

Артур Гроховский

*Если бы, – говорит, – был лучше мелкоскоп, который в пять миллионов увеличивает, так вы изволили бы, – говорит, – увидеть, что на каждой подковинке мастера имя выставлено: какой русский мастер ту подковку делал.*

Н.Лесков, «Левша»

# Нанотехнологии В ЯХТОСТРОЕНИИ

Слово «нанотехнологии» уже слишком заштамповано несоразмерно частым употреблением людьми, порой мало понимающими в том, что же в действительности оно означает. Да и на самом деле практическое применение этих новейших технологий пока еще редко ощутимо в повседневной жизни наших соотечественников.

Так уж сложилось, видимо, исторически, ведь работы тульского Левши, первого нанотехнолога мира, использования в жизни не нашли. Тем неожиданнее было увидеть на последней выставке в Гамбурге результаты применения нанотехнологий в строительстве парусных судов и услышать блестящий доклад на эту тему одного из ведущих специалистов в этой области.

Но обо всем по порядку. Итак, что же такое пресловутые нанотехнологии? В общем случае под ними подразумевается работа с материальными объектами, имеющими один из характерных размеров менее 100 нанометров (нм), или, что то же самое, менее  $10^{-9}$  м. Совершенно неожиданно выяснилось, что микроскопические частицы многих веществ (т.е. тех самых наноразмеров) имеют уникальные свойства, отличающиеся от свойств исходного вещества, взятого в привычных макроразмерах. Причина этого – в том, что при столь малых размерах в дело вступают далекие от макромира силы: Ван-Дер-Ваальсово взаимодействие, межмолекулярное притяжение, квантовые эффекты и проч. Еще под нанотехнологиями понимается и создание макрообъектов со структурой, контролируемой на уровне атомов. Одной из первых работ такого рода, напри-

Фуллерены имеют шарообразную молекулярную структуру, образованную сцепленными многоугольниками, которая в точности совпадает с так называемым «геодезическим домом» (или «геодезической сферой»), патент на который Р.Б.Фуллер получил в 40-х гг. прошлого века. С той поры построено около десятка зданий аналогичной формы, а одной из самых известных конструкций подобного типа является «Монреальская биосфера», она же – бывший американский павильон на выставке «Экспо 67». Расчеты и практические испытания выявили интересные качества подобных зданий: в первую очередь, их высокую общую прочность и жесткость, а также наивысшее отношение прочности к весу самой конструкции.



«Монреальская биосфера», построенная по патенту Р.Б.Фуллера

мер, стало создание в США в конце 60-х гг. прошлого века органического вещества, молекулярная структура которого имела вид кольца, надетого на гантель. Тогда, однако, это показалось лишь научным курьезом – серьезные работы начались позже.

Яхтостроителей же в данном аспекте особо интересовал один вид веществ: углеродные нанотрубки. Углеродное волокно, как нам известно, на сегодняшний день – один из самых прочных и легких материалов,

созданных человеком, находящий применение в самых передовых отраслях промышленности: космонавтике, авиации, военном деле. Поэтому неудивительно, что исследованиям в области карбоновых наноматериалов уделялось и уделяется первостепенное внимание. Самые первые достижения в этой области были широко объявлены более 20 лет назад, когда группой британских ученых была экспериментально подтверждена возможность существова-

