

الله أكبر



دانشگاه آزاد اسلامی

واحد : شاهرود

دانشکده : علوم پایه، گروه : مهندسی شیمی
پایان نامه برای دریافت درجه کارشناسی ارشد «M.Sc»
گرایش: پلیمر

عنوان:

تهیه و بهبود خواص آبگریزی نانو پوشش های پلیمری بر پایه
پلی پروپیلن/ پلی یورتان تقویت شده با نانوذرات سیلیکا

استاد راهنما:

خانم دکتر گیتی میرمحمد صادقی

استاد مشاور:

آقای دکتر علی اصغر روحانی

نگارش:

سید بابک رمضانپور

زمستان ۱۳۹۲

سپاسگزارى

سپاس خدايى را كه سخنوران، در ستودن او بمانند و شمارندگان، شمردن نعمت هايى او ندانند و كوشندگان، حق او را گزاردن نتوانند. و سلام و دورد بر محمد و خاندان پاك او، طاهران معصوم، هم آنان كه وجودمان وامدار وجودشان است؛ و نفرين پيوسته بر دشمنان ايشان تا روز رستاخيز... بدون شك جايگاه و منزلت معلم، اجل از آن است كه در مقام قدرداني از زحمات بي شائبه ي او، با زبان قاصر و دست ناتوان، چيزي بنگاريم.

اما از آنجايي كه تجليل از معلم، سپاس از انساني است كه هدف و غايت آفرينش را تامين مي كند و سلامت امانت هايي را كه به دستش سپرده اند، تضمين؛ بر حسب وظيفه و از باب " من لم يشكر المنعم من المخلوقين لم يشكر الله عزّ و جلّ " :از پدر و مادر عزيزم... اين دو معلم بزرگوارم... كه همواره بر كوتاهي و درستي من، قلم عفو كشيده و كريمانه از كنار غفلت هايم گذشته اند و در تمام عرصه هاي زندگي يار و ياورى بي چشم داشت براي من بوده اند؛ از استاد با كمالات و شايسته؛ سركار خانم دكتور ميرمحمد صادقي كه در كمال سعه صدر، با حسن خلق و فروتنى، از هيچ كمكي در اين عرصه بر من دريغ نمودند و زحمت راهنمايي اين رساله را بر عهده گرفتند؛ از اساتيد صبور و با تقوا، آقاى دكتور روحاني و دكتور سيفي كه زحمت مشاوره اين رساله را در حالي متقبل شدند كه بدون مساعدت اين عزيزان، اين پروژه به نتيجه مطلوب نمي رسيد؛ و از استاد فرزانه و دلسوز؛ جناب آقاي دكتور مرتضوي كه زحمت داوري اين رساله را متقبل شدند؛ كمال تشكر و قدرداني را دارم. باشد كه اين خردترين، بخشي از زحمات آنان را سپاس گويد.

تقدیم به سه وجود مقدس:

آنان که ناتوان شدند تا ما به توانایی برسیم...

موهایشان سپید شد تا ما روسفید شویم...

و عاشقانه سوختند تا گرمابخش وجود ما و روشنگر راهمان باشند...

پدرانمان

مادرانمان

استادانمان

فهرست

صفحه	عنوان
۱	چکیده
۳	فصل اول : مقدمه
۴	۱-۱- پوشه‌های پلیمری
۵	۱-۲- نانو کامپوزیت های پلیمری
۸	۱-۳- پدیده ابر آبگریزی
۸	۱-۳-۱- ابر آبگریزی برگ ها
۱۶	۱-۴- روشهای تولید سطوح فوق آبگریز
۱۶	۱-۴-۱- روشهای بالا به پایین
۲۴	۱-۴-۲- روشهای پایین به بالا
۳۲	۱-۴-۳- سایر روش ها
۳۸	فصل دوم: مروری بر مطالعات انجام شده روی پوشش های پلی پورتانی و پلی پروپیلنی
۴۶	۲-۱- پلی پروپیلن
۴۹	دماي ذوب نسبتاً پایین
۴۹	تخریب بر اثر اکسیداسیون
۵۰	عدم رنگرزی با روشهای متداول برای دیگ الیاف
۵۵	فصل سوم: معرفی روش آزمایش و تجهیزات اندازه گیری
۵۶	۳-۱- مواد اولیه
۵۶	۳-۲- روش انجام آزمایشات
۵۹	۳-۳- معرفی تجهیزات اندازه گیری
۵۹	۳-۳-۱- اندازه گیری زاویه تماس

۶۰	۱-۱-۳-۳- نحوه کارکرد دستگاه اندازه گیری زاویه تماس
۶۰	۲-۱-۳-۳- مشخصات دستگاه
۶۱	۲-۳-۳- میکروسکوپ الکترونیکی روبشی
۶۳	۱-۲-۳-۳- نمونه هایی از کاربرد
۶۴	۲-۲-۳-۳- اندازه
۶۴	۳-۲-۳-۳- محدودیت ها
۶۴	۳-۳-۳- طیف سنجی فتو الکترونی اشعه ایکس
۶۵	فصل چهارم: نتایج و بحث
۶۶	۱-۴- مقدمه
۶۶	۲-۴- نتایج آزمون زاویه تماس
۷۶	۳-۴- بررسی نتایج میکروسکوپی الکترونی پوششی (SEM)
۸۰	فصل پنجم: نتیجه گیری و پیشنهادات
۸۱	۱-۵- نتیجه گیری
۸۳	۲-۵- پیشنهادات
۸۴	منابع

