



خواص خود تمیز شونده و انرژی آزاد سطح پوشش‌های نانوکامپوزیت اتیلن وینیل استات تقویت شده با نانوذرات سیلیکا

مهدی حسن زاده¹، مهدی کاروان^{2*}، احمدرضا پیشه‌ور³

1- کارشناسی ارشد، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

2- استادیار، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

3- استاد، مهندسی مکانیک، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان

* اصفهان، صندوق پستی 84156-83111، mkarevan@iut.ac.ir

چکیده

اطلاعات مقاله:

دریافت: 1400/11/13

پذیرش: 1401/02/12

کلیدواژه‌ها

خود تمیز شونده، نانوسیلیکا، انرژی سطح، آب‌گریزی، پوشش نانوکامپوزیت

ایجاد پوشش‌ها با حداقل مؤلفه‌های مواد و مراحل تولید یکی از چالش‌های امروز در تهیه فیلم‌های نانوکامپوزیتی آب‌گریز است. هدف از این تحقیق تهیه پوشش نانوکامپوزیت پایه پلیمری آب‌گریز و بررسی ارتباط بین خواص آب‌گریزی، میکروساختار، درصد فاز افزودنی و انرژی آزاد سطح آن می‌باشد. بدین منظور، از نانوذرات سیلیکا اصلاح شده با هگزامتیل دی سیلان به عنوان فاز افزودنی و اتیلن وینیل استات به عنوان زمینه و از تولون به عنوان حلال استفاده شد. غلظت پلیمر/ حلال با غلظت 3/3 به عنوان غلظت بهینه برای تشکیل فیلم انتخاب شد. مقادیر 10/10، 20/20 و 30/30 وزنی نانوذرات به محلول اضافه شد و از روش پاشش به دلیل یک مرحله‌ای بودن استفاده شد. نتایج نشان داد پوشش پر شده با 30 درصد نانوسیلیکا دارای حفره‌ها با ساختاری متخلخل و شبکه‌ای بوده که موافق با پیش‌بینی مدل انرژی سطح کیسی - بکستر بود. پوشش‌های نانوکامپوزیتی با 30/30 نانوسیلیکا منجر به زاویه تماس استاتیکی 121 درجه با 34٪ افزایش نسبت به سطح اتیلن وینیل استات خالص و زاویه غلتش 8 درجه با 90٪ کاهش نسبت به نمونه‌های 10 درصد وزنی شدند. انرژی آزاد سطح از سه تئوری اوونز-وندت، فوکس و ون اوس بررسی شد که بر خلاف تئوری ون اوس تئوری‌های فوکس و اوونز-وندت نشان دادند که با افزایش غلظت نانو مواد، جزء قطبی انرژی آزاد سطح پوشش کاهش یافته که مؤید افزایش زوایای تماس تخمین زده شده در این مطالعه بود.

Self-Cleaning Properties and Free Surface Energy of Ethylene Vinyl Acetate (EVA) Nanocomposite Coatings Reinforced with Silica Nanoparticles

Mehdi Hasanzadeh¹, Mehdi Karevan^{1*}, Ahmad Reza Pisevar¹

1- Mechanical Engineering Department, Isfahan University of Technology, Isfahan, Iran.

* P.O.B. 8415683111 Isfahan, Iran, mkarevan@iut.ac.ir

Keywords

Self-cleaning, Nano silica, Surface energy, Hydrophobicity, Nanocomposite coating

Abstract

The preparation of coatings involving the least material components and fabrication route is one of the today's challenges in the development of hydrophobic nanocomposite films. This study aims at the fabrication of a hydrophobic polymer nanocomposite coating and the evaluation of the interplays amongst hydrophobicity, microstructure, fillers loading and free surface energy of the coatings. To achieve this, hexamethyldisilazane functionalized nano-silica as the filler and ethylene vinyl acetate (EVA) as the matrix were used. Toluene was used as the solvent. The concentration of 3% was employed as the optimized solvent ratio to create polymer film. The loadings of 10, 20 and 30 wt% of nanomaterials were added into the solvent followed by a spray technique due to its single step approach. The analyses showed the coating filled with 30 wt% of nano-silica resulted in a porous interconnected structure, in good agreement with the Cassie-Baxter surface energy model. The 30 wt% nano-silica nanocomposite coatings resulted in a static water angle of $\sim 121^\circ$ exhibiting a 34% increase with respect to that in the case of pure EVA and a sliding angle of 8° with 90% reduction compared to the 10 wt% filled coatings due to the high surface roughness. Three surface energy models of Fowkes, Owens-Wendt and Van Oss were employed through which, unlike the case of Van Oss model, the Fowkes and Owens-Wendt models exhibited that with the addition of fillers, the polar component of the free surface energy decreases confirming the increase in the estimated water angle contact.

Please cite this article using:

Hasanzadeh, M., Karevan, M., Pisevar, A. R., "Self-cleaning properties and free surface energy of ethylene vinyl acetate (EVA) nanocomposite coatings reinforced with silica nanoparticles", In Persian, Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 8, No. 3, pp. 1726-1736, 2022. <https://doi.org/10.22068/JSTC.2022.547872.1769>

برای ارجاع به مقاله از عبارت زیر استفاده کنید:

1-مقدمه

ویلهلم بارتلوت و تیم تحقیقاتی‌اش در سال 1937 اصول خود تمیز شونده‌گی را کشف کردند. موضوع سطوح خود تمیز شونده با مشاهده برگ نیلوفر آبی در طبیعت آغاز شد که این گیاه در اثر آب‌گریزی بسیار بالا دارای خواص خود تمیز شونده‌گی بود [1]. قابلیت تر شونده‌گی یکی از خصوصیات مهم سطوح جامد به شمار می‌رود و دو پارامتر توپوگرافی و ترکیب شیمیایی سطح بر آن اثرگذارند. پوشش‌هایی با قابلیت پخش کردن سریع قطرات آب بر روی سطح و تشکیل زاویه تماس کمتر از 5 درجه در مدت زمان کمتر از 0.5 ثانیه را پوشش‌های فوق‌آب‌دوست می‌نامند. سطوح آب‌گریز دارای زاویه تماس بالای 90 درجه و هیستریزس زاویه تماس پایین هستند؛ این دو عامل باعث می‌شوند که قطرات آب تحت زاویه کوچکی بر روی سطح بلغزند و ذرات موجود روی سطح را در حین غلتش به خود جذب کنند که این پدیده اثر خود تمیز شونده‌گی را به دنبال خواهد داشت [2]. این سطوح به دلیل داشتن خواص خود تمیز شونده‌گی، از لحاظ فناوری، قابلیت بالایی برای کاربردهای مختلف دارند که به ویژه در توسعه منسوجات آب‌گریز و سطوح هوشمند امروزه بیشتر مورد توجه بوده است [3-5]. این سطوح، به دلیل دارا بودن ویژگی‌هایی از قبیل خواص خود تمیز شونده‌گی و مقاومت پایین در برابر جریان سیال در کاربردهای زیادی مانند شیشه‌های خود تمیز شونده، برای منازل، کشتی‌ها، پارچه‌ها و مواردی که در آن‌ها احتیاج به کاهش یخ‌زدگی توسط آب فوق سرد است استفاده می‌شوند. می‌توان گفت که یکی از بارزترین ویژگی‌های سطح مایع، تمایل آن‌ها به انقباض و جمع‌شدگی به منظور کاهش سطح به پایین‌ترین مقدار ممکن و رسیدن به حداقل انرژی آزاد می‌باشد. مارتین و همکارانش برای اولین بار سطوح شفاف، مقاوم در برابر سایش¹ و مافوق آب‌گریز² را برای پلی متیل سیلوکسان³ با استفاده از روش ساده و مقیاس‌پذیر⁴ ساختند. پلی متیل سیلوکسان شفاف است و برای مصارف پزشکی استفاده می‌شود و با استفاده از نانوذرات سیلیسیوم اکسید و رزین متیل فیل پویش داده شدند و بعد از چند آزمایش مشخص شد مقاومت به سایش بهبود یافته است [6]. فن لی و همکاران پوشش با استفاده از محلول اپوکسی و مواد با انرژی کم ساختند و به این نتیجه رسیدند که آب‌گریزی و انتقال نور به شدت، به غلظت اپوکسی و زبری سطح بستگی دارد و بالاترین غلظت اپوکسی که از خود بهترین زاویه تماس و انتقال نور را نشان می‌دهد، 5٪ می‌باشد [7]. یائو و همکارانش نانوکامپوزیت پلیمری منعطفی با استفاده از نانولوله‌های کربنی چند دیواره و نانوذرات کروی سیلیکا⁵ به وسیله روش اسپری ساختند و به این نتیجه رسیدند که با افزایش غلظت نانولوله‌ها آب‌گریزی افزایش و سپس کاهش می‌یابد.

