



تأثیر غلظت نانوذرات اکسید روی بر خواص آبرگریزی پلی پروپیلن

صاحبعلی منافی* و بردیا حاج علیزاده

دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه فنی و مهندسی، شاهرود، ایران

تاریخ ثبت اولیه: ۱۳۹۱/۱۱/۱۵، تاریخ دریافت نسخه اصلاح شده: ۱۳۹۲/۰۱/۲۵، تاریخ پذیرش قطعی: ۱۳۹۲/۰۳/۱۹

چکیده

در این پژوهش، پوشش ابرآگریزی از پلی پروپیلن گرید (MFI 6) با نانوذرات اکسید روی به روش ریخته‌گری محلولی بر روی شیشه تولید شد و شرایط بهینه معرفی گردید. ریخته‌گری محلولی به عنوان روشی ساده و کم هزینه می‌باشد که برای تولید پوشش ابرآگریزی استفاده شد و تأثیر دو پارامتر غلظت نانوذرات اکسید روی و دمای خشک شدن بر خواص نهایی و عملکرد پوشش‌های ابرآگریزی بررسی گردید. مطالعه بر روی آبرگریزی پوشش‌ها بر مبنای آزمون زاویه تماس (CA) نشان داد که رفتار ابرآگریزی از خود به نمایش می‌گذارد و طبق مشاهدات دستگاه میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) پوششی با سطحی زبر و آبرگریز بدست آمد بطوریکه سطح هر چه زبرتر باشد زاویه تماس بالاتر ایجاد می‌شود اگر این مقدار به ۱۵۰ تا ۱۸۰ درجه برسد سطح ابرآگریزی خواهد شد. افزایش غلظت نانوذرات اکسید روی به پلی پروپیلن باعث ایجاد زبری بیشتر در سطح شد. زبری بوجود آمده در سطح دارای مقیاس نانو و میکرو بود که با افزایش بیش از اندازه نانوذرات اکسید روی از زبری پوشش کاسته شد و آبرگریزی آن کاهش پیدا کرد که دلیل آن انباشتگی نانوذرات اکسید روی است.

واژه‌های کلیدی: اکسید روی، پلی پروپیلن، ریخته‌گری محلولی، پوشش‌های ابرآگریزی.

۱- مقدمه

جدیدی است که کشف شده است. همچنین برای افزایش تعداد تقاضا برای نانومواد، نوآوری‌هایی انجام می‌شود تا عملکرد آنها اصلاح یافته و سوددهی افزایش یابد. در بسیاری حوزه‌ها مانند خودرو و ساختمان که صنایع در آنها به حد رشد رسیده‌اند [۱]، استفاده از نانومواد در واقع تلاش برای بهبود زندگی است. به عبارت دیگر استفاده از نانومواد در این صنایع‌ها و صنایع دیگر به عنوان روش کسب در بازار دائماً در حال گسترش است. نانوپوشش‌های ابرآگریزی و خودتمیز شونده (Self Cleaning)، از جمله مهمترین دستاوردهای بهره‌گیری از فناوری نانو در عرصه ساخت و تولید پوشش‌ها به شمار می‌روند که علاوه بر

امروزه پیشرفت فعالیت‌ها در حوزه نانومواد با پشتوانه سرمایه‌های روزافزون مالی ادامه دارد و شرکت‌ها به دنبال شناخت روش‌های جدید هستند. پیشرفت در روش تولید، کیفیت بازدهی محصول را بهبود می‌بخشد و باعث ایجاد افقی روشن در زمینه تولید انبوه می‌گردد. عمومی شدن بحث فناوری نانو و سوددهی بالای آن موجب شده تا محققان بیشتر در زمینه گسترش کاربردهای فناوری نانو به کار خود ادامه دهند. نیرو محرکه همه این فعالیت‌ها گسترش مداوم نانومواد بعلاوه خصوصیات و قابلیت‌های

* عهده‌دار مکاتبات: صاحبعلی منافی

نشانی: شاهرود، دانشگاه آزاد اسلامی، واحد شاهرود، گروه مهندسی مواد

تلفن: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، دورنگار: ۰۲۷۳-۳۳۹۴۲۸۳، پست الکترونیکی: ali_manafi2005@yahoo.com

آب است و Phobia به معنای ترس می‌باشد. در واقع اصطلاح Hydrophobic ترس رفتار آب را از چیزی به نام سطح توصیف می‌کند. در این حالت آب به شکل قطرات و دانه‌های متراکم و به دنبال این رفتار سعی می‌کند که از سطح فرار کند. عمل تمیزکنندگی این پوشش‌ها به این علت است که نه تنها آب بلکه آلودگی‌ها نیز قادر به چسبیدن به سطح نیستند که اگر بر روی سطح، آب ریخته شود یا بعدها باران بیارد سطح شسته می‌شود. بکارگیری نانوذرات در ساخت پوشش‌های آبگریزی، باعث بهبود خواص آبگریزی می‌شود [۷]. آبگریزی ابتدا با در نظر گرفتن سطح یک مایع آغاز خواهد شد. نیروهای کشش سطحی بر حسب طول (R) بیان شده در حالیکه نیروهای جاذبه بر حسب جرم قطره بیان می‌شود که آن نیز به طول مکعب (R^3) و همچنین چگالی بستگی دارد. نسبت نیروهای جاذبه به کشش سطحی برای یک قطره عبارتست از:

$$\frac{\rho g R^3}{\gamma_{LV} R} \quad (1)$$

پس اگر طول بزرگ باشد، این نسبت مقدار بزرگی خواهد بود اما با کوچک شدن طول مقدار آن نیز کاهش می‌یابد [۸]. کشش سطحی (γ_{LV}) بوجود یک سطح مشترک بین مایع و بخار مرتبط است. هنگامی که یک قطره آب روی یک جامد قرار می‌گیرد، دو سطح مشترک دیگر، جامد مایع و جامد بخار نیز آشکار می‌شود. شرط لازم برای تشکیل فیلم روی سطح صاف و هموار این است که این انرژی کاهش یابد یا به عبارتی دیگر:

$$S = \gamma_{SL} + \gamma_{LV} - \gamma_{SV} > 0 \quad (2)$$

S توان پخش (Spreading Power) نام دارد. اندازه قطره تعیین می‌کند که انرژی جاذبه تا چه مقدار یک عامل کنترل کننده محسوب می‌گردد. هنگامی قطره روی سطح در حالت خیس‌کنندگی جزئی قرار داشته باشد، یک زاویه تماس تعادلی θ_e در لبه قطره وجود دارد که زاویه مماسی سطح مشترک مایع بخار در خط تماس سه فاز

