

# مطالعه نقش افزودنی کاهش دهنده انرژی سطحی در ایجاد الگوی زبری و رفتار ترشوندگی پوشش پلی اورتانی

مریم اسماعیل پور<sup>۱\*</sup>، بهزاد نیرومند<sup>۲</sup>، احمد منشی<sup>۳</sup>، اسماعیل صلاحی<sup>۴</sup>، بهرام رمضان زاده<sup>۵</sup>

۱- دانشجوی دکتری دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان. (پست الکترونیک: m.esmailpour@ma.iut.ac.ir)

۲- استاد دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان. (پست الکترونیک: behzn@cc.iut.ac.ir)

۳- استاد دانشکده مهندسی مواد دانشگاه صنعتی اصفهان. (پست الکترونیک: ahmad.monshi@yahoo.com)

۴- دانشیار پژوهشگاه مواد و انرژی. (پست الکترونیک: esmaeil.salahi@outlook.com)

۵- استادیار پژوهشگاه علوم و فناوری رنگ. (پست الکترونیک: ramezanzadeh-bh@icrc.ac.ir)

## Effects of surface tension reducing additive on surface morphology and wetting behavior of polyurethane coatings

M. Esmailpour<sup>1\*</sup>, B. Niroumand<sup>2</sup>, A. Monshi<sup>3</sup>, E. Salahi<sup>4</sup>, B. Ramezanzadeh<sup>5</sup>

1-, Ph.D Candidate Isfahan University of Technology. E-Mail: m.esmailpour@ma.iut.ac.ir

2-, Professor Isfahan University of Technology. E-Mail: behzn@cc.iut.ac.ir

3-, Professor Isfahan University of Technology. E-Mail: ahmad.monshi@yahoo.com

4-, Associate Professor materials and energy research center. E-Mail: esmaeil.salahi@outlook.com

5- Assistant Professor Institute for Color Science and Technology. E-Mail: ramezanzadeh-bh@icrc.ac.ir

### چکیده

امکان کاربرد پوشش های پلیمری آبریز در حفاظت از ابنیه تاریخی، ضد مه و ضد یخ نمودن سطوح و ایجاد سطوح ضد زیست چسبنده و ضد خوردگی، آنها را به موضوع تحقیقاتی جالب توجهی تبدیل کرده است. آنچه در تهیه یک پوشش آبریز ضروری است دستیابی همزمان به سطحی با حداقل انرژی از نظر شیمیایی و مناسب ترین الگوی زبری از دیدگاه فیزیکی می باشد. در این پژوهش به بررسی نقش یک عامل شیمیایی و نحوه عملکرد آن در ایجاد الگوهای زبری متنوع پرداخته شده است. بدین منظور پوشش های پلی اورتانی حاوی مقادیر مختلفی از افزودنی اکریلاتی اصلاح شده توسط سیلیکون تهیه شد و نمونه ها در دو شرایط دمایی مختلف، محیط و دمای ۸۰ درجه سانتی گراد پخت شدند. زاویه ترشوندگی سطوح توسط دستگاه اندازه گیری زاویه تماس و زبری سطح بوسیله میکروسکوپ نیروی اتمی اندازه گیری شد. نتایج نشان داد که عامل کاهش دهنده انرژی سطحی علاوه بر اصلاح شیمیایی سطح بر فیزیک سطح نیز اثرگذار است. همچنین مشخص شد دمای پخت به عنوان یکی از شرایط فرایندی می تواند بر روی الگوی زبری سطح پوشش اثر گذار باشد. در این تحقیق بالاترین زاویه تماس از بین نمونه های تهیه شده برابر با ۱۰۳° و برای نمونه حاوی ۵٪ مولی افزودنی و پخت شده در دمای محیط بدست آمد. به نظر می رسد حصول این زاویه، ناشی از وجود حد بهینه عامل شیمیایی و بهترین الگوی زبری در سطح می باشد. **واژه های کلیدی:** پوشش پلی اورتان، افزودنی کاهش دهنده انرژی سطحی، آبریزی، الگوی زبری، میکروسکوپ نیروی اتمی.

### Abstract

Application of hydrophobic polymer coatings in protection of historical monuments as well as in anti-fog, anti-frost, anti-bio-fouling and anti corrosion surfaces, has drawn the attention of many researchers in recent years. Reaching this target needs to provide coating with low surface free energy and appropriate surface roughness. Controlling these parameters results in preparing surfaces with surface nature ranged from hydrophobic to superhydrophobic. The present study investigates the role of a surface tension reducing additive based on hydroxyl-functional silicone modified polyacrylate on the surface roughness and wetting behavior of polyurethane coatings. Polyurethane coatings with different amounts of additives were prepared. The coatings were cured at two different temperatures, i.e. ambient and 80°C. Using atomic force microscope and contact angle measuring device the roughness and surface free energy of the samples were investigated, respectively. The results showed that addition of additive affected the roughness pattern of the surface as well as its chemistry. Furthermore, It was found that the roughness pattern of the coating was also influenced by the curing temperature. The largest contact angle (103°) value was obtained when the coating loaded with 5 mol % of additive was cured at the ambient temperature. These suggest that this sample possesses the optimum chemical properties as well as the most appropriate roughness pattern.

**Keywords:** Polyurethane coating, surface tension reducing additive, Hydrophobicity, Roughness, Atomic force microscope.

(کد: ۹۱۱۰۶۲)

آب گریزی یک ویژگی از ماده است که چسبندگی و نفوذ آب به سطح ماده را کاهش داده و به شکل غلتیدن آسان قطره بر سطح نمونه ظاهر می شود. متداول ترین روش برای تعیین رفتار ترشوندگی سطح، اندازه گیری زاویه تماس سطح است (شکل (۱)). زاویه تماس زاویه ای است که فصل مشترک بخار- مایع با فصل مشترک جامد- مایع می سازد. این زاویه توسط قطره مایع و فاز های اطراف آن تعریف می شود و متأثر از نیروی کشش فصل مشترک (۱)  $\gamma_s$  انرژئی کشش سطحی مایع- بخار،  $\gamma_{sl}$  انرژئی کشش سطحی جامد- بخار و  $\gamma_{sv}$  انرژئی کشش سطحی مایع- جامد این فاز ها است. اولین تئوری در رابطه با ترشوندگی سطوح توسط یانگ<sup>۱</sup> (معادله (۱)) مطرح شد. این تئوری حاکی از آن بود که آنچه در کنترل ترشوندگی مؤثر است تنها منشاء شیمیایی دارد. همانطور که در معادله (۱) مشاهده می شود در ارائه این تئوری، یانگ سطح را ایده آل فرض کرده و هیچ گونه ناهمگونی فیزیکی و شیمیایی را مدنظر قرار نداده است (Young, 1805).

$$\gamma_s = \gamma_{sl} + \gamma_{sv} \cos \theta \quad (1)$$

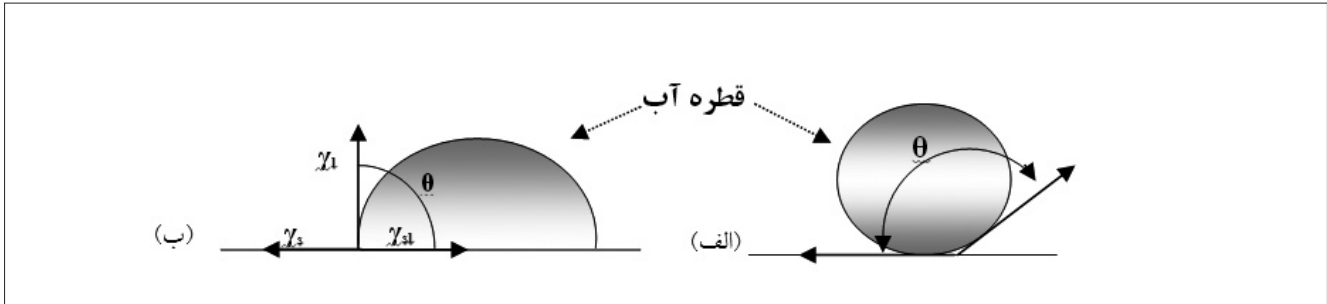
در سال ۱۹۳۶ ونزل<sup>۲</sup> (Wenzel, 1936) دریافت که اگر چه مشخصات شیمیایی سطح بر خاصیت آبگریزی سطوح تاثیر گذار است لیکن علاوه بر منشأ شیمیایی، ریزبافت<sup>۳</sup> سطح نیز در تعیین خواص آن مؤثر است. معادله (۲) که توسط ونزل ارائه شده است نشان می دهد آنچه تحت عنوان زبری سطح ( $r$ ) به صورت نسبت مساحت سطح واقعی به ظاهری تعریف می گردد ( $r > 1$ ) می تواند شدت رفتار ترشوندگی سطح را کنترل کند. این معادله پیش بینی می کند که بر روی یک سطح آبگریز، افزایش زبری موجب افزایش زاویه تماس ( $\theta^* < \theta$ ) و آبگریزتر شدن سطح می شود ( $\theta$  زاویه تماس بر اساس مدل یانگ و  $\theta^*$  زاویه تماس بر اساس مدل ونزل). همچنین در مورد یک سطح آب دوست، افزایش زبری موجب کاهش زاویه تماس و آب دوست تر شدن سطح می گردد. اگرچه بر اساس معادله ارائه شده افزایش زبری به افزایش آبگریزی یک سطح آبگریز منجر می شود اما در عمل درجه این افزایش دارای محدودیت است و دستیابی به سطوح با درجه آبگریزی بسیار بالا نیازمند ایجاد یک بافت با الگوی خاص می باشد.

