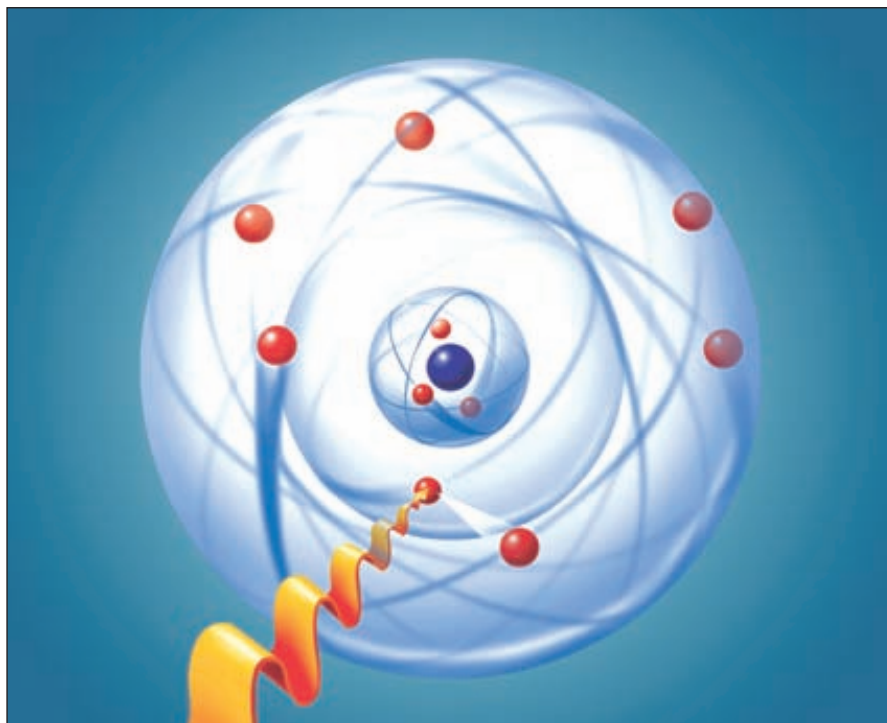


# Инновации от ИПХФ РАН

**Сергей Алдошин**, академик, директор Института проблем химической физики РАН

**Эльмира Бадамшина**, д. х. н., заместитель директора Института проблем химической физики РАН



## ИПХФ РАН

Институт проблем химической физики (ИПХФ РАН) — один из ведущих институтов Российской академии наук. Создавался он по инициативе и под руководством лауреата Нобелевской премии академика Н. Н. Семенова и члена-корреспондента РАН Ф. И. Дубовицкого. В становлении научных направлений принимали участие выдающиеся советские ученые: академики Н. М. Эмануэль, В. Н. Кондратьев, Н. С. Ениколов, В. И. Гольдманский, Ю. Б. Харитон, Я. Б. Зельдович, член-корреспондент РАН В. Л. Тальроз.

Начало организации Института было положено в 1956 году, когда был создан научно-исследовательский полигон Института химической физики АН СССР в Черноголовке, позже преобразованный в филиал, а затем в Отделение ИХФ АН СССР. В 1991 году был организован самостоятельный Институт химической физики РАН в Черноголовке, директором которого стал доктор химических наук, профессор С. М. Батулин. В 1997 году институт получил современное название — Институт проблем химической физики РАН. С этого времени директором ИПХФ РАН является вице-президент Российской академии наук академик С. М. Алдошин — известный ученый в области строения вещества и химического материаловедения.

В настоящее время в составе института 10 научных отделов, около 80 лабораторий и самостоятельных групп. В институте работает около 1100 человек, среди них 5 действительных члена и 4 члена-корреспондента РАН, более 100 докторов и 300 кандидатов наук.

Основными направлениями научной деятельности института являются:

- общие проблемы химической физики;
- исследование строения вещества и структуры твердых тел, исследование и разработка новых материалов с заданными свойствами и функциями, включая наноматериалы;
- кинетика и механизм сложных химических реакций;
- химическая физика процессов горения и взрыва;
- изучение состояния вещества в экстремальных условиях;
- химическая физика образования и модификации полимеров;
- химическая физика биологических процессов и систем;
- химическая физика супрамолекулярных и наноразмерных систем;
- создание научных основ химико-технологических процессов.

**И**нновационные разработки Института проблем химической физики РАН систематически реализуются в промышленном масштабе, многие доведены до уровня пилотных технологий и модельных устройств. Все разработки защищены российскими и зарубежными патентами. Партнерами института по внедрению разработок выступают крупные промышленные предприятия и малые инновационные компании, образованные при участии ИПХФ.

