Дәріс 13.

Гидрофобты күйенің нанокомпозиттердегі рөлі.

Дәрістің жоспары:

1 Нанокомпозиттер және күйенің толтырғыш ретіндегі ерекшелігі

2 Күйе мен матрица арасындағы интерфейс және дисперсия мәселесі

3 Композиттердің механикалық және электрлік қасиеттері

4 Гидрофобты композиттер мен қолдану салалары

Нанокомпозиттер — үздіксіз фазадан (матрицадан) және кем дегенде бір өлшемі 100 нм-нен аспайтын дисперсті фазадан (толтырғыштан) тұратын материалдар. Толтырғыштың бөлшектері шағын болғандықтан, матрица мен толтырғыштың арасындағы бөліну шекарасының ауданы өте үлкен болады. Сондықтан нанокомпозиттің қасиеттері көбінесе интерфейстің күйімен анықталады. Күйе (техникалық көміртек, carbon black) — ең көп қолданылатын және ең арзан көміртекті нанотолтырғыштардың бірі. Оның дүниежүзілік өндірісінің басым бөлігі резеңке және шина өнеркәсібіне жұмсалады.

1 Нанокомпозиттер және күйенің толтырғыш ретіндегі ерекшелігі

Күйенің бастапқы бөлшектері шамамен сфералық, диаметрі 10–100 нм болады. Синтез кезінде олар бір-бірімен тығыз байланысып, тұрақты агрегаттар түзеді, ал агрегаттар әлсіз күштермен (Ван-дер-Ваальс) агломераттарға жиналады. Күйе құрылымының деңгейі (structure) осы агрегаттардың бұтақталу дәрежесімен сипатталады. Құрылымы жоғары күйе төмен концентрацияда-ақ үздіксіз тор түзеді, сондықтан ол композиттің электрлік және механикалық қасиеттеріне қатты әсер етеді.

Композиттегі толтырғыштың мөлшерін әдетте көлемдік үлеспен φ өрнектейді. Массалық үлесі белгілі болса, ол мына формуламен есептеледі:

$$\varphi = (m_f/\rho_f) / (m_f/\rho_f + m_m/\rho_m) \qquad (1)$$

Мұндағы m және ρ — масса мен тығыздық, f индексі толтырғышқа (filler), m индексі матрицаға (matrix) қатысты. Күйе тығыздығы шамамен 1,8–1,9 г/см³ болатындықтан, полимерлерден (≈ 0,9–1,3 г/см³) ауыр, сондықтан массалық және көлемдік үлестер бір-бірінен өзгеше болады.

Табиғатынан көміртек беті полимерлердің көбімен, әсіресе полиолефиндермен, резеңкемен және силиконмен жақсы үйлеседі. Беті гидрофобты күйе су мен полярлы сұйықтықтарды нашар сіңіреді. Бұл композиттің ылғалдан қорғалуына және қасиеттерінің ұзақ уақыт тұрақты болуына ықпал етеді.

2 Күйе мен матрица арасындағы интерфейс және дисперсия мәселесі

Композиттің қасиеттері толтырғыштың матрицада қаншалықты біркелкі таралуына және интерфейстегі адгезияға байланысты. Күйе бөлшектері арасындағы тартылыс күштері олардың агломерацияға бейімділігін күшейтеді. Агломераттар кернеу шоғырланатын ақау орталықтары ретінде әрекет етеді, сондықтан композиттің беріктігі төмендейді. Дисперсияны жақсарту үшін мына әдістер қолданылады:

- балқымада араластыру (экструдер, ішкі араластырғыш) және үш білікті диірмен;
- ерітіндіде араластыру және ультрадыбыстық өңдеу;
- in situ полимерлеу, яғни күйе қатысында мономерді полимерлеу;
- күйе бетін беткі-активті заттармен немесе силандармен модификациялау.

