فصلنامه سرامیک ایران

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

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

[۱] کارشناسی ارشد مهندسی سرامیک، دانشکدهٔ مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

[۲] استاد، دانشکدهٔ مهندسی مواد و متالورژی، دانشگاه علم و صنعت ایران، تهران

[۳] استادیار، گروه مواد غیرفلزی، پژوهشگاه نیرو، تهران

چکیده: *یکی از راه‌حل‌های بهبود عملکرد مقره‌های سرامیکی در مناطق آب‌وهوایی آلوده، استفاده از پوشش‌های پلیمری تقویت‌شده با ذرات سرامیکی است. هدف از انجام این پژوهش، مقایسهٔ اثر افزودن نانوذرات تیتانیا به‌تنهایی و نانو و میکروذرات تیتانیا به‌طور هم‌زمان، بر روی خواص آبگریزی پلی‌یورتان است. در این روش از استئاریک‌اسید که ماده‌ای ارزان و دوست‌دار محیط‌زیست است، به‌عنوان اصلاح‌کننده‌ی سطح تیتانیا استفاده شد. آنالیز FTIR برای اطمینان حاصل کردن از عامل‌دارشدن تیتانیا انجام شد. پوشش روی شیشه و فیلم نانوکامپوزیتی و میکرو- نانوکامپوزیتی هیبریدی پلی‌یورتان- تیتانیا با ۱ wt% و ۳wt% 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 نانوکامپوزیتی نشان داد. زاویهٔ تماس نمونه‌های هیبریدی نیز از نمونه‌های نانوکامپوزیتی حاوی همان درصد وزنی تیتانیا بیش‌تر بود. بیش‌ترین زاویهٔ تماس مربوط به نمونهٔ هیبریدی حاوی ۰/۵ wt% نانوذرات و ۰/۵ wt%میکروذرات بود. زاویهٔ تماس ۲۲° در این نمونه افزایش یافت.*

کلمات کلیدی: *پلی‌یورتان، تیتانیا، نانوکامپوزیت، میکرو- نانوکامپوزیت هیبریدی، استئاریک‌اسید، آبگریزی.*

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: ۳۳۵۱-۱۷۳۵
شاپا الکترونیکی: ۳۰۹۷-۲۷۸۳
زبان نشریه: فارسی
دسترس‌پذیر در نشانی:
www.JICERS.ir
تاریخ دریافت:
۱۴۰۱/۰۵/۰۹
تاریخ پذیرش:
۱۴۰۱/۰۶/۰۵

leysohrabi@yahoo.com

DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2

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 مقره‌ها 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 لایهٔ الکترولیت باعث افزایش رسانایی سطحی و درنتیجه افزایش میزان جریان نشتی در مقره‌ها می‌گردد. با توسعهٔ فرایند جرقه‌زنی سطحی، مقره دچار فلش‌اور[۱] می‌شود. موارد فلش‌اور مقره‌ها و ترانس‌های برق در سال‌های گذشته در استان خوزستان باعث وارد شدن ضررهای هنگفتی به صنعت برق کشور شده است [۱].

[1] flashover

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]

یکی از مؤثرترین راهکارها برای بهبود عملکرد مقره‌ها، اعمال پوشش با خاصیت آبگریزی 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 آبگریزی آن بهبود دهد [۲]. آبگریزی یک پدیدهٔ فیزیکی در مولکول‌ها است که در مواد مختلف یا به‌صورت طبیعی وجود دارد و یا به‌صورت مصنوعی ایجاد می گردد. محققان نشان داده‌اند که با ایجاد زبری توسط نانوذرات می‌توان زاویهٔ تماس پوشش‌های پلیمری را افزایش داد [۳، ۴]. پوشش‌های پلی‌یورتان آکریلیکی به‌دلیل مقاومت جوی و شیمیایی عالی نسبت به بقیهٔ سیستم‌های رزینی در بسیاری از کاربردها توصیه می‌شوند. رایج‌ترین نوع، پوشش دوجزئی است که یک محلول پلی‌یول آکریلیکی با یک محلول پلی‌ایزوسیانات مخلوط می شود و بلافاصله قبل از استفاده به زیرپایه اعمال می‌شود. سپس پوشش ازطریق 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[1] RTV مقره‌ها 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 تهیهٔ آن‌ها به دلیل حساسیت زیادشان به رطوبت بسیار دشوار است [۴].

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

مسعود ملکی و همکاران [۸] پوشش پلی‌یورتان دوجزئی_ نانوسیلیکا را با درصد وزنی ۱، ۲، ۴ و۶ نانو سیلیکا روی فولاد پوشش دادند. به گفتهٔ آن‌ها، با افزایش درصد وزنی نانوذرات سیلیکا، فرایند تهیهٔ پوشش کامپوزیتی ازطریق آگلومراسیون کنترل می شود. 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 بهینهٔ 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 حوزهٔ 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 استفادهٔ هم‌زمان از میکرو و نانوذرات سرامیکی برای کاربردهای عایقی مورد نیاز است. اکثر تحقیقات موجود در این زمینه، به مقایسهٔ 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 آبگریزی پلی‌یورتان خالص، نانوکامپوزیت و میکرو_ نانوکامپوزیت پلی‌یورتان حاوی تیتانیای اصلاح‌شده با استئاریک‌اسید را با یکدیگر مقایسه می‌کند.