Все работы в институте проводятся с использованием экспериментальной базы, включающей полигон и специализированные камеры, которые позволяют проводить масштабные исследования быстротекающих процессов горения и взрыва. Натурные химико-технологические и микробиологические установки используют для отработки укрупненных технологических процессов; виварий, современный вычислительный центр, аналитический центр коллективного пользования, конструкторское бюро и механические мастерские — для создания нестандартной экспериментальной техники.

## Газификация горючих материалов

На основе фундаментальных исследований явления сверхadiaбатического разогрева при фильтрационном горении твердых топлив в ИПХФ РАН разработана технология газификации твердых горючих материалов в режиме сверхadiaбатического горения. Такая технология позволяет перерабатывать низкосортные и альтернативные топлива (биотоплива, торф, горючие сланцы, высокозольные угли, промышленные отходы, углеотходы, нефтешламы, сельскохозяйственные и бытовые отходы) с получением тепловой и электрической энергии. Технология направлена на вовлечение в хозяйственный оборот альтернативных энергоносителей и улучшение экологии окружающей среды за счет снижения газовых выбросов, ликвидации свалок и отвалов.

По результатам работ ИПХФ РАН в содружестве с машиностроительными предприятиями разработаны и созданы противоточные газификаторы фильтра-

ционного горения твердых топлив промышленного масштаба (рис. 1). Производительность газификатора — 2 тонны в час по перерабатываемому сырью, что соответствует тепловой мощности 5–6 МВт при сжигании газа. Размеры рабочей зоны газификатора: диаметр 1,5 м, высота 7,3 м. Определенные в ходе испытаний характеристики газовых выбросов подтвердили высокую экологическую чистоту процесса при сжигании твердых бытовых отходов. Концентрация диоксинов в дымовых газах даже без их очистки не превышает  $2 \times 10^{-10}$  г/куб. м.

## Фотокаталитическая очистка воздуха

Среди экологических проблем современных мегаполисов особое место занимает загрязнение воздуха. В ИПХФ РАН разработаны перспективные фотокаталитические материалы и на их основе созданы образцы устройств для эффективной молекулярной и комплексной очистки и обеззараживания воздуха. В основе процесса лежит фотоактивированное каталитическое окисление молекулярных органических примесей на полупроводниковых катализаторах (рис. 2.). Продуктами такого окисления являются углекислый газ и вода.

При этом помимо уничтожения токсичных органических примесей происходит эффективное обеззараживание воздуха от патогенных микроорганизмов. Достоинствами метода являются относительная универсальность, дешевизна, полное уничтожение загрязнений без их накопления и необходимости дальнейшей утилизации.

Совместно с инновационной компанией «ТЮКРАФТ» создана линейка

очистителей для бытовых и промышленных помещений производительностью по воздуху от 10 до 750 куб. м в час.

## Антибактериальные композиции

В химико-технологическом отделе ИПХФ РАН разработана технология получения дезинфекционной субстанции «Акванидин» на основе 1,10-ди(4-октиламинопиридиний-1)декан дихлорида для производства антисептических препаратов. «Акванидин» обладает вирулицидной активностью в отношении вируса полиомиелита, простого герпеса, ВИЧ, гепатита С и вируса птичьего гриппа А, а также бактерицидными и фунгицидными свойствами.

Процесс получения дезинфекционной субстанции «Акванидин» отработан на пилотной установке ИПХФ РАН (рис. 3). В 2007 году на заводе фирмы «Аквалон»

в ИПХФ РАН разработана оригинальная микроволновая плазмохимическая установка (рис. 4).

Производительность установки составляет до 100 г порошка в час. Техническое оснащение позволяет использовать различные виды исходного сырья (газообразное, жидкое, порошкообразное) и гибко управлять основными физико-химическими характеристиками получаемых порошков (дисперсностью, химическим и фазовым составом).

Несколько таких установок уже поставлены в крупные исследовательские центры и компании Китая, Тайваня, Индии, США, Венгрии.

## Синтез углеродных нанотрубок

Учеными ИПХФ РАН разработана технология и оборудование для получения одностойных углеродных (ОСУНТ) и мно-

### На основе разработанных в ИПХФ РАН фотокаталитических материалов созданы устройства молекулярной очистки и обеззараживания воздуха.

в г. Подольске организован промышленный выпуск дезинфицирующего жидкого мыла «Доктор Грамс» с «Акванидином» в качестве дезинфицирующего компонента.

## Установка для получения нанопорошков

С целью получения нанопорошков оксидов, нитридов, карбидов металлов и порошковых композиций со средним размером частиц в диапазоне 10–100 нм

гослойных нанотрубок высокой степени чистоты (рис. 5, 6).

