Д 13. Гидрофобты күйенің нанокомпозиттердегі рөлі



Күйе агрегаттарының полимер матрицасындағы дисперсиясы — иллюстрациялық сұлба

Дәрістің мақсаты мен мазмұны

Мақсаты

Гидрофобты көміртек қарасының полимерлік және резеңке нанокомпозиттердің құрылымы мен функционалдық қасиеттеріне әсерін ғылыми негізде түсіндіру.

1

Құрылым және интерфейс

2

Күшейту механизмі

3

Электрлік перколяция

4

Гидрофобты композиттер

5

Зерттеу және қолдану

Оқу нәтижесі Материалды таңдау, модификациялау және қасиеттерін бағалау критерийлерін қолдана білу

Гидрофобты күйе және нанокомпозит туралы түсінік

Көміртек қарасы (carbon black)

Көмірсутек шикізатын басқарылатын жағдайда термиялық ыдырату нәтижесінде алынатын ұсақ көміртекті бөлшектер жүйесі.

Бастапқы бөлшектер өзара бірігіп агрегаттар түзеді; агрегаттар екінші реттік агломераттарға жиналуы мүмкін.

Нанокомпозит

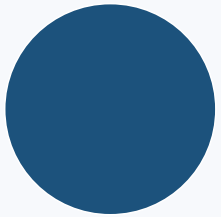
Полимер матрицасы мен нанометрлік масштабы бар құрылымдық элементтерден тұратын көпкомпонентті материал.

Қасиеттері тек толтырғыштың химиялық құрамына емес, дисперсияға, интерфейске және бөлшектер желісіне тәуелді.

Маңызды айырмашылық Гидрофобтылық — беттік қасиет; ол тек бөлшек өлшемімен анықталмайды

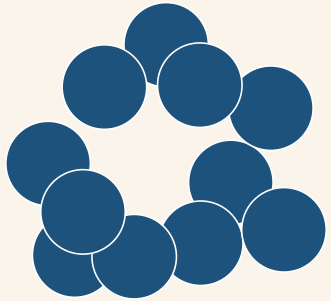
Күйе бөлшектерінің иерархиялық құрылымы

Бастапқы бөлшек



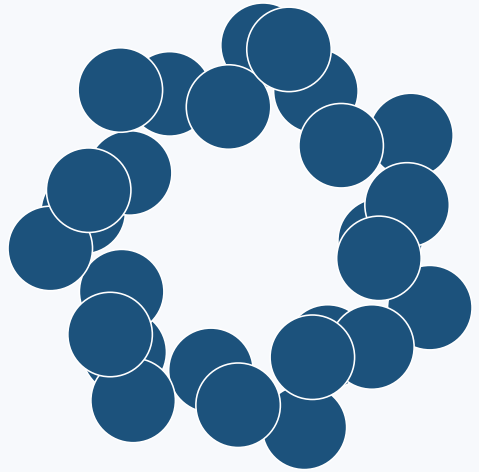
Біріншілік масштаб

Агрегат



Бірігіп кеткен бөлшектер

Агломерат



Әлсіз топтасқан агрегаттар

Құрылым–қасиет Агрегация дәрежесі күйенің өңделуіне, беріктікке және өткізгіштікке ықпал етеді

Беттік гидрофобтылық және полимермен үйлесімділік

Беттік энергия және сулану

Төмен беттік энергиялы топтар судың беттік жайылуын шектейді.

Жанасу бұрышы θ — сулану сипаттамасының өлшенетін шамасы.

Бұдырлық пен химиялық құрам бірлесіп әсер етеді.

Интерфейстік үйлесімділік

Гидрофобты полимердегі дисперсия кейде жақсарады, бірақ кез келген өңдеу міндетті түрде күшейтпейді.

Полимер–толтырғыш байланысы, араластыру энергиясы, бөлшек жүктемесі және агломерация ескеріледі.