افزایش زبری سطح و یا در بیشتر مواقع ایجاد زبری سلسله‌ای میکرو/نانو باعث افزایش آب‌گریزی می‌شود [8]. ونگ و همکاران تأثیر زبری ماکرو بر روی پخش آب، زاویه تماس پیش‌رو و پس‌رو و هیستریزس را بررسی کرده و نشان دادند تا حد بهینه‌ای زبری بر روی زاویه تماس تأثیر بیشتری را دارد [9]. زبری همچنین موضوع حائز اهمیت در خصوص تغییرات در شفافیت پوشش است و ممکن است در عین حال پراکندگی نوری که روی سطح اتفاق می‌افتد را افزایش می‌دهد. برای کاهش این مسأله لازم است زبری سطح کمتر از طول موج نور باشد و ثابت شده است که زبری سطح بایستی کمتر از 100 نانومتر باشد تا از شدت پراکندگی نور بکاهد و هم‌چنین در ساخت سطوح آب‌گریز با شفافیت

بالا مؤثر می‌باشد. در همین راستا هارون و همکارانش سطوح شفاف و آب‌گریز با استفاده از تتراآتوکسیلان⁶، فلئوئورآکلیل سیلان، سیلیکا و گرافن اکساید، آب مقطر، هیدروکلریک اسید و اتانول ساختند. نتایج زاویه تماس زاویه تماس استاتیکی بالای 120 درجه را نشان می‌داد که به خاطر وجود نانوذرات سیلیکا و کربن بوده و با افزودن گرافن و سیلیکا پوشش‌ها متمایل به مات شدن داشتند [10]. نانوذرات سیلیکا به صورت گسترده در توسعه پوشش‌های آب‌گریز و یا مواد آروژلی اعم از آب‌گریز یا آب‌دوست روی سطوح مختلف مورد استفاده قرار گرفته است، که به ویژه در تحقیقات اخیر با دیگر نانومیکرومواد با هدف ارائه خواص چندمنظوره نظیر خواص آنتی باکتری با دیگر ذرات نظیر گرافن، تیتانیوم دی‌اکسید و نانوذرات نقره ترکیب شده‌اند [11-14]. محمدزاده و همکاران در یک روش جدید نانوپوشش‌های سیلیکا را با استفاده از تتراآتوکسی سیلان تهیه کردند که با تغییر در درصد اصلاح‌کننده‌ها زاویه تماس حدود 132 درجه را به دست آورده که تا دمای 200 درجه سانتی‌گراد خواص خود را حفظ می‌کرد [15]. در تحقیقی دیگر شمس و همکاران روش سل-ژل را برای تهیه پوشش آب‌گریز بر پایه تتراآتوکسی سیلان بر روی زیر لایه شیشه استفاده کرده و اثر اکسید نقره بر روی خواص آب‌گریزی را مورد مطالعه قرار دادند و به زاویه ماس 124 بدون اضافه کردن نانوآکسید دست یافتند [16]. در بسیاری از تحقیقات، اثر اصلاح‌کننده سطح به عنوان یک عامل کلیدی در راندمان آب‌گریزی مطرح شده است. داوراه و همکاران، ترکیب تترااتیل اورتوسیلیکات به عنوان پیش‌ماده و اکتیل تری اتوکسی سیلان را به عنوان اصلاح‌کننده در روش ژل بر پایه سیلیکای سنتز مورد بررسی قرار دادند و به زاویه تماس آب حدود 141 درجه رسیدند [17].

انرژی سطوح در رابطه مستقیم با کیفیت آب‌گریزی و خواص خود تمیز شونده‌گی یک پوشش است. بیشتر تئوری‌های انرژی سطحی با این وجود دارای خطا هستند و انرژی آزاد سطح جامد یک مقدار دقیق نیست. در عوض، این مقدار وابسته به مایعات مورد استفاده در آزمایش زاویه تماس می‌باشد و این که کدام تئوری انرژی سطح برای تجزیه و تحلیل داده‌ها انتخاب می‌شود. در مدل ونزل، قطره آب کاملاً سطوح زبر را تر می‌کند ناحیه تماس واقعی مایع-جامد زیر قطره، در سطح زبر بیشتر از سطح صاف است [18]. زمانی که انرژی فصل مشترک جامد-هوا بیشتر از جامد-مایع باشد، با تر شدن سطح زبر، انرژی سیستم کاهش بیشتری می‌یابد، پس سطح زبر با سرعت بیشتری، تر می‌شود. اما در حالتی که انرژی فصل مشترک جامد-مایع بیش‌تر از فصل مشترک جامد-هوا باشد، سطح به صورت ذاتی آب را پس می‌زند و ترشوندگی سطح زبر در این حالت بسیار سخت است.

کیسی و بکستر⁷ در سال 1994 میلادی مدل ونزل را که برای سطوح با فصل مشترک همگن ارائه شده بود را برای یک سطح با فصل مشترک ناهمگن شامل حباب هوای به دام افتاده بود را توسعه دادند. در این حالت اگر سطح، زبری با اندازه مناسب را داشته باشد قطره به صورت معلق روی این برآمدگی‌ها قرار می‌گیرد زیرا مایع به درون حفره‌ها نفوذ نکرده و با سطح جامد مستقیماً تماس ندارد. در مدل ونزل مایع به صورت کامل با آب در تماس است و در مدل کیسی-بکستر با برآمدگی‌های در مقیاس نانو در تماس است اما بر خلاف این دو حالت در حالت اشباع کیسی قطره به صورت کامل در میان میکروزبری‌ها نفوذ می‌کند [19]. نتایج نشان می‌دهد در مدل اشباع کیسی آب به طور کامل

⁵ SiO₂

⁶ Tetraethoxysilane

⁷ Cassie-Baxter

¹ Wear-resistant

² Superoleophobic

³ Polydimethylsiloxane (PDMS)

⁴ Scalable

سوی دیگر، پلیمر الاستومری ترموپلاستیک EVA با خواص الاستومری بالا و قابلیت فرآیند نسبتاً بالا در فرآیندهای ترکیب حلال در ساخت نانوکامپوزیت ها نسبت به دیگر پلیمرهای هم‌پایه خود و یا دیگر پلیمرهای ترموپلاستیک دارای زمان حلالیت پائین بوده و نیازمند به حلال‌های تجاری در دسترس حتی در گریدهای صنعتی است.

2-2 روش ساخت نانوکامپوزیت‌های اتیلن وینیل استات/نانوسیلیکا و پوشش‌دهی زیر سطح شیشه

ابتدا جهت بهینه‌سازی غلظت پلیمر محلول 1، 3 و 5٪ اتیلن وینیل استات در حلال تولوئن تهیه و در دمای محیط بر روی همزن مغناطیسی به مدت 45 دقیقه مخلوط شد. در نهایت غلظت 3٪ به عنوان غلظت بهینه به دلیل عدم رویت عیوب و تخلخل انتخاب شد. به منظور ایجاد یک لایه مسطح و یکنواخت در این تحقیق از روش پاششی استفاده شد. در روش اسپری پارامترهای زیادی بر روی فیلم تشکیل شده تأثیرگذار هستند. یکی از این پارامترها فاصله پیستوله تا نمونه است. در این تحقیق، در مرحله اول پاشش با فشار باد 4 بار و فاصله 30 سانتی‌متر از سر نازل پیستوله تا سطح زیرسطح به عنوان شرایط استاندارد در نظر گرفته شد.

برای تهیه محلول‌های پلیمری با غلظت‌های مختلف نانو، محلول‌های پلیمری با درصد‌های مختلف نانوسیلیکا به شرح زیر تهیه شدند. ابتدا درصد وزنی 1٪ نانوذره نسبت به وزن خالص پلیمر به محلول افزوده شد. به منظور داشتن تفرق⁵ مناسب از التراسونیک به مدت 15 دقیقه و در سه مرحله استفاده شد که به طور پیوسته در هر مرحله 5 دقیقه محلول تحت التراسونیک قرار داده شد و سپس یک دقیقه استراحت به محلول داده شده و مجدداً التراسونیک اعمال گردید. پس از پاشش محلول بر روی زیرسطح و خشک شدن فیلم آب‌گریزی سطح با رفتار قطره آب بر روی سطح به روش تجربی مورد ارزیابی قرار گرفت. لازم به ذکر است قبل از اعمال پوشش سطح زیرسطح کاملاً با اتانول چربی زدایی و خشک شد. در این درصد، فیلم ایجاد شده از یک پوشش آب‌گریز فاصله زیادی داشت. لذا این فرایند با افزودن تدریجی درصد نانوذره و تکرار آزمون آب‌گریزی ادامه یافت. با ادامه این روند در درصد‌های نانوذره 10٪ رفتارهای آب‌گریزی از پوشش به تدریج مشاهده شد و در درصد نانوذره 20٪ پوشش آب‌گریز و در 30٪ نانوذره رفتار ابرآب‌گریزی از پوشش مشاهده شده که کاملاً قطرات آب به صورت کرولی از روی سطح پس زده می‌شد. اسامی نمونه‌ها در مشخص شده است. این نکته قابل ذکر است که پوشش‌ها با 40٪ به دلیل ساختار سطحی با عیوب قابل رویت مورد استفاده قرار نگرفت.

جدول 1 نام‌گذاری اختصاری نمونه‌های ساخته شده

Table 1 The abbreviated name of the specimens

نام نمونه	شماره نمونه
EVA-Pure	1
EVA-%10SiO ₂	2
EVA-%20SiO ₂	3
EVA-%30SiO ₂	4

3-2 مدل‌های محاسبه انرژی آزاد سطح

انرژی آزاد سطحی یکی از مهم‌ترین کمیت‌های ترمودینامیکی است که حالت تعادل اتم‌ها را در لایه سطحی ماده توصیف می‌کند. این پارامتر عموماً برای خواص چسبندگی مورد استفاده قرار می‌گیرد و مقدار آن برای هر ماده مشخص است و می‌توان از این پارامتر برای مطالعات عددی استفاده کرد [20]. از سوی

در بین میکروزبری‌ها و در میان نانوزبری‌ها به صورت کم نفوذ کرده و منجر به افزایش هیستریزس زاویه تماس و افزایش زاویه غلتش شده است. اما در حالت کیسی-بکستر قطره در تماس با نانوزبری‌هاست و به صورت کم در میکروزبری‌ها نفوذ کرده است و این مسأله موجب شده تا چسبندگی قطره به سطح کم شده و زاویه غلتش کاهش یابد. مطالعه تحقیقات گذشته با این وجود نشان می‌دهد سامانه‌های متفاوت پوشش دهی میکرو/نانوکامپوزیتی به منظور آب‌گریز نمودن زیرلایه‌های فلزی، شیشه‌ای و یا پلیمری مستلزم روش‌های چند مرحله و متعدد ساخت، استفاده از مواد فرار متعدد با نرخ خروجی ناچیز لایه آب‌گریز و مواد شیمیایی و افزودنی گران‌قیمت بوده که کاربرد این پوشش‌ها را در پوشش دهی سطوح وسیع در مقیاس‌های فراتر از آزمایشگاهی محدود و یا غیرممکن می‌کند. در این تحقیق، نانوکامپوزیت‌های اتیلن وینیل استات¹ پر شده با نانوذرات سیلیکا اصلاح شده با هگزامتیل دی سیلاناز از روش حلال با غلظت‌های 1٪، 3٪ و 5٪ با حل پلیمر در تولوئن به عنوان حلال تهیه شده و غلظت 3٪ به عنوان غلظت بهینه برای تشکیل فیلم روی سطح شیشه در نظر گرفته شد. با هدف زاویه تماس استاتیکی بالا و زاویه غلتش پایین و همچنین مطالعه اثر افزودن نانوذرات سیلیکا بر روی خواص آب‌گریزی پوشش، درصدهای 1٪، 10٪، 20٪ و 30٪ نانوذرات نسبت به وزن پلیمر مورد بررسی قرار گرفتند. از روش پاشش به دلیل تک‌مرحله‌ای بودن روش و تعمیم آن در پوشش سطوح بزرگ‌تر زیرلایه استفاده شد. مواد و روش ارائه شده در این تحقیق می‌تواند به دلیل مقرون به صرفه اقتصادی بودن پوشش به منظور پوشش دهی سطوح شیشه‌ای با سطح گسترده مورد استفاده قرار گرفته و درک بهتری از ارتباط بین خواص آب‌گریزی و انرژی سطح را در خصوص پوشش‌های نانوکامپوزیتی ارائه دهد.

