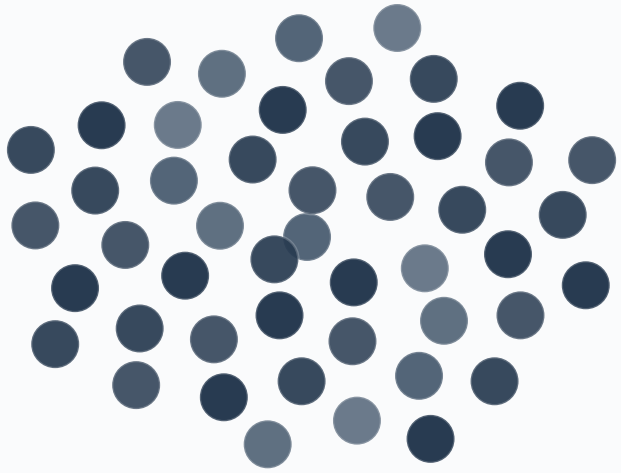
Д11. Гидрофобты күйе:

құрылымы, алу әдістері және негізгі қасиеттері



Беттік функционалдандыру · Ылғалдану · Құрылым және қасиет

Дәрістің мақсаты және оқу нәтижелері

- Гидрофобты күйенің құрылымы мен беттік химиясын түсіндіру
- Күйе алу және гидрофобтандыру тәсілдерін жіктеу
- Ылғалдану, меншікті беттік аудан, агрегат құрылымын сипаттау
- Өлшеу әдістерін және қолдану шектеулерін талдау

Мазмұны: 1) терминология 2) құрылым 3) өндіріс 4) беттік модификация 5) сипаттау 6) қолданылуы

Негізгі терминдер: күйе және көміртек қарасы

Көміртек қарасы (carbon black)

- Арнайы технологиялық режимде өндірілетін дисперсті көміртек
- Бастапқы бөлшектері өзара берік бірігіп агрегат түзеді
- Резеңке, бояу, полимер және электрөткізгіш композиттерде қолданылады

Күйе (soot)

- Толық емес жану нәтижесінде түзілетін бөлшектердің кең тобы
- Құрамы, қоспалары және морфологиясы жану режиміне тәуелді
- Екеуін бір материал ретінде қарастыру ғылыми тұрғыдан дұрыс емес

Дереккөз: IARC, Carbon Black; ASTM D1765

Гидрофобтылықтың физикалық мағынасы

Гидрофобты бет: су тамшысы бетке толық жайылмайды



Көрсетілімдік сұлба

Жанасу бұрышы (θ)

- θ < 90° — әдетте гидрофильді
- θ > 90° — әдетте гидрофобты
- θ > 150° — супергидрофобтылықтың бір критерийі
- Ұнтақта өлшеу үшін тегіс нығыздалған үлгі немесе Washburn әдісі қажет

Беттік энергия және ылғалдану

Янг теңдеуі

• γSV = γSL + γLV cosθ

• γ — сәйкес фазалар шекарасының беттік керілуі

• Тегіс, химиялық біртекті және тепе-тең бет үшін орындалады

Нақты күйе ұнтағы

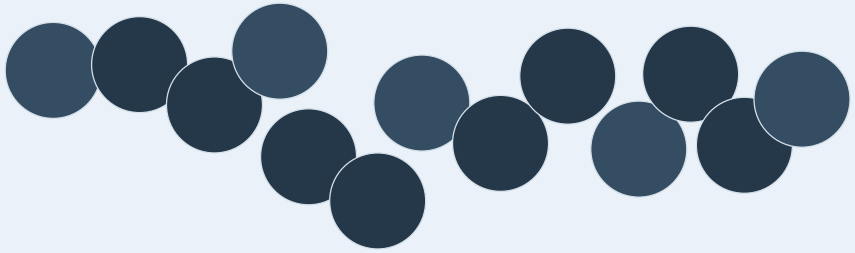
• Кедір-бұдырлық, кеуектілік және гетерогендік маңызды

• Wenzel және Cassie–Baxter күйлері байқалуы мүмкін

• Құрғату, ластану және үлгіні қысу θ нәтижесіне әсер етеді

Дереккөз: Young (1805); Wenzel (1936); Cassie & Baxter (1944)

Микроқұрылым: бөлшек → агрегат → агломерат



Бастапқы бөлшек **Агрегат** **Агломерат**

Шартты түрде бөлек көрсетілген құрылым деңгейлері; сурет нақты TEM микрофотосы емес.