چکیده :

پوششهای پلی یورتانی کاربرد وسیعی بخصوص در صنعت و پزشکی داشته و خواص بسیار خوبی ارائه می کنند. از طرفی، پوششهای پلی پروپیلنی شاید دارای خواص پوششهای پلی یورتانی نباشند اما خواص آبریزی بسیار خوبی دارند و در کاربردهایی که این خواص مدنظر است بسیار مفید می باشند. یکی از معایب پوششهای PP عدم چسبندگی مناسب به انواع بسترها می باشد. جهت بهینه سازی استفاده از خواص عالی هریک از دو پلیمر فوق، این پروژه تعریف شده است. مساله اصلی این طرح بهره بردن همزمان از خواص چسبندگی بسیار عالی پلی یورتان به بستر شیشه ای و خواص آبریزی عالی پوششهای پلی پروپیلنی میباشد. از جوانب مجهول این پژوهش میتوان به غلظت های بهینه برای دستیابی به هدف فوق اشاره نمود. جهت تعیین این موضوع، غلظت های مختلف از پلی یورتان و پلی پروپیلن استفاده خواهد شد. در ضمن متغیر مهم دیگر غلظت نانوذرات بوده که تاثیر غلظت نانوذره نیز بر غلظت بهینه پلیمرهای فوق بررسی خواهد شد. طبق پیش بینی انجام شده، ضخامت لایه پلی پروپیلنی باید کم باشد لذا مقادیر مختلفی از پلیمر که منجر به ضخامتهای گوناگون شوند نیز به این پوشش افزوده خواهد شد.

در دهه گذشته، مطالعات بسیار زیادی و همچنین اختراعات گوناگونی در زمینه پوششهای پلیمری با آبریزی قابل توجه در دنیا به ثبت رسیده است. به ویژه، از زمان ظهور نانوتکنولوژی و کاربرد مواد نانویی در این پوششها توجه شدیدی به این موضوع معطوف شده است. در سالیان گذشته نیز تحقیقاتی روی پوششهای پلیمری آبریز بروش ریخته گری محلولی و با استفاده از مواد نانویی صورت گرفته است. در یکی از این پژوهشها که توسط [۱] Kang et al به چاپ رسیده است، این پوششها با استفاده از LDPE و بروش ریخته گری محلولی و به کمک حلال و ضدحلال با موفقیت تولید شده اند. Rioboo et al [۲] تاثیر غلظت پلی پروپیلن را بر آبریزی پوششها بررسی کرده و غلظت بهینه را تعیین نمودند. در تحقیقی دیگر که به تازگی صورت گرفته، [۳] Liu et al پوششهای نانویی را از پلی پروپیلن تولید نمودند که در آن از نانوذرات هالوسیت (HNT) استفاده کردند. این نانوذرات نقش عوامل رسوب دهنده را در این پوششها و در حین جدایش فازی ایفا نمودند که منجر به بهبود مورفولوژی میکرو/نانویی این سطوح شده و آبریزی بهبود یافته ای ارائه دادند. در مورد پوششهای پلی یورتانی نیز آقای دکتر باریکانی و همکارانش تحقیقات زیادی در افزایش آبریزی پوششهای پلی یورتانی از طریق تغییر ساختار زنجیر پلیمر صورت داده اند [۴-۷]. اما استفاده از یک لایه نازک پلی پروپیلنی جهت بهبود خواص آبریزی پوششهای پلی یورتانی تاکنون گزارش نشده است. بطور کلی،

تحقیقات متنوعی در مورد هر یک از پلیمرهای مورد استفاده در این تحقیق صورت گرفته و امید است که نتایج پژوهش حاضر نیز در جهت بهبود دانش موجود در زمینه نانوپوششهای آبگریز قرار بگیرد.

فصل اول:

مقدمه

۱-۱- پوششهای پلیمری

سطح یک قطعه معمولاً مهمترین فاکتور مکانیکی آن جسم محسوب میشود. در حالیکه جسم مورد نظر ممکن است در حال استفاده و سرویس دهی باشد، سطح قطعه نیز در معرض فرسودگی و خوردگی قرار می گیرد. پیچیدگی خواص تریبولوژیکال مواد و جوانب اقتصادی اصطکاک و فرسایش باعث شده است که پژوهش های فراوانی در این زمینه صورت گیرد. در کشورهای صنعتی، حدود ۳۰٪ کل انرژی تولید شده در نهایت توسط اصطکاک تلف میشود. در کشورهای پیشرفته، اتلاف بدلیل اصطکاک و فرسایش بین ۱ تا ۲ درصد محصول ناخالص ملی است. بنابراین، تحقیق روی تکنیک های اصلاح سطحی که بتواند خواص مکانیکی، آبریزی و پایداری حرارتی سطوح را افزایش دهد، رو به افزایش است. نکته ای که باید در طراحی پوششهای سطحی مدنظر قرار بگیرد اینست که ضخامت پوشش با توجه به نوع کاربردی که پوشش خواهد داشت انتخاب گردد. برای مثال، اگر یک لایه محافظتی نازک نیز میتواند پاسخ مناسبی برای مشکل ایجاد شده باشد، دیگر نیازی به طراحی یک لایه ضخیم نمی باشد.

