

УДК 69.002.5

UDC 69.002.5

**ПРОШЛОЕ И НАСТОЯЩЕЕ  
НАНОТЕХНОЛОГИЙ: НАНОПОРОШКОВАЯ  
ТЕХНОЛОГИЯ КАК СРЕДСТВО  
ГИДРОФОБИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТЕЙ  
РАЗЛИЧНОЙ ФИЗИЧЕСКОЙ ПРИРОДЫ**

**PAST AND PRESENT OF NANO-  
TECHNOLOGY: NANO-POWDER  
TECHNOLOGY AS HYDROFOBISATION  
MEAN OF SURFACES OF DIFFERENT  
PHYSICAL NATURE**

Мултых Михаил Евгеньевич  
к.т.н., доцент  
*Кубанский государственный технологический  
университет, Краснодар, Россия*

Moulytkh Mikhail Evgenievich  
Cand.Tech.Sci., associate professor  
*Kuban State university of Technology, Krasnodar,  
Russia*

Привалова Наталья Михайловна  
к.х.н., доцент  
*Кубанский государственный технологический  
университет, Краснодар, Россия*

Privalova Natalia Mikhailovna  
Cand.Chem.Sci., associate professor  
*Kuban State university of Technology, Krasnodar,  
Russia*

Буряк Иван Иванович  
к.и.н., доцент  
*Кубанский государственный технологический  
университет, Краснодар, Россия*

Buryak Ivan Ivanovich,  
Cand.Hist.Sci., associate professor  
*Kuban State university of Technology, Krasnodar,  
Russia*

Привалов Дмитрий Михайлович  
студент 2 курса  
*Кубанский государственный технологический  
университет, Краснодар, Россия*

Privalov Dmitry Mikhailovich  
2<sup>nd</sup> year student  
*Kuban State university of Technology, Krasnodar,  
Russia*

В контексте истории нанотехнологий раскрыты возможности нанотехнологий и механизм технологических возможностей нанопорошков. В силу высокой дисперсности они хорошо удерживаются на различных поверхностях, химически нейтральны, выдерживают значительные температуры, не требуют больших затрат на обработку поверхностей в процессе гидрофобизации, не токсичны. Показаны перспективы широкого использования нанопорошков во многих отраслях производственной деятельности

In the context of nano-technological history, some possibilities of nano-powders possibilities are discovered. Through a very high dispersal property they remain on different surfaces, chemical neutral, withheld high temperature, not very expensive to treat surfaces in the process of hydrofobisation, non toxic. Some perspectives to use nano-powders in many fields of industry are discussed

Ключевые слова: ИСТОРИЯ НАНО-ТЕХНОЛОГИЙ, НАНОПОРОШКИ, МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ГРАФИТ, УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ГИДРОФОБИЗАЦИЯ, АЭРОСИЛ, МОЛЕКУЛЯРНЫЕ КЛАСТЕРЫ, ПЛАЗМЕННЫЙ ГИДРОЛИЗ

Keywords: NANO-TECHNOLOGICAL HISTORY, NANO-POWDERS, MODIFIED GRAPHITE, CARBON NANOTUBES, HYDROFOBISATION, AEROSIL, MOLECULAR CLUSTERS, PLASMA HYDROLYZE

## **Введение**

В конце XIX и начале XX столетий на основе открытий Резерфорда и Бора было выявлено пространственное строение атома и атомного ядра. Это стало толчком для перехода от классической картины устройства мира к квантовой, самым ярким выражением которой оказался атомный проект. К середине XX века на смену революционному атомному проекту в условиях

постиндустриальной цивилизации развивается третья в мировой истории научно-техническая революция, главным содержанием которой к концу столетия становятся инновационные технологии.