Создан опытный участок производства углеродных нанотрубок (степень чистоты 98 %) электродуговым способом. Технологический модуль включает всю технологическую цепочку — от подготовки сырья до комплексной технологии выделения и очистки конечного продукта, рассчитан на получение до 10 г ОСУНТ-порошка в день и допускает возможность масштабирования производства.

Рис. 1. Опытно-промышленная установка-газификатор



Рис. 2. Фотокаталитические очистители воздуха «ТЮКРАФТ»





Рис. 3. Пилотная установка для получения дезинфекционной субстанции



Рис. 4. Микроволновая плазмохимическая установка для получения нанопорошков



## Катализаторы на стекловолокнистой тканой основе

В институте создано новое поколение высокоактивных и селективных катализаторов широкого назначения на стекловолокнистой тканой основе (см. рис. 7), которые превосходят по технологическим, эксплуатационным и экономическим параметрам традиционные гранулированные каталитические материалы.

К настоящему времени с привлечением малого инновационного предприятия ООО «ХимФист» сформирована первичная производственная база, которая способна уже сегодня изготавливать и поставлять партии таких катализаторов потенциальным потребителям, практически в любом необходимом промышленном объеме.

Области эффективного применения СВТК чрезвычайно широки:

- очистка промышленных выхлопов,
- производство синтез-газа в процессах паровой и воздушной конверсии метана (природного газа) — освоение процесса получения особо чистого водорода с применением мембранных технологий,
- гидрогенизация технических масел и топлив от непредельных примесей (повышение качества масел и топлив),

- очистка мономеров от ацетиленовых примесей методом селективного гидрирования (очистка стирольной фракции от фенилацетилена),
- гидрирование растительных масел при получении саломасов в маргариновой промышленности (восстановление отечественной отрасли),
- окисление аммиака в производстве азотной кислоты (в комбинации с традиционными платиноидными катализаторами),
- окисление диоксида серы в производстве серной кислоты (отказ от зарубежных поставок ванадиевых катализаторов),
- гидрирование отработавших ресурсов хранения взрывчатых веществ нитроароматического ряда с целью их утилизации.

## Бинарная препреговая технология

ИПХФ РАН совместно с ОАО «НПО Стеклопластик» разработал новый физический подход регулирования жизнеспособности полуфабрикатов — препрегов, когда эпоксидная смола и отвердитель наносятся на разные полотна/ленты, которые хранятся и транспортируются в виде рулонов отдельно друг от друга — метод раздельного нанесения компонентов.

Эти препреги обладают практически неограниченной жизнеспособностью

(не менее 3 лет) и технологическими преимуществами перед препрегами смешанного типа, жизнеспособность которых не превышает 4 месяцев.

Применение бинарной препреговой технологии позволяет повысить на 15–20% ударопрочность, трещиностойкость, вязкость разрушения изделий из полимерных композиционных материалов (ПКМ) на основе тех же связующих, которые используются в смешанном варианте; при этом сохраняются прочностные показатели и модуль упругости. Изготовление изделий производится либо путем выкладки пакета из чередующихся слоев разнотипных препрегов с последующим контактным прессованием или вакуумным формованием, либо посредством совместной намотки с двух отдающих устройств (рис. 8).

Области применения: производство толстостенных листовых и цилиндрических композитных изделий в машиностроении, высокопрочных труб малого и большого диаметра, антенн, автомобильных рессор, бронезащитных элементов, лыж и т. п.

## Фронтальная полимеризация

Весьма перспективными являются разрабатываемые в ИПХФ РАН процессы получения высокочистых (в том числе оптически чистых) полимерных материалов

**Рис. 5. Автоматизированная установка электродугового синтеза углеродных нанотрубок научно-производственного комплекса ИПХФ РАН «Углерод – ЧГ»**



в режиме фронтальной полимеризации. С использованием разработанного метода возможно получение крупногабаритных полимерных стекол, имеющих сложную геометрическую форму и обладающих высокими оптическими и механическими характеристиками, оптически чистых пластмассовых сцинтилляторов и концентраторов световой энергии.

Метод фронтальной полимеризации получил дальнейшее развитие при создании принципиально нового способа получения широко востребованного особо чистого пенополистирола в среде сверхкритического флюида (диоксида углерода) вместо традиционно применяемых растворителей (рис. 9). Особенность процесса заключается в том, что  $\text{CO}_2$  вводится непосредственно в исходный мономер и уже в режиме фронтальной полимеризации диоксид углерода вместе с остаточным мономером переходит в сверхкритическое состояние, обеспечивая вспенивание получаемого пенополистирола. При этом весь процесс — от мономера до готового изделия — осуществляется в единой замкнутой технологической цепи. Получены образцы пенополистирола в широком диапазоне значений кажущейся плотности (15–85 кг/куб. м) с содержанием остаточного мономера менее 0,1% (рис. 10).

