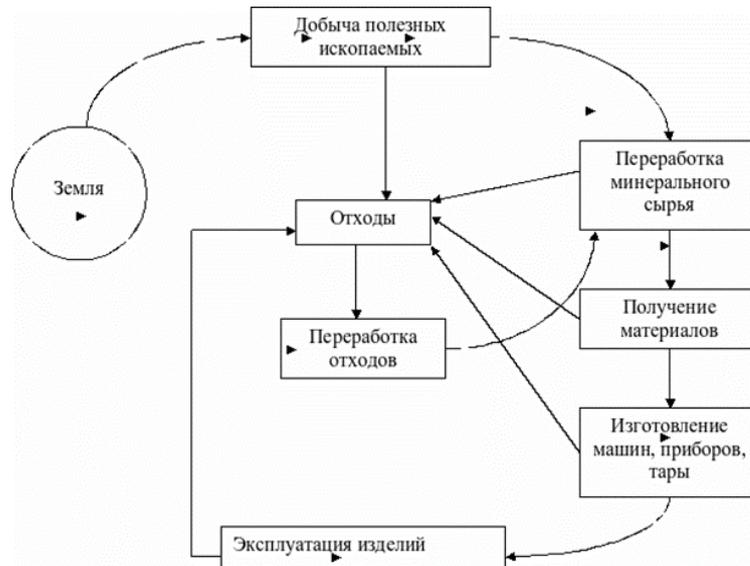
Интересный факт

Термин «безотходная технология» впервые предложен российскими учеными Николаем Николаевичем Семеновым и Игорем Васильевичем Петряновым-Соколовым в 1972 году.

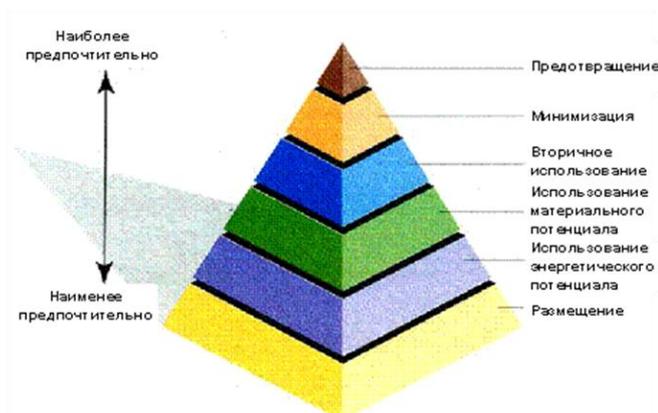


Н.Н. Семенов и И.В. Петрянов-Соколов

Малоотходные или безотходные технологии должны быть построены таким образом, чтобы «сырье» (отходы) и энергия использовались наиболее рационально и комплексно в замкнутом ресурсном цикле:



Проблема утилизации достаточно успешно решается в странах Европы. В построении политики обращения с отходами и разработке нормативно-правовой базы ЕС установил четкую иерархию методов обращения с отходами:



При создании безотходной технологии руководствуются следующими принципами:

- разработка и внедрение принципиально новых технологических процессов, исключающих образование любых видов отходов;
- создание территориально-промышленных комплексов, то есть экономических районов, в которых реализована замкнутая система материальных потоков сырья и отходов внутри комплекса;
- широкое использование отходов в качестве вторичных материальных и энергетических ресурсов.

Интересный факт

Нейтрализатор – это устройство в выхлопной системе, предназначенное для снижения токсичности отработавших газов. Задачей автомобильного каталитического нейтрализатора является снижение количества вредных веществ в выхлопных газах (монооксид углерода CO, углеводороды, оксиды азота NO и NO₂).

Каталитический нейтрализатор расположен либо на приемной трубе, либо сразу после нее. Недогоревшие остатки, касаясь поверхности каталитического слоя, окисляются до конца кислородом, присутствующим также в выхлопных газах. На выходе из катализатора выхлопные газы содержат в основном азот N₂ и диоксид углерода CO₂.