این حقیقت که خواص ماده در توده و نزدیک به سطح برای بسیاری از مواد با هم متفاوت است کاملاً شناخته و اثبات شده است. چگالی و ترکیب درصد شیمیایی مایعات نزدیک به سطح آنها یا سطح مشترکشان با یک ماده دیگر با هم متفاوت است در حالی که در جامدات، همچنین امکان تفاوت های ساختاری نیز وجود دارد برای مثال ساختار بلوری نزدیک سطح ممکن است از توده متفاوت باشد. البته باید این نکته را به یاد داشته باشیم که در یک نمونه ماکروسکوپی، کسری از مولکولها که دارای خصوصیت ساختاری سطح مشترک هستند نسبت به مولکولهای دارای خصوصیات توده ماده بسیار اندک میباشد. همین موضوع در مورد پلیمرها نیز برقرار است البته با این تفاوت که مقیاس طولی مولکولها در پلیمرها چندین برابر بزرگتر از واحدهای چندآنگسترومی کوچک مولکولها میباشد. فاکتور مربوط به این پدیده برای پلیمرها عبارتست از "پیوستگی" بین واحدها که یک زنجیر پلیمر را شکل میدهند.

ما خواص مولکولی گازها را در فشارهای کم بخوبی شناسایی کرده و به اندازه کافی درک میکنیم تا بتوانیم خواص توده ای آنها را پیش بینی نماییم. سادگی موجود در گازها بدلیل انرژی های هم چسبی اندک بین مولکولهای آنها و دیواره ظرف میباشد. بالعکس، خواص توده مربوطه خواص مولکولی در فازهای مترکم مثل جامدات و مایعات پیچیده تر بوده که به دلیل انرژی همچ سبی بیشتر این گونه از

مواد می باشد. در مورد پلیمرها، موضوع بسیار پیچیده تر است. بطوری که برای پلیمرها حداقل دو مقیاس طولی داریم که ممکن است تفاوت زیادی با هم داشته باشند. برهمکنش های نسبتاً قوی بین سگمنت های روی یک زنجیر ممکن است وجود داشته باشد. این برهمکنش ها سرعت از قدرت آنها کاسته شده اگر فاصله بین مولکولها افزایش یابد. بنابراین، بررسی خواص سطحی پلیمرها و پوششهای پلیمری از این جهت بسیار مورد توجه قرار گرفته است و کارهای تحقیقاتی بیشماری تاکنون در مجلات گوناگون سرتاسر دنیا به چاپ رسیده اند. اهمیت این موضوع تا جایی است که چندین مجله معتبر در کشورهای مختلف با عنوان های مربوط به سطح مواد بخصوص پلیمرها در حال انتشار بوده و جدیدترین پیشرفت ها را در این زمینه به چاپ می رسانند.

۲-۱- نانوکامپوزیت های پلیمری

نانوکامپوزیت ها موادی هستند که از پراکنش ذرات در مقیاس نانو در ماتریس حاصل می شوند. حال ماتریس می تواند ساده یا متشکل از چند جز باشد. همچنین بنابر کاربرد می توان از مواد افزودنی متفاوتی در ماتریس استفاده کرد. ماتریس ها بر اساس جنس به سه گونه فلزی، سرامیکی و پلیمری تقسیم می شوند، که معمولاً ماتریس های پلیمری بیشتر مورد توجه محققین قرار می گیرد. نانوذره های متعددی در این مواد با کارایی متفاوتی به کار گرفته می شوند، که می توان آنها را به صورت زیر طبقه بندی کرد:

- لایه ای - فیبری - لوله ای - کروی و...

جهت دستیابی به خواص مکانیکی بالا و مقاومت در مقابل نفوذ، نانوذره های لایه ای بیشتر بکار می روند. نانوذره های فیبری برای سختی و استحکام بیشتر در محصول ترجیح داده می شوند. همچنین برای طراحی یک محصول با خواصی مثل هدایت نور و الکتروسیته، نانوذره های تیوبی و کروی پیشنهاد شده است.

قابلیت تقویت اینگونه مواد تابعی از نسبت ابعاد و سطح فعال نانوذرات می باشد. هنگامی که کسر حجمی نانوذرات به ماکزیمم کسر حجمی بسته بندی یا ϕ_m رسید، آنگاه اثرات برهم کنش به وضوح در افزایش ویسکوزیته دیده می شود. ϕ_m در نانو ذرات تابعی از نسبت ابعادی یا P می باشد. با افزایش برهم کنش ذرات، شبکه ای سه بعدی ایجاد می شود که وجود این شبکه منجر می شود در حالت مذاب تنش تسایم مشاهده شود و در حالت جامد، اثر تقویت این ذرات قابل درک خواهد بود.

در اشل مولکولی، انرژی سطحی ذرات بسیار بالا است. لذا به دلیل این انرژی، ذرات تمایل زیادی به یکدیگر دارند و این تمایل تنها با ابعاد کم، در حدود ۵ الی ۶ نانومتر نیز وجود دارد که همین قضیه اساس نانوتکنولوژی است. بدین معنا که با کمترین اندازه ابعاد ممکن، بیشترین کارایی و مقاومت را برای مواد برگزینیم. نانوکامپوزیتهای پلیمری در تهیه آلیاژها، فوم ها نیز قابل استفاده هستند.