Предварительный технико-экономический анализ показывает, что по сравнению с существующими технологиями

производства винилсодержащих полимеров разрабатываемый метод имеет целый ряд преимуществ:

- производительность увеличивается более чем в 100 раз,
- энергозатраты снижаются не менее чем в 1000 раз,
- отсутствуют какие-либо отходы,
- появляется возможность производства изделий больших размеров и сложной конфигурации,
- процесс экологичный.

## Дегидрирование углеводородов

Наряду с инновационными разработками, представленными выше, доведенными до уровня пилотных технологий и модельных устройств, в ИПХФ получен ряд

результатов, которые могут в ближайшее время быть реализованы в промышленности при участии заинтересованных в таких разработках предприятий.

Так, инновационная мембранно-каталитическая технология дегидрирования легких углеводородных газов в ценные химические и нефтехимические продукты, в частности олефины,

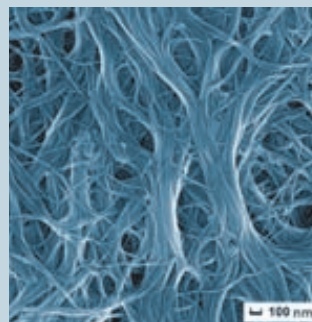
## Характеристики ОСУНТ:

Распределение нанотрубок по диаметру — 1,4–1,6 нм;

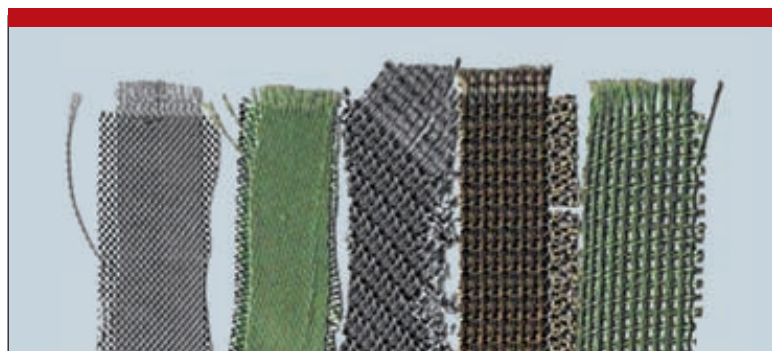
Распределение нанотрубок по длине — 0,5–1,0 мкм;

Степень агрегации нанотрубок, внешняя удельная поверхность — 200–300 м<sup>2</sup>/г;

Тип агрегации нанотрубок: в виде тяжей средним размером: длина — 1–10 мкм, поперечный размер — ~ 10–20 нм



**Рис. 7. СВТК**



обладает рядом потенциальных конкурентных преимуществ по сравнению как с традиционными пиролизными методами, так и с известными способами безмембранного каталитического дегидрирования.

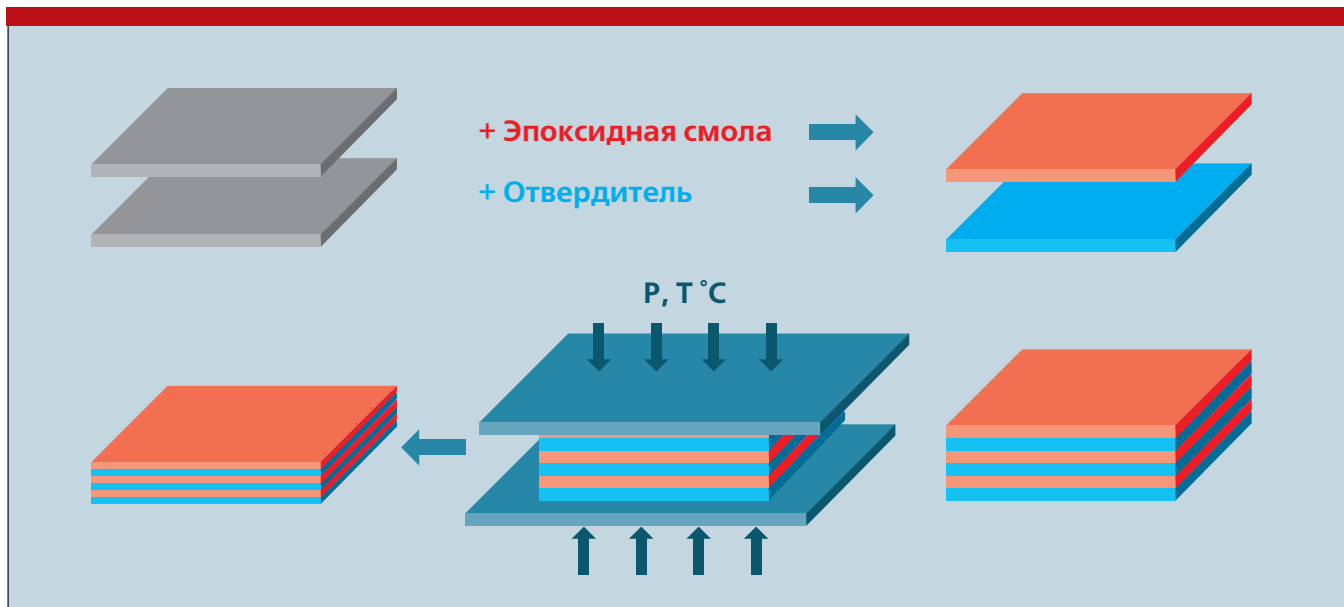
В мембранном реакторе химическое равновесие реакции дегидрирования смещается в сторону образования конечного олефина за счет удаления через мембрану водорода, образующегося в ходе реакции, поэтому для достижения одной и той же конверсии можно применять более низкие температуры (около 500–550 °С), что уменьшает общие энергозатраты. Благодаря снижению температуры выход конечного олефина увеличивается, уменьшается вклад побочных реакций, значительно замедляется реакция коксообразования, за счет чего срок службы

