

بررسی اثر هم‌افزایی میکرو و نانوذرات تیتانیا بر خواص آبگریزی پوشش کامپوزیتی پلی‌یورتان

فصلنامه
سرامیک ایران

لیلا سهرابی کاشانی^۱، بیژن افتخاری یکتا^۲، حمیدرضا رضایی^۳، اشکان ذوالریاستین^۳

^۱ کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

^۲ استاد، دانشکده مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

^۳ استادیار، گروه مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران



نویسنده مسئول:

مهندس لیلا سهرابی کاشانی

دانشکده مهندسی مواد و متالورژی،

دانشگاه علم و صنعت ایران

نوع مقاله: پژوهشی

صفحه‌های: ۶۳ تا ۷۵

شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۳۳۵۱

شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۳۷۸۳

زبان نشریه: فارسی

دسترس پذیر در نشانی:

www.JICERS.ir

تاریخ دریافت:

۱۴۰۱/۰۵/۰۹

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۱/۰۶/۰۵

leysahrabi@yahoo.com

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2

چکیده: یکی از راه‌حل‌های بهبود عملکرد مفره‌های سرامیکی در مناطق آب‌وهوایی آلوده، استفاده از پوشش‌های پلیمری تقویت‌شده با ذرات سرامیکی است. هدف از انجام این پژوهش، مقایسه اثر افزودن نانوذرات تیتانیا به تنهایی و نانو و میکروذرات تیتانیا به‌طور هم‌زمان، بر روی خواص آبگریزی پلی‌یورتان است. در این روش از استتاریک‌اسید که ماده‌ای ارزان و دوست‌دار محیط‌زیست است، به‌عنوان اصلاح‌کننده‌ی سطح تیتانیا استفاده شد. آنالیز FTIR برای اطمینان حاصل کردن از عامل‌دار شدن تیتانیا انجام شد. پوشش روی شیشه و فیلم نانو کامپوزیتی و میکرو-نانو کامپوزیتی هیبریدی پلی‌یورتان-تیتانیا با ۱ wt% و ۳ wt% تیتانیا با استفاده از روشی ساده و ارزان مبنی بر هم‌زدن مغناطیسی و اولتراسونیک تهیه گردید. آنالیز AFM و تصاویر سطحی حاصل از FESEM افزایش بیش‌تر زبری سطح را در نمونه‌های هیبریدی نسبت به نمونه‌های نانو کامپوزیتی نشان داد. زاویه تماس نمونه‌های هیبریدی نیز از نمونه‌های نانو کامپوزیتی حاوی همان درصد وزنی تیتانیا بیش‌تر بود. بیش‌ترین زاویه تماس مربوط به نمونه هیبریدی حاوی ۰/۵ wt% نانوذرات و ۰/۵ wt% میکروذرات بود. زاویه تماس ۲۲° در این نمونه افزایش یافت.

کلمات کلیدی: پلی‌یورتان، تیتانیا، نانو کامپوزیت، میکرو-نانو کامپوزیت هیبریدی، استتاریک‌اسید، آبگریزی.

۱- مقدمه

ریزگردها و آلودگی هوا به دلیل خشکسالی و وجود منابع آلاینده‌ی صنعتی امروزه در ایران به یک مهمان دائمی تبدیل شده‌اند. ریزگردها روی سطح مفره‌ها و بخش‌های مختلف تجهیزات رسوب می‌کنند و پس از رسوب در اثر رطوبت، شبنم، شرجی و یا بارندگی‌های محدود، لایه‌ای از محلول الکترولیت روی سطح تجهیزات تشکیل می‌دهند. این لایه الکترولیت باعث افزایش رسانایی سطحی و در نتیجه افزایش میزان جریان ناشی در مفره‌ها می‌گردد. با توسعه فرایند جرقه‌زنی سطحی، مفره دچار فلش‌اور^۱ می‌شود. موارد فلش‌اور مفره‌ها و ترانس‌های برق در سال‌های گذشته در استان خوزستان باعث وارد شدن ضررهای هنگفتی به صنعت برق کشور شده است [۱].

^۱ flashover



یکی از مؤثرترین راهکارها برای بهبود عملکرد مفره‌ها، اعمال پوشش با خاصیت آبریزی است. یکی از انواع پوشش‌هایی که امروزه مورد استفاده قرار می‌گیرد، پوشش‌های نانوکامپوزیتی است. استفاده از نانوکامپوزیت‌هایی که از یک فاز سرامیکی و یک فاز پلیمری تشکیل شده است، می‌تواند به‌طور هم‌زمان خواص مکانیکی و الکتریکی پلیمر را به‌خوبی آبریزی آن بهبود دهد [۲]. آبریزی یک پدیده فیزیکی در مولکول‌ها است که در مواد مختلف یا به‌صورت طبیعی وجود دارد و یا به‌صورت مصنوعی ایجاد می‌گردد. محققان نشان داده‌اند که با ایجاد زبری توسط نانوذرات می‌توان زاویه تماس پوشش‌های پلیمری را افزایش داد [۳، ۴]. پوشش‌های پلی‌یورتان آکرلیکی به‌دلیل مقاومت جوی و شیمیایی عالی نسبت به بقیه سیستم‌های رزینی در بسیاری از کاربردها توصیه می‌شوند. رایج‌ترین نوع، پوشش دوجزئی است که یک محلول پلی‌یول آکرلیکی با یک محلول پلی‌ایزوسیانات مخلوط می‌شود و بلافاصله قبل از استفاده به زیرپایه اعمال می‌شود. سپس پوشش از طریق تبخیر حلال و پیوند عرضی شیمیایی کیور می‌شود تا یک پیوند بادوام یورتان تشکیل شود [۵]. پوشش‌های دوجزئی پلی‌یورتان به‌دلیل دوام در برابر تابش UV و خواص مکانیکی مطلوب در پوشش‌های خارجی استفاده شده است. این ویژگی‌ها آن‌ها را به یک کاندید مناسب برای جایگزینی پوشش‌های سیلیکونی^۱ RTV مفره‌ها تبدیل کرده است. مشکل اصلی پوشش‌های RTV این است که آن‌ها بسیار گران و وارداتی هستند و مقاومت کمی در برابر UV دارند و با گذشت زمان پوسته‌پوسته می‌شوند. همچنین فرایند تهیه آن‌ها به دلیل حساسیت زیادشان به رطوبت بسیار دشوار است [۴].

علاقه روزافزونی به تولید نانوکامپوزیت‌های متشکل از پلیمرهای آلی و نانوذرات TiO_2 وجود دارد. تیتانیا به‌دلیل مزایای آن از جمله پایداری حرارتی بالا، استحکام، سختی، جذب ماوراء بنفش و ثابت دی‌الکتریک بالا، می‌تواند یکی از مهم‌ترین مواد افزودنی پوشش‌های مفره باشد [۶، ۷].

مسعود ملکی و همکاران [۸] پوشش پلی‌یورتان دوجزئی نانوسیلیکا را با درصد وزنی ۱، ۲، ۴ و ۶ نانوسیلیکا روی فولاد پوشش دادند. به گفته آن‌ها، با افزایش درصد وزنی نانوذرات سیلیکا، فرایند تهیه پوشش کامپوزیتی از طریق آگلومراسیون کنترل می‌شود. بنابراین اگر مقدار ذرات افزودنی از مقدار بهینه بیش‌تر شود، نه تنها خواص پلیمر بهتر نمی‌شود، بلکه ممکن است افت کند. این بهبود خواص تا حد بهینه نانوذرات، در مطالعات وانگ [۹]، سوناندا [۱۰] و سید مهدی [۱۱] نیز ارزیابی و اثبات شده است.

