

В этом выпуске:

## НАНОСТРУКТУРЫ, НАНОТЕХНОЛОГИИ

### *Белые медведи – нанотехнологи*

Благодаря развитию нанотехнологий у одежды появляются новые функции. Добавки наноматериалов в волокна на стадии производства или последующего модифицирования придают текстильным тканям из таких волокон антистатические, водоотталкивающие, антибактериальные свойства, обеспечивают защиту от ультрафиолетового излучения, от действия отравляющих веществ, от электромагнитных полей (*подробнее см. Перст* [1]). Тем не менее, в числе важнейших задач по-прежнему остается создание удобной, “дышащей” одежды с хорошими теплоизоляционными свойствами. Один из ярких примеров такой “одежды” в природе – шуба белого медведя, обитающего в суровых условиях Арктики. Исследователи из Zhejiang Univ. (Китай) предложили метод создания волокон, имеющих такие же теплоизоляционные свойства [2]. Структура шерстинок медвежьей шубы показана на рис. 1. Внутренняя микропористая область окружена оболочкой, которая обеспечивает механическую прочность.

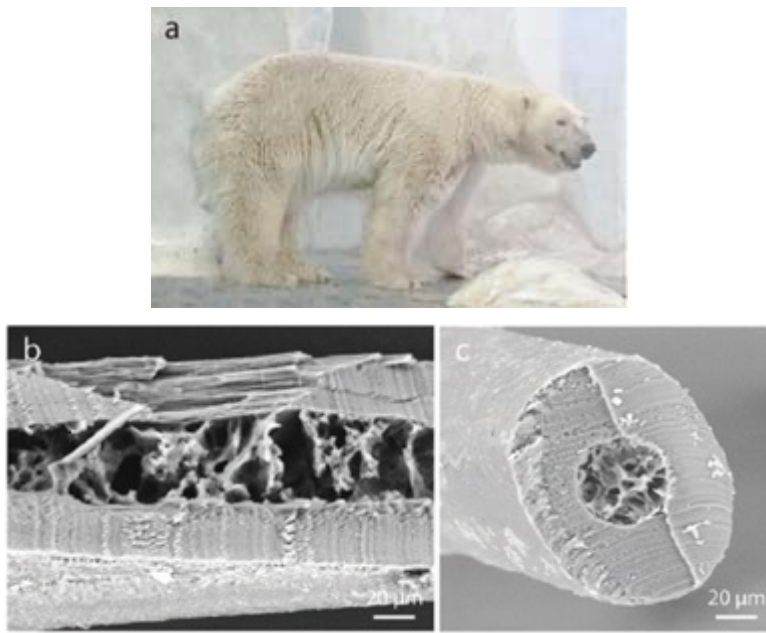


Рис. 1. а - Белый медведь и (b,c) - микропористая структура его шерстинок.

Получить синтетические волокна с аналогичной структурой, конечно, можно, но проблема заключается в том, что для производства ткани необходимы длинные, непрерывные нити. “Freeze-spinning” метод создания пористого волокна, предложенный авторами [2], сочетает формование нити из раствора с замораживанием и в принципе годится для про-

И далее ...

## СНОВА К ОСНОВАМ

- 4 Все ли мы знаем про полоскание?

## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

- 5 Переход полупроводник-металл в семействе “бобовых”

От карликов до гигантов: термодинамическая устойчивость фуллеренов

## КОНФЕРЕНЦИИ

- 7 9th International Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-9), September 14 - 16, 2018, Voronezh, Russia

International Conference on “Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications” and Exhibition (PHENMA 2018), August 9-11, 2018, Busan, South Korea

мышленного использования. Для практической проверки метода исследователи использовали фиброин – белок, составляющий основу шёлка шелкопряда, к которому добавляли небольшое количество хитозана, чтобы модифицировать пористую структуру, а также обеспечить механическую прочность.

Формование нити происходило при экструзии водного раствора смеси фиброина и хитозана

через прядильное отверстие и охлаждении до отрицательных температур с помощью медного кольца. Когда жидкая нить проходила через холодное кольцо, начинали расти пластинчатые кристаллы льда (рис. 2). Замороженное волокно затем сушили в вакуумной камере. При сублимации льда образовывались требуемые продольно ориентированные микропоры.