Ескерту Жанасу бұрышы ұнтақта және тегіс престелген қабатта бірдей өлшенбеуі мүмкін

Күйені гидрофобтандырудың негізгі тәсілдері

Тәсіл	Әсер ету механизмі	Артықшылығы	Шектеуі
Силанизация	Силан топтарының бетпен байланысуы	Беттік химия реттеледі	Гидролиз және өңдеу шарттары маңызды
Полимермен қаптау	Тізбектер арқылы интерфейсті өзгерту	Дисперсияға ықпал етеді	Қалың қабат өткізгіштікті төмендетуі мүмкін
Плазмалық өңдеу	Беттік функционал топтарды өзгерту	Реагент шығыны аз болуы мүмкін	Өңдеу біркелкілігі қажет
Беттік белсенді зат	Адсорбциялық тұрақтандыру	Ерітіндіде дисперсияны арттырады	Десорбция және қалдық мәселесі

Таңдау қағидасы Модификация мақсаты — «барынша гидрофобты ету» емес, қажетті интерфейс құру

Полимер матрицалары және композит дайындау

Термопласттар

PE, PP, PS және басқа полимерлер.

Балқымада араластыру, экструзия, қалыптау.

Дисперсия мен өңдеу температурасы маңызды.

Эластомерлер

Табиғи және синтетикалық каучук.

Механикалық беріктік, динамикалық модуль және тозуға төзімділікке әсер.

Термореактивтер

Эпоксид, полиуретан және шайыр жүйелері.

Тұтқырлық пен қатаю кезіндегі құрылым маңызды.

Өңдеу Араластыру маршруты бірдей толтырғышта да әртүрлі қасиет бере алады

Полимер–күйе интерфейсінің күшейту механизмі

Механикалық күшейту

- Кернеудің матрицадан толтырғышқа берілуі
- Полимер тізбектерінің қозғалысын шектеу
- Байланған каучук (bound rubber) қабаты
- Агрегат пішіні мен концентрацияның рөлі

Қарапайым иллюстрациялық модель

$E_(c) \approx E_(m)(1 + 2.5\varphi)$ — сұйылтылған, қатты сфералық толтырғышқа тән Эйнштейн тәрізді бастапқы жуықтау.

Нақты күйе агрегаттарына, жоғары жүктемеге және резеңкеге тікелей әмбебап теңдеу емес.

Зерттеу бағыты Созылу сынағы, DMA, ісіну, қаттылық және тозу сипаттамалары біріктіріледі

Резеңкені күйемен күшейтудің практикалық маңызы

Шина және техникалық резеңке

Көміртек қарасы шина мен резеңке материалдарының серпімділік, тозуға төзімділік және динамикалық қасиеттерін баптау үшін қолданылады.

Қажетті қасиеттер кейде өзара қайшы: күшейту ↑, өңделетіндік ↓.

Тиімді композиция

Күйе маркасы, беттік аудан, агрегат құрылымы, каучук түрі, қосымша ингредиенттер мен вулканизация режимі бірлесіп таңдалады.