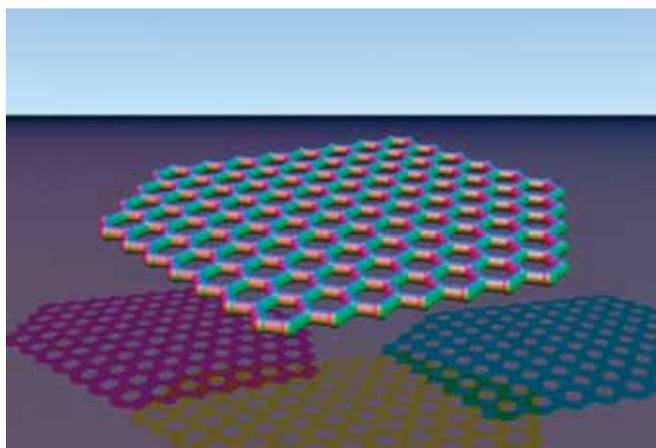
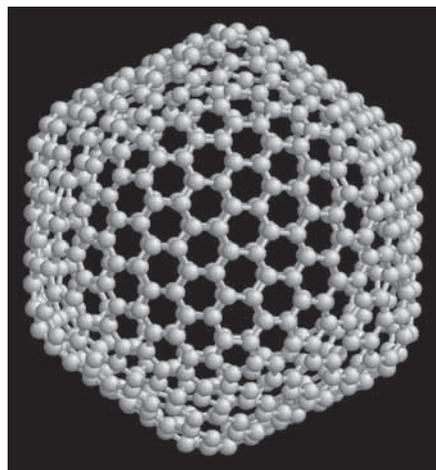
ния иных структурных аллотропных форм углерода, отличных от привычных нам графита и алмаза. Речь идет о так называемых фуллеренах (полное наименование, присвоенное первооткрывателями этим веществам, звучит как «бакминстерфуллерены»), названных так в честь выдающегося американского философа и писателя Ричарда Бакминстера Фуллера.

Дальнейшие исследования фуллеренов привели к созданию целого ряда искусственных аллотропных углеродных форм, маркирующихся по количеству атомов углерода в одной сфере: от первого 60-атомного фуллерена, обозначаемого как  $C_{60}$ , ученые уже дошли до сферических (и близких к ним) форм, состоящих из 540 атомов углерода. К изумлению многих специалистов, фуллерены вида  $C_{84}$  были найдены и в природе, правда, пока только в одном веществе: в карельском минерале шунгит, что лишний раз свидетельствует о «глубоких природных корнях нанотехнологий в России». Хотя, если

Структура самого простого фуллерена  $C_{60}$



Самый сложный из полученных на сегодня фуллеренов  $C_{540}$



Так выглядит структура графена

оставить на время шуточки, наше первенство в этой области как раз неоспоримо – электронные микрофотографии первых искусственно синтезированных углеродных нанотрубок (диаметром 50 нм) впервые были опубликованы советскими учеными Л.Радужкевичем и В.Лукьяновичем еще в 1952 г. («Журнал физической химии», т. XXVI, вып. 1). Только тогда эта работа среди отечественных ученых не вызвала особого интереса (поскольку попросту определила свое время), а для мировой научной общественности осталась и вовсе неизвестной. Да и время, увы, было иное – от фундаментальной науки требовалась помощь в создании «ядрен батона» и носителя межконтинентальной дальности для него, все остальное было вторичным.

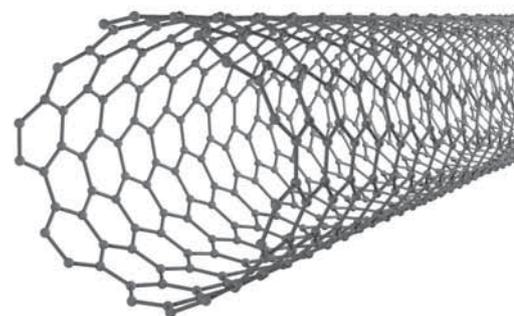
Следующим этапом исследования углеродных форм как раз и стало создание (фактически же – повторное) упомянутых нанотрубок. Тот, кто еще помнит школьный курс химии, легко представит себе их структуру в виде одного молекулярного слоя обычного графита, в котором каждый атом углерода соединен с тремя другими в одной плоскости под углом  $120^\circ$ , образуя шестиугольники или, иначе, гексагоны (такой слой в терминах нанотехнологии принято именовать графеном). Представили? А теперь мысленно сверните его в тонкую бесшовную трубочку.