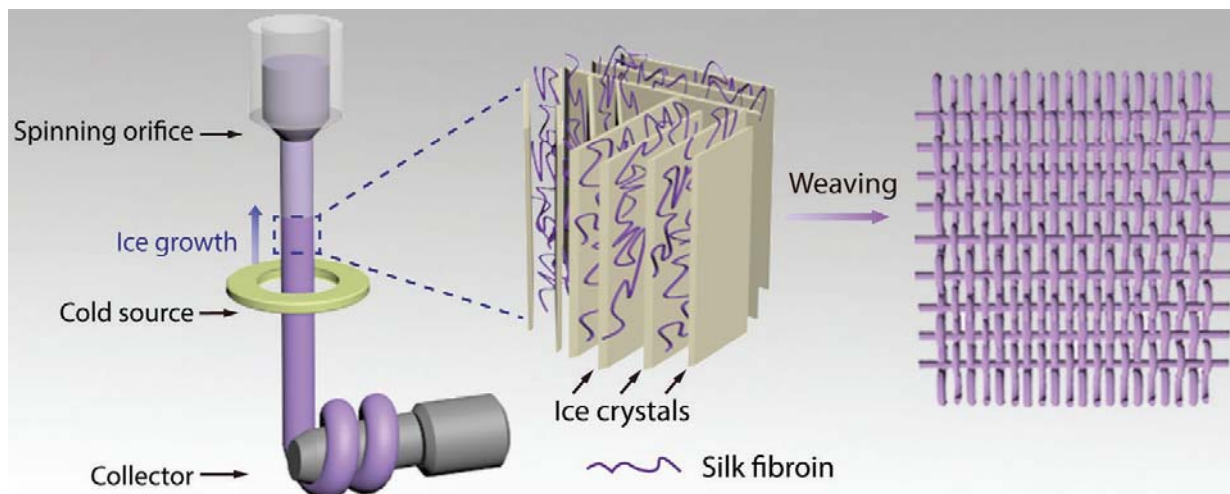


Рис. 2. Схема “freeze-spinning” метода [2] получения биомиметического волокна и ткани.

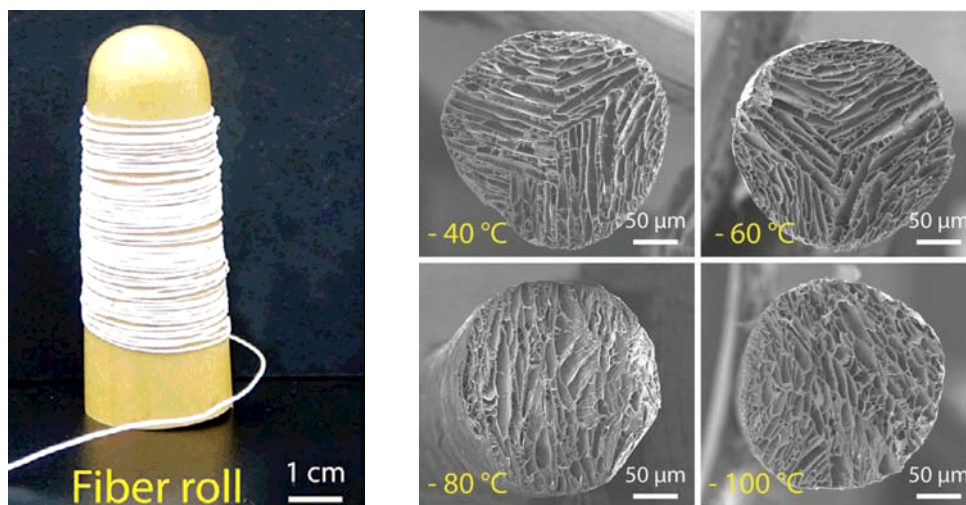


Рис. 3. Фотография катушки с биомиметическим волокном и SEM изображения сечений волокон, полученных при разных температурах (-40, -60, -80, -100°C).

В зависимости от условий процесса (концентрации раствора, скорости экструзии, температуры) можно получать волокна с разной микропористой структурой; пористость достигает 87%. На рис. 3 показано, как зависят поперечные размеры и расположение продольно ориентированных пор от температуры.