Дереккөз: IARC Carbon Black; Robertson et al., 2019

Күйенің ішкі құрылымы және химиялық құрамы

Морфология

- Ретсіз бағдарланған графенге ұқсас нанодомендер
- Бастапқы бөлшектер көбіне ондаған нанометр шамасында
- Бөлшек өлшемі мен агрегат тармақталуы маркаға тәуелді

Беттік функционалдық топтар

- Оттекті топтар: –OH, >C=O, –COOH және басқалары
- Топтардың мөлшері өндіріс және кейінгі өңдеу режиміне тәуелді
- Оттекті топтарды азайту кей жағдайда суды жұқтырмауды күшейтеді

Дереккөз: IARC Carbon Black; Polymers 2021, 13, 538

Өнеркәсіптік көміртек қарасын алу әдістері

Әдіс	Негізгі принцип	Ерекшеліктері
Пештік (furnace)	Ауыр көмірсутек шикізатының бақыланатын жартылай жануы / пиролизі	Кең таралған; маркаларды реттеу мүмкіндігі
Термиялық (thermal)	Көмірсутектің оттексіз ортада термиялық ыдырауы	Ірірек бөлшектер, әдетте төмендеу беттік аудан
Ацетилендік	Ацетиленнің термиялық ыдырауы	Жоғары құрылымды, өткізгіш сорттар
Лампалық/каналдық	Жалыннан бөлшектерді жинау	Тарихи және арнайы технологиялар

Пештік алу процесінің технологиялық тізбегі

1. Шикізат беру

2. Жану / пиролиз

3. Өсу және агрегация

4. Салқындату

5. Сүзу және жинау

6. Түйіршіктеу

Технологиялық сұлба жалпыланған: режимдер өнім маркасына және қондырғыға тәуелді.

Күйені гидрофобтандыру стратегиялары

Химиялық модификация

• Силанизация: беттік реакцияға қабілетті топтар арқылы жалғау

• Ұзын алкил тізбекті реагенттермен функционалдандыру

• Құрамын XPS/FTIR және сулану өлшемдерімен растау

Физикалық модификация

• PDMS, балауыз, фторсыз гидрофобты полимер жабындары

• Көміртек бөлшектерін гидрофобты матрицаға орналастыру

• Жабынның беріктігі мен қызметтік тұрақтылығын тексеру

Дереккөз: Surface functionalization principles

Силанизация механизмі және шектеулері

Кезеңдер

• Беттегі реакциялық оттекті орталықтарды бағалау

• Силанның гидролизденуі және конденсациясы (реагентке тәуелді)

• Көміртек/силан байланысының химиялық табиғатын тексеру

Маңызды ескертулер

• Барлық көміртек қарасы силанмен тікелей бірдей әрекеттеспейді

• Алдын ала тотығу сулануды арттыруы мүмкін

• Көпқабатты силан жабындысын ковалентті байланыс деп автоматты санауға болмайды

Бет модификациясының қасиеттерге ықпалы

Көрсеткіш	Модификацияға дейін	Гидрофобтандырудан кейін
Жанасу бұрышы	Нақты үлгіде өлшенеді	Өсуі күтіледі, бірақ міндетті емес
Беттік оттек (XPS)	Бастапқы құрам	Өңдеу механизміне байланысты өзгереді
Дисперсия	Полярлы ортадағы мінез-құлық	Полярсыз ортада үйлесімділік артуы мүмкін
BET/STSA	Бастапқы қолжетімді бет	Жабын салдарынан төмендеуі мүмкін
Өткізгіштік	Бастапқы түйісу желісі	Оқшаулағыш жабын төмендетуі мүмкін

Кесте — сапалық болжам; тәжірибелік сандық нәтижелер берілмеген.

