Д12. Гидрофобты күйенің беттік модификациясы және қолдану мүмкіндіктері

Құрылым · беттік химия · функционалдандыру · қолданылуы

Дәрістің мақсаты және мазмұны

Мақсат

Күйе бөлшектерінің беттік химиясын басқару тәсілдерін түсіну; гидрофобтылық пен функционалдық қасиеттердің байланысын бағалау.

01

1. Күйенің беттік құрылысы

02

2. Гидрофобтылықтың физикалық негізі

03

3. Беттік модификация әдістері

04

4. Қасиеттерді зерттеу тәсілдері

05

5. Қолданылуы және болашақ міндеттер

Көміртек қарасы және гидрофобты күйе: терминология

Carbon black (өндірістік көміртек қарасы)

Басқарылатын өндірістік процесте алынатын, негізінен элементтік көміртектен тұратын ұсақ бөлшекті материал. Бастапқы бөлшектер біріккен агрегаттар түзеді.

Беттік химиясы, құрылымы және дисперстілігі маркасы мен өндіріс жағдайына байланысты.

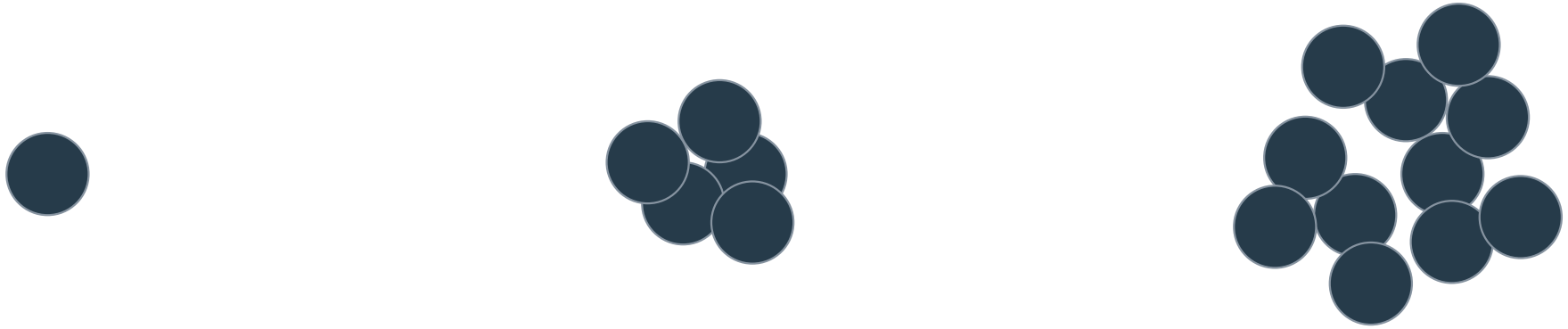
Гидрофобты модификацияланған күйе

Сумен нашар суланатын бетті алу үшін химиялық топтар, силандар, балауыз, полимерлік немесе өзге төмен беттік энергиялы жабындар енгізіледі.

Күйе мен жану кезінде түзілетін кездейсоқ soot ұғымдарын синоним ретінде қолданбау керек.

Дереккөз: Orion Engineered Carbons, What is Carbon Black?

Бөлшектік құрылым: бөлшек → агрегат → агломерат



Бастапқы бөлшек

Агрегат

Агломерат

Ескерту

Бөлшек аудан, агрегаттар тармақтапуы және жабын біржелкілігі су жұқпырмау қабілеті мен композиттегі дисперсияға әсер етеді.