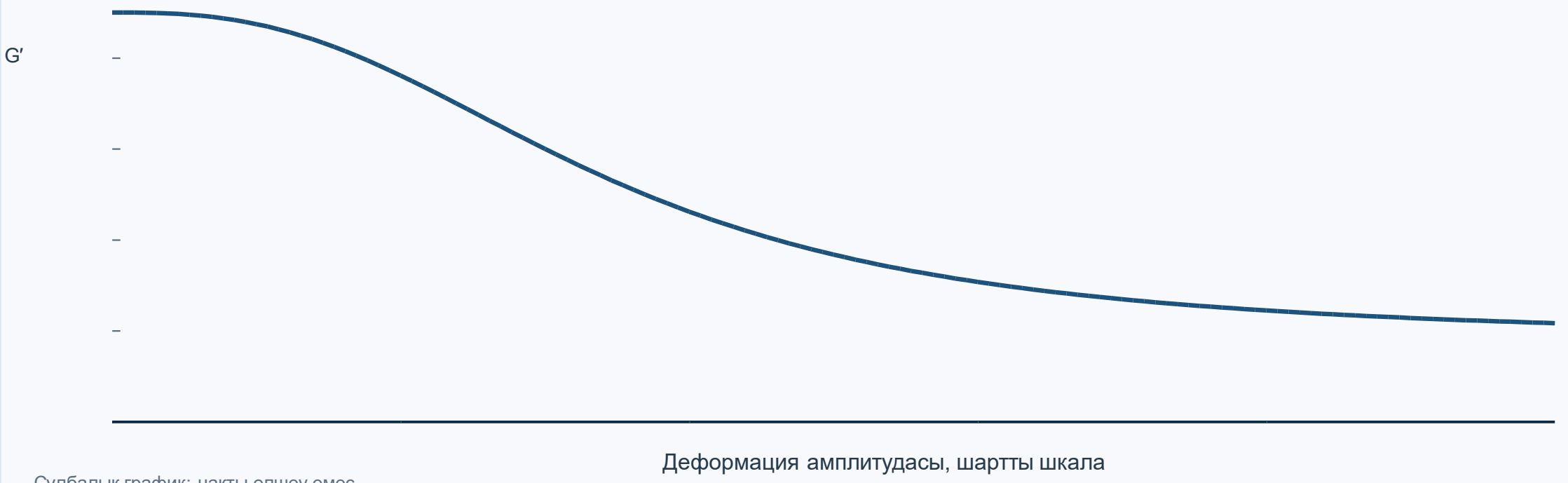
Гидрофобты өңдеу әсері жүйеге тәуелді.

Қорытынды Толтырғыш мөлшерін ұлғайту өздігінен оңтайлы қасиет бермейді

Дереккөз: Payne & Whittaker, Composites (1970), doi:10.1016/0010-4361(70)90005-4

Пейн эффектісі: динамикалық модульдің деформацияға тәуелділігі

Серпімді модульдің деформация амплитудасымен өзгеруі



Сұлбалық график: нақты өлшеу емес

Түсіндірме Пейн эффектісі тек агрегаттардың бұзылуына теңестірілмейді; жүйе динамикасы күрделі