کامپوزیت‌های میکرو-نانو که مزایای میکرو و نانوذرات را با هم ترکیب می‌کند، در حوزه کامپوزیت‌های پلیمری تبدیل به مسیر جدیدی شده است. اگرچه تعداد کمی از محققان بر روی اثر هم‌افزایی میکرو و نانوفیلر در کامپوزیت‌ها گزارش منتشر کرده‌اند [۱۲]، [۱۳]، به‌نظر می‌رسد مطالعه بر روی تأثیر استفاده هم‌زمان از میکرو و نانوذرات سرامیکی برای کاربردهای عایقی مورد نیاز است. اکثر تحقیقات موجود در این زمینه، به مقایسه خواص میکروکامپوزیت‌ها و میکرو-نانوکامپوزیت‌ها پرداخته‌اند و به این نتیجه رسیده‌اند که میکرو-نانوکامپوزیت‌ها نسبت به میکروکامپوزیت‌ها خواص بهبودیافته‌تری را از خود نشان می‌دهند [۱۴]. تا آنجا که دانش ما یاری می‌کند، این اولین تحقیقی است که خواص آبریزی پلی‌یورتان خالص، نانوکامپوزیت و میکرو-نانوکامپوزیت پلی‌یورتان حاوی تیتانیای اصلاح‌شده با استتاریک‌اسید را با یکدیگر مقایسه می‌کند.

۲- مواد و روش تحقیق

استتاریک اسید گرانولی، اتانول، زایلن، نانوتیتانیا (AEROXIDE® TiO_2 P25) با میانگین اندازه ذرات ۲۱ nm، میکروتیتانیا با اندازه ذرات زیر ۵ μm ، رزین پلی‌یورتان (Tacryl 765 X) از تاک رزین کاوه حاوی ۶۰ درصد جامد و ۲/۷ درصد هیدروکسیل و هاردنر پلی‌ایزوسیانات از شرکت covestro (Desmodur® N 75 BA/X) حاوی ۷۵ درصد جامد و ۱۶/۵ درصد ایزوسیانات در این آزمایش مورد استفاده قرار گرفتند.

۲-۱- اصلاح سطح تیتانیا

۱ g تیتانیا به بشر محتوی ۶۰ ml اتانول اضافه گردید و بر روی هم‌زن مغناطیسی با دمای ۶۰°C و سرعت ۴۰۰ rpm قرار گرفت.

¹ Room temperature vulcanized silicone rubber

سپس ۰/۵ g استتاریک‌اسید به طور تدریجی به مخلوط در حال هم‌خوردن اضافه شد. پس از حدود ۳ h ذرات با استفاده از کاغذ فیلتر و اتانول شسته شد و در نهایت به مدت ۳ h در دمای ۱۰۰°C خشک شد.

۲-۲- کامپوزیت‌سازی

مقدار مواد اولیه موردنیاز برای ساخت میکرو_نانو کامپوزیت و نانو کامپوزیت‌های ۱٪ و ۳٪ تیتانیا مطابق با جدول ۱ است. نمونه‌هایی که هم حاوی میکروذرات و هم حاوی نانوذرات هستند، زین پس به‌عنوان نمونه‌های هیبریدی شناخته می‌شوند. نسبت میکروذرات به نانوذرات در نمونه‌های هیبریدی ۱:۱ بود.

برای تهیه نمونه‌های کامپوزیتی، ابتدا تیتانیا به زایلن اضافه شد و پس از ۶-۸ دقیقه اولتراسونیک، رزین پلی‌یورتان به آن اضافه گردید، سپس مخلوط حاصل به مدت ۵ دقیقه روی هم‌زن مغناطیسی با سرعت ۳۰۰ rpm قرار گرفت و بعد از آن، دوباره به مدت ۶-۸ دقیقه در حمام اولتراسونیک قرار گرفت. در مرحله آخر، هاردنر اضافه شد و مخلوط به مدت ۳ دقیقه هم‌زده شد. نمونه‌های کامپوزیتی حاصل به روش قطره‌چکانی^۱ [۱۵] بر روی قطعات شیشه‌ای با ابعاد ۲ cm × ۲ cm با ضخامت ۰/۳ mm ± ۰/۵۹ پوشش داده شدند؛ بدین‌گونه که شیشه‌ها در سطحی تراز قرار گرفت و تعداد قطرات مشخصی از کامپوزیت با استفاده از پیپت بر روی هریک چکانده شد. باقی کامپوزیت در قالب‌های پلی‌اتیلن با ابعاد ۱۰ cm × ۱۰ cm ریخته شد تا فیلم‌های کامپوزیتی با ضخامت ۰/۲ mm ± ۱/۴۳ به دست آید. پس از گذشت یک هفته در دمای اتاق، فرایند کیورینگ به‌طور کامل اتفاق افتاد.

جدول ۱- فرمولاسیون نمونه‌های خالص و کامپوزیتی

نمونه	TiO ₂ (%wt)	رزین PU (%wt)	هاردنر (%wt)	زایلن (%wt)
PU	۰	۶۷/۶	۳۲/۴	۳۰
PU-1NT	۱	۶۶/۸۹	۳۲/۱	۳۵
PU-3NT	۳	۶۵/۵	۳۱/۴	۳۵
PU-0.5NT-0.5MT	۰/۵ میکرو ۰/۵ نانو	۶۶/۸۹	۳۲/۱	۳۵
PU-1.5NT-1.5MT	۱/۵ میکرو ۱/۵ نانو	۶۵/۵	۳۱/۴	۳۵

۲-۳- مشخصه‌یابی

به منظور اطمینان حاصل کردن از عامل‌دارشدن سطح تیتانیا با استتاریک‌اسید، از نمونه تیتانیای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده آنالیز FT-IR توسط دانشکده مهندسی شیمی، نفت و گاز دانشگاه علم و صنعت انجام شد.

سطح فیلم‌های کامپوزیتی برای مشاهده‌ی توپوگرافی سطحی با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) واقع در آزمایشگاه مرجع مرکزی دانشگاه علم و صنعت ایران مورد بررسی قرار گرفت. برای این منظور، ابتدا نمونه‌ها با طلا پوشش داده شدند. این دستگاه ساخت شرکت KYKY چین (مدل EM8000) و EDS آن ساخت شرکت Bruker آلمان است.

برای تعیین زاویه تماس استاتیک، به کمک یک پیپت، قطره بر روی سطح شیشه پوشش داده شده قرار داده شد. سپس با کمک بزرگنمایی یک دوربین از قطره عکس گرفته شد. عکس گرفته‌شده در نرم‌افزار ImageJ [۱۲] و با استفاده از پلاگین زاویه تماس (contact angle plugin) آنالیز شد [۸] و زاویه تماس قطره با سطح محاسبه شد. این عمل در چند نقطه از سطح انجام گرفت و در نهایت پس از محاسبه میانگین و خطا، نتیجه نهایی زاویه تماس اعلام شد.

برای بررسی توپوگرافی سطحی نمونه‌های پوشش داده شده بر روی شیشه و محاسبه زبری سطحی^۲ آن‌ها، آنالیز AFM با مد

¹ drop-casting

² roughness

نیمه‌تماسی (tapping mode) از سوی آزمایشگاه مرجع مرکزی دانشگاه علم و صنعت انجام گرفت. این دستگاه ساخت شرکت ARA Research ایران و مدل آن BRISK 2019 است.

