



سنتز و شناسایی پوشش‌های شفاف و فوق آبگریز سیلیکا بر روی شیشه به روش سل-ژل

مائده رمضان^۱، محمد رضا واعظی^۱، اصغر کاظم زاده^۲

^۱. پژوهشکده نانو تکنولوژی و مواد پیشرفته، پژوهشگاه مواد و انرژی (دانشجوی دکترا، دانشیار)

^۲. پژوهشکده نیمه هادی‌ها، پژوهشگاه مواد و انرژی (دانشیار)

چکیده

در این تحقیق، لایه‌های سیلیکای فوق آبگریز بر روی بستر شیشه‌ای به روش غوطه‌وری از طریق فرآیند سل-ژل سنتز شدند. به همین منظور از اتیل تری اتوکسی سیلان (ETES) به عنوان پیش ماده و ایزواکتیل تری متوکسی سیلان (Iso-OTMS) به عنوان عامل اصلاح کننده سطح سیلیکا استفاده شد. در مرحله اول، نسبت مولی ETES:H₂O:EtOH به ترتیب در ۳۶:۶/۶:۱ ثابت نگه داشته شد و بسترهای شیشه‌ای در آلکوسل حاوی پیش ماده غوطه‌ور شدند و سپس، لایه‌های سیلیکا در غلظت‌های مختلفی از عامل آبگریز در حلال هگزان (۲/۵ تا ۱۵٪ حجمی) قرار گرفتند. سطوح شیشه‌ای خصلت فوق آبگریزی و زاویه تماسی بالاتر از ۱۵۰° نشان دادند. لایه‌های سیلیکا توسط میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)، میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FT-IR)، اندازه‌گیری زاویه تماس (CA) و اسپکتروفتومتر UV-Vis شناسایی شدند. تصاویر لایه سیلیکا، قبل و بعد از اصلاح سطح نشان دادند که اندازه ذرات سیلیکا به ترتیب ۲۶ nm و ۴۲ nm می‌باشند.

واژه‌های کلیدی: سطوح فوق آبگریز؛ لایه سیلیکا؛ روش سل-ژل؛ زاویه تماس.