Важнейшие из инновационных приоритетов – нанотехнологии. Это ключевое понятие и явление XXI века, становится символом новой третьей научно-технической революции, в основе которой стремительно развивающегося информационного общества, самые передовые технологии, на развитие которых ведущие державы тратят миллиарды долларов. По прогнозу ученых в текущем столетии нанотехнологии произведут такую же революцию в манипулировании материей, какую в XX веке произвели компьютеры в манипулирование информацией, а их развитие изменит жизнь человечества больше, чем письменность, паровая машина или электричество.

Концепцию нанотехнологий выдвинул профессор Калифорнийского технологического университета Ричард Фейнман (Нобелевский лауреат 1965 г.). В лекции под странным названием «Внизу полным – полно места», прочитанной 29 декабря 1959 г. на рождественском обеде перед Американским физическим обществом, он отметил возможности использования атомов и молекул в качестве строительных частиц и манипуляции ими с целью создания новых веществ и объектов. Ученый призывал своих коллег ускорить создание приборов, в том числе сверхточных микроскопов, которые бы позволили заглянуть в мир атомов и молекул и воздействовать на них. Он прозорливо заявил, что там «внизу», в мире атомов много свободного места и исследователей ждут великие открытия и находки. Эта дата считается днем рождения нанотехнологий. Термин «нанотехнология» предложил в 1974 г. японский физик Норио Танигучи, работающий в Токийском университете. Под этим понимается процесс разделения, сборки и изменения материалов путем воздействия на них одним атомом или одной молекулой, а также способ применения таких материалов. Термин быстро завоевал популярность в научных кругах. [1, стр. 190]

Приставка «нано» произошла от греческого слова «нанос» (переводится как «гном», «карлик»). Появилась потому, что ученые манипулируют при этом атомами, которые имеют размер миллиардной доли метра, то есть нанометра. Но не только в размере дело, а в том, что в процессе использования нанотехнологий в широких масштабах, мир переходит к принципиально новому способу конструирования веществ и материалов с заранее заданными свойствами, основываясь на принципиально новой методологии, на новом подходе.

Директор Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» М.В.Ковальчук в своих работах раскрывает принципиальную особенность новой методологии, которая состоит, по его мнению, в том, что «в ходе её происходит смена парадигмы развития науки. Раньше мы шли «сверху вниз», то есть двигались в сторону миниатюризма созданных предметов. Сейчас мы идем «снизу», с уровня атомов, складывая из них, как из кубиков, нужные материалы и системы с заданными свойствами» [2, стр. 61]. Молекулярная архитектура и технологии атомарного конструирования новых материалов и структур с заданными свойствами будут в XXI веке определять, по мнению организатора отечественной науки, уровень науки, техники и культуры всего человечества.

Исследования истории зарождения и развития, перспектив использования нанотехнологий в контексте истории мировой науки и техники имеет исключительно большое актуальное научное и практическое значение. Перед обществом раскрываются фантастические перспективы создания новых веществ, предметов и конструкций на основе манипулирования чудо-наночастицами и прежде всего, атомами и молекулами.

В историческом аспекте данная проблема изучена еще далеко не полно. Это имеет свое объяснение: наука нанотехнологий находится лишь в стадии генезиса, поэтому еще не накоплено достаточно большое количество исторических источников и эмпирических фактов.

Авторы статьи, ни в коей мере не претендуя на завершенность своего исследования, делают попытку раскрыть отдельные аспекты истории зарождения и первого этапа развития нанотехнологий, показать особенности и трудности их формирования в Российской Федерации, перспективные направления получения наночастиц и факты их практического использования.

Нанотехнологии позволят в перспективе решить ключевые проблемы цивилизации: энергетическая, экологическая и продовольственная безопасность; качество жизни, образования и общественного управления; борьба с бедностью, болезнями и терроризмом и др. Вехи инноваций - это наноэлектроника, наноэнергетика, нанобиоорганика, нанобиотехнология, бионика, принципиально новые приборы бионического типа – биосенсоры, микророботы для очистки кровеносных сосудов без операции, молекулярные компьютеры и т. д., а также развитие здравоохранения, вооружения и другие новые технологии, материалы и устройства, которые открывают перед человечеством совершенно удивительные перспективы.