۲- مواد و روش تحقیق

استئاریک اسید گرانولی، اتانول، زایلن، نانوتیتانیا (AEROXIDE® TiO_2 P25) با میانگین اندازهٔ ذرات ۲۱ nm، میکروتیتانیا با اندازهٔ ذرات زیر ۵ mμ، رزین پلی‌یورتان (Tacryl 765 X) از تاک رزین کاوه حاوی ۶۰ درصد جامد و ۲/۷ درصد هیدروکسیل و هاردنر پلی ایزوسیانات 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

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]

سپس ۰/۵ g استئاریک‌اسید 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 اولیهٔ موردنیاز برای ساخت میکرو_ نانوکامپوزیت و نانوکامپوزیت‌های ۱٪ و ۳٪ تیتانیا مطابق با جدول ۱ است. نمونه‌هایی که هم حاوی میکروذرات و هم حاوی نانوذرات هستند، زین‌پس به‌عنوان نمونه‌های هیبریدی شناخته می‌شوند. نسبت میکروذرات به نانوذرات در نمونه‌های هیبریدی ۱:۱ بود.

برای تهیهٔ 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 مرحلهٔ آخر، هاردنر اضافه شد و مخلوط به مدت ۳ دقیقه هم‌زده شد. نمونه‌های کامپوزیتی حاصل به روش قطره‌چکانی[1] [۱۵] بر روی قطعات شیشه‌ای با ابعاد ۲ cm × ۲ cm با ضخامت ۰/۵۹ ± ۰/۰۳ mm 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 ۱/۴۳ ± ۰/۰۲mm 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 استئاریک‌اسید، از نمونهٔ تیتانیای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده آنالیز FT-IR توسط دانشکدهٔ 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 زاویهٔ تماس استاتیک، به کمک یک پیپت، قطره بر روی سطح شیشهٔ 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 زاویهٔ تماس (contact angle plugin) آنالیز شد [۸] و زاویهٔ تماس قطره با سطح محاسبه شد. این عمل در چند نقطه از سطح انجام گرفت و درنهایت پس از محاسبهٔ میانگین و خطا، نتیجهٔ نهایی زاویهٔ تماس اعلام شد.

برای بررسی توپوگرافی سطحی نمونه‌های پوشش داده شده بر روی شیشه و محاسبهٔ زبری سطحی[2] آن‌ها، آنالیز AFM با مد

[1] drop-casting
[2] roughness

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]

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

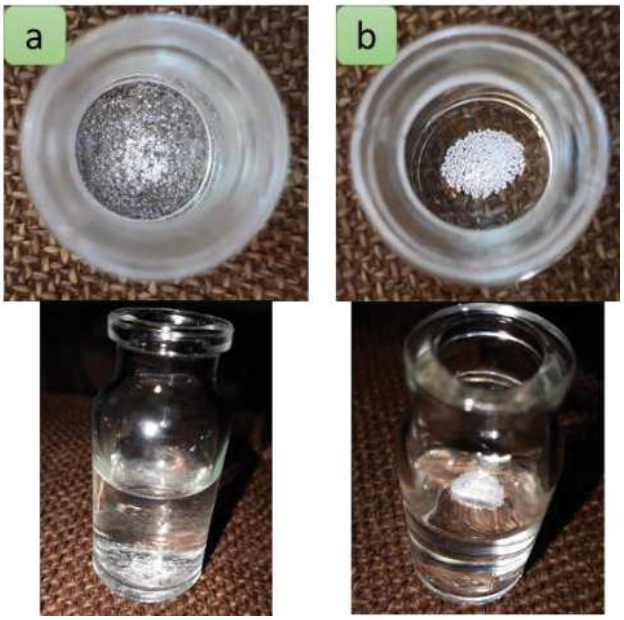
۳- نتایج و بحث

۳-۱- بررسی اصلاح سطح تیتانیا با استئاریک‌اسید

نانوذرات سرامیکی به علت داشتن OH بر روی سطحشان به طور طبیعی آبدوست هستند و هیچ گرایشی به‌سمت پلیمرهای غیرقطبی یا قطبی ضعیف نشان نمی‌دهند. اصلاح سطحی[1] با اورگانوسیلان یک راه مفید برای جلوگیری از آگلومراسیون است. این مواد پیوندهای شیمیایی با سطح ذرات تشکیل می‌دهند که آن‌ها را آبگریزتر می‌کند و سازگاریشان را با ماتریس پلیمری افزایش می‌دهد [۶، ۱۶]. 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].

استئاریک‌اسید نوعی اسید چرب، ماده‌ای آبگریز، غیرسمی، یک اصلاح‌کنندهٔ سطح فاقد واکنش، ارزان و سازگار با طبیعت است. استئاریک‌اسید جذب‌شده در سطح ذرات پرکننده می‌تواند سبب کاهش برهم‌کنش بین ذرات شود و همچنین، اندازهٔ آگلومره‌ها را با افزایش مقدار پرکننده کاهش دهد [۱۹]. اکسیژن کربونیل مولکول استئاریک‌اسید می‌تواند با هیدروژن هیدروکسیل تیتانیا پیوند هیدروژنی برقرار کند و سبب جذب استئاریک‌اسید 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 نشانهٔ خوبی از عامل‌دار شدن با استئاریک‌اسید 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، آبگریز 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.



