

ساخت و مشخصه‌یابی پوشش نانوکامپوزیت هیبریدی سازگار با محیط زیست

شیدا برهانی اصفهانی^۱، حمیدرضا سلیمی^{۱*}، محمدحسین فتحی^۱، امیر ارشاد لنگرودی^۲ و مهسا خوشنام^۱

۱- دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی اصفهان، اصفهان، ایران، کدپستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

۲- پژوهشکده فرایند پلیمرها، پژوهشگاه پلیمر و پتروشیمی ایران، تهران، ایران، صندوق پستی ۱۴۹۶۵/۱۱۵

(دریافت مقاله: ۱۳۹۹/۳/۲۴ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۹/۱۲/۱۰)

چکیده- در این پژوهش، یک نوع پوشش نانوکامپوزیت هیبریدی معدنی- آلی سازگار با محیط زیست بر پایه دی‌اکسید سیلیسیم حاوی نانوذرات هسته/ پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید سیلیسیم، برای حفاظت از کاشی‌کاری‌های نما در ابنیه تاریخی تهیه و مشخصه‌یابی شد. در تهیه زمینه کامپوزیت به روش سل- ژل، با استفاده از دو شیوه فراصوت‌دهی و تقطیر بازگشتی، از تتراتوکسی سیلان و پلی دی‌متیل سیلوکسان منتهی به هیدروکسی به ترتیب برای ایجاد زمینه‌ای از دی‌اکسید سیلیسیم و خلق ویژگی آب‌گریزی استفاده شد. نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم به صورت هسته/پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید سیلیسیم به عنوان جاذب پرتوی فرابنفش به کار رفتند. نانوکامپوزیت تهیه شده به روش غوطه‌وری روی لام میکروسکوپ و کاشی پوشش داده شد. خواص نانوذرات و پوشش‌های حاصل با بهره‌گیری از آزمون‌های پراش پرتوی ایکس (XRD)، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR)، میکروسکوپ الکترونی عبوری (TEM) و آزمون آب‌گریزی بررسی شدند. نتایج نشان دادند که تشکیل ساختار هسته/پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید سیلیسیم موفقیت‌آمیز بوده است. بررسی تأثیر مقدار پلی دی‌متیل سیلوکسان بر شفافیت، پیوستگی و آب‌گریزی پوشش نشان داد که مقدار بهینه این سیلوکسان در حدود ۲۰ درصد وزنی است. بنا بر نتایج، نانوکامپوزیت‌های هیبریدی بر پایه دی‌اکسید سیلیسیم تقویت شده با نانوذرات هسته/پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید سیلیسیم می‌توانند پوشش‌های شفاف و آب‌گریز برای حفاظت کاشی و شیشه ایجاد کنند.

واژه‌های کلیدی: نانوکامپوزیت هیبریدی معدنی- آلی بر پایه دی‌اکسید سیلیسیم، نانوذرات هسته/ پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید سیلیسیم، پوشش‌های آب‌گریز، کاشی.

۱- مقدمه

زیرا فعالیت بیشتر عوامل مخرب از سطح مواد آغاز می‌شود. با بهره‌گیری از علم و مهندسی سطح و ایجاد پوشش‌های محافظ بر سطح اشیاء، بناها و مصالح تاریخی می‌توان سرعت تخریب آنها را تا حدود زیادی کاهش داد [۱ و ۲]. با توجه به نقش مؤثر آب و پرتوی فرابنفش نور خورشید در تخریب بسیاری از

حفاظت از میراث فرهنگی و تاریخی یک حوزه علمی بین رشته‌ای است که زمینه‌ساز استفاده از علوم مختلف پایه و مهندسی در عرصه هنر و فرهنگ شده است. در میان این علوم می‌توان از مهندسی سطح به عنوان یک فناوری سودمند نام برد

* : مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: hrjazi@iut.ac.ir

مواد و مصالح، داشتن ویژگی‌هایی نظیر آب‌گریزی و توانایی در جذب پرتوی فرابنفش برای چنین پوشش‌هایی ضروری به‌نظر می‌رسد. برای پوششی که برای حفاظت از میراث فرهنگی به‌کار می‌رود شفافیت، دوام و سازگاری با زیرلایه نیز از جمله ویژگی‌های اساسی به‌شمار می‌رود [۳ و ۴].

در سال‌های اخیر توجه ویژه‌ای به استفاده از نانوکامپوزیت‌های زمینه پلیمری در امر حفاظت و مرمت شده است. کارآمدترین این مواد کامپوزیت‌های محتوی نانوذرات اکسیدی در زمینه‌ای از پلیمرهای سیلیکونی بوده‌اند [۵]. یکی از ترکیباتی که کاربرد گسترده‌ای در تهیه این کامپوزیت‌ها دارد تترااتوکسی سیلان است که طی فرایند سل-ژل محصولی پایدار اما ترد و مستعد ایجاد ترک از جنس دی‌اکسید سیلیسیم ایجاد می‌کند. یک راه مقابله با این تردی افزودن ماده‌ای سیلیکونی دارای زنجیره آلی به‌نام پلی دی‌متیل سیلوکسان به سیستم و تشکیل نوعی ماده معدنی-آلی هیبریدی است. این مواد سیلیکات‌های اصلاح شده با ترکیبات آلی^۱، یا به‌اختصار اورموسیل، نامیده می‌شوند. پلی دی‌متیل سیلوکسان علاوه بر بهبود خواص مکانیکی اورموسیل سبب آب‌گریز شدن آن نیز می‌شود [۶ و ۷]. این سیلوکسان با داشتن پیوندهایی از نوع Si-O-Si در اسکلت اصلی، شباهت زیادی به اسکلت شبکه سیلیکاتی حاصل از هیدرولیز و تراکم تترااتوکسی سیلان دارد [۸]. این مشخصه ساختاری می‌تواند سازگاری این پلیمر آلی را با شبکه سیلیکاتی افزایش دهد. ماهیت لاستیکی پلی دی‌متیل سیلوکسان می‌تواند موجب افزایش انعطاف‌پذیری در محصول واکنش‌های سل-ژل شده و احتمال تشکیل ترک را حین خشک شدن ژل دی‌اکسید سیلیسیم کاهش دهد. همچنین ماهیت آب‌گریز آن، که به‌دلیل وجود گروه‌های جانبی و غیرقطبی متیل در اسکلت اصلی و عدم شرکت آنها در واکنش‌ها است، می‌تواند به آب‌گریز کردن دی‌اکسید سیلیسیم، که محصول آب‌دوست حاصل از هیدرولیز و تراکم تترااتوکسی سیلان است، کمک کند. به‌علاوه، پلیمرهای سیلوکسان به‌واسطه ایجاد پیوندهای سیلوکسان در برابر پرتوی فرابنفش و نیز

دماهای بالا نسبتاً پایدار هستند و این امر می‌تواند مقاومت این مواد را در برابر نور خورشید افزایش دهد. انتخاب پلی دی‌متیل سیلوکسان می‌تواند برخی از ویژگی‌های لازم نظیر آب‌گریزی، انعطاف‌پذیری، جلوگیری از ترک خوردن و سازگاری با زیرلایه را برای دست‌یابی به یک پوشش مطلوب فراهم کند [۱۲-۷]. در تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیت از نانوذرات مختلف به‌عنوان افزودنی استفاده می‌شود. نانوذرات با افزایش زبری می‌توانند سبب بهبود آب‌گریزی پوشش شوند و به‌علاوه با کاهش انقباض شبکه دی‌اکسید سیلیسیم حین خشک شدن از ترک خوردن پوشش جلوگیری کنند [۶]. از جمله پرکاربردترین ذرات افزودنی می‌توان به نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم اشاره کرد که علاوه بر خواص یاد شده توانایی زیادی در جذب پرتوی فرابنفش نور خورشید دارند [۱۳]. با توجه به نقش مخرب پرتوی فرابنفش در فرسایش مواد، به‌ویژه مواد آلی، تهیه پوشش‌هایی که علاوه بر آب‌گریز بودن بتوانند با جذب پرتوی فرابنفش مانع عبور آن شوند اهمیت ویژه‌ای در حفاظت از مواد دارد [۳]. اما دی‌اکسید تیتانیوم به‌عنوان ماده‌ای فوتوکاتالیست شناخته می‌شود. مواد فوتوکاتالیست به‌دنبال جذب پرتوی فرابنفش، جفت الکترون-حفره ایجاد می‌کنند. این جفت با تشکیل رادیکال‌های آزاد و یون‌های فعال در سطح از یک طرف می‌توانند سبب تجزیه آلاینده‌های محیطی، نابودی باکتری‌های موجود روی سطوح فلزی، ایجاد ویژگی خودتمیزشوندگی و حتی افزایش مقاومت به خوردگی در فلزات شوند [۱۲]. از طرف دیگر می‌توانند تجزیه مواد آلی مجاور خود را تسریع کرده و موجب تخریب آنها شوند [۱۳ و ۱۴]. اثر فوتوکاتالیستی مواد در ابعاد زیر ۱۰۰ نانومتر به‌شدت تشدید می‌شود. از این‌رو به‌منظور بهره‌مندی از ویژگی‌های مطلوب نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در پوشش‌های نانوکامپوزیت با زمینه معدنی-آلی و در ضمن جلوگیری از تجزیه زمینه آلی، می‌توان فعالیت فوتوکاتالیستی نانوذرات را با اعمال پوششی مناسب بر سطح آنها محدود کرد. چنین ساختارهایی هسته/پوسته نامیده می‌شوند. یکی از مناسب‌ترین مواد برای ایجاد پوسته در این

ساختارها، اکسید خنثی و شفاف دی‌اکسید سیلیسیم است و بنابراین بهترین روش برای استفاده از نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم در کامپوزیتی با زمینه معدنی-آلی، استفاده از این نانوذرات به صورت هسته/ پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید سیلیسیم است [۱۳ و ۱۷-۱۴].

پژوهش‌های مختلفی در راستای تهیه اورموسیل‌ها و نانوکامپوزیت‌های پایه دی‌اکسید سیلیسیم صورت گرفته است که هدف بیشتر آنها یافتن ترکیباتی مناسب برای حفاظت از سنگ بوده است. برای مثال، ماسکوئرا و همکاران [۱۸] هیبریدهای معدنی-آلی تهیه شده با تتراتوکسی سیلان، پلی دی‌متیل سیلوکسان و ان‌اکی‌لامین را برای مرمت و استحکام بخشیدن به سنگ پیشنهاد کرده‌اند که توانایی ایجاد پوششی ابرآب‌گریز و عاری از ترک بر سطح سنگ را داشته و بدون تغییر قابل ملاحظه در رنگ و نفوذپذیری نسبت به بخار آب استحکام آن را افزایش داده‌اند. لی و همکاران [۶] نیز از ترکیب تتراتوکسی سیلان، پلی دی‌متیل سیلوکسان و نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیم نانوکامپوزیتی هیبریدی برای استحکام بخشیدن به سنگ تهیه کرده‌اند که آب‌گریز، شفاف و بی‌رنگ بوده و حضور پلی دی‌متیل سیلوکسان و نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیم در آن به افزایش مقاومت محصول در برابر ترک خوردن انجامیده است. در پژوهشی دیگر کاپریداکی و همکاران [۱۹] یک پوشش هیبریدی نانوکامپوزیتی بر پایه دی‌اکسید سیلیسیم و دی‌اکسید تیتانیوم با استفاده از تتراتوکسی سیلان، پلی دی‌متیل سیلوکسان و دی‌اکسید تیتانیوم نانوکریستالی برای حفاظت بنا و مصالح ساختمانی طراحی کرده‌اند و مدعی ابداع پوششی شفاف، آب‌گریز، خودتمیز شونده و نفوذپذیر نسبت به بخار آب شده‌اند. هدف از این پژوهش تهیه و ارزیابی یک پوشش نانوکامپوزیت هیبریدی بر پایه دی‌اکسید سیلیسیم با استفاده از تتراتوکسی سیلان و پلی دی‌متیل سیلوکسان و نانوذرات هسته/ پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید سیلیسیم برای حفاظت از آثار کاشی‌کاری موجود در نمای بیرونی بناهای تاریخی- فرهنگی است. مطالعات در زمینه حفاظت از سطوح با

استفاده از هیبریدهای معدنی-آلی، بیشتر با هدف حفاظت از سنگ انجام شده و استفاده از نانوکامپوزیت‌هایی با ترکیب یاد شده در حفاظت از کاشی گزارش نشده است. با توجه به اینکه سطح کاشی با لایه‌ای از لعاب پوشیده شده که جنس آن بیشتر از شیشه است کامپوزیتی با زمینه دی‌اکسید سیلیسیم انتخاب شد تا بتواند سازگاری پوشش را با زیرلایه فراهم کند. علاوه بر این برای سازگاری پوشش با محیط زیست تا حد امکان مواد سمی به کار رفته در پژوهش‌های مشابه با موادی با سمیت کمتر جایگزین شد. در این پژوهش ابتدا زمینه کامپوزیت به روش سل-ژل و با استفاده از روش‌های فراصوت‌دهی و تقطیر بازگشتی تهیه شد و تأثیر مقدار پلی دی‌متیل سیلوکسان بر شفافیت و کیفیت پوشش حاصل بررسی شد. در ادامه نانوذرات هسته/ پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید سیلیسیم با روش سل-ژل تهیه شدند و خواص آنها نیز بررسی شد. در پایان پوشش نانوکامپوزیت حاصل از ترکیب دو ماده فوق بر لام میکروسکوپ و کاشی اعمال شد و ویژگی اصلی آن، یعنی آب‌گریزی که در این پژوهش اهمیت ویژه داشت، بررسی شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه

مواد اولیه استفاده شده در این پژوهش شامل تتراتوکسی سیلان تجاری (TEOS) با خلوص ۹۵ درصد محصول شرکت سام‌چون^۲، پلی دی‌متیل سیلوکسان منتهی به گروه‌های هیدروکسی (PDMS-OH) با وزن مولکولی ۵۵۰ گرم بر مول محصول شرکت سیگما-آلد ریچ^۳، اسید هیدروکلریک (HCl) ۳۷ درصد، اسید نیتریک (HNO₃) ۶۵ درصد، اتانول (C₂H₅OH) و اتیل‌استات (C₄H₈O₂) همگی محصول شرکت مرک^۴، نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم (TiO₂) در فاز آنا تاز محصول شرکت یواس‌نانو^۵ با قطر متوسط ۲۵-۱۰ نانومتر و آب دو بار تقطیر بود.