مقدمه

مطالعات بر روی خواص ترشوندگی سطوح جامد در هر یک از زمینه‌های علمی و صنعتی بسیار حائز اهمیت می‌باشند [۱ و ۲]. در سال‌های اخیر، سنتز سطوح جامد ضد آب به دلیل کاربردهای فراوان در صنعت از جمله پوشش‌های خود تمیز شونده، ضد خوردگی، بایو تکنولوژی، پوشش‌هایی با اصطحکاک پایین و همچنین سیستم‌های حمل دارو مورد توجه محققین قرار گرفته‌اند [۳]. پدیده فوق آبگریزی در زمینه‌های شیمی کلوئیدی و سطح بسیار مورد توجه می‌باشد. سطح فوق آبگریز به عنوان سطحی که زاویه تماس^۱ قطره آب، بالاتر از 150° و زاویه لغزندگی^۲ کمتر از 10° دارد تعریف می‌شود. به عبارت دیگر، قطره آب بر روی سطوح فوق آبگریز تقریباً "کروی" است و به آسانی سر می‌خورد. به همین دلیل، انتظار می‌رود تا پوشش‌های فوق آبگریز در زمینه‌های گوناگونی همچون اتومبیل‌ها، پنجره‌ها، لباس‌ها، ساختمان‌ها و رنگ‌ها کاربرد فراوانی داشته باشند [۴ و ۵]. متداول‌ترین اصل برای سطح خود تمیز شونده فوق آبگریز، اثر لوتوس می‌باشد که بوسیله زبری سطح القا می‌شود. به منظور دستیابی به سطوح فوق آبگریز، یک سطح باید دارای دو ویژگی فیزیکی شامل؛ زبری سطح و انرژی سطحی پایین باشد. اگرچه انرژی سطحی یکی از مهمترین عواملی است که خاصیت ترشوندگی را تعیین می‌کند، اما دستیابی به سطوح فوق آبگریز، تنها با کاهش دادن انرژی سطح امکان پذیر نیست. در سطوح فوق آبگریز، زبری سطح نیز نقش مهمی را ایفا می‌کند، زیرا با به دام انداختن^۳ هوا، آبگریزی سطح به طور مؤثری تقویت می‌شود [۶]. اورگانوسیلان‌ها به عنوان عوامل مزدوج کننده^۴، در کامپوزیت‌ها و پوشش‌ها کاربرد فراوان دارند. تری آلکوکسی سیلان‌های عامل دار، $R'Si(OR)_3$ از جمله موادی هستند که در صنایع مختلف به منظور افزایش چسبندگی مابین بسترهای آلی و معدنی بکار می‌روند [۷ و ۸]. مولکول اورگانوسیلان دو عنصر اصلی دارد: بخش آلی غیر قابل هیدرولیز (R') که این بخش می‌تواند با دیگر مواد شیمیایی نیز واکنش پذیر باشد و بخش دیگر، گروه‌های آلکوکسی قابل هیدرولیز (OR). سطوح فوق آبگریز را می‌توان با روش‌های گوناگونی سنتز نمود، اما روش سل-ژل بدلیل مزایای فراوانی همچون فرایند دما پایین و خلوص بالای محصول، مدت‌هاست که برای ساخت سطوح فوق آبگریز مورد استفاده قرار می‌گیرد [۹]. گزارشات زیادی در سنتز لایه‌های سیلیکای آبگریز به روش سل-ژل وجود دارد، اما تاکنون هیچ گزارشی از سنتز پوشش‌های فوق آبگریز با استفاده از عامل سیلیلاسیون^۵ ایزو اکتیل تری متوکسی سیلان^۶ ارائه نشده است. اخیراً "اصلاح شیمیایی سطح فیلم سیلیکا با استفاده از عامل آبگریز اکتیل تری اتوکسی سیلان^۷ (OTES) گزارش شده است [۱۰ و ۱۱]. فیلم‌های سیلیکای اصلاح شده با اکتیل تری اتوکسی سیلان زاویه تماسی در حدود 107° و 125° نشان دادند.

^۱ . Contact angle

^۲ . Sliding angle

^۳ . Trapping

^۴ . Silane coupling agent

^۵ . Silylating agent

^۶ . Isooctyltrimethoxysilane

^۷ . Octyltriethoxysilane

در این کار تحقیقاتی، ما توانستیم با کنترل زمان ژلاتینه شدن آلکوسل شامل پیش ماده اتیل تری اتوکسی سیلان^۱ (ETES)، اندازه ذرات اولیه SiO₂ را به حدود ۲۶ نانومتر کاهش دهیم که این کاهش اندازه ذره منجر به کاهش نانوذرات نهایی اصلاح شده با ایزو اکتیل تری متوکسی سیلان گردید. در صورتیکه در مقایسه با کارهای قبلی انجام شده، آگلومره شدن ذرات، موجب افزایش اندازه ذرات سیلیکا شد. فاکتور دیگری که با کاهش اندازه نانوذرات بهبود یافت، مقدار زبری سطح بود که موجب شد، پوشش‌های سنتز شده علاوه بر دارا بودن خصلت فوق آبگریزی از شفافیت بالایی نیز برخوردار باشند.

مواد و روش تحقیق

مواد شیمیایی جهت پوشش فوق آبگریز شامل؛ اتانول و هگزان (۹۹٪، مرک، آلمان)، اتیل تری اتوکسی سیلان (۹۷٪، سیگما-آلد ریچ آلمان)، ایزواکتیل تری متوکسی سیلان (۹۷٪، سیگما-آلد ریچ آلمان)، آمونیاک (۲۸٪، مرک، آلمان) و آب دی یونیزه برای تهیه کاتالیزور مورد استفاده قرار گرفتند.