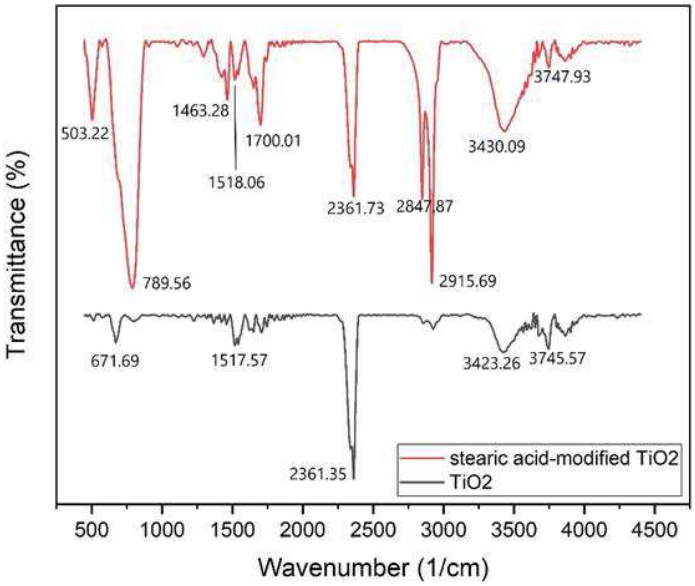
شکل ۱- رفتار تیتانیای اصلاح‌نشده (a) و اصلاح‌شده (b) هنگام افزوده شدن به آب

[1] Surface modification

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]

شکل ۲ نتایج آنالیز FTIR برای نانوذرات تیتانیای اصلاح‌نشده و اصلاح‌شده با استئاریک‌اسید را نشان می‌دهد. پیک‌های واقع‌شده در $۲۸۴۷/۸۷\ cm^{-1}$ و $۲۹۱۵/۶۹\ cm^{-1}$ در طیف IR به‌ترتیب مربوط به حالت کشش CH_3 و CH_2 است که وجود گروه‌های آلکیل زنجیره‌بلند را روی سطح تیتانیا تأیید می‌کند. درحالی‌که پیک واقع در $۱۷۰۰\ cm^{-1}$ به ارتعاش کشش گروه کربونیل (C=O) تعلق دارد که در طیف تیتانیای اصلاح‌نشده وجود ندارد. این امر نشان‌دهنده‌ی عامل‌دارشدن تیتانیا با استئاریک‌اسید است. علاوه‌براین، حضور باند در $۱۴۶۳/۲۳\ cm^{-1}$ به ارتعاشات کششی —COO— در گروه‌های $-CH_3(CH_2)_{16}COO$ در سطح TiO_2 اصلاح‌شده توسط استئاریک‌اسید نسبت داده می‌شود [۲۱-۲۳].



شکل ۲- نتایج آنالیز FTIR برای نانوذرات تیتانیای اصلاح‌نشده (بالا) و اصلاح‌شده با استئاریک‌اسید (پایین)

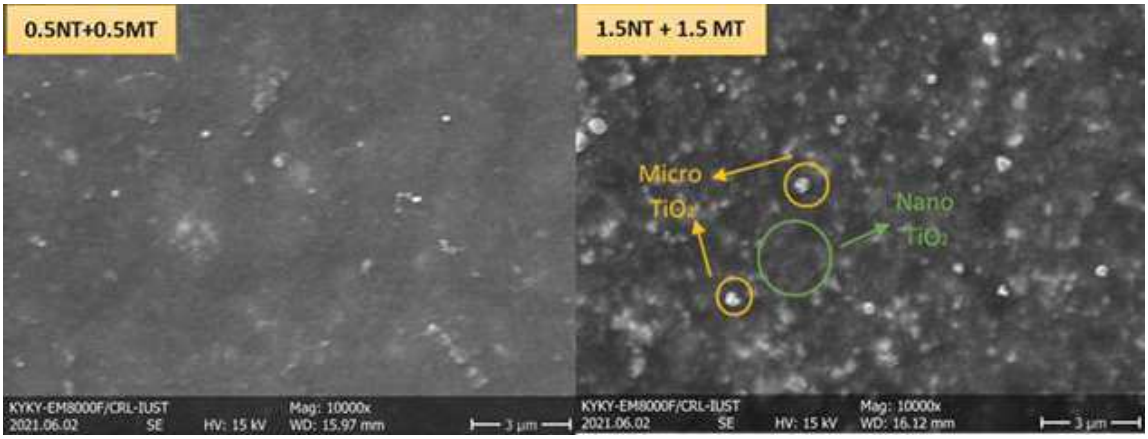
۳-۲- ریزساختار سطح

شکل ۴ تصاویر FE-SEM از سطح نمونه‌های خالص و کامپوزیتی را نشان می‌دهد. همان‌طور که از شکل ۴ مشاهده می‌شود، نمونهٔ 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 ایجادشده توسط آن‌ها بهخوبی 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 بهخوبی 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 مقایسهٔ تصاویر سطحی نانوکامپوزیت‌ها و نمونه‌های هیبریدی، مشاهده می‌شود که زبری ایجادشده در نمونه‌های هیبریدی بیش‌تر است.