$$\cos \theta^* = r \cos \theta \quad (2)$$

پس از گذشت یک دهه از تئوری ونزل، کسی<sup>۴</sup> و باکستر<sup>۵</sup> حالتی را مطرح نمودند (Cassie, and Baxter 1944) که در آن مایع تنها با نوک برجستگی های سطح تماس دارد. این کسر از مایع که باسطح

امروزه استفاده از پوشش های محافظ شفاف به طور گسترده ای مورد توجه قرار گرفته است. بسته به نوع ماده، موارد کاربرد و شرایط کاری، ویژگیهای حفاظتی که از پوشش ها انتظار می رود می تواند گسترده و وسیعی را در بر داشته باشد. حفاظت در برابر خوردگی، سایش و خراش، محیط های شیمیایی، نور فرابنفش، عوامل بیولوژیکی و رطوبت از جمله اهداف استفاده از یک پوشش است. یک رویکرد در محافظت از سطح در برابر شرایط محیطی، کاهش احتمال مواجهه سطح با عوامل مخرب است. برای مثال قرار دادن شیشه بر روی میزهای چوبی کمک می کند تا در ضمن لذت بردن از ظاهر زیبای چوب، با کاهش احتمال تماس جسم خراشنده و یا آب ریخته شده، طول عمر میز افزایش یابد. با این دیدگاه لزوم تهیه پوشش های شفاف با قابلیت محافظت از سطوح مختلف در برابر شرایط محیطی ضروری به نظر می رسد. تهیه و توسعه پوشش های حفاظتی پلیمری با چنین رویکردی، در صنایع خودرو سازی، صنایع الکترونیک، صنایع ساختمان و صنایع چوب به منظور حفاظت از سطح در برابر آلودگی ها، کاهش اتلاف جریان و تخلیه الکتریکی، بهبود خواص خود تمیز شونده، تقویت خواص ککانیکی و غیره مورد استقبال قرار گرفته است (Ferri, Lottici, Lo- renzi, Montenero, Marian, 2011; Rabea, Mohseni, Mirabedinib, Hashemi Tabatabae, 2012; Zhao, Li, Hu, Grzybowski, 2010; Gen- zer and Efimenko, 2006; Chang, Huang, Chang, 2013).

یک رویکرد حفاظتی از سطح، ایجاد خاصیت آبگریزی است. کنترل درجه ترشوندگی پوشش توسط آب و به عبارتی ایده تهیه پوشش های آبگریز مانند بسیاری دیگر از اختراعات بشر از طبیعت الهام گرفته شده است. مثال ملموس از آبگریزی در طبیعت را می توان در برگ برخی گیاهان مانند گل نرگس و نیلوفر آبی<sup>۶</sup> مظهر پاکی در برخی مذاهب است مشاهده کرد (Celia, Darma- nin, Taffin de Givenchy, Amigoni, Guittard, 2013). اشتیاق صنعت به تهیه ابزارهایی با خاصیت آبگریزی باعث گردیده تا تلاش های زیادی برای دستیابی به این پدیده توسط محققین صورت گیرد. خاصیت آبگریزی در تهیه سطوح با خاصیت ضد زیست چسبندگی در صنایع کشتیرانی، خاصیت ضد باکتری در ابزارهای جراحی، خاصیت خود تمیز شونده در صنایع پوشاک و ساختمان و بسیاری دیگر از صنایع دارای اهمیت است (Ferri, Lottici, Lorenzi, Montenero, Marian, 2011; Rabea, Mohseni, Mirabedinib, Hashemi Tabatabae, 2012; Zhao, Li, Hu, Grzybowski, 2010; Genzer and Efimenko, 2006; Chang, Huang, Chang, 2013; Nzeako, Al Daughari, Lamki, Al Rawas, 2006; Eby, Luckariff, Johnson, 2009).



شکل ۱- الف) تصویر نمادین از زاویه تماس یک قطره آب بر روی سطح صاف و تخت و ب) موازنه نیروی کشش فصل مشترک فازها (Celia, Darmanin, 2013).  
 الف) تصویر نمادین از زاویه تماس یک قطره آب بر روی سطح صاف و تخت و ب) موازنه نیروی کشش فصل مشترک فازها (Taffin de Givenchy, Amigoni, Guittard, 2013).

سایر مواد با زاویه تماس بالا می توان به آلکن ها، سیلیکون و مواد بر پایه فلئورین اشاره کرد. به هر ترتیب منشأ شیمیایی پدیده آبگریزی که ناشی از انرژی سطحی کم و قطبیت پایین ماده می باشد را می توان با انتخاب مواد آبگریز یا اصلاح ماده مورد نظر با عامل های آبگریز تأمین کرد. این درحالی است که منشأ فیزیکی به زبری سطح مرتبط است که خود تابع شکل، ارتفاع، پهنا و فاصله میان زبری ها می باشد. برای ایجاد زبری در سطح از روش های مختلفی استفاده می شود که یکی از آنها استفاده از نانوذرات معدنی در زمینه پلیمری است. به این ترتیب علاوه بر کنترل زبری سطح و در نتیجه کنترل رفتار ترشوندگی می توان بر نقاط ضعف پوشش های پلیمری مانند مقاومت کم به سایش و خراش، مقاومت پایین در مقابل اشعه فرابنفش و... فائق آمد.

زو<sup>۸</sup> و همکارانش (Xu, Wang, Lam, Ge, 2012) به روش مینی امولسیون تابشی، پوششی از پلی استایرن بر روی نانوذرات سیلیکا ایجاد کردند. نانوذرات پوشش داده شده از ساختار سلسله مراتبی میکرو- نانو مقیاس (تمشکی شکل) برخوردار بودند. در ادامه سوسپانسیونی حاوی نانو ذرات پوشش داده شده تهیه گردید و به روش غوطه وری بر روی یک زیر لایه شیشه ای نشانده شد. نتایج نشان داد که حضور ساختار میکرو- نانو مقیاس دستیابی به زاویه تماسی بزرگتر از ۱۵۰° را ممکن ساخته است.

