Дәріс 11. Гидрофобты күйе: құрылымы, алу әдістері және негізгі қасиеттері

Дәрістің жоспары:

1 Күйе туралы жалпы түсінік. Құрылымы
2 Күйені алу әдістері және гидрофобтандыру
3 Гидрофобтылықтың теориялық негіздері
4 Гидрофобты күйенің негізгі қасиеттері
5 Қолданылуы және қауіпсіздік мәселелері

1 Күйе туралы жалпы түсінік. Құрылымы

Күйе (soot) – көмірсутектердің толық емес жануы немесе термиялық ыдырауы кезінде түзілетін, негізінен көміртектен тұратын дисперсті наноқұрылымды материал. Өндірістік бақыланатын жағдайда алынатын күйені техникалық көміртек (carbon black) деп атайды. Бұл материалдар алдыңғы дәрістерде қарастырылған көміртекті наноматериалдармен (фуллерен, КНТ) ұқсас шикізаттан, бірақ басқа жағдайда түзіледі: аморфты немесе турбостратты көміртек, реттелген кристалдық құрылымы дамымаған. Фуллерен синтезінің қосымша өнімі (фуллеренді күйе) де осы топқа жатады.

Күйенің құрылымы иерархиялық сипатта. Бірінші деңгей – диаметрі шамамен 10–100 нм, шар тәрізді алғашқы бөлшектер (primary particles). Бөлшектің ішінде графит тәрізді көміртек қабаттары (кристаллиттер) бөлшектің бетіне параллель орналасып, «пияз» тәрізді концентрлі қабықшалар түзеді, ал ядро тәртіпсіз болады. Екінші деңгей – алғашқы бөлшектердің бір-бірімен балқып жабысуынан пайда болатын агрегаттар (ұзындығы шамамен 100–500 нм). Үшінші деңгей – агрегаттардың әлсіз ван-дер-ваальс күштерімен түзетін агломераттары. Жалпы алғанда агрегаттар тармақталған, тізбекті және кеуекті құрылым береді. Бұл құрылым фракталдық заңдылықпен сипатталады:

$$N = k_f (R_g / a)^{D_f} \quad (1)$$

мұндағы N – агрегаттағы алғашқы бөлшектер саны; R_g – агрегаттың инерция радиусы; a – алғашқы бөлшектің радиусы; k_f – префактор (шамамен 1–2); D_f – фракталдық өлшем. Ауада еркін өсетін күйе агрегаттары үшін (диффузиялық кластер–кластер агрегациясы) $D_f \approx 1{,}7–1{,}8$, яғни агрегат өте борпылдақ (Соренсен, 2001). Сондықтан жұқа күйе қабаты 90–95 %-дан жоғары кеуектілікке ие болуы мүмкін. Алғашқы бөлшектердің орташа диаметрін меншікті бетінен (BET әдісімен азот адсорбциясы) жуықтап бағалауға болады:

$$d_{BET} = 6 / (\rho \, S_{BET}) \quad (2)$$

мұндағы d_{BET} – бөлшектің орташа диаметрі; ρ – көміртектің тығыздығы (күйе үшін шамамен 1,8–2,0 г/см³); S_{BET} – меншікті бет (м²/г). Формула бөлшектер шар тәрізді, бір-бірімен ортақ бетсіз және кеуексіз деп қабылдағанда дұрыс; нақты

күйеде ортақ (жабысу) аймағы мен ішкі кеуектер болғандықтан, нәтиже жуықтап қана алынады.

Кесте 11.1 – Күйенің негізгі түрлері (шамамен алынған сипаттамалар)

Түрі	**Алу тәсілі**	**Ерекшелігі**
Пештік (furnace black)	мұнай шикізатының 1200–1900 °C-та толық емес жануы	ең көп өндірілетін; бөлшек өлшемі кең аралықта (10–80 нм)
Термиялық (thermal black)	табиғи газдың оттексіз термиялық ыдырауы	ірі бөлшек (жүздеген нм), құрылымы аз
Ацетиленді (acetylene black)	ацетиленнің экзотермиялық ыдырауы	таза, электр өткізгіштігі жоғары, құрылымы дамыған
Шам (свеча) күйесі	парафин шамының жалынынан шөгу	бөлшек шамамен 30–50 нм, гидрофобты зерттеулерде қолданылады