کارکردهای گوناگون و چند منظوره، انتظارات مصرف کننده را در زمینه صرفه‌جویی در هزینه و انرژی برآورده می‌سازند. مواد نانوساختار در پوشش‌های هوشمند ضد خوردگی، ضدآلودار، تصفیه کننده هوا، پوشش‌های زیست فعال و خود تمیزشونده بکار می‌روند. این مواد با بهره‌گیری از برخی عوامل محیطی از جمله نور، گرما و یا با حساسیت به برخی تغییرات شیمیایی همچون وقوع واکنش خوردگی، عکس‌العمل مناسب و کارکردهای مورد انتظار را بروز می‌دهند [۲].

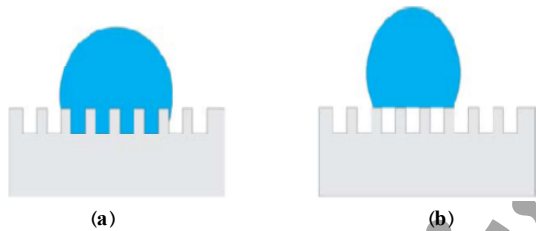
این نانوپوشش‌ها می‌توانند موجب مخفی شدن تجهیزات نظامی از دید رادارها شده، مقدار خوردگی در تجهیزات دریایی را کاهش دهد و از تشکیل خزه و جلبک در تجهیزات متحرک و یا ساکن دریایی جلوگیری نماید. نانوپوشش‌های هوشمند خود تمیزشونده یکی از پرکاربردترین این نانوپوشش‌ها می‌باشند. در این قسمت سعی می‌شود تا به بررسی نحوه عملکرد و برخی از کاربردهای نانوپوشش‌های هوشمند خود تمیزشونده بپردازیم. عموماً فرآیند پاکسازی و تمیز کردن نمای ساختمان‌ها، شیشه‌ها و برخی دیگر از اجزای داخلی با صرف هزینه و وقت زیادی همراه است و استفاده از پوشش‌هایی که زمینه‌های تمیز شدن خودبخودی سطوح را فراهم آورند، بسیار مفید واقع می‌شود. همچنین این دسته از پوشش‌های تمیز شونده با اهداف ضد مه کردن و پاکسازی، قابل استفاده بر روی سطوح شیشه‌ها و بدنه اتومبیل‌ها هستند [۳-۵]. از اثر آبگریزی در ساخت پوشش‌های خود تمیز شونده استفاده می‌گردد. خاصیت آبگریزی سطوح با تکیه بر ایجاد سطوح زیر نانوساختار و یا میکرو/نانوساختار ایجاد می‌شود. اما خاصیت آبدوستی بر اساس خاصیت نور آبدوستی نانوذرات نیمه هادی ایجاد می‌گردد. اینگونه پوشش‌ها کاربرد فراوانی می‌توانند داشته باشند. چرا که ابرآبگریزی باعث ایجاد خاصیت دیگری به نام خود تمیزشوندگی نیز شده که در کاربردهای مختلفی این خصوصیت مورد نیاز است. این پوشش‌ها همچنین به عنوان پوشش‌های ضدبرف، غبار و ضدگرد نیز می‌توانند کاربرد داشته باشد [۶]. در پوشش‌های آبگریز آب نمی‌تواند به سطح بچسبید در واقع بدلیل همین آب است که به این ویژگی آبگریزی گفته می‌شود. Hydro به معنای

را صرف نظر کرده و مخلوطی از سطح مشترک‌های مایع بخار و جامد بخار زیر آن بجا می‌ماند (حالت Cassie).

$$\cos\theta_{CB} = \frac{f_s(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} - (1 - f_s) \quad (5)$$

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

رابطه بالا به معادله Cassie-Baxter معروف است. بر خلاف حالت Wenzel، تغییرات اندک در θ_e منجر به تغییرات کوچکتری در θ_{CB} شده اگر چه مقدار مطلق θ_{CB} بزرگتر از θ_e می‌باشد. در حالی که سطح به لحاظ توپوگرافی دارای ساختار بوده و می‌توان گفت که سطح زبری است [۱۳]. شکل ۱، رفتار یک قطره آب روی یک سطح زبر را نشان می‌دهد.



شکل ۱: رفتار یک قطره آب روی یک سطح زبر. (a) مایع به درون فرورفتگی‌ها نفوذ می‌کند (حالت Wenzel) و (b) مایع روی فرورفتگی‌ها معلق می‌ماند (حالت Cassie-Baxter).

یک قطره روی یک سطح جامد، سطح را تا حدی خیس می‌کند. این میزان خیس‌شدگی را می‌توان با زاویه تماس توصیف نمود. یک زاویه تماس بزرگ، سطوحی را توصیف می‌کند که روی آنها یک قطره آب شکلی کروی را تشکیل می‌دهد. بنابراین در مقایسه با سطوح خیس شونده، تماس واقعی بین قطره چسبنده و سطح بسیار کوچک می‌باشد [۱۴]. پسماند زاویه تماس دلیل اصلی چسبندگی مایعات روی سطح بوده و عبارت است از اختلاف زوایای پیشرو (Advancing) و پسرو (Receding) مربوط به یک قطره آب در حال حرکت ($CA_H = CA_{adv} - CA_{rec}$). اگر یک قطره روی سطح جامدی حرکت کند، زاویه تماس در جلوی قطره (CA پیشرو) بزرگتر از زاویه تماس در پشت قطره (CA پسرو) می‌باشد. هر چند اگر قطره با مقاومت

می‌باشد. زاویه تماس مستقل از اندازه قطره بوده و توسط رابطه یانگ (Young Equation) بیان می‌گردد:

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

یک سطح کاملاً آبدوست سطحی است که روی آن فیلم تشکیل می‌شود به طوریکه معادله توان نشر معتبر بوده و برای S برابر با صفر، معادله یانگ مقدار آستانه θ_e برابر با صفر را نشان می‌دهد [۹].