Арнайы беттік аудан мен құрылымдық көрсеткіштер

Беттік аудан

- BET: N_2 адсорбциясы арқылы аудан бағалау
- STSA: сыртқы беттік ауданды салыстыруға арналған көрсеткіш
- Йод саны (ASTM D1510): кейбір сорттар үшін салыстырмалы бағалау

Құрылым

- OAN: май сіңіру саны, мЛ/100 г
- COAN: механикалық қысудан кейінгі май сіңіру саны
- Олар кеуек көлеміне тікелей тең емес

Дереккөз: ASTM D1510; D2414; D6556; Polymers 2021, 13, 538

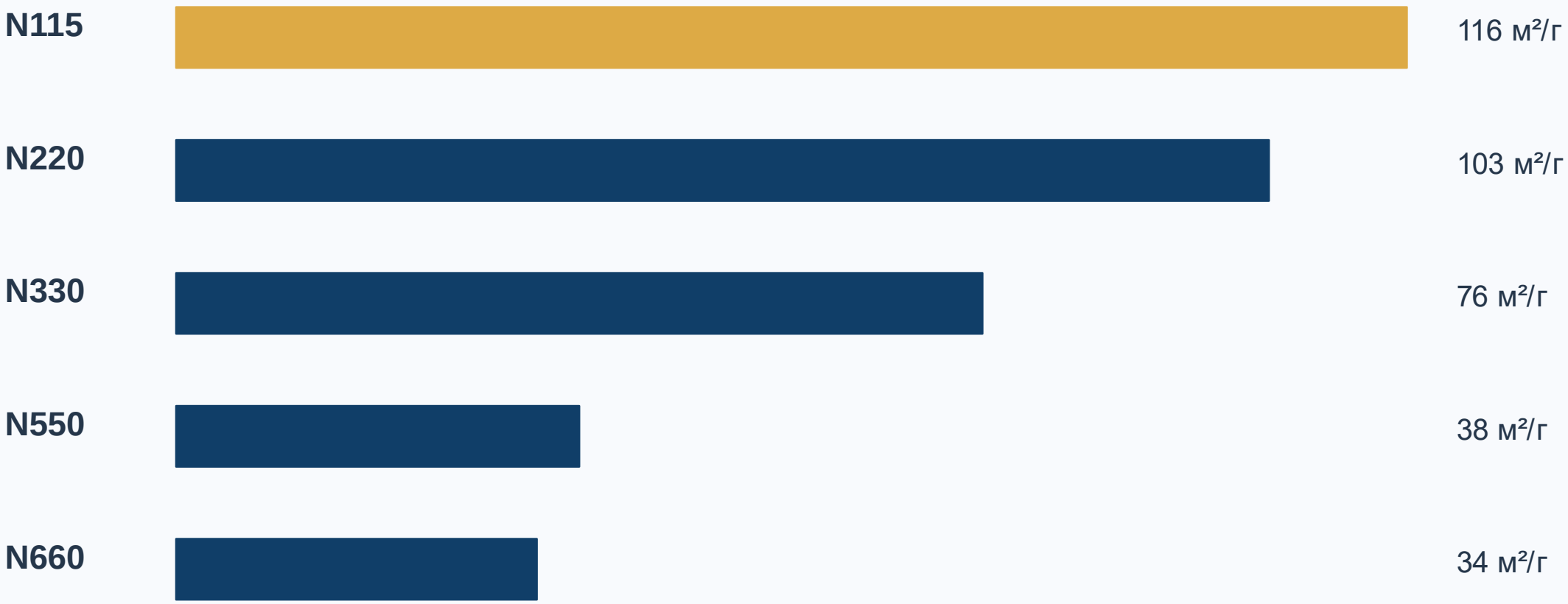
Нақты ғылыми деректер: көміртек қарасы маркалары

Марка	STSA, м²/г	OAN, мЛ/100 г	Орташа агрегат диаметрі, нм
N115	116	112	64
N220	103	113	78
N330	76	102	84
N550	38	121	179
N660	34	93	168

Әртүрлі маркаларды салыстыру: нақты жарияланған мәндер. Материалдар гидрофобтандырылған дегенді білдірмейді.