Исследователи получили достаточно длинные нити (фото на рис. 3) и соткали кусочки ткани. Теплоизоляционные свойства оказались отличными. Даже для одного слоя биомиметического

текстиля (~0.4 мм) разница между температурой подложки, на которой лежал образец, и температурой поверхности образца  $|\Delta T|$  составила всего 7.9°C для -20°C и 8.2°C для +80°C. Отдельные эксперименты показали, что текстиль очень прочный и “дышащий”.

Ткань из биомиметического волокна не только сохраняет тепло, но и делает объект невидимым для ИК камер. На рис. 4а приведены фотографии и ИК-изображения неукрытого кролика и кролика в “одежде” из полиэфирных волокон

и волокон, имитирующих шерсть белого медведя (толщина ткани в обоих случаях 0.4 мм). Кролик в “медвежьей шкуре” остается

практически невидимым при температуре окружающей среды от  $-10$  до  $+40$  °C (рис. 4b).

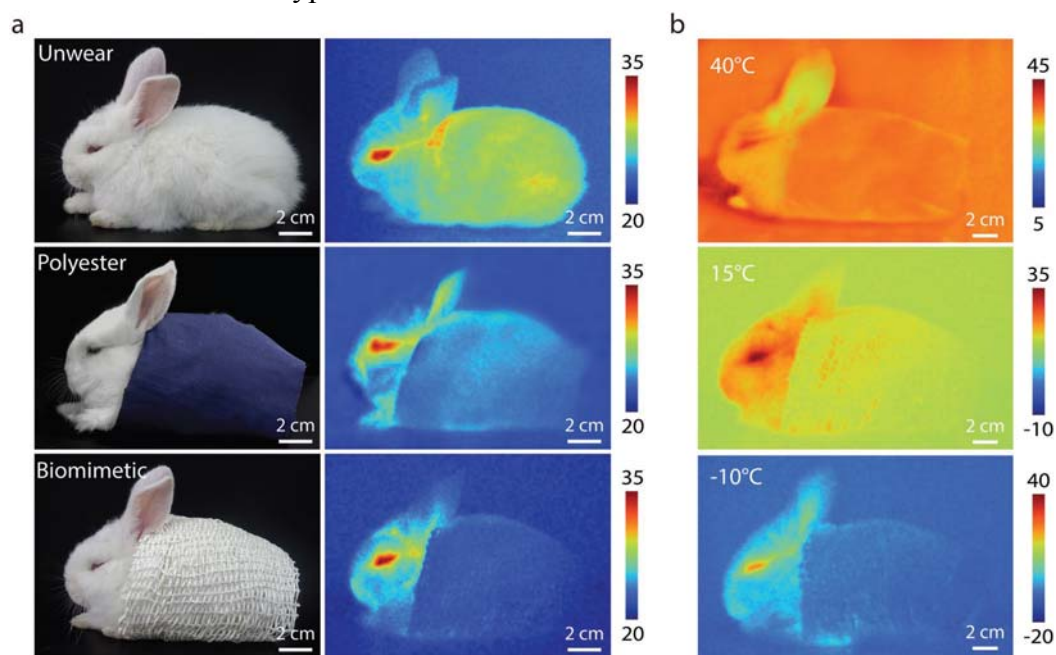


Рис. 4. Стелс-текстиль: а - оптические и ИК-изображения неукрытого кролика и кролика, укрытого тканью из полиэфирных и биомиметических волокон; б - кролик, укрытый биомиметическим стелс-текстилем, невидим для ИК-камеры при разных температурах окружающей среды ( $40$ ,  $15$ ,  $-10$ °C).