2 Күйені алу әдістері және гидрофобтандыру

2.1 Жалын әдісі

Зертханалық тәжірибеде гидрофобты күйе қабатын алудың ең қарапайым тәсілі – парафин шамының немесе ацетилен жалынының жарық (сары) аймағына шыны, металл немесе кремний тіректі ұстап, күйенің шөгуін күту. Жалынның осы аймағында температура шамамен 1000–1400 °C, көмірсутектер пиролизге ұшырап, полициклді ароматты көмірсутектер (ПАК) түзіледі, олар өсіп, күйенің алғашқы бөлшектеріне айналады. Түзілген бөлшектер бір-бірімен ұштасып агрегат түзеді, ал тірекке жабысқан агрегаттар борпылдақ қабат құрайды. Қабат қалыңдығы тіректің жалында болу уақытына және орналасқан биіктігіне байланысты (әдетте бірнеше секундтан минутқа дейін; қалыңдығы жүздеген нм–бірнеше мкм). Әдістің артықшылығы – қарапайымдылық және арзандық; кемшілігі – қабаттың берік болмауы және жалын жағдайын бақылаудың қиындығы, сондықтан қасиеттер қайталанбауы мүмкін.

2.2 Өнеркәсіптік және басқа әдістер

Техникалық көміртекті өнеркәсіпте көбіне пеш әдісімен алады: мұнай шикізаты жоғары температуралы реакторға бүріккенде бір бөлігі жанып, қалғаны термиялық ыдырап, күйе түзеді; өнім сумен салқындатылып, сүзгіде бөлініп алынады. Реакция шарттары (шикізат, температура, оттегі мөлшері, реакция уақыты) бөлшек өлшемі мен агрегат құрылымын анықтайды. Зертханада тағы да доғалық разряд, лазерлік буландыру (фуллеренді күйе), ацетиленнің CVD арқылы ыдырауы, полимерлерді пиролиздеу және биомассаны карбонизациялау әдістері қолданылады.

2.3 Гидрофобтандыру және беріктігін арттыру

Күйенің беті табиғи түрде гидрофобты, бірақ оның қабаты механикалық әсерге өте төзімсіз: тіпті жеңіл жанасқанда және су ағынында бұзылады. Сондықтан қабатты бекіту және бетті химиялық модификациялау қажет. Негізгі тәсілдер:

- **Кремний оксидімен қаптау:** күйе қабатын тетраэтоксисиланның (TEOS) буымен аммиак қатысында өңдегенде бөлшектер бетінде SiO_2 қабықшасы түзіледі, кейін 500–600 °C-та күйдіргенде көміртек жанып кетіп, мөлдір және берік кремний оксидінің қуыс желісі қалады. Оны фторсиландармен (мысалы, перфтороктилтриэтоксисилан) өңдегенде аса гидро- және олеофобты (суперамфифобты) бет алынады (Денг және т.б., 2012);
- **Полимерлі байланыстырғыш:** күйені полидиметилсилоксанмен (ПДМС), эпоксидті шайыр немесе басқа полимермен араластырып бүрку, батыру арқылы жабын жасайды: полимер бөлшектерді бекітеді, ал бетте күйе микро-нанотопографиясы сақталады;
- **Химиялық модификация:** фторсиландармен буда немесе сұйықта өңдеу, CF_4 плазмасымен өңдеу гидрофобтылықты күшейтіп, беттік энергияны төмендетеді, ал алкилсиландар қымбат емес балама;
- **Термиялық және көміртекті қаптау:** беттің қызуы мен көміртек қабықшасының CVD арқылы өсуі бөлшектерді бір-бірімен тіктей байланыстырады, жабынның төзімділігі артады;
- **Ерітіндіден жағу:** күйені тұрақты дисперсияға айналдырып, кез келген субстратқа (мата, губка, тор, сүзгі қағазы) бүрку не батыру тәсілімен жағады.