ونگ<sup>۹</sup> و همکارانش (Wang, Li, Liu, Xu, GeSchool, 2014) با استفاده از نانوسیم های اکسید تیتانیوم، بر روی زیر لایه شیشه ای ساختار میکرو-نانو مقیاس ایجاد کردند. در ادامه برای کاهش انرژی سطحی، نمونه ها به مدت ۶ ساعت در اسید استئاریک غوطه ور شدند. آنها شیشه بدون پوشش، شیشه پوشیده شده از نانوتیتانا، پوشش پوشیده از اسیداستئاریک و شیشه دارای پوشش نانوتیتانا/اسیداستئاریک را مورد آزمون قرار دادند. نتایج نشان داد تنها نمونه ای که از خاصیت ابرآبگریزی برخوردار است شیشه پوشیده شده از نانوسیم های تیتانا اصلاح سطحی شده با اسید

جامد در تماس است با  $\phi_s$  نشان داده می شود و  $1 - \phi_s$  کسری از مایع است که با هوا در تماس می باشد. از آنجایی که اگر قطره تنها با هوا در تماس باشد زاویه  $\theta$  برابر  $180^\circ$  خواهد بود، هرچه  $\phi_s$  کمتر باشد به بالاترین حد از آبگریزی نزدیکتر خواهیم بود. معادله (۳) مدل کسی- باکستر را ارائه می دهد که در آن زاویه تماس بر اساس مدل یانگ و  $\theta^*$  زاویه تماس بر اساس مدل کسی-باکستر است.

$$\cos \theta^* = -1 + \phi_s (\cos \theta + 1) \quad (3)$$

با بررسی سطوح آبگریز موجود در طبیعت مشخص شده است که اگرچه الگوهای مختلفی در توپوگرافی سطح گیاهان وجود دارد، مؤثرترین طرح برای دستیابی به سطح ابرآبگریز ساختاری است که به آن ساختار سلسله مراتبی<sup>۶</sup> می گویند. این ساختار که یک ساختار برخال<sup>۷</sup> به حساب می آید متشکل از برآمدگی هایی  $10 \mu\text{m}$  و رشته هایی زیر میکرونی می باشد. ساختار سلسله مراتبی را می توان در برگ گل نیلوفر مشاهده کرد. ایده ساختار سلسله مراتبی برای اولین بار در پژوهش های شرکت کائو مورد استفاده قرار گرفت و آنها توانستند سطوح ابرآبگریز با زاویه ترشوندگی  $174^\circ$  ایجاد کنند (Callies, and Que' re' 2005).

### پیشینه پژوهش

مطالعه تحقیقات صورت گرفته در زمینه آبگریزی سطوح نشان می دهد که برای دستیابی به درجه بالایی از آبگریزی باید هم از نظر شیمیایی و هم از دیدگاه فیزیکی در سطح تغییراتی ایجاد کرد. مدت ها است که دانشمندان برای کنترل میزان ترشوندگی سطوح از عامل های شیمیایی مختلف استفاده می کنند. برای مثال سیلان ها متداول ترین عامل برای آبگریز کردن شیشه ها هستند یا اعمال لایه تفلون که از جنس پلیمر آبگریز پلی تترافلورو اتیلن (PTFE) است برای نجسب شدن سطح ظروف به کار برده می شود. از

استتاریک می باشد. اگرچه پوشش های تهیه شده تا دمای  $200^{\circ}\text{C}$  از پایداری حرارتی مناسبی برخوردار بودند اما چسبندگی ضعیفی به زیرلایه از خود نشان دادند. همچنین استفاده از این پوشش ها منجر به کاهش شدید شفافیت زیرلایه شیشه ای گردید.

کیم<sup>۱۰</sup> و همکارانش (Kim, Kim, Kim, 2013) نیز با ترکیب روش های سل ژل و الکترواسپری لایه های سیلیکایی تهیه کردند که دارای زبری میکرومتری بودند و سپس برای ایجاد زبری نانومتری از پوشش دهی توسط نانوذرات طلا استفاده نمودند. آنها در نهایت با فلئورینه کردن پوشش خاصیت فوق آبگریزی با زاویه تماسی به بزرگی  $170^{\circ}$  ایجاد کردند. پوشش تهیه شده مقاومت به UV زیادی نیز از خود نشان داد.

علاوه بر نانوذرات، دسته ای از مواد به نام افزودنی های فعال سطحی با هدف بهبود خواص پوشش ها در فرمولاسیون آنها مورد استفاده قرار می گیرند. استفاده از این ترکیبات عمدتاً به دلیل کنترل کشش فصل مشترک پوشش و بروز ویژگی هایی مانند قابلیت ایجاد پوشش با سطوح یکنواخت تر و کاهش تر شدن سطح پوشش به ویژه توسط آلودگی ها و بهبود خواص فیزیکی آنها می باشد. به این ترتیب پوشش تهیه شده از نظر کیفیت ظاهری و نیز خواص فیزیکی از مطلوبیت بالاتری برخوردار خواهد بود (Kim, Kim, Kim, 2013). از آنجا که مواد فعال سطحی عموماً ترکیبات پلیمری هستند که در مقیاس مولکولی و درشت مولکولی به سیستم پوشش افزوده می شوند قابلیت کنترل خواص پوشش ها در ضمن حفظ شفافیت آنها میسر می شود. از سوی دیگر حضور چنین ترکیباتی در سیستم پوشش می تواند علاوه بر ایفای نقش با رویکرد فیزیکی از طریق ایجاد واکنش شیمیایی نیز در بهبود خواص نهایی موثر باشد.

در این پژوهش به بررسی نقش عامل کاهنده انرژی سطحی در رفتار ترشوندگی پوشش ها با رویکرد تغییر در فیزیک سطح پرداخته شده است. از آنجا که پلیمر پلی اورتان به دلیل چسبندگی مناسب به زیر لایه، مقاومت سایشی خوب و پایداری بالا در شرایط محیطی از گستره کاربردی بالایی برخوردار است، این پلیمر به عنوان پایه ی پوشش انتخاب گردید. پلیمرهای پلی اورتان از پلیمریزاسیون افزایشی درشت مولکول های ایزوسیانات و پلی ال حاصل می شوند. قابلیت استفاده از محدوده گسترده ای از ایزوسیانات ها و پلی ال ها باعث می گردد که پلیمرهای پلی اورتان با خواص متنوعی قابل تهیه باشند. در این پژوهش برای دستیابی به شفافیت مناسب و چسبندگی به تعداد بیشتری از زیرلایه ها از پلی ال رزین اکریلیک استفاده شده است. رزین اکریلیک مورد استفاده در این پژوهش دارای گروه های فعال هیدروکسیل می باشد تا با تشکیل پیوند عرضی با پلی ایزوسیانات، پلیمر پلی اورتان تهیه شود.

## مواد و روش تحقیق

### مواد اولیه:

رزین تجاری N ۱۲۱۰ حاوی ۶۰٪ وزنی رزین اکریلیک با گروه های فعال هیدروکسیل از شرکت تاک رزین، جهت استفاده به عنوان جزء پلی ال و هاردنر Desmodur N75 حاوی ۷۵٪ وزنی پلی ایزوسیانات آلیفاتیک بر پایه هگزا متیلن دی ایزوسیانات بی اوره<sup>۱۱</sup>، از شرکت Bayer، جهت استفاده به عنوان عامل پخت برای تهیه پوشش پلیمری پلی اورتان تهیه گردید. همچنین محلول -BYK 3700 Silclean محتوی ۲۵٪ وزنی پلی اکریلات اصلاح شده با استفاده از سیلیکون دارای عامل هیدروکسیل، تهیه شده از شرکت BYK Altana به عنوان ماده کنترل کننده خاصیت شیمیایی پوشش مورد استفاده قرار گرفت.

### تهیه پوشش پلیمری:

برای تهیه پوشش پلیمری پلی اورتان دو جزئی، از ترکیب پلی ال پایه اکریلیک (N ۱۲۱۰) و هاردنر ایزوسیانات (Desmodur N75) با نسبت مولی عامل های فعال  $\text{NCO/OH}=1/2$  استفاده شد. به این ترتیب پوششی تهیه شد که به عنوان پوشش مرجع جهت مطالعه اثر حضور افزودنی کاهنده انرژی سطحی بر رفتار ترشوندگی پوشش ها مورد استفاده قرار گیرد.

به منظور بررسی نقش ماده کاهنده انرژی سطحی -BYK 3700 Silclean بر خاصیت ترشوندگی پوشش های پلی اورتان، مطابق جدول شماره (۱) نمونه هایی حاوی درصد های مولی مختلف از افزودنی تهیه گردید. از آنجا که ماده -BYK 3700 Silclean دارای عامل هیدروکسیل بوده و خود قابلیت ایجاد اتصالات عرضی با جزء ایزوسیانات را دارا می باشد برای تهیه این نمونه ها از رویکرد جایگزینی ماده کاهنده به جای رزین پلی ال در فرمولاسیون پوشش استفاده شد. در تهیه این نمونه ها ابتدا مقدار مشخصی از پلی ال با درصد مولی معین از ماده کاهنده انرژی سطحی وزن شد و به مدت ۱۵ دقیقه توسط همزن مغناطیسی هم زده شد. پس از اختلاط یکنواخت دو ماده، مقدار مورد نیاز از هاردنر (بر اساس نسبت استوکیومتری  $\text{NCO/OH}=1/2$ ) به محلول اضافه شده و برای ۱۵ دقیقه دیگر هم زده شد. در ادامه محلول های پلیمری تهیه شده با استفاده از فیلم کش و به ضخامت  $300\ \mu\text{m}$  بر روی زیرلایه شیشه ای کشیده شدند.