## В мембранно-каталитической технологии дегидрирования в качестве сырья используется не нефть, а легкие углеводороды.

катализатора увеличивается, снижается выброс в атмосферу вредных и токсичных веществ.

Кроме этого, в отличие от традиционного пиролиза, в мембранно-каталитической технологии ИПХФ РАН не используется в качестве исходного сырья нефть, а значит, нет зависимости от такого важного и решающего рыночного

Рис. 8. Схема изготовления изделий из ПКМ с использованием бинарной препреговой технологии



фактора, как стоимость нефти. Разработанные в ИПХФ РАН наноструктурированные каталитические системы дегидрирования нового поколения с использованием плазмохимического метода характеризуются высокой каталитической активностью, селективностью по олефину, стабильностью и практически полным отсутствием коксообразования.

### Энергосберегающее покрытие

В ИПХФ РАН разрабатывается многослойная фотохромная пленка (рис. 11), представляющая оптически прозрачную полимерную подложку, например, лавсановую, на одну сторону которой напыляется оптически прозрачный металлизированный слой, или композиция слоев, отражающая инфракрасную, тепловую составляющую солнечного

обеспечивающее контакт с остеклением. Создание таких пленочных конструкций позволяет обеспечить не только защиту глаз от вредного воздействия интенсивного солнечного УФ и видимого излучения, но и поддерживать постоянство температурного режима внутри помещений за счет отражения внешнего солнечного ИК-излучения летом и теплового излучения обратно внутрь помещения зимой за счет применения наноструктурированного металлизированного покрытия.

### Получение ЛПЭНП без добавок сомономеров

В ИПХФ РАН на протяжении многих лет занимались созданием новых каталитических систем полимеризации олефинов и разработкой усовершенствованных технологий получения крупнотоннажных

активности (до 2,5 тонн продукта в час в расчете на 1 грамм циркония) и отличаются простым методом получения.

Необходимость разработки катализаторов одностадийного получения полиэтилена с бимодальным ММР (молекулярно-массовое распределение) обусловлена актуальностью создания энерго- и ресурсосберегающих технологий, отвечающих современным требованиям конструкционных, в первую очередь трубных, пластиков. Получение подобных марок полиэтилена методом экструдирования смесей гранулированного ПЭ различных марок является весьма энергозатратным процессом, к тому же не обеспечивает необходимую однородность получаемого материала. В настоящее время ученые ИПХФ РАН работают над технологическим оформлением процесса получения ПЭ с использованием данного катализатора.

### Полимеризация олефинов

Синтез каучуков олефиновой природы — двойных и тройных сополимеров олефинов и диенов с использованием высокоэффективных гомогенных металлоценовых каталитических систем, в которых активатором является триизобутилалюминий (ТИБА), одно из направлений работ, проводимых в институте. Металлоценовые комплексы IVB группы являются уникальным классом катализаторов для синтеза полиолефинов. Монотипность активных центров в этих системах определяет однородность формирующихся полимеров, как по молекулярно-массовым характеристикам, так и по микроструктуре и композиционному составу, в отличие от полицентровых титан-магниевого ка-

### В ИПХФ разработан одnoreакторный процесс получения ЛПЭНП с использованием в качестве сырья одного этилена — без сомономеров.