Кесте 11.2 – Гидрофобты күйе жабындарын алу тәсілдерін салыстыру

Тәсіл	**Артықшылығы**	**Кемшілігі**
Таза күйе (жалын)	қарапайым, арзан, жоғары контакт бұрышы	өте нәзік, әсерге төзімсіз
SiO_2 қабықшасы + фторсилан	берік, мөлдір, суперамфифобты	көп сатылы, күйдіру қажет, қымбатырақ
Күйе + ПДМС/полимер	үлкен ауданға жағуға ыңғайлы, орташа беріктік	байланыстырғыш бөлшектерді жауып, гидрофобтылықты төмендетуі мүмкін
Плазмалық фторлау	қатты гидрофобты бет	арнайы жабдық қажет

3 Гидрофобтылықтың теориялық негіздері

Бетті сулануы тамшы мен бет арасындағы статикалық түйісу бұрышымен (θ) сипатталады. Тегіс идеал бет үшін Юнг теңдеуі бойынша тепе-теңдік бұрышы үш фазаның бөліну беттік керілуімен анықталады:

$$\cos\theta = (\gamma_{SV} - \gamma_{SL}) / \gamma_{LV} \quad (3)$$

мұндағы γ_{SV}, γ_{SL}, γ_{LV} – «қатты–бу», «қатты–сұйық», «сұйық–бу» шекараларының беттік керілуі (Дж/м²). $\theta < 90°$ болғанда бет гидрофильді, $\theta > 90°$ болғанда гидрофобты, $\theta > 150°$ және домалау (тайғанау) бұрышы 10°-тан аз болғанда аса гидрофобты (супергидрофобты) деп аталады. Сұйықтың бетке адгезиясын Юнг–Дюпре теңдеуімен бағалауға болады:

$$W_a = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (4)$$

мұндағы W_a – адгезия жұмысы. θ артқан сайын W_a кемиді. Тегіс бетте ең жақсы гидрофобты материалдар (мысалы, фторланған беттер) үшін де θ шамамен 120°-тан аспайды, сондықтан 150°-тан жоғары бұрыш үшін бетте кедір-бұдыр құрылым (микро- және наноқұрылым) қажет. Кедір-бұдыр бет үшін екі негізгі режим қарастырылады.

Венцель режимінде (гомогенді сулану) сұйық кедір-бұдырды толық толтырады:

$$\cos\theta_W = r\cos\theta \quad (5)$$

мұндағы $r \geq 1$ – кедір-бұдыр коэффициенті (нақты бет ауданының проекциялық ауданға қатынасы); θ – тегіс бет үшін Юнг бұрышы. Егер $\theta > 90°$ болса, кедір-бұдыр бұрышты одан әрі арттырады; $\theta < 90°$ болса, кемітеді. Венцель күйінде тамшы бетке «жабысады», домалау бұрышы жоғары болады.

Касси–Бакстер режимінде (гетерогенді сулану) тамшы кедір-бұдыр төбелерінде жатады, ал ойыстарда ауа қалады:

$$\cos\theta_{CB} = f_s(\cos\theta + 1) - 1 \quad (6)$$

мұндағы f_s – сұйықтың қатты бетпен жанасатын үлесі ($0 < f_s \leq 1$). f_s азайған сайын θ_{CB} 180°-қа жақындайды. Күйе қабаты өте борпылдақ болғандықтан f_s өте төмен болады, сол себепті тамшы ауа жастықшасында жатады және оңай домалайды. Режимнің өзгеруі бетте жанасу бұрышының шегінен тәуелді: Бико критерийі бойынша Венцельден Касси–Бакстер режиміне ауысу үшін бұрыш келесі шарттан үлкен болуы керек:

$$\cos\theta_c = (f_s - 1) / (r - f_s) \quad (7)$$

мұндағы θ_c – критикалық бұрыш; $\theta > \theta_c$ болғанда Касси–Бакстер күйі энергетикалық тұрғыдан тиімді. Қысым немесе тамшының соққысы әсерінен ауа