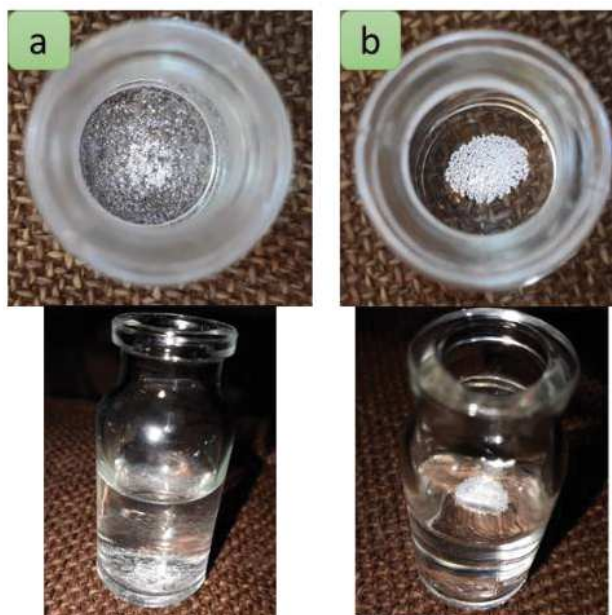
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اصلاح سطح تیتانیا با استتاریک‌اسید

نانوذرات سرامیکی به علت داشتن OH بر روی سطحشان به طور طبیعی آبدوست هستند و هیچ گرایشی به سمت پلیمرهای غیرقطبی یا قطبی ضعیف نشان نمی‌دهند. اصلاح سطحی^۱ با اورگانوسیلان یک راه مفید برای جلوگیری از آگلومراسیون است. این مواد پیوندهای شیمیایی با سطح ذرات تشکیل می‌دهند که آن‌ها را آبریزتر می‌کند و سازگاریشان را با ماتریس پلیمری افزایش می‌دهد [۱۶، ۱۷]. بیش‌تر مطالعات برای دستیابی به سطوح با انرژی کم بر روی استفاده از مواد سیلانی و فلوئورینی تمرکز کرده‌اند، اگرچه ترکیبات فلورین یا سیلان می‌توانند به‌طور مؤثر انرژی سطح را کاهش دهند، اما کاربرد عملی آن‌ها به‌شدت با قیمت و تأثیرات مخرب محیط‌زیستی محدود می‌شود [۱۷، ۱۸].

استتاریک‌اسید نوعی اسید چرب، ماده‌ای آبریز، غیرسمی، یک اصلاح‌کننده سطح فاقد واکنش، ارزان و سازگار با طبیعت است. استتاریک‌اسید جذب‌شده در سطح ذرات پرکننده می‌تواند سبب کاهش برهم‌کنش بین ذرات شود و همچنین، اندازه آگلومره‌ها را با افزایش مقدار پرکننده کاهش دهد [۱۹]. اکسیژن کربونیل مولکول استتاریک‌اسید می‌تواند با هیدروژن هیدروکسیل تیتانیا پیوند هیدروژنی برقرار کند و سبب جذب استتاریک‌اسید بر روی سطح تیتانیا گردد [۲۰].

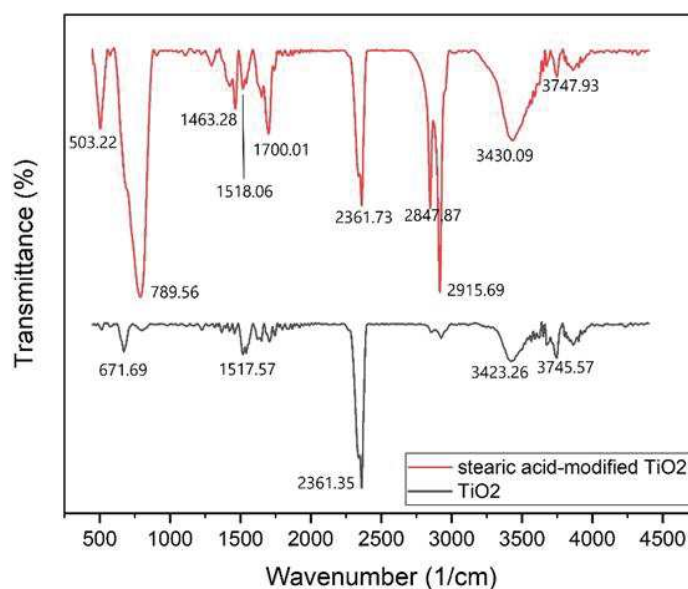
وزن ذرات تیتانیا پس از اصلاح، حدود ۱۵٪ افزایش یافت و رنگ آن از سفیدی کمی مایل به کرم شد که همین امر نشانه خوبی از عامل‌دار شدن با استتاریک‌اسید است. نانوذرات اصلاح‌شده و اصلاح‌نشده در آب ریخته شد تا رفتار آن‌ها مقایسه شود. وقتی نانوذرات اصلاح‌نشده در آب ریخته شد، مطابق شکل ۱- (a) در آب پخش و سپس ته‌نشین شد. اما همان‌طور که از شکل ۱- (b) پیداست، وقتی نانوذرات اصلاح‌شده در آب ریخته شد، روی سطح آب جمع شد و ماند. این امر به این علت است که نانوذرات، آبریز می‌شود و تمایل ندارد با آب تر شود؛ بنابراین روی سطح آب به گونه‌ای قرار می‌گیرد تا کم‌ترین سطح تماس را با آب ایجاد کند.



شکل ۱- رفتار تیتانیای اصلاح‌نشده (a) و اصلاح‌شده (b) هنگام افزوده شدن به آب

¹ Surface modification

شکل ۲ نتایج آنالیز FTIR برای نانوذرات تیتانیای اصلاح نشده و اصلاح شده با استتاریک اسید را نشان می‌دهد. پیک‌های واقع شده در $2847/87$ و $2915/69$ cm^{-1} و $2915/69$ و $2847/87$ cm^{-1} در طیف IR به ترتیب مربوط به حالت کشش CH_3 و CH_2 است که وجود گروه‌های آلکیل زنجیره بلند را روی سطح تیتانیا تأیید می‌کند. در حالی که پیک واقع در $1700/01$ cm^{-1} به ارتعاش کشش گروه کربونیل ($\text{C}=\text{O}$) تعلق دارد که در طیف تیتانیای اصلاح نشده وجود ندارد. این امر نشان‌دهنده‌ی عامل دارشدن تیتانیا با استتاریک اسید است. علاوه بر این، حضور باند در $1463/28$ cm^{-1} به ارتعاشات کششی $-\text{COO}-$ در گروه‌های $-\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COO}$ در سطح TiO_2 اصلاح شده توسط استتاریک اسید نسبت داده می‌شود [۲۱-۲۳].

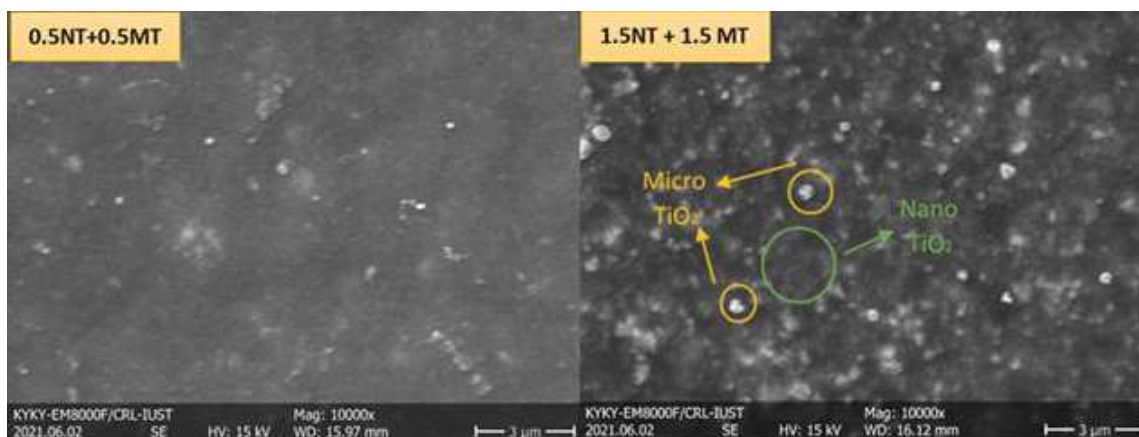


شکل ۲- نتایج آنالیز FTIR برای نانوذرات تیتانیای اصلاح نشده (بالا) و اصلاح شده با استتاریک اسید (پایین)