Беттік химия: функционалдық топтар мен модификация

Бастапқы беттік топтар

- Фенолдық –OH
- Карбонил C=O
- Карбоксил –COOH
- Лактондық және басқа оттекті топтар

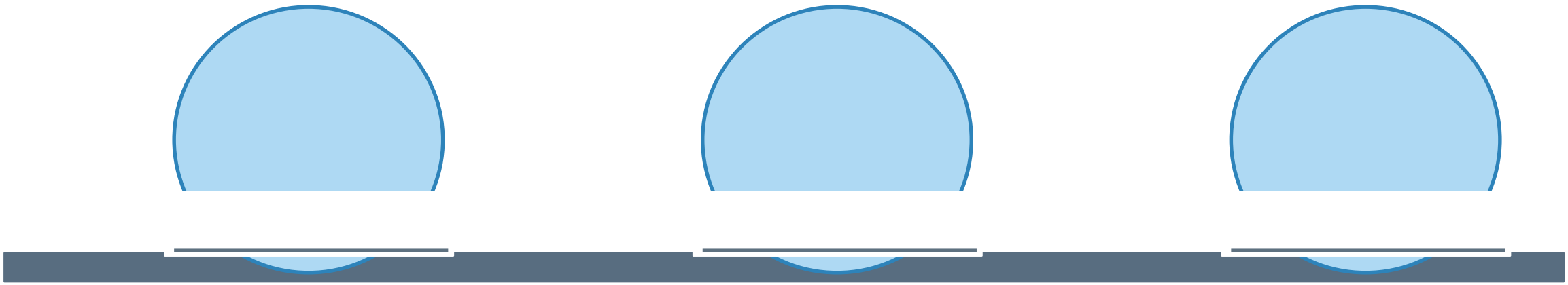
Олардың мөлшері өндіріс пен тотығу тарихына тәуелді.

Модификациядан кейін

- Гидрофобты алкил/силоксан фрагменттері
- Полимер қабаты (мысалы, PDMS)
- Ван-дер-Ваальс адсорбцияланған жабындар

Кейбір әдістер дисперсияны жақсартса, басқалары агрегацияны ұлғайтады.

Сұланушылық: жанасу бұрышы θ



Гидрофильді θ < 90° **Гидрофобты θ > 90°** **Супергидрофобты θ ≥ 150°**

Ескерту: супергидрофобтылықты сенімді сипаттау үшін сырғу бұрышы және гистерезис те қажет.

Юнг теңдеуі және беттік энергия

Тепе-теңдік (идеал тегіс бет)

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} \cos \theta_{\gamma}$$

γ_{SV} — қатты дене–бу; γ_{SL} — қатты дене–сұйық; γ_{LV} — сұйық–бу шекарасы.

Мағынасы

Беттік химияны өзгерту арқылы қатты дененің сұйықтықпен әсерлесуі өзгереді. Нақты кедір-бұдыр күйе жабындары үшін Юнг теңдеуі өздігінен жеткіліксіз.

Өлшеу шарттары

Жанасу бұрышына:

- тамшы көлемі;
- беттің кедір-бұдырлығы;
- жабынның біртектілігі;
- сіңіру және уақыт;
- беттік ластану әсер етеді.

Wenzel және Cassie–Baxter сулану модельдері

Wenzel күйі

$\cos \theta^* = r \cos \theta_Y$

r — нақты және проекцияланған аудан қатынасы ($r \geq 1$).

Сұйықтық беттің микрокедір-бұдырын толтырады; гидрофобты бетте кедір-бұдырлық θ-ны күшейте алады.

Cassie–Baxter күйі

$\cos \theta^* = f_s (\cos \theta_Y + 1) - 1$

f_s — сұйықпен жанасатын қатты фазаның үлесі.

Кеуек арасындағы ауа қалталары сулануды азайтады; механикалық қысым кезінде бұл күй бұзылуы мүмкін.

Беттік модификация әдістерінің картасы

Химиялық

Силанизация; ковалентті егу

Физикалық

Балауыз/ПДМС жабын

Плазмалық

Плазма өңдеуі; функционалдандыру

Композиттік

Полимер торына енгізу

Құрылымдық

Кедір-бұдырлық, нанобедер

Силанизация: беттің химиялық қасиетін өзгерту

Жалпы принцип

Беттегі реакцияға қабілетті топтармен силандық реагенттің әрекеттесуі немесе силоксандық қабаттың бекітілуі арқылы органикалық тізбектер сыртқа бағытталады.

$$\text{CB–OH} + \text{R–Si(OR′)}_3 \rightarrow \text{CB–O–SiR(OR′)}_2 + \text{R′OH}$$ (идеалдандырылған сызба)

Алдын ала тотығу және беттегі –OH топтарының болуы тиімділікті өзгертуі мүмкін.