Интерфейстің беріктігін термодинамикалық тұрғыдан адгезия жұмысымен бағалауға болады. Юнг–Дюпре теңдеуі бойынша қатты дене мен сұйықтықтың арасындағы адгезия жұмысы:

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \qquad (2)$$

Мұндағы γLV — сұйықтықтың бетті керілуі, θ — жанасу бұрышы. Бетті энергияның құраушыларын (дисперсиялық d және полярлық p) Оуэнс–Вендт әдісімен анықтайды:

$$\gamma_{LV} (1 + \cos \theta) = 2 [(\gamma_S^d \gamma_L^d)^{1/2} + (\gamma_S^p \gamma_L^p)^{1/2}] \qquad (3)$$

Мұндағы S индексі қатты денеге, L индексі сұйықтыққа қатысты. Екі әртүрлі сұйықтықпен (мысалы, су және дийодметан) өлшенген жанасу бұрыштарынан γSd және γSp табылады. Матрица мен күйе беттерінің энергиялары жақын болса, интерфейс тұрақты болады. Күйені силанмен модификациялағанда оның беттік энергиясы азаяды. Бұл гидрофобты матрицада (мысалы, ПДМС, полиолефиндер) дисперсияны жақсартады.

3 Композиттердің механикалық және электрлік қасиеттері

Механикалық қасиеттер. Ең қарапайым бағалау — қоспалар ережесі (Фойгт моделі). Ол композит модулінің жоғарғы шегін береді:

$$E_c = E_f \varphi + E_m (1 - \varphi) \qquad (4)$$

Мұндағы Ec, Ef және Em — композиттің, толтырғыштың және матрицаның Юнг модульдері. Нақты жүйеде дисперсияның біркелкі еместігі мен интерфейс ақаулары себебінен тәжірибелік мән әдетте одан төмен болады. Толтырғыштың пішінін ескеретін Хальпин–Цай теңдеуі дәлірек болады:

$$E_c / E_m = (1 + \zeta\eta\varphi) / (1 - \eta\varphi), \quad \eta = (E_f/E_m - 1) / (E_f/E_m + \zeta) \qquad (5)$$

Мұндағы ζ — толтырғыш бөлшектің пішінін және орналасуын ескеретін эмпирикалық параметр. Сфералық бөлшектермен толтырылған жүйелердің қатаңдығын төмен және орташа концентрацияда Гут–Голд теңдеуімен сипаттауға болады (Эйнштейн теңдеуінің жалғасы):

$$E = E_m\,(1 + 2{,}5\varphi + 14{,}1\varphi^2) \qquad (6)$$

Бұл теңдеуден күйенің резеңкені күшейтуші (армирлеуші) әсері көрінеді. Күйе мөлшері артқанда модуль, тозуға төзімділік және жыртылуға беріктік өседі. Алайда оңтайлы мөлшерден асқанда серпімділік пен созылу қабілеті төмендейді, композит морт болады. Сондықтан толтырғыш мөлшерін нақты қолданысқа қарай таңдайды.

Электрлік қасиеттер. Күйе — электр өткізгіш, ал полимер матрицалардың көбі диэлектрик. Толтырғыш үлесі аз болғанда бөлшектер бір-бірінен оқшауланған, композит диэлектрик болып қалады. Белгілі бір критикалық мөлшерде φc (перколяция табалдырығы) бөлшектер үздіксіз өткізгіш тор түзеді, сонда өткізгіштік бірнеше ретке секіріп артады. Перколяциядан жоғары өткізгіштік мына заңға бағынады:

$$\sigma = \sigma_0\,(\varphi - \varphi_c)^t \quad (\varphi > \varphi_c) \qquad (7)$$

Мұндағы σ — композиттің өткізгіштігі, σ0 — толтырғыштың өткізгіштігіне байланысты тұрақты, t — критикалық көрсеткіш. Үш өлшемді жүйе үшін теориялық мәні шамамен 2-ге тең, ал тәжірибеде ол құрылымға байланысты ауытқиды. Күйенің бөлшектері бұтақталған, құрылымы жоғары болған сайын φc азаяды және төмен концентрацияда өткізгіш композит алуға болады. Мұндай материалдар антистатикалық және электромагниттік экрандаушы жабындарда, өткізгіш бояуларда және деформация сенсорларында қолданылады.

