Дәріс 12.

Гидрофобты күйенің беткі модификациясы және қолдану мүмкіндіктері.

Дәрістің жоспары:

1 Гидрофобты күйенің құрылымы мен ерекшелігі

2 Беттің суланғыштығы және гидрофобтылықтың теориялық негіздері

3 Күйенің беткі модификациясының әдістері

4 Гидрофобты күйені қолдану мүмкіндіктері

Күйе — көмірсутектердің толық жанбауы немесе термиялық ыдырауы нәтижесінде түзілетін көміртекті наноқұрылымды материал. Оның бастапқы бөлшектерінің диаметрі әдетте 10–100 нм аралығында болады, ал бөлшектер өзара тізбек немесе бұтақталған агрегат түзіп жалғасады. Күйенің беті жоғары дамыған, кеуектілігі мен меншікті бетінің ауданы үлкен, сондықтан ол сорбент, толтырғыш, электродтық материал және жабын ретінде қолданысқа ие. Соңғы жылдары әсіресе супергидрофобты күйе мен оның негізіндегі жабындарға ғылыми-практикалық қызығушылық артып отыр.

1 Гидрофобты күйенің құрылымы мен ерекшелігі

Күйе бөлшектері аморфты және ішінара графитті көміртектен тұрады: бөлшек ішінде графит қабаттары шамамен концентрлі орналасады, ал бетінде ақаулар мен функционалды топтар болады. Таза көміртек беті табиғатынан гидрофобты болғанымен, өндірістік күйенің бетінде тотығу нәтижесінде түзілген оттекті топтар (–OH, –COOH, C=O) қалады, сондықтан оның суланғыштығы әртүрлі болуы мүмкін.

Шам жалынынан алынған күйе (candle soot) ерекше қызығушылық тудырады. Ол диаметрі шамамен 30–50 нм көміртекті бөлшектердің борпылдақ, фракталды ұқсас торынан тұрады. Мұндай торда бөлшектердің арасында ауа қуыстары көп болады, сондықтан су тамшысы бетпен тек шыңдарында ғана жанасады. Нәтижесінде су тамшысының жанасу бұрышы 150°-тан асады, ал тамшының сырғу бұрышы аз болады. Бұл құбылыс супергидрофобтылық деп аталады.

Күйенің гидрофобтылығының себептері: (а) беттің төмен бос энергиясы; (б) наномасштабты кедір-бұдыр және иерархиялық құрылым; (в) құрылымда ауаның қамалуы. Сонымен қатар күйе қабатының кемшілігі бар — механикалық беріктігі төмен, бөлшектер арасындағы байланыс әлсіз, сондықтан ол сүртуге және жанасуға төзбейді. Беткі модификациялаудың негізгі мақсаттарының бірі осы кемшілікті жою.

2 Беттің суланғыштығы және гидрофобтылықтың теориялық негіздері

Бет суланғыштығының негізгі сипаттамасы — тамшының қатты бетпен жанасу бұрышы θ. Тегіс идеал бет үшін ол Юнг теңдеуімен анықталады:

$$\cos\theta = (\gamma SV - \gamma SL) / \gamma LV \qquad (1)$$

Мұндағы γSV — қатты дене–бу, γSL — қатты дене–сұйықтық, γLV — сұйықтық–бу шекарасындағы бетті керілу. θ < 90° болса бет гидрофильді, θ > 90° болса гидрофобты, ал θ > 150° және сырғу бұрышы 10°-тан аз болса супергидрофобты деп аталады.

Нақты беттің кедір-бұдырлығы жанасу бұрышына әсер етеді. Вензель моделі бойынша тамшы кедір-бұдырдың барлық ойықтарын толтырады:

$$\cos\theta^* = r \cdot \cos\theta \qquad (2)$$

Мұндағы r — нақты бет ауданының көрінетін жазық ауданға қатынасы (r ≥ 1). Бұл теңдеуден кедір-бұдыр гидрофобты бетті одан сайын гидрофобты ететіні шығады.

Касси–Бакстер моделінде тамшы кедір-бұдыр шыңдарында тұрады, ал ойықтарда ауа қалады. Егер қатты дененің жанасу ауданының үлесі f болса:

$$\cos\theta^* = f \cdot (\cos\theta + 1) - 1 \qquad (3)$$

Күйе қабатында f мәні өте аз, сондықтан θ* мәні 150–170° жетеді. Күйенің супергидрофобтылығы негізінен Касси–Бакстер күйіне сәйкес келеді. Сонымен қатар, тамшы мен бет арасындағы ауа қабаты мұндай бетті өздігінен тазаруға қабілетті етеді (лотос эффектісі).