در دهه اخیر توجه زیادی بر سنتز، خواص فیزیکی مکانیکی، رئولوژی، ترمودینامیک و فرایندهای شکل دهی اینگونه شده است و دلیل این امر خواص مهندسی و فوق العاده آنها می باشد. برای مثال دیده شده است افزودن تنها ۲ درصد نانوذره به نایلون ۶، موجب شده است دمای *HDT* حدود ۱۰۰ درجه سانتیگراد بطور اعجاب انگیزی افزایش یابد. همچنین مدول الاستیسیته ۲ برابر گزارش شده است. در سیستم های چند فازي نانوکامپوزیت ها، مهمترین نکته در فرایند، مورفولوژی پایا و حالت ماندگار آن است. لذا تکنولوژی اینگونه مواد دشوارتر خواهد بود. در این فصل تنها به بررسی سیستم های ساده خواهیم پرداخت. بطور کلی باید گفت، نکته کلیدی در بررسی نانوکامپوزیت ها، نسبت ابعادی فاز پرکننده می باشد. جدول ۱ نانوذره های متفاوتی را با ابعادشان نشان می دهد.

جدول ۱-۱ گونه ای از نانو ذرات با ابعاد مشخص

ابعاد معمول	شکل هندسی	نانو ذره
قطر: ۳۰-۱۵۰ نانومتر	کروی	ذرات سیلیکا
قطر: ۳۰ نانومتر – طول: ۱۰-۵۰ میکرومتر	تیوب انعطافپذیر	نانوتیوب های کربن
قطر: ۵۰-۵۰۰ نانومتر ضخامت: ۱ نانومتر	دیسک	لایه های سیلیکاتی

بر اساس قاعده جهت تهیه نانوکامپوزیت های پلیمری، معمولا افزودن ۱-۳ درصد حجمی نانوذره ضروری است. آنها اغلب به صورت یک ماده ساده یا تک جزئی رفتار می کنند. نانوکامپوزیت های پلیمری، سبک، مقاوم در برابر نفوذ گازها، شفاف، مقاوم در برابر شعله و مستحکم هستند. علاوه بر این، نانوکامپوزیت های پلیمری به راحتی سازگاری با اغلب افزودنی ها را دارند و حتی به صورت آلیاژ و فوم نیز بکار می آیند. روش های متعددی برای دسته بندی نانوکامپوزیت های پلیمری وجود دارد. یکی از این روش ها، تقسیم بندی بر اساس تعداد ابعاد ذره پراکنده شده است :

الف) یک بعدی: نانو دره های ورق مانند از این دسته هستند، که ضخامت بسیار اندکی در مقایسه با طول و عرض دارند. اغلب نانوکامپوزیت های پلیمری بلورین از این گونه هستند. همچنین این دسته هم مورد توجه محققین است و هم صنعتگران به لین مواد اهمیت داده اند.

ب) دو بعدی: نانوذرات فیبری در این حالت بکار می روند. اینگونه نانوکامپوزیت های پلیمری، سبک و دارای استحکام بالایی هستند.

ج) سه بعدی: نانوذرات کروی از این دسته هستند. اینگونه نانوکامپوزیت های پلیمری، از روش های ژل شدن و پلیمریزاسیون سطحی بدست می آیند.

از جمله پلیمرهای پرکاربرد در نانوکامپوزیت های پلیمری عبارتند از:

پلی اکریل آمیدها، پلی اکریلو نیتریل، پلی آمیدها، پلی استایرن، پلی متیل متاکریلات، پلی یورتانها و

بر اساس نوع و اندازه ذره، نانوکامپوزیت های پلیمری، خواص مکانیکی، نوری، حرارتی متفاوتی در مقایسه با کامپوزیت های معمولی و پلیمرهای خالص، نشان می دهند. خواص بهبود یافته بیشتر شامل افزایش مدول، استحکام، پایداری حرارتی و... می باشد. البته باید بدانیم نانوذره ها در محیط های بیولوژیکی نیز موجود می باشند. برای مثال، استخوان ساختاری از بلورهای با ابعاد حدود ۴ نانومتر از جنس هیدروکسی آپاتیت در ماتریس کلاژن دارد.

۱-۳- پدیده ابرآبگریزی

۱-۳-۱- ابرآبگریزی برگها

برگ های نیلوفر آبی^۱ از این لحاظ غیر معمولی هستند که آب به صورت قطراتی با زوایای تماس بسیار بزرگتر از آن چه روی تفلون صاف دیدیم، از روی برگها به پایین می ریزد. همان طور که قطرات روی برگ می غلتند، غبار را جمع کرده و سطح برگها را تمیز می کنند که این پدیده به اثر نیلوفر آبی^۲ معروف است. قطرات بسیار متحرک آب روی برگها با زاویه ای تماس بزرگتر از 150° ظاهراً در دنیای گیاهان امری رایج می باشد (شکل ۱).