جدول ۱- نسبت مواد اولیه برای تهیه زمینه کامپوزیت با روش سونوشیمیایی

نام نمونه‌ها	نسبت وزنی TEOS : PDMS		نسبت مولی مواد به TEOS		
	TEOS	PDMS-OH	آب	اتانول	اسید
U80-20	۸۰	۲۰	۴	۴	۰/۰۰۵
U75-25	۷۵	۲۵	۳/۳	۴	۰/۰۰۵
U70-30	۷۰	۳۰	۳/۳	۴	۰/۰۰۵
U60-40	۶۰	۴۰	۳/۸۵	۴	۰/۰۰۵

حرف U نشانه Ultrasonic (فراصوت) است.

۲-۲- روش انجام آزمایش

در این پژوهش از روش سل-ژل برای تهیه نانوکامپوزیت استفاده شد. مراحل تهیه نانوکامپوزیت شامل تهیه زمینه هیبریدی، ساخت نانوذرات هسته/پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/دی‌اکسید سیلیسیم و سپس اختلاط این دو برای تهیه نانوکامپوزیت بود. این مراحل در ادامه توضیح داده شده‌اند.

ب- روش تقطیر بازگشتی

در این روش برای تهیه محلول‌های اولیه دو ماده سیلیکونی یعنی تترااتوکسی سیلان و پلی دی‌متیل سیلوکسان هر یک به‌طور جداگانه و به نسبت حجمی برابر با حلال‌های خود که به‌ترتیب شامل اتانول و اتیل استات بودند کاملاً مخلوط شده و سپس به یکدیگر اضافه شدند. مخلوط حاصل به‌مدت ۱۰ دقیقه فراصوت‌دهی شده و سپس به محلول آب و اسید هیدروکلریک که توسط همزن مغناطیسی در حال به‌هم خوردن بود اضافه شد. مخلوط نهایی به‌مدت ۲۰ دقیقه در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت تقطیر بازگشتی و اختلاط با سرعت زیاد قرار گرفت.

برای بررسی ویژگی‌های پوشش، مقداری از محلول شفاف به‌دست آمده به‌روش غوطه‌وری روی چند لام پوشش‌دهی شد. این نمونه‌ها پس از ۷۲ ساعت قرارگیری در دمای محیط، به‌مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. جدول (۲) نسبت مواد اولیه برای تهیه سل را نشان می‌دهد.

۲-۲-۱- تهیه زمینه هیبریدی

زمینه هیبریدی با استفاده از دو روش سونوشیمیایی و تقطیر بازگشتی تهیه شد که در ادامه جزئیات این دو روش بیان می‌شود.

الف- روش سونوشیمیایی

در این روش ابتدا دو ماده سیلیکونی شامل تترااتوکسی سیلان و پلی دی‌متیل سیلوکسان منتهی به هیدروکسی با استفاده از دستگاه فراصوت پروب‌دار، با توان ۱۲ وات بر سانتی‌متر مکعب و به‌مدت ۱۰-۳ دقیقه، با یکدیگر مخلوط و فراصوت‌دهی شدند. در ادامه مخلوط آب دوبار تقطیر، اسید هیدروکلریک و اتانول به مخلوط اول اضافه شده و دوباره عملیات فراصوت‌دهی با توان ۱۰ وات بر سانتی‌متر مکعب و به‌مدت ۱۰-۸ دقیقه انجام شد. جدول (۱) نسبت مواد اولیه استفاده شده برای تهیه زمینه هیبریدی را نشان می‌دهد. پس از آن فرایند پوشش‌دهی با استفاده از روش غوطه‌وری روی

جدول ۲- نسبت مواد اولیه برای تهیه سل‌ها در روش تقطیر بازگشتی

نام نمونه‌ها	نسبت وزنی TEOS : PDMS		نسبت مولی ماده به TEOS		حلال (میلی‌لیتر)	
	TEOS	PDMS	آب	اسید	اتانول	اتیل استات
R۱	۸۰	۲۰	۴	۰/۰۴۵	۴/۱	۱
R۲	۷۰	۳۰	۴	۰/۰۴۵	۳/۶	۱/۶
R۳	۶۰	۴۰	۴	۰/۰۴۵	۳/۱	۲/۱

حرف R نشانه Reflux (تقطیر بازگشتی) است.

جدول ۳- نسبت مواد استفاده شده در تهیه زمینه نانوکامپوزیت هیبریدی

نام نمونه	نسبت وزنی TEOS : PDMS در مخلوط سیلیکونی		نسبت حجمی TEOS به اتانول	
	TEOS	PDMS-OH		
نانوکامپوزیت I	۸۰	۲۰		۱
نانوکامپوزیت II	۷۰	۳۰		۱

۲-۲-۲- ساخت نانوذرات هسته/پوسته

قبل از فرایند اعمال پوسته، عملیات شکستن آگلومره‌ها و جدا کردن نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم، با استفاده از محلول اسید نیتریک در پی‌اچ ۱/۲ انجام شد. بدین منظور ابتدا نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم با غلظت دو گرم در لیتر به محلول اسیدی اضافه شدند و مخلوط در دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد با استفاده از همزن مغناطیسی به مدت دو ساعت هم‌زده شد. سوسپانسیون حاصل به مدت دو ساعت در دمای محیط تحت تقطیر بازگشتی و هم‌زدن قرار گرفت و در پایان به مدت ۳۰ دقیقه در حمام فراصوت نگه‌داشته شد.

برای ایجاد پوسته دی‌اکسید سیلیسیم، مخلوط تترااتوکسی سیلان و اتانول با نسبت حجمی ۱:۱ به صورت قطره‌قطره به سوسپانسیون اسیدی فوق اضافه شد. سپس مخلوط حاصل به مدت ۴۵ ساعت در دمای اتاق با استفاده از همزن مغناطیسی هم‌زده شد و پس از آن به مدت هشت ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد تحت تقطیر بازگشتی قرار گرفت. ذرات سوسپانسیون حاصل با کمک دستگاه سانتریفیوژ جدا شده و یک‌بار با آب و سه‌بار با اتانول شسته شدند. رسوبات حاصل

۲-۲-۳- تهیه نانوکامپوزیت هیبریدی

برای تهیه نانوکامپوزیت هیبریدی از محصول فرایند تقطیر بازگشتی استفاده شد. بدین منظور ابتدا تترااتوکسی سیلان و پلی‌دی‌متیل سیلوکسان منتهی به هیدروکسی با کمک حمام فراصوت به مدت چند دقیقه مخلوط شدند. پس از افزودن اتانول به سوسپانسیون حاصل و فراصوت‌دهی دوباره، مخلوط به محلول کلونیدی حاوی نانوذرات هسته/پوسته با غلظت یک گرم در لیتر اضافه شد. نسبت مواد در مخلوط سیلیکونی در جدول (۳) آمده است.

مخلوط همه مواد پس از چند دقیقه فراصوت‌دهی به حمام آبی انتقال یافت. دمای حمام در تهیه نانوکامپوزیت I، ۵۰ درجه سانتی‌گراد انتخاب شد و مخلوط به مدت یک ساعت تحت تقطیر بازگشتی قرار گرفت. در تهیه نانوکامپوزیت II تقطیر بازگشتی در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد و به مدت ۲۰ دقیقه انجام شد. در هر دو آزمون پس از پایان تقطیر بازگشتی عملیات پوشش‌دهی انجام گرفت. در نهایت نمونه‌ها پس از یک هفته

ماندن در دمای محیط، به مدت ۱۵ دقیقه در دمای ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد در خشک‌کن گرما داده شدند.

۳- نتایج و بحث

۳-۲- آزمون‌ها و ارزیابی خواص

برای شناسایی و مقایسه پیوندهای موجود و یا ایجاد شده طی فرایندهای ساخت زمینه کامپوزیت، نانوذرات هسته/ پوسته و کامپوزیت حاصل، از آزمون طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه^۶، با کمک دستگاه تنسور ۲۷ بروکر^۷، استفاده شد. این دستگاه قابلیت اندازه‌گیری طیف جذبی و عبوری در محدوده عدد موج ۳۷۰ تا ۸۰۰۰ بر سانتی‌متر را دارا است.

آزمون آب‌گریزی برای اندازه‌گیری زاویه تماس ایستای قطره آب بر سطح نمونه‌های پوشش داده شده اجرا شد. بدین منظور در سه نقطه از سطح هر نمونه و در هر نقطه یک قطره آب به حجم یک میکرولیتر قرار داده شده و با دوربین کائنات از قطرات تصویربرداری شد. زاویه تماس با کمک نرم‌افزار^۸ محاسبه و متوسط زاویه تماس ایستای قطره آب از سه نقطه گزارش شد.

برای تخمین زاویه لغزش، از روشی ماکروسکوپی استفاده شد بدین ترتیب که ابتدا با کمک سرنگ قطره‌ای آب مقطر روی سطح لام پوشش داده شده، که به صورت افقی روی سطح صاف میز قرار داشت، گذاشته شد. سپس با تکیه‌گاه قرار دادن یال کوچک‌تر لام، نمونه به آهستگی از سطح افقی بلند شد تا به تدریج زاویه سطحی که قطره روی آن قرار داشت نسبت به افق افزایش یابد. زاویه‌ای که در آن قطره شروع به غلتیدن کرد روی کاغذی که عمود بر سطح میز و نمونه بود علامت زده و اندازه‌گیری شد.

شناسایی فازی نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و هسته/ پوسته نیز با استفاده از پراش پرتوی ایکس^۹ و به کمک دستگاه پراش مدل AIS2300 SERON انجام شد.

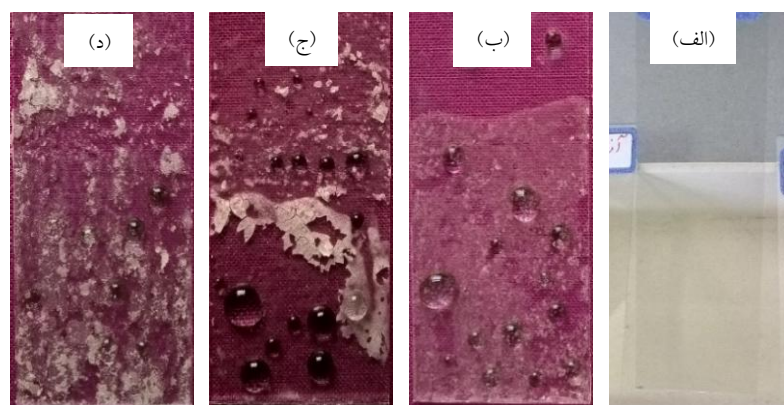
به منظور تعیین مورفولوژی و اندازه نانوذرات از میکروسکوپ الکترونی عبوری^{۱۰}، مدل 208 S 100 Kw فیلیپس، استفاده شد و میانگین اندازه ذرات دی‌اکسید تیتانیوم و ضخامت هاله اطراف آنها، که احتمال می‌رفت پوسته دی‌اکسید سیلیسیم

تشکیل شده باشد، با این روش تخمین زده شد.

۳-۱- ارزیابی زمینه‌های هیبریدی تهیه شده به روش

سونوشیمیایی

به منظور تلفیق پلی دی‌متیل سیلوکسان با زمینه دی‌اکسید سیلیسیم حاصل از فرایند سل-ژل، لازم است زنجیرهای این ماده با شبکه دی‌اکسید سیلیسیم پیوند برقرار کنند. انجام این پیوند منجر به ایجاد سل شفاف و انجام بهتر فرایند سل-ژل خواهد شد. بنابراین در این پژوهش برای اختلاط بهتر مواد و کمک به انجام واکنش‌ها، از امواج فراصوت و دستگاه فراصوت پروب‌دار استفاده شد. استفاده از انرژی فراصوت می‌تواند به تسریع واکنش‌های هیدرولیز و تراکم مخلوط‌های آلکوکسید و آب در فرایند سل-ژل کمک کند، بدون آنکه نیازی به حضور حلال‌های رایج مانند الکل در سیستم باشد. ژل‌های حاصل از فرایند مبتنی بر فراصوت را سونوژل می‌نامند و معمولاً چگالی بالاتری نسبت به ژل‌هایی که در تهیه آنها از فراصوت استفاده نشده است، دارند [۷ و ۲۰]. اما نتایج نشان داد که در صورت عدم استفاده از حلال، زمان ژل شدن بسیار کاهش می‌یابد. به طوری که ویسکوزیته سل حاصل از واکنش هیدرولیز پس از شفاف شدن، به سرعت افزایش یافته و پوشش دهی را دشوار می‌سازد. افزایش ویسکوزیته به‌ویژه زمانی که هدف تهیه پوشش بسیار نازک است می‌تواند زیان‌بخش باشد، زیرا سبب افزایش ضخامت پوشش می‌شود. افزایش ضخامت پوشش می‌تواند باعث افزایش میزان تنش‌های باقیمانده در پوشش شود و به بروز ترک در لایه پوشش در اثر وجود یا اعمال تنش‌های کششی و یا پوسته شدن در حضور تنش‌های فشاری منجر شود [۲۱]. بنابراین برای به تعویق انداختن زمان ژل شدن می‌توان از حلال مناسب استفاده کرد. اتانول و تتراهیدروفوران به ترتیب حلال تترااتوکسی سیلان و پلی دی‌متیل سیلوکسان هستند و حضور یکی از این دو حلال برای افزایش زمان ژل شدن و دستیابی به سلی رقیق‌تر کافیت. با توجه به سمیت شدید تتراهیدروفوران، اتانول برای این رقیق‌سازی انتخاب شد.