Тексеру

FTIR: Si–O/алкил белгілері
XPS: Si 2p, C 1s, O 1s
TGA: жабын массасының өзгеруі
Жанасу бұрышы: беттік сулану
SEM: морфология

Полимерлік және төмен беттік энергиялы жабындар

PDMS / силикон

Иілгіш силоксандық қабат; механикалық тұрақтылыққа және су тебу қасиетіне ықпал етеді. Дисперстілік пен жабын қалыңдығы маңызды.

Балауыз / парафин

Жабында төмен беттік энергиялы көмірсутек фрагменттерін қалыптастырады; температураға және тозуға сезімтал болуы мүмкін.

Фторсыз шешімдер

PFAS қолданбай гидрофобты бетті жасауға ұмтылыс; ұзақ мерзімді тұрақтылық пен экологиялық профиль міндетті түрде бағаланады.

Плазма және тотығу өңдеуі: екі жақты әсер

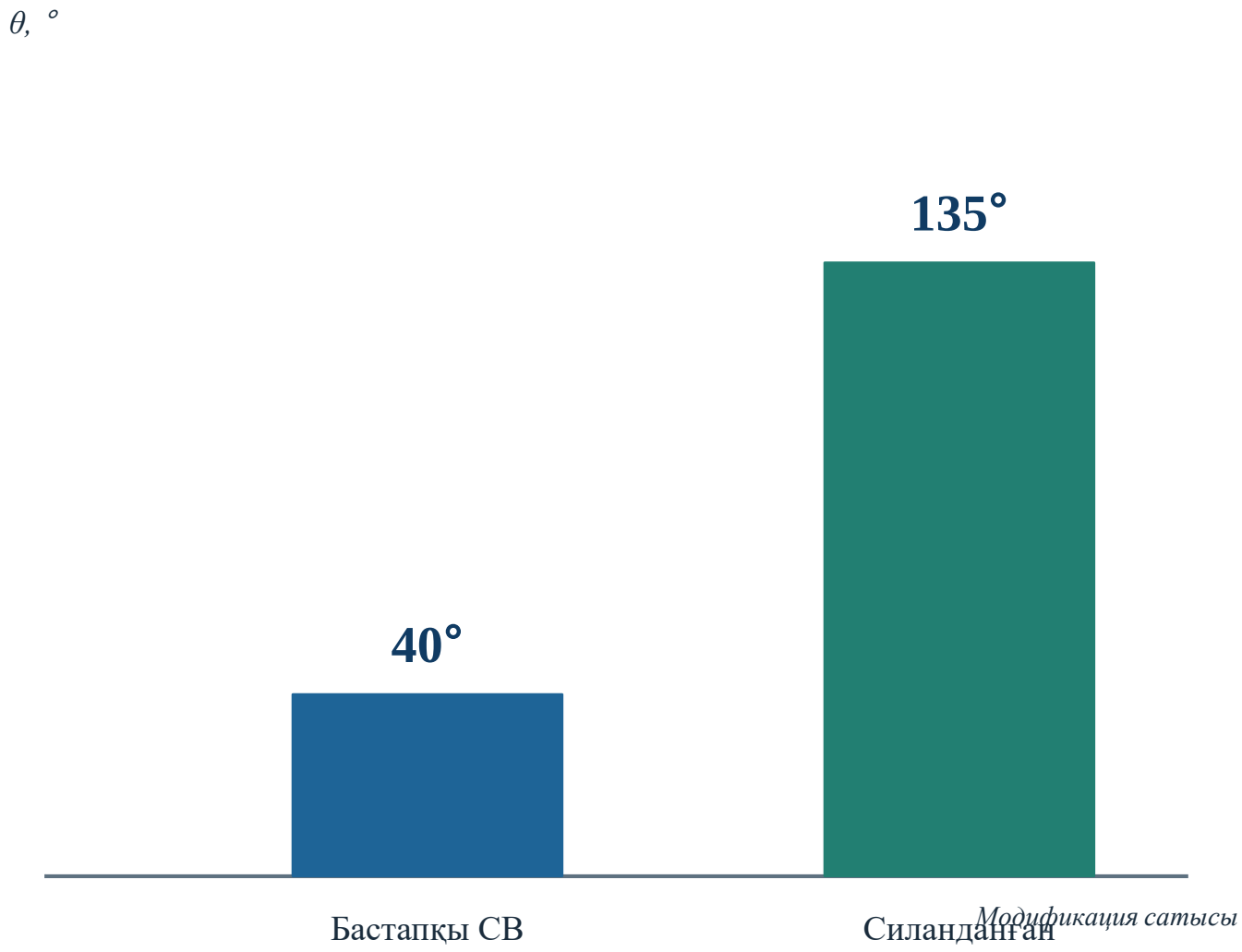
Тотығу / оттекті плазма

- Оттекті функционалдық топтарды көбейтуі мүмкін
- Көбіне сулануды арттырып, бетті гидрофильді етеді
- Кейінгі силанизацияға реакциялық орталықтар дайындайды

Гидрофобты жабынмен аяқтау

- Алкил немесе силоксан фрагменттерін енгізу
- Жабынның беттік энергиясын төмендету
- Артық тотығу электрөткізгіштікті немесе тұтастықты өзгертуі мүмкін

Нақты зерттеу: силанизацияның жанасу бұрышына әсері



Жарияланған нәтиже

Carbon black нанобөлшектерінің су жанасу бұрышы 40° → 135° өзгерген.

Бұл — бір зерттеудің тәжірибелік дерегі, барлық марка үшін әмбебап қасиет емес.