به منظور افزایش کیفیت پوشش، بسترهای شیشه‌ای در اندازه‌های ۱ × ۱/۵ × ۱/۵ با محلول دترجنت و آب دیونیزه و اتانول شسته شدند. آلکوسل سیلیکا با اتیل تری اتوکسی سیلان به عنوان پیش ماده، ایزواکتیل تری متوکسی سیلان به عنوان عامل آبگریز، اتانول به عنوان حلال و در حضور آمونیوم هیدروکسید به عنوان کاتالیزور سنتز شد. به منظور مطالعه اثر ایزواکتیل تری متوکسی سیلان بر روی خواص ترشوندگی، درصد عامل آبگریز از ۲/۵٪ تا ۱۵٪ تغییر داده شد. نسبت‌های مولی TEOS: EtOH: H₂O به ترتیب در ۶/۶ : ۳۶ : ۱ و غلظت آمونیوم هیدروکسید در ۶ مولار ثابت نگه داشته شدند. در مرحله اول، اتیل تری اتوکسی سیلان در اتانول رقیق شده و به مدت ۴۰ دقیقه هم زده شد. پس از افزودن آب دیونیزه و آمونیوم هیدروکسید، سل سیلیکا به مدت یک شبانه روز هم زده شد تا فرایند هیدرولیز و تراکم کامل شود. سپس بسترها به طور عمودی در سل شفاف غوطه‌ور شده و با سرعت حدود ۵ mm/s خارج شدند. بعد از پوشش‌دهی فیلم‌ها، لایه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۱۲۰°C پخت شدند تا با از دست دادن حلال اضافی، اتصال کولانسی با سطح بستر ایجاد شود. پس از لایه‌نشانی، بسترهای پوشش داده شده در غلظت‌های مختلفی از ایزو اکتیل تری متوکسی سیلان در حمام هگزان (۲/۵٪ تا ۱۵٪ حجمی) به مدت ۶ ساعت در دمای ۶۰°C قرار گرفتند. سپس نمونه‌ها با هگزان شسته شده تا عامل آبگریز واکنش نداده از سطح بستر جدا شود. سرانجام، فیلم‌ها در دمای ۱۵۰°C به مدت یک ساعت خشک شدند.

اندازه و مورفولوژی نانوذرات بر روی بستر پوشش داده شده با طلا بوسیله میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^۲ (FE-SEM: Hitachi-S۴۱۶۰، Hitachi City، Japan) بررسی شد.

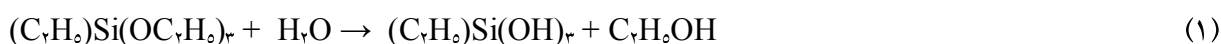
^۱. Ethyltriethoxysilane

^۲. Field emission scanning electron microscopy

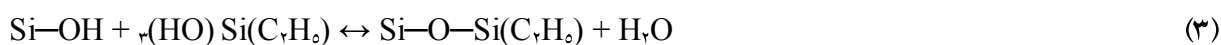
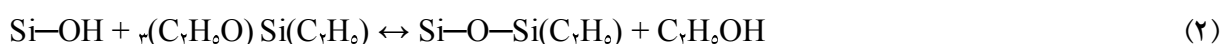
مکان‌نگاری^۱ سطح لایه‌های سیلیکا بوسیله میکروسکوپ نیروی اتمی^۲ (CP، Park scientific، instrument USA) در مد تماسی تجزیه و تحلیل شد. مقدار میانگین جذر مربعی^۳ (RMS) زبری سطح نمونه‌ها با استفاده از نرم افزار نانو محاسبه گردید. پیوندهای آلی و معدنی مانند C-H، Si-OH، Si-C و Si-O در سطوح اصلاح شده با طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (Perkin Elmer، Spectrum RXI، USA) شناسایی شدند. بررسی زاویه تماس با اندازه‌گیری زاویه تماس ۴ میکرولیتر قطره آب بر روی سه نقطه مختلف از هر نمونه با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس مجهز به دوربین (Dataphysics، Model OCA ۱۵plus، instrument USA) در دمای اتاق انجام شد. درصد عبور نور بسترهای شیشه‌ای پوشش داده شده در ناحیه مرئی با اسپکتروفتومتر ناحیه مرئی-فرابنفش (Perkin، Spectrometer ۲۵ Lambda، USA، Elmer) اندازه گرفته شد.