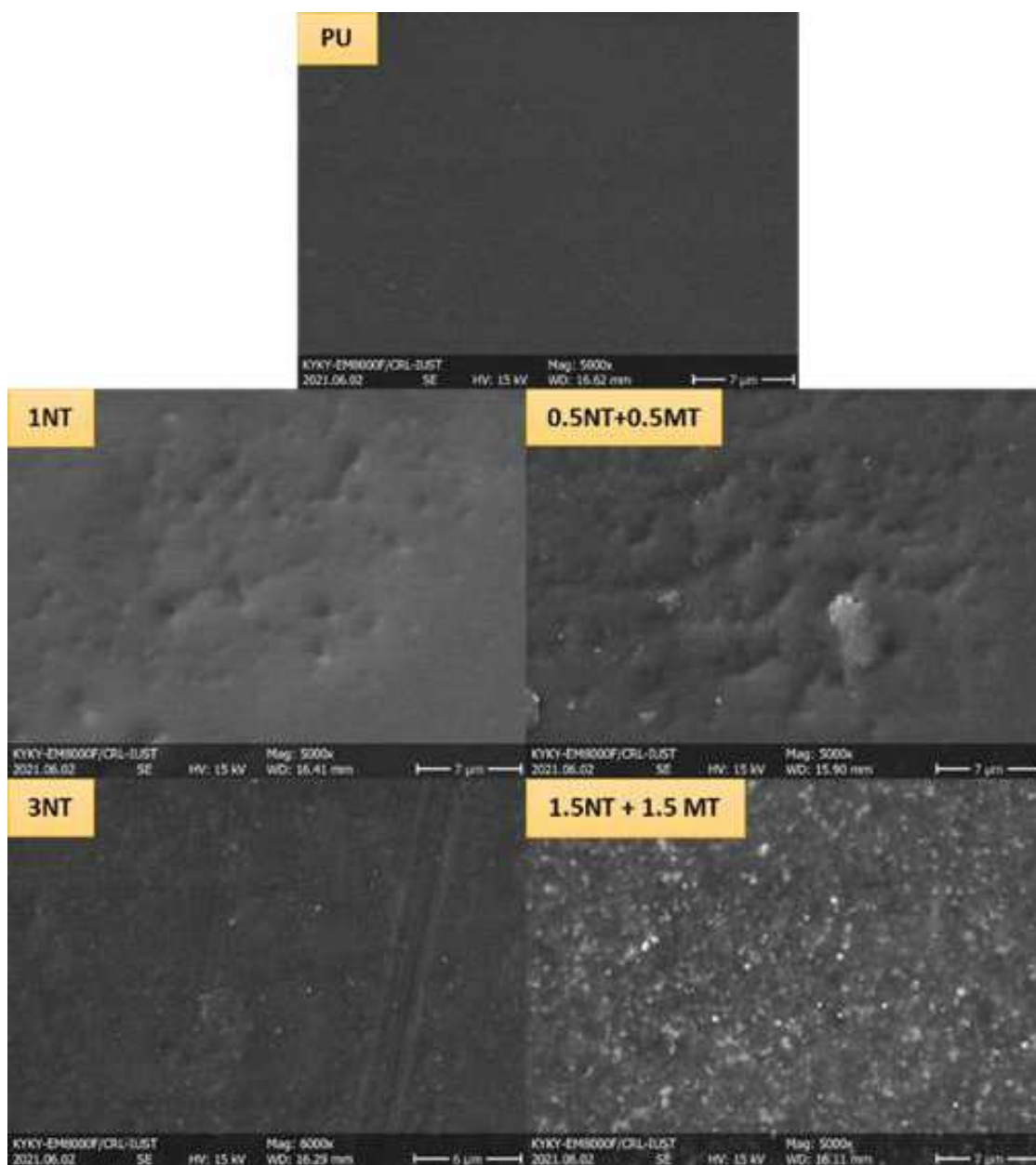
۲-۳- ریز ساختار سطح

شکل ۴ تصاویر FE-SEM از سطح نمونه‌های خالص و کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود، نمونه خالص PU دارای سطحی صاف و نرم است، اما سطح نمونه‌های کامپوزیتی زبر است؛ زیرا حضور نانو و میکروذرات تیتانیا باعث ایجاد زبری سطح می‌شود و همین زبری سطح یکی از عوامل مهم افزایش آبگریزی است [۲۴، ۲۵]. بر روی سطح نمونه‌ی 1NT، نانوذرات به خوبی دیده نمی‌شوند، اما زبری ایجاد شده توسط آن‌ها به خوبی قابل مشاهده است؛ به این دلیل که بزرگنمایی تصویر برای دیدن نانوذرات کافی نیست. همین امر نشان‌دهنده‌ی این است که آگلومراسیون در این نمونه بسیار کم اتفاق افتاده است، ولی در نمونه‌های حاوی ۳٪ تیتانیا، ذرات بهتر دیده می‌شوند؛ زیرا با افزایش میزان ذرات، تمایل به آگلومراسیون و احتمال آن افزایش می‌یابد. در تصاویر نمونه‌های هیبریدی ذرات به خوبی قابل مشاهده هستند؛ به این دلیل که آن‌ها علاوه بر نانوذرات، دارای میکروذرات نیز هستند. نمونه‌ی ۱/۵ NT + ۱/۵ MT حضور میزان زیادی از میکرو و نانوذرات را در سطح نمونه نشان می‌دهد. با مقایسه تصاویر سطحی نانو کامپوزیت‌ها و نمونه‌های هیبریدی، مشاهده می‌شود که زبری ایجاد شده در نمونه‌های هیبریدی بیش‌تر است.

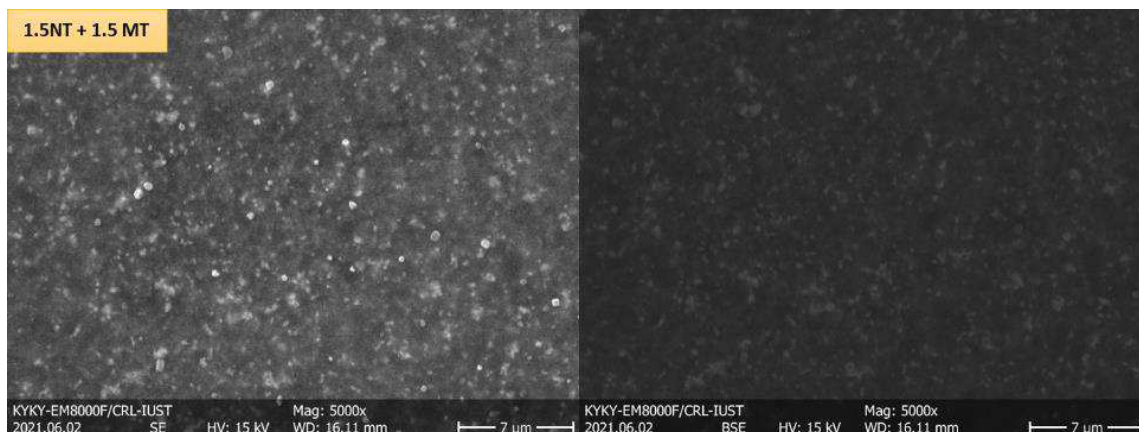
شکل ۳ سطح دو نمونه هیبریدی حاوی ۱٪ و ۳٪ ذرات تیتانیا را در بزرگنمایی ده هزار برابر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه حاوی ۳٪ تیتانیا، ذرات بیش‌تری را روی سطح خود نشان می‌دهد. شکل ۵ دو تصویر الکترون‌های ثانویه و برگشتی نمونه هیبریدی ۱/۵ NT + ۱/۵ MT را نشان می‌دهد. در تصویر الکترون‌های برگشتی نقاط روشن‌تر مربوط به عنصر سنگین‌تر است و در تصویر الکترون‌های ثانویه، تفاوت رنگ به علت تفاوت در ارتفاع است. با کنار هم قرار دادن این دو تصویر مشخص می‌شود که نقاط روشن‌تر مربوط به عنصر سنگین Ti (ذرات TiO_2) است.



شکل ۳- مقایسه سطح دو نمونه کامپوزیتی $1/5 MT + 1/5 NT$ و $0/5 MT + 0/5 NT$ در بزرگنمایی ک.