2- مواد و روش تحقیق

2-1 مواد مورد استفاده در ساخت نانوکامپوزیت

رزین اتیلن وینیل استات 28٪ گرید VA910 از شرکت لاتنه کیمیکال خریداری شد. این رزین به دلیل شفاف بودن، مقاومت در برابر اشعه فرابنفش و همچنین دو بلوکی بودن کوپلیمر و تفاوت قطبیت میان بلوک‌ها انتخاب شد، و همچنین از نانوذرات سیلیکا (SiO₂) شرکت فدک با متوسط اندازه 20 الی 30 نانومتر استفاده شد. حلال تولوئن از شرکت پتروشیمی اصفهان تهیه شد. جهت ایجاد پوشش پلیمری از زیرسطح با جنس آلومینیوم استفاده شد. ورق فویل آلومینیوم با ضخامت 300 میکرون و خلوص 99٪ از شرکت تیسس² آلمان تهیه شد و در ابعاد 7x5 سانتی‌متر آماده‌سازی شد. قبل از استفاده ورق‌ها باید با اتانول چربی زدایی و تمیز شوند. پوشش حاوی اتیلن وینیل استات به عنوان فاز بستر³، تولوئن به عنوان حلال، نانوذرات سیلیکا به عنوان عامل بهبود خواص آب‌گریزی بکار رفته است. هیچگونه اصلاحی بر روی مواد تهیه شده صورت نپذیرفته است. برای انتخاب حلال، آزمون حلالیت اتیلن وینیل استات در حلال‌های تتراهیدروفوران، دی متیل فرم آمید، دی متیل سولفوکسید و تولوئن صنعتی گرفته شد. با توجه به حلالیت اتیلن وینیل استات در تولوئن و قیمت بسیار پایین‌تر آن نسبت به سایر حلال‌ها، این حلال انتخاب شد. همان‌طور که قبلاً اشاره شد، یکی از اهداف محوری تحقیق تهیه پوشش آب‌گریز با قابلیت مقیاس بالا⁴ در پوشش دهی سطوح وسیع بوده که یکی از ارکان تحقق این هدف، فرضیه استفاده از مواد در دسترس و با هزینه تأمین کمتر در مقیاس صنعتی بوده است. از طرف دیگر، نوع نانوذرات مورد استفاده از نانومواد تجاری محسوب شده و در ساخت پوشش‌های آب‌گریز بسیار مورد استفاده قرار گرفته است. از

⁴ Scale up

⁵ Dispersed

¹ Ethylene Vinyl Acetate (EVA)

² Thyssen

³ Matrix

لیفشیتز-ون در والز و جزء قطبی شامل مؤلفه‌ی اسیدی لوئیس و مؤلفه‌ی بازی لوئیس است مطابق با رابطه زیر است [22]:

$$(Y_{LA} (1 + \cos \theta) = 2[(Y_{LA}^D Y_{SA}^D)^{1/2} + (Y_{LA}^+ Y_{SA}^+)^{1/2} + (Y_{LA}^- Y_{SA}^-)^{1/2}]) \quad (3)$$

جدول 2 پیوندهای مربوط به هر قله در طیف FT-IR [23]

Table 2 Bonds correlated to the FTIR spectrum peaks [23]

عدد موج (cm ⁻¹)	پیوند
800	ارتعاش کششی پیوندهای Si-N
850	ارتعاش کششی پیوندهای Si-C
1020	ارتعاش کششی پیوندهای C-O
1078	ارتعاش کششی نامتقارن پیوندهای Si-O
1242	ارتعاش کششی پیوندهای C-O-C
1369	ارتعاش خمشی گروه‌های -CH ₃
1461	ارتعاش گهواره‌ای C-H در گروه‌های -CH ₂
1735	ارتعاش کششی متقارن پیوندهای C=O
2854	ارتعاش کششی متقارن پیوندهای C-H در گروه -CH ₂
2923	ارتعاش کششی نامتقارن پیوندهای C-H در گروه -CH ₂

2-4- مشخصه‌یابی پوشش‌های نانوکامپوزیتی

به منظور بررسی پیوندها و گروه‌های عاملی پوشش‌های نانوکامپوزیتی تهیه شده از آنالیز طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه⁵ استفاده شد. به منظور بررسی خواص مورفولوژی و ساختار سطح پوشش‌ها و تخلخل سطح از آزمون میکروسکوپ الکترون روبشی (SEM)، مدل FE-SEM QUANTA FEG (USA) 450 استفاده شد. به منظور جلوگیری از تجمع الکترونی سطح نمونه‌ها با ذرات طلا پوشش داده شد. به منظور ارزیابی زاویه تماس آب و تخمین آب‌گریزی پوشش‌های تهیه شده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس آب شرکت سولار مدل CA-500 A استفاده شد، که بر اساس شکل قطره روی سطح پوشش تهیه شده و اندازه‌گیری زاویه تماس استاتیکی، خصوصیات ترشوندگی و انرژی سطح پوشش‌های مورد مطالعه قرار گرفت. به منظور بررسی زبری سطوح از دستگاه زبری سنج مدل sj-210 ساخت شرکت میتوتویو استفاده شد.

3-نتایج و بحث

3-1- تحلیل FT-IR نمونه‌های نانوکامپوزیت اتیلن وینیل استات/نانوسیلیکا طیف‌های FT-IR مربوط به نمونه‌های اتیلن وینیل استات فاقد و حاوی درصد‌های مختلف نانوسیلیکا در شکل 1 و پیوندهای مرتبط با قله‌های مشخصه در طیف FTIR در جدول 2 [23, 24] نشان داده شده است. با توجه به نتایج آزمون، وجود پیوندهای C-H، C-O، و C=O در ساختار اتیلن وینیل استات و همچنین پیوندهای Si-C، Si-N، و C-H در ساختار هگزا متیل دی سیلازان قابل مشاهده است. همچنین، با توجه به نتایج در طیف اتیلن وینیل استات قله‌های قابل مشاهده در اعداد موج 2854 cm⁻¹ تا 2923 cm⁻¹ به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن پیوندهای C-H و قله واقع شده در عدد موج حدود 1369 cm⁻¹ مربوط به ارتعاش خمشی پیوندهای C-H در گروه‌های -CH₃ (انتهای زنجیره‌های پلیمری) می‌باشد [24, 25]. همچنین ارتعاش گهواره‌ای مربوط به پیوندهای C-H در گروه‌های -CH₂ (وسط زنجیره‌های پلیمری) در 1461 cm⁻¹ قله جذبی نشان داده است [23]. وجود

دیگر، اهمیت دیگر روش‌های محاسباتی و تحلیلی در تعیین انرژی سطح مواد ناشناخته‌تر به عنوان مثال در انتخاب زوج مؤلفه‌های کامپوزیتی در میکرو/نانوکامپوزیت‌ها و بررسی آبدوستی/آب‌گریزی این مواد در لایه فاز میانی در سطح مشترک و ارتباط آن با مکانیزم‌های تقویت‌کنندگی فازهای افزودنی است. سطوح مواد جامد را می‌توان به دو دسته‌ی سطوح با انرژی سطح بالا و پایین می‌توان تقسیم کرد [20]. تا به امروز، متداول‌ترین روش برای تعیین انرژی سطح بر اساس اندازه‌گیری زاویه تماس است. هنگامی که برای یک مایع واحد (به طور معمول آب) اندازه‌گیری می‌شود، زاویه تماس اندازه‌گیری شده میزان آب‌گریزی یا عدم آب‌گریزی سطح را نشان می‌دهد. کشش سطحی مقدار انرژی یا کار لازم بر واحد سطح برای افزایش مساحت سطح یک مایع می‌باشد به صورتی که بتوان بر نیروهای بین مولکولی مایع غلبه کرد. البته کشش سطحی را می‌توان نیرو بر واحد طول نیز تعریف کرد. کشش سطحی را غالباً با γ نشان می‌دهند و واحد آن به صورت نیرو بر واحد طول N/m و یا انرژی بر واحد سطح J/m² تعریف می‌گردد. برای تعریف دقیق‌تر، اصطلاح تنش بین سطحی¹ مربوط به مرزهای فاز مایع/مایع و مایع/جامد می‌باشد. برای حالت مایع/گاز به تنش سطح² و برای حالت جامد/گاز به انرژی آزاد سطح³ اشاره می‌شود. سه مدل مختلف سطوح آب‌گریز بر مبنای هیستریزس زاویه تماس در این بخش توضیح داده شده است.