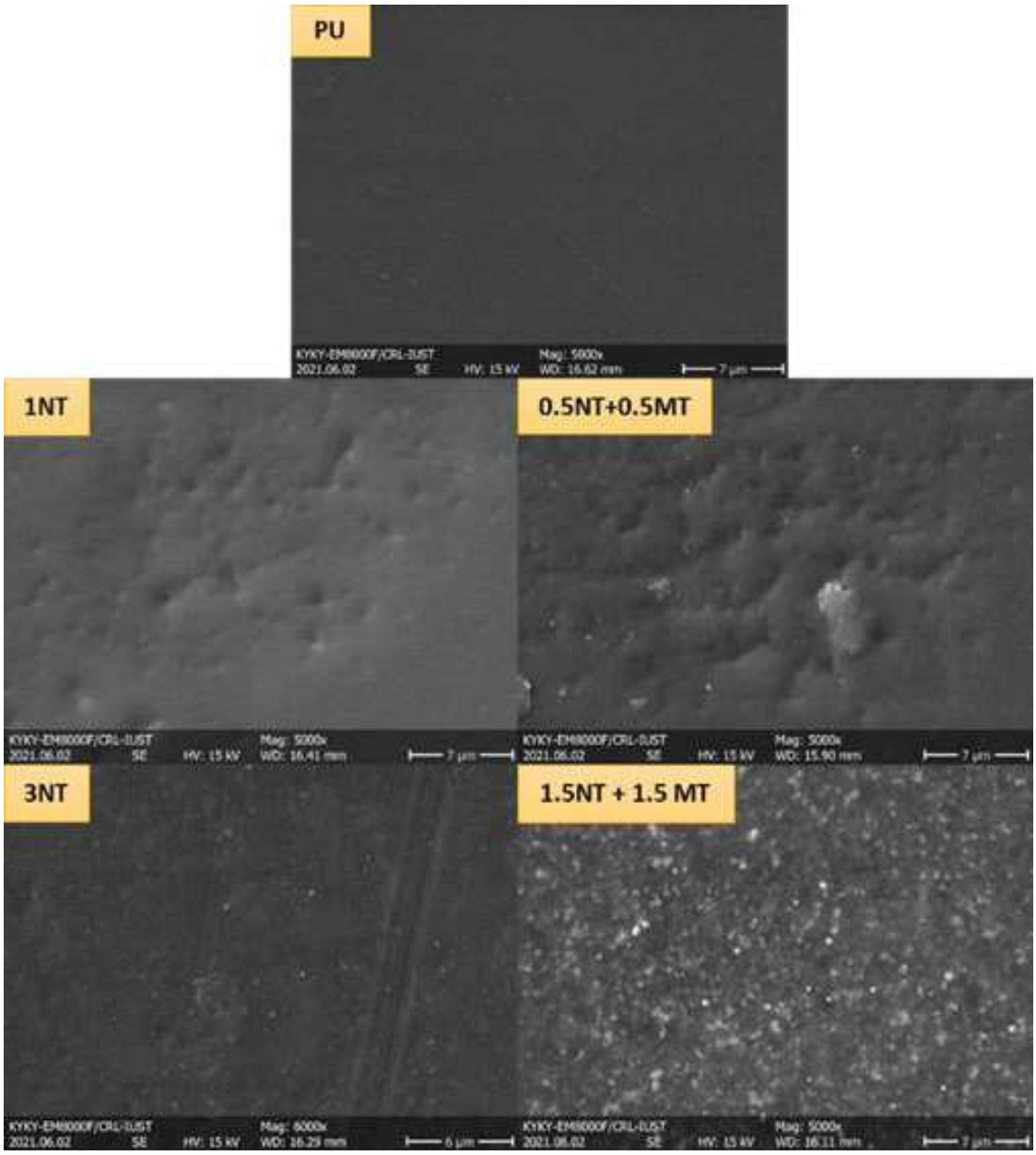
شکل ۳ سطح دو نمونهٔ هیبریدی حاوی ۱٪ و ۳٪ ذرات تیتانیا را در بزرگنمایی ده هزار برابر نشان می‌دهد. همان‌طور که مشاهده می‌شود، نمونه حاوی ۳٪ تیتانیا، ذرات بیش‌تری را روی سطح خود نشان می‌دهد. شکل ۵ دو تصویر الکترون‌های ثانویه و برگشتی نمونهٔ هیبریدی ۱/۵ NT + ۱/۵ MT را نشان می‌دهد. در تصویر الکترون‌های برگشتی 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.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]