نتایج و بحث

فرایند شیمیایی سل-ژل شامل یکسری از واکنش‌های هیدرولیز و تراکم گروه‌های اتوکسی است که بر اساس واکنش‌های (۱-۳) پیش می‌رود [۱۲]. این واکنش‌ها در نهایت منجر به تشکیل نانوذرات سیلیکا در سل می‌شوند. در مرحله اول، هیدرولیز گروه‌های اتوکسی اتفاق می‌افتد و گروه‌های سیلانول تولید می‌شوند.



در مراحل بعدی، گروه‌های سیلانول متراکم شده تا اتصالات سیلوکسان تولید کنند که این فرایندها توسط باز آمونیوم هیدروکسید کاتالیز می‌شوند.



هنگامی که بسترهای شیشه‌ای در آلكوسل شفاف فرو برده می‌شوند، نانوذرات سیلیکا با گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح بستر، پیوند هیدروژنی تشکیل می‌دهند. سرانجام با افزودن ایزواکتیل تری متوکسی سیلان به عنوان عامل آبگریز، هیدروژن گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح نانوذرات با گروه‌های آلی و غیر قطبی از طریق پیوند سیلوکسان جایگزین می‌شوند (شکل ۱).

با توجه به شکل ۱، فوق آبگریزی فیلم سیلیکا بدلیل جایگزینی استخلاف آلی گروه‌های $-Si(C_8H_{17})_3$ با گروه‌های هیدروکسیل بر روی سطح نانوذرات سیلیکا می‌باشد و در نتیجه سطح به طور موثری پوشیده می‌شود. در این مطالعه با افزایش غلظت عامل آبگریز، زاویه تماس قطره آب نیز افزایش پیدا کرده است.

^۱ . Topography

^۲ . Atomic force microscopy

^۳ . Root-Mean-Square

گروه C-H به ترتیب در اطراف 2980 cm^{-1} و 1400 cm^{-1} ظاهر شدند. با توجه به شکل ۵، با افزایش یافتن غلظت عامل آبگریز از ۰ تا ۱۵٪، شدت نوارهای O-H در اطراف 1631 cm^{-1} و 3417 cm^{-1} کاهش یافته و نوار جذبی مربوط به گروه‌های متیل در نواحی 2980 cm^{-1} و 1400 cm^{-1} افزایش پیدا می‌کند. این افزایش شدت، به اصلاح سطح نانو ذرات سیلیکا مربوط می‌باشد که منجر به افزایش آبگریزی لایه‌های سیلیکا شده‌است [۱۶].

شفافیت و زبری سطح، خواصی هستند که با هم در رقابتند. به منظور دستیابی به شفافیت بالا در نور مرئی، اندازه زبری سطح باید از ۱۰۰ نانومتر کمتر باشد [۱۷]. درصد عبور نور فیلم‌های سیلیکای اصلاح نشده و اصلاح شده با ۱۵٪ حجمی از عامل آبگریز ایزواکتیل تری متوکسی سیلان در ناحیه مرئی-فرابنفش در شکل ۶ آورده شده‌است. هر دو پوشش سیلیکا شفاف هستند. لایه‌های سیلیکا با درصد حجمی ۰٪ و ۱۵٪ به ترتیب عبور نور ۹۶٪ و ۹۲٪ نشان می‌دهند.