Дереккөз: Robertson et al., Polymers 2021, 13, 538, Table 3

Салыстырмалы график: STSA көрсеткіші



Дереккөз: Robertson et al., Polymers 2021, 13, 538, Table 3

Жанасу бұрышын өлшеу: қателік көздері

Өлшеу тәсілдері

• Тегіс жабын не тығыздалған таблеткадағы sessile drop

• Кеуекті ұнтақтарда капиллярлық сіңуді өлшейтін Washburn тәсілі

• Алға/кері бұрыштар және гистерезис ақпарат береді

Әдістемелік талаптар

• Бет дайындауын, су көлемін, өлшеу уақытын сипаттау

• Геометриялық әсерді химиялық гидрофобтылықпен шатастырмау

• Кемі бірнеше нүкте және тәуелсіз үлгі бойынша қайталау

Құрылым мен химияны зерттеу әдістері

Әдіс	Нені анықтайды	Шектеуі
SEM / TEM	Агрегат морфологиясы, бөлшек өлшемі	Дайындау және бейне таңдауы әсер етеді
FTIR	Функционалдық топтардың белгісі	Сигналдар әлсіз/қабаттасуы мүмкін
XPS	Беткі элементтік және байланыс күйі	Бетке сезімтал; көлемдік құрам емес
Raman	D/G жолақтары және тәртіпсіздік	D/G қатынасын әмбебап ақау % деп оқымау
TGA	Жабынның термиялық мінез-құлқы	Ыдырау қадамдарының интерпретациясы қажет
BET/STSA	Қолжетімді беттік аудан	Үлгі дайындауына және модельге тәуелді

Гидрофобты күйенің композициялық қолданылуы

Полимер және резеңке

• Гидрофобты матрицамен үйлесімділік пен дисперсия

• Механикалық беріктік, УФ-тұрақтылық және тозуға төзімділік

• Әсері толтырғыш мөлшеріне және агломерацияға тәуелді

Жабындар және электроника

• Су тебетін немесе кірден қорғайтын жабындар

• Өткізгіш полимер композициялары және антистатикалық қабаттар

• Электрлік және гидрофобтық талаптарды бірге оңтайландыру

Супергидрофобты беттер: құрылым мен химия

Микро/нанотекстура

• Күйе агрегаттары бетте көпмасштабты кедір-бұдырлық береді

• Төмен беттік энергиялы қабатпен бірге Cassie күйін қолдауы мүмкін

• Бір ғана жоғары θ тамшының сырғып кетуін кепілдемейді

Тұрақтылық сынағы

• Тамшының сырғу бұрышы мен жанасу бұрышы гистерезисі

• Үйкеліс, жуу, ультракүлгін, химиялық тұрақтылық

• Қызмет ету мерзімін циклдік сынақпен бағалау

Экология және өндірістік қауіпсіздік

Әсер ету қауіптері

• Ұнтақ шаңының ауаға таралуы — экспозицияны азайту маңызды

• Жабық жүйе, жергілікті сорғыш, лайықты ЖҚҚ қолдану

• Материал қауіпсіздігі паспортын пайдалану

Экологиялық аспектілер

• Өндіріс энергиясы және шығарындыларын бағалау

• Модификатор еріткіштері мен қалдықтарын бақылау

• Фторланған жабындардың экологиялық мәселелерін ескеру

Дереккөз: IARC Carbon Black; material-specific SDS

Есептеу мысалы: STSA салыстыру

Берілгені: N115 = 116 м²/г; N660 = 34 м²/г

Салыстырмалы коэффициент: 116 / 34 = 3,41

Қорытынды: N115 маркасының сыртқы беттік ауданы N660-тан шамамен 3,4 есе жоғары.