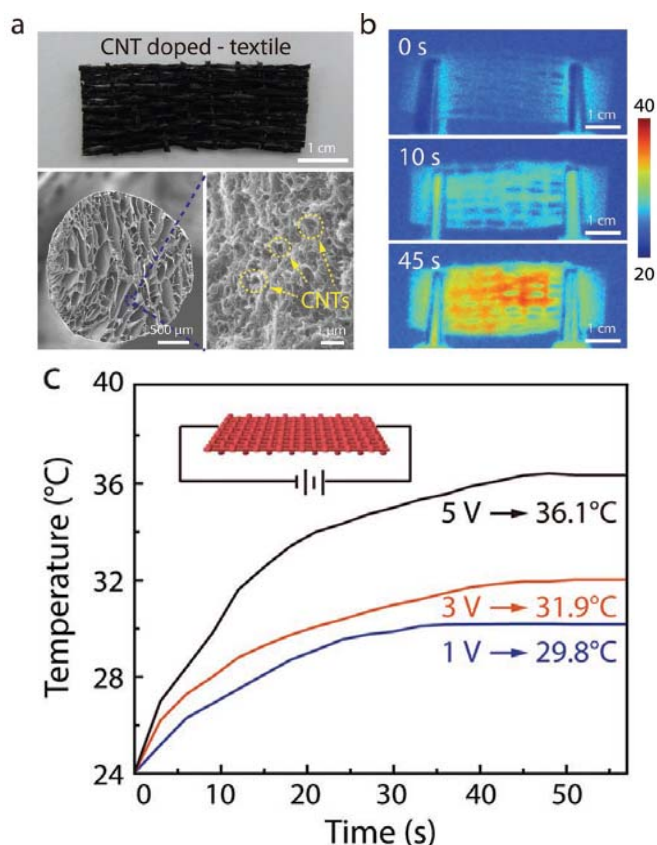


Рис. 5. а - Оптическое и SEM изображения текстиля с добавками углеродных нанотрубок. б - ИК-изображения текстиля во время нагрева. в - Рост температуры в зависимости от времени для напряжений 1, 3 и 5 В, прикладываемых к образцу размером  $5 \times 2$  см.

Китайские исследователи показали, что новый материал можно использовать не только для пассивной теплоизоляции, но и для активного терморегулирования. Достаточно добавить к исходному раствору углеродные нанотрубки. Такой модифицированный текстиль можно быстро и равномерно нагреть (рис. 5). Достаточно приложить напряжение 5 В, чтобы температура уже через 45 сек поднялась с  $24$  до  $36.1$ °C.

Полученные результаты показывают, что разработанный авторами [2] “freeze-spinning” метод синтеза биомиметического микропористого волокна позволяет получать текстиль, который обладает отличной теплоизоляцией, может быть использован для активного терморегулирования/нагрева, и в то же время остается мягким, удобным, дышащим материалом для одежды.

О. Алексеева

1. [ПерсТ 23, вып. 23/24, с.4 \(2016\).](#)
2. [Ying Cui et al., Adv. Mater. 30, 1706807 \(2018\).](#)

## СНОВА К ОСНОВАМ

### Все ли мы знаем про полоскание?

Казалось бы, физика процессов стирки уже давно известна – стиральный порошок является поверхностно-активным веществом (ПАВ), и, уменьшая поверхностное натяжение, он позволяет воде проникать в поры ткани и вымывать оттуда грязь. Полоскание считается второстепенным процессом – это вымывание из ткани самого порошка. Но в тканях существуют настолько тонкие капилляры (рис. 1), что даже со стиральным порошком грязь смыть не так-то просто, приходится прибегать к различным ухищрениям – интенсивная механическая работа или ультразвук.

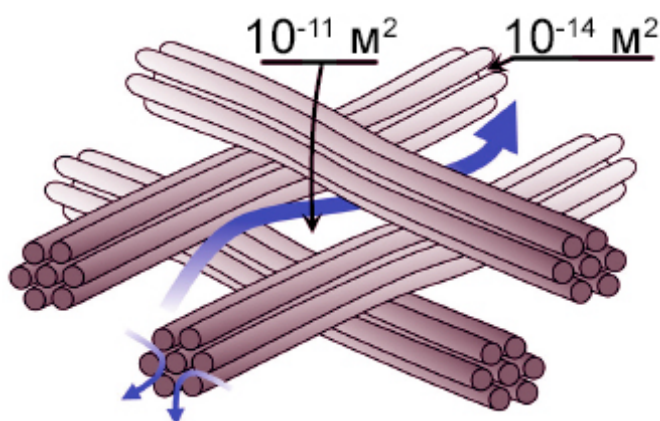


Рис. 1. Двухпоровая структура ткани, крупные поры – между волокнами, более мелкие – между нитями внутри самого волокна. Стойкие пятна образуются при попадании микрочастиц грязи в эти мелкие поры. Приведены характерные площади сечения пор. [1]