Дереккөз: Shi et al., Compos. Sci. Technol. 203 (2021) 108586

Электрөткізгіштік және перколяциялық желі

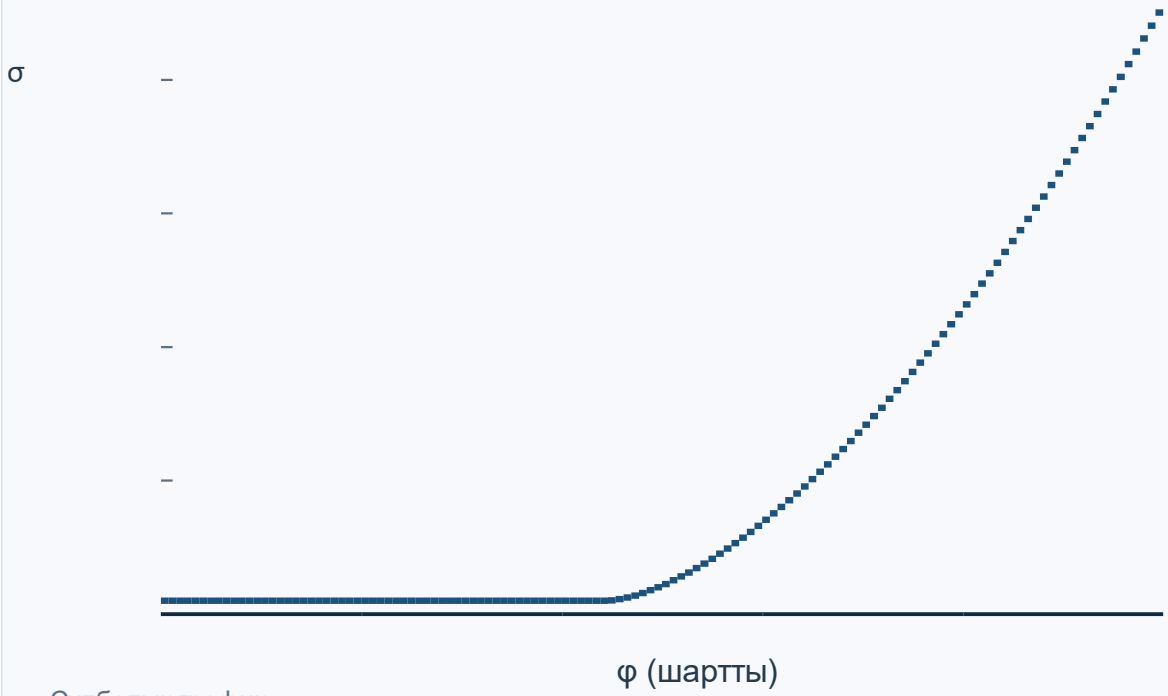
Перколяцияның мәні

Күйе мөлшері белгілі шекке жақындағанда электрөткізгіш бөлшектер біртұтас байланысқан желі түзе бастайды.

$\sigma \propto (\varphi - \varphi c)^t$, $\varphi > \varphi c$ — шекке жақын феноменологиялық модель.

φc, t мәндері композитке тәуелді.

Перколяцияның сұлбасы

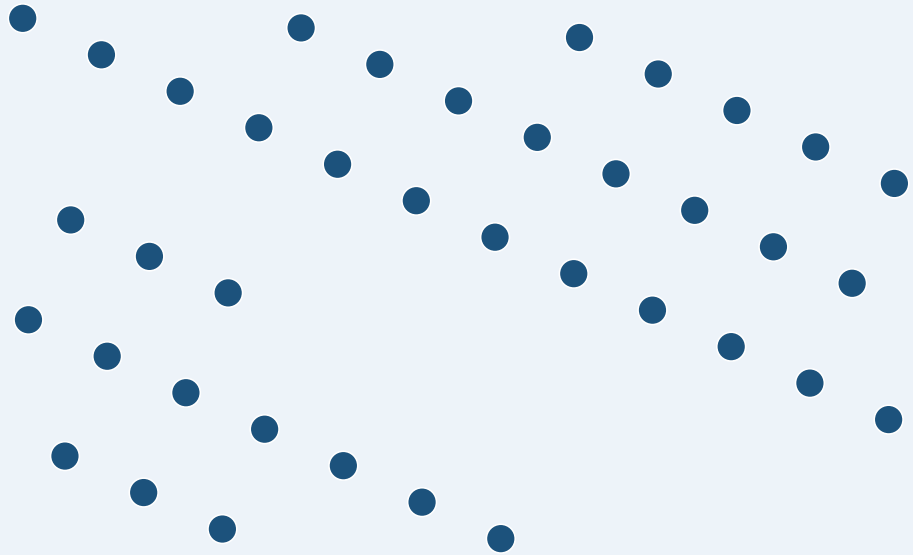


Сұлбалық график

Қолдану Антистатикалық пластик, электрөткізгіш жабын, деформация сенсоры

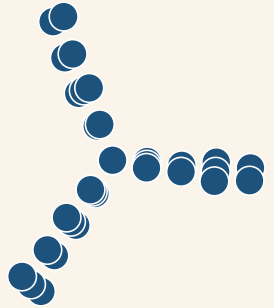
Толтырғыш желісінің дисперсияға тәуелділігі

Жақсы дисперсия



Жүктемені салыстырмалы біркелкі бөлуге мүмкіндік береді

Агломерациясы жоғары



Түйіндердің шоғырлануы; кернеу концентрациясы болуы мүмкін

Бір өлшем жеткіліксіз SEM/TEM суреті көлемдік дисперсияны толық сипаттамайды: реология мен электрлік өлшеулер қажет

Гидрофобты және супер-гидрофобты нанокомпозиттер

Сулану механизмі

Гидрофобты бет үшін су жанасу бұрышы $\theta > 90°$.