¹ lotus

² lotus effect



شکل ۱- برگ‌های گل لادن، Ladies mantle و Lupin با قطرات آب روی آنها

برگ‌ها توسط ایجاد یک سطح که هم آبگریز بوده و هم زبر است، به این اثر دست می‌یابند. زبری تأثیر شیمی سطح را در ایجاد ابرآبگریزی افزایش می‌دهد. به دلیل این که واکنش‌هایی که گیاهان جهت ایجاد ابرآبگریزی استفاده می‌کنند، کاملاً روغن دوست^۱ هستند؛ زاویه تماس برای روغن‌ها بسیار کم است. در این مورد، واکنش‌های زبر شده برهم‌کنش روغن را با سطح افزایش داده و باعث می‌شود که برگ‌ها خود-سمی^۲ باشند یا به عبارتی دیگر، روغن‌ها روی آنها بهتر پخش می‌شوند.

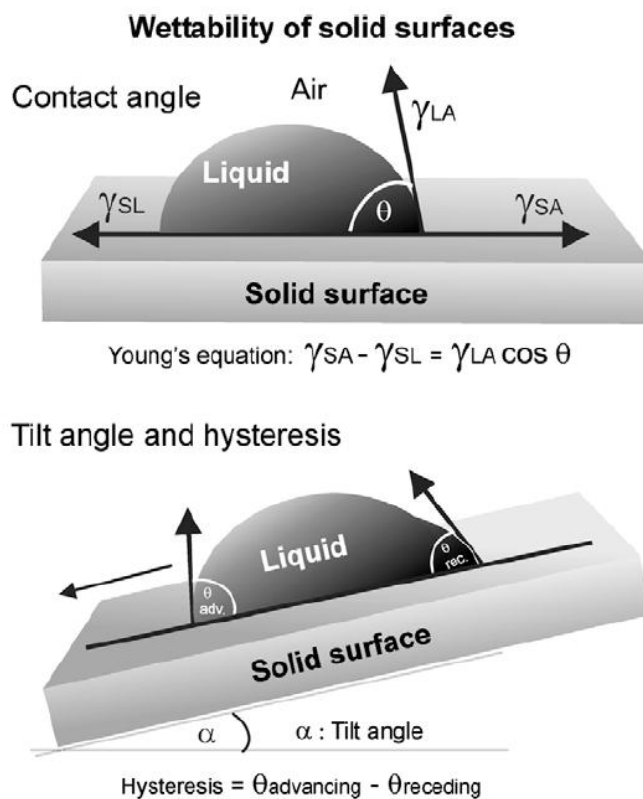
یک سطح کاملاً آبدوست سطحی است که روی آن فیلم تشکیل می‌شود به طوری که معادله توان نشر معتبر بوده و برای $S=0$ ، معادله یانگ مقدار آستانه $\theta_e=0$ را نشان می‌دهد. یک سطح کاملاً آبگریز سطحی است که برای آن، به لحاظ انرژی، داشتن هر گونه تماسی با سطح نامطلوب است ($\theta_e=180$). تمام قطراتی که دارای زوایای تماس بین این دو مقدار هستند، به طور جزئی خیس‌کننده هستند. اگر $\gamma_{SV} < \gamma_{SL}$ ، زاویه تماس کمتر از 90° بوده و سطح آبدوست تلقی خواهد شد. در حالی که اگر $\gamma_{SV} > \gamma_{SL}$ ، زاویه تماس بزرگتر از 90° بوده و سطح آبگریز خواهد بود.

در زاویه 90° درجه که $\gamma_{SV} = \gamma_{SL}$ ، هیچ تغییری در انرژی در اثر خیس شدن سطح وجود ندارد. بنابراین، مایع شکلی را ایجاد کرده که مساحت سطح مایع بخار را کمینه سازد (نیم‌کره). سطوح با تمایلات آبگریز را می‌توان در اثر افزودن زبری یا به طور دقیق‌تر نوع مشخصی از توپوگرافی، ابرآبگریز نمود. این پدیده می‌تواند زاویه تماس را بسیار بیشتر از شیمی افزایش داده و به 180° نزدیک نماید.

¹ oleophilic

² self-poisoning

یک قطره روی یک سطح جامد، سطح را تا حدی خیس می‌کند. این میزان خیس‌شدگی را می‌توان با زاویه تماس توصیف نمود. یک زاویه تماس زیاد سطوحی را توصیف می‌کند که روی آنها یک قطره آب شکلی کروی را تشکیل می‌دهد؛ بنابراین در مقایسه با سطوح خیس‌شونده، تماس واقعی بین قطره چسبنده و سطح بسیار کوچک می‌باشد. پسماند زاویه تماس دلیل اصلی چسبندگی مایعات روی سطح بوده و عبارت است از اختلاف زوایای پیشرو^۱ و پسرو^۲ مربوط به یک قطره‌ی آب در حال حرکت. $(CA_H = CA_{adv} - CA_{rec})$ (شکل ۲). اگر یک قطره روی سطح جامدی حرکت کند، زاویه تماس در جلوی قطره (CA پیشرو) بزرگتر از زاویه تماس در پشت قطره (CA پسرو) می‌باشد. هرچند، اگر قطره با مقاومت کمی بغلتد، پسماند زاویه تماس اندک خواهد بود. روی سطوح آبگریز، یک قطره شروع به حرکت و غلتیدن می‌کند، هنگامی که سطح کمی شیب‌دار شود. این زاویه شیب^۳ (شکل ۲) عبارت است از زاویه‌ی شیب یک سطح که روی آن یک قطره آب شروع به حرکت می‌کند. زاویه شیب کم ($> 10^\circ$) مشخصه‌ای برای سطوح ابرآبگریز و خود-تمیزشونده می‌باشد.