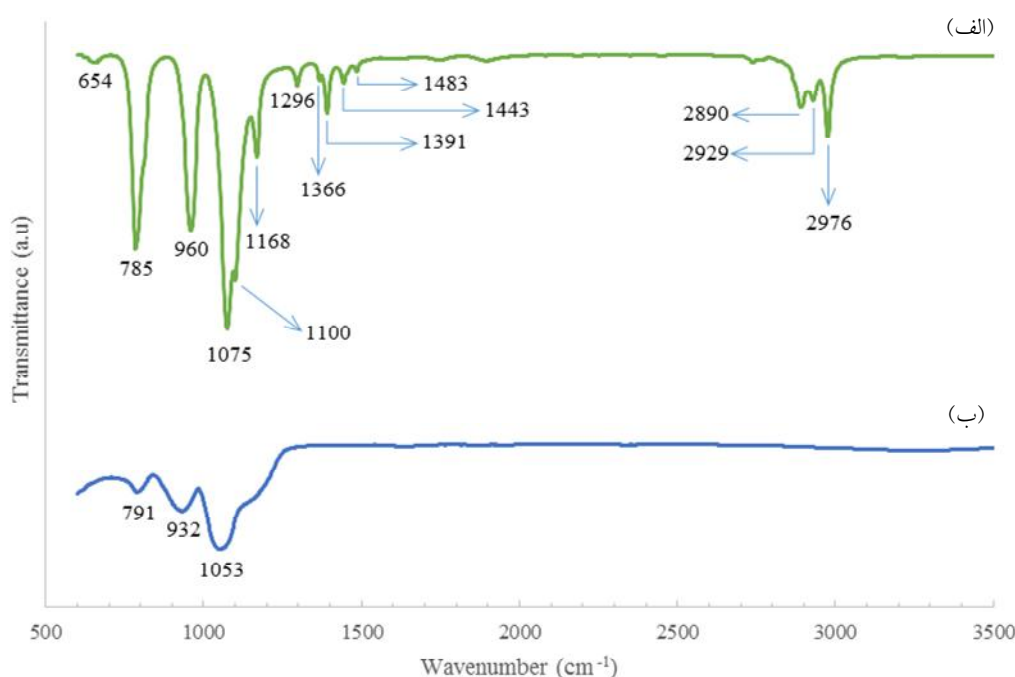
شکل ۱- پوشش‌های حاصل از سل‌های فراصوت‌دهی شده با مقدار وزنی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان برابر با: (الف) ۲۰ درصد، (ب) ۲۵ درصد، (ج) ۳۰ درصد و (د) ۴۰ درصد (رنگی در نسخه الکترونیکی)

جدایش از سطح یا جدایش در خود پوشش در این نمونه مشاهده نمی‌شود (شکل ۱- الف).

با توجه به این مشاهده‌ها می‌توان نتیجه گرفت که برای دست‌یابی به یک محصول شفاف هیبریدی معدنی-آلی با استفاده از مخلوط تترااتوکسی سیلان و پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان در محیط اسیدی با استفاده از امواج فراصوت نسبت وزنی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به تترااتوکسی سیلان نباید از نسبت ۲۰ به ۸۰ تجاوز کند. مقدار بیشتر الیگومر با سیستم تلفیق نشده و سبب وقوع جدایش می‌شود. این جدایش خود را با مات و سفید شدن سوسپانسیون حاصل نشان می‌دهد. دلیل این امر را می‌توان در ماهیت پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان جستجو کرد. چنانچه پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان همراه با تترااتوکسی سیلان در فرایند سل-ژل شرکت کند و با گروه‌های سیلانول حاصل از هیدرولیز این ماده تراکم همزمان انجام دهد، وارد شبکه دی‌اکسید سیلیسیم حاصل از تراکم خواهد شد [۷ و ۸]. اما اگر مقداری از پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان نتواند در تراکم همزمان شرکت کند و در سیستم باقی بماند، دو حالت ممکن است اتفاق بیفتد. در حالت اول پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان واکنش نکرده می‌تواند در سل باقی مانده و با توجه به چرب بودن این ماده موجب چرب شدن محصول شود بدون آنکه شفافیت محصول را از بین ببرد. در حالت دیگر پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان ممکن است متحمل فرایند خودتراکمی شده و از شبکه دی‌اکسید سیلیسیم جدا شود.

نسبت وزنی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به تترااتوکسی سیلان عامل بسیار مهم دیگری است که در دست‌یابی به یک سل کاملاً شفاف مؤثر است. در جدول (۱) نسبت‌های مختلف پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به تترااتوکسی سیلان استفاده شده در تهیه سل آمده است. نتایج نشان داد که با افزایش مقدار پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به مقادیر بیشتر از ۲۰ درصد وزنی، شفافیت سل به تدریج کاهش می‌یابد. بنابراین می‌توان نسبت بحرانی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به تترااتوکسی سیلان در آزمایش‌های انجام شده با کمک امواج فراصوت را برابر با ۲۰ به ۸۰ تعیین کرد.

برای تعیین نسبت مناسب پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به تترااتوکسی سیلان برای پوشش، فرایند پوشش‌دهی با استفاده از سل‌های تهیه شده انجام گرفت و کیفیت پوشش‌ها از نظر پیوستگی در خود پوشش و نیز چسبندگی نسبی آنها به زیرلایه بررسی شد. در شکل (۱) تصاویری از پوشش‌های حاصل از سل تهیه شده با درصد‌های مختلف پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به تترااتوکسی سیلان مشاهده می‌شود. همان‌طور که در این شکل مشخص است، پوشش‌های اعمال شده، به‌ویژه با استفاده از ترکیبات محتوی بیش از ۲۰ درصد وزنی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، با ضعف پیوستگی و چسبندگی مواجه شده‌اند. مشاهده می‌شود که افزایش مقدار پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان سبب عدم شفافیت و جدایش محصول شده است. اما پوشش تهیه شده با نسبت وزنی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به تترااتوکسی سیلان برابر با ۲۰ به ۸۰ شفاف بوده و علامتی از



شکل ۲- طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری: الف) تتراتوکسی سیلان اولیه و ب) محصول نهایی فرایند سل- ژل تتراتوکسی سیلان

هیدرولیز و تراکم به‌کار آید. در شکل (۲- الف) الگوی طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری مربوط به تتراتوکسی سیلان دیده می‌شود. مقایسه این الگو با اطلاعات جدول (۴) نبود پیک اضافی را نشان می‌دهد که می‌تواند نشان‌دهنده خلوص این ماده و عدم وجود ناخالصی در آن باشد. الگوی مربوط به محصول نهایی فرایند سل- ژل تتراتوکسی سیلان در شکل (۲- ب) نشان داده شده است. ارتعاشات کششی Si-O در اکسید و هیدروکسید سیلیسیم در اعداد موج واقع بین ۸۰۰ تا ۱۲۰۰ بر سانتی‌متر گزارش شده‌اند. پیک‌های واقع در محدوده ۱۱۰۰ تا ۱۲۰۰ بر سانتی‌متر و از جمله ۱۰۵۳ بر سانتی‌متر به اکسید سیلیسیم حاصل از تتراتوکسی سیلان نسبت داده می‌شوند. پیک واقع در ۹۳۲ بر سانتی‌متر را می‌توان به پیوند اکسید سیلیسیم موجود در اسید سیلیسیک منومری، یا Si-OH، نسبت داد. پیک واقع در ۷۹۰ بر سانتی‌متر نیز به پیوند Si-O-Si نسبت داده شده است [۲۲]. الگوی طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری الیگومر پلی دی‌متیل سیلوکسان منتهی به هیدروکسی در شکل (۳- الف) نشان داده شده است.

به عبارت دیگر با افزایش مقدار پلی دی‌متیل سیلوکسان که به معنای افزایش تعداد زنجیرهای این ماده و کاهش مقدار دی‌اکسید سیلیسیم است، احتمال برخورد زنجیرها با یکدیگر و انجام واکنش تراکم بین آنها نیز افزایش می‌یابد. با توجه به شرایط حاکم بر فرایند یعنی حضور کاتالیزور اسیدی و نیز اعمال امواج فراصوت، چنین رخدادی محتمل است. از آنجایی که برای تلفیق دو ماده لازم است زنجیرهای پلی دی‌متیل سیلوکسان با شبکه دی‌اکسید سیلیسیم پیوند شیمیایی برقرار کرده و درون شبکه جای گیرند، خودتراکمی زنجیرهای پلی دی‌متیل سیلوکسان می‌تواند پیوستگی شبکه دی‌اکسید سیلیسیم را بیش از حد کاهش دهد و محصول فرایند را دچار از هم پاشیدگی و جدایش کند.

برای شناخت پیوندهای موجود در پلی دی‌متیل سیلوکسان، تتراتوکسی سیلان و زمینه هیبریدی حاصل از روش فراصوت‌دهی، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری استفاده شد. بررسی الگوی طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری مواد اولیه می‌تواند در تعیین خلوص آنها و نیز با مقایسه نتایج طیف‌سنجی آنها با هیبریدها، در تعیین روند پیشرفت واکنش‌های

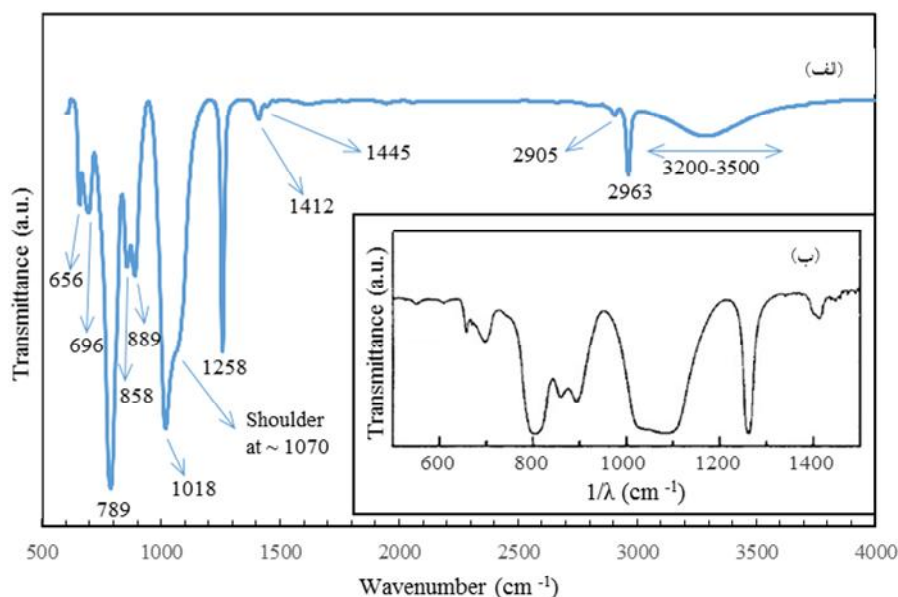
جدول ۴- عدد موج طیف مادون قرمز مربوط به پیوندهای اتانول و تترااتوکسی سیلان [۲۱]

حالت ارتعاش	عدد موج (بر سانتی‌متر)	
	اتانول	تترااتوکسی سیلان
$\nu(\text{O-H})$		
$\nu(\text{C-H})$	۲۹۸۱	۲۹۷۵
$\nu(\text{C-H})$	۲۹۳۵	۲۹۲۹
$\nu(\text{C-H})$	۲۹۰۴	۲۸۹۰
$\delta_a(\text{CH}_3) + \delta_a(\text{CH}_2)$	۱۴۵۵	۱۴۸۴
$\delta_a'(\text{CH}_2)$	-	۱۴۴۳
$\delta(\text{OH}) + \delta_a(\text{CH}_3)$	۱۴۱۹	-
$\delta_s(\text{CH}_3)$	۱۳۸۶	۱۳۹۱
$\omega(\text{CH}_2)$	۱۳۲۷	۱۳۶۶
$\tau(\text{CH}_2)$	۱۲۷۵	۱۲۹۶
$\rho(\text{CH}_3)$	-	۱۱۶۸
$\rho'(\text{CH}_3)$	۱۰۸۶	۱۱۰۱
$\nu(\text{C-O})/(\text{C-O})+(\text{C-C})$	۱۰۴۵	-
$\nu(\text{C-C})/(\text{C-O})$	۸۷۸	۱۰۷۳
$\rho(\text{CH}_3)$	-	۹۶۰
$\nu(\text{Si-O})$	-	۷۸۵

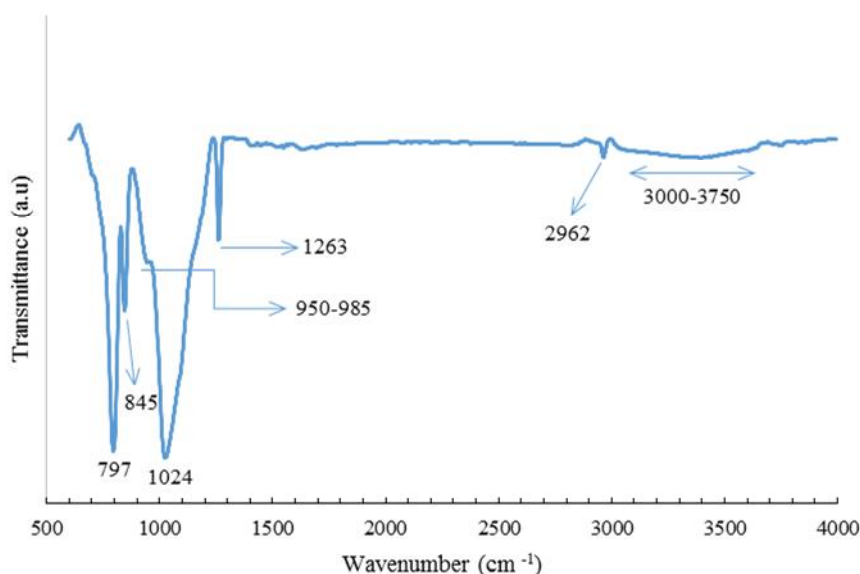
نتیجه طیف‌سنجی مادون قرمز این ماده با نتایج گزارش شده در منابع مطالعاتی [۲۳] (شکل ۳- ب) مقایسه شده است. پیک واقع در ۲۹۰۵ بر سانتی‌متر در ماده مصرفی به ارتعاشات کششی متقارن C-H در CH_3 - و پیک‌های واقع در محدوده ۱۴۲۰-۱۴۵۰ بر سانتی‌متر به ارتعاشات خمشی پیوند C-H در CH_3 - و CH_2 - نسبت داده شده‌اند. همچنین پیک واقع در محل ۶۹۶ بر سانتی‌متر را به پیوند کششی متقارن Si-C در پلی دی‌متیل سیلوکسان نسبت داده‌اند [۱۹].

شکل (۴) الگوی طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه زمینه هیبریدی با ۲۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان را نشان می‌دهد. در این طیف یک باند وسیع در محدوده ۳۰۰۰ تا ۳۷۵۰ بر سانتی‌متر دیده می‌شود که به ارتعاشات کششی O-H ناشی از آب جذب شده و الکل مربوط است. هیدرولیز و تراکم تترااتوکسی

سیلان تغییراتی در موقعیت و شدت پیک‌ها به وجود آورده است که ناشی از تشکیل محصول و احتمالاً ورود پلی دی‌متیل سیلوکسان به شبکه دی‌اکسید سیلیسیم حاصل است. به عنوان مثال، سه پیک در اعداد موج ۲۹۲۹، ۲۸۹۰ و ۲۹۷۶ بر سانتی‌متر ناپدید شده‌اند و پیک واقع در ۲۹۶۲ بر سانتی‌متر به پیوند کششی C-H در CH_3 - موجود در پلی دی‌متیل سیلوکسان مربوط است. پیکی که در محل ۱۲۶۳ بر سانتی‌متر دیده می‌شود مربوط به ارتعاش خمشی متقارن پیوند C-H در CH_3 - موجود در پلی دی‌متیل سیلوکسان بوده و محل آن با شرکت در واکنش‌ها از ۱۲۸۵ به ۱۲۶۳ بر سانتی‌متر تغییر کرده است. این درحالی است که پیک شاخص این ماده در برخی منابع در عدد موج ۱۲۶۱ بر سانتی‌متر عنوان شده است [۱۹]. این پیک در الگوی پلی دی‌متیل سیلوکسان منتهی به هیدروکسی به کار رفته در این پژوهش دیده نشد.