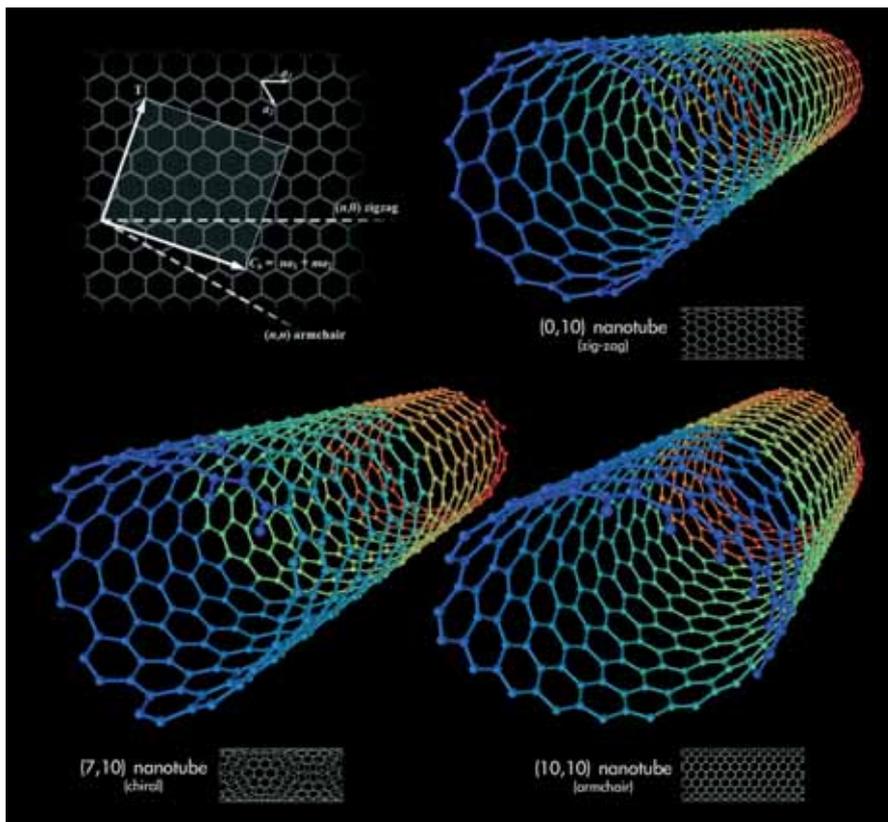
\* Свернуть образованную гексагонами поверхность в трубку можно тремя различными способами (имеется в виду положение гексагонов относительно продольной оси трубки), имеются и три различных типа одностенных (SW – Single Wall) нанотрубок, немного различающихся по свойствам (см. рис. на стр. 82). Но в контексте данной статьи это не имеет значения.

Получившаяся нанотрубка\* (вторично созданная японским ученым Сумио Идзима в 1991 г.), может иметь диаметр вплоть всего лишь до 1–2 нм (что в 50 000 раз тоньше человеческого волоса) и обладает физико-механическими свойствами, нехарактерными для обычного углеволокна. Длина же такой трубки, что интересно, может достигать нескольких миллиметров (в лабораториях уже дошли и до сантиметра), что позволяет превращать ее в конструкционные материалы наподобие волокон (правда, пока эта возможность остается чисто теоретической) или же добавлять в полимерные матрицы, перемешивая с каким-либо связующим.

На сегодняшний день углеродные нанотрубки (или CNT – Carbon Nano Tubes) являются **прочнейшим материалом на Земле**, если оценивать их прочностные качества по модулю Юнга и прочности на растяжение и разрыв. Разрывная прочность производимых сейчас углеродных наноматериалов уже превышает 100 ГПа ( $1 \text{ Па} = 1 \text{ Н/м}^2$ ), лабораторные же образцы показывают прочность на разрыв, близкую к 180–190 ГПа! Для

Структура углеродной нанотрубки





Три возможных вида углеродных нанотрубок

сравнения: прочнейшее из выпускаемых химических волокон «Zylon» (PBO) имеет прочность на разрыв чуть меньше 6 ГПа, углеткань – около 3 ГПа, массовые разновидности кевлара – не более 3–4 ГПа, а нержавеющая сталь – и вовсе около 1 ГПа. Модуль Юнга же у нанотрубок примерно впятеро превышает аналогичный показатель как кевлара, так и нержавеющей стали. Если учесть сравнительно низкую плотность углеродных нанотрубок (в массе вещества она составляет 1.3–1.4 г/см<sup>3</sup>), то получаемая удельная прочность этого материала стремится просто к чудовищной величине – 50 000 кНм/кг! Лучшие марки сталей имеют этот показатель не выше 160 кНм/кг, т.е. примерно в 300 раз ниже. Безусловно, материал со столь «вкусными» характеристиками просто обязан вызывать повышенное слюноотделение конструкторов, работающих в тех областях, где от материалов требуются высокие прочность и жесткость, а также малый вес. В том числе – и в яхтостроении.