شکل ۴- تصاویر FE-SEM از سطح نمونه‌های خالص و کامپوزیتی



شکل ۵- مقایسه سطح نمونه ۱/۵ NT + ۱/۵ MT در دو حالت secondary و backscattered

۳-۳- زاویه تماس استاتیک

مقادیر زاویه تماس استاتیک نمونه‌های پوشش داده‌شده در شکل ۶ قابل مشاهده است. همان‌طور که از تصاویر قطرات آب در شکل ۶ پیداست، همه پوشش‌های کامپوزیتی دارای زاویه تماس بیش‌تری نسبت به پوشش خالص PU هستند. بنابراین همان‌طور که از تصاویر SEM نیز انتظار می‌رفت، ذرات افزوده‌شده سبب ایجاد زبری در سطح نمونه‌ها گردیده و به همین دلیل شاهد افزایش زاویه تماس با ورود میکرو و نانوذرات تیتانیا به پلی‌یورتان بودیم. پوشش‌های میکرو-نانوکامپوزیتی هیبریدی زاویه تماس بیش‌تری را نسبت به پوشش‌های نانوکامپوزیتی از خود نشان دادند. ۳۰٪ افزایش در زاویه تماس استاتیک نمونه‌ی PU-۰/۵NT-۰/۵ MT مشاهده شد، به گونه‌ای که پوشش آبدوست پلی‌یورتان با افزودن ۰/۵ wt% نانوذرات و ۰/۵wt% میکروذرات تیتانیای اصلاح‌شده با استتاریک‌اسید، به پوششی آبریز تبدیل گردید. بسیاری از نویسندگان نشان داده‌اند که دست‌یابی به سطوح ابرآبریز با افزودن نانوذرات و مواد دارای انرژی سطحی کم در یک ماتریس پلیمری مناسب امکان‌پذیر است. در مراجع آمده است که افزودن ذرات به طور مثال سیلیکا تا یک حد بهینه موجب بهبود آبریزی می‌شود، اما بیش‌تر از آن، می‌تواند به آبریزی آسیب زند [۲۶].

پلی‌یورتان از نظر رفتار ترشوندگی نه کاملاً آبدوست و نه کاملاً آبریز است. اگر بتوان ترشوندگی سطحی آن را به سمت آبدوست‌تر یا آبریز‌تر کشاند، دامنه کاربرد آن وسیع‌تر خواهد شد. بنابراین تبدیل آن به ماده‌ای ابرآبریز بسیار چالش‌برانگیز است. امراللهی و صادقی [۲۷] پلی‌یورتان آبریز جدیدی را بر پایه ترکیب پلی‌یول‌های غیرقطبی سنتز کردند. آن‌ها توانستند زاویه تماس را تنها با تغییر ساختار مولکولی زنجیره‌های PU از ۷۷° به ۹۷° بهبود دهند. گروه دیگری بهبود در آبریزی پلی‌یورتان را از ۶۸° به ۱۰۵° با استفاده از مقدار بهینه عامل کاهنده انرژی سطحی بر پایه پلی‌اکریلات اصلاح‌شده با سیلیکون گزارش کردند [۲۸]. ژنگ و همکاران پلی‌یورتان آبریز را از طریق افزودن فلورین سنتز کردند [۲۹].

با توجه به زاویه‌ی تماس بیش‌تر پوشش‌های هیبریدی نسبت به پوشش‌های نانوکامپوزیتی با همان درصد وزنی ذرات پرکننده، می‌توان نتیجه گرفت که حضور درصد مناسبی از میکرو و نانوذرات روی سطح، می‌تواند زبری مؤثرتری را برای افزایش زاویه‌ی تماس ایجاد کند. در تحقیقی بر روی نمونه‌های کامپوزیتی سیلیکون رابری نیز مشاهده گردید نمونه‌ای که دارای میکرو و نانوذرات سیلیکا بود، بیش‌ترین زاویه‌ی تماس استاتیک و خواص آبریزی و کم‌ترین نشت جریان را نسبت به نمونه‌ای که تنها حاوی نانوذرات سیلیکا بود، نشان داد [۱۲].

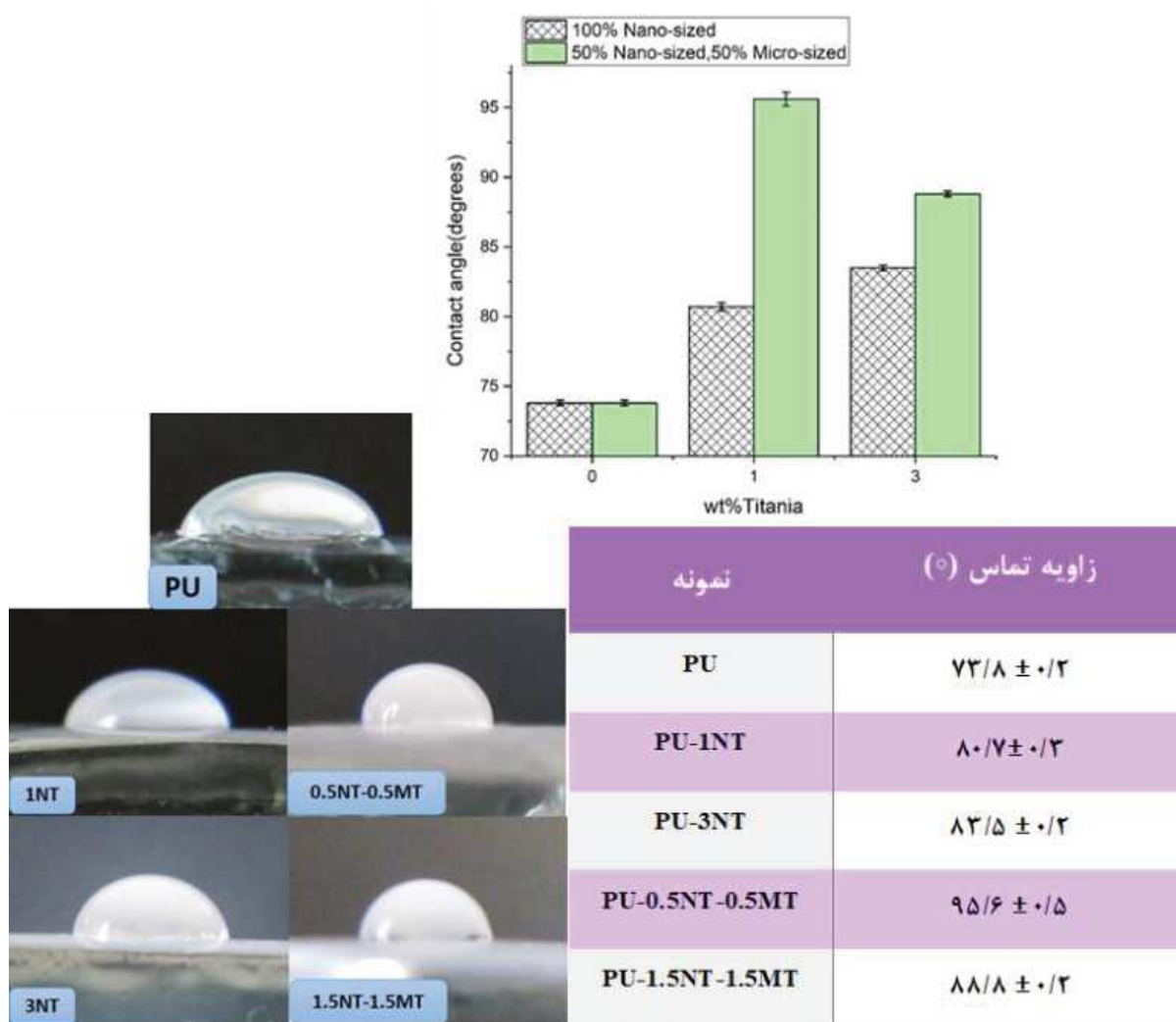
وو^۱ و همکاران فیلم‌های نانوکامپوزیتی ابرآبریز را با استفاده از ایجاد ساختار میکرو/نانو بر روی سطح پلی‌یورتان حلال آبی^۲ دوجزئی اصلاح‌شده با سیلوکسان توسط نانوذرات سیلیکا تهیه کردند. آن‌ها گزارش کردند که افزایش زاویه‌ی تماس به دلیل جایگزینی

¹ Guomin Wu

² waterborne

تعدادی از گروه‌های هیدروکسیل موجود در سطح نانوذرات توسط گروه‌های متیل است. نانوذرات سرامیکی اصلاح‌نشده تعداد زیادی گروه هیدروکسیل بر روی سطح خود دارد که این گروه‌ها آبدوست هستند و سبب افزایش چشمگیر زاویه تماس نانوکامپوزیت نمی‌شوند.