Маңызды: үлкен STSA әрқашан жоғары гидрофобтылық немесе жоғары өткізгіштік дегенді білдірмейді.

Дереккөз: Robertson et al., Polymers 2021, Table 3

Зертханалық жұмысқа ұсынылатын алгоритм

- Бастапқы күйе мен модификатор сипаттамаларын тіркеу
- Модификация жүргізілген және бақылау үлгілерін салыстыру
- FTIR/XPS арқылы беттік өзгерісті тексеру
- Жанасу бұрышын бірдей дайындалған үлгілерде өлшеу
- BET/STSA, SEM/TEM және қажет болса өткізгіштікті талдау
- Қайталаным, орташа мән және шашырауды есеп беру

Көрсеткіштерді жинақтап салыстыру

Сұрақ	Ұсынылатын өлшеу	Нәтижені бағалау
Бет су тебеді ме?	Жанасу бұрышы / Washburn	Үлгі геометриясымен бірге
Бет өзгерді ме?	XPS, FTIR, TGA	Химиялық дәлелдердің келісімі
Агрегат құрылымы қандай?	SEM, TEM, OAN	Морфология және құрылым
Қолжетімді аудан өзгерді ме?	BET, STSA	Дегазация жағдайын көрсету
Практикалық тиімді ме?	Дисперсия, беріктік, өткізгіштік	Мақсатты қолданумен байланысты

Негізгі ғылыми қорытындылар

- Көміртек қарасы — өндірістік басқарылатын материал; күйемен тең ұғым емес.
- Гидрофобтылық беттік химия мен құрылымдық кедір-бұдырлықтың бірлескен әсеріне тәуелді.
- Беттік функционалдандыру дисперсияны жақсарта алады, бірақ кейбір қасиеттерді нашарлатуы да ықтимал.
- Күйенің қасиеттерін бір ғана BET немесе бір жанасу бұрышымен толық сипаттауға болмайды.
- Мақсатты қолдануға сәйкес көпәдісті сипаттау және циклдік тұрақтылық сынағы қажет.

Бақылау сұрақтары

- Көміртек қарасы мен күйенің ғылыми айырмашылығы қандай?
- Бастапқы бөлшек, агрегат және агломерат қалай ажыратылады?
- Пештік алу мен термиялық алу тәсілдерінің айырмашылығы неде?
- Силанизацияның тиімділігін қандай әдістермен дәлелдеуге болады?
- Жанасу бұрышы мен OAN қандай әртүрлі қасиеттерді көрсетеді?
- Гидрофобты жабынның механикалық тұрақтылығын қалай тексересіз?

Ғылыми әдебиеттер және стандарттар (I)

- Robertson, C. G. et al. Nature of Carbon Black Reinforcement of Rubber. Polymers 2021, 13, 538. DOI: 10.3390/polym13040538
- ASTM D1765-23b. Standard Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products.
- ASTM D1510. Standard Test Method for Carbon Black—Iodine Adsorption Number.
- ASTM D2414. Standard Test Method for Carbon Black—Oil Absorption Number (OAN).
- ASTM D6556. Carbon Black—Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption.

Ғылыми әдебиеттер және стандарттар (II)

- IARC Monographs: Carbon Black (Volume 93). International Agency for Research on Cancer.
- Young, T. An Essay on the Cohesion of Fluids. Philosophical Transactions, 1805.
- Wenzel, R. N. Resistance of Solid Surfaces to Wetting by Water. Industrial & Engineering Chemistry, 1936. DOI: 10.1021/ie50320a024
- Cassie, A. B. D.; Baxter, S. Wettability of Porous Surfaces. Transactions of the Faraday Society, 1944. DOI: 10.1039/TF9444000546
- Қосымша оқуға: carbon black morphology / surface chemistry және функционалдандыру туралы заманауи шолулар.