Материалдың өзі мен одан жасалған резеңке композит өлшемдерін шатастырмау керек.

Дереккөз: Preparation of a rubber nanocomposite... (2024), Elsevier

Құрам мен құрылым әсері: оңтайландыру міндеті

Параметр	Ықтимал оң ықпал	Мүмкін шектеу
Қаптау дәрежесі	Суланудың төмендеуі	Кеуектердің бітелуі
Күйе мөлшері	Өткізгіш желі түзілуі	Агрегация / тұтқырлық
Кедір-бұдырлық	Cassie күйін қолдау	Механикалық мүжілу
Беттік тотығу	Егуді жеңілдету	Гидрофильдену
Полимер байланысы	Жабын беріктігі	Икемділік пен кеуектілік өзгеруі

Зерттеу әдістері: бір параметр жеткіліксіз

Суланғыштық

WCA, алға/артқа бұрыш, сырғу бұрышы

Беттік химия

FTIR, XPS, Boehm титрлеу (орынды болса)

Морфология

SEM/TEM, бөлшек/агрегат бейнесі

Кеуектер

N_2 адсорбциясы, BET, STSA

Құрылым

OAN, агрегаттар тармақталуы

Тұрақтылық

Үйкеліс, шайылу, химиялық және жылулық цикл

Жанасу бұрышын өлшеу: дұрыс эксперимент

- Бірдей бет дайындау және үлгі массасын / жабын қалыңдығын көрсету
- Тамшы көлемін, температураны, өлшеу уақытын тіркеу
- Бір үлгіде бірнеше аймақ және бірнеше тәуелсіз үлгі өлшеу
- Орташа мән, стандарттық ауытқу және фотосуреттерді беру
- Кеуекті қабатта тамшының сіңіп кетуін бөлек бақылау

Маңызды

θ ≥ 150° — супергидрофобтылықтың тек бір критерий; төмен адгезияны қосымша сынау қажет.