شکل ۲- تعاریف شکلی زاویه تماس، پسماند زاویه تماس و زاویه شیب

¹ advancing
² receding
³ tilt angle

خیس شوندگی سطح جامد یک خصوصیت مهم به شمار می‌رود زیرا کنترل خیس شوندگی سطح در بسیاری کاربردهای عملی امری حیاتی می‌باشد. سطوح با زاویه تماس آب بسیار بالا ($> 150^\circ$) معمولاً سطوح ابرآبگریز نام دارند. این سطوح بسیار مورد توجه هستند چون خواصی نظیر ضد چسبندگی، ضد آلودگی و خود-تمیز شوندگی^۱ طبق انتظار هستند. این خواص برای بسیاری از کاربردهای صنعتی و بیولوژیکی نظیر رنگ‌های ضد-جرم‌گرفتگی بیولوژیکی^۲ برای قایقها و کشتی‌ها، عدم چسبندگی برف روی آنتن و پنجره، شیشه‌های اتومبیل خود-تمیز شونده، پوشاک ضد لکه و پوشش‌های معماری ضد گرد و غبار مورد استفاده قرار می‌گیرند. خیس شوندگی یک سطح مستقیماً با انرژی سطحی مرتبط است. مواد با انرژی سطحی کم، برای مثال سطح با گروه‌های CF_3 - متراکم شده به صورت شش-ضلعی^۳ زاویه تماس بالایی تا حد 120° ارائه می‌کند. این سطوح به سادگی تمیز شده، هر چند خواص خود-تمیز شوندگی ندارند. در طبیعت، بسیاری از گونه‌های طبیعی زاویه تماس بالاتر از 150° دارند نظیر برگ‌های نیلوفر آبی. خیس شوندگی یک سطح هموار که توسط زاویه تماس یک قطره آب بیان می‌شود، توسط معادله‌ی یانگ ارائه شده است که قبلاً به آن اشاره گردید. در عمل، دو نوع زاویه تماس استفاده می‌شوند: استاتیک و دینامیک.

برای یک سطح صاف، زاویه‌ی تماس استاتیک نزدیک به زاویه‌ی یانگ است. زوایای تماسی دینامیک زوایای غیر تعادلی هستند. زوایای استاتیک توسط اندازه‌گیری قطره‌ی ساکن به دست می‌آیند که طی آن یک قطره روی سطح نشانده شده و مقدار زاویه توسط یک زاویه سنج^۴ اندازه‌گیری می‌شود. زوایای تماس دینامیک در حین رشد (زاویه تماس پیشرو، θ_a) و انقباض یک قطره آب (زاویه تماس پسرو، θ_r) اندازه‌گیری می‌شوند. تفاوت بین θ_a و θ_r بعنوان پسماند زاویه تماس ($\Delta\theta$) عنوان می‌گردد. مقادیر $\Delta\theta$ برای یک تک لایه‌ی خود-چینش شده^۵ روی سیلیکون، می‌تواند تا 10° کم باشد و بسیاری از سطوح مقادیر بزرگتری از پسماند را نشان می‌دهند که بدلیل ناهمگونی شیمیایی و زبری می‌باشد. سطوح با زاویه تماس آب بالاتر از 150° ابرآبگریز یا بسیار آبگریز هستند (با پسماند بسیار اندک). این زاویه تماس بسیار بالا معمولاً زاویه تماس ظاهری نام دارد چون این مقدار بیانگر مقدار واقعی زاویه تماس سطوح صاف نمی‌باشد. سطوح ابرآبگریز معمولاً با زبری‌های در مقیاس میکرو یا نانو پوشیده شده‌اند. رفتار یک قطره آب روی یک سطح زیر بصورت طرحواره در شکل ۳ آورده شده

¹ self-cleaning

² biofouling

³ hexagonal

⁴ goniometer

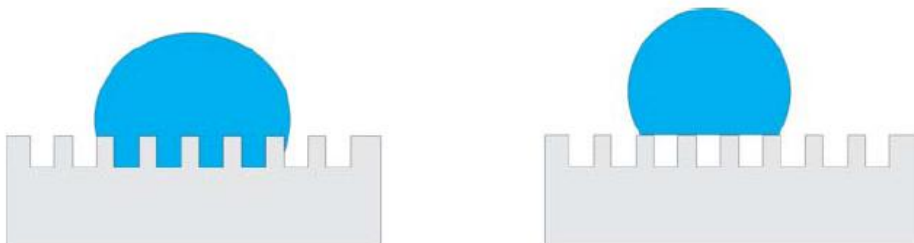
⁵ self-assembled

است. آب می‌تواند یا به درون این برجستگی‌ها نفوذ کند و یا روی آنها معلق بماند. در هر یک از این موارد، زوایای تماس بسیار بالاتری نسبت به سطوح صاف حاصل می‌گردد. فرض اساسی در نظریه Wenzel اینست که مایع زبری سطح را کامل می‌پوشاند. در تعادل ترمودینامیکی، یک رابطه خطی بین زاویه‌ی تماس ظاهری سطح و ضریب زبری سطح داده شده وجود دارد که قبلاً نیز به آن اشاره شد: $\cos \theta_w = r \cos \theta_e$ ؛ ضریب زبری عبارت است از مساحت سطحی واقعی تقسیم بر مساحت سطحی ظاهری پس برای یک سطح زبر $r > 1$.