یک سطح کاملاً آبگریز سطحی است که برای آن به لحاظ انرژی، داشتن هر گونه تماسی با سطح نامطلوب است ($\theta_e = 180^\circ$) [۱۰]. تمام قطراتی که دارای زوایای تماس بین این دو مقدار هستند، به طور جزئی خیس کننده هستند. اگر $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ ، زاویه تماس کمتر از 90° درجه بوده و سطح آبدوست تلقی خواهد شد. در حالیکه اگر $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ ، زاویه تماس بزرگتر از 90° درجه بوده و سطح آبگریز خواهد بود. در زاویه 90° درجه که $\gamma_{SL} = \gamma_{SV}$ ، هیچ تغییری در انرژی در اثر خیس شدن سطح وجود ندارد [۱۱].

هنگامی که یک قطره آب روی یک سطح زبر و آبگریز اعمال می‌شود دو حالت ممکن است رخ دهد. یک احتمال این است که قطره می‌تواند تماس خود را با تمام سطح زبر نگه دارد (حالت Wenzel) بنابراین مساحت تماس بین سطحی افزایش می‌یابد.

$$\cos\theta_w = r \cos\theta_e \quad (4)$$

که رابطه ۴ به Wenzel معروف است. در این معادله، ضریب زبری r در راستای تقویت اثر شیمی سطح $\cos\theta_e$ عمل می‌کند. وقتی که $\theta_e > 90^\circ$ است، تاثیر افزایش زبری r کاهش بیشتر زاویه تماس Wenzel به سمت صفر درجه است، اما هنگامی که $\theta_e < 90^\circ$ ، تاثیر افزایش زبری در افزایش بیشتر زاویه تماس بسوی 180° درجه است. بنابراین، زبری Wenzel تمایل ذاتی یک سطح را به سمت خیس شونده کامل یا برعکس آن افزایش می‌دهد [۱۲]. مورد دیگر این که قطره می‌تواند فاصله بین دو پیک زبری

سیم مقاومت الکتریکی، حسگرهای گازی، سرامیک و دستگاه‌های نوری و الکتریکی دارا هستند. نانوذرات اکسید روی ذراتی غیرآلی و فعال هستند. کوچکی کریستال‌ها و خاصیت غیرچسبندگی آنها باعث شده که نانوذرات اکسید روی به صورت پودر سفید رنگ کروی و متخلخل باشند [۲۷].

استفاده از این نانوذرات در پوشش‌های ابرآبگریز و خودتمیز شونده باعث پایداری، کاهش هزینه‌ها و بازدهی بالا پوشش می‌شود. اثرات سطحی و فعالیت بالای نانوذرات اکسید روی ناشی از سطح موثر بسیار زیاد آن است. همچنین نانوذرات اکسید روی به لحاظ فوتوکاتالیستی و پایداری خوبی که دارند از اهمیت زیادی برخوردار هستند که کاربردهای زیادی در صنعت لاستیک، صنعت پلیاستیک، صنعت داروسازی، وسایل آرایشی، فیلترهای سیگار، باتری‌ها، پیل‌های سوختی و فوتوسل‌ها دارد.

در پوشش‌های آبرگریز بلورینگی از اهمیت زیادی برخوردار است بطوریکه ماده هر چه بلورینگی بیشتری داشته باشد آبرگریزتر خواهد بود پلی‌پروپیلن یکی از موادی است که با توجه به بلورینگی خوب و لغزندگی سطحی که دارد در بین پلیمرها یک پلیمر آبرگریز به شمار می‌رود الیاف پلی‌پروپیلن که از طریق پلیمریزاسیون پروپیلن (Polypropylene) به صورت یک پلیمر خطی تهیه می‌گردند و به اختصار PP نامیده می‌شوند بعد از پیدا شدن کاتالیست زیگلر-ناتا تولید این کاتالیست تولید پلی‌پروپیلن ایزوتاکتیک که قادر به متبلور شدن می‌باشد را امکان‌پذیر ساخت. با متیل‌جانشین شده بر روی اتیلن (پروپیلن) به عنوان منومر، پلی‌پروپیلن خواص مکانیکی آن به طور قابل ملاحظه‌ای در مقایسه با پلی‌اتیلن بهبود می‌یابد، در حقیقت این پلیمر دارای دانسیته پایین، سخت‌تر و محکم‌تر بوده و دارای استحکام بیشتری نسبت به انواع دیگر است علاوه بر این نسبت به پلی‌اتیلن در دماهای بالاتری مورد استفاده قرار می‌گیرد. مقاومت شیمیایی آن بالاتر بوده و تنها توسط اکسیدکننده‌های قوی مورد حمله قرار می‌گیرد اگر در انتخاب رزین انتخابی دقت نشود شکست فشاری پلی‌پروپیلن می‌تواند مشکل‌ساز باشد، خواص مکانیکی بهتر این ماده در اشکال بزرگتر، به

کمی بغلند، پسماند زاویه تماس اندک خواهد بود [۱۵]. روی سطوح آبرگریز، یک قطره شروع به حرکت و غلتیدن می‌کند. هنگامی که سطح کمی شیب‌دار شود این زاویه شیب (Tilt Angle) عبارت است از زاویه شیب یک سطح که روی آن یک قطره آب شروع به حرکت می‌کند. زاویه شیب کم (> 10) مشخصه‌ای برای سطوح ابرآبرگریز و خود تمیز شونده می‌باشد [۱۶].