نتیجه‌گیری

- ۱) فیلم‌های شفاف و فوق آبگریز با حداکثر زاویه 160° به روش سل-ژل دو مرحله‌ای سنتز شدند.
- ۲) زاویه تماس بسترهای شیشه‌ای، به اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا توسط پیوندهای غیرقطبی مانند Si-C و C-H بستگی دارد.
- ۳) با کنترل اندازه ذره، این امکان وجود دارد تا لایه‌های فوق آبگریز شفاف با اندازه ذرات یکنواخت بر روی سطح بستر سنتز نمود.
- ۴) فیلم‌های فوق آبگریز و شفاف در تهیه پوشش‌های دوستدار محیط زیست به منظور کاربردهای صنعتی حائز اهمیت هستند.

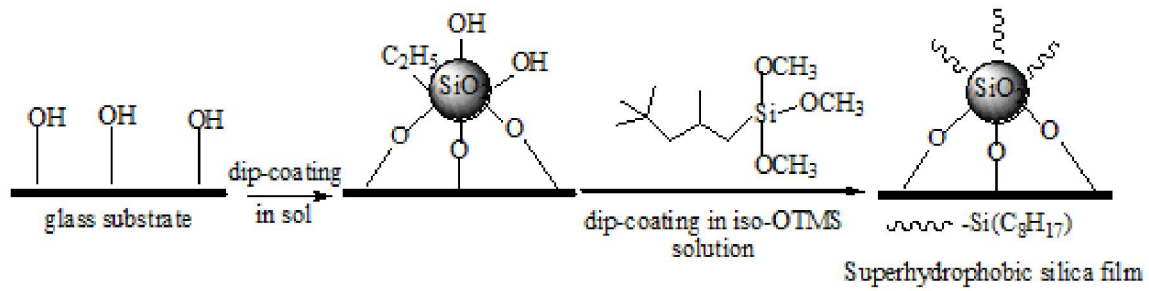
مراجع

۱. D.Y. Nadargi, J.L. Gurave, N.E. Hawaii, A.V. Rao and M. Koebel, "Synthesis and characterization of transparent hydrophobic silica thin films by single step sol-gel and dip coating", *Journal of Alloy and Compound*, ۴۹۶, ۲۰۱۰, ۴۳۶-۴۴۱.
۲. M. Nosonovsky and P.K. Rohatgi, *Biomimetics in materials science: Self-Healing, Self-Lubricating, and Self-Cleaning Materials*, Springer Sci + Business Media., New York, ۲۰۱۲, pp. ۳۱۹-۳۴۰.
۳. A.V. Rao, S.S. Latthe, S.L. Dhere, S.S. Pawar, H. Imai, V. Ganesan, S.C. Gupta and P.B. Wagh, "Control on wetting properties of spin deposited silica films by surface silylation method", *Applied Surface Science*, ۲۵۶, ۲۰۱۰, ۲۱۱۵-۲۱۲۱.
۴. T. Textor and B. Mahltig, "A sol-gel based surface treatment for preparation of water repellent antistatic textiles", *Applied Surface Science*, ۲۵۶, ۲۰۱۰, ۱۶۶۸-۱۶۷۴.
۵. H. Ogihara, J. Xie, T. Saji, "Factor determining wettability of superhydrophobic paper prepared by spraying nanoparticle suspensions", *Colloid and surfaces*, ۴۳۴, ۲۰۱۳, ۳۵-۴۱.
۶. J. Liu, X. Lu, Z. Xin and C. Zhou, "Synthesis and surface properties of low surface free energy silane-functional polybenzoxazine films", *Langmuir*, ۲۹, ۲۰۱۳, ۴۱۱-۴۱۶.