жастықшасы жойылып, Касси–Бакстер күйінен Венцель күйіне ауысуы (өту, «impalement») мүмкін. Көрші фаза ретінде майлы сұйықтық немесе су бөлу мембранасында сұйықтықтың кеуекке кіру қысымын капиллярлық теңдеу береді:

$$\Delta P = -2\gamma_{LV} \cos\theta / r_p \quad (8)$$

мұндағы ΔP – кеуекке сұйықтық кіру үшін қажетті қысым; r_p – кеуек радиусы. $\theta > 90°$ болғанда $\Delta P > 0$, яғни су кеуекке өздігінен кірмейді, оны кіргізу үшін сыртқы қысым қажет. Осы принцип майды судан бөлу сүзгілерінде қолданылады.

Тамшының бетте қозғалуы контакт бұрышының гистерезисімен ($\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$; θ_a – ілгерілеуші, θ_r – шегінуші бұрыш) сипатталады. Көлбеу бет бойымен тамшы сырғи бастайтын α бұрышы Фурмидж теңдеуімен байланысқан:

$$m\,g \sin\alpha = k\,w\,\gamma_{LV}(\cos\theta_r - \cos\theta_a) \quad (9)$$

мұндағы m – тамшының массасы; g – еркін түсу үдеуі; w – тамшы жанасу шекарасының ені; k – өлшемсіз коэффициент (1-ге жуық). Гистерезис аз болса, домалау бұрышы аз және тамшы бетте жеңіл қозғалады (лотос эффектісі).

4 Гидрофобты күйенің негізгі қасиеттері

- **Сулану:** таза шам күйесінде судың контакт бұрышы 150°-тан жоғары, домалау бұрышы бірнеше градус; тамшы бетте жабыспайды және лақтырғанда серпіліп тұрады. Бұл ерекшелік борпылдақ, фракталдық құрылымды бет пен химиялық гидрофобтылықтың бірігуінен туады;
- **Амфифобтылық:** фторсиланмен өңделген SiO_2 қабықшалы күйе жабыны суға да, майға да (гексадекан) төзімді; суперамфифобты деп аталады;
- **Механикалық төзімділік:** таза күйе қабаты механикалық әсерге өте әлсіз; қабатты бекітетін қабықша, байланыстырғыш немесе термиялық өңдеу төзімділікті арттырады. Нәзік қабат ағып жатқан суда, сүртілгенде және жанасқанда бұзылады;
- **Оптикалық қасиеттері:** күйе кеңейтілген спектрде жарықты күшті жұтады (қара түс); жабын жұқа болса, ішінара мөлдір болуы мүмкін (SiO_2 желісінде көміртек жойылғаннан кейін мөлдірлік жоғары);
- **Электрлік қасиеттері:** көміртекті күйе (әсіресе ацетиленді) электр өткізгіш; өткізгіштік бөлшектердің байланысуына және кеуектілікке тәуелді. Осы себепті гидрофобты күйе жабындары өткізгіш беттерде де қолданылады;
- **Термиялық және химиялық тұрақтылығы:** ауада 350–400 °C-тан жоғары тотығады (термиялық талдау мәліметтері бойынша, күйе түріне байланысты); инертті ортада тұрақты; қышқыл, сілтілерге химиялық төзімді;

– **Сипаттау әдістері:** электрондық микроскопия (СЭМ, ТЭМ), BET, Раман спектроскопиясы (D және G жолақтары), термогравиметрия, рентген фотоэлектрондық спектроскопия (РФЭС – фтордың болуы), контакт бұрышын өлшеу (гониометр), домалау бұрышы.