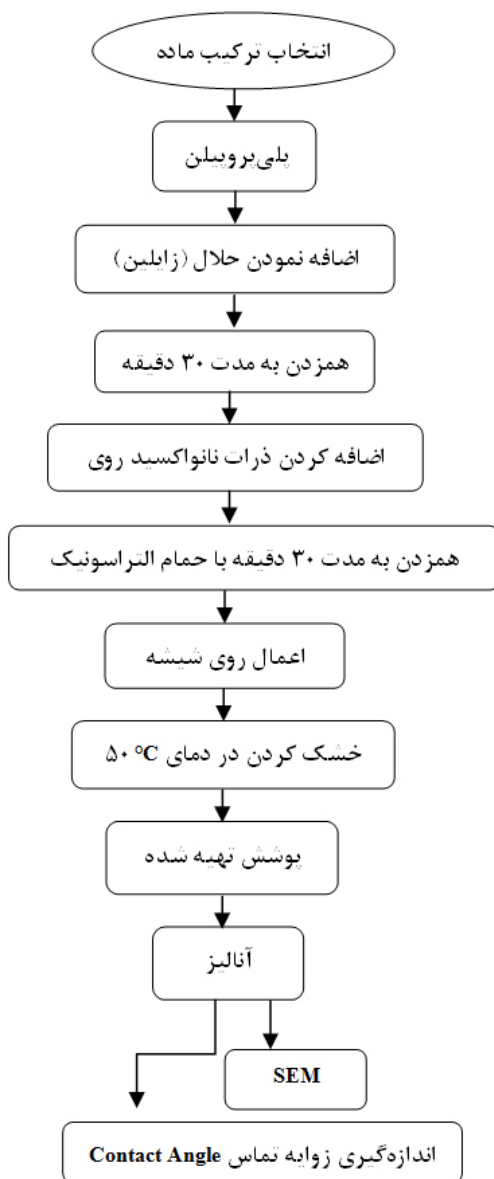
خیس شونده‌گی سطح جامد یک خصوصیت مهم به شمار می‌رود زیرا کنترل خیس شونده‌گی سطح در بسیاری کاربردهای عملی امری حیاتی می‌باشد. سطوح با زاویه تماس آب بسیار بالا (> 150) معمولاً سطوح ابرآبرگریز نام دارند [۱۷]. هر دو نظریه Wenzel و Cassie-Baxter مشخص نموده‌اند که وجود یک سطح زیر برای بهبود آبرگریزی و آبدوستی لازم است. در عمل، روش‌های ایجاد سطوح ابرآبرگریز را می‌توان به دو جهت کلی تقسیم‌بندی نمود: روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا [۱۸]. روش‌های بالا به پایین شامل تکنیک‌های بر پایه لیتوگرافی و الگو و اصلاح پلاسمایی سطوح می‌باشند [۱۹،۲۰]. روش‌های پایین به بالا شامل خودچینش و خودآرایش‌یابی می‌باشند. مثال‌هایی از این روش‌ها عبارتند از: تهنشینی شیمیایی، تهنشینی لایه به لایه، پیوند هیدروژنی و چینش‌های کلوئیدی [۲۱-۲۴].

روش‌هایی نیز بر پایه ترکیبی از این دو دسته شکل گرفته‌اند نظیر قالب‌گیری محلول پلیمری و جدایی فازی و ریخته‌گری محلولی (Casting Solution) [۲۵]. از جمله نانوذراتی که از درجه بالای اهمیت برخوردارند و برای تهیه پوشش‌های آبرگریز استفاده می‌شوند نانوذرات اکسیدهای فلزی همچون اکسید روی (ZnO)، سیلیکا (SiO_2)، اکسید تیتانیوم (TiO_2)، آلومینا (Al_2O_3) یا اکسید آهن (Fe_2O_3) که دارای کاربردهای زیاد و متنوعی می‌باشند نام برد [۲۶]. لوله‌ها و سیم‌ها با اندازه نانومتری، طیف وسیعی از خصوصیات الکتریکی و نوری را به نمایش می‌گذارند. اکسید روی یک نیمه رسانا با پهنا باند وسیع ($3/4 \text{ eV}$) دارای ساختار پایدار ورتزیت و پارامترهای شبکه $a=0/325 \text{ nm}$ و $c=0/521 \text{ nm}$ است.

اکسید روی با توجه به تاثیرات منحصربفرد خود با مورفولوژی‌های مختلف کاربردهای وسیع بالقوه‌ای را در

شیشه که از اهمیت زیادی برخوردارند انجام شد. در نهایت محلول توسط دستگاه اسپینکوتر مدل (S.C.S.86) روی شیشه از قبل تمیز شده ریخته شد و در دمای 50°C خشک گردید.

بررسی زبری سطح و مورفولوژی پوشش آبریز با میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) مدل (EM3200)، ساخت شرکت (KYKY) آلمان و اندازه‌گیری زاویه تماس پوشش با دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مدل (Kruss G10) ساخت کشور آلمان مورد مطالعه قرار گرفت. فلوجارت کارهای عملی در شکل ۲ آورده شده است.



شکل ۲: فلوجارت مرحله تهیه پوشش.

شکل ورقه‌ای در داخل مخازن، به عنوان پوشش، ساخت قسمت‌های قالب تزریق استفاده می‌شود [۲۷].

۲- فعالیت‌های تجربی

در این پژوهش، به منظور تهیه پوشش آبریز از پلی‌پروپیلن به عنوان ماده اولیه، از زایلین به عنوان حلال و از نانوذرات اکسید روی جهت تاثیر بر رفتار بلورینگی پلیمر و عملکرد نهایی پوشش‌ها به لحاظ آبریزی استفاده گردیده است که مشخصات مواد استفاده شده و درجه خلوص آنها در جدول ۱ گزارش شده است.

جدول ۱: مشخصات مواد اولیه در تهیه پوشش آبریز.