В дизельных двигателях используется карбамид, а на выходе получают азот N₂ и водяной пар. Этот тип нейтрализаторов снижает количество оксидов азота в выхлопных газах более чем на 90%.

Составная часть безотходной технологии – **бессточная технология**, не имеющая жидких отходов (стоков). Основные направления создания бессточной технологии:

- внедрение безводных технологических процессов и процессов с минимальным водопотреблением;
- выбор производственного комплекса с последовательным многократным использованием воды;
- максимальное развитие водооборотных систем;
- локальная очистка сточных вод с утилизацией ценных компонентов;
- совершенствование существующих и разработка новых (главным образом безреагентных) методов очистки сточных вод;
- замена водяного охлаждения воздушным;

- вывод отходов из технологического процесса преимущественно в виде твердой фазы или высококонцентрированных растворов с целью их последующей утилизации, или захоронения.

Анализ существующей ситуации, расчеты и прогнозы на будущее убедительно показывают, что реализация безотходных производств во всех отраслях промышленности возможна при условии активного использования достижений науки и техники, и в первую очередь химической технологии.

Особенность *химической технологии* состоит в том, что она способна превратить в ресурсы не только свои собственные отходы, но и отходы других производств. В связи с этим химия и химическая технология способствуют решению таких коренных проблем охраны природы, как комплексное использование сырья и утилизация отходов, обезвреживание производственных выбросов.

Использование вторичного сырья в качестве новой ресурсной базы – это одно из наиболее динамично развивающихся направлений переработки полимерных материалов в мире. Для России оно является новым. Однако интерес к получению дешевых ресурсов, которыми являются вторичные полимеры, весьма ощутим, поэтому мировой опыт их вторичной переработки должен быть востребован.



Интересный факт

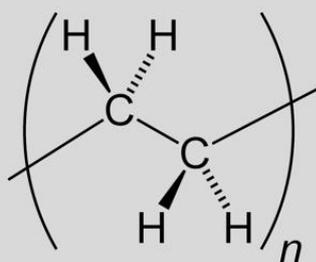
Поливинилхлорид прекрасно подходит для повторного использования. За последние годы в Европе доля повторно используемого ПВХ достигла 50%!

В настоящее время актуальна не только задача утилизации отходов полимерных материалов, но и восстановления ресурсной базы. Однако возможность использования полимерных отходов для повторного производства ограничивается их нестабильными и худшими, по сравнению с исходными полимерами, механическими свойствами: вторичный материал изменяет свою вязкость, а также может содержать неполимерные включения (например, загрязнения в виде пыли и мелкодисперсных компонентов).

Интересный факт

В качестве примеров утилизации полиэтилена низкой плотности можно назвать:

- повторное производство пленки для бытовой и торговой упаковки;
- пакетов для несыпучего мусора;
- садовой мульчирующей пленки.



Из полиэтилена высокой плотности изготавливаются, например, канистры для жидких продуктов. Типичная область использования канистр на основе ПЭВП-отходов – упаковка моющих средств.

Для создания новых изделий из вторичных пластиков, а также частичной замены первичных материалов вторичными в традиционных изделиях необходимо достижение баланса между заданными свойствами конечного продукта и средними характеристиками вторичного материала. Таким образом, продукты вторичной переработки пластмасс могут использоваться для производства изделий, ранее производимых из первичных материалов. Например, возможно производство пластиковых бутылок из отходов, то есть переработка по замкнутому циклу. Также вторичные полимеры пригодны для изготовления объектов, свойства которых могут быть хуже, чем у аналогов, изготовленных с использованием первичного сырья. Например, компания «FIAT Auto» перерабатывает бамперы отслуживших свой срок автомобилей в патрубки и коврики для новых машин.

Для некоторых видов продукции использование вторичного сырья запрещено действующими санитарными или сертификационными нормами.

Интересный факт

Основное преимущество полимерного вторсырья над деревом – это его биологическая стойкость: полимеры не подвергаются разрушению микроорганизмами и могут длительное время находиться в воде без угрозы для структуры. Для улучшения механических свойств в состав полимеров вводятся различные инертные добавки, например, пылевидная древесная стружка или волокна.