Супергидрофобты беттер көбіне $\theta \geq 150°$ деп сипатталады; төмен сырғу бұрышы қосымша талап болуы мүмкін.

Күйе бөлшектері микронано-бұдырлықты қалыптастыруға көмектеседі.

Мультифункционалдық

Күйе + полимер композициясы су тебетін және белгілі жағдайларда электрөткізгіш қабат бере алады.

Бет химиясы, кеуектілік, бөлшек жүктемесі және механикалық беріктік бірлесіп бағаланады.

Назар аудару Супергидрофобтылық пен органикалық сұйықтықтарды тебу бір ұғым емес

Дереккөз: ACS Appl. Mater. Interfaces, doi:10.1021/am501649w

Мұнай–су жүйелерін бөлуге арналған жабындар

Құрылымдық шешім

Кеуекті негіз + көміртек қарасы + полимер байланыстырғыш.

Гидрофобты–олеофильді бет суға кедергі жасап, кейбір майларды өткізе алады.

Нәтиже майдың табиғатына және сұйықтық қысымына тәуелді.

Тиімділікті бағалау

Бөлу тиімділігі $\eta = (1 - C_{out}/C_{in}) \times 100\%$, концентрациялық негізде.

Ағын жылдамдығы, цикл саны, беттің тозуы, ағын құрамындағы беттік-белсенді заттар міндетті түрде тексеріледі.

Шектеу Лабораториялық май–су қоспасының нәтижесі тұрақты эмульсияға автоматты көшірілмейді

Дереккөз: ACS Appl. Mater. Interfaces, doi:10.1021/am501649w

Күйе негізіндегі функционалдық нанокомпозиттердің қолданылуы

Бағыт	Матрица / орта	Негізгі функция	Бақылау параметрі
Резеңке бұйымдар	NR, SBR және басқа каучук	Күшейту, тозуға төзімділік	Созылу беріктігі, DMA
Электрлік элементтер	Термопласт, эластомер	Өткізгіш желі	σ, перколяция шегі
Антистатикалық қабат	Полимерлік жабын	Заряд жиналуын азайту	Беттік кедергі
Су тебетін жабын	Полимер + гидрофобты күйе	Сулануын басқару	θ, сырғу бұрышы
Май–су бөлу	Кеуекті мембрана	Селективті өткізгіштік	η, ағын, регенерация

Негізгі идея Материал таңдауда «функция–құрылым–сынау жағдайы» байланысын сақтау қажет

Нанокомпозиттерді дайындаудың технологиялық кезеңдері

1. **Күйені таңдау**
2. **Беттік модификация**
3. **Араластыру / диспергирлеу**
4. **Қалыптау / вулканизация**
5. **Сынау және салыстыру**

Жобалау Қосылатын күйе мөлшерімен бірге нақты араластыру уақыты мен энергиясын тіркеу қажет

Нанокомпозиттерді сипаттаудың негізгі әдістері

әдіс	Нені анықтайды?	Нәтижені түсіндірудегі шектеу
SEM / TEM	Агрегат пішіні, жергілікті дисперсия	Шағын аймақтың кескіні
Raman	Көміртек реттелуі, D және G жолақтары	Жолақ қатынасы жалғыз құрылымдық дәлел емес
FTIR / XPS	Беттік функционалдық топтар	Беттік және көлемдік құрамды ажырату
BET / STSA	Беттік аудан	Композит ішіндегі қолжетімді бетпен тең емес
DMA / Реометрия	Динамикалық модуль, Пейн эффектісі	Температура, жиілік, деформация әсер етеді
Электрлік өлшеу	Меншікті кедергі / өткізгіштік	Электрод және үлгі геометриясы маңызды

ASTM көрсеткіштері: OAN және беттік аудан

OAN — май сіңіру саны

ASTM D2414 әдісімен анықталады.

Күйе агрегаттарының құрылымдық сипатына байланысты; резеңке қоспаларының өңделу қасиеттерімен корреляцияланады.

OAN тікелей кеуек көлемі де, гидрофобтылық та емес.