ماده	درصد خلوص	شرکت سازنده	دانشیه
پلی‌پروپیلن	٪۹۹	Marun Petrochemical	0.188 g/cm^3
نانوذرات اکسید روی	٪۹۹/۹	Nano-neutrino	$5/6 \text{ g/cc}$
زایلین	٪۹۹/۸	Merck	0.162 g/cm^3

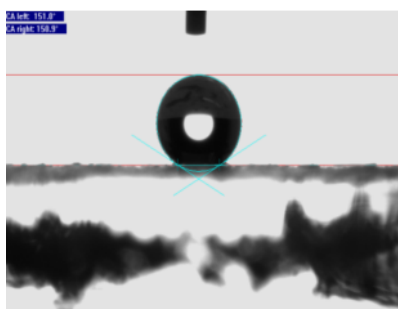
از ریخته‌گری محلولی جهت آماده‌سازی پوشش استفاده شده است بطوریکه مقدار 0.6 گرم پلی‌پروپیلن (PP) به طور کامل در 30 میلی‌لیتر زایلین در دمای 120°C حل گردید و سپس نانوذرات اکسید روی در غلظت‌های (0.1) و (0.2) گرم به محلول افزوده شدند و سپس محلول به مدت 60 دقیقه با سرعت 800 rpm همزده شد. تا مدت 45 دقیقه در حمام التراسونیک قرار داده شد. سپس شیشه‌ها توسط آب مقطر شستشو داده شد.

بعد از شستشو در محلول آب و مواد شوینده به مدت 15 دقیقه جوشانده می‌شود. سپس توسط استون شستشو داده می‌شود و در آب مقطر به مدت 15 دقیقه جوشانده می‌شود این فرآیند تمیزکاری شیشه برای ارتقاء چسبندگی لایه‌ها و نیز جلوگیری از نفوذ آلودگی به سطح

۳- نتایج و بحث

۳-۱- آنالیز نتایج زاویه تماس

جهت تعیین آبگریزی پوشش تولید شده ۰/۶ گرم پلی پروپیلن خالص زاویه تماس بین قطره و سطح پوشش سنجیده شد. زاویه تماس قطره آب با سطح پوشش بدست آمده بالای ۱۵۰ درجه است که حاکی از ابرآبگریزی پوشش بدست آمده می باشد. همچنین می توان میزان خیس شونده گی را با زاویه تماس بدست آمده توصیف نمود که زاویه تماس بالای ۱۵۰ درجه سطوحی را توصیف می کند که روی آنها یک قطره آب شکل کروی را تشکیل می دهد، بنابراین تماس واقعی بین قطره چسبنده و سطح بسیار کوچک می باشد (در مقایسه با سطوح خیس شونده). در شکل ۳ که سطح پوشش آن زیر می باشد، زاویه چپ و راست قطره قرار گرفته روی سطح پوشش به ترتیب ۱۵۱ و ۱۵۰/۹ درجه می باشد و نیز پروفایل قطره آب روی سطح نمونه حاوی پلیمر خالص به هنگام تست زاویه تماس به نمایش درآمده است. مشاهده می شود که شکل قطره نسبتاً کروی بوده و همچنین متقارن نمی باشد.



شکل ۳: پروفایل یک قطره آب روی سطح پوشش ۰/۶ گرم پلی پروپیلن خالص.

شکل ۴، جهت تعیین آبگریزی پوشش تولید شده، ۰/۶ گرم پلی پروپیلن با غلظت ۰/۱ گرم نانوذرات اکسید روی زاویه تماس بین قطره و سطح پوشش، را نشان می دهد. نتایج آزمایش نشان می دهد که رطوبت مطلق مناسب و اولیه می تواند منجر به تولید پوشش ابرآبگریزی گردیده است (شکل ۴). بطوریکه سطح پوشش داده شده زاویه تماسی در حدود ۱۵۷ درجه را دارا می باشد. که زاویه تماس چپ و راست پوشش به ترتیب ۱۵۷/۵ و ۱۵۷/۴ درجه می باشد. علاوه بر این پوشش ایجاد شده دارای زبری بالاتری نسبت به پوشش خالص پلی پروپیلن می باشد که در تفاوت زاویه تماس قطره به وضوح قابل رویت می باشد

جهت بررسی قابلیت خیس شونده گی نمونه های پلی پروپیلن خالص و نانوکامپوزیت های آن تست زاویه تماس استاتیک (CA) از نمونه ها گرفته شد. همانطور که مشاهده می شود تمامی نمونه ها زاویه تماسی حدود ۱۵۰ درجه از خود نشان داده بنابراین طبق تعریف سطوح ابرآبگریز به شمار می روند. نکته جالب اینکه پلی پروپیلن خالص زاویه تماس بالایی را نشان داده و افزودن ۱۰۰ میلی گرم نانوذره اکسید روی باعث افزایش ۶ درجه زاویه تماس نسبت به پلی پروپیلن خالص را نشان می دهد. همچنین افزودن بیشتر نانوذره به ۲۰۰ میلی گرم، زاویه تماس را حدود ۳ درجه کاهش می دهد. در این پژوهش همچنین سعی بر آن بود که تاثیر مقادیر بالاتر نانوذرات اکسید روی نیز بررسی شود اما در مقادیر بالاتر پوشش به راحتی از سطح جدا می شد که به دلیل غلظت بیش از حد مواد نانو و عدم پراکندگی یکنواخت آنها در محلول می باشد. لذا بررسی تاثیر مقادیر بالاتر نانو امکان پذیر نمی باشد. مشاهده می شود که بدون ضدحلال نیز زاویه تماس پلیمر خالص به بالای ۱۵۰ درجه رسیده که دلیل اصلی این پدیده را می توان بلورینگی پلی پروپیلن دانست بطوریکه بلورینگی پلیمر باعث القای زبری سطحی دوتایی میکرو/نانو روی سطح شده که دلیل اصلی رفتار ابرآبگریزی نیز می باشد. با توجه به مقادیر گزارش شده در جدول ۲، می توان نتیجه گرفت که برای پلیمر PP، افزودن نانوذرات اکسید روی می تواند نقش ناچیزی بر زاویه تماس داشته باشد و حتی باعث کاهش آن نیز شود بطوریکه در غلظت ۲۰۰ میلی گرم از ماده نانو، زاویه تماس کاهش نشان داده که می توان آن را به عدم پراکندگی مناسب نانوذرات در محلول پلیمری و تشکیل انبوهی از نانوذرات با قطر در حد چندین میکرون مرتبط دانست. جدول ۲ مقادیر زاویه تماس برای نمونه ها را نشان می دهد.