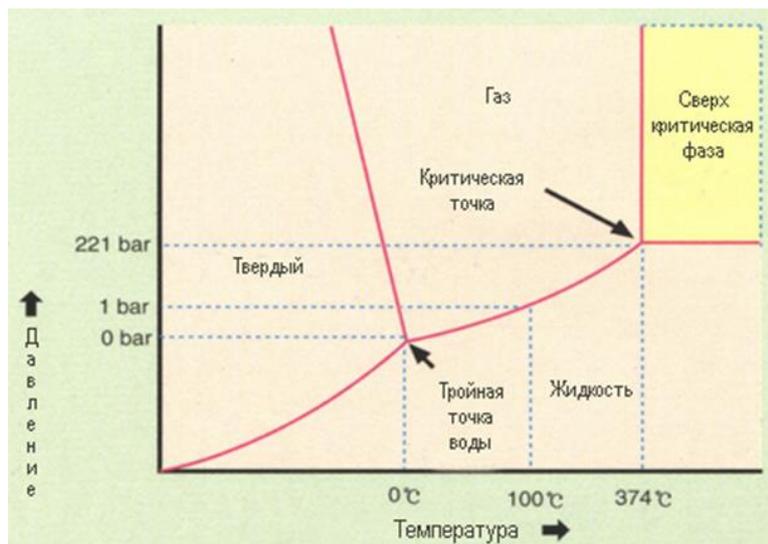
В настоящее время наиболее перспективным направлением переработки отходов из полимеров считается создание промежуточных материалов для замены традиционных материалов из дерева.

«Зеленая» сверхкритическая химия

Сверхкритическая флюидная технология является одним из видов безотходной технологии.

Сверхкритические флюидные технологии (СКФТ) – это инновационная область химической технологии и химической инженерии, «зеленых» технологий, технологий устойчивого развития.

Сверхкритическим флюидом (СКФ) называют состояние вещества, при котором исчезает различие между жидкой и газовой фазой. Любое вещество, находящееся под очень высоким давлением и нагретое до высокой температуры, выше так называемой *критической точки*¹, является сверхкритическим флюидом. Свойства вещества в сверхкритическом состоянии промежуточные между его свойствами в газовой и жидкой фазе (вещество обладает проникающей способностью газа и растворяющей способностью жидкости). При этом расстояния между молекулами уменьшаются в миллионы раз, что ускоряет многократно химические реакции и на порядок сокращает массу и объем оборудования и энергоемкость производства.



Фазовая диаграмма воды

Впервые сверхкритическое состояние вещества обнаружил *Каньяр де ла Тур* в 1822 году. Термин «сверхкритический флюид» (*Supercritical Fluid*) был впервые введен в работах *Томаса Эндрюса* в 1869 году. Проводя опыты в толстостенных стеклянных трубках, он измерял зависимость объема от давления и построил линии сосуществования двух фаз для углекислоты.



Т. Эндрюс

СКФ-технологии пока получили наибольшее распространение в:

- пищевой промышленности;
- фармацевтической и косметической промышленности;
- тонкой химической технологии;
- синтезе кристаллов;
- синтезе полимеров с уникальными свойствами;
- в области обработки полимеров (с целью разделения моно-, олиго- и собственно полимеров);
- производстве композитов различного назначения;

Интересный факт

Возможности применения сверхкритических газов для разделения веществ охватывают, наряду с обработкой угля, нефтепродуктов, большую область получения натуральных веществ, включая специальные способы применения, как то: обессоливание морской воды, разделение смесей этанол-вода, регенерация адсорбентов.

- очистке, дезинфекции, хранении, консервации, реутилизации отходов, в том числе – ядерного топлива;
- атомной, нефтяной, газовой и угольной отраслях, для производства новых энергетических, конструкционных и строительных материалов, новых биоматериалов и наноструктурированных материалов для широкого круга применений.

Интересный факт

Достоинства СК-сред в качестве *экстрагентов*² обусловлены прежде всего тем, что они оказались способными исключительно эффективно растворять неполярные соединения, в том числе и твердые вещества. Это основное достоинство резко усиливается высокой диффузионной способностью СК-сред и их исключительно низкой вязкостью. В сумме обе последние особенности приводят к тому, что скорость экстракции становится чрезвычайно высокой.