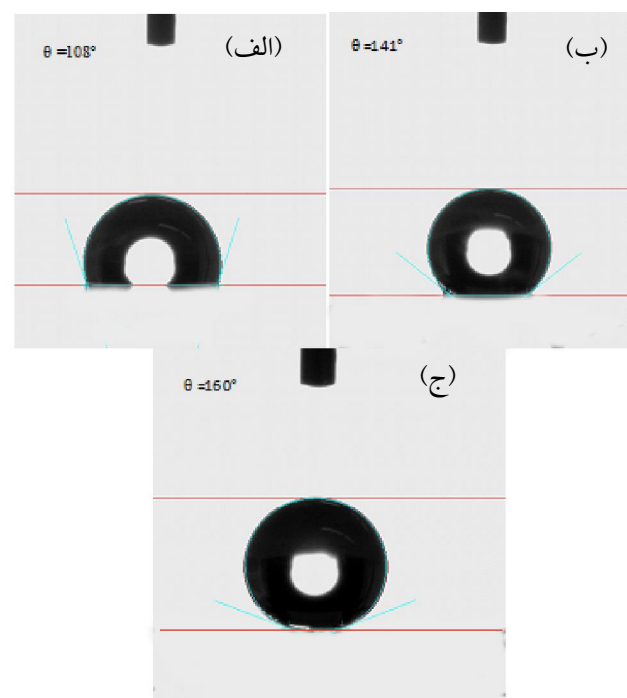
۷. R. Corriu, "Organosilicon chemistry and nano science", *Journal of Organometal Chemistry*, ۶۸۶, ۲۰۰۳, ۳۲-۴۱.
۸. C.Y.K. Lung and J.P. Matinlinna, "Aspects of silane coupling agents and surface conditioning in dentistry", *Journal of Dental Materialism*, ۲۸, ۲۰۱۲, ۴۶۷-۴۷۷.
۹. X.F. Wen, K. Wang, P.H. Pi, J.X. Yang, Z.Q. Cai, L. Zhang, Y. Qian, Z.R. Yang and D. Zheng and J. Cheng, "Organic-inorganic hybrid superhydrophobic surfaces using methyltriethoxysilane and tetraethoxysilane sol-gel derived materials in Emulsion", *Applied Surface Science*, ۲۵۸, ۲۰۱۱, ۹۹۱-۹۹۸.
۱۰. V.G. Parale, D.B. Mahadik, S.A. Mahadik, M.S. Kavale, P.B. Wagh, S.C. Gupta and A.V. Rao, "OTES modified transparent dip coating silica coatings", *Ceramic International*, ۳۹, ۲۰۱۳, ۸۳۵-۸۴۰.
۱۱. V. Purcar, L. Stamatina, O. Cinteza, C. Petcu, M. Ghiurea, T. Miclaus, A. Andronie, Fabrication of hydrophobic and anti reflective coatings based on hybrid silica films by sol-gel process, *Sur. Coating. Tech.* ۲۰۶, ۲۰۱۲, ۴۴۴۹-۴۴۵۴.
۱۲. S.L. Dhere, S.S. Latthe, C. Kappenstein, G.M. Pajonk, V. Ganesan, A.V. Rao, P.B. Waghe and S.C. Gupta, "Transparent water repellent silica films by sol-gel process", *Applied Surface Science*, ۲۵۶, ۲۰۱۰, ۳۶۲۴-۳۶۲۹.
۱۳. M. Ma and R.M. Hill, "Superhydrophobic surfaces", *Current Opinion Colloid & Interface Science*, ۱۱, ۲۰۰۶, ۱۹۳-۲۰۲.
۱۴. N.J. Shirtcliffe, G. Mchle, M.I. Newton and C.C. Perry, "Foam structures: Organo-silica sol-gel foam", *Langmuir*, ۱۹, ۲۰۰۳, ۵۶۲۶-۵۶۳۱.
۱۵. A.V. Rao, S.S. Latthe, S.A. Mahadik and C. Kappenstein, "Effect of different trimethyl silylating agents on the hydrophobic and physical properties of silica aerogels", *Applied Surface Science*, ۲۵۷, ۲۰۱۱, ۵۷۷۲-۵۷۷۶.
۱۶. S.S. Latthe, H. Imai, V. Ganesan and A.V. Rao, "Ultrahydrophobic silica films by sol-gel process", *Journal of Porous and Materials*, ۱۷, ۲۰۱۰, ۵۶۵-۵۷۱.
۱۷. A. Nakajima, "Design of a transparent hydrophobic coating", *Journal of Ceramic Society*, ۱۱۲, ۲۰۰۴, ۵۳۳-۵۴۰.