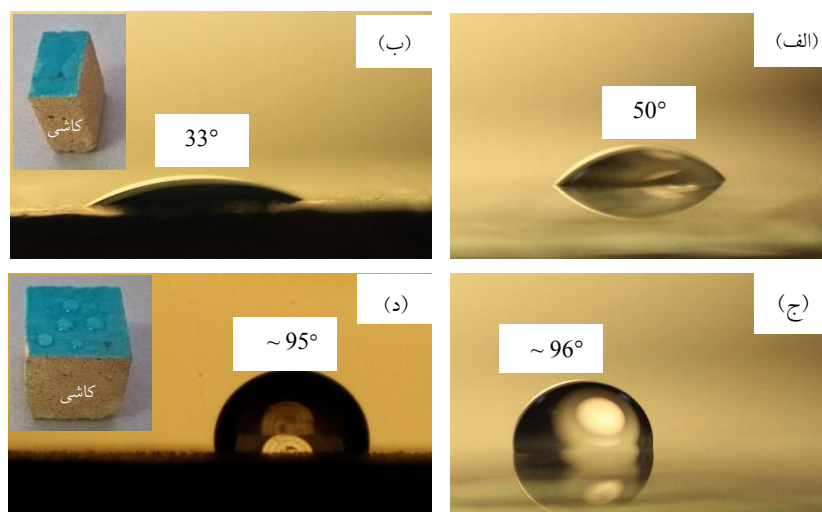
شکل ۳- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه پلی دی‌متیل سیلوکسان منتهی به هیدروکسی:
الف) ماده مصرفی در پژوهش و ب) محصول آلدریج [۲۳]



شکل ۴- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه بر نمونه فراصوت‌دهی شده محتوی ۲۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان

بر سانتی‌متر را می‌توان به کمیل واکنش‌های سل-ژل تترائتوکسی سیلان نسبت داد [۲۲]. پیک واقع در ۱۰۲۴ بر سانتی‌متر را می‌توان همان پیک واقع در ۱۰۲۰ بر سانتی‌متر مربوط به پیوند کششی Si-O-Si دانست که مقداری جابه‌جا شده است. اما در محل ۸۴۵ بر سانتی‌متر پیکی وجود دارد که

پیک به نسبت تیزی که در عدد موج ۹۶۰ بر سانتی‌متر در الگوی تترائتوکسی سیلان خالص دیده می‌شود در الگوی محصول با شدت کمتر در همان نزدیکی به صورت یک شانه وجود دارد که احتمالاً نشانه انجام و پیشرفت واکنش است. همچنین ناپدید شدن پیک‌های ۱۱۰۰، ۱۱۶۸، ۱۲۹۶ و ۱۳۹۱



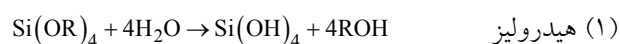
شکل ۵- زاویه تماس ایستای قطره آب روی: (الف) لام بدون پوشش، (ب) کاشی بدون پوشش، (ج) لام پوشش داده شده، (د) کاشی پوشش داده شده هر دو با محصول فراصوت‌دهی شده حاوی ۲۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان

ایجاد می‌کنند. در نهایت به دلیل عاملیت بالای آلکوکسید سیلیسیم (عاملیت ۴) یک ساختار شبکه سه بعدی شکل خواهد گرفت. تشکیل پیوندهای Si-O-Si نیز با بررسی الگوی طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه زمینه هیبریدی قابل اثبات است. برای تلفیق پلی دی‌متیل سیلوکسان با زمینه دی‌اکسید سیلیسیم حاصل از فرایند سل-ژل لازم است زنجیرهای این ماده با شبکه دی‌اکسید سیلیسیم پیوند برقرار کنند. این امر با حضور گروه‌های هیدروکسی در انتهای زنجیرهای پلی دی‌متیل سیلوکسان امکان‌پذیر است [۷].

برای بررسی تأثیر پوشش بر آب‌گریزی زیرلایه و وجود یا عدم وجود فیلم بر سطح، آزمون آب‌گریزی با اندازه‌گیری زاویه تماس ایستای قطره آب بر سطح پوشش انجام شد. برای مقایسه، زاویه تماس آب روی سطح لام و کاشی بدون پوشش نیز اندازه‌گیری شد. نتایج این آزمون‌ها در شکل (۵) نشان داده شده‌اند. اختلاف در زاویه تماس قطره آب روی سطح بدون پوشش لام و کاشی با لام و کاشی پوشش داده شده، اختلاف ماهیت این سطوح را نشان می‌دهد. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که روی سطوح شکل‌های (۵-ج و ۵-د) پوششی آب‌گریز وجود دارد که با توجه به عدم تغییر رنگ زیرلایه، که در تصاویر کاشی درج شده در گوشه سمت چپ دو شکل (۵-ج و ۵-د) قابل مشاهده است، شفاف و بی‌رنگ نیز هست.

در الگوی دو ماده سیلیکونی قبل از انجام واکنش‌ها وجود نداشت. این پیک می‌تواند از پلیمری شدن همزمان دی‌اکسید سیلیسیم و پلی دی‌متیل سیلوکسان حاصل شده باشد و شاید مهم‌ترین پیک در تأیید انجام واکنش بین این دو ماده باشد. پیک واقع در عدد موج ۷۹۷ بر سانتی‌متر نیز به ارتعاشات متقارن Si-O نسبت داده شده است [۲۴]، اگرچه این پیک در محدوده اعداد موج مربوط به پیوندهای موجود در CH_3 و Si-C نیز واقع است.

برای بررسی فرایند تشکیل زمینه هیبریدی واکنش‌های سل-ژل در سیستم آلکوکسید سیلیسیم بررسی شد. واکنش‌های یاد شده را می‌توان به‌اختصار به‌صورت زیر نشان داد:



و یا به‌طور خلاصه:



معمولاً در این واکنش‌ها از اسید یا باز به‌عنوان کاتالیست استفاده می‌شود. در واکنش‌های هیدرولیز و تراکم، ابتدا آلکوکسیدی مانند تترااتوکسی سیلان با آب واکنش می‌دهد تا گروه‌های عاملی سیلانول، یا Si-O-H، تولید شوند. این سیلانول‌ها با انجام واکنش‌های خودتراکمی^{۱۱} پیوندهای Si-O-Si

ممکن است باعث ترک خوردن محصول شود، هر چند تنش‌های سه بعدی که موجب ایجاد ترک در نمونه‌های توده‌ای می‌شوند اغلب در فیلم‌ها و پوشش‌های نازک به صورت تنش‌های دو بعدی در آمده و بنابراین کم‌اثر و یا بی‌اثر هستند. با این حال به منظور کاهش احتمال بروز این مشکل، در آزمایش‌های بعدی از فرایند تقطیر بازگشتی استفاده شده و امکان افزایش درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان با بهره‌گیری از تقطیر بازگشتی بررسی شد.

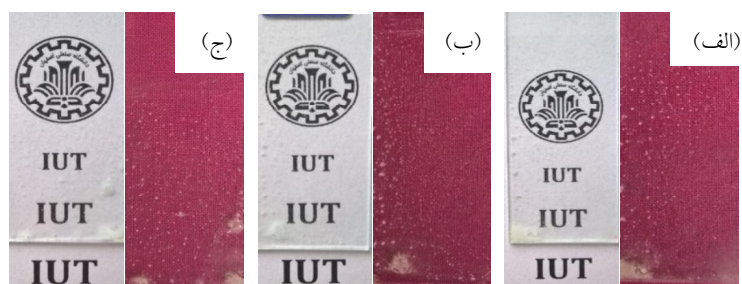
۳-۲- ارزیابی زمینه‌های هیبریدی تهیه شده با تقطیر بازگشتی

سرعت واکنش‌های هیدرولیز در واکنش‌های سل-ژل با افزایش دما افزایش می‌یابد درحالی که اندازه‌گیری زمان ژل شدن در دماهای مختلف نشان داده است که این زمان با افزایش دما به شدت کاهش می‌یابد. بنابراین منطقی به نظر می‌رسد که برای افزایش سرعت واکنش‌ها دمای فرایند بالاتر از دمای محیط انتخاب شود [۲۵ و ۲۶]. این کار می‌تواند همگنی سیستم را نیز افزایش دهد. البته افزایش دما باید تحت تقطیر بازگشتی اعمال شود، زیرا در غیر این صورت تبخیر حلال‌ها و یا حتی خود تترااتوکسی سیلان می‌تواند مانع از تکمیل واکنش‌ها شود. در این روش برای تهیه زمینه هیبریدی از اتیل‌استات و اتانول به ترتیب به عنوان حلال پلی دی‌متیل سیلوکسان و تترااتوکسی سیلان استفاده شد.

برای تهیه زمینه هیبریدی کامپوزیت، دو ماده سیلیکونی ابتدا با حلال خود کاملاً مخلوط شده و سپس به ترتیب به یکدیگر و به محلول آب و اسید اضافه شدند. محصول حاصل از این روش کاملاً شفاف بود. اگرچه نمونه‌های توده‌ای حاصل، پس از خشک شدن رنگی متمایل به سفید داشتند، اما پوشش‌های اعمال شده از محلول‌های حاصل از این شیوه روی لام از شفافیت قابل قبولی برخوردار بودند. علاوه بر ایجاد پوشش‌های به نسبت شفاف، استفاده از تقطیر بازگشتی توانست به بهبود کیفیت پوشش، که در اینجا منظور پیوستگی در پوشش و چسبندگی ظاهری آن به زیرلایه است، کمک کند.

ماسکوترا و همکاران که در تهیه هیبریدهای معدنی-آلی، از امواج فراصوت برای اختلاط و انجام واکنش بین تترااتوکسی سیلان و پلی دی‌متیل سیلوکسان استفاده کرده بودند گزارش کردند که در صورت عدم استفاده از اناکتی‌لامین سیستم شامل دو فاز مجزا خواهد شد و دو ماده سیلیکونی نمی‌توانند با یکدیگر تلفیق شوند. اناکتی‌لامین که یک ماده فعال در سطح غیریونی و بسیار سمی است نقش کاتالیست را در فرایند ایفا می‌کند. زاویه تماس ایستای قطره آب روی پوشش حاصل از این محصول بر سطح شیشه حدود ۱۴۰ درجه به دست آمده است. از آنجایی که حداکثر زاویه تماس ایستای قطره آب روی سطحی صاف که با فرایندی شیمیایی آب‌گریز شده است می‌تواند ۱۲۰ درجه باشد، این زاویه تماس بالا به زبری سطح و یا وجود گروه‌های اتوکسی هیدرولیز نشده نسبت داده شده است [۱۷]. با توجه به صافی سطح شیشه به کار رفته و عدم وجود عاملی مانند نانوذرات در پوشش که بتواند به افزایش زبری کمک کند و نیز با توجه به اندازه‌گیری زاویه تماس یک سال پس از پوشش‌دهی هیچ یک از دو دلیل ارائه شده نمی‌تواند قابل قبول باشد. به نظر می‌رسد فرضیه درست‌تر برای توجیه آب‌گریزی بالای پوشش فوق وجود پلی دی‌متیل سیلوکسان تلفیق نشده در محصول باشد که روی سطح باقی مانده است. به علاوه آب‌گریزی پوشش ساخته شده توسط گروه ماسکوترا با یک محصول آب‌گریز تجاری به نام TV100 مقایسه شده است. زاویه تماس ایستای قطره آب روی سطح شیشه‌ای که با این ماده پوشش داده شده حدود ۹۶ درجه بوده است. این زاویه به زاویه تماس آب روی پوشش تهیه شده در پژوهش حاضر بسیار نزدیک است. یادآوری این نکته لازم است که در تهیه پوشش در این پژوهش از موادی با سمیت بالا نظیر اناکتی‌لامین استفاده نشده است.