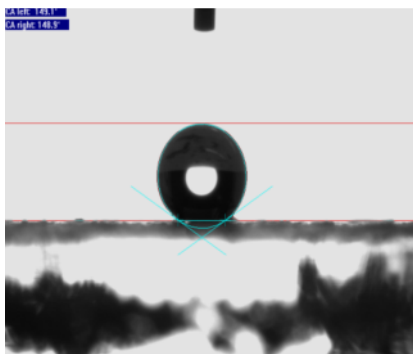
جدول ۲: مقادیر زاویه تماس.

مقدار ماده (mg)	PP	PP, ZnO 100	PP, ZnO 200
زاویه تماس	۱۵۱	۱۵۷	۱۴۹

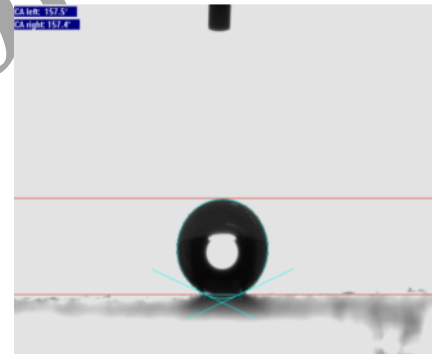
و از رابطه Cassie-Baxter (رابطه ۶) پیروی می‌کند. تغییرات اندک در θ_{CB} منجر به تغییرات کوچکتری در θ_{CB} شده، اگر چه مقدار مطلق θ_{CB} بزرگتر از θ_e می‌باشد. در حالیکه سطح به لحاظ توپوگرافی دارای ساختار زبر بوده و می‌توان گفت که سطح از زبری مناسبی برخوردار می‌باشد است و مطابق با اصل حداقل انرژی، هر چه انرژی سطحی کمتر باشد پوشش پایدارتر است. توجه به شکل زیر افزودن نانوذرات به پلی‌پروپیلن سبب ایجاد زاویه تماس بالاتری می‌شود تا جایی که نانوذرات به مقدار بهینه خود برسند. بطوریکه کاهش انرژی سطحی آن باعث ایجاد زبری بیشتری می‌کند و می‌تواند هوای بیشتری را به دام بیاندازد و آگریزی آن را تا حد امکان بهبود بخشد. در شکل ۴، پروفایل قطره آب روی سطح نمونه حاوی پلیمر با نانوذرات به هنگام تست زاویه تماس بهینه را نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که شکل قطره نسبتاً کروی بوده و همچنین متقارن می‌باشد.

$$\Delta F = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})\Delta\Delta + \gamma_{LV}\cos\theta \quad (7)$$

از آنجایی که تعادل موضعی به کمینه انرژی آزاد سطحی مرتبط است، تغییر در انرژی آزاد برای جابجایی اندک خط تماس لزوماً برابر با صفر خواهد بود و طبق رابطه Wenzel، (رابطه ۴) ضریب زبری r کاهش پیدا کرده است تغییرات انرژی سطحی زیاد شده است و از زبری آن کاسته شده است که باعث کاهش آگریزی پوشش گردیده است. مشاهده می‌شود که شکل قطره نسبتاً کروی بوده و همچنین متقارن می‌باشد.



شکل ۵: پروفایل یک قطره آب روی سطح پوشش ۰/۲ گرم پلی‌پروپیلن با غلظت ۰/۲ گرم نانوذرات اکسید روی.

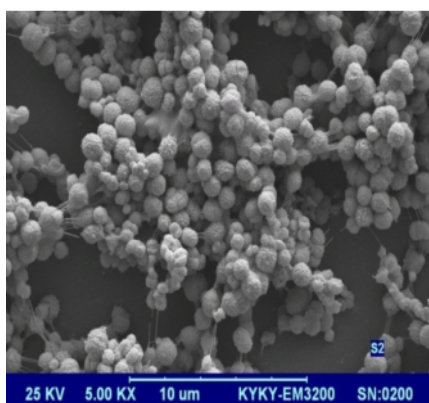


شکل ۴: پروفایل یک قطره آب روی سطح پوشش ۰/۱ گرم پلی‌پروپیلن با غلظت ۰/۱ گرم نانوذرات اکسید روی.

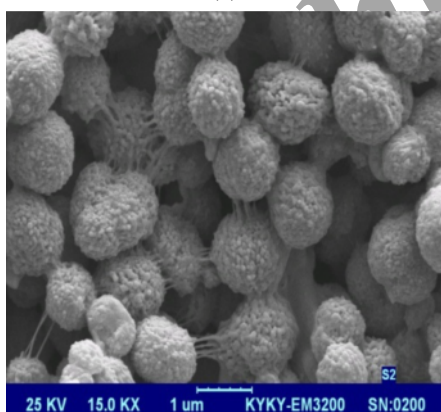
شکل ۵، پوشش تولید شده، ۰/۶ گرم پلی‌پروپیلن با غلظت ۰/۲ گرم نانوذرات اکسید روی زاویه تماس بین قطره و سطح پوشش را نشان می‌دهد. زاویه تماس قطره با سطح پوشش با افزایش غلظت نانوذرات کاهش یافته و زاویه تماس آن به زیر ۱۵۰ درجه رسیده است که در مقایسه با پوشش پلی‌پروپیلن خالص هم کمتر می‌باشد. زاویه تماس اندازه‌گیری شده حدود ۱۴۹ درجه می‌باشد که زاویه تماس چپ و راست قطره با سطح پوشش به ترتیب ۱۴۸/۱ و ۱۴۹/۱ درجه می‌باشد. نتایج بدست آمده حاکی از نشست بیشتر قطره روی سطح می‌باشد که طبق رابطه

۲-۳- بررسی نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی تصاویر بدست آمده SEM، از سطح پوشش نمونه ۰/۶ گرم پلی‌پروپیلن خالص در شکل ۶ نشان داده شده است. که سطح پوشش کاملاً زبر می‌باشد و یک ساختار متخلخل را به راحتی می‌توان در آن شناسایی نمود. همچنین از تصویر گرفته شده می‌توان دریافت که سطح پوشش متخلخل از بسیاری از میکروکرات بوده و این میکروکرات بطور متراکمی به هم فشرده نشده که بسیاری از منافذ توسط این میکروکرات تشکیل می‌شوند بنابراین، هوا می‌تواند در این منافذ به دام بیافتد و سبب بهبود آگریزی