излучения, а на другую — фотохромный нанокомпозитный полимерный слой, поглощающий в фотоинициированном (окрашенном) состоянии ультрафиолетовое и видимое излучение. Пленка с переменным светопропусканием может применяться в качестве энергосберегающего полимерного пленочного покрытия для светозащитных конструкций.

Для регулирования светопропускания фотохромного слоя в зимних условиях используется дополнительный токопроводящий прозрачный нагреваемый слой. На пленку наносится оптически прозрачное клеевое покрытие,

полимерных материалов. Так, сотрудниками института установлено, что при полимеризации этилена под действием каталитической системы  $Cp_2Zr$  — метилалюмоксан (MAO) —  $Ti(OBu)_4$  возможно исключение добавок сомономера при получении линейного полиэтилена низкой плотности (ЛПЭНП). На основе проведенных исследований предложен усовершенствованный одnoreакторный процесс получения ЛПЭНП с использованием в качестве сырья одного только этилена (без сомономеров). Разработанные каталитические системы обладают высокими показателями каталитической



тализаторов, занимающих, однако, передовую позицию в промышленном синтезе полиолефинов.

Неоспоримым преимуществом металлоценовых катализаторов является возможность получения полиолефинов, которые не могут быть получены как целевые продукты на других циглеровских системах в практически значимых условиях. Заметим, что несколько ведущих мировых полиолефиновых компаний в настоящее время используют металлоценовые технологии для многотоннажного производства EPDM (например, DuPont и Dow).

В ИПХФ РАН разработаны новые эффективные гомогенные каталитические системы полимеризации олефинов на основе металлоценовых комплексов IVB группы и изобутилалюмоксановых активаторов, получаемых контролируемым гидролизом ТИБА. В зависимости от метода и глубины гидролиза могут быть получены алюмоксаны различного состава и строения, проявляющие различную активирующую способность. Наиболее эффективными активаторами являются олигомерные формы изобутилалюмоксанов, которые образуются простым гидролизом ТИБА водой. Эти алюмоксаны при низких молярных соотношениях  $Al/Zr = 50 - 500$  обеспечивают высокую активность в гомо- и сополимеризации олефинов, сопоставимую или превосходящую активность традиционных систем с использованием дорогостоящего полиметилалюмоксана (MAO). Молекулярно-массовые и теплофизические характеристики (температура плавления и степень кристалличности) полимеров, формирующихся на этих каталитических системах, как показано на примере изотактического полипропилена, сопоставимы с соответствующими характеристиками полипропилена, полученного с использованием MAO. Применение изобутилалюмоксанов для активации металлоценовых прекатализаторов открывает простой и недорогой по сравнению с MAO путь к синтезу полиолефиновых материалов с широким спектром свойств.

### Наномодифицированные связующие

Роль полимерных композиционных материалов во всех сферах человеческой деятельности огромна, причем день ото дня области их применения расширяются. Однако привычные методы создания материалов такого рода, удовлетворяющих современным жестким требованиям к их эксплуатационным характеристикам, с использованием больших концентраций традиционных наполнителей-модификаторов практически исчерпали свой потенциал. Очевидно, что решение проблемы формирования полимерных композитов с кардинально улучшенными свойствами

Рис. 9. Пилотная установка фронтальной полимеризации с использованием  $CO_2$  в качестве порообразователя



Рис. 10. Образцы пенопластовых изделий

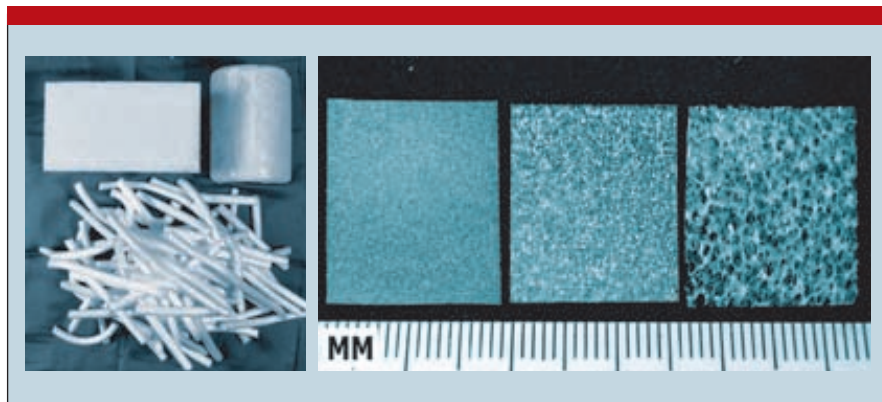


Рис. 11. Конструкция полифункциональной многослойной фотохромной пленки и ее функциональные возможности