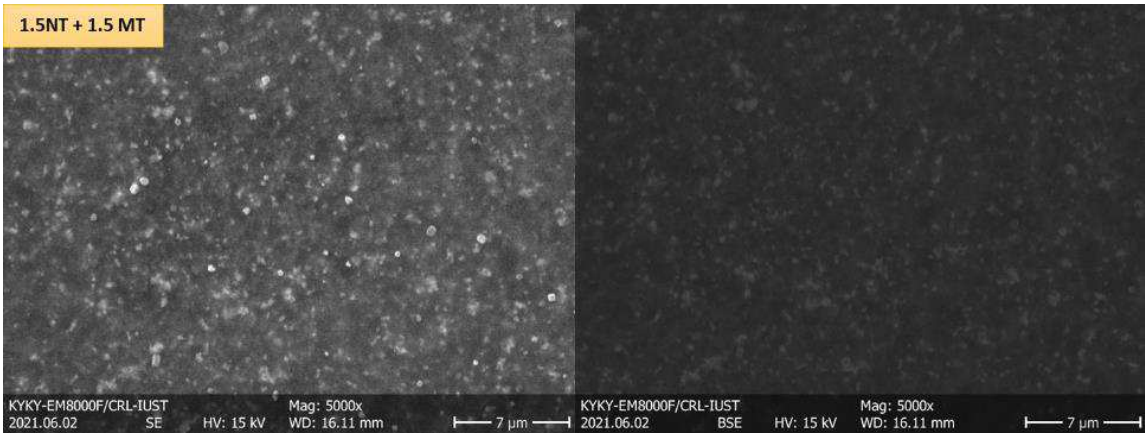
شکل ۳- مقایسهٔ سطح دو نمونهٔ کامپوزیتی NT ۱/۵ + MT ۱/۵ و NT ۰/۵+ MT ۰/۵ در بزرگنمایی k.



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

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]



شکل ۵- مقایسهٔ سطح نمونهٔ ۱/۵ NT + ۱/۵ MT در دو حالت secondary و backscattered

۳-۳- زاویهٔ تماس استاتیک

مقادیر زاویهٔ تماس استاتیک نمونه‌های پوشش داده‌شده در شکل ۶ قابل مشاهده است. همان‌طور که از تصاویر قطرات آب در شکل ۶ پیداست، همهٔ پوشش‌های کامپوزیتی دارای زاویهٔ 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 زاویهٔ تماس با ورود میکرو و نانوذرات تیتانیا به پلی‌یورتان بودیم. پوشش‌های میکرو_ نانوکامپوزیتی هیبریدی زاویهٔ تماس بیش تری را نسبت به پوشش‌های نانوکامپوزیتی از خود نشان دادند. ۳۰٪ افزایش در زاویهٔ 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 استئاریک‌اسید، به پوششی آبگریز تبدیل گردید. بسیاری از نویسندگان نشان داده‌اند که دست‌یابی به سطوح ابرآبگریز 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 آبگریزی می‌شود، اما بیش‌تر از آن، می‌تواند به آبگریزی آسیب زند [۲۶].

پلی‌یورتان از نظر رفتار ترشوندگی نه کاملاً آبدوست و نه کاملاً آبگریز است. اگر بتوان ترشوندگی سطحی آن را به‌سمت آبدوست‌تر یا آبگریزتر کشاند، دامنهٔ کاربرد آن وسیع‌تر خواهد شد. بنابراین تبدیل آن به ماده‌ای ابرآبگریز بسیار چالش‌برانگیز است. امراللهی و صادقی [۲۷] پلی‌یورتان آبگریز جدیدی را بر پایهٔ ترکیب پلی‌یول‌های غیرقطبی سنتز کردند. آن‌ها توانستند زاویهٔ تماس را تنها با تغییر ساختار مولکولی زنجیره‌های PU از ۷۷° به ۹۷° بهبود دهند. گروه دیگری بهبود در آبگریزی پلی‌یورتان را از ۶۸° به ۱۰۵° با استفاده از مقدار بهینهٔ عامل کاهندهٔ انرژی سطحی بر پایهٔ پلی‌اکریلات اصلاح‌شده با سیلیکون گزارش کردند [۲۸]. ژنگ و همکاران پلی‌یورتان آبگریز را ازطریق افزودن فلورین سنتز کردند [۲۹].

با توجه به زاویه‌ی تماس بیش‌تر پوشش‌های هیبریدی نسبت به پوشش‌های نانوکامپوزیتی با همان درصد وزنی ذرات پرکننده، می توان 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 زاویهٔ تماس استاتیک و خواص آبگریزی و کم‌ترین نشت جریان را نسبت به نمونه‌ای که تنها حاوی نانوذرات سیلیکا بود، نشان داد [۱۲].