طبق پیش‌بینی Wenzel، برای یک سطح آبگریز $90^\circ < \theta < \theta_w$ و برای یک سطح آبدوست $\theta_w < \theta < 90^\circ$ ؛ زبری، هر دوی آبگریزی و آبدوستی را بسته به طبیعت سطح هموار مربوطه افزایش می‌دهد. در رژیم Wenzel، زاویه تماس و پسماند آن با افزایش ضریب زبری برای یک سطح آبگریز افزایش می‌یابند. نشان داده شده است که زاویه تماس بطور یکنواختی با ضریب زبری افزایش می‌یابد تا این که زبری به ۱,۷ برسد؛ سپس بر خلاف پیش‌بینی Wenzel، پسماند زاویه تماس شروع به کاهش می‌کند. کاهش در پسماند زاویه تماس به تغییر حالت از Wenzel به Cassie مربوط است که به دلیل افزایش جزء هوا بوده که منجر به تعلیق قطره آب روی برجستگی‌های سطح می‌گردد. در نتیجه‌ی تعلیق قطره-ی آب روی برجستگی‌ها در مدل Cassie، زاویه تماس ظاهری مجموع همه سهم‌های فازهای مختلف می‌باشد: $\cos \theta_{CB} = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2$

θ_{CB} زاویه ظاهری، f_1 و f_2 جزء سطحی فاز ۱ و ۲ بوده و θ_1 و θ_2 زاویه‌ی تماس فاز ۱ و ۲ هستند. برای یک سطح زبر حاوی تنها یک نوع برجستگی، f داده شده جزء جامد بوده لذا جزء هوا $(1-f)$ می‌باشد. با $\theta = 180^\circ$ برای هوا، زاویه تماس حاصل را می‌توان این‌گونه محاسبه نمود:

$$\cos \theta_{CB} = f(1 + \cos \theta) - 1$$



شکل ۳- رفتار یک قطره آب روی یک سطح زیر. چپ: مایع به درون فرورفتگی‌ها نفوذ می‌کند (حالت Wenzel)؛ راست: مایع روی فرورفتگی‌ها معلق می‌ماند (حالت Cassie-Baxter)

لذا، برای مدل CB، زاویه تماس ظاهری تنها تابعی از جزء جامد برای یک سطح معین با زاویه تماس θ می‌باشد. بنابراین، برای بدست آوردن یک سطح ابرآبگریز، سهم قسمت جامد باید تا جایی ممکن کم باشد یا این که از یک ماده جامد با زاویه تماس بسیار بالا استفاده گردد. در عمل، مدل CB نمی‌تواند رفتار خیس‌شوندگی یک سطح طراحی شده را پیش‌بینی نماید. هرچند، از آن اغلب جهت مقایسه با یک نتیجه‌ی عملی برای تایید حضور حالت CB استفاده می‌گردد.

به طور خلاصه، هر دو مدل می‌توانند زاویه تماس یک سطح زیر را تنها به صورت کیفی پیش‌بینی نمایند. علاوه بر این، مشخص نیست که از کدام نظریه و چه هنگام باید استفاده شود. بنابراین، بسیار مهم است که راهنمایی‌هایی برای پیش‌بینی رفتار سطحی بدانیم.

بسیاری از سطوح گیاهی و خزهای حیوانی خواص دافع آب از خود نشان می‌دهند. با کمک میکروسکوپ الکترونی پویشی^۱ (SEM)، میکروساختارهای سطوح گیاه نشان داده است که دفع آب عمدتاً به دلیل شبکه‌های بلوری واکسی است که سطح را می‌پوشانند و ارتفاع ۱-۵ میکرون دارند. زاویه تماس آب یک برگ نیلوفرآبی^{۱۶۱°} با پسماند ۲۰ می‌باشد. تصاویر یک برگ نیلوفرآبی و میکروساختار آن در شکل ۴ نشان داده شده‌اند. ساختار یک برگ نیلوفرآبی شامل ترکیبی از دو نوع زبری با مقیاس‌های مختلف است: یکی حدود ۱۰ میکرون (ساختار زبر) و دیگری حدود ۱۰۰ نانومتر (ساختار ریز). این سطوح همچنین به ساختارهای میکرو یا نانوی سلسله‌ای^۲ معروفند.

واکس موجود در این برگ دارای زاویه تماس ۱۱۰° است پس بسیار هم آبگریز نیست، هرچند خود برگ نیلوفرآبی کماکان خصوصیت ابرآبگریزی نشان می‌دهد. فرض شده است که ترکیبی از زبری و واکس در ابرآبگریزی برگ نیلوفرآبی موثر می‌باشد. غلتیدن قطرات آب و جمع‌آوری آلاینده‌ها از برگ نیلوفرآبی به "اثر نیلوفرآبی" معروف است. بنابراین، برگ نیلوفرآبی همواره نشان‌دهنده‌ی میزان بسیار کمی از آلودگی است: خود-تمیزشوندگی.