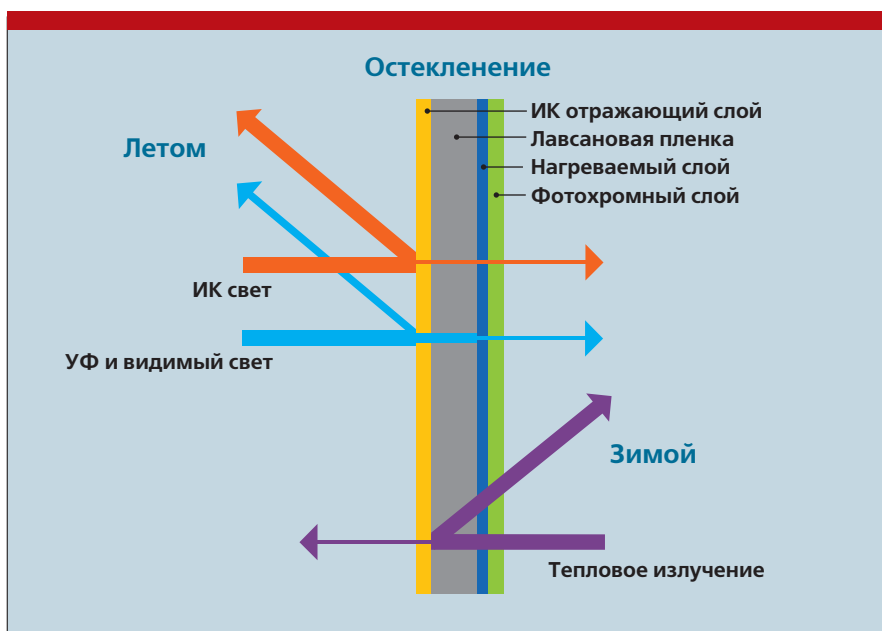


Рис. 12. Углеродные наночастицы

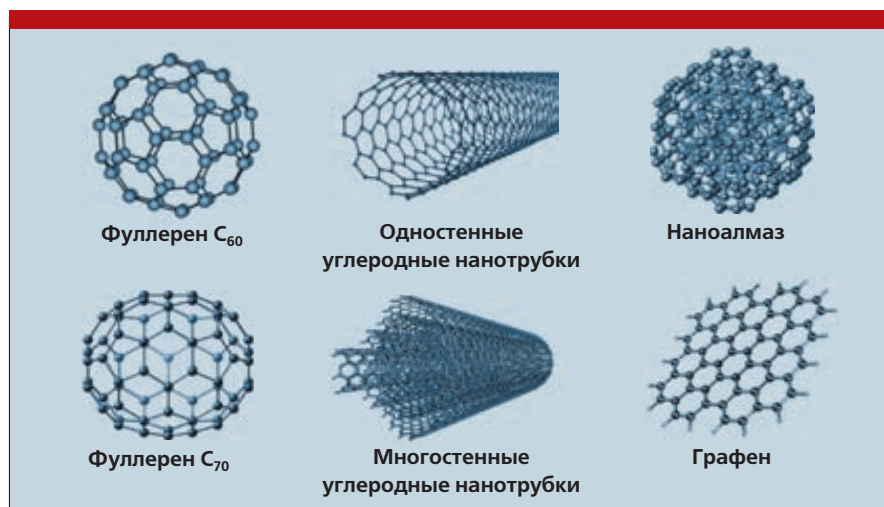


Рис. 13. Зависимость физико-механических параметров ПУ эластомеров от содержания ОСУНТ (0,002–0,02 масс. %)