Однако... Вот тут-то и начинается «однако». При попытке совместить CNT с полимерной матрицей (например, с эпоксидным связующим)

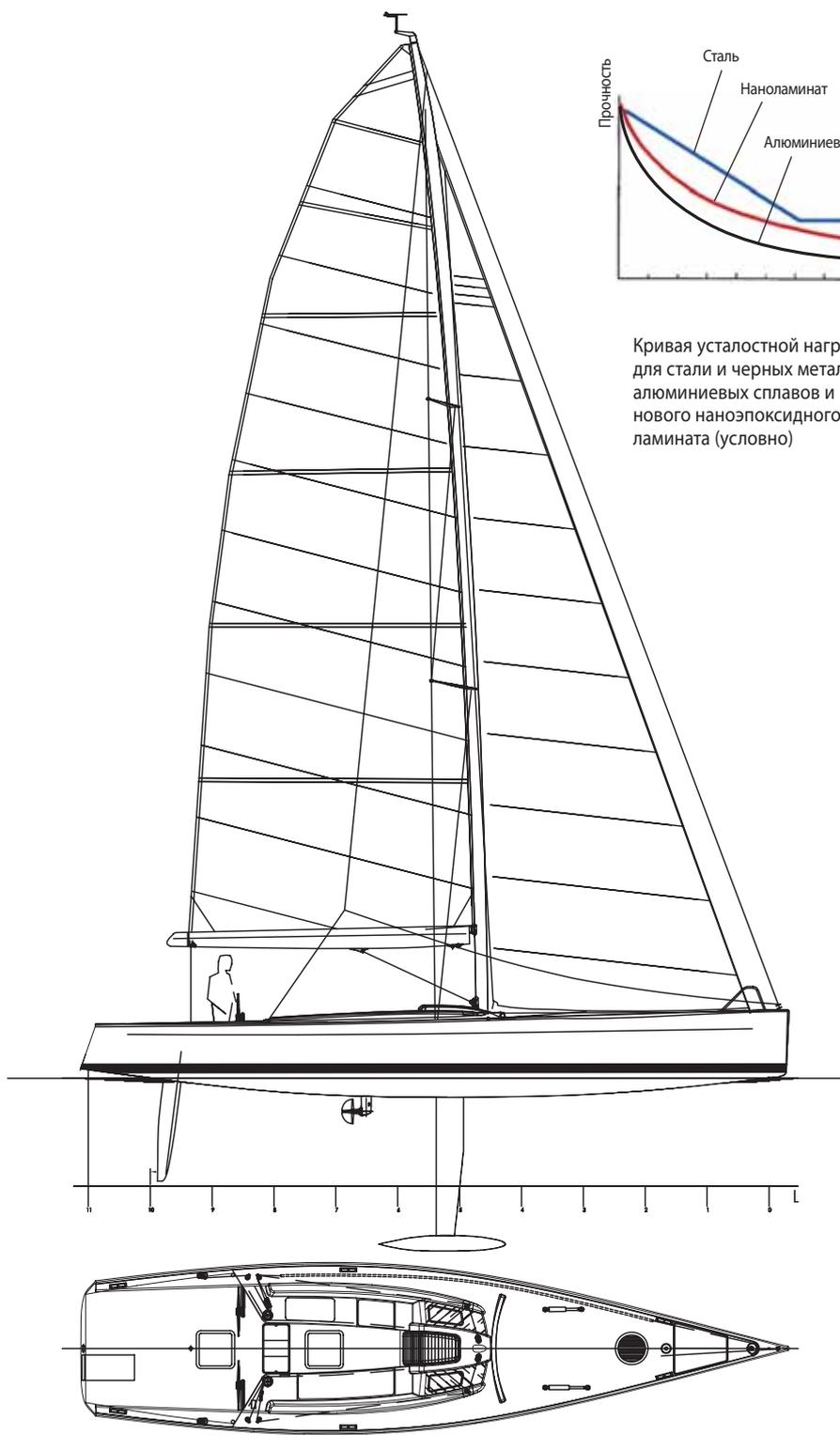
все те особенности нанотрубки, которые, собственно, и позволяют ей иметь означенные высокие характеристики, приводят к ее полной несовместимости с любыми существующими смолами и компаундами. Почему? А все просто – «закрытая» атомная структура трубки, при которой атомы углерода соединены с другими прочными sp<sup>2</sup> связями\* (эти электронные связи прочнее имеющих в алмазе связей типа sp<sup>3</sup>), означает невозможность образования химического соединения смолы с нанотрубкой. Ее строгая структура, при которой каждый атом в решетке находится на своем месте, означает невозможность адгезии механической, а малый размер межатомных ячеек нанотрубки (вкуче с ее малым диаметром) делает невозможным и просачивание доста-