آن‌ها به این نتیجه رسیدند که در فرایند اعمال و کیورینگ پوشش نانوکامپوزیتی، تعدادی از نانوذرات سیلیکا آگلومره می‌شوند و کلوخه‌های میکرومتری را به وجود می‌آورند که همین امر سبب ایجاد ساختار میکرو/نانومتری در سطح می‌شود. طبق تئوری لوتوس (برگ گل نیلوفر آبی)، تعداد زیادی برآمدگی روی سطح وجود دارند که یک میکرو/نانوساختار را ایجاد می‌کنند. وقتی یک قطره آب روی سطح می‌افتد، مقدار مشخصی هوا بین حفره‌ها به دام می‌افتد که همین امر سبب افزایش زاویه تماس می‌گردد [۳۰].



شکل ۶- زاویه تماس استاتیک نمونه‌های پوشش داده‌شده

۳-۴- میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM)

شکل ۷ نتایج آنالیز AFM نمونه‌های شیشه‌ای پوشش داده‌شده توسط پلی‌یورتان خالص، نانوکامپوزیت و میکرو-نانوکامپوزیت (هیبریدی) پلییورتان حاوی ۱ wt% تیتانیا را نشان می‌دهد.

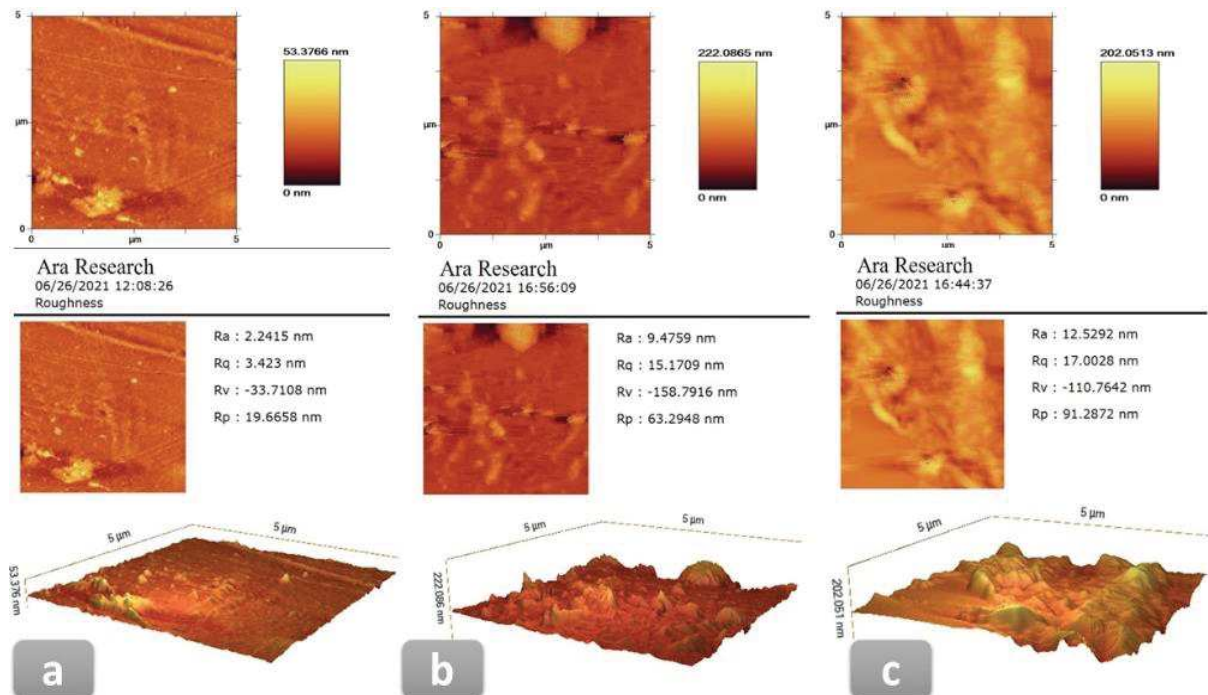
تصاویر شکل ۷ و پارامترهای Ra و Rq افزایش زبری سطح را با ورود نانو و میکروذرات تیتانیا تأیید می‌کنند. همچنین مشاهده می‌شود که زبری سطح پوشش میکرو-نانوکامپوزیتی نسبت به پوشش نانوکامپوزیتی حاوی ۱ درصد تیتانیای بیش‌تری است. زبری

میانگین در پوشش نانوکامپوزیتی حدوداً ۴ برابر و در پوشش هیبریدی حدوداً ۶ برابر شده است. جذر میانگین مربع زبری سطح نیز در پوشش نانوکامپوزیتی حدوداً ۴ برابر و در پوشش هیبریدی حدوداً ۵ برابر شده است. همین میزان تفاوت در زبری سطح سبب تفاوت در زاویه تماس گردیده است. شکل ۸ زبری ایجادشده در دو مقیاس میکرو-نانو را بر سطح پوشش هیبریدی ۰/۵ MT - ۰/۵ NT نشان می‌دهد. دلیل افزایش زیاد زاویه تماس استاتیک در این نمونه، به وجود آمدن همین برآمدگی‌های دومقیاسی بر روی سطح پوشش است. چنین ساختار سطحی‌ای می‌تواند سبب به دام افتادن هوا و در نتیجه بهبود آبگریزی گردد [۳۱].

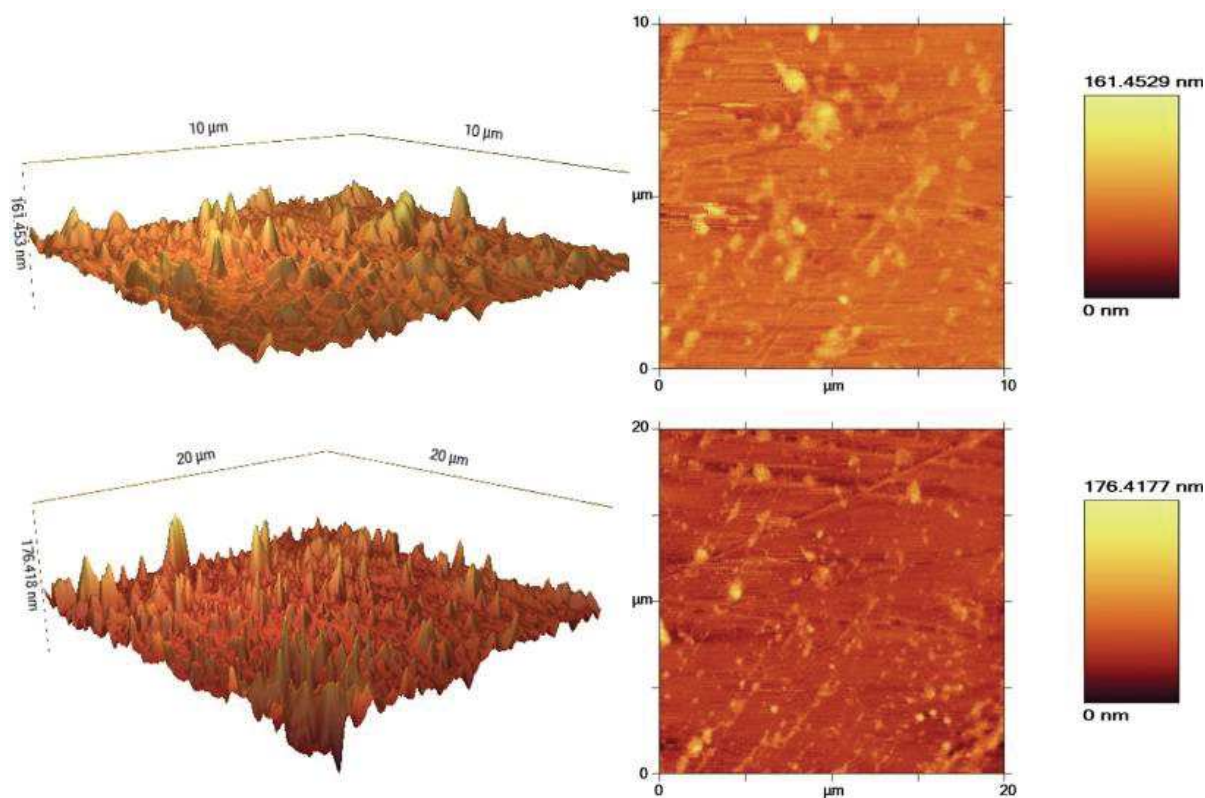
زمانی که یک سطح دارای بافت زبری در مقیاس میکرو-نانومتری باشد، فصل مشترک بین هوا و آب در یک قطره که بر روی سطح قرار گرفته است، افزایش می‌یابد و نیروی موئینگی بین قطره و سطح شدیداً کم می‌شود. بنابراین قطره آب شکل کروی به خود می‌گیرد و امکان ایستایی ذرات آب روی سطح را از بین می‌برد [۳۲].