از آنجا که در همه فعالیت های تجربی شرایط فرایندی نقش موثری را ایفا می کند به منظور بررسی نقش دما در خواص پوشش های نهایی، تمامی پوشش ها تحت دو شرایط مختلف دمایی، دمای محیط به مدت یک هفته و دمای  $80^{\circ}\text{C}$  به مدت نیم ساعت، پخت

جدول (۱) - نمونه های تهیه شده به منظور بررسی اثر حضور افزودنی در پوشش پلی اورتان

کد نمونه	مقدار افزودنی (%mol)	مقدار افزودنی (%wt)	مقدار رزین اکریلیک (%wt)	مقدار هاردنر (%wt)
A	۰	۰	۰/۶۱	۰/۳۹
B	۲	۰/۱۳	۰/۵۳	۰/۳۴
C	۳	۰/۱۸	۰/۵۰	۰/۳۲
D	۴	۰/۲۳	۰/۴۶	۰/۳۱
E	۵	۰/۲۷	۰/۴۴	۰/۲۹
F	۶	۰/۳۱	۰/۴۱	۰/۲۸
G	۱۰	۰/۴۳	۰/۳۳	۰/۲۳

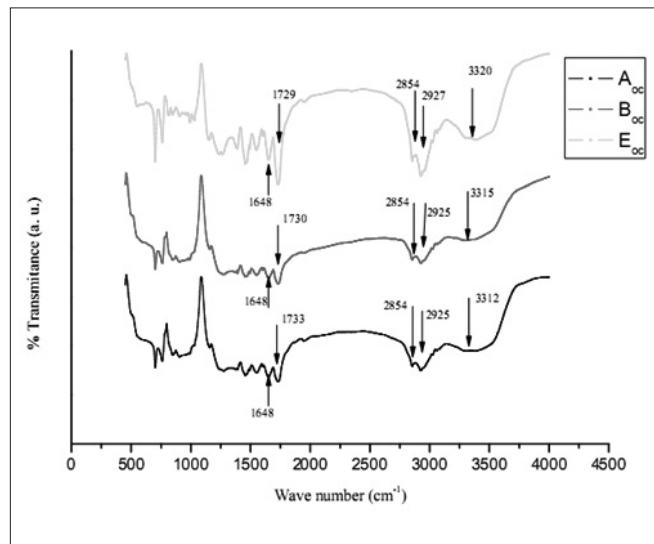
گیری زاویه تماس استاتیک، ساخته شده در دانشگاه صنعتی اصفهان، مورد بررسی قرار گرفت. بر روی هر نمونه سه قطره در نقاط مختلف پوشش قرار داده شد و تصاویر مربوطه گرفته شد. در ادامه با پردازش تصاویر به دست آمده به کمک نرم افزار Image J (<http://imagej.nih.gov/ij/>) برای هر نمونه میانگین زاویه تماس سه تصویر تهیه شده گزارش گردید. به منظور بررسی توپوگرافی سطح پوشش های اعمال شده از آزمون میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) با مد تماسی از دستگاه Auto probe cp USA استفاده گردید.

### نتایج و بحث

به منظور شناسایی مولکولها و گروه های عاملی، درجه تشکیل پلی اورتان و نقش ماده افزودنی در ساختار شیمیایی پلیمر از نمونه های تهیه شده آزمون طیف سنجی مادون قرمز به عمل آمد. برای مطالعه نمونه ها توسط این آزمون، فیلم آزاد از نمونه ها تهیه شد.

شکل (۲) نتایج حاصل از آزمون FTIR نمونه های AocBoc و Eoc را نشان می دهد.

اگرچه پیک های مرتبط با پیوندهای کششی O-H و N-H هر دو در نواحی تقریباً نزدیک به هم و در محدوده  $3500-3200$   $cm^{-1}$  قابل مشاهده هستند اما با توجه به شکل پیک در عدد موج  $3300$   $cm^{-1}$  می توان دریافت که در این طیف ها این پیک به مد کششی پیوند N-H مرتبط است. همچنین مد خمشی پیوند N-H در عدد موج  $1648$   $cm^{-1}$  مشاهده می گردد. عدم حضور پیک مربوط به گروه هیدروکسیل آزاد در نمونه ها که بایستی در محدوده  $3650-3700$   $cm^{-1}$  مشاهده می شد، حاکی از آن است که واکنش میان زنجیره های مولکولی رزین اکریلیک پلی ال و نیز زنجیره های مولکولی ماده افزودنی که هر دو دارای گروه عاملی هیدروکسیل بودند، با مولکول های هاردنر به طور کامل انجام شده است.



شکل (۲) - طیف های FTIR پوشش های حاوی مقادیر مختلف افزودنی، پخت شده در خشک کن.

شدند. انتخاب این دو شرایط فرایندی به منظور دستیابی به بهترین شرایط پخت پوشش ها، بر اساس پیشنهاد شرکت سازنده ی پیش ماده ۱۲۱۰N صورت گرفت. نام گذاری این نمونه ها بر اساس شرایط پخت انجام گرفته است. برای نمونه پخت شده در محیط اندیس ac و نمونه پخت شده در خشک کن (دمای  $80^{\circ}C$ ) اندیس oc در سمت راست نام نمونه قرار گرفته است. برای مثال نمونه ای که با نام E<sub>ac</sub> معرفی می شود نمونه حاوی ۵٪ افزودنی است که در دمای محیط پخت شده است و نمونه G<sub>oc</sub> نمونه حاوی ۱۰٪ افزودنی است که در دمای  $80^{\circ}C$  در خشک کن پخت شده است.

### ارزیابی خواص:

آزمون طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز (FTIR) با استفاده از دستگاه پریکن المر (Perkin Elmer) مدل Spectrum400 انجام شد. رفتار ترشوندگی نمونه های حاوی درصد های مولی مختلف از افزودنی کاهنده انرژی سطحی با استفاده از دستگاه اندازه



جنبه فیزیکی پوشش‌ها مرتبط است. از دیدگاه فیزیکی و طبق تئوری های مطرح شده در مقدمه، تفاوت در الگوی زبری سطوح نیز می تواند بر روی زاویه تماس نمونه ها موثر باشد.

از سوی دیگر همانطور که در شکل (۳) مشاهده می شود برای نمونه‌های حاوی مقادیر کمتر از ۴٪ مولی افزودنی، پخت نمونه‌ها در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  منجر به دستیابی به زوایای تماس بالاتری گردیده است. این درحالی است که نمونه‌های حاوی ۴، ۵ و ۶ درصد مولی در دمای محیط از خاصیت آبرگریزی بهتری در مقایسه با نمونه های پخت شده در خشک کن برخوردارند. پس از این مجدداً روند ابتدای نمودار تکرار می شود به نحوی که نمونه حاوی ۱۰٪ افزودنی پخت شده در خشک کن زاویه تماس بزرگتری نسبت به نمونه پخت شده در محیط دارد. از آنجا که نمونه‌ها بر روی دو گراف مشکی و قرمز از نظر ترکیب شیمیایی یکسان می باشند و تنها دمای پخت آنها متفاوت است، به نظر می رسد که این اختلاف زاویه تماس می تواند منشأ فیزیکی داشته باشد. به بیان دیگر احتمال می رود الگوی زبری به دلیل نرخ بالاتر تبخیر حلال در نمونه پخت شده در  $80^{\circ}\text{C}$  در مقایسه با نمونه پخت شده در محیط و نیز تسریع واکنش شبکه‌ای شدن این نمونه‌ها، متفاوت باشد. به همین دلیل مورفولوژی سطح نمونه‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی مورد مطالعه قرار گرفت.

به منظور بررسی احتمال تاثیر عامل شیمیایی (افزودنی کاهنده انرژی سطحی) به صورت یک عامل فیزیکی، توپوگرافی پوشش‌ها توسط میکروسکوپ نیروی اتمی مورد مطالعه قرار گرفت. تصاویر بدست آمده از آزمون AFM برای نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف از ماده کاهنده انرژی سطحی در شکل (۴) آورده شده است.