\* Напомню, что символами s и p обозначаются так называемые орбитали, сиречь места наиболее вероятного нахождения электрона в атоме или молекуле. Тип электронной связи sp<sup>2</sup> означает, что в ней участвуют одна s-орбиталь и две p-орбитали (p<sub>x</sub> и p<sub>y</sub>), третья орбиталь атома углерода p<sub>z</sub>, направленная вдоль оси z, в образовании данной связи не участвует. Из исходных орбиталей возникают три гибридные орбитали, которые располагаются в одной плоскости, образуя трехлучевую звезду с углами между осями в 120°.

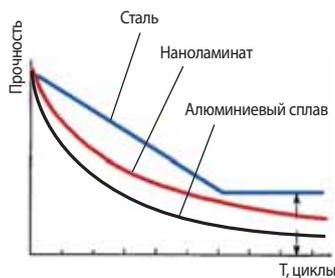
точно больших органических молекул смолы внутрь ее. Короче говоря, нанотрубки химически полностью инертны и не пропитываются никакими из существующих видов смол. Более того, нанотрубчатая масса неспособна в качестве наполнителя нормально смешиваться со смолой, образуя равномерную и изотропную композитную матрицу.

Иными словами, оба традиционных для пластикового яхтостроения метода постройки корпусов (пропитка смолой тканых материалов и напыление рубленого волокна) с применением нанотрубок оказались нереализуемыми. И именно это обстоятельство (полное отсутствие адгезии и химической активности) является пока важнейшим препятствием для широкого применения CNT в современных материалах. Без надежной химической связи со связующим все выдающиеся качества нанотрубок остаются нереализованными.

Единственный путь, который увидели специалисты – слегка изменить структуру нанотрубок таким образом, чтобы она могла образовывать химические связи со специально модифицированными смолами. И этот труд увенчался успехом – в начале нашего века удалось создать нанотрубки, на торцах которых атомы углерода имеют двойную углеродно-кислородную связь вида C=O, которая, как известно из школьного курса органической химии, легко разрывается. Теперь путем введения в смолу специального агента (одновременно играющего роль отвердителя) с водородными окончаниями удалось эту связь разорвать, устойчиво связав атомы углерода на торцах трубки с гидроксильными группами OH, а через них – с соседними нанотрубками. Таким образом, при введении данного вида CNT в смолу, насыщенную дополнительным агентом, в ней возникает нечто вроде объемной сетки, состоящей из химически связанных между собой нанотрубок. Такая хитрость позволила без малейших проблем добавлять CNT в смолу, получая в итоге химической реакции равномерный и изотропный материал. Разделить каким-либо способом смолу и нанотрубки после введения в нее последних абсолютно невозможно – они образуют химически единый



Яхта «Baltic 43DS», общий вид и план палубы



Кривая усталостной нагрузки для стали и черных металлов, алюминиевых сплавов и нового наноэпоксидного ламината (условно)



Сравнительный график деформации под нагрузкой образцов углеродного ламината, пропитанных обычной эпоксидной смолой и новым наносвязующим