5 Қолданылуы және қауіпсіздік мәселелері

– **Өздігінен тазаланатын және мұзға қарсы беттер:** суперфобты күйе жабындары бетті лас пен шаңнан өздігінен тазарту, қар мен мұздың жабысуын азайту, биологиялық ластануға қарсы қолданылады;
– **Май–су бөлу:** күйемен қапталған губка, тор, мата майды суырып алып, суды өткізбейді (немесе керісінше); ластанған суды тазартуда мұнай төгілуін жоюға қолдануға болады. Бөлудің тиімділігі кеуек өлшемі мен θ-ға тәуелді (ΔP формуласы бойынша);
– **Фототермиялық түрлендіру:** күйе жарықты жақсы жұтатындықтан күн энергиясымен суды буландыру (фототермиялық түрлендіру), жылу жинағыштар, күн коллекторларында қолданылады;
– **Сенсорлар, энергетика:** өткізгіш күйе композиттері газ және деформация сенсорларында, суперконденсатор электродтарында, электрлік экрандауда және полимерлі композиттерде толықтырғыш ретінде қолданылады;
– **Өнеркәсіп:** техникалық көміртек шиналарда, резеңке бұйымдарда, пигментте, бояуда, сиялар мен тонерде көлемі бойынша ең кең қолданылатын материал.

Қауіпсіздік және экология. Өнеркәсіптік және жалын әдісімен алынған күйе құрамында ПАК болуы мүмкін, олардың кейбірі канцерогенді. Ұсақ күйе бөлшектері тыныс жолына түсіп, өкпе қабынуына әкеледі; сондай-ақ атмосферадағы күйе («қара көміртек», black carbon) климатқа әсер ететін ластаушы болып табылады (күн сәулесін жұтады, қар мен мұз бетіне тұрып, альбедоны төмендетеді). Сондықтан күйемен жұмыс жасағанда тартқыш шкаф, респиратор, қолғап қолданылады, күйені ашық жалында алу жабық, желдетілетін жерде жүргізіледі. Бұл мәселелер алдыңғы дәрісте қарастырылған наноматериалдар қауіпсіздігімен тікелей байланысты.

Қорытынды

Гидрофобты күйе – иерархиялық фракталдық құрылымы бар, қарапайым тәсілмен алынатын көміртекті наноматериал. Оның суперфобты қасиеті борпылдақ нанокұрылымды беттің химиялық гидрофобтылықпен үйлесуінен туады және Венцель мен Касси–Бакстер теориясымен түсіндіріледі. Материалдың басты кемшілігі – механикалық төзімсіздігі, оны кремний оксиді қабықшасымен қаптау,

полимер байланыстырғыш енгізу және термиялық өңдеу арқылы жеңуге болады. Практикалық қолдану үшін жабынның беріктігі мен қауіпсіздігін (ПАК болмауын) қамтамасыз ету қажет.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Күйе мен техникалық көміртектің айырмашылығы неде? Күйенің иерархиялық құрылымын сипаттаңыз.
2. Жалын әдісімен гидрофобты күйе қабатын алу принципін түсіндіріңіз.
3. Күйе жабынының беріктігін арттырудың қандай тәсілдері бар?
4. Юнг, Венцель және Касси–Бакстер теңдеулерінің мәнін салыстырыңыз.
5. Аса гидрофобты бетке қандай шарттар қойылады?
6. Кеуекті материалдың кіру қысымы (ΔP) қалай есептеледі және май–су бөлуде қалай қолданылады?
7. Күйемен жұмыс жасағанда қандай қауіпсіздік шаралары керек?

Әдебиеттер:

1. Deng X., Mammen L., Butt H.-J., Vollmer D. Candle soot as a template for a transparent robust superamphiphobic coating // Science. 2012. Vol. 335. P. 67–70.
2. Wenzel R.N. Resistance of solid surfaces to wetting by water // Ind. Eng. Chem. 1936. Vol. 28. P. 988–994.
3. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces // Trans. Faraday Soc. 1944. Vol. 40. P. 546–551.
4. Bico J., Thiele U., Quéré D. Wetting of textured surfaces // Colloids Surf. A. 2002. Vol. 206. P. 41–46.
5. Furmidge C.G.L. Studies at phase interfaces. I. The sliding of liquid drops on solid surfaces // J. Colloid Sci. 1962. Vol. 17. P. 309–324.
6. Quéré D. Wetting and roughness // Annu. Rev. Mater. Res. 2008. Vol. 38. P. 71–99.
7. Sorensen C.M. Light scattering by fractal aggregates: a review // Aerosol Sci. Technol. 2001. Vol. 35. P. 648–687.
8. Donnet J.-B., Bansal R.C., Wang M.-J. Carbon Black: Science and Technology. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1993.