جدول ۱: تغییرات زاویه تماس بر روی لایه‌های سیلیکا در درصد‌های مختلف iso-OTMS در درجه حرارت ۲۵°C.

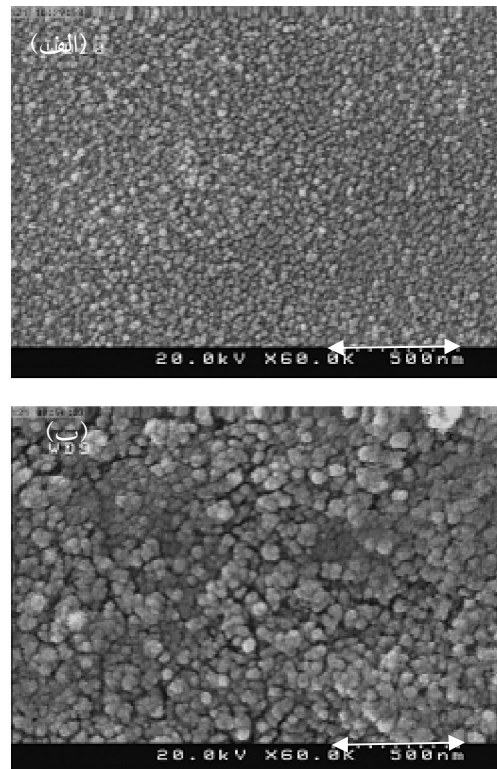
درصد iso-OTMS (% حجمی)	زاویه تماس (θ)
۰	۱۰۸
۲/۵	۱۳۰
۵	۱۳۵
۷/۵	۱۴۱
۱۰	۱۵۴
۱۲/۵	۱۵۵
۱۵	۱۶۰



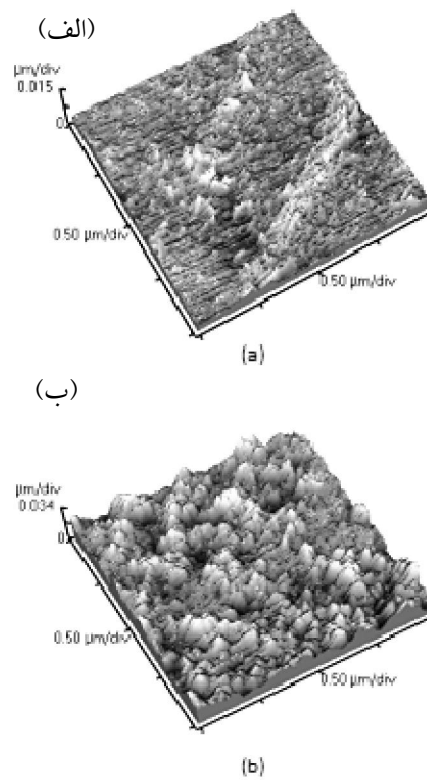
شکل ۱: طرح شماتیک اصلاح سطح نانوذرات سیلیکا بوسیله iso-OTMS بر روی بستر شیشه‌ای.