Среди наиболее вероятных научных прорывов с использованием вновь созданных материалов с заранее заданными свойствами эксперты называют сферы научных исследований, компьютерных технологий, промышленности, строительства, транспорта, здравоохранения и др.

В обозреваемом будущем в области преобразования и генерации энергии .будут созданы топливные элементы, использоваться термоэлектричество, технологии преобразования водорода, сохранения уже созданной энергии углеводородные топливные катализаторы и суперкатализаторы. Значительные открытия достигнуты в области водородной энергетики. Здесь следует отметить достижения японской фирмы «HONDA». Она разработала полупроводниковый катализатор воды на основе углерода, позволяющий под воздействием солнечного облучения эффективно разлагать воду на кислород и водород. При этом используется не только видимый свет, но и более широкий спектр

излучения. Это позволит повысить эффективность разложения воды до 8% и приблизить ее к пороговому в 10%, установленному министерством энергетики США для возможности рентабельного коммерческого использования водородной энергетики.

Приведем другие примеры практической реализации идей нанотехнологии в промышленном использовании. Наноскопические датчики, атомные выключатели, которые позволят значительно минимизировать размеры компьютера и других наносистем, например, беспилотников. Принцип работы атомного выключателя заключается в том, что при прохождении тока по проводнику (из серебра) атомы на поверхности начинают «подпрыгивать» и замыкают зазор между пластинами (контактами), который составляет 1 нм. Это даст возможность значительно минимизировать контактные узлы компьютера.

Убедительный пример успешного использования на практике достижений нанотехнологий в военной промышленности – это, так называемая, «жидкая броня» (баллистическая ткань). Израильская компания «ArNanoMaterial» изготовила материал ArNano, наиболее стойкий к ударным нагрузкам (на основе дисульфида вольфрама) и выдерживающий нагрузку в 250 тонн/см<sup>2</sup>. В армейской научно-исследовательской лаборатории США разработан бронежилет на основе самосгущающейся жидкости – полиэтилгликаля. Эта суспензия с нанотрубками (нанокремний) автоматически создает резкое сопротивление удару в форме мгновенного увеличения вязкости суспензии, образуя гидрокластеры. В России в институте нанотехнологий (Зеленогорск) также разработали образец «жидкой брони». При ударе пули гель мгновенно затвердевает. Такой бронежилет выдерживает удар пули массой 1 гр. и скорости 526 м/с.

Большие возможности открываются при использовании наночастицы углерода на основе, которых образованы многослойные нанотрубки. Это углеродные структуры, сформированные в цилиндрическую форму, открыты в 1991 г. японским ученым Суино Киджимой. Исследуя с помощью новейшего

сканирующего микроскопа сажу, появляющуюся на электроде после электродугового разряда, он обнаружил незнакомые частицы в виде трубок с закругленными концами и сетчатой (ажурной) структурой стенок. Углеродные нанотрубки имели диаметр всего около одного нанометра (т.е. в 50 тыс. раз тоньше человеческого волоса), обладают фантастическими свойствами. [1, стр. 306].

В 2010 г. ученые, работающие в Англии в Манчестерском университете – выходцы из России К. Новоселов и А. Гейм создали самый тонкий в природе материал – графен, будущее у которого просто фантастическое. Это слой углерода толщиной всего лишь в один атом. За эту работу ученым была присуждена Нобелевская премия по физике. [3, стр.19]

Актуальность генезиса и развития нанотехнологий в подтексте истории науки и технологии их практического применения в процессе человеческой деятельности, имеет безусловно большое значение, что и предопределило выбор авторами темы научного исследования. Нами сделана попытка в контексте истории мировой науки и техники показать внедрение на практике достижений нанотехнологий в области физической химии и, в частности использования нанопорошковой технологии как средства гидрофобизации поверхностей различной физической природы.