با وجود مثبت بودن نسبی نتایج حاصل از انجام واکنش‌های سل-ژل با بهره‌گیری از امواج فراصوت، استفاده از این امواج منجر به سخت شدن محصول فرایند می‌شود [۷ و ۲۰]. این امر



شکل ۶- پوشش‌های حاصل از تقطیر بازگشتی محتوی ۴۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان :

الف) گرما ندیده، ب) گرما دیده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰۵ دقیقه،

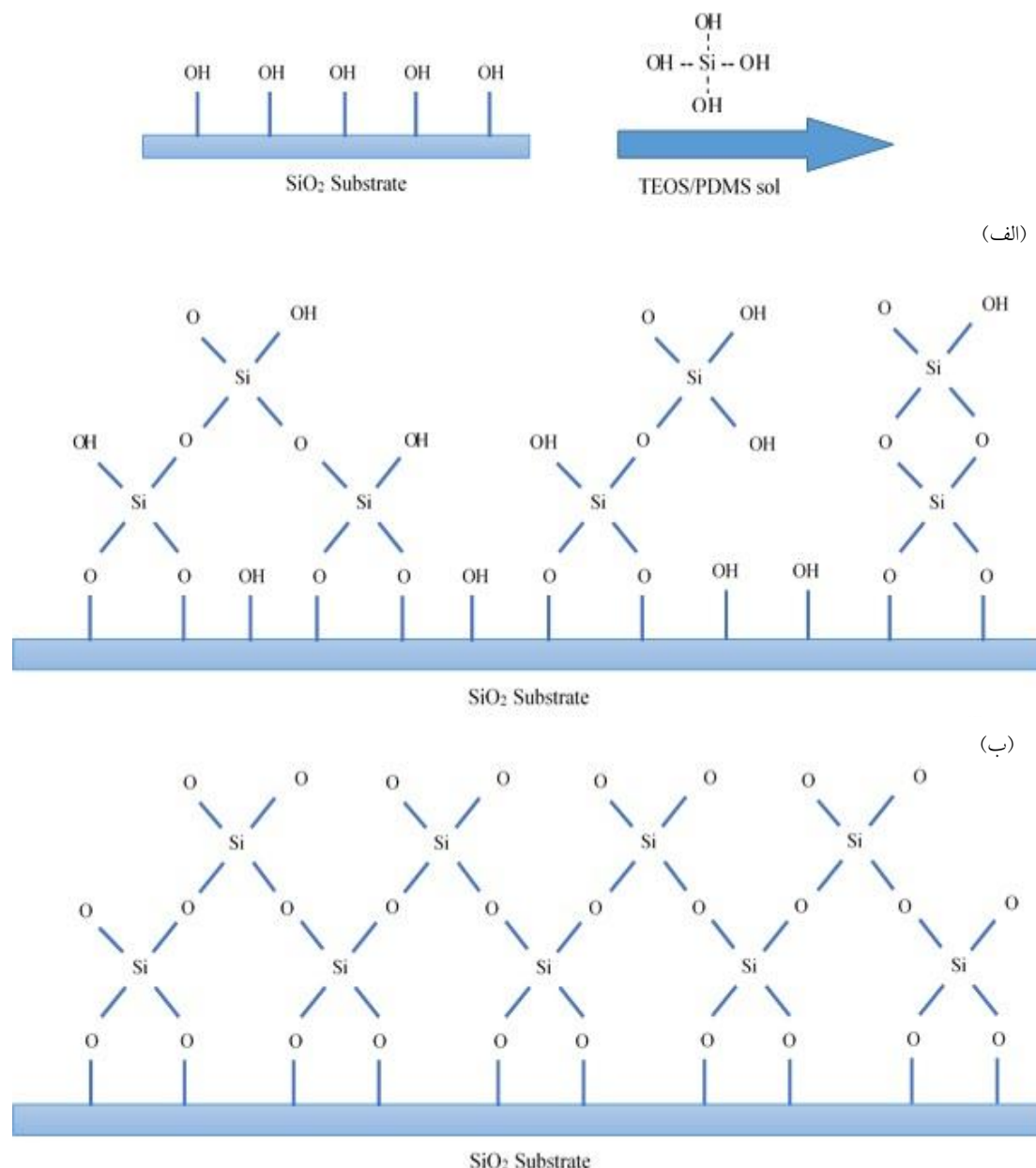
ج) گرما دیده در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۰۵ دقیقه و سپس ۱۵۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۱۵ دقیقه

پیوند روی سطح شود. اما همان‌طور که در شکل (۷-ب) نشان داده شده گرم کردن نمونه به تکمیل واکنش‌های تراکم و شکل‌گیری شبکه‌ای پیوسته از دی‌اکسید سیلیسیم (با تبدیل پیوندهای Si-OH به پیوندهای Si-O) کمک می‌کند. به‌علاوه امکان برقراری پیوند بین پوشش و زیرلایه بیشتر می‌شود. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که حرارت دادن می‌تواند به متراکم و یکپارچه‌تر شدن پوشش کمک کرده و چسبندگی آن به زیرلایه را نیز بهبود بخشد.

به‌منظور بررسی آب‌گریزی پوشش‌های به‌دست آمده از روش تقطیر بازگشتی، زاویه تماس ایستای قطره آب روی یکی از پوشش‌های اعمال شده بر لام و دارای مقدار نسبی ۴۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان اندازه‌گیری شد. نتیجه این آزمون، که در شکل (۸) نشان داده شده است، بر آب‌گریز بودن پوشش دلالت دارد. زاویه لغزش در نمونه‌ها قبل از گرم شدن در خشک‌کن حدود ۴۵ درجه و نشانه چسبندگی آب به سطح بود که پس از قرار گرفتن در خشک‌کن به حدود ۱۵ درجه نسبت به افق کاهش یافت. لازم به ذکر است که بیشترین مقدار پلی دی‌متیل سیلوکسان که می‌توانست در روش تقطیر بازگشتی منجر به تشکیل پوششی شفاف شود ۴۰ درصد وزنی نسبت به تترااتوکسی سیلان اولیه بود. درحالی که این مقدار در روش سونوشیمیایی ۲۰ درصد وزنی بود. افزایش میزان پلی دی‌متیل سیلوکسان در مخلوط‌ها در هر دو روش تا جایی ادامه پیدا کرد که پوشش نهایی حاصل از فرایندها شفاف بماند.

شکل (۶) تصاویر پوشش‌های حاصل از روش تقطیر بازگشتی را نشان می‌دهد. برای تکمیل واکنش‌ها و بهبود کیفیت پوشش، نمونه‌ها بعد از پوشش‌دهی و خشک شدن در هوا، حرارت داده شد. نمونه‌های شکل (۶-الف) پوشش بدون عملیات حرارتی و نمونه‌های شکل (۶-ب و ۶-ج) پوشش‌های حرارت دیده در خشک‌کن را نشان می‌دهند. خراشیدن نمونه‌های گرما دیده در خشک‌کن با جسم خراشنده نتوانست باعث جدا شدن پوشش از سطح لام شود. اما نمونه گرم نشده در خشک‌کن به‌سادگی خراش خورد و پوشش از سطح آن جدا شد.

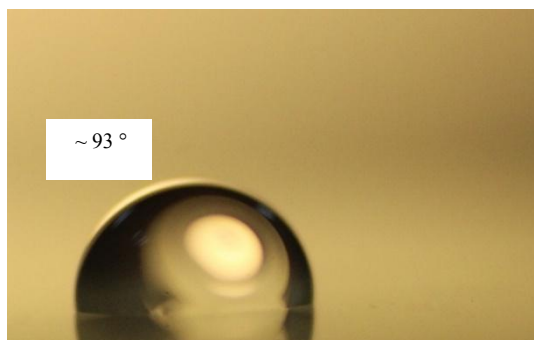
بهبود کیفیت پوشش را می‌توان به خروج حلال‌ها از جمله آب و تکمیل واکنش‌های تراکم نسبت داد. این دو رخداد سبب افزایش پیوستگی در پوشش می‌شوند که می‌تواند به ایجاد شبکه‌ای پیوسته از پیوندها بین پوشش و زیرلایه منتهی شود. چنین شبکه‌ای چسبندگی بیشتری نسبت به یک شبکه ناپیوسته با زیرلایه دارد. در شکل (۷) تصاویری نمادین از چسبندگی پوشش به زیرلایه قبل و بعد از حرارت دادن نشان داده شده است. گفتنی است که در این تصویر ساده شده گروه‌های آلی مربوط به پلی دی‌متیل سیلوکسان در هیبرید معدنی-آلی نشان داده نشده‌اند و فقط پیوندهایی تصویر شده‌اند که در واکنش‌ها شرکت می‌کنند. همان‌طور که در شکل (۷-الف) دیده می‌شود قبل از گرم کردن پوشش، هنوز واکنش‌های تراکم درون پوشش کامل نشده‌اند و حضور پیوندهای Si-OH می‌تواند منجر به ناپیوستگی در پوشش و کاهش تشکیل پیوندهای کووالانسی بین پوشش و زیرلایه در تمام نقاط مستعد



شکل ۷- تصاویری نمادین از پیوستگی و چسبندگی پوشش: (الف) قبل از گرم شدن و (ب) پس از گرم شدن در خشک‌کن

خودتمیز شونده معرفی شده که زاویه تماس ایستای قطره آب بر آن ۱۱۲ درجه و زاویه لغزش قطره حدود هشت درجه بود. لیکن در تهیه این پوشش‌ها از تتراهایدروفوران و ایزوپروپانول به‌عنوان حلال استفاده شده است. اگرچه این حلال‌ها و به‌ویژه تتراهایدروفوران تأثیر بسیار مثبتی بر بهبود انجام واکنش‌ها دارند، به‌دلیل سمیت بالا از آزمایش‌های پژوهش حاضر کنار گذاشته شدند.

کومار و همکاران [۲۷] از روش به‌نسبت مشابهی برای تهیه پوشش خودتمیز شونده و مقاوم به سایش از ترکیب تترااتوکسی سیلان، پلی‌دی‌متیل سیلوکسان و مقادیر مختلف نانوذرات دی‌اکسید سیلیسیم به‌عنوان پرکننده استفاده و محصول فرایند را با پاشش روی لام میکروسکوپ اعمال کردند. ترکیبی با نسبت وزنی تترااتوکسی سیلان به پلی‌دی‌متیل سیلوکسان برابر با ۷۰ به ۳۰ و بدون نانوذرات پرکننده به‌عنوان بهترین ترکیب

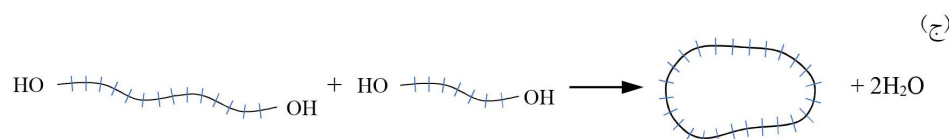
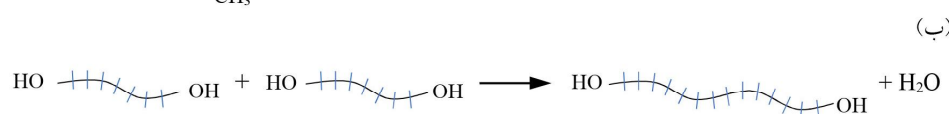
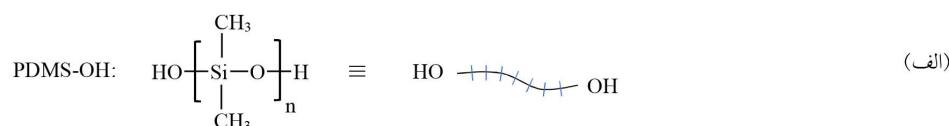


شکل ۸- زاویه تماس ایستای قطره آب روی پوشش حاصل از تقطیر بازگشتی

محتوی ۴۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان گرمادیده در خشک‌کن

به‌عنوان زمینه کامپوزیت استفاده شد. در روش تقطیر بازگشتی نیز برای سل‌های دارای مقادیر بیش از ۲۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان عدم دست‌یابی به ماده‌ای کاملاً شفاف مشاهده شد که نشان‌دهنده جدایش فازی در ابعاد طول موج نور مرئی است. این پدیده احتمالاً ناشی از پدیده خودتراکمی است. این مسئله در آزمایش‌های انجام شده تحت تقطیر بازگشتی اهمیت بیشتری داشت زیرا نتایج به‌دست آمده با نتایج حاصل از پژوهش‌هایی که در آنها از تتراهیدروفران به‌عنوان حلال پلی دی‌متیل سیلوکسان استفاده شده بود مغایرت داشت. با وجود این هوانگ و همکاران اشاره کرده‌اند که با ثابت نگه‌داشتن مقدار اسید، نمونه محتوی ۶۰ درصد فاز شیشه‌ای دی‌اکسید سیلیسیم ساختار یکنواخت‌تری نسبت به نمونه دارای ۴۸ درصد فاز شیشه‌ای دارد. زیرا با کاهش مقدار پلی دی‌متیل سیلوکسان در نمونه نخست، مولکول‌های سیلوکسان زمان کمتری برای انجام خودتراکمی و تشکیل نواحی مجزا خواهند داشت [۷ و ۸]. گذشته از تغییر نوع حلال، یک دلیل دیگر برای رخ دادن این جدایش می‌تواند افزودن همزمان پلی دی‌متیل سیلوکسان و تتراتوکسی سیلان به بالن گرم محتوی آب اسیدی و حلال‌ها باشد. گزارش شده است که پلی دی‌متیل سیلوکسان منتهی به هیدروکسی، ماده‌ای به‌نسبت فعال است و اگر از کاتالیست و انرژی گرمایی در سیستم محتوی این ماده استفاده شود می‌تواند متحمل پدیده خودتراکمی شود [۲۸]. امکان رخ دادن این پدیده در سیستم حاضر نیز مطرح است.

مقایسه زاویه تماس ایستای قطره آب روی سطح نمونه‌های پوشش داده شده با محصولات این دو روش نشان داد که پوشش حاصل از فراصوت‌دهی، حاوی ۲۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان، آب‌گریزی بیشتری نسبت به محصول تقطیر بازگشتی دارد. زاویه تماس ایستای قطره آب روی لام پوشش داده شده با محصول فراصوت‌دهی حدود ۹۷ درجه و روی لام پوشش داده شده با محصول تقطیر بازگشتی حدود ۹۳ درجه است، درحالی که مقدار پلی دی‌متیل سیلوکسان در مخلوط اولیه مواد فراصوت‌دهی شده حدود ۵۰ درصد کمتر از مقدار آن در روش تقطیر بازگشتی بوده است و شاید همین امر به ایجاد پوششی شفاف‌تر و بی‌رنگ‌تر نسبت به پوشش حاصل از تقطیر بازگشتی انجامیده است. اما دلیل بزرگ‌تر بودن زاویه تماس در محصول فراصوت‌دهی شده را شاید بتوان به شرکت نکردن پلی دی‌متیل سیلوکسان به‌طور کامل در واکنش‌های تراکم و عدم تلفیق کامل این ماده با شبکه دی‌اکسید سیلیسیم در پوشش نسبت داد. چنین رویدادی باعث باقی ماندن پلی دی‌متیل سیلوکسان آزاد در سیستم می‌شود. وجود مقداری از این ماده روغنی شکل و آب‌گریز در پوشش که روی سطح باقی می‌ماند می‌تواند آب‌گریزی را افزایش دهد. با توجه به نتایج کلی به‌دست آمده تاکنون، به‌نظر می‌رسد قابل قبول‌ترین نتایج در رابطه با شفاف بودن، کیفیت و نیز آب‌گریزی از ترکیبات هیبریدی حاصل از تقطیر بازگشتی به‌دست می‌آید. به‌همین دلیل برای تهیه پوشش‌های نانوکامپوزیت از این مواد هیبریدی



شکل ۹- تصویر کلی از خود تراکمی، زنجیرهای پلی دی متیل سیلوکسان:

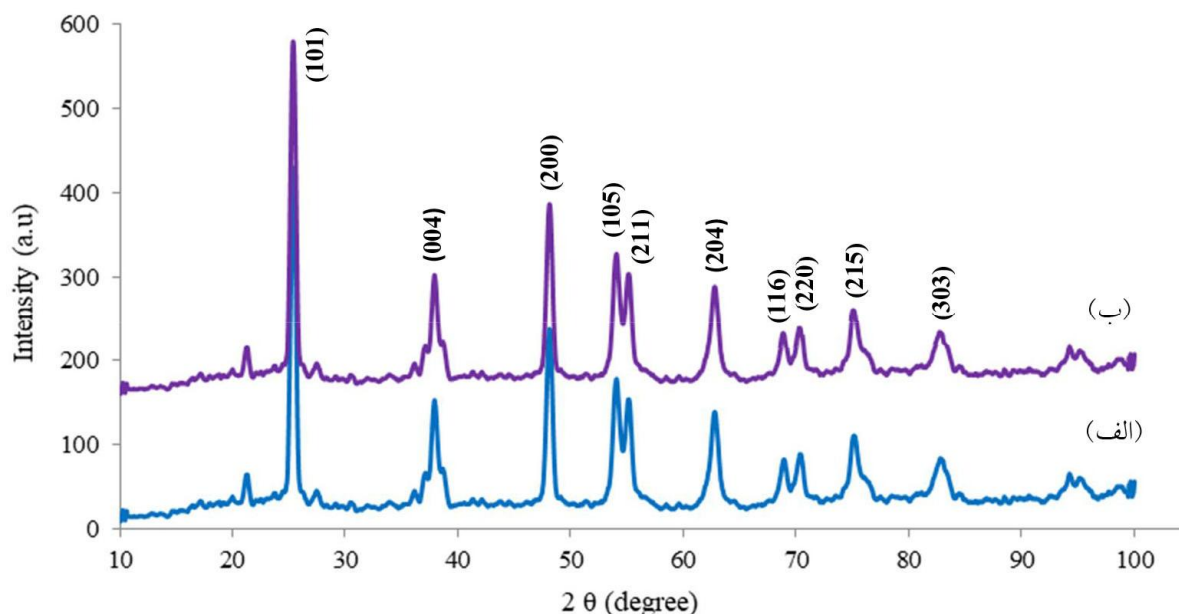
(الف) الیگو مر پلی دی متیل سیلو کسان منتهی به هیدروکسی، (ب) دراز شدن زنجیر ها و (ج) حلقه شدن زنجیر ها [۷]

استفاده از امواج فراصوت و تقطیر بازگشتی می تواند انجام شود و امکان ورود پلی دی متیل سیلوکسان به شبکه دی اکسید سیلیسیم وجود دارد بدون اینکه جدایش ماکروسکوپی در سیستم ها به ناهمگنی آنها منجر شود. بنابراین می توان هر دو روش را برای تهیه زمینه هیبریدی نانوکامپوزیت به کار برد. به علاوه نتایج حاصل می تواند سازگارتر بودن هر دو روش را با محیط زیست نسبت به سایر پژوهش های انجام شده برای ساخت هیبریدهای معدنی- آلی با استفاده از مواد سیلیکونی، مشابه آنچه در این آزمایش ها به کار رفته است، تأیید کند زیرا در مطالعه های پیشین [۸، ۱۸ و ۲۶] از حلال ها، کاتالیست ها و یا مواد فعال در سطحی مانند تتراهایدروفوران، دی بوتیل تین دی لاریت و یا ان اکبیل امین استفاده شده است. این حلال ها و کاتالیست ها در واکنش ها شرکت می کنند تا آنها را تسریع کنند اما در ساختار محصولات نهایی نمی مانند و با تبخیر یا دور ریخته شدن وارد محیط پیرامون می شوند. به دلیل سمیت شدید این مواد، استفاده از آنها علاوه بر به خطر انداختن سلامتی انسان، در صورت ورود به اکوسیستم های آبی آسیب های جبران ناپذیری به محیط زیست وارد می آورد.

اگرچه پوشش‌های به‌دست آمده از آزمایش‌های فوق، آب‌گریز هستند، این ویژگی در آنها ضعیف است. آب‌گریزی را می‌توان با افزایش مقدار پلی دی‌متیل سیلوکسان بهبود داد. اما افزایش مقدار این سیلوکسان می‌تواند باعث افزایش ناگهانی ویسکوزیته و در نتیجه مانع ایجاد یک پوشش نازک شود [۲۱].

در واقع در مراحل اولیه واکنش سل - ژل تقریباً تمام گروه‌های هیدروکسی متعلق به پلی دی‌متیل سیلوکسان هستند و زنجیرهای متاهی به هیدروکسی می‌توانند با یکدیگر در واکنش‌های تراکم شرکت کنند. این رخداد می‌تواند دو احتمال در پی داشته باشد، اول اینکه طول زنجیرهای پلی دی‌متیل سیلوکسان افزایش یابد [۸]. احتمال دوم این است که زنجیرهای پلی دی‌متیل سیلوکسان به شکل حلقه درآمده و در عمل امکان شرکت در واکنش‌های تراکم همزمان با سایر گروه‌ها را از دست بدهند. در هر دو صورت، تعداد زنجیرهای پلی دی‌متیل سیلوکسان برای شرکت در واکنش‌های تراکم با گروه‌های سیلانولی که در ادامه فرایند از هیدرولیز تترااتوکسی سیلان به وجود خواهند آمد کاهش می‌یابد. با دراز شدن طول زنجیرها، به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسی در انتها، هنوز احتمال شرکت آنها در تراکم همزمان وجود خواهد داشت، اما چنانچه احتمال دوم محقق شود، حلقه‌های پلی دی‌متیل سیلوکسان از سیستم جدا می‌شوند و در نتیجه پدیده خودتراکمی در مورد سیلانول‌های حاصل از تترااتوکسی سیلان نیز رخ می‌دهد. این امر منجر به تشکیل یک فاز مجزا از دی‌اکسید سیلیسیم بدون تلفیق با پلی دی‌متیل سیلوکسان و در نهایت جدایش دو فاز می‌شود. شکل (۹) تصویری کلی از مکانیزم‌های فوق را به صورتی نمادین نشان می‌دهد.

بنابر آنچه گفته شد، فرایند هیبرید شدن در هر دو روش



شکل ۱۰- الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم: (الف) قبل و (ب) پس از تشکیل پوسته دی‌اکسید سیلیسیم

به علاوه آزمایش‌ها نشان دادند که افزایش مقدار الیگومر تلفیقی به بیش از ۴۰ درصد وزنی، احتمال رخ دادن جدایش و کدر شدن محصول را افزایش می‌دهد. بنابراین برای افزایش زبری و در نتیجه بهبود آب‌گریزی و نیز کاهش احتمال ترک خوردن زمینه و کمک به حفاظت زیرلایه در برابر امواج فرابنفش از نانوذرات هسته/پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/دی‌اکسید سیلیسیم به‌عنوان تقویت‌کننده در کامپوزیت استفاده شد.

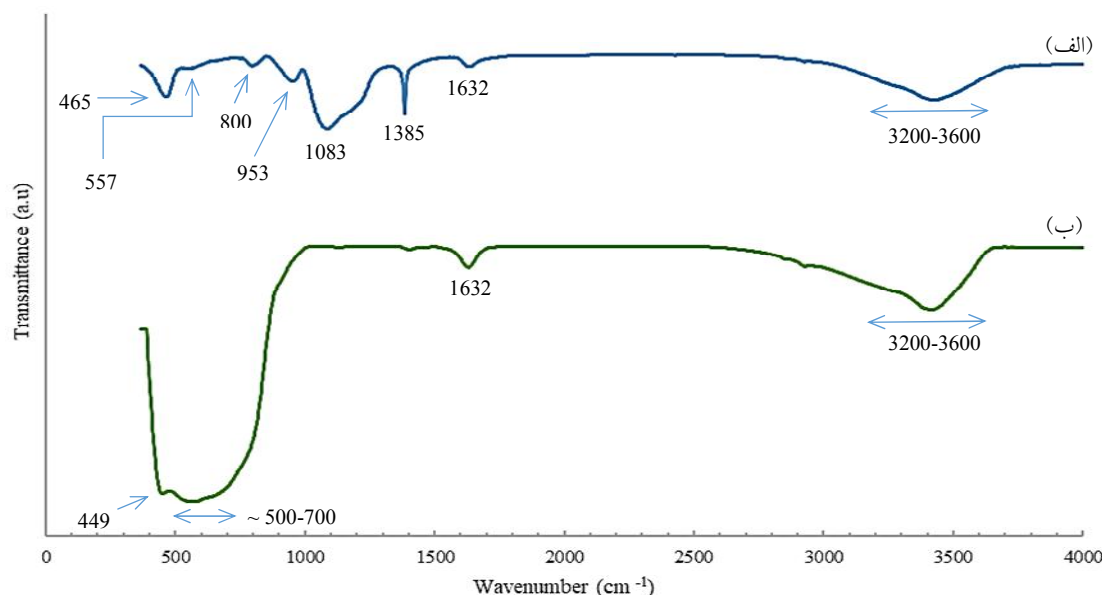
۳-۳- ارزیابی نانوذرات هسته/پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/دی‌اکسید سیلیسیم

شناسایی فازی و بررسی ریزساختار نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و هسته/پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/دی‌اکسید سیلیسیم توسط تجزیه و تحلیل پراش پرتوی ایکس، طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوری و میکروسکوپ الکترونی عبوری انجام گرفت.

۳-۳-۱- ارزیابی با پراش پرتوی ایکس

الگوی پراش پرتوی ایکس نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم قبل و بعد از فرایند تشکیل پوسته در شکل (۱۰) نشان داده شده

است. فاز بلورین آناتاز در این الگو قابل شناسایی است. با مقایسه دو الگوی پراش نمی‌توان حضور دی‌اکسید سیلیسیم را در الگو تأیید کرد. بنابراین چنانچه فرض شود فرایند ایجاد پوسته دی‌اکسید سیلیسیم موفقیت‌آمیز بوده، این پوسته یا از جنس دی‌اکسید سیلیسیم بی‌شکل است که بر موقعیت و ارتفاع پیک‌های آناتاز تأثیر چندانی ندارد و در صورتی که به اندازه کافی ضخامت داشته باشد شاید بتواند به ظهور یک ناحیه هلالی شکل در الگو منجر شود و یا مقدار آن کمتر از مقدار لازم برای شناسایی با آزمون پراش پرتوی ایکس بوده است. نکته قابل انتظار حضور پیک‌های مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم آناتاز است. با توجه به اینکه دی‌اکسید تیتانیوم از ابتدا در فاز آناتاز بوده است، دمای پایین فرایندهای جداسازی آگلومره‌ها (۵۰ درجه سانتی‌گراد) و اعمال پوسته (۸۰ درجه سانتی‌گراد) نتوانسته است تغییر فازی در آن به‌وجود بیاورد. به‌علاوه حضور اسید نیتریک نتوانسته تغییری در ماهیت ذرات ایجاد کند و یا با آنها واکنش دهد. با توجه به اینکه نانوذرات نسبت سطح به حجم بالایی دارند، امکان شرکت در واکنش‌های مختلف در سطح آنها بسیار بیشتر است و عدم تغییر در ماهیت ذرات نشانه پایداری فاز آناتاز حتی در مقیاس نانومتری در حضور اسید است.



شکل ۱۱- طیف مادون قرمز تبدیل فوریه:

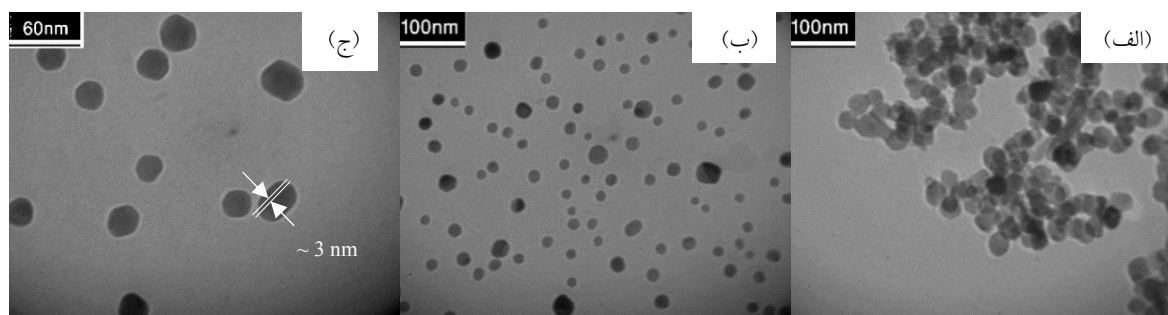
(الف) نانوذرات هسته / پوسته دی‌اکسید تیتانیوم / دی‌اکسید سیلیسیم و (ب) دی‌اکسید تیتانیوم اولیه

اتانول و هم در تتراتوکسی سیلان وجود دارد. پیک واقع در 1083 بر سانتی‌متر با انحرافی جزئی به ارتعاشات کششی متقارن در ساختارهای حلقوی Si-O-Si و نیز ارتعاشات کششی نامتقارن در پیوند C-O نسبت داده شده است [۳۰]. اما شاید مهم‌ترین پیک در این نمودار پیک واقع در $952/8$ بر سانتی‌متر باشد که می‌توان آن را به پیوند Ti-O-Si نسبت داد. پیک مربوط به این پیوند در اعداد موج 965 [۱۳]، 960 [۱۵]، 950 [۱۹] و 930 بر سانتی‌متر [۱۷] گزارش شده است، هر چند پیک واقع در $952-953$ و 930 بر سانتی‌متر به پیوند Si-OH نیز نسبت داده می‌شود. همچنین گفته شده که پیوند Ti-O-Si گاهی با پیکی واقع در حوالی 1530 بر سانتی‌متر همراه است [۱۷] که در این نمونه دیده نشد.

با توجه به نتایج طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه می‌توان ادعا کرد که هم فاز دی‌اکسید سیلیسیم تشکیل شده و هم بین دی‌اکسید سیلیسیم و سطح دی‌اکسید تیتانیوم پیوند شیمیایی برقرار شده است. اما برای حصول اطمینان بیشتر نسبت به تشکیل پوسته دی‌اکسید سیلیسیم بر ذرات دی‌اکسید تیتانیوم استفاده از سایر روش‌های شناسایی ضروری به نظر می‌رسید.