برای تعاملات خاص (قطبی) بین سطوح جامد و مایع از تئوری اوونز/وندت⁴ استفاده می‌شود که این تئوری انرژی سطح جامدات را به دو قسمت قطبی و غیر قطبی تقسیم می‌کند؛ جز غیر قطبی شامل پیوندهای واندروالسی و جز قطبی شامل پیوندهای دوقطبی-دوقطبی و دوقطبی-القایی و پیوندهای هیدروژنی می‌باشد. از لحاظ ریاضی، این تئوری بر دو معادله اساسی گودز و یانگ بنا شده است که تعامل بین سطوح جامد و مایعات را توصیف می‌کند که معادله آن به شرح زیر است [20]:

$$\left(\frac{Y_{LA} (\cos \theta + 1)}{2 (Y_{LA}^D)^{1/2}} = (Y_{SA}^P)^{1/2} \frac{(Y_{LA}^P)^{1/2}}{(Y_{LA}^D)^{1/2}} + (Y_{SA}^D)^{1/2} \right) \quad (1)$$

برای محاسبه انرژی سطح جامد، لازم است اطلاعات زاویه تماس چند مایع بر روی سطح جامد به دست آورده شود [21]. اگرچه تئوری اوونز/وندت برای سطوح با قطبیت متوسط بسیار خوب عمل می‌کند، اما به دلیل نیاز استفاده از مایعات متعدد برای آزمایش و همچنین انتخاب این مایعات توسط آزمایشگر نامناسب است. نظریه فوکس⁵ انرژی سطح جامد را به دو قسمت قطبی و غیر قطبی تقسیم می‌کند. در حقیقت، نظریه فوکس از نظر ریاضی معادل تئوری اوونز/وندت است. با این حال، مبنای آن تا حدودی متفاوت است [8]. نظریه فوکس نشان می‌دهد که انرژی چسبندگی میان جامد و مایع را می‌توان به تعاملات بین بخش قطبی و غیر قطبی تقسیم کرد. معادله 2 نشان دهنده تئوری فوکس می‌باشد [36].

$$\left((Y_{LA}^D)^{1/2} (Y_{SA}^D)^{1/2} + (Y_{LA}^P)^{1/2} (Y_{SA}^P)^{1/2} = \frac{Y_{LA} (\cos \theta + 1)}{2} \right) \quad (2)$$

در این تحقیق از تئوری ون اوس⁶ نیز استفاده شد که بر اساس این تئوری انرژی سطح جامدات به سه جزء تقسیم شده که شامل مؤلفه‌ی غیر قطبی

⁵ Fowkeskl.

⁶ Van Oss

⁷ FTIR

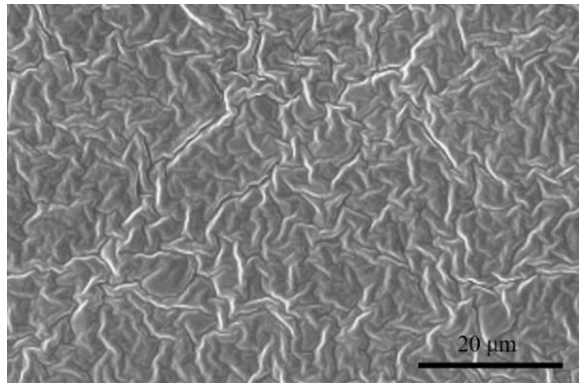
¹ Interfacial tension (IFT)

² Surface tension

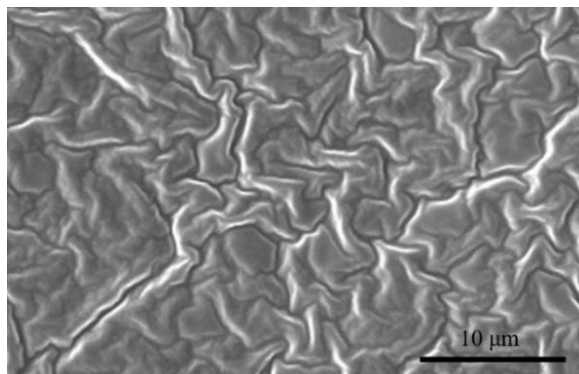
³ Surface free energy

⁴ Owens-Wendt

زاویه غلتش بالایی داشته باشد که این مسأله در آزمون زاویه تماس در ادامه این تحقیق بررسی شده و تأیید گردید.



(الف-ا)



(ب-ب)

Fig. 2 SEM images of pure EVA specimens in (a) 5000 and (b) 10000 magnifications

شکل 2 تصاویر SEM سطح نمونه EVA-Pure در (الف) بزرگمایی 5000 و (ب) 1000 برابر

در تصاویر SEM شکل 3 وجود نانوذرات سیلیکا که به صورت ذرات سفید رنگ می‌باشند در شکل نمایش داده شده است. با وجود اضافه شدن نانو مواد به پوشش، سطح پوشش صاف می‌باشد و نتیجه این پدیده در آزمون زاویه تماس نیز مشخص است.

نتایج نشان می‌دهد با وجود افزودن نانوذرات ترکیب شیمیایی سطح تغییر کرده و بهبود زاویه تماس استاتیکی زاویه غلتش هنوز بالا می‌باشد که مبین حالت اشباع کیسی می‌باشد، چرا که غلظت نانوذرات هنوز به مقدار کافی بالا نرفته و منجر به نفوذ کم قطرات آب به طور کامل در بین میکروزبری‌ها و در میان نانوزبری‌ها شده که خود منجر به افزایش هیستریزس زاویه تماس و افزایش زاویه غلتش می‌شود. دلیل عدم تشکیل ساختار حفره‌ای با وجود افزودن نانو مواد را می‌توان به غلظت کم نانو مواد نسبت داد. تصاویر میکروساختار SEM در شکل 4 نشان می‌دهد با افزودن درصد بیشتری از نانومواد پدیده جدایش فازی رخ می‌دهد و ساختار حفره‌ای تشکیل می‌شود. با افزودن نانو مواد، این فرآیند به دلیل نقش تشکیل هسته نانوذرات تسریع می‌شود. در جریان جداسازی فاز، فاز پلیمر به نواحی غنی از پلیمر (حلال ضعیف) و فقیر- پلیمر (غنی از حلال) جدا می‌شود. سپس، آن مناطق با حلال غنی به دلیل تبخیر سریع مولکول‌های حلال که نتیجه تکنیک پاشش است، از بین می‌روند [28, 29].

این قله‌ها در طیف اتیلن وینیل استات تأییدکننده حضور تعداد زیادی پیوند C-H در ساختار این ماده است. همچنین وجود دو قله جذبی در 1735 cm^{-1} و 1020 cm^{-1} به ترتیب مؤید وجود پیوندهای C=O و C-O در ساختار رزین اتیلن وینیل استات است. پیوند C-O-C موجود در ساختار این رزین نیز در 1242 cm^{-1} قله جذبی نشان داده شده است [23, 26]. بنابراین وجود این قله‌ها در طیف FT-IR مربوط مؤید وجود ساختار اتیلن وینیل استات می‌باشد. با افزودن عامل سیلیکا به سیستم، برخی قله‌های جدید در ساختار ماده پدید آمده که شدت این قله‌ها با افزودن درصد این عامل تشدید شده است. مطابق با شکل 1، قله‌های جدید پدیدار شده در عدد موج‌های 800 cm^{-1} ، 1078 cm^{-1} و 850 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاش کششی پیوندهای Si-O، Si-C، N و Si-C می‌باشد [24, 27]. پیوندها Si-N و Si-C که قله آن‌ها در طیف FT-IR مشخص است، در ساختار هگزا متیل دی سیلان قابل مشاهده می‌باشد و بنابراین افزایش شدت قله مربوط به این دو پیوند با افزایش درصد عامل سیلیسیم دار قابل توجیه می‌باشد.

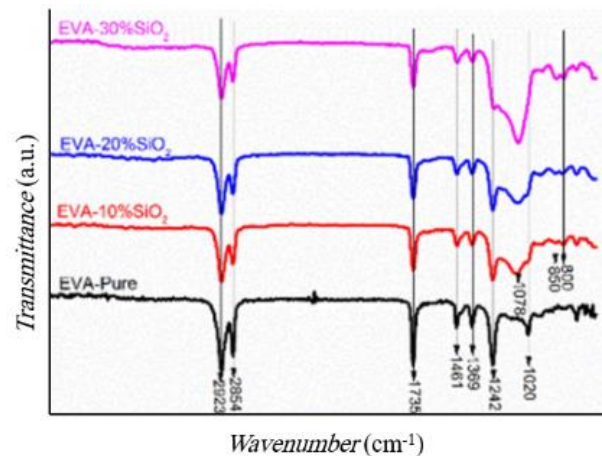


Fig. 1 FTIR spectrums of EVA as a function of the nano-silica loading fraction

شکل 1 طیف‌های FT-IR نمونه‌های اتیلن وینیل استات بر حسب درصدهای مختلف نانوسیلیکا

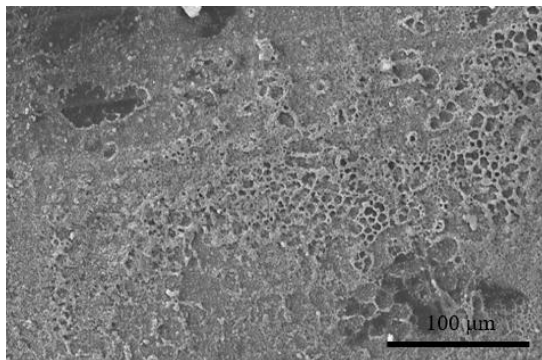
تشدید شدت قله مربوط به پیوند Si-O با افزایش درصد عامل سیلیسیم دار در طیف‌های مربوط قابل توجیه است چرا که هرچقدر غلظت این ماده در رزین افزایش یابد، لازم است تعداد پیوندهای بین این ماده و رزین نیز بیشتر نمایش داده شود که خود مبین افزایش پیوندهای اتصالی بین عامل سیلیکا و رزین و افزایش برهم کنش‌های سطح دو فاز زمینه و سیلیکا است.