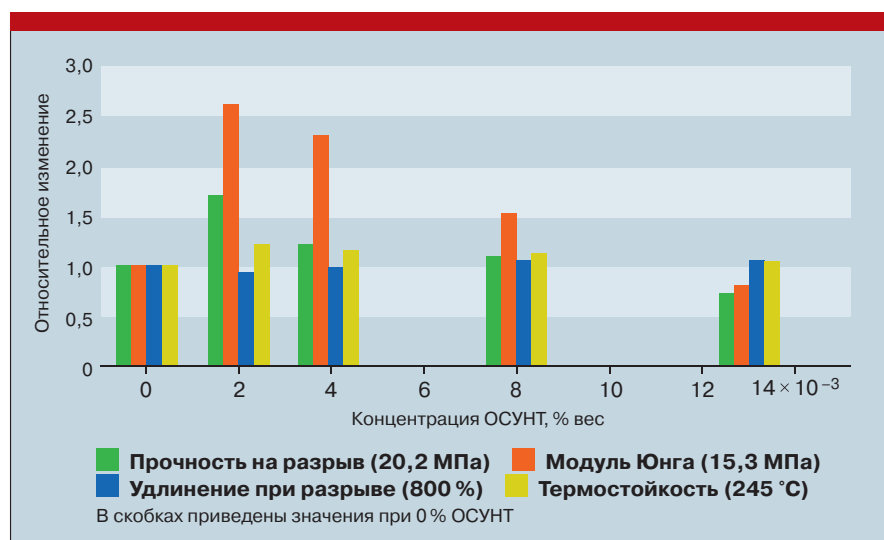
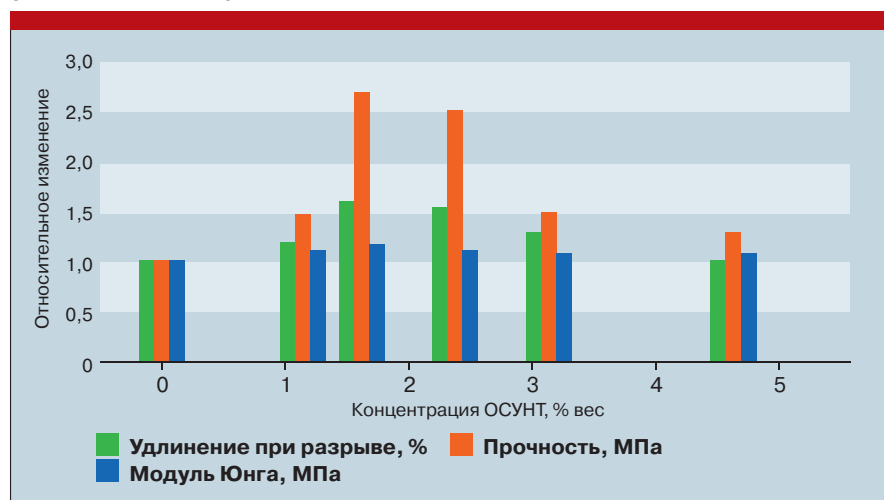


Рис. 14. Зависимость физико-механических параметров эпоксидных связующих от содержания карбоксилированных ОСУНТ (0,01–0,05 масс. %)



по сравнению с исходными материалами, к тому же при существенном уменьшении степени наполнения, возможно лишь с переходом на новый тип наполнителей, а именно, состоящих из частиц нанометровых размеров (1–100 нм). Таковыми являются открытые в последние десятилетия новые формы углерода, обладающие принципиально необычными свойствами, обусловленными их уникальным строением и малыми размерами частиц, в частности фуллерены, углеродные нанотрубки, наноалмазы, графен (рис. 12).

В ИПХФ РАН исследовано влияние сверхмалых (0,002–0,02 масс. %) добавок фуллеренов и однослойных углеродных нанотрубок (ОСУНТ) на физико-механические характеристики полиуретанов и полиэпоксидов (в качестве примера приведены результаты исследования влияния ОСУНТ).

Следует особо отметить еще одну разработку: полиуретаны с хорошими физико-механическими характеристиками получены с использованием долгоживущей однокомпонентной композиции, которая может храниться при комнатной температуре практически неограниченное время. Синтез ПУ осуществляется при повышении температуры композиции без введения дополнительных компонентов (отвердителей), что может представлять интерес для производителей полиуретанов.

Из приведенных данных (рис. 13, 14) видно, что при оптимальных концентрациях ОСУНТ — а это тысячные доли процентов — наблюдается улучшение таких характеристик как прочность и модуль Юнга (для ПУ) и одновременный рост прочности и удлинения для эпоксидных связующих, что приводит, как правило, к повышению ударных характеристик.

Факт получения положительных результатов при столь малых концентрациях модификаторов особенно интересен, так как композиты данного типа обладают рядом достоинств, которые могут представлять интерес для коммерческого использования. Так, в результате наполнения практически не меняется плотность материала и, следовательно, не увеличивается вес изделий, а за счет повышения прочности может быть снижен. При этом фактически снимается вопрос вклада стоимости дорогостоящих углеродных наночастиц в стоимость конечного материала и легко решается проблема масштабирования процессов производства нанокompозитов при минимальных изменениях традиционных технологий производства полимеров.

Это далеко не все разработки ИПХФ РАН, в институте активно ведутся работы и достигнуты существенные результаты в области создания органических солнечных батарей, новых материалов для водородной энергетики и др. Подробнее о научных разработках ИПХФ РАН можно познакомиться на сайте [www.icp.ac.ru](http://www.icp.ac.ru) ■