ماده کاهنده انرژی سطحی استفاده شده در این پژوهش از جنس پلی اکریلات اصلاح شده با استفاده از سیلیکون ۱۲ و دارای عامل هیدروکسیل است. این ماده در اصل هیبریدی از زنجیره‌های سیلیکونی با اتصالات شیمیایی به ساختار پلی اکریلات است که عموماً از طریق مکانیسم پلیمریزاسیون رادیکالی تهیه می شود. سیلیکون‌ها پلیمر های آلی-معدنی با فرمول کلی  $[\text{R-Si}]_n$  هستند که در آنها R یک گروه آلی است که به اتم سیلیسیوم متصل است. مطرح شدن افزودنی‌های سیلیکونی به عنوان مواد کاهنده انرژی سطحی ناشی از کشش سطحی بسیار پایین و در نتیجه تمایل بسیار زیاد آنها در مهاجرت به سطح می باشد. در مقابل، پلی اکریلات‌ها از انرژی سطحی بالایی برخوردار هستند و اصولاً اگر به عنوان افزودنی به یک سیستم پوشش اضافه شوند بر روی کشش سطحی پوشش اثر محسوسی ندارند و عمدتاً با کاهش اختلاف در کشش سطحی، نقش تراز کننده<sup>۱۳</sup> سطح را ایفا می کنند.

پیک‌های مشاهده شده در عدد موج  $2925$  و  $2854$  به ترتیب به مد کششی نامتقارن و متقارن پیوند C-H و پیک رویت شده در عدد موج  $1730$   $\text{cm}^{-1}$  به گروه عاملی کربونیل موجود در پلیمر پلی اورتان نسبت داده می شود. به این ترتیب نتایج حاصل از آزمون FTIR حاکی از تشکیل پلیمر پلی اورتان در تمامی نمونه‌ها می باشد. شایان ذکر است که از نمونه‌های پخت شده در دمای محیط نیز داده‌های مشابهی بدست آمد.

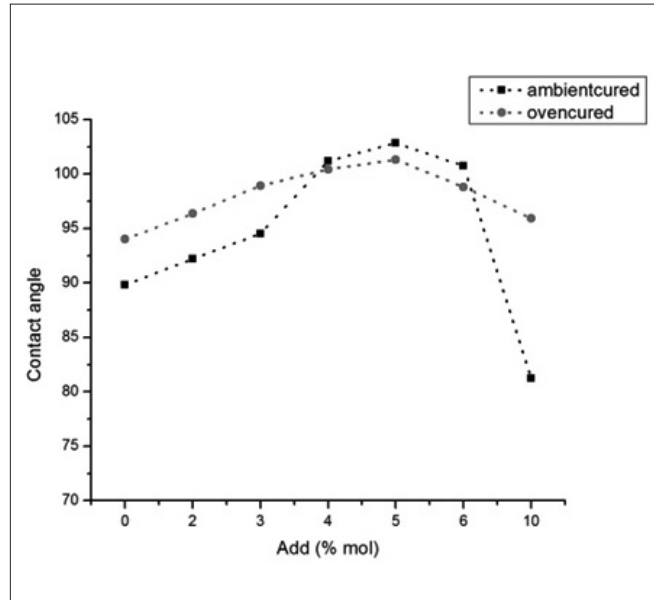
شکل (۳) زوایای تماس نمونه های حاوی درصد‌های مولی مختلف از افزودنی کاهنده انرژی سطحی در دو حالت پخت شده در دمای محیط (نمودار مشکی) و پخت شده در دمای  $80^{\circ}\text{C}$  (قرمز) را در مقایسه با هم نشان می دهد. همانطور که مشاهده می شود افزایش درصد مولی افزودنی تا ۵٪ افزایش زاویه تماس را به همراه داشته است. از آنجا که ماده افزودنی از قابلیت کاهش انرژی سطحی برخوردار است رفتار صعودی مشاهده شده در هر یک از این نمودارها تا ۵٪ درصد مولی را می توان به تاثیر افزودنی بر شیمی سطح و کاهش کشش سطحی نمونه‌ها نسبت داد. دامنه تغییرات برای نمونه‌های پخت شده در دمای محیط بیشتر است که می تواند ناشی از فرصتی باشد که تحت این شرایط به مولکول های افزودنی داده شده تا به سمت سطح مهاجرت کنند. به نظر می رسد در نمونه‌های پخت شده در خشک کن به دلیل نرخ بالاتر پلیمریزاسیون و تبخیر سریع حلال، فرصت کافی برای مهاجرت به سطح برای همه مولکول‌های افزودنی وجود نداشته و به این دلیل رفتار ترشوندگی نمونه ها بهم نزدیک تر است.

در هر دو نمودار، بهینه درصد مولی افزودنی ۵٪ می باشد و با افزایش مقدار افزودنی مجدداً زاویه تماس کاهش می یابد. دو احتمال برای روند نزولی زاویه تماس، به ویژه برای نمونه حاوی ۱۰٪ مولی افزودنی می توان در نظر گرفت. احتمال اول از جنبه شیمیایی می تواند مطرح شود. به این ترتیب که در اثر افزایش مقدار افزودنی، احتمال تجمع مولکول های کاهنده انرژی سطحی در سیستم افزایش می یابد. این پدیده ناشی از مشابهت در انرژی سطحی این مولکول‌ها و در عین حال متفاوت بودن آن نسبت به کل سیستم می باشد. در نتیجه مولکول‌های افزودنی تا حدودی دچار جدایی فازی شده و به صورت توده‌ای در نمونه گرد هم تجمع می کنند و نرخ حرکت آنها به سمت سطح کاهش می یابد که البته در نمونه پخت شده در خشک کن به دلیل انرژی جنبشی بالاتر مولکول‌های افزودنی و نیز پایین تر بودن گرانشی، میزان این تجمع کمتر بوده و مهاجرت به سطح راحت تر و در نهایت زاویه تماس در مقایسه با نمونه پخت شده در محیط بالاتر است. احتمال دومی که می تواند توجیه کننده روند زاویه تماس پوشش‌ها باشد به

افزودنی بر روی سطح نیز افزایش پیدا کرده است. افزایش درصد حضور افزودنی در سطح به صورت افزایش ارتفاع برجستگی‌های سطح قابل مشاهده است. اطلاعات بدست آمده از تحلیل تصاویر AFM که در شکل‌های (۶-الف تا ج) آورده شده نشان می‌دهد با افزایش درصد مولی ماده کاهنده انرژی سطحی، ارتفاع زبری‌ها افزایش یافته و از یکنواختی توزیع آنها کاسته شده است. همچنین با تحلیل داده‌ها عدد زبری سطح  $14$  به ترتیب برای نمونه‌های  $B_{oc}$ ،  $E_{oc}$  و  $G_{oc}$  برابر با  $0.252$ ،  $0.778$  و  $2.021$  نانومتر بدست آمد.

این پدیده ناشی از افزایش تجمع مولکول‌های ماده افزودنی و توده‌ای شدن آنها بر روی سطح است و به این ترتیب با افزایش مقدار افزودنی شکل زبری‌ها نیز تغییر کرده است. به عبارت دیگر اگرچه به نظر می‌رسید که این ماده تنها از طریق تغییر در شیمی سطح بر روی زاویه تماس موثر باشد اما نتایج نشان داد که بر روی فیزیک سطح نیز تاثیرگذار است. با توجه به مدل و نزل برای سطوح آبریز افزایش زبری سطح به افزایش آبریزی منجر خواهد شد. پس نمونه  $G_{oc}$  در میان نمونه‌ها باید بالاترین خاصیت آبریزی را نشان می‌داد اما شکل و توزیع زبری‌ها نیز عامل موثر دیگری است که باید مد نظر قرار گیرد. فیزیک سطح که به افت و خیز زوایای تماس در شکل (۳) منجر گردیده است ترکیبی از فاکتورهای متنوع است. به بیان دیگر یک حد بهینه از زبری سطح و همچنین شکل زبری خاص وجود دارد که دست‌یابی به آن‌ها برای رسیدن به درجه آبریزی بیشتر، ضروری می‌باشد. همانطور که مشاهده می‌شود زبری‌های نمونه  $B_{oc}$  کوتاه و یکنواخت بوده و با تراکم بیشتری در کنار هم قرار دارند. برای نمونه  $E_{oc}$  ارتفاع زبری‌ها افزایش یافته و فاصله میان قله آنها بیشتر شده است. در این حالت می‌توان گفت در مقایسه با نمونه  $B_{oc}$  قطره‌ای که بر روی سطح نمونه  $E_{oc}$  قرار می‌گیرد به دلیل شکل و توزیع زبری‌ها در تماس با کسر کوچکتری از سطح است که به زاویه تماس بزرگتری منجر می‌شود. با افزایش بیشتر درصد مولی افزودنی (۱۰٪) مقدار توده‌ای شدن به حدی افزایش یافته که تراکم برجستگی‌ها به شدت کاهش و الگوی زبری‌ها متفاوت شده است. به این ترتیب زاویه تماس نیز مجدداً کاهش یافته و حتی به مقادیر کمتر از زاویه تماس نمونه بدون افزودنی نزول کرده است. این الگوی زبری نامناسب باعث شده که اگرچه سطح نمونه  $G_{oc}$  از نظر شیمیایی با استفاده از ماده کاهنده انرژی سطحی اصلاح شده است اما قابلیت تر شدن سطح، حتی نسبت به حالت سطح اصلاح نشده نیز بیشتر است.