2-3- مورفولوژی و میکروساختار پوشش‌های نانو کامپوزیتی

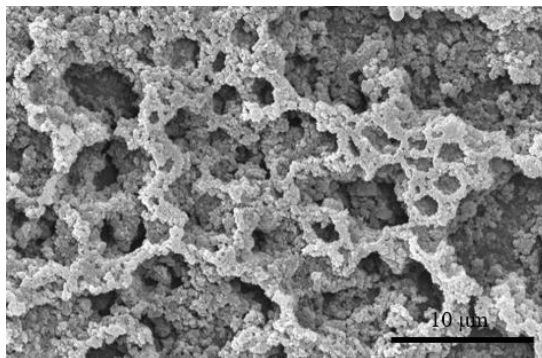
شکل 2 تصاویر SEM نمونه EVA-Pure (نام نمونه) را در دو بزرگمایی نشان می‌دهد. مشاهده می‌شود که سطح از بخش‌های مجزا از هم تشکیل شده است که این پدیده را می‌توان به دوبلوکی بودن کوپلیمر نسبت داد چرا که پلیمر مورد استفاده از یک قسمت قطبی و از یک قسمت غیر قطبی تشکیل شده است. سطوح مجزا از هم الزاماً به معنای جدایش فازی کومونومری موجود در EVA نبوده، بلکه در مقیاس نمایش داده شده توسط تصاویر میکروسکوپی SEM سطح پوشش داده شده تنها به دلیل پیدایش مرزهای غنی از حلال پیرامون مناطق غنی از پلیمر به‌طور مقطع¹ شکل گرفته است. این سطح کاملاً صاف و یکنواخت بوده و به همین دلیل انتظار می‌رود که زاویه تماس کم و

¹ Segmental

تصویر مورفولوژی SEM در شکل 5 به خوبی نشان دهد با افزودن 30٪ وزنی سیلیکا به نمونه ساختار سطح به سمت یک حالت شبکه‌ای می‌رود که این پدیده ناشی از فرایند جداسازی فاز می‌باشد. از دست دادن حلال در فصل مشترک نمونه-هوا منجر به تغییر ناهمگن غلظت حلال در نمونه شده [30] و زمانی که غلظت حلال به مقدار بحرانی می‌رسد جدایش فاز ابتدا در محل تماس نمونه-هوا رخ می‌دهد که این کاهش سریع غلظت حلال منجر به جدایش فاز و در نتیجه تشکیل مناطق غنی از پلیمر و فقیر پلیمر می‌شود که در نهایت باعث شکل‌گیری ساختار شبکه‌ای می‌شود. در بعضی از نقاط نانوذرات بیشتر جمع (کلوخه‌ای)¹ شده‌اند که حاکی از تجمع غیر یکنواخت نانوذرات دارد [31]. جهت بررسی دقیق‌تر تغییر اندازه تخلخل‌های شبکه با تغییر مقدار نانوذرات از نرم‌افزار پردازش تصویر Image J استفاده شده و توزیع اندازه حفرات در تصاویر مربوط به بزرگنمایی 2500 برابر شکل 6 مطابق با نتایج میکروساختار آنالیز SEM برای نمونه‌های EVA-%20SiO₂ و EVA-%30SiO₂ اندازه‌گیری شده است.



(الف-ا)

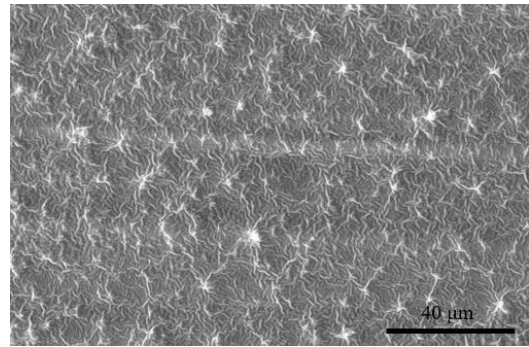


(ب-ب)

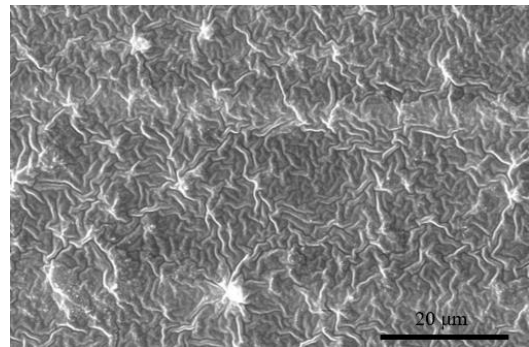
Fig. 5 SEM images of EVA-%30 SiO₂ specimens in (a) 1000 and (b) 2500 magnification

شکل 5 تصاویر SEM نمونه EVA-%30 SiO₂ در (الف) بزرگنمایی 1000 و (ب) 10000 برابر

هیستوگرام توزیع اندازه تخلخل مربوط به این دو نمونه در شکل 7 (الف) و (ب) نمایش داده شده است. همان‌گونه که از شکل 7 مشخص است، بیشترین تعداد اندازه حفرات در نمونه حاوی 20٪ نانوذره بین 6 تا 8 میکرومتر بوده است در حالی که در نمونه حاوی 30٪ نانوذرات بیشترین تعداد حفرات در محدوده 2 تا 3 میکرومتر بوده است. همچنین توزیع اندازه حفرات در نمونه حاوی 20٪ نانوذره نسبت به نمونه دیگر نرمال‌تر است. داده‌های آماری مستخرج از این اندازه‌گیری در جدول 3 گزارش شده است.



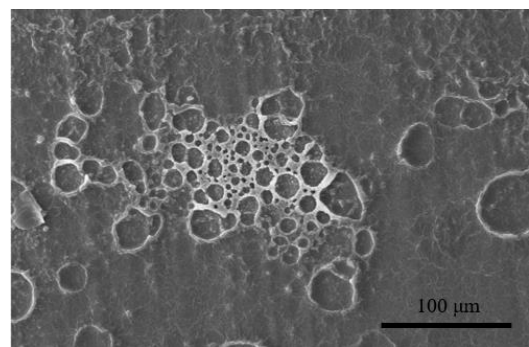
(الف-ا)



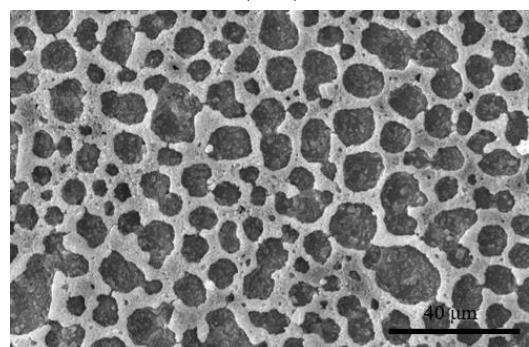
(ب-ب)

Fig. 3 SEM images of EVA-%10 SiO₂ specimens in (a) 2500 and (b) 5000 magnifications

شکل 3 تصاویر SEM نمونه EVA-%10 SiO₂ در (الف) بزرگنمایی 2500 و (ب) 5000 برابر



(الف-ا)



(ب-ب)

Fig. 4 SEM images of EVA-%20 SiO₂ specimens in (a) 1000 and (b) 2500 magnification

شکل 4 تصاویر SEM نمونه EVA-%20 SiO₂ در (الف) بزرگنمایی 1000 و (ب) 2500 برابر

¹ Agglomerated

جدول 3 داده‌های آماری حاصل از اندازه‌گیری توزیع اندازه حفرات حاصل از نمونه‌های حاوی 20٪ و 30٪ نانوسیلیکا

Table 3 Statistical information in the pore size distribution obtained from specimens loaded with 20 wt% and 30 wt% of nano-silica

میانگین (μm)	اندازه کوچک‌ترین حفره (μm)	اندازه بزرگ‌ترین حفره (μm)	نمونه
9.1	2.21	18.98	EVA-%20 SiO ₂
3.26	1.52	7.7	EVA-%30 SiO ₂

مطابق با جدول 3 مشاهده می‌شود که اندازه میانگین حفرات در نمونه حاوی 20٪ نانوذره حدود 3 برابر از قطر حفرات نمونه حاوی 30٪ نانوذره بزرگ‌تر است و این مسأله قبلاً نیز توسط کیم و همکارانش گزارش شده است [26]. همچنین در این جدول اختلاف بین کوچک‌ترین و بزرگ‌ترین حفرات موجود در دو نمونه مورد مطالعه قابل توجه بوده و بیشتر بودن این پارامترها در نمونه حاوی 20٪ نانوذره نسبت به نمونه حاوی 30٪ نانوذره مشهود است. وقتی نانوذرات افزوده می‌شوند به دلیل نقش تشکیل هسته، فرایند حفره حفره شدن سطح بهتر اتفاق می‌افتد. همچنین مشخص شد که افزودن نانوذرات منجر به تخریب سریع‌تر از حلال می‌شود و بنابراین، در حضور نانوذرات، این پوشش با سرعت بیشتری خشک می‌شود. مشاهدات نشان می‌دهد، با افزایش محتوای سیلیس، روند خشک شدن تسریع شده که منجر به تشکیل منافذ کوچک‌تر در سطح پوشش می‌شود. نمونه با 40٪ نانوذره تمام سطح پوشیده شده از نانوذره می‌باشد. این پدیده ناشی از نسبت سطح زیاد نانو مواد نسبت به پلیمر بوده زیرا پلیمر قابلیت ترکنندگی کافی برای نانوذرات را نداشته و عملاً ساختار حفره‌ای نیز تشکیل نشده است.

3-3- زاویه تماس استاتیکی

نتایج حاصل از اندازه‌گیری زاویه تماس در جدول 4 ذکر شده است. زوایای گزارش شده میانگین 3 اندازه‌گیری متوالی در 3 ناحیه متفاوت از سطح هر پوشش می‌باشد. نتایج به خوبی نشان می‌دهد افزودن نانوذرات منجر به ایجاد سطوح آب‌گریزتر شده و مقدار آن در درصد وزنی 30٪ نانوسیلیکا به حداکثر می‌رسد. یکی دیگر از معیارهای مرتبط با آب‌گریزی سطوح زاویه غلتش است که برای نمونه‌ها اندازه‌گیری شده و در جدول 5 نشان داده شده است. محاسبه زاویه غلتش بر مبنای مرجع [32] می‌باشد. همان‌طور که ملاحظه می‌شود با افزایش درصد نانوذرات اصلاح شده زاویه تماس افزایش، و زاویه غلتش کاهش می‌یابد و بیشترین زاویه تماس و کمترین زاویه غلتش مربوط به نمونه می‌باشد. شکل 8 نمایشگر زاویه تماس آب بر روی پوشش نانوکامپوزیتی 30٪ وزنی نانوسیلیکا در مقایسه با پوشش مرجع (اتیلن وینیل استات خالص) است که مقادیر عددی آن در جدول 4 گزارش شده است.