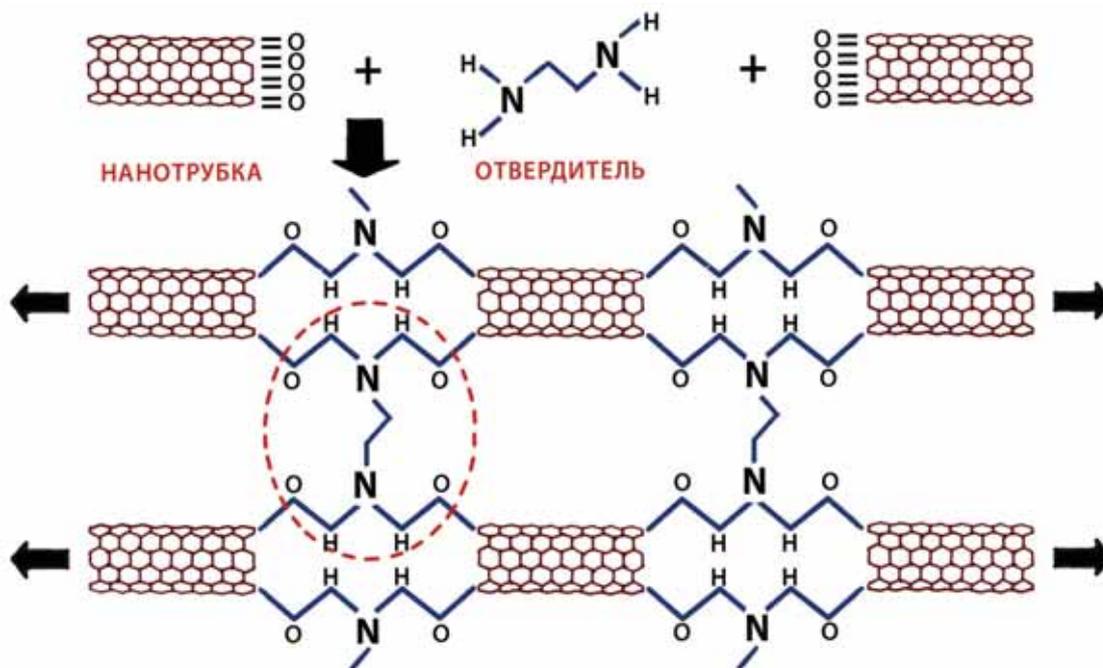
компаунд, носящий фирменное название разработчика «3D Hybtonite» (других подобных компаундов на рынке нет – все остальные материалы подобного типа не имеют химических связей между собственно смолой и нанотрубками). Таким образом, создание принципиально нового материала «3D Hybtonite» стало подлинным прорывом в области из-

готовления современных связующих. Очень важно, что подобное введение CNT внутрь связующего не ухудшает иные качества смолы, не требует изменений условия ее хранения, а также не изменяет технологии ее нанесения.

Применение такой смолы для изготовления углепластикового корпуса яхты означает наличие в кор-

пусе не одной, а фактически двух силовых структур: макроструктуры из углеткани и микроструктуры из нанотрубок. При этом обе прочнейшие силовые конструкции работают каждая по-своему: углеткань корпуса образует и поддерживает его форму, нанотрубки выполняют функцию местных усилений, эффективно противостоящих точечным нагрузкам, защищая ламинат от появления столь характерных для пластика микротрещин. Можно провести некую аналогию между подобным наноэпоксидным ламинатом и армоцементом, в котором металлические прутья играют роль углеродных волокон в ламинате, а проволочная сетка выполняет функции нанотрубок (сравнение, безусловно, весьма поверхностное, но лучшего не нашлось).

Итак, какие же новые характеристики приобрела наносмола? Тесты, проведенные финской фирмой «Baltic Yachts», показали, что прочность «3D Hybtonite» (в застывшем состоянии) на растяжение выросла примерно на 50% против наилучших «классических» эпоксидных композиций от «SP Systems». Существенно – в 2.5 раза – выросла ударная вязкость, т.е. ламинаты, выклеенные с использованием этой смолы, стали гораздо менее хрупкими (это особенно важно, учитывая относительно высокую хрупкость «обычных» углеродных ламинатов). Но самое, пожалуй, главное – усталостная прочность нового материала при динамической нагрузке выросла более чем в 10 раз! Причем, что тоже важно, иным стал сам характер изменения свойств ламината под воздействием динамических нагрузок (кривая усталостной



Упрощенная схема химического взаимодействия модифицированных нанотрубок с кислородными окончаниями на торцах и специального отвердителя. Видно, что одна молекула отвердителя устанавливает химическую связь сразу с четырьмя нанотрубками, образуя единое соединение.