Кесте 13.1 – Күйе толтырғышының композит қасиеттеріне әсері

Қасиет	Күйенің әсері	Негізгі факторлар
Механикалық	Қатаңдық пен беріктік артады, ал үлкен мөлшерде морттық өседі	Бөлшек мөлшері, құрылымы, дисперсия сапасы, интерфейс
Электрлік	Диэлектрик матрицадан өткізгіш композит алынады	Толтырғыш үлесі φ, перколяция табалдырығы φc
Беттік	Суланғыштығы төмендейді, супергидрофобты бет түзіледі	Беттің кедір-бұдыры, бетті энергия
Тосқауылдық	Су мен газдың өтуі және ылғалдың сіңуі азаяды	Бөлшектердің таралуы, матрицамен адгезия
Термиялық	Жылуөткізгіштік пен термотұрақтылық жоғарылайды	Байланысқан бөлшектер торы, интерфейстік кедергі

4 Гидрофобты композиттер мен қолдану салалары

Күйе негізінде супергидрофобты композиттерді екі жолмен алады: күйені байланыстырғышпен араластырып бетке жаққанда немесе күйе қабатын берік матрицаға енгізгенде. Күйе беттің наномасштабты кедір-бұдырын түзеді, ал матрица (ПДМС, фторполимер, эпоксид) күйені бетке бекітеді және бетті энергияны төмендетеді. Мұндай беттегі жанасу бұрышын Касси–Бакстер теңдеуімен бағалайды:

$$\cos\theta^* = f(\cos\theta + 1) - 1 \qquad (8)$$

Мұндағы θ* — құрама беттің көрінетін жанасу бұрышы, θ — тегіс бет үшін жанасу бұрышы, f — су тамшысымен жанасатын қатты дене ауданының үлесі. Композитте күйе мөлшері мен беттің кедір-бұдыры f мәнін төмендетеді, ал θ* артады.

Гидрофобты күйе негізіндегі нанокомпозиттердің негізгі қолданыстары:

- Шиналар мен резеңке бұйымдар. Күйе — ең көп қолданылатын күшейткіш толтырғыш. Ол тозуға төзімділікті, беріктікті және ультракүлгін сәулеге тұрақтылықты арттырады.
- Өздігінен тазаланатын және мұзға қарсы жабындар. Күйе мен ПДМС композиті су тамшысын бетте ұстамайды.
- Коррозияға қарсы жабындар. Гидрофобты композит қабаты су мен агрессивті иондардың металл бетіне жетуін тежейді.
- Мұнай мен суды бөлу. ПДМС және күйемен қапталған кеуекті материалдар суды өткізбей, мұнайды сіңіреді.
- Электрөткізгіш композиттер. Антистатикалық қаптамалар, электромагниттік экрандау, ылғалға төзімді сенсорлар мен электродтар.

Композиттерде күйенің рөлі көп функциялы: ол бір мезгілде күшейтуші, өткізгіш және беттің гидрофобтылығын қамтамасыз етуші компонент болады. Негізгі мәселе — бөлшектердің біркелкі таралуын және интерфейстің ұзақ уақыт тұрақтылығын қамтамасыз ету. Сонымен қатар күйенің өндіріс және еңбек қауіпсіздігіне қатысты ерекшеліктерін (ұсақ шаңның ингаляциясы) ескеру қажет.

Дәрісті бекіту сұрақтары:

1. Нанокомпозит деген не және күйе оларда қандай рөл атқарады?
2. Күйенің агрегаттары мен агломераттарының айырмашылығы неде?
3. Күйенің дисперсиясын жақсартудың қандай әдістері бар?
4. Перколяция табалдырығы дегеніміз не және өткізгіштік қалай өзгереді?
5. Касси–Бакстер теңдеуіндегі f шамасы нені білдіреді?

Әдебиеттер:

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

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

3. Donnet J.-B., Bansal R.C., Wang M.-J. Carbon Black: Science and Technology. 2nd ed. New York: Marcel Dekker, 1993.

4. Stauffer D., Aharony A. Introduction to Percolation Theory. London: Taylor & Francis, 1994.

5. Halpin J.C., Kardos J.L. The Halpin–Tsai equations: a review // Polymer Engineering and Science, 1976, Vol. 16, No. 5, P. 344–352.

6. Cassie A.B.D., Baxter S. Wettability of porous surfaces // Transactions of the Faraday Society, 1944, Vol. 40, P. 546–551.