NSA / STSA

ASTM D6556 негізінде азот адсорбциясы арқылы толық және сыртқы беттік аудан анықталады.

Арнайы беттік ауданның жоғары болуы композит қасиеттерінің автоматты артуын білдірмейді.

Өлшем негізі Әдісті, бірлікті, үлгіні дайындау шартын және стандарт редакциясын көрсету қажет

Дереккөз: ASTM D2414; ASTM D6556; ASTM D1765

Нақты зерттеу: мультифункционалды көміртекті жабын

Жарияланған нәтижелер

Carbon black (CB), graphene nanoplatelets (GNP) және полимер біріктірілген жабындар зерттелді.

CB:GNP:полимер = 1:1:2 композициясы үшін шамамен 1000 S/m өткізгіштік хабарланған.

Ғылыми мағынасы

Жабындар супергидрофобты және олеофильді сипат көрсеткен; таңдалған жүйелерде минерал майын судан сүзу зерттелді.

Бұл — зерттелген рецептура мен жағдайға тән нәтиже, барлық көміртек қарасына ортақ шама емес.

Әдістемелік талап Жарияланған тәжірибені қайталау үшін құрам, негіз, қаптау және тест шарттары қажет

Дереккөз: ACS Applied Materials & Interfaces, doi:10.1021/am501649w

Нақты зерттеу: табиғи каучуктағы Пейн эффектісі

Зерттеу мақсаты

Күйемен толтырылған табиғи каучуктың динамикалық реологиялық жауабы мен электрөткізгіштігі қатар өлшенді.

Деформация амплитудасы жоғарылағандағы жауап өзгерістері зерттелді.

Нәтижені талдау

Құрылым өзгерісі мен динамикалық модульдің төмендеуі арасындағы қатынас жай бір механизмге сыймайтыны көрсетілген.

Жиілік пен температура әсерін және толтырғыш–матрица интерфейсін бірге ескеру қажет.

Сабақ Бір ғана реологиялық график молекулалық механизмді толық дәлелдемейді

Дереккөз: Shi et al., 2021, doi:10.1016/j.compscitech.2020.108586

Гидрофобты күйе мен CNT/графенді салыстыру

Критерий	Carbon black	CNT	Графен / GNP
Морфология	Бөлшектер агрегаты	Жоғары аспектілі түтік	Қабатты пластина
Бағасы және масштабтау	Кең өндірістік база	Көбіне қымбатырақ	Сапасына және әдісіне тәуелді
Электрлік желі	Перколяциямен түзіледі	Төмен жүктемеде болуы мүмкін	Қабатаралық түйіспелер маңызды
Дисперсия	Агломерация мәселесі	Шоғыр / түйін құруы мүмкін	Қайта қабаттасу мүмкін
Қолдану	Резеңке, пластик, жабын	Датчиктер, композит	Электрод, жабын, композит
Салыстыру	«Жақсы» материалды анықтау қолдану мақсаты мен бағалау метрикасына тәуелді		

Экологиялық және өндірістік шектеулер

Өндірістік қауіпсіздік

Ұсақ бөлшек шаңын жұтуды шектеу, жабық араластыру, желдету, жеке қорғаныс және шаң жиналуын бақылау қажет.

Тиісті қауіпсіздік паспорты мен жергілікті стандарттар қолданылады.

Өмірлік цикл және регенерация

Беттік модификаторлардың тұрақтылығы, полимерден толтырғыш бөлінуі, қайта өңдеу және қалдықтарды басқару ескеріледі.

Супергидрофобты жабынның бастапқы θ көрсеткіші ұзақ мерзімді тұрақтылықтың толық дәлелі емес.

Болашақ зерттеу Ұзақ циклдік тозу, қалдықтардың бөлінуі, экологиялық және экономикалық тиімділік

Есептеу мысалы: күйе мөлшері және массалық үлес

Берілгені

Полимер массасы: 90 г
Күйе массасы: 10 г
Композицияның толық массасы: 100 г

Сұрақ: күйенің массалық үлесі және 100 г полимерге шаққандағы phr мөлшері?