прочности). Как можно видеть из приводимого графика, эта характеристика для нового материала стала все больше и больше приближаться к таковой для стали и черных металлов. Это дает все основания полагать, что и «нанояхты» окажутся сравнимыми по долговечности со стальными судами. (Впрочем, этого, скорее всего, мы в течение нашей жизни доподлинно не узнаем – ведь уже сегодня проверенная на практике долговечность пластиковых яхт достигла 40–45 лет). Любопытен еще один момент – попытка изготовления ламината на основе обычного Е-стекла и наноэпоксидной смолы в качестве связующего привела к появлению материала, по прочности эквивалентного ламинату на основе углеткани. Таким образом, создается возможность в ряде случаев заменить детали из дорогостоящей углеткани на обычные стеклопластиковые при условии применения наноэпоксидного связующего (вот только само это связующее пока не очень-то и дешево).

Еще одними достоинствами наноэпоксидного связующего являются его меньшая по сравнению с привычными смолами плотность (примерно на 25–30%, поскольку нанотрубки очень легки) и улучшенные смачивающие свойства, облегчающие пропитку тканей. Есть, правда, и один минус: нанотрубка приближается к своему ближайшему родственнику (алмазу, который есть тот

же углерод) отнюдь не только по прочности, но и по теплопроводности. А алмаз, напомним читателям – самое теплопроводное вещество из всех, известных на сегодня (он примерно вшестеро превосходит по этому параметру серебро). Таким образом, новая смола является заметно лучшим проводником тепла, что облегчает работу технологов и строителей (нагрев, необходимый для запуска процесса отверждения смолы, может длиться меньше), а вот конструкторов, видимо, заставит задуматься над дополнительными мерами по теплоизоляции получающихся корпусов.

Все вышесказанное – отнюдь не плод теоретических размышлений. На Гамбургской выставке была продемонстрирована первая (и пока единственная в мире) парусная яхта, построенная с использованием наносмолы. Ею стал огромный (самый большой пока что в мире) «горячий дейкресер» «Baltic 43 DS», спущенный на воду весной 2007 г. уже упоминавшейся выше верфью.

Новая лодка имеет впечатляющие характеристики: при длине в 43 фута ее полное водоизмещение составляет всего 4800 кг, из которых 1900 кг приходится на балластный бульб. Планировка яхты, разработанной именитым КБ «Judel/Vrolijk & Co», стереотипна для этой лишь недавно появившейся категории парусных судов: огромный открытый в корме кокпит, начинающийся почти от самой мачты с лежанками у транца

и огромными мягкими диванами впереди рулевых постов. Внутри – самый минимум: два небольших дивана, камбуз по левому борту, небольшой холодильник – по правому. Зато лодка имеет глубокий поднимающийся стальной киль со свинцовым балластом (осадка может меняться от 2.1 до 3.2 м). Площадь же парусности этой легкой килевой яхты превышает 100 м<sup>2</sup>, что должно гарантировать ей выдающиеся скоростные характеристики: энерговооруженность пустого судна превышает 21 м<sup>2</sup>/т!

Этот проект стал, как уже отмечалось, первой и пока единственной реализацией нанотехнологий в парусном судостроении. Не будет большим преувеличением сказать, что все судостроители мира с огромным интересом анализируют опыт строительства «43 DS», ставшей первой ласточкой в этой области. Конечно, достаточно высокая цена нового наноэпоксидного компаунда (порядка 25 евро/кг, да и то лишь при условии заказа большого объема материала – тоннами) пока ограничит сферу его использования в судостроении эксклюзивными сверхлегкими и дорогими судами. Не исключая, что и многие читатели «Кия» привычно проворчат что-то про «далекие от жизни технологии». Однако жизнь идет вперед, и очень важно не остаться на обочине прогресса еще и в этой области.

Редакция благодарит Хейкена Сунделина («Baltic Yachts») за помощь в работе