در ادامه به منظور بررسی اثر دمای پخت بر روی زبری سطح، نمونه  $E_{oc}$  نیز به کمک AFM مورد مطالعه قرار گرفت. شکل (۷) تصویر AFM و نمودار توزیع زبری را برای این نمونه نشان می‌دهد



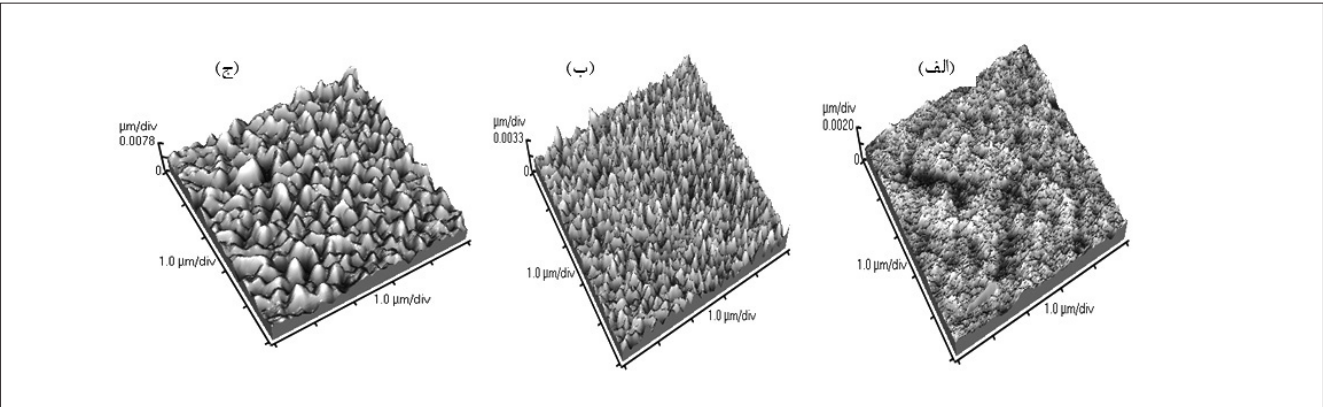
شکل (۳) - مقایسه زاویه تماس نمونه‌های حاوی مقادیر مختلف افزودنی در دو حالت پخت شده در محیط (نمودار مشکی) و پخت شده در دمای  $80^{\circ}C$  (قرمز).

با وجود مقادیر کمتر سیلیکون در این ماده فعال سطحی (BYK Silclean 3700) در مقایسه با شکل‌های قدیمی تر سیلوکسان‌ها، مانند سیلیکون‌های اصلاح شده با پلیمرهای مختلف شامل پلی‌اترها، این ماده از اثر بخشی بالاتری برخوردار است. این بهبود در رفتار به جهت گیری آسان تر زنجیره‌های سیلیکونی با انتهای آزاد بر روی سطح نسبت داده می‌شود.

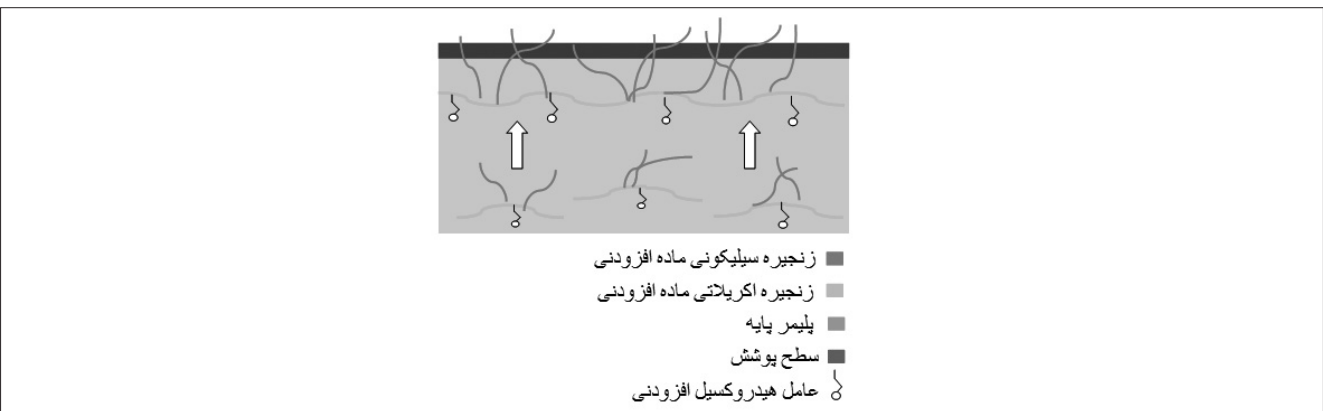
شکل (۴-الف) مورفولوژی سطح نمونه  $B_{oc}$  را نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است برجستگی‌های یکنواختی بر روی سطح حضور دارند. این برجستگی‌ها را می‌توان به مهاجرت زنجیره‌های مولکولی افزودنی به سطح نسبت داد. در این حالت بخش موثر در کاهش انرژی سطحی یا به عبارتی زنجیره‌های سیلیکون، به گونه‌ای به پلیمر اکریلات متصل هستند که از سمت آزاد خود می‌توانند به راحتی و آزادانه حرکت داشته باشند و به روی سطح مهاجرت کنند (شکل (۵)).

از سوی دیگر حضور جزء اکریلاتی در ساختار افزودنی منجر به سازگاری نسبی میان سیستم پوشش و افزودنی گردیده است. به بیان دیگر جز اکریلاتی باعث می‌شود تا از نظر ترمودینامیکی تمایل به پراکندگی یکنواخت افزودنی در سیستم ایجاد شود. از طرف دیگر گروه‌های عاملی هیدروکسیل موجود در ساختار افزودنی با ایجاد پیوند هیدروژنی در سیستم پوشش به صورت یک قلاب عمل کرده تا اتصال افزودنی به پوشش از استحکام کافی برخوردار باشد.