Конечно, технический прогресс сделал стиральные машины доступными большинству, но исследования в области механики и оптимизации этих процессов идут и по сей день. Так, большой резонанс в научном сообществе произвела недавняя статья [1] группы американских и английских ученых. В ней процессу полоскания уделено более пристальное внимание и предложен новый механизм вымывания грязи из пор ткани, основанный на явлении диффузиофореза – движении частиц под влиянием градиента концентрации. Явление диффузиофореза было открыто еще в 1947 г. академиком Б.В. Дерягиным [2] и с тех пор нашло множество применений. Движущей силой в диффузиофорезе является градиент концентрации некоторого вещества; в процессе стирки таким веществом может служить само ПАВ, а градиент концентрации создается за

счет помещения ткани с ПАВ в чистую воду. Эта, казалось бы, простая, но далеко не очевидная идея послужила основой для исследований, представленных в статье [1]. Самым ярким экспериментальным результатом этой работы является опыт с тканью, окрашенной красителем (рис. 2). В первом случае окрашенный образец ткани смачивали в растворе ПАВ определенной концентрации и после высушивания механически полоскали в чистой воде. Во втором случае полоскание производили в растворе ПАВ такой же концентрации, каким он был смочен, и в третьем случае было просто полоскание водой без ПАВ. Результат виден воочию.

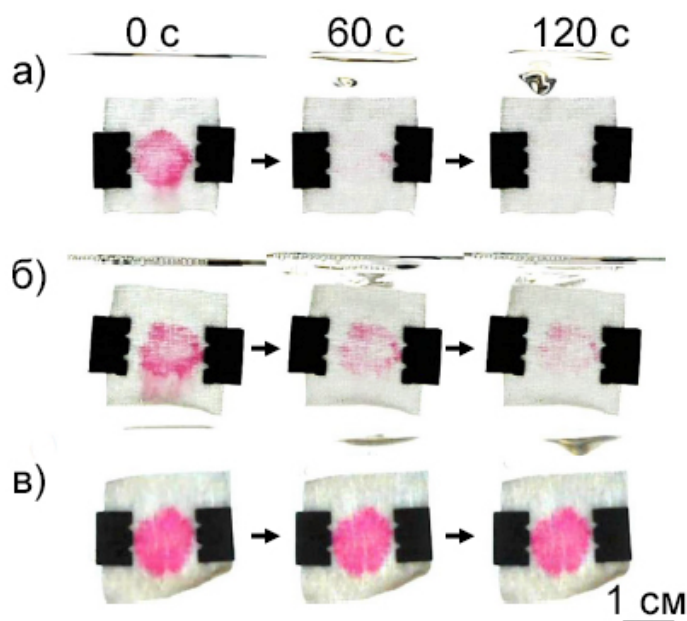


Рис. 2. Результаты стирки [1]: а - образец, смоченный в растворе ПАВ и выполосканный в чистой воде; б - образец, смоченный раствором ПАВ и выполосканный таким же раствором; в - контрольный образец, смоченный водой и выполосканный в воде.

Конечно, в статье [1], кроме описанного опыта, представлено еще теоретическое обоснование и моделирование процессов, которые не оставляют сомнений в важности влияния градиента концентрации на выход микрочастиц из узких пор. Эти исследования могут дать возможность оптимизировать процессы стирки в стиральных машинах, сделать их более экономичными и менее шумными. Лично меня, как хозяйку, порадовало, что найдено обоснование одного из “бабушкиных советов” - сначала хорошенько намылить пятно, не замачивая, а потом тщательно прополоскать в холодной воде. Думаю, что внедрения этих

идей в повседневную практику долго ждать не придется, тем более что один из авторов работает в исследовательском центре компании Unilever – крупнейшего производителя бытовой химии.

З. Пятакова

1. S.Shin et al., *Phys. Rev. Appl.* 9, 034012 (2018).

2. Б.В.Дерягин и др., *Коллоидный журнал* 9(5), 338 (1947).