Проблемы антикоррозионной защиты различными покрытиями конструкций из различных материалов не потеряли своей актуальности и сегодня. Коррозия металлов, разрушение фасадов зданий, изделий из мрамора, дерева и других материалов – все это результаты воздействия агрессивных сред, влаги, радиации, температуры. Многочисленные способы и средств защиты имеют несколько общих недостатков. Это недолговечность, эксплуатации, трудоемкость, энергозатраты, себестоимость значительная.

Развитие нанотехнологий в области физической химии дают возможность значительно расширить представление о способах защиты

(гидрофобизации) поверхностей различной физической природы на основе нанопорошковой технологии. Примером такого метода может служить способ гидрофобной защиты бетона, дерева, металла, мраморных изделий и фасадов зданий с помощью нанопорошка АЭРОСИЛ. Это коллоидный диоксид кремния ( $\text{SiO}_2$ ) получаемый взаимодействием газообразного четыреххлористого кремния ( $\text{SiCl}_4$ ) с парами воды плазменным гидролизом. Частицы материала имеют размеры от 7 до 30 нм и обладают уникальными физико-химическими свойствами. В сочетании со связующими компонентами являются очень эффективным средством гидрофобизации различных поверхностей, работающих во влажных и агрессивных средах. Этот порошок химически нейтрален, взрыво- и пожаробезопасен и нетоксичен, что делает его универсальным средством влаго- и кислотостойкой защиты. АЭРОСИЛ отличается очень низкой теплопроводностью и является ценным теплоизоляционным материалом.

В качестве связующих при нанесении на поверхности используются жидкое стекло, сурик свинцовый, полиэфирные смолы, лаки, эпоксидные смолы, цапон лак и др. Например, для нанесения гидрофобного покрытия на днище катеров используются сурик свинцовый или кузбаслак.

Большой проблемой является гидрозащита металлических поверхностей конструкций, подверженных воздействию морской воды, которая быстро разрушает защитные покрытия.

Совместно с фирмой «Стройиндустрия» (г. Новороссийск) было проведено экспериментальные исследования гидрофобного покрытия на основе нанопорошка АЭРОСИЛ марки R-972. В качестве связующего использовался – свинцовый сурик. На нефтеналивном терминале «Шисхарис» Новороссийского порта было проведено пробное покрытие защитным слоем стального трубопровода диаметром 800 мм на расстоянии 12 метров. Предварительно зачищенная и обезжиренная с помощью этилового спирта поверхность трубы была покрыта гидрофобной смесью

АЭРОСИЛа и свинцового сурика вручную с помощью валика при температуре 26С°. АЭРОСИЛ составил 10% объема смесителя при частоте перемешивания 1010 об/мин.

В течении длительного времени (20 месяцев) покрытие подвергалось воздействию атмосферных осадков, воздействию морской воды при перепаде температуры от минус 5 до 35 С°. После проведения контрольного осмотра установлено, что гидрофобное покрытие практически не нарушено, коррозия отсутствует.

Большую актуальность приобретает важность влагозащиты элементов строительных конструкций из бетона, дерева, мрамора и т.д.

Практически все фундаменты зданий требуют гидрозащиты. Фасады, облицовки, мраморные скульптуры музейных ансамблей подвержены воздействию агрессивной среды (кислотные дожди, углекислота) и также требуют консервации и гидрозащиты. По данным А. Смирнова [4] использование нанопорошков типа АЭРОСИЛ и модифицированного графита в качестве гидрофобных покрытий, а также в качестве структурного компонента нанобетона стойки, долговечны, химически нейтральны. На базе такой технологии с применением модифицированного (вспученного) графита в качестве компонента пенобетона можно даже несколько снизить радиационное воздействие [5]. Так, для определения сопротивления радиационному воздействию (сопротивление проникающему  $\gamma$ -излучению) образцы графопенобетона (с содержанием 20% модифицированного графита) размером 5x5x5 см подвергались  $\gamma$ -излучением мощностью от 5 до 1,5 мл. эл. вольт (лаборатория радиационных изотопов кафедры физики КГУ, проф. Запорожец В.А.) По данным [5] удалось снизить радиационный фон на 2,5-3%. Этого конечно недостаточно для использования графопенобетона (с 20% наполнением графита) в качестве защитной футеровки объектов, работающих в зоне повышенной радиации с  $\gamma$ -фоном. Однако целесообразность дальнейших

исследований в данном направлении безусловно требует продолжения уже на промышленной основе.