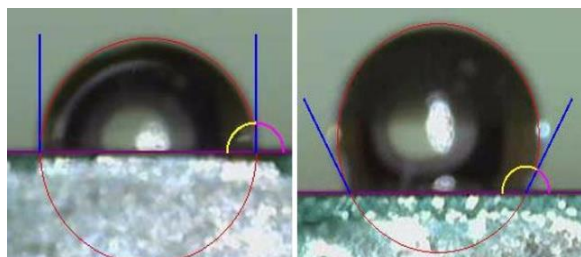
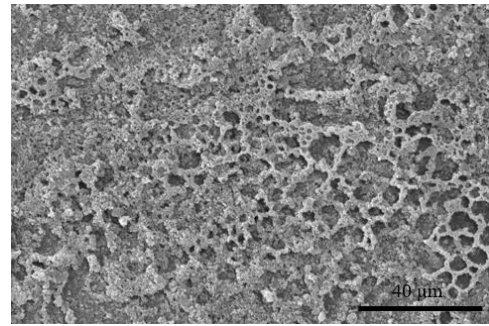
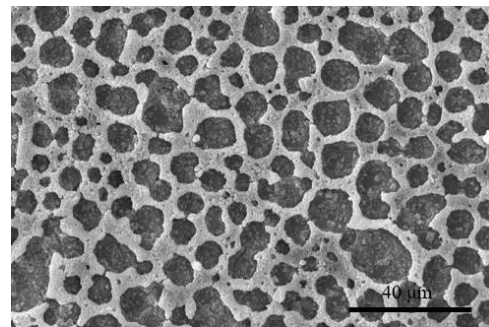


Fig.8 Contact angle of pure EVA and 30 wt% nano-silica filled specimens

شکل 8 زاویه تماس نمونه‌های پلی‌اتیلن استات خالص و نمونه پر شده با 30٪ وزنی نانوسیلیکا



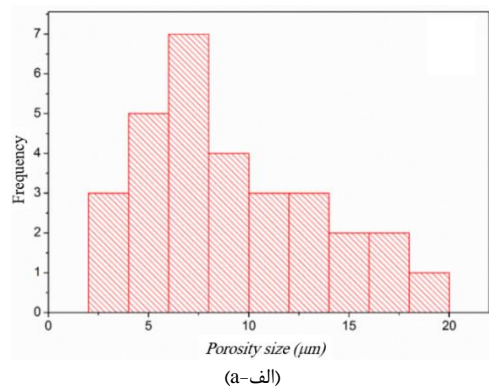
(الف-ا)



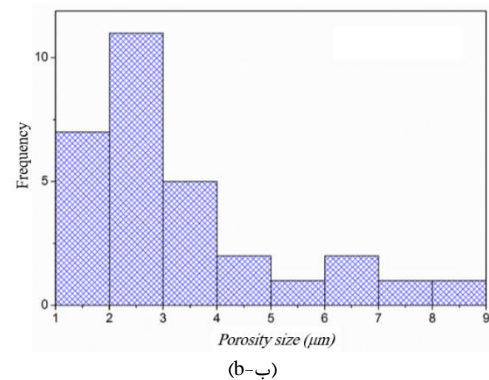
(ب-ب)

Fig. 6 SEM images of SiO₂/EVA nanocomposites in 2500 magnification in specimens filled with (a) 20% and (b) 30% of nano-silica

شکل 6 تصاویر SEM نانوکامپوزیت‌های پلی‌اتیلن استات/نانوسیلیکا در بزرگنمایی 2500 برابر جهت بررسی توزیع اندازه حفرات در دو نمونه (الف) حاوی 20٪ و (ب) حاوی 30٪ نانوسیلیکا



(الف-ا)



(ب-ب)

Fig.7 Pore size distribution histogram of nanocomposites filled with (a) 20 wt% and (b) 30 wt% of nano-silica

شکل 7 هیستوگرام توزیع اندازه حفرات نانوکامپوزیت‌های (الف) حاوی 20٪ و (ب) حاوی 30٪ نانوسیلیکا

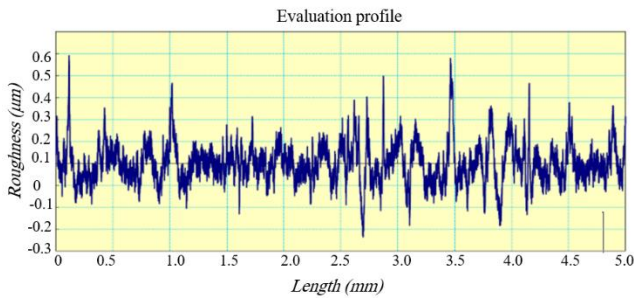


Fig.9 Surface roughness profile of EVA-pure specimens
شکل 9 پروفایل زبری سطح نمونه EVA-Pure

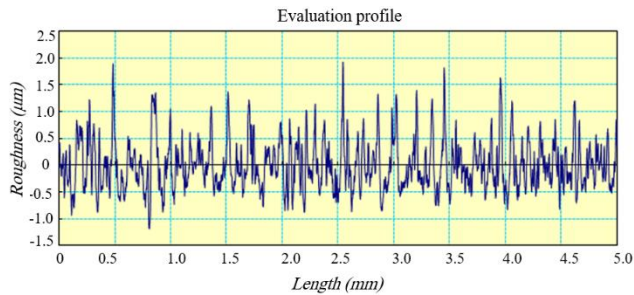


Fig.10 Surface roughness profile of EVA-%10 SiO₂ specimens
شکل 10 پروفایل زبری سطح نمونه EVA-%10 SiO₂

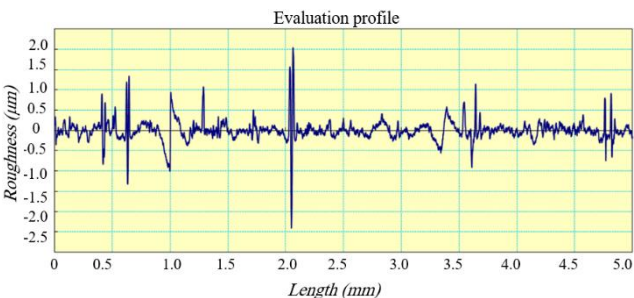


Fig.11 Surface roughness profile of EVA-%20 SiO₂ specimens
شکل 11 پروفایل زبری سطح نمونه EVA-%20 SiO₂

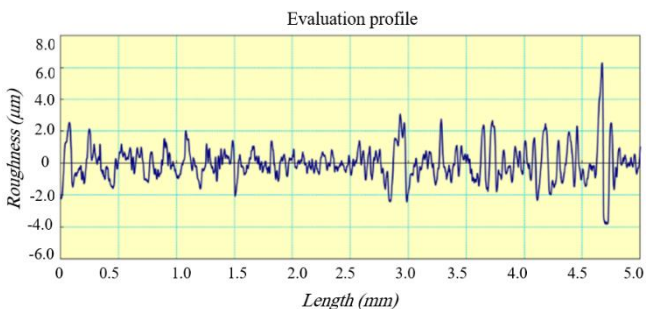


Fig.12 Surface roughness profile of EVA-%30 SiO₂ specimens
شکل 12 پروفایل زبری سطح نمونه EVA-%30 SiO₂

جدول 7 پارامترهای زبری نمونه‌های نانوکامپوزیتی پر شده با نانوسیلیکا

	EVA-Pure	EVA-%10SiO ₂	EVA-%20SiO ₂	EVA-%30SiO ₂
Ra (µm)	0.069	0.151	0.363	0.768
Rq (µm)	0.092	0.259	0.466	1.071
Rsk (µm)	0.726	0.310	0.818	0.703

جدول 4 زاویه تماس استاتیکی با آب بر روی پوشش‌های نانوکامپوزیتی

Table 4 Static contact angle using water droplet on the nanocomposite coatings

نمونه	زاویه تماس (θ)
Pure-EVA	90.1
EVA-%10 SiO ₂	97.5
EVA-%20 SiO ₂	103.5
EVA-%30 SiO ₂	121.32

جدول 5 زاویه غلتش آب بر روی نمونه‌ها با پوشش‌های نانوکامپوزیتی

Table 5 Sliding angle obtained from nanocomposite coatings

نمونه‌ها	زاویه غلتش
Pure-EVA	بدون غلتش
EVA-%10 SiO ₂	85
EVA-%20 SiO ₂	20
EVA-%30 SiO ₂	8

مطابق با تحقیقات دیگر، استفاده از مقادیر بالای نانوذرات به دلیل عدم قابلیت پلیمر در نگهداری نانوذرات در فیلم پلیمری امکان‌پذیر نمی‌باشد. با توجه به شکل 5 لایه سطحی با نانوذرات پوشیده شده است که همین مسأله موجب کاهش انرژی سطح و آب‌گریزی نمونه شده است که این بهبود آب‌گریزی را می‌توان به تجمع نانو مواد نسبت داد که همین پدیده توسط ایمان حجازی و همکاران گزارش شده است [33]. در نمونه‌های EVA-%10 SiO₂ و EVA-%20 SiO₂ با وجود افزودن نانو مواد، زاویه غلتش افزایش یافته و این حالت مطابق با پیش‌بینی مدل اشباع کیسی است چرا که غلظت نانو مواد به حد کافی نبوده و قطره به درون میکروزبری‌ها و به مقدار کم درون نانوزبری‌ها نفوذ کرده و موجب می‌شود تا زاویه غلتش افزایش یابد.

برای اندازه‌گیری انرژی آزاد سطح پوشش‌ها از داده‌های شرکت کروس استفاده شده است. لازم به ذکر است کشش سطح مایعات استفاده شده در آزمون زاویه تماس، با روش قطره آویزان اندازه گرفته شده که در تطابق با مقادیر گزارش شده در [34] می‌باشد. در این تحقیق، از زاویه تماس تولون، تتراهیدروفوران و سیکلوهزان بر روی سطوح استفاده شد که نتایج آن در جدول 6 نشان داده شده است.