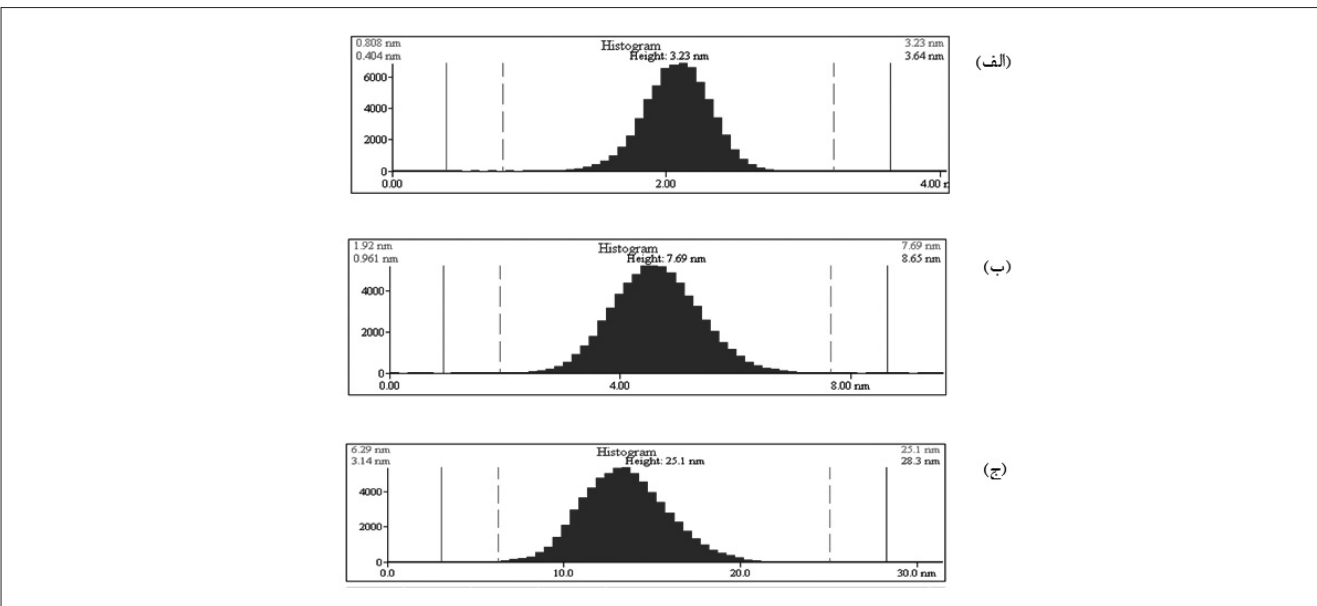
همانطور که از نتایج زوایای تماس اندازه‌گیری شده پیش بینی شده بود با افزایش درصد مولی افزودنی در محلول، درصد حضور



شکل (۴) - تصاویر AFM نمونه‌های حاوی الف (۲٪ مولی، ب) ۵٪ مولی و ج) ۱۰٪ مولی افزودنی پخت شده در خشک کن.



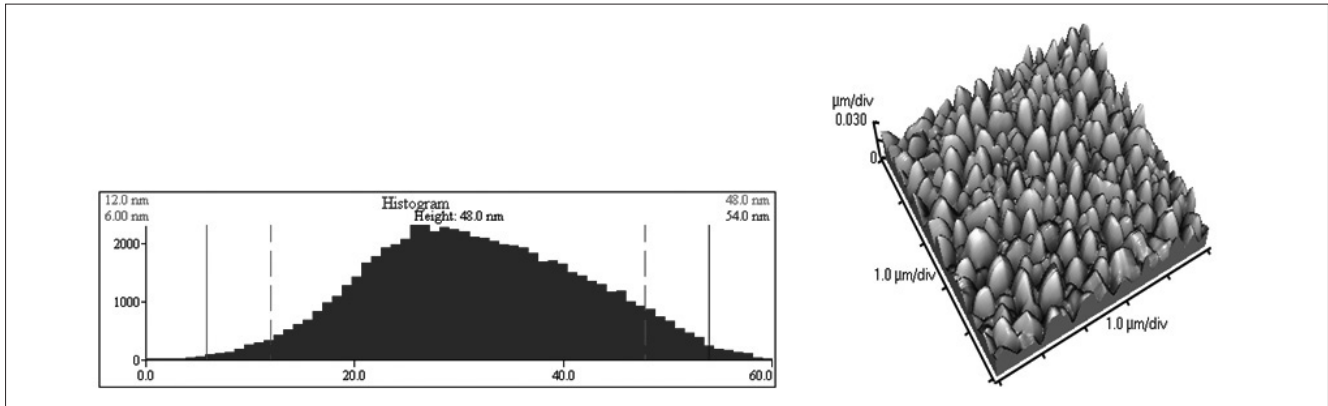
شکل (۵) - تصویر نمادین پیشنهادی قرارگیری زنجیره های مولکولی ماده کاهنده انرژی بر روی سطح پوشش.



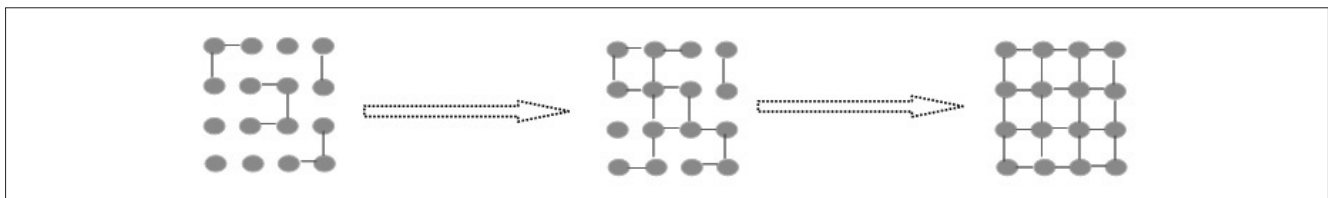
شکل (۶) نمودار های توزیع اندازه زبری نمونه‌های الف (۲٪ مولی، ب) ۵٪ مولی و ج) ۱۰٪ مولی افزودنی پخت شده در دمای  $80^{\circ}\text{C}$ .

همانطور که مشاهده می شود ارتفاع زبری‌ها در مقایسه با نمونه  $E_{oc}$  بسیار بلندتر است. آنچه این الگوی زبری را از سایر نمونه ها متفاوت می کند توزیع گسترده اندازه زبری‌هاست. همانطور که در تصویر AFM مرتبط با این نمونه مشاهده می شود حالتی از ساختار دو گانه قابل رویت است. حصول الگوی زبری با ساختار مشاهده شده در نمونه  $E_{ac}$  می





شکل (۷) - تصویر AFM و نمودار توزیع زبری نمونه ۵٪ مولی افزودنی پخت شده در دمای محیط.



شکل (۸) - از چپ به راست روند کامل شدن پلیمریزاسیون و شبکه‌ای شدن پلیمر پلی اورتان با مکانیزم افزایشی.

پس برجستگی‌های مرتفع‌تر در این نواحی حاصل می‌شود. به همین ترتیب می‌توان الگوی زبری نمونه‌های پخت شده در خشک کن را نیز توجیه کرد. در شرایط تسریع پخت (دمای  $80^{\circ}\text{C}$ ) شبکه‌ای شدن با سرعت بیشتری رخ می‌دهد و اگرچه با وجود انرژی جنبشی بالایی که مولکول‌ها در این دما دارند مهاجرت به سطح آنها سریع‌تر است، اما نرخ پلیمریزاسیون به حدی بالا است که زبری‌ها نمی‌توانند در مقیاس ارتفاع و یا پهنا به اندازه زبری‌ها در شرایط پخت شده در محیط برسند. حضور برجستگی‌هایی با اندازه ۵۰ نانومتر و بالاتر به صورت پراکنده در سطح پوشش و قرارگیری زبری‌هایی با ارتفاع کمتر در میان این برجستگی‌ها حالت دو گانه‌ای را موجب می‌شود. حضور توزیع زبری‌ها با اندازه کوچک باعث ایجاد فاصله میان بلندی‌های مرتفع تر گردیده و سطح در دسترس قطره را کاهش و زاویه تماس را افزایش می‌دهد. عدد زبری سطح برای نمونه‌های  $E_{ac}$  برابر با  $10/26$  نانومتر بدست آمد که از تمامی نمونه‌ها بالاتر بوده است. نتایج آزمون اندازه‌گیری زاویه تماس، اگرچه این نمونه از بالاترین زاویه تماس ( $103^{\circ}$ ) در میان نمونه‌ها برخوردار بوده است اما در دسته مواد ابرآبگریز قرار نمی‌گیرد (زاویه تماس کمتر از  $150^{\circ}$ ). مشاهده دقیق‌تر تصویر AFM نمونه  $E_{ac}$  تفاوت دیگر این نمونه با نمونه‌های پخت شده در خشک‌کن را آشکار می‌کند. این تفاوت در شکل زبری‌ها است. همانطور که مشاهده می‌شود شکل قله برجستگی‌ها از حالت نوک تیز به حالت کله قندی تغییر یافته است. به این ترتیب میزان سطح در دسترس قطره‌ای که بر روی برجستگی‌های کله قندی قرار می‌گیرد بیش از ساختاری است که در آن برجستگی‌ها نوک تیز هستند.