طی فرآیند خشک شدن پوشش و تبخیر حلال یک نیروی چسبندگی شدید بین ذرات نانو و پلی پروپیلن ایجاد شده است و می توان ساختار دوتایی میکرو و نانو را مشاهده کرد که برای پایدارسازی ابرآبگریزی مهم می باشد. بطوریکه نانوذرات توسط پلی پروپیلن گرفتار شده اند. در نمونه حاوی تنها ۰/۱ گرم نانوذرات اکسید روی تشکیل همزمان نانوزبری ها و میکروکرات روی پوشش به وضوح قابل مشاهده است. طبق نظریه های موجود در این زمینه، تنها تشکیل همزمان زبری نانویی و میکرونی است که می تواند رفتار ابرآبگریزی روی سطح نمونه ایجاد کند. همچنین می توان اندازه نانوذرات را که زیر ۱۰۰ نانومتر و می باشند و زبری را به راحتی مشاهده کرد.



(a)

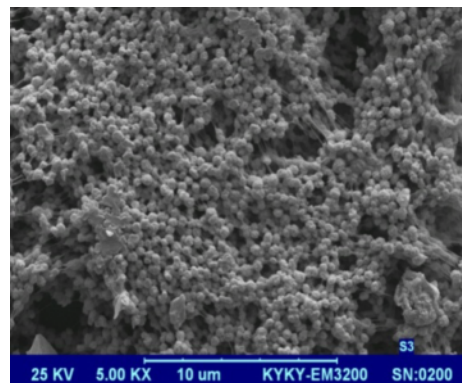


(b)

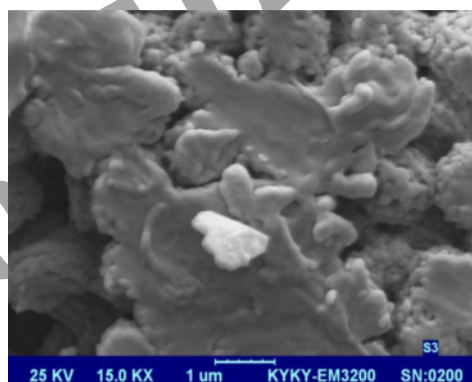
شکل ۷: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح پوشش نمونه ۰/۶ گرم پلی پروپیلن با غلظت ۰/۱ گرم نانوذرات اکسید روی در دمای ۵۰°C، (a) بزرگنمایی ۵۰۰۰ و (b) بزرگنمایی ۱۵۰۰۰.

شکل ۸، تصاویر گرفته شده از SEM از سطح پوشش نمونه ۰/۶ گرم پلی پروپیلن با غلظت ۰/۲ گرم نانوذرات اکسید

شود. شکل ۷، تصاویر گرفته شده از SEM از سطح پوشش نمونه ۰/۶ گرم پلی پروپیلن با غلظت ۰/۱ گرم نانوذرات اکسید روی نشان می دهد.



(a)



(b)

شکل ۶: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح پوشش نمونه ۰/۶ گرم پلی پروپیلن خالص در دمای ۵۰°C، (a) بزرگنمایی ۵۰۰۰ و (b) بزرگنمایی ۱۵۰۰۰.

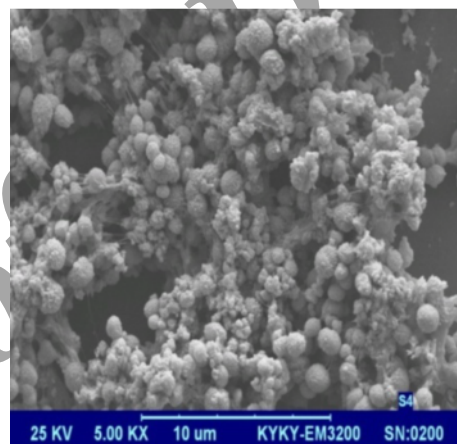
نانوساختارهای ریزی روی سطح پلی پروپیلن تشکیل شده است از تصویر مشخص است که یک شبکه بهم پیوسته از میکروکرات روی سطح شکل گرفته که زبری های نانویی نیز روی آنها قرار دارد. چون اندازه نانوساختارهای روی سطح کامپوزیت کوچکتر از اندازه مربوط به پلی پروپیلن خالص است، زبری سطحی کامپوزیت ها به شدت بالاتر می باشد و هر چه سطح زبرتر باشد منجر به افزایش خواص ابرآبگریزی می شود. پس نانوذرات اکسید روی دلیل اصلی افزایش خاصیت آبرگریزی پلی پروپیلن هستند. همچنین در تصویر مشاهده می شود پراکندگی نانوذرات کاملا یکنواخت است و مورفولوژی آنها کروی می باشد. مزایای ذکر شده به طور قوی به موفقیت و ابرآبگریزی پوشش اشاره می کند.

روی سطح جلوگیری شده است. اما در نمونه پلیمر خالص به دلیل عدم حضور چنین مانعی، فرآیند جدایش فازی حلال از پلیمر براحتی صورت گرفته و پوشش همگن تر می‌باشد. این پدیده می‌تواند یکی از دلایل کاهش زاویه تماس در اثر افزودن نانوذرات باشد. همچنین می‌توان اندازه نانوذرات را که زیر ۱۰۰ نانومتر می‌باشند و زبری را به راحتی مشاهده کرد.