سازوکار اصلی این پدیده کاملاً مطالعه شده است. در سطح مشترک بین یک سیال گرانبه و یک سطح جامد، معمولاً یک شرط مرزی عدم لغزش حکمفرماست. لغزش روی مرز می‌تواند در مقیاس چند ده

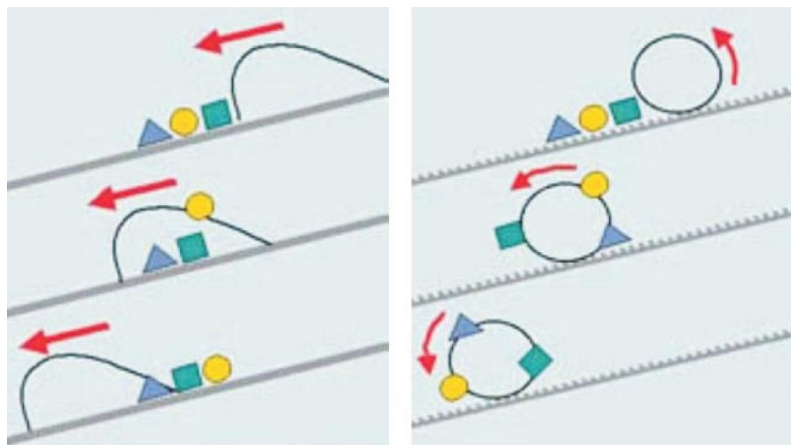
¹ Scanning electron microscopy

² hierarchical

نانومتر رخ دهد که در جریان ماکروسکوپیک قابل شناسایی نیست. هرچند، هنگامی که یک قطره از روی یک سطح ابرآگریز شیب‌دار زبر به پایین حرکت می‌کند، به دلیل زاویه تماس بالا (تماس کمینه میان سیال و سطح)، لغزش ماکروسکوپیک موثری در مقیاس‌های معادل اندازه مشخصه‌ی برجستگی-های سطح رخ می‌دهد. برای یک قطره آب که از روی برگ نیلوفرآبی به پایین می‌غلند، قطره بصورت یک توپ الاستیک رفتار کرده به جایی که این‌که مثل یک سیال رفتار کند (شکل ۵).



شکل ۴- تصویر SEM یک برگ نیلوفرآبی که نشان‌دهنده‌ی دو نوع زبری است.



شکل ۵- لغزش یک قطره آب از یک سطح آگریز شیب‌دار (سمت چپ) که در آن قطره آب روی ذرات آلودگی می‌خزد و همچنین یک سطح ابرآگریز شیب‌دار (سمت راست) که در آن ذرات آلودگی توسط قطره جمع شده و از سطح حذف می‌شوند: خود-تمیز شونده‌ی.

در مورد یک سطح آگریز معمولی، به دلیل شرط مرزی عدم لغزش، قطره آب در سرتاسر ذرات آلودگی سقوط کرده و این ذرات عمدتاً به آن طرف قطره منتقل شده و در نهایت پشت قطره جایی می‌گیرند. بخصوص ذرات آگریز تمایل به باقی ماندن روی چنین سطوحی دارند. در مورد سطوح زبر

دافع آب، سطح مشترک جامد/مایع کمینه شده است. آب یک قطره کروی را شکل داده و سپس ذرات را از سطح جمع‌آوری می‌کند. در حیوانات نیز ساختارهای دافع آب رایج هستند.

۱-۴- روشهای تولید سطوح فوق آبگریز

هر دو نظریه‌ی Wenzel و Cassie-Baxter مشخص نموده‌اند که وجود یک سطح زبر برای بهبود آبگریزی و آبدوستی لازم است. در عمل، روش‌های ایجاد سطوح ابرآبگریز را می‌توان به دو جهت کلی تقسیم‌بندی نمود: روش‌های بالا به پایین و پایین به بالا^۱. ابتدا به این دو دسته‌بندی کلی می‌پردازیم و در ادامه سایر روش‌هایی را که توسط محققان مختلف جهت تولید این سطوح استفاده شده‌اند، بررسی خواهیم نمود.

روش‌های بالا به پایین شامل تکنیک‌های برپایه‌ی لیتوگرافی و الگو^۲ و اصلاح پلاسمایی سطوح می‌باشند. روش‌های پایین به بالا شامل خود-چینش^۳ و خود-آرایش‌یابی^۴ می‌باشند. مثال‌هایی از این روش‌ها عبارتند از: ته نشینی شیمیایی، ته نشینی لایه به لایه، پیوند هیدروژنی و چینش‌های کلئیدی. روش‌هایی نیز بر پایه‌ی ترکیبی از این دو دسته شکل گرفته‌اند نظیر قالب‌گیری محلول پلیمری و جدایی فازی و الکتروریسی.

۱-۴-۱- روش‌های بالا به پایین

این سازوکار یک اصطلاح عمومی در میکروالکترونیک است که به تولید مواد و دستگاه‌ها توسط حکاکی، قالب‌گیری و لیزر برمی‌گردد. برای تولید سطوح ابرآبگریز از روش‌های قالب و لیتوگرافی، میکروماشین‌کاری و اصلاح پلاسما استفاده شده است. روش الگوسازی^۵ اغلب شامل مراحل قالب‌گیری و هم‌تاسازی^۶ می‌باشد. پس از آن قالب را می‌توان توسط برداشتن، یا انحلال و یا حتی رسوب جدا نمود. در روش‌های لیتوگرافی، نور از درون یک ماسک با برجستگی‌های دلخواه به روی بسترها که معمولاً از جنس سیلیکون است، تابیده می‌شود.

¹ top-down and bottom-up

² template

³ self-assembly

⁴ self-organization

⁵ templation

⁶ replication