وو[1] و همکاران فیلم‌های نانوکامپوزیتی ابرآبگریز را با استفاده از ایجاد ساختار میکرو/ نانو بر روی سطح پلی‌یورتان حلال آبی[2] دوجزئی اصلاح‌شده با سیلوکسان توسط نانوذرات سیلیکا تهیه کردند. آن‌ها گزارش کردند که افزایش زاویهٔ تماس به‌دلیل جایگزینی

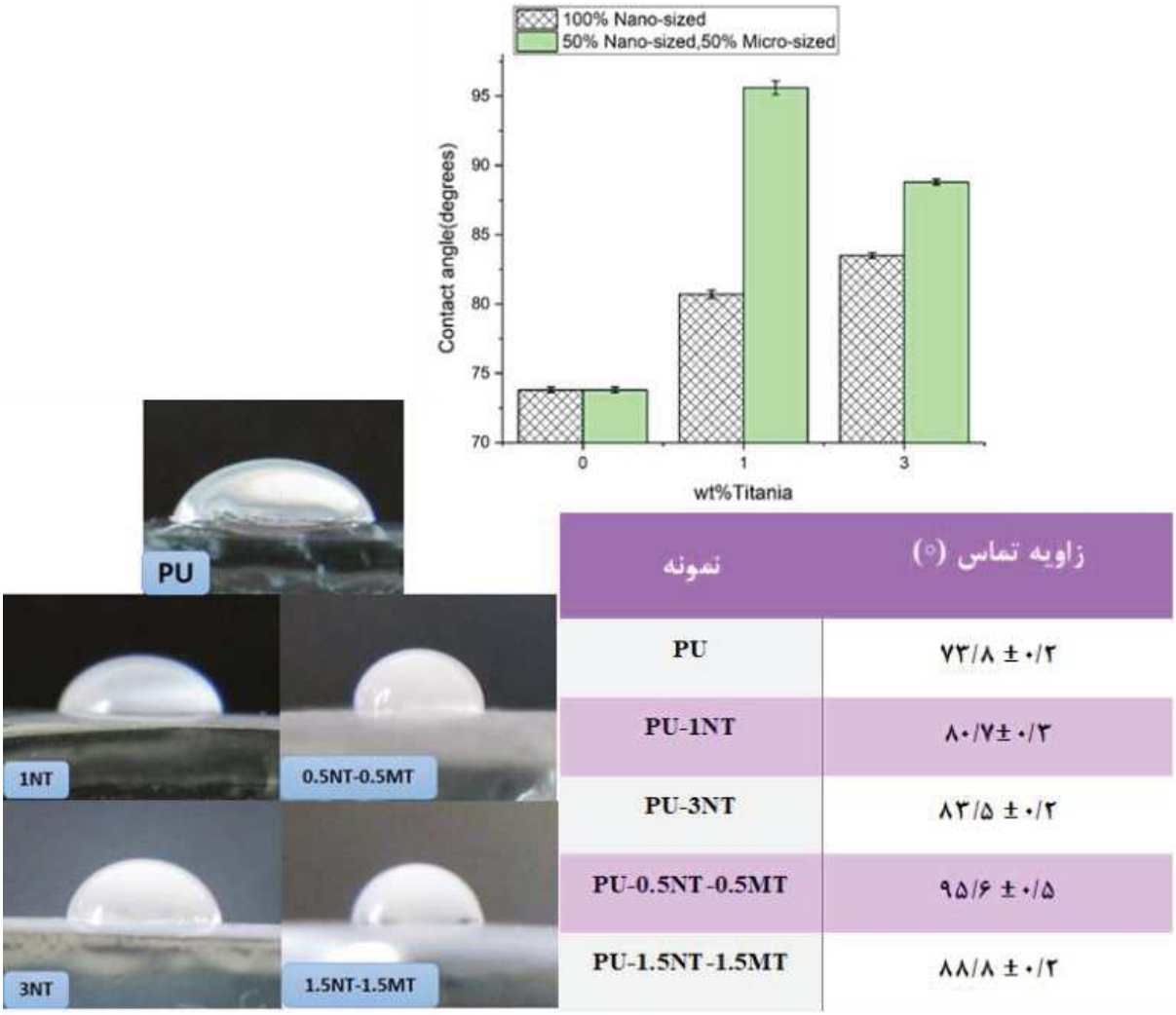
[1] Guomin Wu
[2] waterborne

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]

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 زاویهٔ تماس نانوکامپوزیت نمی شوند.

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 قطرهٔ آب روی سطح می‌افتد، مقدار مشخصی هوا بین حفره‌ها به دام می‌افتد که همین امر سبب افزایش زاویهٔ تماس می‌گردد [۳۰].



نمونه	زاویه تماس (°)
PU	۷۳/۸ ± ۰/۲
PU-1NT	۸۰/۷± ۰/۳
PU-3NT	۸۳/۵ ± ۰/۲
PU-0.5NT-0.5MT	۹۵/۶ ± ۰/۵
PU-1.5NT-1.5MT	۸۸/۸ ± ۰/۲

شکل ۶- زاویهٔ 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_ نانو کامپوزیت (هیبریدی) پلییورتان حاوی wt% ۱ 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 می شود که زبری سطح پوشش میکرو_ نانو کامپوزیتی نسبت به پوشش نانوکامپوزیتی حاوی ۱ درصد تیتانیای بیش‌تری است. زبری