Шешуі

wCB = mCB / (mCB + mP) × 100%
= 10 / (90 + 10) × 100% = 10%

phr = 100 × mCB / mP
= 100 × 10 / 90 ≈ 11.1 phr

Массалық пайыз бен phr бірдей шама емес.

Салыстыру Әрқашан толық композиция массасы мен полимер массасының негізін көрсетіңіз

Есептеу мысалы: композиттің электрөткізгіштігі

Берілгені

Тікбұрышты үлгі: ұзындығы L = 20 мм, көлденең қимасы A = 5 мм².

Өлшенген кедергі R = 200 Ω.

Есептеу: меншікті кедергі ρ және өткізгіштік σ.

Шешуі

$\rho = R \times A / L$
$= 200 \times (5 \times 10^{-6}\ м^2) / (0.020\ м)$
$= 0.050\ Ω·м$

$\sigma = 1/\rho = 20\ S/м$.

Есептеу иллюстрациялық, тәжірибелік мән емес.

Тексеру Контактілік кедергі және өлшеу геометриясы нәтижеге әсер етеді

Зертханалық тапсырма: модификацияның тиімділігін бағалау

1. Үлгілер	Өңделмеген СВ және гидрофобтандырылған СВ
2. Композиттер	Бірдей полимер матрицасы, әр түрлі СВ мөлшері
3. Талдау	FTIR/XPS, SEM, жанасу бұрышы, DMA, σ
4. Салыстыру	Құрам/өңдеу бірдей болғанда модификация әсері
5. Есеп беру	Өлшем бірлігі, қателік, қайталау саны, статистика

Қорытынды: негізгі ғылыми тұжырымдар

1. Гидрофобты күйенің әсері бет химиясы мен агрегат құрылымына тәуелді.

2. Күшейту дәрежесін дисперсия, матрица және интерфейстік байланыс анықтайды.

3. Электрлік перколяция бөлшектердің байланысқан желісіне тәуелді.

4. Су тебетін жабынның тиімділігі бұдырлық, сулану және беріктік арқылы бағаланады.

5. Нәтижелерді дәлелдеу үшін бірнеше тәуелсіз сипаттау әдісі қажет.

Бақылау сұрақтары

- Күйенің бастапқы бөлшегі, агрегаты және агломераты немен ерекшеленеді?
- Гидрофобтандыру полимер–толтырғыш интерфейсіне қалай әсер етуі мүмкін?
- Пейн эффектісі қандай өлшеулермен анықталады және неге пайда болады?
- Перколяция шегінің физикалық мәні қандай?
- Нанокомпозиттің су тебуін және электрөткізгіштігін қалай бағалауға болады?
- Күйе, CNT және графен арасында практикалық таңдау қалай жасалады?

Ғылыми әдебиеттер және стандарттар

1. Payne A.R., Whittaker R.E. Reinforcement of rubber with carbon black. Composites 1 (1970) 203–214. DOI: 10.1016/0010-4361(70)90005-4.

2. Shi X. et al. Influence of carbon black on the Payne effect of filled natural rubber compounds. Compos. Sci. Technol. 203 (2021) 108586. DOI: 10.1016/j.compscitech.2020.108586.

3. Multifunctional Superhydrophobic Polymer/Carbon Nanocomposites: Graphene, Carbon Nanotubes, or Carbon Black? ACS Appl. Mater. Interfaces (2014). DOI: 10.1021/am501649w.

4. ASTM D2414 — Standard Test Method for Carbon Black—Oil Absorption Number (OAN).

5. ASTM D6556 — Standard Test Method for Carbon Black—Total and External Surface Area by Nitrogen Adsorption.

6. ASTM D1765 — Classification System for Carbon Blacks Used in Rubber Products.

7. Ali I. et al. Advancements in polymeric superhydrophobic nanocomposite coatings. Review of Materials Research (2026). DOI: 10.1016/j.revmat.2026.100202.