Беттік аудан және құрылым: ASTM тәсілдері

Көрсеткіш	Әдіс	Нені сипаттайды?
N_2SA / STSA	ASTM D6556	Жалпы / сыртқы меншікті аудан
OAN	ASTM D2414	Агрегат құрылымы мен май сіңіру
Йод саны	ASTM D1510	Йод адсорбциясы арқылы сипаттау
pH	ASTM D1512	Сулы суспензияның қышқылдығы
FTIR / XPS	Спектроскопия	Беттік топтар және құрам

OAN — мұнай төгінділерін тазартудағы нақты сорбциялық сыйымдылықтың баламасы емес.

Дереккөз: ASTM D6556; ASTM D2414-26

FTIR, XPS және TGA: модификацияны растау

FTIR

Силан, алкил, карбонил және басқа топтарға тән жолақтардың өзгерісін салыстырады. Бір жолақтан абсолют дәлел жасауға болмайды.

XPS

Сыртқы нанометрлік қабаттардың элементтік және химиялық күйлерін зерттейді; Si, O және C сигналдарының өзгерісін бағалайды.

TGA

Жабынның термиялық тұрақтылығы мен жүктемесін бағалауға көмектеседі; ауадағы/инертті газдағы нәтижелерді бөлу керек.

Қолданылуы I: мұнай–су қоспаларын бөлу

Гидрофобты–олеофильді сорбент

Мұнай тамшыларымен байланысатын және суды тебетін порлы полимер–күйе композиті

Тексерілетін көрсеткіштер:
- сорбциялық сыйымдылық (г/г);
- мұнай мен суға селективтілік;
- сіңіру жылдамдығы;
- көпциклдік регенерация.

Тұрақты эмульсиялар мен беттік-белсенді заттар жұмысты қиындатуы мүмкін.

Есептеу

$$q = (m_{wet} - m_{dry}) / m_{dry}$$

Өлшемі: г/г

Бірдей сұйықтық пен бірдей байланыс уақытын қолдану қажет. Тұтқырлық пен судың бірге жұтылуы нәтижеге әсер етеді.

Нақты зерттеу: күйе–PDMS көпфункционалды көбік

Жарияланған қасиеттер

- Көміртек қарасы PDMS кеуекті көбікпен біріктірілген
- Су жанасу бұрышы: 149°-қа дейін
- Деформация датчигі ретінде қызмет етеді
- Мұнай–су бөлінуіне де бейімделген

Негізгі сабақ

Материал бір уақытта механикалық сезімталдық пен гидрофобтылық көрсетуі мүмкін.

Бірақ бір үлгінің бұрышын немесе беріктігін басқа құрамдағы көбікке тікелей көшіруге болмайды.

Дереккөз: Zhai et al., Chemical Engineering Journal (2019), DOI 10.1016/j.cej.2019.04.142

Нақты зерттеу: силанданған күйе–резеңке нанокомпозиті

Көрсеткіш	Бастапқы	Модификациядан кейін
Күйе бөлшектерінің WCA	40°	135°
Резеңке композитінің WCA	61,2°	125,03°
Композиттің май жанасу бұрышы	70,01°	17,74°
Май сіңіру қабілеті	0,55 г/г	1,95 г/г

Бұл мәндер зерттеу жағдайына тәуелді; әр жол өз өлшеу объектісіне қатысты.

Дереккөз: Preparation of a rubber nanocomposite ... (2024)

Қолданылуы II: функционалдық композиттер

Резеңке және эластомер

Күйе механикалық күшейткіш ретінде; функционалдандыру интерфейстегі адгезияға, дисперсияға және сулануға әсер етеді.

Сенсор / электроника

Пьезорезистивтік желілер, икемді сенсорлар; артық оқшаулағыш жабын электр өткізгіштігін төмендетуі мүмкін.

Қорғаныш жабындар

Су тебетін, ластануға төзімді және фототермиялық беттер; механикалық беріктік пен тұрақтылықты тексеру қажет.

Қолданылуы III: фототермиялық және мұздануға қарсы жабын

Жұмыс принципі

Көміртекті бөлшектер жарықты сіңіріп, жылуға айналдырады; төмен беттік энергиялы жабын су тамшысын ұстап қалуды әлсіретуі мүмкін.

Ықтимал қолданулар: өздігінен тазаланатын қабат, мұздануды кешіктіру, су–май бөлінуі.