Здесь определяющим фактором в повышении эксплуатационных качеств изделий графопенобетона является процентное содержание модифицированного графита в базовом материале, а также его равномерность распределения в массе пенобетона при его формировании в начальной стадии производства [6]. Это относится как к гидрофобным свойствам графопенобетона, так и к повышению радиационной стойкости образцов, помещенных в зону повышенной радиации. Эти исследования требуют промышленных масштабов, т.к. получение модифицированного графита связано с обработкой порошкового графита концентрированной серной кислотой с последующей промывкой и облучением в поле высокой частоты (ТВЧ) в значительных объемах. В результате получается новая молекулярная структура графита, с новыми нетрадиционными свойствами [4]. Именно эти свойства и дают повод для их использования в сочетании с другими материалами (краска, клей, резина, пенобетон, эпоксидные смолы и др.), что приводит к значительному повышению их эксплуатационных свойств. Так например при производстве технической резины, при 20% добавки вспученного графита эластичность резины повышается на  $\approx 30\%$ , влагостойкость лакокрасочных покрытий с добавлением 15% графита увеличивает срок службы примерно в 3 раза [4]. Уникальные свойства приобретает и графопенобетон. Так в лабораторных условиях кафедры производство строительных конструкций Кубанского Государственного технологического университета разработан метод получения ячеистого пенобетона [8], который затем использовался как базовый материал при получении графопенобетона с 20% содержанием модифицированного графита со средней плотностью  $600 \text{ кг/м}^3$ . Образцы размером  $50 \times 50 \times 10 \text{ мм}$  подверглись окунанию в воду при температуре  $20\text{C}^\circ$  в течении 2 минут. В

результате влагопоглощение по массе и объему в среднем снизилось  $\approx$  в 1,7-1,9 раза [5].

Актуален и вопрос влагозащиты бетонных поверхностей при закладке фундаментов зданий и многоэтажных подземных гаражей в зонах повышенной влажности. Причем здесь можно использовать как модифицированный графит, так и АЭРОСИЛ.

Вспученный (модифицированный) графит также химически нейтрален, не горит, обладает низкой теплопроводностью и в определенной степени может являться защитным слоем при химическом и даже радиационным воздействием. [5]

Отличительной особенностью данной технологии является то, что обрабатываемая поверхность (бетона, дерева, мрамора и т.д.) не требует предварительно подготовки.

Частицы порошка с размерами  $\approx$  10 нм. удерживаются на поверхности за счет адгезии. При этом, чем выше микропористость обрабатываемой поверхности, тем больше силы адгезии. Причем эти покрытия могут сохранять свои свойства продолжительное время.

#### Выводы

1. В истории мировой науки и техники и развитии нано... имеет приоритетное значения,
2. Установлено, что высокодисперсные порошки типа АЭРОСИЛ и модифицированный графит могут быть использованы как компоненты влагозащитных покрытий на основе различных связующих, что значительно улучшает их эксплуатационные качества
3. Отмечается, что 20% добавка модифицированного графита в пенобетон неавтоклавного твердения повышает влагостойкость на 15% и на 3% радиационную стойкость при  $\gamma$ -облучении.

4. Экспериментально определено, что использованные 10% АЭРОСИЛа в качестве добавки к гидрофобному покрытию металлической поверхности значительно увеличивает его эксплуатационные качества.