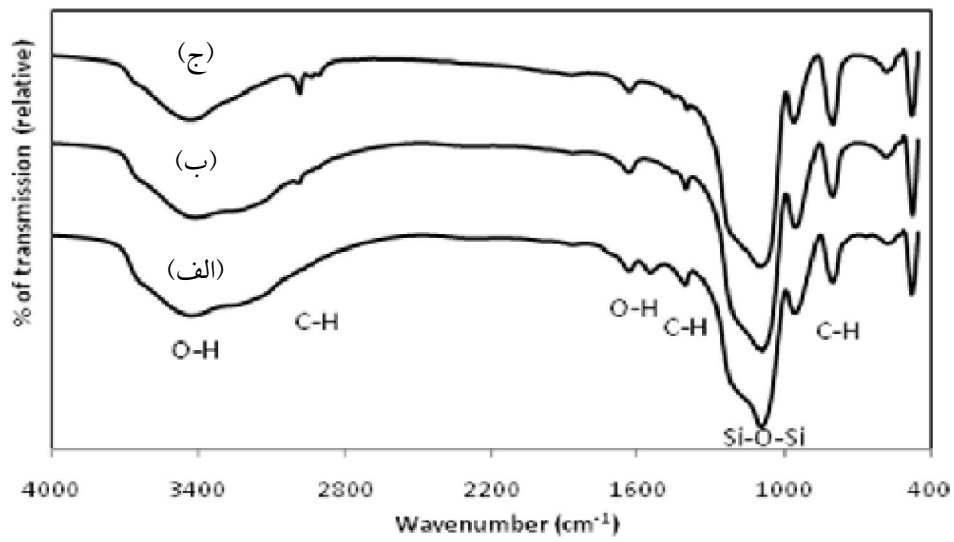
شکل ۲: تصاویر زاویه تماس بر روی فیلم‌های سیلیکای تهیه شده (الف) ۰٪، (ب) ۷/۵٪ و (ج) ۱۵٪ iso-OTMS.



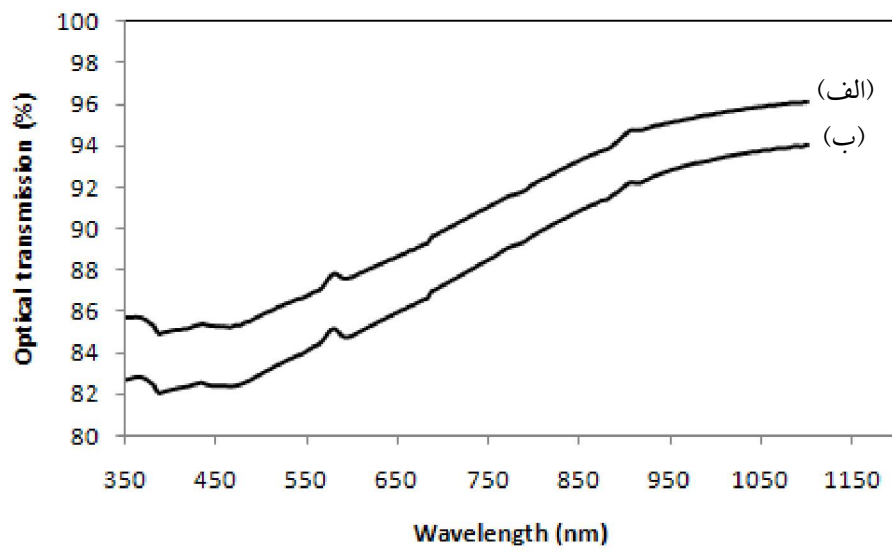
شکل ۳: تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی (FE-SEM) از سطوح (الف) اصلاح نشده (ب) اصلاح شده با ۱۵٪ حجمی iso-OTMS.



شکل ۴: تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) لایه‌های (الف) ۰٪ (ب) ۱۵٪ حجمی از iso-OTMS.



شکل ۵: طیف FT-IR (الف) ۰٪، (ب) ۵٪ و (ج) ۱۵٪ حجمی از iso-OTMS.



شکل ۶: طیف عبور نور پوشش (الف) اصلاح نشده (ب) اصلاح شده با ۱۵٪ حجمی از iso-OTMS.