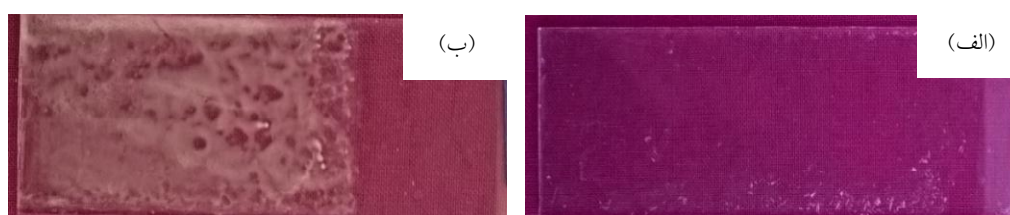
۳-۲-۳- ارزیابی توسط طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه
الگوی طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه نانوذرات هسته / پوسته در شکل (۱۱-الف) نشان داده شده است. به‌منظور مقایسه، الگوی طیف‌سنجی دی‌اکسید تیتانیوم اولیه نیز در شکل (۱۱-ب) آورده شده است. با بررسی الگوی حاصل از این طیف‌سنجی می‌توان از تشکیل یا عدم تشکیل پوسته دی‌اکسید سیلیسیم بر سطح ذرات دی‌اکسید تیتانیوم اطمینان حاصل کرد. در الگوهای نشان داده شده در این شکل حضور ارتعاش خمشی H-O-H در عدد موج 1632 بر سانتی‌متر و ارتعاش کششی قوی در محدوده بین $3400-3600$ بر سانتی‌متر مربوط به پیوند O-H بر وجود آب و گروه‌های هیدروکسی دلالت می‌کنند. در الگوی مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم (شکل ۱۱-ب) پیک قوی واقع در محدوده عدد موج زیر 700 بر سانتی‌متر و یا محدوده $400-800$ بر سانتی‌متر به پیوندهای Ti-O و Ti-O-Ti نسبت داده می‌شود [۱۳، ۱۶ و ۲۹].

اما در الگوی مربوط به دی‌اکسید تیتانیوم / دی‌اکسید سیلیسیم (شکل ۱۱-الف) پیک واقع در 1385 بر سانتی‌متر را می‌توان به ارتعاش خمشی متقارن CH_3 نسبت داد که هم در



شکل ۱۲- تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری : الف) نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم

ب) و ج) نانوذرات هسته / پوسته دی‌اکسید تیتانیوم / دی‌اکسید سیلیسیم



شکل ۱۳- پوشش اعمال شده روی لام با استفاده از : الف) نانوکامپوزیت I با ۲۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان،

ب) نانوکامپوزیت II با ۳۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان

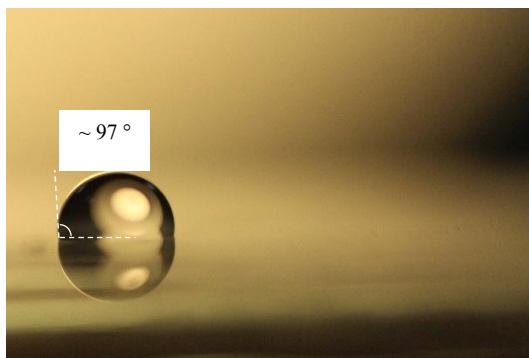
۳-۳-۳- بررسی میکروساختار با میکروسکوپ الکترونی

عبوری

تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم و نانوذرات هسته / پوسته دی‌اکسید تیتانیوم / دی‌اکسید سیلیسیم در شکل (۱۲) مشاهده می‌شوند. اولین نکته جالب توجه در تصاویر، آگلومره بودن ذرات دی‌اکسید تیتانیوم اولیه و جدا بودن ذرات هسته / پوسته از هم و عدم مشاهده ذرات آگلومره شده است. با توجه به این مشاهده می‌توان نتیجه گرفت که فرایند جداسازی آگلومرها با استفاده از اسید نیتریک موفقیت‌آمیز بوده است. در شکل (۱۲- ب و ۱۲- ج) وجود هاله‌ای بسیار نازک به رنگی روشن اطراف ذرات قابل مشاهده است. ضخامت تقریبی این هاله سه نانومتر است و با توجه به قطر قابل اندازه‌گیری ذرات در تصویر که به قطر اولیه نانوذرات دی‌اکسید تیتانیوم بسیار نزدیک است، می‌توان ادعا کرد پوسته‌ای بر سطح ذرات دی‌اکسید تیتانیوم تشکیل شده است. با توجه به ترکیبات موجود در سیستم جنس این پوسته تنها می‌تواند از دی‌اکسید سیلیسیم باشد.

۳-۴- ارزیابی نانوکامپوزیت‌های هیبریدی

در این مرحله خواص نانوکامپوزیت‌های I و II با دو نسبت وزنی مختلف از پلی دی‌متیل سیلوکسان منتهی به هیدروکسی و تترااتوکسی سیلان و با استفاده از نانوذرات هسته / پوسته دی‌اکسید تیتانیوم / دی‌اکسید سیلیسیم بررسی شد. نانوکامپوزیت I با ۲۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان پس از پایان تقطیر بازگشتی به نسبت شفاف ماند و پوشش به دست آمده از آن نیز به نسبت شفاف بود. اما نانوکامپوزیت II با ۳۰ درصد وزنی پلی دی‌متیل سیلوکسان و پوشش‌های حاصل از آن کاملاً مات شدند. شکل (۱۳) تصاویری از این پوشش‌ها را نشان می‌دهد. بنابراین به نظر می‌رسد که مقدار بهینه پلی دی‌متیل سیلوکسان برای تشکیل یک نانوکامپوزیت هیبریدی شفاف با درصد یکسان نانوذرات طی فرایند سل-ژل، برابر با ۲۰ درصد وزنی است. در شکل (۱۴) نتایج آزمون آب‌گریزی روی نانوکامپوزیت تهیه شده نشان داده شده است. مشاهده می‌شود که زاویه تماس ایستای قطره آب روی پوشش برابر با ۹۷ درجه است که نشان‌دهنده ویژگی آب‌گریزی در پوشش حاصل است.



شکل ۱۴- زاویه تماس ایستای قطره آب بر پوشش نانوکامپوزیت هیبریدی محتوی نانوذرات هسته/ پوسته

امکان‌پذیر است و این خود می‌تواند به سازگاری بیشتر این فرایند با محیط زیست کمک کند.

۲- با افزایش مقدار فاز آب‌گریز پلی دی‌متیل سیلوکسان، شفافیت و کیفیت پوشش کاهش می‌یابد. بهترین مقدار این الیگومر نسبت به تترااتوکسی سیلان در مخلوط اولیه برای دستیابی به پوششی کاملاً شفاف با پیوستگی مناسب ۲۰ درصد وزنی به دست آمد.

۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی عبوری گرفته شده از هسته/ پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید سیلیسیم ساخته شده، تشکیل لایه‌ای با ضخامت حدود سه نانومتر اطراف ذرات دی‌اکسید تیتانیوم را تأیید کردند.

۴- پوشش اعمال شده از نانوکامپوزیت هیبریدی تقویت شده با نانوذرات هسته/ پوسته دی‌اکسید تیتانیوم/ دی‌اکسید سیلیسیم بر سطح شیشه و کاشی، آب‌گریز و شفاف بوده و افزودن نانوذرات هسته/ پوسته به زمینه هیبریدی سبب بهبود آب‌گریزی پوشش نانوکامپوزیت شد.

تشکر و سپاسگزاری

بدین وسیله نویسندگان مقاله از دانشگاه صنعتی اصفهان بابت حمایت از این پژوهش صمیمانه قدردانی می‌کنند.

مقایسه این نتیجه با پوشش فاقد نانوذرات تهیه شده به روش تقطیر بازگشتی (شکل ۸) نشان می‌دهد که افزودن نانوذرات توانسته است به بهبود خاصیت آب‌گریزی پوشش کمک کند. بر اساس مدل‌های ترشوندگی افزایش زبری سطح آب‌گریزی را تغییر می‌دهد. به عنوان مثال مدل ونزل بیان می‌کند که یک سطح جامد با تمایل برای دفع آب یعنی زاویه تماس آب بالاتر از ۹۰ درجه، زمانی آب را بیشتر دفع می‌کند که سطحی زبر داشته باشد [۲۸]. از آنجایی که پوشش فاقد نانوذره با ۴۰ درصد نسبی جزء آب‌گریز پلی دی‌متیل سیلوکسان در ترکیب اولیه دارای زاویه تماس ۹۳ درجه بود؛ بنابراین آب‌گریز محسوب می‌شد، بر اساس مدل ونزل افزایش زاویه تماس به میزان چهار درجه آن هم در پوششی حاوی ۲۰ درصد نسبی پلی دی‌متیل سیلوکسان در ترکیب اولیه را می‌توان به افزایش زبری سطح در اثر حضور نانوذرات نسبت داد.

۴- نتیجه‌گیری

نتایج حاصل از این پژوهش عبارتند از:

۱- تهیه یک ماده هیبریدی شفاف، فاقد رنگ و آب‌گریز طی فرایند سل-ژل با استفاده از تترااتوکسی سیلان و پلی دی‌متیل سیلوکسان و با به کارگیری امواج فراصوت و تقطیر بازگشتی، بدون استفاده از کاتالیزورها و حلال‌های بسیار سمی رایج

واژه‌نامه

1. Organically Modified Silicate (ORMOSIL)

2. Samchun

3. Sigma-Aldrich
4. Merck
5. US-Nano
6. fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR)
7. Tensor 27 BRUKER
8. ImageJ software
9. X-ray diffraction (XRD)
10. transmission electron microscopy (TEM)
11. self-condensation

مراجع

1. Doménech-Carbó, A., "Electrochemistry for Conservation Science", *Journal of Solid State Electrochem*, Vol. 14, pp. 349-351, 2010.
2. Quagliarini, E., Bondioli, F., Battista Goffredo, G., Licciulli, A., and Munaf, P., "Self-Cleaning Materials on Architectural Heritage: Compatibility of Photo-Induced Hydrophilicity of TiO₂ Coatings on Stone Surfaces", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 14, pp. 1-7, 2013.
3. Kotlik, P., Doubravova, K., Horalek, J., Kubač, L., and Akrman, J., "Acrylic Copolymer Coatings for Protection Against UV Rays", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 15, pp. 44-48, 2014.
4. Pedna, A., Giuntoli, G., Frediani, M., Frediani, P., and Rosi, L., "Synthesis of Functionalized Polyolefins with Novel Applications as Protective Coatings for Stone Cultural Heritage", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, pp. 1600-1607, 2013.
5. Ferri, L., Lottici, P. P., Lorenzi, A., Montenero, A., and Salviole-Mariani, E., "Study of Silica Nanoparticles – Polysiloxane Hydrophobic Treatments for Stone-Based Monument Protection", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 12, pp. 356-363, 2011.
6. Li, D., Xu, F., Liu, Z., Zhu, J., Zhang, Q., and Shao, L., "The Effect of Adding PDMS-OH and Silica Nanoparticles on Sol-Gel Properties and Effectiveness in Stone Protection", *Applied Surface Science*, Vol. 266, pp. 368-374, 2013.
7. Mackenzie, J. D., Huang, Q., and Iwamoto, T., "Mechanical Properties of Ormosils", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 7, pp. 151-161, 1996.
8. Huang, H. H., Orler, B., and Wilkes, G. L., "Structure-Property Behavior of New Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species into Sol-Gel Glasses. 3. Effect of acid content, Tetraethoxysilane content, and molecular weight of Poly(dimethylsiloxane)", *Macromolecules*, Vol. 20, pp. 1322-1330, 1987.
9. Bareiro, O., and Santos, L. A., "Tetraethylorthosilicate (TEOS) Applied in the Surface Modification of Hydroxyapatite to Develop Polydimethylsiloxane/Hydroxyapatite Composites", *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, Vol. 115, pp. 400-405, 2014.
10. Zárraga, R., Cervantes, J., Salazar-Hernandez, C., and Wheeler, G., "Effect of the Addition of Hydroxyl-Terminated Polydimethylsiloxane to TEOS-Based Stone Consolidants", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 11, pp. 138-144, 2010.
11. Almeida, J. C., Castro, A. G. B., Miranda Salvado, I. M., Margaça, F. M. A., and Vaz Fernandes, M. H., "A New Approach to the Preparation of PDMS-SiO₂ Based Hybrids – A Structural Study", *Materials Letters*, Vol. 128, pp. 105-109, 2014.
12. Cui, X., Zhu, G., Pan, Y., Shao, Q., Zhao, C., Dong, M., Zhang, Y., and Guo, Zh., "Polydimethylsiloxane-Titania Nanocomposite Coating: Fabrication and Corrosion Resistance", *Polymer*, Vol. 138, pp. 203-210, 2018.
13. El-Toni, A. M., Yin, S., and Sato, T., "Control of Silica Shell Thickness and Microporosity of Titania-Silica Core-Shell Type Nanoparticles to Depress the Photocatalytic Activity of Titania", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 300, pp. 123-130, 2006.
14. Allen, N. S., McIntyre, R., Kerrod, J. M., Hill, C., and Edge, M., "Photo-Stabilisation and UV Blocking Efficacy of Coated Macro and Nano-Rutile Titanium Dioxide Particles in Paints and Coatings", *Journal of Polymers and the Environment*, Vol. 26, pp. 4243-4257, 2018.
15. Park, O. K., and Kang, Y. S., "Preparation and Characterization of Silica-Coated TiO₂ Nanoparticle", *Colloids and Surfaces A: Physicochem and Engineering Aspects*, Vol. 257-258, pp. 261-265, 2005.
16. Lee, H. S., Koo, S. M., and Yoo, J. W., "TiO₂-SiO₂ Nanoparticles for Suppressing Photocatalytic Activities and Improving Hydrophilicity", *Journal of Ceramic Processing Research*, Vol. 13, pp. 300-303, 2012.
17. Post, P., Wurlitzer, L., Maus-Friedrichs, W., and Weber, A. P., "Characterization and Applications of Nanoparticles Modified in-Flight with Silica or Silica-Organic Coatings", *Nanomaterials*, Vol. 8, pp. 530, 2018.
18. Mosquera, M. J., De los Santos, D. M., and Rivas, T., "Surfactant-Synthesized Ormosils with Application to Stone Restoration", *Langmuir*, Vol. 26, pp. 6737-6745, 2010.
19. Kapridaki, C., and Maravelaki-Kalaitzaki, P., "TiO₂-SiO₂-PDMS Nano-Composite Hydro-Phobic Coating with Self-Cleaning Properties for Marble Protection", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 76, pp. 400-410, 2013.