جدول 6 زاویه تماس مایعات استفاده شده برای اندازه‌گیری انرژی سطح

Table 6 Contact angle of liquids used to measure the surface energy

نمونه	زاویه تماس (θ)		
Pure-EVA	تولون	سیکلوهگزان	تتراهیدروفوران
EVA-%10 SiO ₂	32.66	43.17	26
EVA-%20 SiO ₂	36.27	59.75	30.35
EVA-%30 SiO ₂	21.94	52.08	31.39
		42.18	27.42

3-4- زبری سطح پوشش نانوکامپوزیت پلی‌اتیلن استات/نانوسیلیکا

در میان پارامترهای موجود برای اندازه‌گیری زبری سطح بیشتر از پارامترهای زبری متوسط (Ra) و جذر متوسط مربع (Rq) بیشتر مورد بررسی قرار می‌گیرند [35]. زبری سطح نمونه‌ها در یک طول 5 میلی‌متر اندازه‌گیری شده است. در شکل‌های 9 الی 12 پروفایل زبری سطوح نمونه‌ها ارائه شده است. در جدول 7 مقادیر Ra، Rq، Rsk ارائه گردیده است. با توجه به مقادیر جدول 7 مشاهده می‌شود که با افزایش درصد نانو مواد زبری سطح افزایش می‌یابد و این زبری ایجاد شده تأثیر مستقیمی بر روی زاویه غلتش دارد و با افزایش زبری سطح زاویه غلتش افزایش می‌یابد.

جدول 11 قسمت قطبی انرژی آزاد سطح محاسبه شده را نشان داده که مجموع جزء بازی و اسیدی است و با افزایش نانو مواد افزایش پیدا کرده است. این نتایج در تقابل با دو تئوری قبلی بوده چرا که با افزایش نانو مواد قسمت قطبی انرژی آزاد سطح باید کاهش پیدا کرده و دلیل این مسأله افزایش زاویه تماس استاتیکی آب می‌باشد. در نتیجه این تئوری توانایی لازم برای تخمین انرژی آزاد سطح این پوشش را ندارد. تصور می‌گردد فرض‌های در نظر گرفته شده در توسعه تئوری ون اوس حساسیت بیشتری به نوع مواد مورد استفاده و خصوصیت فیزیکی-شیمیایی آن‌ها داشته که در برخی از سامانه‌های نانو کامپوزیتی فرض‌های ترمودینامیکی مدل مذکور نقض می‌گردد. یکی از این موارد، کیفیت برهم‌کنش‌های فاز پرکننده/پلیمر یا فاز میانی در سطح مشترک پرکننده و پلیمر است که دارای خصوصیات فیزیکی و ساختاری متفاوت از پلیمر فاز زمینه است که مدل به عنوان فاز سوم در نظر نگرفته است. این امر به ویژه در نانو کامپوزیت‌ها به سبب سطح ویژه بالای نانومواد قابل توجه است. همچنین، علاوه بر خصوصیات ترمودینامیکی سطح و سطح/مایع مورد آزمایش، هندسه سطوح (پستی و بندی مقیاس میکرو/نانو) نیز می‌تواند باعث تناقض در فرض‌های مدل و شرایط واقعی عملکردی پوشش گردد.

جدول 11 اجزای مختلف انرژی آزاد سطح با تئوری ون اوس

Table 11 The surface energy components based on the Van Oss theory

	γ_{SA}	γ_{SA}^D	γ_{SA}^+	γ_{SA}^-
Pure-EVA	26.6	19.1	7.54	0.02
EVA-% 10 SiO ₂	24.6	14.4	9.8	0.4
EVA-% 20 SiO ₂	26.8	16.6	8.3	1.9
EVA-% 30 SiO ₂	40.5	19.3	7.2	14.0

4- نتیجه‌گیری

در این مطالعه، پوشش‌های نانو کامپوزیتی پایه اتیلن وینیل استات پر شده با صفر تا 30٪ وزنی نانوذرات سیلیکا در حالت اصلاح شده با هگزامتیل دی سیلاناز از روش حلال و با غلظت بهینه 3٪ پلیمر در تولوئن به عنوان حلال با توجه صرفه اقتصادی به منظور بررسی خواص آب‌گریزی و انرژی سطح پوشش‌ها ساخته شد. خواص میکروساختار نشان داد نمونه اتیلن وینیل استات خالص نشان دارای سطحی صاف می‌باشد که مطابق با آزمون زاویه غلتش و زاویه تماس استاتیکی بود. نتایج نشان داد نمونه پر شده با 30 درصد سیلیکا دارای حفره‌ها با اندازه بهینه نسبت به دیگر پوشش‌های نانو کامپوزیتی بوده که منجر به افزایش زاویه تماس به مقدار 121 درجه با 34٪ افزایش نسبت به سطح اتیلن وینیل استات خالص شد. آزمایش‌ها نشان داد افزایش درصد نانو مواد منجر به بهبود زبری سطح و در نتیجه کاهش زاویه غلتش شده بطوریکه پوشش حاوی 30 درصد وزنی نانوسیلیکا منجر به کاهش زاویه غلتش به 8 درجه با 90٪ کاهش نسبت به نمونه‌های 10 درصد وزنی شد. این نتایج به زبری قابل توجه در پوشش 10 درصد وزنی و سطح حفره‌ای در اثر جدایش فاز در نمونه 20 درصد مرتبط شد. محاسبه انرژی آزاد سطح با استفاده از سه تئوری اوونزوندت، فوکس و ون اوس انجام شد و نشان داده شد که در تئوری‌های اوونزوندت و فوکس جزء قطبی انرژی آزاد سطح با افزودن نانو مواد کاهش یافت که این مسأله با نتایج آزمون زاویه تماس مطابقت داشت. با این وجود تئوری ون اوس افزایش جزء قطبی انرژی سطح را پیش‌بینی کرده که این نتایج مغایر با نتایج آزمون زاویه تماس بوده که می‌تواند مرتبط با تفاوت در فرض‌های تئوری با شرایط پوشش‌های تهیه شده از جمله برهم‌کنش‌های بین نانوسیلیکا/EVA در سطح مشترک باشد.

پارامتر دیگر زبری کجی (Rsk) است که برای تعیین تقارن مشخصات زبری در مورد خط متوسط استفاده می‌شود. نشان می‌دهد در نمونه‌های EVA-% 10 SiO₂ و EVA-% 30 SiO₂ با افزایش درصد نانو مواد، Rsk نسبت به نمونه خالص بیشتر کاهش یافته و این کاهش می‌تواند منجر به آب‌گریزی بیشتر سطح شود [33].

3-5- مقادیر مؤلفه‌های انرژی آزاد سطح

همان‌طور که قبلاً بیان شد، در این تحقیق با استفاده از سه تئوری اوونزوندت، فوکس و ون اوس انرژی سطح محاسبه شده است. برای محاسبه انرژی سطح اجزای متفاوتی از کشش سطح مایعات باید مشخص شده باشند که به همین منظور از داده‌های شرکت کروس استفاده شده است [34]. برای استفاده از تئوری اوونزوندت از مایعات جدول 8 و اطلاعات زاویه تماس جدول‌های 4 و 6 استفاده شده است. با استفاده از رابطه 1 مقادیر محاسبه شده انرژی آزاد سطح در جدول 9 ارائه گردیده است.

جدول 8 اجزای مختلف کشش سطح مایعات مورد استفاده [28]

Table 8 The surface tension components of the liquids used

مایعات آزمون	γ_{LA}^D	γ_{LA}^P	γ_{LA}
آب	26.4	46.4	72.8
تتراهیدروفوران	12.4	15.0	27.4
سیکلوهگزان	25.5	0	25.5
تولوئن	26.1	2.3	28.4

جدول 9 اجزای مختلف انرژی آزاد سطح با تئوری اوونزوندت

Table 9 The surface energy components based on the Owens-Wendt theory

	γ_{SA}	γ_{SA}^D	γ_{SA}^P
Pure-EVA	24.9	19.8	5.1
EVA-% 10 SiO ₂	21.5	17.1	4.3
EVA-% 20 SiO ₂	21.7	19.4	2.3
EVA-% 30 SiO ₂	25.0	25.0	0.03

همان‌گونه که از داده‌های جدول 9 مشخص است با افزایش درصد وزنی نانو مواد قسمت قطبی انرژی آزاد سطح کاهش یافته است و این کاهش در افزایش زاویه تماس استاتیکی آب نقش داشته است چرا که مولکول آب قطبی است و تمایل دارد که با قسمت قطبی انرژی آزاد سطح پیوند برقرار کند و در نتیجه زاویه تماس مدام بیشتر می‌شود. برای محاسبه انرژی آزاد سطح با استفاده از تئوری فوکس، از اطلاعات زاویه تماس آب و سیکلوهگزان و معادله 2 استفاده شده است.

همان‌گونه که از جدول 10 مشخص است با افزایش درصد نانو مواد قسمت قطبی انرژی آزاد سطح کاهش یافته است و هر دو تئوری روند کاهش انرژی آزاد سطح را نشان می‌دهند که مطابق با نتایج آزمون زاویه تماس می‌باشد. برای استفاده از تئوری ون اوس از اطلاعات زاویه تماس آب، سیکلوهگزان و تتراهیدروفوران و همچنین معادله 3 استفاده شده است.

جدول 10 اجزای مختلف انرژی آزاد سطح با تئوری فوکس

Table 10 The surface energy components based on the Fowkes theory

	γ_{SA}	γ_{SA}^D	γ_{SA}^P
Pure-EVA	23.2	19.1	4.2
EVA-% 10 SiO ₂	17.6	14.4	3.2
EVA-% 20 SiO ₂	17.7	16.6	1.1
EVA-% 30 SiO ₂	19.9	19.3	0.56

5- فهرست علائم

γ_{SA}	انرژی آزاد سطح کل (N/m)
γ_{SA}^D	قسمت غیر قطبی انرژی آزاد سطح (N/m)
γ_{SA}^P	قسمت قطبی انرژی آزاد سطح (N/m)
γ_{SA}^-	قسمت بازی انرژی آزاد سطح (N/m)
γ_{SA}^+	قسمت اسیدی انرژی آزاد سطح (N/m)

6- تقدیر و تشکر

با تشکر و قدردانی از آزمایشگاه پلیمر و نانوکامپوزیت- دانشکده مهندسی مکانیک-دانشگاه صنعتی اصفهان به دلیل حمایت تجهیزاتی، مواد مصرفی و علمی در انجام این تحقیق.