На сегодняшний день сложились и продуктивно сосуществуют два самостоятельных направления использования сверхкритических сред. Эти два направления различаются конечными целями:

1. СК-среды используются для экстракции необходимых веществ из различных материалов, продуктов или отходов производства. И в этом есть огромная экономическая заинтересованность.

2. СК-среды используют непосредственно для осуществления важных, часто новых химических превращений.

Основными промышленно используемыми СК-экстрагентами сегодня являются диоксид углерода и пропан, значительно реже используется этилен, этан и, наконец, вода. Следует еще раз обратить внимание, что все эти вещества являются экологически либо полностью безвредными, либо малоопасными.

СКФ-экстракция имеет ряд значительных преимуществ перед экстракцией органическими растворителями:

- а) получаемый экстракт не нуждается в очистке от растворителя;
- б) экологичность процесса («зеленый» процесс);
- в) в некоторых случаях экстракция может быть селективной за счет контроля плотности растворителя.

Интересный факт

Первое промышленное производство на основе применения сверхкритических флюидов заработало в 1978 году. Это была установка по декофеинизации кофе, за ним в 1982 году последовала промышленная экстракция хмеля (для пивоваренной промышленности).

Сверхкритическая флюидная экстракция с использованием диоксида углерода (дешев, экологичен и имеет относительно невысокие критические температуру $T_{\text{крит.}} = 31,1^{\circ}\text{C}$ и давление $P_{\text{крит.}} = 7,38 \text{ МПа}$) в качестве растворителя оказалась превосходной альтернативой применению химических растворителей. Сверхкритический диоксид углерода (СК-CO_2) оказался селективным растворителем, позволяющим отделить желаемые составляющие, исключая возможность включения токсических остатков растворителей в экстрактах и без риска распада выделяемых продуктов в результате термического воздействия.



Оборудование для крупнотоннажной экстракции (Корея)

Одна из дополнительных задач, которую позволяют решить сверхкритические флюидные технологии – это получение различных веществ в форме микро- и наночастиц с помощью технологии сверхкритической микронизации и нанодиспергирования. В этом приложении сверхкритические флюидные технологии относятся к нанотехнологиям.

Интересный факт

Одно из самых распространенных и экологически безвредных веществ – это вода, но перевести ее в сверхкритическое состояние достаточно трудно (параметры критической точки очень велики: $T_{\text{крит.}} = 374^{\circ}\text{C}$ и давление $P_{\text{крит.}} = 220 \text{ атм.}$).

Вопросы и задания

1. Где находит применение СКФ технология?
2. В чем преимущества СК-сред?

Глоссарий

- 1. Критическая точка** – сочетание значений температуры и давления, при которых исчезает различие в свойствах жидкой и газообразной фаз вещества.
- 2. Экстрагенты** – вещества, способные избирательно извлекать отдельные компоненты из твердых материалов (при выщелачивании либо экстрагировании) или жидких смесей (при жидкостной экстракции). Экстрагентами служат углеводороды, спирты, водные растворы неорганических кислот и щелочей, фосфаты (эферы), фосфорорганические кислоты и др.

Список литературы

1. Протасов В.Ф., Молчанов А.В. Экология, здоровье и природопользование в России. – М.: Финансы и статистика, 2007.
2. Боголюбов С.А. (ред.). Экология. Учебное пособие. – М., 2009.
3. Ласкорин Б.Н., Барский Л.А., Персик В.Ж. Безотходная технология переработки минерального сырья: системный анализ. – М.: Недра, 1984. – 333 с.
4. www.hydropark.ru/lf/waste_free_production.htm

Дополнительная литература

1. Кафаров В.В. Принципы создания безотходных химических производств. – М.: Химия, 2004.
2. Ласкорин Б.Н., Громов Б.В., Цыганков А.П., Сенин В.Н. Проблемы развития безотходных производств. – М.: Стройиздат, 2005.