### Литература

1. Рылев Ю. 600 изобретений века, изменивших мир. - М.: ЭКСМО, 2012.-432 с.
2. Ковальчук В.М. Идеология нанотехнологий.-М: нкц «Академкнига», 2011.-48с.
3. Черненко Г.Т. Нанотехнологии: настоящее и будущее.-СПБ.: «БСК», 2012.-80с.
4. Смирнов А.В. «В огне не горит и в воде не раскиснет». Москва: Военный вестник, №2, 1992. - 18-21 с.
5. Мултых М.Е. «Исследование и разработка технологии защиты различных поверхностей на базе порошка «АЭРОСИЛ». Отчет о гос. бюджетной НИР КУБГТУ. Краснодар. - 1999.
6. Мултых М.Е., Маштаков А.Д., Черных В.Ф. Защита ячеистого бетона от увлажнения гидрофобным порошком. Труды КубГТУ. Том XII 2000 г. 31 с.
7. Мултых М.Е. «Разработка технологии получения окисленного графита в поле высокой частоты с целью получения выпученного графита. Отчет по гос. бюджетной НИР. – Краснодар, КубГТУ. - 2001.
8. Кудряшок И.Г., Курняков В.Г. «Ячеистые пенобетоны». Госстройиздат. – 1959. - 182 с.
9. Смирнов А.В. «Устройство для получения пенографита» Патент «92000506/26 США.
10. Черных В.Ф., Маштаков А.Д. « Технология производства пенобетонных изделий неавтоклавного твердения». - Строительные материалы, №12, 1988. - 45 с.
11. Мултых М.Е., Магомадов А.С., Привалова Н.М., Привалов Д.М. «Влагозащитные покрытия бетона и металлов на основе порошковой технологии». – Майкоп: Журнал «Новые технологии», № 3, 2013. - 144-148 с.

### References

1. Rylev Ju. 600 izobretenij veka, izmenivshih mir. - M.: JeKSMO, 2012.-432 s.
2. Koval'chuk V.M. Ideologija nanotehnologij.-M: nkc «Akademkniga», 2011.-48s.
3. Chernenko G.T. Nanotehnologii: nastojashhee i budushhee.-SPB.: «BSK», 2012.-80s.
4. Smirnov A.V. «V ogne ne gorit i v vode ne raskisnet». Moskva: Voennyj vestnik, №2, 1992. - 18-21 s.
5. Mulyh M.E. «Issledovanie i razrabotka tehnologii zashhity razlichnyh poverhnostej na baze poroshka «AJeROSIL». Otchet o gos. bjudzhetnoj NIR KUBGTU. Krasnodar. - 1999.
6. Mulyh M.E., Mashtakov A.D., Chernyh V.F. Zashhita jacheistogo betona ot uvlazhnenija gidrofobnym poroshkom. Trudy KubGTU. Tom XII 2000 g. 31 s.
7. Mulyh M.E. «Razrabotka tehnologii poluchenija okislennogo grafita v pole vysokoj chastoty s cel'ju poluchenija vypuchennogo grafita. Otchet po gos. bjudzhetnoj NIR. – Krasnodar, KubGTU. - 2001.

8. Kudrjashok I.G., Kurnjakov V.G. «Jacheistye penobetonny». Gosstrojizdat. – 1959. - 182 s.
9. Smirnov A.V. «Ustrojstvo dlja poluchenija penografita» Patent «92000506/26 SShA.
10. Chernyh V.F., Mashtakov A.D. « Tehnologija proizvodstva penobetonnyh izdelij neavtoklavnogo tverdenija». - Stroitel'nye materialy, №12, 1988. - 45 s.
11. Mulyh M.E., Magomadov A.S., Privalova N.M., Privalov D.M. «Vlagozashhitnye pokrytija betona i metallov na osnove poroshkovej tehnologii». – Majkop: Zhurnal «Novye tehnologii», № 3, 2013. - 144-148 s.