7- مراجع

- Sensing“ Chemical Engineering Journal, Vol. 430, pp. 132989, 2022.
- [14] Padmanabhan, N. T., Thomas, R. M. and John, H., “Antibacterial Self-Cleaning Binary and Ternary Hybrid Photocatalysts of Titanium Dioxide with Silver and Graphene“ Journal of Environmental Chemical Engineering, pp. 107275, 2022.
- [15] Mohammadzadeh, H., Torkian, L. and Daghighi Asli, M., “Synthesis and Preparation of Hydrophobic Silica Nano-Coatings through Sol-Gel-Dipping Method“ Journal of Applied Researches in Chemistry (JARC), Vol. 8, No. 3, pp. -, 2014.
- [16] Shams solaree, L., “Synthesis of Hydrophobic Silica Coatings on Glass by Sol-Gel and Studying Silver Oxide Effect on the Wettability“ Journal of Advanced Materials Technology, Vol. 2, No. 3, pp. 60-68, 2013.
- [17] Davarpanah, J., soleimankhani, s., Soleimani nezhad, E. and Elahi, S., “Synthesis and Characterization of Hydrophobic Coating Materials Based on Alkoxy Silane Compounds“ Applied Chemistry, Vol. 16, No. 58, pp. 199-218, 2021.
- [18] Liu, K., Yao, X. and Jiang, L., “Recent Developments in Bio-Inspired Special Wettability“ Chemical Society Reviews, Vol. 39, No. 8, pp. 3240-3255, 2010.
- [19] Ebert, D. and Bhushan, B., “Wear-Resistant Rose Petal-Effect Surfaces with Superhydrophobicity and High Droplet Adhesion Using Hydrophobic and Hydrophilic Nanoparticles“ Journal of Colloid and Interface Science, Vol. 384, No. 1, pp. 182-188, 2012.
- [20] Rudawska, A. and Jacniacka, E., “Analysis for Determining Surface Free Energy Uncertainty by the Owen-Wendt Method“ International Journal of Adhesion and Adhesives, Vol. 29, No. 4, pp. 451-457, 2009.
- [21] Zhang, Z., Wang, W., Korpacz, A. N., Dufour, C. R., Weiland, Z. J., Lambert, C. R. and Timko, M. T., “Binary Liquid Mixture Contact-Angle Measurements for Precise Estimation of Surface Free Energy“ Langmuir, Vol. 35, No. 38, pp. 12317-12325, 2019.
- [22] Van Oss, C. J., Chaudhury, M. K. and Good, R. J., “Interfacial Lifshitz-Van Der Waals and Polar Interactions in Macroscopic Systems“ Chemical reviews, Vol. 88, No. 6, pp. 927-941, 1988.
- [23] Zhang, W., Yan, W., Pan, R., Guo, W. and Wu, G., “Synthesis of Silane-Grafted Ethylene Vinyl Acetate Copolymer and Its Application to Compatibilize the Blend of Ethylene-Propylene-Diene Copolymer and Silicone Rubber“ Polymer Engineering & Science, Vol. 58, No. 5, pp. 719-728, 2018.
- [24] Khankruea, R., Pongpanit, T., Paneetjit, P., Boonmark, R., Seadan, M. and Suttiruegwong, S., “Development of Pla/Eva Reactive Blends for Heat-Shrinkable Film“ Polymers, Vol. 11, No. 12, pp. 1925, 2019.
- [25] Parhizkar, N., Shahrabi, T. and Ramezanzadeh, B., “Steel Surface Pre-Treated by an Advance and Eco-Friendly Cerium Oxide Nanofilm Modified by Graphene Oxide Nanosheets; Electrochemical and Adhesion Measurements“ Journal of Alloys and Compounds, Vol. 747, pp. 109-123, 2018.
- [26] Jiang, Z., Hu, C., Easa, S. M., Zheng, X. and Zhang, Y., “Evaluation of Physical, Rheological, and Structural Properties of Vulcanized Eva/Sbs Modified Bitumen“ Journal of Applied Polymer Science, Vol. 134, No. 21, 2017.
- [27] Xiong, J. and Huang, Q., “Crystallization Behavior of Polymer Derived Silicon Carbide Sintered through Microwave Heating Technique“ Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed., Vol. 32, No. 6, pp. 1368-1373, 2017.
- [28] Zhang, Z., He, Z., Bi, S. and Asare-Yeboah, K., “Phase Segregation Controlled Semiconductor Crystallization for Organic Thin Film Transistors“ Journal of Science: Advanced Materials and Devices, Vol. 5, No. 2, pp. 151-163, 2020.
- [29] Liu, S., Chu, Y., Tang, C., He, S. and Wu, C., “High-Performance Chlorinated Polyvinyl Chloride Ultrafiltration Membranes Prepared by Compound Additives Regulated Non-Solvent Induced Phase Separation“ Journal of Membrane Science, Vol. 612, pp. 118434, 2020.
- [30] Hopkinson, I. and Myatt, M., “Phase Separation in Ternary Polymer Solutions Induced by Solvent Loss“ Macromolecules, Vol. 35, No. 13, pp. 5153-5160, 2002.
- [1] Barthlott, W. and Neinhuis, C., “Purity of the Sacred Lotus, or Escape from Contamination in Biological Surfaces“ Planta, Vol. 202, No. 1, pp. 1-8, 1997.
- [2] Wu, Y., Du, J., Liu, G., Ma, D., Jia, F., Klemeš, J. J. and Wang, J., “A Review of Self-Cleaning Technology to Reduce Dust and Ice Accumulation in Photovoltaic Power Generation Using Superhydrophobic Coating“ Renewable Energy, 2021.
- [3] Mazrouei-Sebdani, Z. and Khoddami, A., “A Review on Superhydrophobicity: A Characteristic Property of Textiles“ Journal of Textile Science and Technology, Vol. 3, No. 2, pp. 23-38, 2013.
- [4] Jafari Vardanjani, M., Safavi, M. and Karevan, M., “Design and Characterization of Thermal and Optical Properties of Nano-Composite Self-Cleaning Refractive Transparent-Opaque Smart Window“ Journal of Science and Technology of Composites, Vol. 8, No. 2, pp. 1479-1493, 2021.
- [5] Diao, M. and Hassabo, A. G., “Self-Cleaning Properties of Cellulosic Fabrics (a Review)“ Biointerf. Res. Appl. Chem, Vol. 12, No. 2, pp. 1847-1855, 2022.
- [6] Martin, S. and Bhushan, B., “Transparent, Wear-Resistant, Superhydrophobic and Superoleophobic Poly (Dimethylsiloxane)(Pdms) Surfaces“ Journal of colloid and interface science, Vol. 488, pp. 118-126, 2017.
- [7] Lei, F., Yang, J., Wu, B., Chen, L., Sun, H., Zhang, H. and Sun, D., “Facile Design and Fabrication of Highly Transparent and Hydrophobic Coatings on Glass with Anti-Scratch Property Via Surface Dewetting“ Progress in Organic Coatings, Vol. 120, pp. 28-35, 2018.
- [8] Nouri, N. M., Saadat Bakhsh, M. and Bagheri, R., “Robust Superhydrophobic Surface with Polytetrafluoroethylene (Ptfе), Micro Sized Aluminum Particles and Sio2 Nano-Particles“ Modares Mechanical Engineering, Vol. 15, No. 11, pp. 26-32, 2016.
- [9] Wang, J., Wu, Y., Cao, Y., Li, G. and Liao, Y., “Influence of Surface Roughness on Contact Angle Hysteresis and Spreading Work“ Colloid and Polymer Science, Vol. 298, pp. 1107-1112, 2020.
- [10] Harun, M. H., Talib, Z. A., Ibrahim, N. A., Chyi, J. L. Y., Salleh, N. G. N., Alias, M. S., Mohamed, M. and Othman, N., “Characterization of Transparent Hydrophobic Coating with Silica and Graphene Oxide Fillers by Sol-Gel Method“ International Journal of Nanoelectronics & Materials, Vol. 11, No. 3, 2018.
- [11] Zargar Shoushtari, M. and Navazesh, N., “Fabrication of Hydrophilic and Hydrophobic Silica Aerogel by Drying at Ambient Pressure and Their Structural Properties“ Iranian Journal of Physics Research, Vol. 21, No. 1, pp. 111-119, 2021.
- [12] Ershad-Langroudi, A. and Azadi, N., “Effects of Adding Nanosilica on Acrylic and Siloxane Hydrophobic Coatings to Protect Calcite Stones“ Iranian Journal of Polymer Science and Technology, Vol. 32, No. 1, pp. 15-29, 2019.
- [13] Ma, W., Jiang, Z., Lu, T., Xiong, R. and Huang, C., “Lightweight, Elastic and Superhydrophobic Multifunctional Nanofibrous Aerogel for Self-Cleaning, Oil/Water Separation and Pressure

- [31] Zhang, H., Zuo, M., Zhang, X., Shi, X., Yang, L., Sun, S., Zhong, J., Song, Y. and Zheng, Q., "Effect of Agglomeration on the Selective Distribution of Nanoparticles in Binary Polymer Blends" *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, Vol. 149, pp. 106590, 2021.
- [32] Li, S., Huang, J., Chen, Z., Chen, G. and Lai, Y., "A Review on Special Wettability Textiles: Theoretical Models, Fabrication Technologies and Multifunctional Applications" *Journal of Materials Chemistry A*, Vol. 5, No. 1, pp. 31-55, 2017.
- [33] Hejazi, I., Sadeghi, G. M. M., Seyfi, J., Jafari, S.-H. and Khonakdar, H. A., "Self-Cleaning Behavior in Polyurethane/Silica Coatings Via Formation of a Hierarchical Packed Morphology of Nanoparticles" *Applied Surface Science*, Vol. 368, pp. 216-223, 2016.
- [34] Tuvshindorj, U., Yildirim, A., Ozturk, F. E. and Bayindir, M., "Robust Cassie State of Wetting in Transparent Superhydrophobic Coatings" *ACS applied materials & interfaces*, Vol. 6, No. 12, pp. 9680-9688, 2014.
- [35] Bolvardi, B., Seyfi, J., Hejazi, I., Otadi, M., Khonakdar, H. A., Drechsler, A. and Holzschuh, M., "Assessment of Morphology, Topography and Chemical Composition of Water-Repellent Films Based on Polystyrene/Titanium Dioxide Nanocomposites" *Applied Surface Science*, Vol. 396, pp. 616-624, 2017.