ғылыми мысал

2024 жылғы балауыз–carbon black жабын жүйесінде 163,5°-қа дейінгі су жанасу бұрышы жарияланған.

Нақты жұмыс режимі мен тозуға төзімділігі бөлек тексеріледі.

Дереккөз: Coatings 2024, 14, 758

Тәжірибелік дизайн: модификатор мөлшерінің әсері

Үлгі	Модификатор дозасы	WCA	FTIR / XPS	Сорбция, г/г
CB-0	0	Өлшеу	Өлшеу	Өлшеу
CB-1	Төмен	Өлшеу	Өлшеу	Өлшеу
CB-2	Орташа	Өлшеу	Өлшеу	Өлшеу
CB-3	Жоғары	Өлшеу	Өлшеу	Өлшеу

Жоспарланған тәжірибе

Бұл кесте — әдістемелік шаблон, эксперименттік дерек емес.

Есептеу мысалы: май сіңіру қабілеті

Бастапқы мәліметтер

Құрғақ композит массасы: 0,80 г
Сорбциядан және беттік тамшыны алып тастағаннан кейін: 2,20 г

$q = (2{,}20 - 0{,}80) / 0{,}80 = 1{,}75$ г/г

Түсіндірме

1 г құрғақ композитке 1,75 г сұйықтық сәйкес келеді.

Нәтиженің дұрыстығы үшін булануды, судың қатар сіңуін және беттік артық тамшыларды бақылау қажет.

Сандар оқу мақсатында берілген.

Шектеулер, қауіпсіздік және тұрақтылық

Технологиялық тәуекелдер

- Агрегаттану және жабын біркелкі еместігі
- Бөлшек шайылуы / бөлініп шығуы
- Механикалық үйкеліс пен күн сәулесі
- Регенерация кезіндегі қасиет жоғалуы

Экологиялық бағалау

- Ұнтақ ингаляциясының алдын алу
- Реагенттер мен еріткіш қалдықтарын басқару
- Фторқұрамды және фторсыз жабындарды салыстыру
- Қайта пайдалануды және өмірлік циклді талдау

Қорытынды: негізгі ғылыми тұжырымдар

1. Гидрофобтылық беттік энергия және иерархиялық кедір-бұдырлық арқылы реттеледі.

2. Силанизация, полимер және балауыз қабатының химиялық механизмі әртүрлі.

3. Жанасу бұрышын FTIR/XPS, SEM, BET/STSA, тұрақтылық сынақтарымен толықтыру қажет.

4. Мұнай–су бөлу, эластомерлер және сенсорлар перспективалы, бірақ деректер материалға тәуелді.

5. Масштабтау үшін циклдік тұрақтылық, бөлшек шайылуы және экологиялық қауіпсіздік бағаланады.

Бақылау сұрақтары және талқылау

- Көміртек қарасы мен жану күйесінің негізгі айырмашылығы қандай?
- Wenzel және Cassie–Baxter күйлерінің физикалық айырмашылығы неде?
- Силанизация табысты өткенін қандай тәуелсіз әдістермен дәлелдейміз?
- Модификатор дозасы шамадан тыс артса қандай мәселелер тууы мүмкін?
- Мұнай–су бөлгіш композиттің шынайы тиімділігін қалай бағалаймыз?

Ғылыми әдебиеттер мен стандарттар

• Zhai W. et al. (2019). Chemical Engineering Journal. DOI: 10.1016/j.cej.2019.04.142
• Preparation of a rubber nanocomposite for oil/water separation using surface functionalized/silanized carbon black nanoparticles (2024).
• Water-Borne Photo-Thermal Superhydrophobic Coating ... Coatings (2024), 14, 758. DOI: 10.3390/coatings14060758
• ASTM D6556 — Carbon black: nitrogen adsorption surface area (N_2SA/STSA).
• ASTM D2414-26 — Carbon black: oil absorption number (OAN). DOI: 10.1520/D2414-26
• Orion Engineered Carbons. What is carbon black? Technical handbook.