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

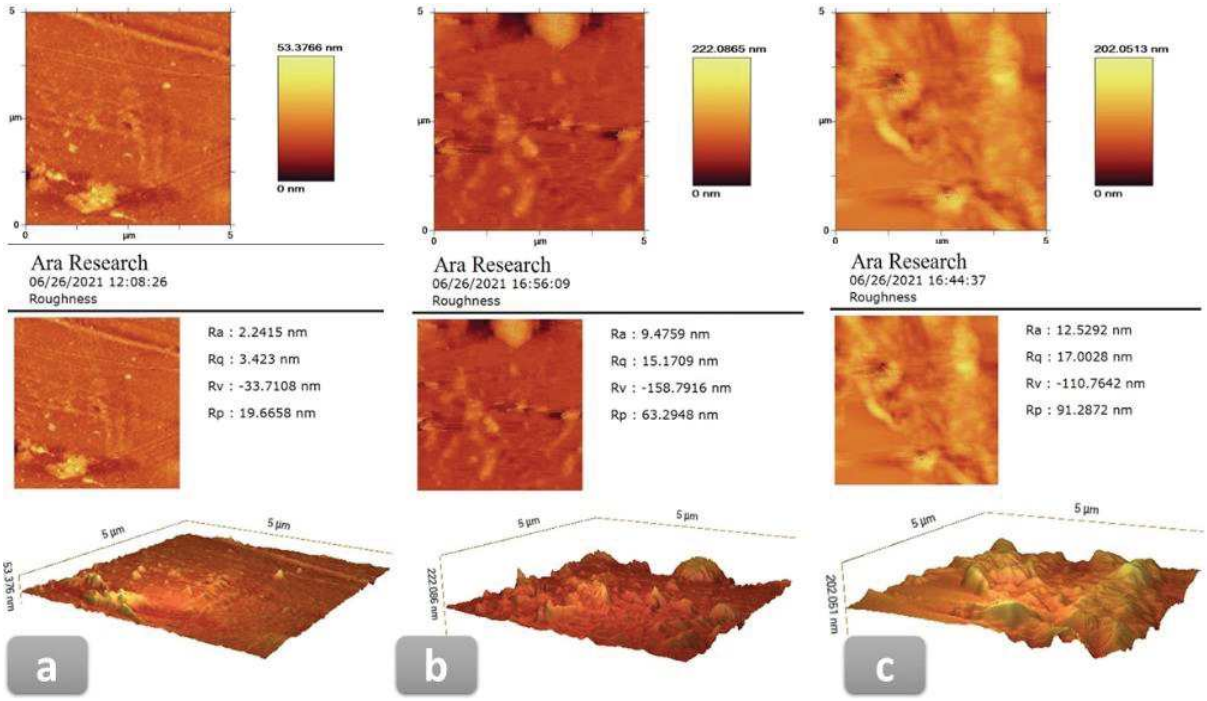
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]

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 زاویهٔ تماس گردیده است. شکل ۸ زبری ایجادشده در دو مقیاس میکرو_ نانو را بر سطح پوشش هیبریدی ۰/۵ NT - ۰/۵ MT نشان می‌دهد. دلیل افزایش زیاد زاویهٔ 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 درنتیجه 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 قرارگرفته است، افزایش می‌یابد و نیروی موئینگی بین قطره و سطح شدیداً کم می‌شود. بنابراین قطرهٔ 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 ابرآبگریز درخت صنوبر از ایالت تنسی آمریکا، زبری‌های بسیار ریز به همراه یک لایهٔ چرب آبگریز روی سطح این برگ‌ها را نشان می‌دهد. آبگریزی زیاد این برگ‌ها به وجود ساختارهای دوگانهٔ میکرو و نانو به صورت موم‌های آبگریز 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 لایهٔ متراکم موم پوشانده شده است [۳۳].