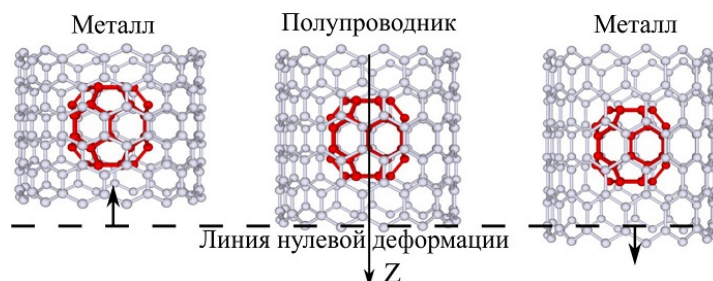
## ФУЛЛЕРЕНЫ И НАНОТРУБКИ

### Переход полупроводник-металл в семействе “бобовых”

Речь в этой заметке пойдет об углеродных пиподах, которые представляют собой эндоэдральные комплексы из нанотрубки с фуллеренами внутри (из-за очевидного сходства их иногда называют “гороховыми стручками”). Наиболее распространены пиподы на основе фуллеренов  $C_{60}$ , однако стручки, содержащие низшие фуллерены, например,  $C_{36}$  не менее интересны для изучения. Именно им и посвящена работа [1]. Исследователи из МИФИ представили результаты компьютерного моделирования электронных свойств и упругих характеристик этих наноструктур. Основным инструментом выступила теория функционала плотности, а именно ее реализация в программном пакете SIESTA. Авторы проводили расчеты на уровне теории PBE/DZP с использованием периодических граничных условий. Они выяснили, что механические деформации, приложенные вдоль основной оси пипода, способны придать изначально полупроводниковой системе металлические свойства. Так, ширина запрещенной зоны в результате прикладываемых напряжений плавно уменьшается с 0.3 эВ до нуля, что отчетливо наблюдается на плотности электронных состояний и зонной структуре пиподов. Причем это касается как растяжения, так и сжатия (см. рис.). Более того, металлическое поведение напряженных пиподов подтверждается дополнительными расчетами коэффициентов электронной трансмиссии. В результате становится возможна тонкая настройка диэлектрической щели в этих объектах без какого-либо допирования чисто углеродной системы дополнительными химическими элементами. Авторы также отмечают, что переходы полупроводник-металл в  $C_{36}$ -пиподах происходят при существенно меньших деформациях, чем в незамещенных углеродных нанотрубках, а сами эти деформации

*Перст, 2018, том 25, выпуск 7/8*

рубках, а сами эти деформации соответствуют линейной части диаграммы деформирования и лежат ниже предела упругости. К слову, температура (если быть точным, комнатная температура), а также изменение плотности фуллеренов внутри углеродной нанотрубки не оказывают существенного влияния на металлическое поведение напряженных пиподов.



Изначально полупроводниковая углеродная нанотрубка, наполненная фуллеренами  $C_{36}$ , демонстрирует металлические или полупроводниковые свойства в зависимости от механической деформации (растяжения/сжатия) вдоль ее главной оси.

Авторы рассчитывают, что полученные результаты окажутся полезными для приложений интенсивно развивающегося в настоящий момент направления нанoeлектроники – стрейнтроники, например, при разработке электромеханических переключателей и сенсоров.

М. Маслов

1. K.S.Grishakov et al., *Diam. Relat. Mater.* 84, 112 (2018).

### От карликов до гигантов: термодинамическая устойчивость фуллеренов

Российские исследователи из Уфы представили результаты квантовых расчетов термодинамической устойчивости широкого набора углеродных фуллеренов: от самого маленького  $C_{20}$  до гигантского  $C_{720}$  [1]. Всего они рассмотрели почти 2.5 тысячи различных молекул и для срока одной энергетически наиболее выгодной конфигурации получили такие характеристики как значения энергии связи, энтальпии образования, термодинамического потенциала Гиббса и энтропии. Авторы оговаривают, что для облегчения вычислительной задачи они исключили из объектов исследования фуллерены  $C_n$  с  $n \geq 60$ , не подчиняющиеся правилу изолированных пентагонов, однако добавили к рассмотрению полученный экспериментально фуллерен  $C_{62}$ , содержащий на поверхности четырехугольные клетки. Расчеты они проводили в рамках теории функционала плотности на

уровне теории PBE/2 $\zeta$  и PBE/3 $\zeta$  с помощью отечественного программного пакета Природа, который зачастую достаточно хорошо воспроизводит экспериментальные данные, однако, к сожалению, используется гораздо реже, чем аналогичные западные программные пакеты. Основываясь на полученных данных, авторы сделали вывод о том, что основное энергетическое состояние ряда фуллеренов не всегда является синглетом. Так, например, изомеры C<sub>74</sub> (D<sub>3h</sub>), C<sub>260</sub> (C<sub>3</sub>), C<sub>320</sub> (D<sub>3d</sub>) и C<sub>500</sub> (D<sub>3d</sub>) в основном состоянии оказались триплетами, а C<sub>26</sub> (D<sub>3h</sub>) и C<sub>28</sub> (T<sub>d</sub>) – квинтетами. По результатам исследований авторы представили так называемую “феноменологическую модель”, которая позволила аппроксимировать полученные термодинамические характеристики фуллеренов функциональной зависимостью от числа атомов углерода в системе. Одна из таких аппроксимаций для стандартной энтальпии образования представлена на рисунке.