تواند ناشی از مدت زمانی باشد که به دلیل پخت در دمای محیط در اختیار زنجیره مولکول‌های افزودنی قرار داده شده است. به این ترتیب قبل از تکمیل فرایند شبکه‌ای شدن پلیمر، مولکول‌های افزودنی فرصت کافی برای مهاجرت به سطح را در اختیار داشته‌اند که منجر به حصول ساختاری با زبری‌های مرتفع‌تر و با یکنواختی کمتر گردیده است. حصول توزیع اندازه زبری با یکنواختی کمتر در این نمونه در مقایسه با نمونه  $E_{oc}$  را می‌توان به مکانیزم پلیمریزاسیون پلیمرهای پلی اورتان دو جزئی نسبت داد. مکانیزم پلیمریزاسیون پلیمرهای پلی اورتان دو جزئی از نوع افزایشی است و پلیمریزاسیون به صورت همزمان در نقاط مختلف سیستم شروع می‌شود تا زمانی که به طور کامل تمام آن را در برگیرد. شکل (۸) شماتیک روند کامل شدن پلیمریزاسیون با مکانیزم پلیمریزاسیون افزایشی و ایجاد ساختار شبکه‌ای را نشان می‌دهد.

نکته‌ای دیگری که شایان توجه است نرخ شبکه‌ای شدن در طول فرایند پلیمریزاسیون است. در مراحل آغازین به دلیل آنکه تعداد بیشتری از گروه‌های عاملی فعال آزاد هستند نرخ واکنش بیشتر است و به تدریج با کاهش تعداد گروه‌های عاملی فعال، نرخ شبکه‌ای شدن کم می‌شود. در طول پخت و انجام پلیمریزاسیون، نواحی که در آنها اتصالات عرضی سریعتر تشکیل می‌شود، زودتر به ساختار شبکه‌ای می‌رسند و در نتیجه زنجیره‌های مولکولی ماده افزودنی از تحرک باز ایستاده و درصد مهاجرت آنها به سطح کاهش می‌یابد. این در حالی است که در مناطقی که اتصالات عرضی کامل نشده است، هنوز فرصت مهاجرت به سطح برای مولکول‌ها وجود دارد

### پی نوشت

- 1- Young
- 2- Wenzel
- 3- Texture
- 4- Cassie
- 5- Baxter
- 6- Hierarchical structures
- 7- Fractal
- 8- Xu
- 9- Wang
- 10- Kim
- 11- HDI biuret
- 12- Silicone
- 13- Leveling
- 14- Root mean square Roughness

### منابع و مراجع

- 1- Callies and M., Que' re', D., (2005). On water repellency. *Soft Matter*, 1(1), 55-61.
- 2- Cassie, A. B. D. and Baxter, S., (1944). Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*, 40, 546-551.
- 3- Celia, E., Darmanin, T., Taffin de Givenchy, E., Amigoni, S., Guittard, F. (2013). Recent advances in designing superhydrophobic surfaces. *Journal of Colloid and Interface Science*, 402(1), 1-18.
- 4- Chang, C.C., Huang, C.L., Chang, C.L. (2013). Poly(urethane)-based solar absorber coatings containing nanogold. *Solar Energy*, 91(9), 350-357.
- 5- Eby, D. M., Luckarift, H. R., Johnson, G. R. (2009). Hybrid antimicrobial enzyme and silver nanoparticle coatings for medical instruments. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 1(7), 1553-1560.
- 6- Ferri, L. de., Lottici, P.P., Lorenzi, A., Montenero, A., Marian, E.S. (2011). Study of silica nanoparticles polysiloxane hydrophobic treatments for stone-based monument protection. *Journal of Cultural Heritage*, 12(4), 356-363.
- 7- Genzer, J., Efimenko, K. (2006). Recent developments in superhydrophobic surfaces and their relevance to marine fouling: a review. *Biofouling*, 22(5), 339-360.
- 8- <http://imagej.nih.gov/ij/>
- 9- Kim, J. Y., Kim, E.K., Kim, S.S., (2013). Micro-nano hierarchical superhydrophobic electro-spray-synthesized silica layers. *Journal of Colloid and Interface Science*, 392, 376-381.
- 10- Nzeako, B. C., Al Daughari, H., Al Lamki, Z., Al Rawas, O.Br. (2006). Nature of bacteria found on some wards in Sultan Qaboos University Hospital, Oman. *Journal of Biomedical Science*, 63(1), 55-58.
- 11- Rabea, A. M., Mohseni, M., Mirabedinib, S.M., Hashemi Tabatabae, M. (2012). Surface analysis and anti-graffiti behavior of a weathered polyurethane-based coating embedded with hydrophobic nano silica. *Applied Surface Science*, 258(10), 4391-4396.
- 12- Wang, Y., Li, B., Liu, T., Xu, C., GeSchool, Z., (2014). Controllable fabrication of superhydrophobic TiO<sub>2</sub> coating with improved transparency and thermostability. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 441, 298-305.
- 13- Wenzel, R. N., (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 28, 988-994.
- 14- Xu, D., Wang, M., Lam, M., Ge, X., (2012). Fabrication of raspberry SiO<sub>2</sub>/polystyrene particles and superhydrophobic particulate film with high adhesive force. *Journal of Materials Chemistry*, 22(12), 5784-5791.
- Young, T., (1805). An essay on the cohesion of fluids. *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 95, 65-87.
- 15- Zhao, Y., Li, J., Hu, J., Grzybowski, S. (2010). Icing performances of super-hydrophobic PDMS/nano-silica hybrid coating on insulators. *IEEE*, 1, 489-492.

بنابراین شکل قله‌ها به عامل محدودکننده‌ای در افزایش زاویه تماس مبدل شده است. به طور کلی می‌توان گفت ارتفاع برجستگی، توزیع اندازه زبری، تراکم زبری‌ها و شکل برجستگی‌ها همگی بر روی رفتار ترشوندگی پوشش تاثیر گذار است.

### نتیجه گیری

به منظور بررسی اثر عامل کاهنده انرژی سطحی بر الگوی زبری پوشش‌های پایه پلی اورتان و در نتیجه تغییر رفتار ترشوندگی پوشش‌ها از افزودن مقادیر مختلف از ماده اکریلاتی اصلاح شده توسط سیلیکون استفاده شد.

۱- افزودنی کاهنده انرژی سطحی مورد استفاده از جنس اکریلاتی بوده و از سازگاری نسبی با پلیمر پلی اورتان برخوردار بود. این سازگاری نسبی به پراکندگی مناسب افزودنی و تسهیل مهاجرت آن به سطح پوشش منجر شد.

۲- نتایج حاصل از بررسی زاویه تماس نمونه‌ها نشان داد که با افزایش درصد مولی افزودنی در پوشش خاصیت آبگریزی نمونه‌ها بهبود پیدا کرده است. البته این روند تا درصد مولی ۵٪ صعودی بود و با افزایش بیشتر افزودنی، سیر نزولی در زاویه تماس پوشش‌ها مشاهده شد.

۳- این روند هم برای نمونه‌های پخت شده در دمای محیط به مدت یک هفته و هم نمونه‌های پخت شده در خشک کن در ۸۰ درجه سانتی‌گراد مشابه بود و در هر دو شرایط مقدار بهینه افزودنی در سیستم پوشش ۵٪ مولی بدست آمد.

۴- مطالعه توپوگرافی سطح پوشش‌ها نشان داد که درصد‌های مختلف از افزودنی به ایجاد زبری‌های با ارتفاع، توزیع اندازه و تراکم‌های متفاوتی منجر شده است.

۵- همچنین پخت نمونه در شرایط دمایی متفاوت الگوی زبری متفاوتی را موجب گردید. الگوی زبری نمونه حاوی ۵٪ افزودنی پخت شده در محیط دارای توزیع دو گانه بود و همین ساختار منجر شده است تا این نمونه در مقایسه با سایر نمونه‌ها از درجه آبگریزی بالاتری برخوردار باشد. به این ترتیب می‌توان نتیجه گرفت مقدار عامل کاهنده انرژی سطحی در کنار ایفای نقش به عنوان عامل شیمیایی می‌تواند به عنوان یک عامل فیزیکی نیز در تغییر رفتار ترشوندگی پوشش‌ها موثر باشد.

۶- همچنین با کنترل مقدار عامل شیمیایی در کنار شرایط فرایندی تهیه پوشش‌ها می‌توان به الگوهای زبری متفاوت دست یافت. الگوهای زبری شامل بلندی، تراکم، توزیع اندازه و شکل برجستگی‌ها همگی نقش مهمی را در تعیین رفتار ترشوندگی پوشش ایفا می‌کنند.