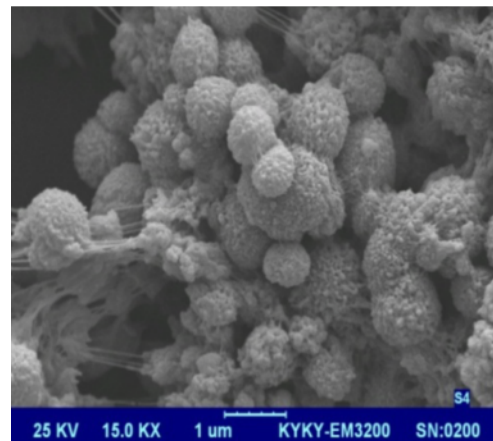
۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پوشش ابرآبگریزی از پلی‌پروپیلن با حضور نانوذرات اکسید روی تهیه شد. زاویه تماس نمونه‌ها با افزایش درصد نانوذرات اکسید روی به ترتیب افزایش و کاهش یافت. نتایج زاویه تماس (CA) حاکی از آن است که با افزایش درصد نانوذرات اکسید روی زاویه تماس افزایش پیدا می‌کند با افزودن بیش از اندازه نانوذرات اکسید روی از زاویه تماس و آبگریزی پوشش به شدت کاسته می‌شود. دمای خشک کردن یکی از پارامترهای موثر در پوشش‌های آبگریز می‌باشد بنابراین هنگامی که دمای خشک شدن بالا (100°C) می‌رود از بلورینگی پوشش کاسته و پوشش ناپایدار می‌شود همچنین آبگریزی آن کاهش پیدا کرد. دمای خشک کردن بهینه، 50°C بود. نتایج میکروسکوپ الکترونی روبشی نشان دهنده مورفولوژی کروی شکل و زبر بودن سطح پوشش می‌باشد که از زبری دوتایی میکرو و نانو تشکیل شده است که سبب بهبود آبگریزی می‌شود. و با افزایش بیش از حد نانوذرات اکسید روی زبری آن کاهش پیدا می‌کند به دلیل انباشتگی نانوذرات اکسید روی، کراتی در حد چند میکرون بوجود می‌آید که باعث کاهش آبگریزی می‌شود. بنابراین، این پوشش ابرآبگریز به دلیل بلورینگی پلیمر خواصی شامل زبری و زاویه تماس بالا را دارا می‌باشد.

روی را نشان می‌دهد. اگر غلظت نانوذرات افزایش یابد، قطر کره‌ها افزایش می‌یابد کنترل میکروساختار سطح تنها از طریق نسبت پلی‌پروپیلن و نانوذرات اکسید روی امکان پذیر می‌باشد. تغییر در میکروساختار سطحی و افزایش قطر کره‌ها دلیل اصلی افزایش هیستریزس هستند که در شکل ۸ به وضوح دیده می‌شود که قطر کره‌ها افزایش پیدا کرده است که با افزایش غلظت نانوذرات، چسبندگی پوشش نانوکامپوزیت کاهش پیدا می‌کند. در این نمونه تشکیل میکروکرات پلیمری به وضوح قابل مشاهده است.



(a)



(b)

شکل ۸: تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی سطح پوشش نمونه ۰/۶ گرم پلی‌پروپیلن با غلظت ۰/۲ گرم نانوذرات اکسید روی در دمای 50°C (a) بزرگنمایی ۵۰۰۰ و (b) بزرگنمایی ۱۵۰۰۰.

دقت بیشتر نشان می‌دهد که انبوه شدن نانوذرات در برخی نقاط پوشش مانع از انجام کامل فرآیند جدایش فازی شده و از تشکیل میکروکرات به طور کامل و همگن

مراجع

- [1] R. Jeremy, G. Luan, *Essentials of Nanotechnology*, **85**, 2009, 176.
- [2] E. Shirtcliffe, *Interface Science*, **182**, 2009, 165.
- [3] E. Sun, *Small Applied Surface Science*, **1**, 2008, 959.
- [4] E. Zhang, *Science Technology and Materials and Interfaces*, **6**, 2005, 236.
- [5] E. Samuel, *Science Sens Actuators*, **110**, 2011, 218.
- [6] E.A. Feng, *Superoleophobic Surface*, **43**, 2013, 2012.

Interface Polymer Science, **4**, 2010, 270.

[19] S. Aruna, P. Binsy, R. Edna, J.B. Bharathibai, *Applied Surface Science*, **258**, 2012, 3202.

[20] S.C. Shreerang, M.M. Joseph, E.C. Robert, H.M. Gareth, *Superoleophobic Surfaces Polymer*, **52**, 2011, 3209.

[21] Y. Guo, D. Jiang, X. Zhang, Z. Zhang, Q. Wang, *Applied Surface Science*, **256**, 2013, 7088.

[22] Z. Jilin, P. Gang, J.S. Steven, *Applied Materials and Interfaces*, **10**, 2010, 2880.

[23] J. Wang, X. Chen, Y. Kang, G. Yang, L. Yu, P. Zhang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **257**, 2010, 1473.

[24] W. Hou, Q. Wang, *Journal of Colloid and Interface Science*, **327**, 2012, 120.

[25] L. Mingxian, J. Zhixin, L. Fang, J. Demin, G. Baochun, *Journal of Colloid and Interface Science*, **350**, 2010, 186.

[26] J. Duetal, C.G. Jour, *Via Surfactants Assited Routein the Subcritical Water*, **82**, 2013, 485.

[27] S.Y. Leea, A. Umara, D.J. Park, *Physica E*, **40**, 2008, 866.

[7] E.A. Nakajima, *Thin Solid Films*, **37**, 2013, 6140.

[8] N.J. Shirtcliffe, G. McHale, S. Atherton, M. Newton, *Advances in Colloid and Interface Science*, **161**, 2009, 124.

[9] E.A. Ou, *Phys Fluids*, **17**, 2012, 103606.

[10] X.M. Li, D. Reinhoudt, C.C. Mercedes, *Chemical Society Superoleophobic Reviews*, **36**, 2011, 1350.

[11] E. Koch, *Progress Applied Materials and Interfaces*, **54**, 2013, 137.

[12] E.A. Liu, *Superoleophobic Surfaces Electrochim*, **52**, 2012, 3709.

[13] E.A. Yang, *Surface Coatings Technology*, **112**, 2010, 533.

[14] E. Gang, *Interface Polymer Science*, **65**, 2007, 165.

[15] E. Xue, *Chemical Society Reviews*, **43**, 2011, 1365.

[16] P. Roach, N.J. Shirtcliffe, M. Newton, *Soft Matter Polymer Science*, **4**, 2010, 224.

[17] E. Jopp, *Science Langmuir Materials and Interfaces*, **20**, 2013, 10015.

[18] M. Nosonovsky, B. Bhushan, *Current Opinion in Colloid*

Archive of SID