Зависимость стандартной энтальпии образования фуллеренов в расчете на один атом углерода от полного числа атомов в молекуле

Подробный анализ предложенной модели позволил исследователям сделать вывод, что углеродные клетки C<sub>180</sub> и C<sub>1500</sub> занимают особое место среди всех гипотетически возможных устойчивых изомеров благодаря своей высокой симметрии и, более того, относятся к многогранникам Голдберга. Отметим дополнительно, что ввиду отсутствия экспериментальных термодинамических данных для ряда высших фуллеренов, полученные авторами приближенные зависимости могут оказаться полезным инструментом для быстрой и достаточно точной оценки энергетических характеристик как уже известных фуллеренов, так и пока еще не синтезированных.

М. Маслов

I. E. Yu. Pankratyev et al., *Physica E* **101**, 265 (2018).

## КОНФЕРЕНЦИИ

### *9th International Seminar on Ferroelastics Physics (ISFP-9), September 14 - 16, 2018, Voronezh, Russia*

This Seminar is designed to bring together the international community of scientists interested in recent developments in all branches of ferroelastics investigations. The scope of the Seminar will be similar to that of the preceding seminar ISFP-8 in Voronezh (2015) and will cover all aspects of processing, structure, properties and applications of ferroelastic crystals.

#### Topics

- Phase transitions, lattice dynamics and soft modes
- Structure and crystal growth
- Domains, domain boundaries and their dynamics
- Mechanical and acoustic properties
- Optical properties
- Superionic conductivity
- Ferroelasticity and superconductivity
- Heterogeneous, glassy and incommensurate systems
- Nanometer structures
- Multiferroics
- Applications

#### Language

Russian and English will be the official languages of the Seminar

Deadline for abstracts submission - **Jun 20, 2018**

E-mail: [isfp9@mail.ru](mailto:isfp9@mail.ru)

Website: <http://isfp-9.cchgeu.ru/>

### *International Conference on "Physics and Mechanics of New Materials and Their Applications" and Exhibition (PHENMA 2018), August 9-11, 2018, Busan, South Korea*

#### Scope of the Conference

1. **Materials:** ferro-piezoelectrics, semiconductors, high-temperature superconductors, environmental materials, medical materials, composite, ceramics, thin films, nanomaterials, new materials for additive manufacturing, etc.
  2. **Synthesis & Processing:** powder processing, processing technologies, piezoelectric technologies, MEMS-processing, etc.
  3. **Characterization and Research Methods:** microstructure properties, physical properties, mechanical properties, strength properties, finite-element modeling, mathematical modeling, physical modeling, physical experiment, etc.
  4. **Applications:** MEMS, hetero-structures, piezotransducers, superconductive devices, light-emitting diodes, multimedia communication, fiber reinforced composites, construction health monitoring, lubricant and tribology, waste, etc.
  5. **Energy Harvesting:** materials, methods and applications
  6. **Underwater Technologies:** underwater communication, marine engineering, power system, ocean energy, etc.
  7. **Industry and Management**
- The conference will consist of keynote, oral and poster sessions.

Website: <https://phenma2018.wordpress.com/>

Экспресс-бюллетень ПерсТ издается совместной информационной группой  
ИФТТ РАН и НИЦ «Курчатовский институт»

Главный редактор: И.Чугуева, e-mail: [ichugueva@yandex.ru](mailto:ichugueva@yandex.ru)

Научные редакторы К.Кугель, Ю.Метлин

В подготовке выпуска принимали участие О.Алексеева, М.Маслов, З.Пятакова

Выпускающий редактор: И.Фурлетова

Адрес редакции: 119296 Москва, Ленинский проспект, 64<sup>а</sup>