تصاویر میکروسکوپ الکترونی ریزساختارهایی در ابعاد نانو (۱۲۰ نانومتر) و میکرو (۹-۵ میکرومتر) را روی سطح برگ نیلوفر آبی نشان می‌دهد. تصاویر میکروسکوپ الکترونی از برگ ابرآگریز درخت صنوبر از ایالت تنسی آمریکا، زبری‌های بسیار ریز به همراه یک لایه چرب آگریز روی سطح این برگ‌ها را نشان می‌دهد. آگریزی زیاد این برگ‌ها به وجود ساختارهای دوگانه میکرو و نانو به صورت موم‌های آگریز روی سطح برگ نسبت داده می‌شود که در گیاهان خاکی فراوان دیده می‌شود. هر سلول روی سطح یک برجستگی در مقیاس میکرومتر را نشان می‌دهد که خود نیز شامل برجستگی‌های ریزتر در مقیاس نانو است و با یک لایه متراکم موم پوشانده شده است [۳۳].

زبری سطحی نسبتاً منظم ایجادشده در تصویر ساختار توپوگرافی سطحی نمونه ۰/۵ MT - ۰/۵ NT (شکل ۸)، افزایش نسبتاً زیاد زاویه تماس در این نمونه را به خوبی توجیه می‌کند.



شکل ۷- تصاویر ۲ بعدی و ۳ بعدی پروفایل زبری سطح نمونه‌های پوشش داده شده حاصل از آنالیز AFM با ابعاد $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$ (a) PU (۰/۵ NT) (b) ۱NT، (c) ۰/۵ MT



شکل ۸- تصاویر ۲ بعدی و ۳ بعدی پروفایل سطح نمونه پوشش داده شده توسط کامپوزیت هیبریدی ۰/۵ MT - ۰/۵ NT در دو اندازه‌ی ۱۰ μm × ۱۰ μm (بالا) و ۲۰ μm × ۲۰ μm (پایین)

۴- نتیجه گیری

به منظور تهیه کامپوزیت پلی یورتان- تیتانیا، ذرات تیتانیا ابتدا با استتاریک اسید اصلاح گردید و سپس فیلم و پوشش نانوکامپوزیت میکرو- نانوکامپوزیت پلی یورتان- تیتانیا با درصدهای ۱ wt% و ۳ wt% تهیه شد. نسبت نانوذرات به میکروذرات در نمونه‌های هیبریدی، ۱:۱ بود. آنالیز FTIR عامل دار شدن نانوذرات تیتانیا توسط استتاریک اسید را تأیید کرد. تصاویر سطحی FESEM ایجاد زبری در نمونه‌های کامپوزیتی به علت حضور میکرو و نانوذرات تیتانیا را نشان داد، درحالی که سطح نمونه خالص PU بسیار صاف و نرم بود. این تصاویر حاکی از آن بود که حضور همزمان نانو و میکروذرات نسبت به حضور نانوذرات به تنهایی با همان درصد وزنی تیتانیا، توانسته بود زبری بیشتری را بر روی سطح ایجاد کند. زاویه تماس با افزودن میکرو و نانوذرات اصلاح شده تیتانیا، افزایش یافت. زاویه تماس همه نمونه‌های میکرو- نانوکامپوزیتی هیبریدی از نمونه‌های نانوکامپوزیتی با همان درصد وزنی تیتانیا، بیش تر بود. بیش ترین افزایش زاویه تماس در نمونه حاوی ۰/۵ wt% نانوذره و ۰/۵ wt% میکروذره مشاهده شد. زاویه تماس ۲۲° در این نمونه افزایش یافت و از ۷۳° به ۹۵° رسید. درواقع سطح آبدوست تبدیل به سطح آبگریز شد. نتایج این پژوهش نشان داد که استفاده همزمان از میکرو و نانوذرات در ماتریس پلیمری می تواند سبب بهبود رفتار آبگریزی و افزایش مؤثرتری در زاویه تماس شود.

مراجع

- [۱]. ک. زرگوش، "ساختار شیمیایی و کنترل کیفیت پوشش‌های عایق سیلیکونی مورد استفاده در صنعت برق"، کنکاش، اصفهان، ۱۳۹۷.
- [2]. Bian, S., "A Study of the Material Properties of Silicone Nanocomposites Developed by Electrospinning". 2013.
- [3]. Hu, Y., X. Ma, H. Bi, and J. Sun, "Robust superhydrophobic surfaces fabricated by self-growth of TiO₂ particles on cured silicone rubber". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2020. 603. 125227.
- [4]. Seyedmehdi, S. and M. Ebrahimi, "The impact of hardener concentration, curing temperature, thickness and