3 Күйенің беткі модификациясының әдістері

Беткі модификациялау — бөлшек бетінің химиялық құрамын және құрылымын мақсатты түрде өзгерту. Гидрофобты күйе үшін модификациялаудың мақсаты екеу: беттің бос энергиясын төмендету және күйе қабатының механикалық беріктігін арттыру. Негізгі әдістер төмендегідей:

- Силандау. Күйе бетіндегі гидроксил топтары силандармен әрекеттесіп, тұрақты Si–O–C немесе Si–C байланыстар түзеді. Мұнда гексаметилдисилазан, алкилтриклорсилан, фторалкилсилан қолданылады. Фторланған радикалдар бетті тек суды ғана емес, майды да тойтаратын етеді (суперамфифобты бет).
- Полимермен жабу. Күйе полидиметилсилоксан (ПДМС), политетрафторэтилен (ПТФЭ) немесе эпоксидті шайыр сияқты байланыстырғышпен араластырылады. Бұл жабынның адгезиясын арттырады, бірақ байланыстырғыштың артық мөлшері нанокұрылымды жауып, жанасу бұрышын кемітуі мүмкін.
- Плазмалық өңдеу. CF4 немесе C4F8 плазмасында бет фторланады, C–F байланыстары түзіледі. Әдіс жылдам және еріткіш қажет етпейді.
- Химиялық будан тұндыру (CVD). Күйе қабаты тетраэтоксисилан буымен өңделіп, бөлшектердің айналасында SiO2 қабықшасы өседі. Кейін 600 °C

шамасында күйдіргенде көміртек тотығып, кеуекті және мөлдір SiO_2 қаңқасы қалады. Бұл жабын шаммен алынған күйеге қарағанда әлдеқайда берік болады.

- Тотықтыру және функционализациялау. Азот қышқылы, сутек пероксиді, озон немесе оттекті плазма көмегімен күйе бетіне гидрофильді топтар енгізіледі. Бұл — гидрофобты күйені қайта гидрофильді ету және кейінгі коваленттi модификациялау үшін базалық қадам.

Кесте 12.1 – Күйені беткі модификациялау әдістерінің салыстырмалы сипаттамасы

Модификациялау әдісі	**Модификатор / жағдай**	**Нәтиже**
Силандау (сұйық/бу фазасы)	Гексаметилдисилазан, алкил- және фторалкилсиландар	Гидрофобты Si–R қабат, $\theta > 150°$
Полимерлі жабын	ПДМС, ПТФЭ, фторлы полимерлер	Берік, суды және майды тойтарады
Плазмалық өңдеу	CF_4, C_4F_8 плазмасы	Беттің фторлануы, төмен бетті энергия
CVD әдісі	Тетраэтоксисилан (TEOS) буы, соңынан 600 °C күйдіру	Мөлдір, механикалық берік SiO_2 қабықша
Тотықтыру (кері бағыт)	HNO_3, H_2O_2, O_3, ауадағы плазма	Гидрофильді –COOH, –OH топтары

Модификациялау сапасын бағалау үшін бетке су тамшысын салып жанасу бұрышын және сырғу бұрышын өлшейді. Сонымен қатар сканерлеуші электрондық микроскопия (СЭМ) арқылы морфология, ИК- және рентгендік фотоэлектрондық спектроскопия (РФС) арқылы беттің химиялық құрамы, БЭТ әдісімен меншікті бет ауданы зерттеледі.

4 Гидрофобты күйені қолдану мүмкіндіктері

- Өздігінен тазаланатын жабындар. Су тамшысы бетте домалап, кірді өзімен бірге алып кетеді. Мұндай жабындар шыныға, терезеге, күн батареяларының қорғаныс қабатына және құрылыс материалдарына қолданылады.
- Мұнай мен суды бөлу. Гидрофобты және олеофильді күйемен қапталған кеуекті материал (губка, тор, мата) суды өткізбей, мұнай мен майды сіңіреді. Бұл мұнай төгілуін жоюда және эмульсияларды бөлуде тиімді.
- Мұзға қарсы және коррозияға қарсы қорғаныс. Су тамшысы бетте ұзақ қалмайтындықтан, мұздың түзілуі баяулайды, ал металл беті ылғалдан қорғалады.
- Электрод және сенсорлар. Күйе электр өткізгіш, сондықтан гидрофобты күйе қабаты суға төзімді электродтарда, газ және ылғал сенсорларында, суперконденсаторларда қолданылады.

- Гидрофобты сорбенттер. Модификацияланған күйе органикалық заттардың, бояулардың және ластаушы заттардың бу және сұйық фазадан сорылуына қолданылады.
- Полимерлі композиттер мен резеңке. Күйе — резеңкенің негізгі толтырғышы, ал беттік модификациялау оның полимер матрицасымен үйлесімділігін арттырады.

Гидрофобты күйені қолданудың негізгі мәселесі — жабынның механикалық және химиялық тұрақтылығы. Бұл мәселені шешу үшін берік байланыстырғыштар мен бейорганикалық қабықшалар, сондай-ақ өздігінен қалпына келетін (self-healing) жабындар зерттелуде. Экономикалық жағынан күйе арзан шикізаттан алынады, сондықтан бұл бағыт өндірістік масштабқа шығуға перспективалы.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Гидрофобты күйенің құрылымдық ерекшелігі неде?
2. Жанасу бұрышы дегеніміз не және Юнг теңдеуін жазыңыз.
3. Вензель және Касси–Бакстер модельдерінің айырмашылығы қандай?
4. Күйенің беткі модификациялау әдістерін атаңыз.
5. Гидрофобты күйенің қолдану салаларын атаңыз.

Әдебиеттер:

1. Кобояси Н. Введение в нанотехнологию. М.: БИНОМ. 2005, -134 с.

2. Суздалев И.П. Нанотехнология: физико-химия нанокластеров, наноструктур и наноматериалов. М.: КомКнига, 2006, -592 с.

3. Пул-мл. Ч., Оуэнс Ф. Нанотехнологии. М.: Техносфера, 2006, -336 с.

4. 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.