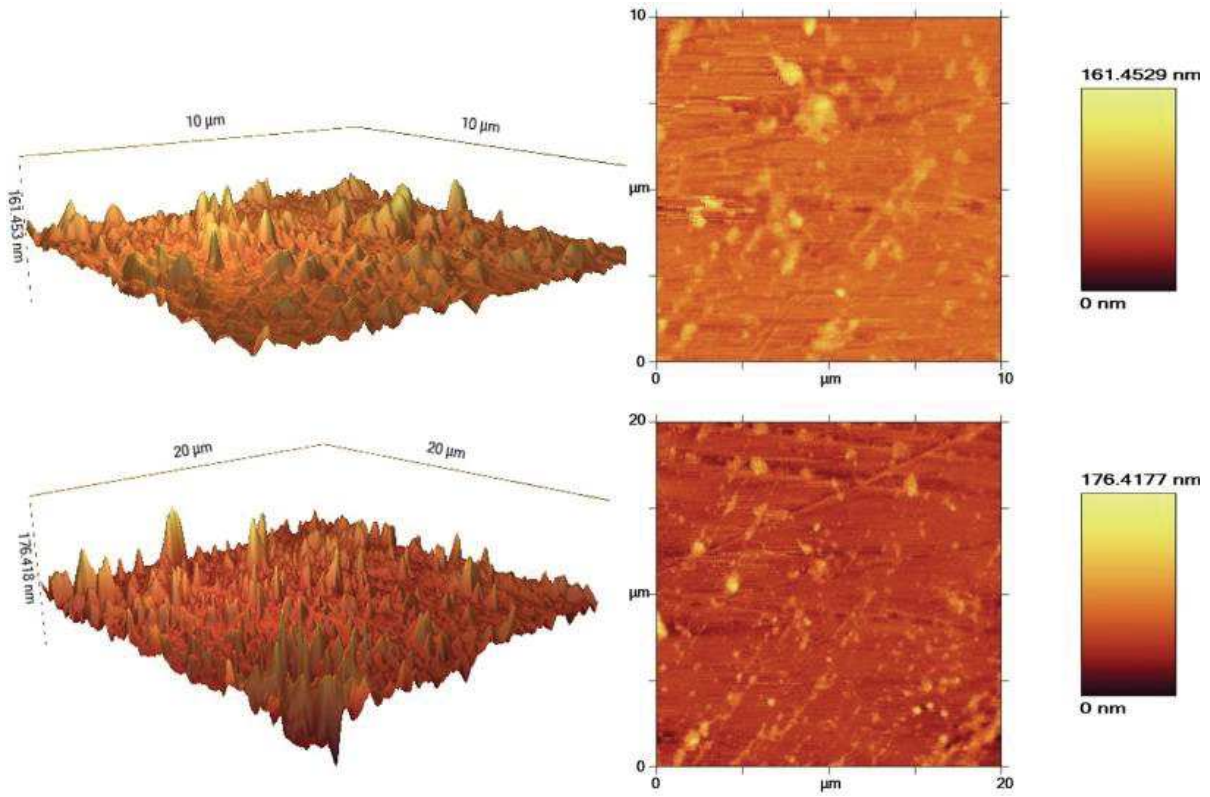
زبری سطحی نسبتاً منظم ایجادشده در تصویر ساختار توپوگرافی سطحی نمونهٔ ۰/۵ NT - ۰/۵ MT (شکل ۸)، افزایش نسبتاً زیاد زاویهٔ تماس در این نمونه را به‌خوبی توجیه می‌کند.



شکل ۷- تصاویر ۲ بعدی و ۳ بعدی پروفایل زبری سطح نمونه‌های پوشش داده‌شده حاصل از آنالیز AFM با ابعاد ۵ µm × ۵ µm (a PU (b ،1NT (c ۰/۵ NT -۰/۵ MT

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]



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

۴- نتیجه‌گیری

به منظور تهیهٔ کامپوزیت پلی‌یورتان- تیتانیا، ذرات تیتانیا ابتدا با استئاریک‌اسید اصلاح گردید و سپس فیلم و پوشش نانوکامپوزیت و میکرو- نانوکامپوزیت پلی‌یورتان- تیتانیا با درصدهای wt% ۱ و wt% ۳ تهیه شد. نسبت نانوذرات به میکروذرات در نمونه‌های هیبریدی، ۱:۱ بود. آنالیز FTIR عامل‌دار شدن نانوذرات تیتانیا توسط استئاریک‌اسید را تأیید کرد. تصاویر سطحی FESEM ایجاد زبری در نمونه‌های کامپوزیتی به علت حضور میکرو و نانوذرات تیتانیا را نشان داد، درحالی‌که سطح نمونهٔ خالص PU بسیار صاف و نرم بود. این تصاویر حاکی از آن بود که حضور هم‌زمان نانو و میکروذرات نسبت به حضور نانوذرات به‌تنهایی با همان درصد وزنی تیتانیا، توانسته بود زبری بیشتری را بر روی سطح ایجاد کند. زاویهٔ تماس با افزودن میکرو و نانوذرات اصلاح‌شدهٔ تیتانیا، افزایش یافت. زاویهٔ تماس همهٔ نمونه‌های میکرو- نانوکامپوزیتی هیبریدی از نمونه‌های نانوکامپوزیتی با همان درصد وزنی تیتانیا، بیش‌تر بود. بیش‌ترین افزایش زاویهٔ تماس در نمونهٔ حاوی wt% ۰/۵ نانوذره و wt% ۰/۵ میکروذره مشاهده شد. زاویهٔ 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 استفادهٔ هم‌زمان از میکرو و نانوذرات در ماتریس پلیمری می‌تواند سبب بهبود رفتار آبگریزی و افزایش مؤثرتری در زاویهٔ 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 TiO_2 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

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]

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 evalution 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. Zulfiqar, 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 TiO_2 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 TiO_2 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. Farrokhpay, "Surface treatment of TiO_2 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-TiO_2". 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]. Esmaeilpour, M., B. Niroumand, A. Monshi, B. Ramezanzadeh, and E. Salahi, "The role of surface energy

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]
[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]

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 SiO_2". Progress in Organic Coatings, 2019. 127. 80-87.

[31]. Przybyszewski, B., A. Boczkowska, R. Kozera, J. Mora, P. Garcia, A. Aguero, and A. Borras, "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.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]

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

Leila Sohrabi-Kashani[1*], Bijan Eftekhari Yekta[2], Hamidreza Rezaie[2], Ashkan Zolriasatein[3]

[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 TiO_2. 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.

[Downloaded from jicers.ir on 2025-12-10]

[DOR: 20.1001.1.17353351.1400.17.4.5.2]