- Alumina Trihydrate (ATH) on superhydrophobic modified-polyurethane coatings for insulators". *Progress in Organic Coatings*, 2018. 124. 99-103.
- [5]. Nguyen, T.V., T.A. Nguyen, P.H. Dao, A.H. Nguyen, and M.T. Do, "Effect of rutile titania dioxide nanoparticles on the mechanical property, thermal stability, weathering resistance and antibacterial property of styrene acrylic polyurethane coating". *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, 2016. 7(4). 045015.
- [6]. Liu, S., X.Y. Zhang, J.B. Dai, and L.M. Cheng, "Microstructure and Properties of Triethoxysilylpropylamine-Capped Polyurethane/Titania Hybrid Films". *Journal of dispersion science and technology*, 2012. 33(7). 977-982.
- [7]. da Silva, V.D., L.M. dos Santos, S.M. Subda, R. Ligabue, M. Seferin, C.L. Carone, and S. Einloft, "Synthesis and characterization of polyurethane/titanium dioxide nanocomposites obtained by in situ polymerization". *Polymer bulletin*, 2013. 70(6). 1819-1833.
- [8]. Pegoretti, A., A. Dorigato, M. Brugnara, and A. Penati, "Contact angle measurements as a tool to investigate the filler-matrix interactions in polyurethane-clay nanocomposites from blocked prepolymer". *European Polymer Journal*, 2008. 44(6). 1662-1672.
- [9]. Wang, F., G. Wen, F. Fan, T. Zhang, and J. Li. "Turn hydrophobic to superhydrophobic of composite insulators by surface fluorination". in 2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE). 2016. IEEE.
- [10]. Sunanda, C., M. Dinesh, and N. Vasudev. "Performance evaluation of Silicon Rubber insulating material with MgO and ZnO nanofillers". In 2016 IEEE International Conference on High Voltage Engineering and Application (ICHVE). 2016. IEEE.
- [11]. Seyedmehdi, S., H. Zhang, and J.J.P.i.O.C. Zhu, "Influence of production method, silicone type and thickness on silicon rubber superhydrophobic coatings". 2016. 90. 291-295.
- [12]. Akbar, M., R. Ullah, and M.A. Karim, "Interpreting Surface Degradation of HTV Silicone Rubber Filled with Micro/Nano-Silica Under AC and DC Voltages". *Journal of Electronic Materials*, 2020. 49(9). 5399-5410.
- [13]. Wang, W. and Y. Yang, "The synergistic effects of the micro and nano particles in micro-nano composites on enhancing the resistance to electrical tree degradation". *Scientific reports*, 2017. 7(1). 1-10.
- [14]. Amin, M., A. Khattak, and M. Ali, "Accelerated aging investigation of silicone rubber/silica composites for coating of high-voltage insulators". *Electrical Engineering*, 2018. 100(1). 217-230.
- [15]. Hejazi, I., J. Seyfi, G.M.M. Sadeghi, S.H. Jafari, H.A. Khonakdar, A. Drechsler, and S.M. Davachi, "Investigating the interrelationship of superhydrophobicity with surface morphology, topography and chemical composition in spray-coated polyurethane/silica nanocomposites". *Polymer*, 2017. 128. 108-118.
- [16]. Hassanajili, S. and M.T. Sajedi, "Fumed silica/polyurethane nanocomposites: effect of silica concentration and its surface modification on rheology and mechanical properties". *Iranian Polymer Journal*, 2016. 25(8). 697-710.
- [17]. Zhang, J., N. Zhang, Q. Liu, H. Ren, P. Li, and K. Yang, "Investigation of Hybrid Materials Based on Polyurethane Modified with Aliphatic Side Chains Combined with Nano-TiO₂". *Australian Journal of Chemistry*, 2018. 71(1). 47-57.
- [18]. Awais, M., M. Jalil, U. Zulfqar, and S. Husain. "A facile approach towards fabrication of super hydrophobic surface from functionalized silica particles". In *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. IOP Publishing.
- [19]. Lai, Y.-H., M. Kuo, J. Huang, and M. Chen, "On the PEEK composites reinforced by surface-modified nano-silica". *Materials Science and Engineering: A*, 2007. 458(1-2). 158-169.
- [20]. Ali, S.I., S.R. Ali, M. Naeem, S.A. Haq, M. Mashhood, A. Ali, and S.A. Hasan, "Synthesis and Characterization of Low-Cost Epoxy-Based Erosion Resistant Nanocomposite Coating". *Journal of Basic and Applied Sciences*, 2016. 12. 339-343.
- [21]. Qian, J., X. Yin, N. Wang, L. Liu, and J. Xing, "Preparation and tribological properties of stearic acid-modified hierarchical anatase TiO₂ microcrystals". *Applied Surface Science*, 2012. 258(7). 2778-2782.
- [22]. Qing, Y., C. Yang, Y. Sun, Y. Zheng, X. Wang, Y. Shang, L. Wang, and C. Liu, "Facile fabrication of superhydrophobic surfaces with corrosion resistance by nanocomposite coating of TiO₂ and polydimethylsiloxane". *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2015. 484. 471-477.
- [23]. Jalili, M.M., K. Davoudi, E.Z. Sedigh, and S. Farokhpay, "Surface treatment of TiO₂ nanoparticles to improve dispersion in non-polar solvents". *Advanced Powder Technology*, 2016. 27(5). 2168-2174.
- [24]. Arianpour, F. and M. Farzaneh, "On hydrophobic and icephobic properties of TiO₂-doped silicon rubber coatings". *International Journal of Theoretical and Applied Nanotechnology*, 2012. 1(1). 79-85.
- [25]. Zhang, J., N. Zhang, Q. Liu, H. Ren, P. Li, and K. Yang, "Investigation of Hybrid Materials Based on Polyurethane Modified with Aliphatic Side Chains Combined with Nano-TiO₂". *Australian Journal of Chemistry*, 2017. 71(1). 47-57.
- [26]. Momen, G. and M. Farzaneh, "Survey of micro/nano filler use to improve silicone rubber for outdoor insulators". *Rev. Adv. Mater. Sci*, 2011. 27(1). 1-13.
- [27]. Amrollahi, M. and G.M.M. Sadeghi, "Assessment of adhesion and surface properties of polyurethane coatings based on non-polar and hydrophobic soft segment". *Progress in Organic Coatings*, 2016. 93. 23-33.
- [28]. Esmailpour, M., B. Niroumand, A. Monshi, B. Ramezanzadeh, and E. Salahi, "The role of surface energy



- reducing agent in the formation of self-induced nanoscale surface features and wetting behavior of polyurethane coatings". *Progress in Organic Coatings*, 2016. 90. 317-323.
- [29]. Zhang, R.-Z., Y.-Y. Ren, D.-K. Yan, P.-Y. Guo, and L.-J. Li, "Synthesis of hydrophobic fluorinated polyurethanes and their properties of resistance to cavitation and wear". *Progress in Organic Coatings*, 2017. 104. 11-19.
- [30]. Wu, G., D. Liu, J. Chen, G. Liu, and Z. Kong, "Preparation and properties of super hydrophobic films from siloxane-modified two-component waterborne polyurethane and hydrophobic nano SiO₂". *Progress in Organic Coatings*, 2019. 127. 80-87.
- [31]. Przybyszewski, B., A. Boczkowska, R. Kozera, J. Mora, P. Garcia, A. Agüero, and A. Borrás, "Hydrophobic and Icephobic Behaviour of Polyurethane-Based Nanocomposite Coatings". *Coatings*, 2019. 9(12). 811.
- [32]. Seyedmehdi, S. and M. Ebrahimi, "Superhydrophobic modified-polyurethane coatings for bushing of power transformers: From material to fabrication, mechanical and electrical properties". *Progress in Organic Coatings*, 2018. 123. 134-137.
- [33]. Mazrouei-Sebdani, Z. and A. Khoddami, "A Review on Superhydrophobicity: A Characteristic Property of Textiles". *Journal of Textile Science and Technology*, 2013. 3(2). 23-38.



Investigation of the Synergistic Effect of Titania Micro and Nanoparticles on the Hydrophobic Properties of Polyurethane Composite Coating

Leila Sohrabi-Kashani^{1*}, Bijan Eftekhari Yekta², Hamidreza Rezaie², Ashkan Zolriasatein³

¹ Master's degree in Ceramics Engineering, school of materials engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

² Professor, school of materials engineering, Iran University of Science and Technology, Tehran, Iran

³ Assistant Professor, non-metallic materials research group, Niroo Research Institute, Tehran, Iran

* leysohrabi@yahoo.com

Abstract: One of the ways to improve the performance of ceramic insulators in polluted climates is to use polymer coatings reinforced with ceramic particles. The purpose of this study is to compare the effect of adding Titania nanoparticles and Titania micro-nanoparticles on hydrophobic properties of PU. In this method, stearic acid, which is a cheap and environmentally friendly material, was used for surface modification of TiO₂. FTIR analysis was conducted to ensure that Titania was modified. nanocomposite and micro-nanocomposite (hybrid) coatings on glass and free films of polyurethane-titania containing 1 wt% and 3 wt% titania were prepared using a simple and inexpensive method based on magnetic stirring and ultrasonication. AFM analysis and surface topography FESEM images showed higher increase in surface roughness in hybrid composites compared to the nanocomposite samples. The contact angles of the hybrid composites were also higher than those of the nanocomposites with the same Titania content. The hybrid sample containing 0.5 wt% nanoparticles and 0.5 wt% microparticles had the maximum contact angle. The contact angle of this sample increased by 22°.

Keywords: Polyurethane, Titania, Nanocomposite, Hybrid micro-nano composite, stearic acid, hydrophobicity.