20. Morita, K., Hu, Y., and Mackenzie, J. D., "The Effects of Ultrasonic Irradiation on the Preparation and Properties of Ormosils", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 3, pp. 109-116, 1994.
21. Cisneros-Zevallos, L., and Krochta, J. M., "Dependence of Coating Thickness on Viscosity of Coating Solution Applied to Fruits and Vegetables by Dipping Method", *Journal of Food Science*, Vol. 68, pp. 503-510, 2003.
22. Tejedor, M. I., Paredes, L., and Anderson, M. A., "Evaluation of ATR-FTIR Spectroscopy as an In-Situ Tool for Following the Hydrolysis and Condensation of Alkoxysilanes under Rich H₂O Conditions", *Chemistry of Materials*, Vol. 10, pp. 3410-3421, 1998.
23. Whang, C. M., Yeo, C. S., and Kim, Y. H., "Preparation and Characterization of Sol-Gel Derived SiO₂-TiO₂-PDMS Composite Films", *Bulletin-Korean Chemical Society*, Vol. 22, pp. 1366-1370, 2001.
24. Zulfiqar, U., Subhani, T., and Husain, S. W., "Synthesis and Characterization of Silica Nanoparticles from Clay", *Journal of Asian Ceramic Societies*, Vol. 4, pp. 91-96, 2016.
25. Yamada, N., Yoshinaga, I., and Katayama, S., "Formation Behavior and Optical Properties of Transparent Inorganic-Organic Hybrids Prepared from Metal Alkoxides and Polydimethylsiloxane", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Vol. 17, pp. 123-130, 2000.
26. Huang, H. H., "Structure-Property Behavior of Hybrid Materials Incorporating Oligomeric Species with Inorganic Silicates by a Sol-Gel Process", Ph. D Thesis, Virginia Polytechnic Institute and State University, 1988.
27. Kumar, D., Wu, X., Fu, Q., Weng Chye Ho, J., Kanhere, P. D., Li, L., and Chen, Zh., "Hydrophobic Sol-Gel Coatings Based on Polydimethylsiloxane for Self-Cleaning Applications", *Materials and Design*, Vol. 86, pp. 855-862, 2015.
28. Bhushan, B., Jung, Y. C., and Koch, K., "Micro-, Nano- and Hierarchical Structures for Superhydrophobicity, Self-Cleaning and Low Adhesion", *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, Vol. 367, pp. 1631-1672, 2009.
29. Bai, Y., Li, Z., Cheng, B., Zhang, M., and Su, K., "Higher UV-Shielding Ability and Lower Photocatalytic Activity of TiO₂@SiO₂/APTES and Its Excellent Performance in Enhancing the Photostability of Poly (P-Phenylene Sulfide)", *RSC Advances*, Vol. 7, pp. 21758-21767, 2017.
30. Rubio, F., Rubio, J., and Oteo, J. L., "AFT-IR Study of the Hydrolysis of Tetraethylorthoselicate (TEOS)", *Spectroscopy Letters*, Vol. 31, pp. 199-219, 1998.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF AN ENVIRONMENTALLY-FRIENDLY HYBRID NANOCOMPOSITE COATING

S. Borhani Esfahani¹, H. R. Salimi Jazi^{1*}, M. H. Fathi¹, A. Ershad Langroudi² and M. Khoshnam¹

¹ Department of Materials Engineering, Isfahan University of Technology, Postal Code 84156-83111, Isfahan, Iran

² Faculty of Processing, Iran Polymer and Petrochemical Institute (IPPI), P.O. Box 14965/115, Tehran, Iran

(Received: 13 June 2020; Accepted: 28 February 2021)

ABSTRACT

In this research, a kind of environmentally-friendly inorganic-organic hybrid nanocomposite coating based on silica containing titania/silica core/shell nanoparticles was synthesized and characterized for conservation of facade tiles in historical buildings. The matrix of the composite was prepared by sol-gel process via two methods of ultrasonic and reflux stirring. Tetraethyl orthosilicate (TEOS) and poly-dimethyl siloxane hydroxy-terminated (PDMS-OH) were used for the formation of silica network and creation of flexibility and hydrophobicity, respectively. Titania nanoparticles were used in the form of titania/silica core/shell as ultraviolet absorber. The synthesized nanocomposite was applied on the microscope slides and tiles by dip coating technique. The properties of nanoparticles and coatings were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR), Transmission electron microscopy (TEM) and water contact angle measurement. The results revealed that formation of titania/silica core/shell structure was successful. The investigation of PDMS content effect on transparency, cohesion and hydrophobicity of the coating confirmed that the optimum content of this siloxane was around 20 wt.%. In general, the results showed that the silica-based hybrid nanocomposite reinforced with TiO₂/SiO₂ core/shell nanoparticles could produce a transparent and hydrophobic coating for tile and glass protection.

Keywords: Silica-based inorganic-organic hybrid nanocomposite, Titania/silica core/shell nanoparticles, Hydrophobic coating, Tile.

1. INTRODUCTION

Conservation of cultural heritage is an interdisciplinary field of science which has paved the way for the use of various basic sciences and engineering in the field of art and culture. Surface engineering is one of the most useful sciences in conservation since damage mostly starts from the surface of the materials. Therefore, creating protective coatings on the surface of historical buildings and objects can slow down the rate of their decay [1,2]. Due to the effective role of water and UV radiation in the deterioration of buildings, hydrophobicity and UV absorption seem to be essential features for such coatings.

In recent decades, using polymer-based nanocomposites has received special attention in the field of conservation and restoration. Amongst the most efficient nanocomposites are those ones containing oxide nanoparticles in a silicone polymer matrix, mostly created by tetraethyl orthosilicate (TEOS). During the sol-gel process, this silane converts to a silica network which is brittle and prone to cracking during drying of the gel. One way to overcome this brittleness is the addition of a

silicone-based oligomer, such as polydimethylsiloxane (PDMS), to the system, and the creation of a hybrid inorganic-organic material called organically-modified silicates or "ORMOSIL". In addition to improving the mechanical properties, PDMS makes the ormosil hydrophobic [3,4,5]. The problem of cracking can also be prevented by adding nanoparticles. Amongst the best-known used nanoparticles are titania (TiO₂) nanoparticles which are photocatalyst, and thus UV absorbent, too. By absorbing UV light, titania nanoparticles can accelerate the decomposition of adjacent organic matter in nanocomposite matrix, causing the composite to collapse. One way to control the photocatalytic activity of titania nanoparticles is coating with an appropriate material such as stable oxides. These structures are called core-shells, and can create a barrier between the photocatalyst particles and materials sensitive to degradation [6].

The purpose of this study was to prepare and evaluate a UV adsorbent hydrophobic coating for the protection of tiled facade of cultural-historical buildings. For environmental protection, using toxic materials was avoided as far as possible. Since the

*: hrjazi@iut.ac.ir

ceramic body of tiles is covered with glaze, mainly composed of silica, a silicone-based nanocomposite was chosen as coating. The silicone matrix of the composite was created by incorporation of PDMS-OH into silica network obtained from hydrolysis and condensation of TEOS. Titania/silica core/shell nanoparticles were prepared and analyzed to be used as reinforcement part. The nanocomposite coatings were prepared by mixing two above materials, then applied on substrates and their hydrophobicity was evaluated.

2. MATERIALS AND METHODS

The materials used to prepare nanocomposites were tetraethyl orthosilicate (TEOS, Samchun, 95%), Hydroxy-terminated (polydimethyl siloxane) (PDMS-OH, Mn~550, Aldrich), Hydrochloric acid (HCl, 37%), Nitric acid (HNO₃, 65%), Ethanol and Ethyl acetate (Merck), Anatase nanoparticles (TiO₂, US nano with Avg size of 10-25 nm) and distilled water.

2.1. Preparation of Hybrid Inorganic-Organic Matrix

First, the matrix of composite was synthesized via sol-gel process using two different methods of ultrasonic and reflux.

In the first method, PDMS-OH and TEOS (20-40 wt.% of PDMS to TEOS), HCl, H₂O and EtOH (0.005, 4, 4 molar ratio to TEOS) were agitated using a probe sonicator with 12 W/cm³ power for less than 10 min. Microscope slides and pieces of tile were dip coated into the resulting sol. After drying in laboratory conditions, the coated specimens were dried at 130°C for 30 min.

In the second method, PDMS-OH and TEOS (20-40 wt.% of PDMS to TEOS) were mixed with their solvents, Ethanol and Ethyl acetate, respectively, in volume ratio of 1:1. The two solutions were added to the HCl/distilled water solution (0.045 and 4 molar ratio to TEOS), then vigorously stirred for 20 min under reflux at 80°C. Coating process was similar to the previous method, but the specimens were dried at 150°C for 15 min.

2.2. Preparation of Titania-Silica Core-Shell Nanoparticles

The peptization of agglomerated titania nanoparticles took place in aqueous HNO₃ solution (pH=1.2). Silica coated Titania nanoparticles were prepared via sol-gel process. A solution of TEOS in EtOH (volume ratio of 1:1) was added dropwise to the titania suspension whilst it was being magnetically stirred. The stirring continued for 45 h at room temperature and 8 h at 80°C under reflux. The suspension was centrifuged and washed with water and ethanol, then dried at 75°C for 1 h.

2.3. Preparation of Hybrid Nanocomposite Coatings

The nanocomposite was synthesized by adding

colloidal solution of TiO₂/SiO₂ core/shell nanoparticles (1 g/L) to the sol with 20:80 weight ratio of PDMS-OH:TEOS(prepared based on second method in 2.1 section), and stirred under reflux at 50°C for 1 h.

Nanocomposite coatings were applied on Microscopic slides by dip-coating technique. Properties of prepared coatings were characterized and evaluated by FT-IR, TEM, and water contact angle measurements.

3. RESULTS AND DISCUSSION

FT-IR spectra of hybrid gels (or ormosil), presented in Figure 1, exhibited Si-O-Si bond corresponding to silica gels and an important peak recorded at 845 cm⁻¹ attributed to co-condensation between PDMS-OH chains and silanol groups derived from hydrolyzed TEOS. This shows PDMS is covalently bonded to silica network.

FT-IR spectra of TiO₂/SiO₂ core/shell nanoparticles, showed in Figure 2, confirmed the presence of a peak at 950 cm⁻¹ which is assigned to Ti-O-Si bond, meaning the formation of covalent bonds.

TEM images of TiO₂/SiO₂ core/shell nanoparticles in Figure 3 illustrated the formation of continuous silica shells with about 3 nm thickness around titania cores.

Water contact angle measurements in Figure 4 showed that the presence of nanoparticles in nanocomposites improves the hydrophobicity of the coating and increases water contact angle from 93° for the ormosil coating to 97° for the composite coating.

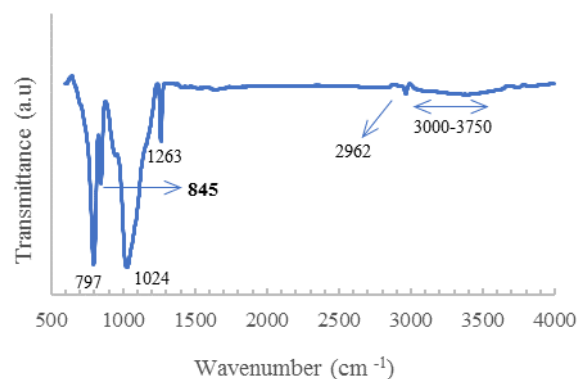


Figure 1. FT-IR spectra of ormosil with 20 wt% PDMS

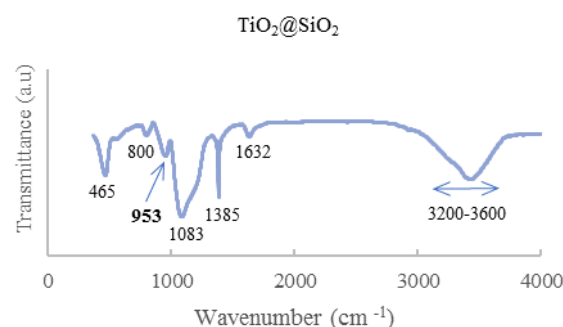


Figure 2. FT-IR spectra of TiO₂/SiO₂ Core/Shell

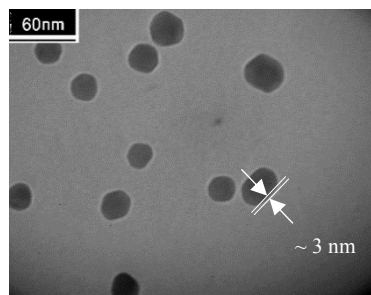


Figure 3. TEM images of TiO₂/SiO₂ core/shell

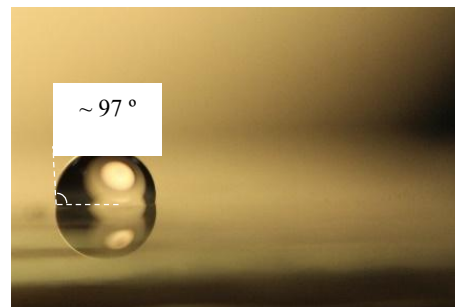


Figure 4. Water contact angle on the composite coating

4. CONCLUSION

Inorganic-Organic Hybrid nanocomposites composed of ormosil matrix and titania/silica core/shell nanoparticles were successfully synthesized without using highly toxic solvents and catalysts. The best composition to achieve a transparent and hydrophobic nanocomposite coating contained PDMS-OH and TEOS with 20:80 weight ratio. Addition of titania-silica core-shell nanoparticles could improve the hydrophobicity of the coating without decreasing its transparency.

ACKNOWLEDGMENT

The authors acknowledge the support provided by Isfahan University of Technology for this research.

REFERENCES

- Doménech-Carbó, A., "Electrochemistry for Conservation Science", *Journal of Solid State Electrochem*, Vol. 14, pp. 349-351, 2010.
- Quagliarini, E., Bondioli, F., Battista Goffredo, G., Licciulli, A., and Munaf, P., "Self-Cleaning Materials on Architectural Heritage: Compatibility of Photo-Induced Hydrophilicity of TiO₂ Coatings on Stone Surfaces", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 14, pp. 1-7, 2013.
- Ferri, L., Lottici, P. P., Lorenzi, A., Montenero, A., and Salvioli-Mariani, E., "Study of Silica Nanoparticles – Polysiloxane Hydrophobic Treatments for Stone-Based Monument Protection", *Journal of Cultural Heritage*, Vol. 12, pp. 356-363, 2011.
- Li, D., Xu, F., Liu, Z., Zhu, J., Zhang, Q., and Shao, L., "The Effect of Adding PDMS-OH and Silica Nanoparticles on Sol-Gel Properties and Effectiveness in Stone Protection", *Applied Surface Science*, Vol. 266, pp. 368-374, 2013.
- Mackenzie, J. D., Huang, Q., and Iwamoto, T., "Mechanical Properties of Ormosils", *Journal of Sol- Gel Science and Technology*, Vol. 7, pp. 151-161, 1996.
- El-Toni, A. M., Yin, S., and Sato, T., "Control of Silica Shell Thickness and Microporosity of Titania-Silica Core-Shell Type Nanoparticles to Depress the Photocatalytic Activity of Titania", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 300, pp. 123-130, 2006.