

# لایه نشانی لایه نازک نانوهیبریدی TEOS-GPTMS روی زیرلایه پلیمتیل متاکریلات

مجتبی حاج فرجزاده ، اکبر اسحاقی\* و عباسعلی آقائی دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهینشهر

(دریافت مقاله: ۰۳/۰۷ – ۱۳۹۷ – دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۸/۲۳)

چکیده- لایه ناز ک نانوهیبریدی تترا اتیل اور توسیلیکات- تری گلیسیدو کسی پیرو پیل تری متو کسی سیلان روی زیر لایه پلی متیل متاکریلات بهروش سل- ژل غوطهوری اعمال شد. آزمون های پراش سنجی پر تو ایکس، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز با تکنیک بازتاب کلی تضعیف شده، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و میکروسکوپی نیروی اتمی به ترتیب به منظور بررسی ساختار، پیوندهای سطحی، مورفولوژی و زبری لایه ناز ک صورت گرفت. طیف سنجی نور مرئی- فرابنفش به منظور اندازه گیری طیف عبور نمونه ها انجام شد. همچنین چسبندگی و سختی پوشش به ترتیب توسط آزمون های نوار و مداد ارزیابی شد. نتایج حاصل از آنالیز پراش سنجی پرتو و ایکس، تشکیل پوششی با ساختار آمورف را اثبات کرد. همچنین تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی مشخص کرد که با اضافه کردن GPTMS به سل GPTMS فیلمی عاری از ترک ایجاد خواهد شد. همچنین بر اساس نتایج طیف سنجی نور مرئی – فرابنفش، اعمال لایه نازک نانوهیبریدی افزایش میزان عبور را در ناحیه مرئی نسبت به زیر لایه پلی متیل متاکریلات به همراه خواهد داشت. در ضمن، آزمون مداد نشان داد که با اعمال لایه نازک نانوهیبریدی روی زیر لایه پلیمری سختی از ۲۳ به ام افزایش می یابد. از طرفی آزمون نوار چسبندگی میتواند داد که با اعمال لایه نازک نانوهیبریدی روی زیر لایه پلیمری سختی از ۲۳ به ۲۴ افزایش می یابد. از طرفی آزمون نوار چسبندگی میتواند به عنوان پوشش ضدخش روی زیر لایه پلیمری سختی از ۲۳ به ۴۲ افزایش می یابد. از طرفی آزمون نوار چسبندگی میتواند به عنوان پوشش ضدخش روی زیر لایه پلیمری می متیل متاکریلات استفاف هیبریدی آلی – معدنی GPTMS-

واژههای کلیدی: لایه نازک، هیبرید، خواص اپتیکی، سختی، سل- ژل، پلیمتیل متاکریلات.

# Fabrication and Characterization of an Optical Nano-hybrid Sol-gel Derived Thin Film on the PMMA Substrate

M. Hajfarajzadeh, A. Eshaghi<sup>\*</sup> and A. Aghaei

Department of Materials Engineering, Maleke Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Iran.

**Abstract**: A TEOS-GPTMS nano-hybrid thin film was deposited on the polymethyl methacrylate (PMMA) substrate by a solgel dip coating method. Morphology, roughness and surface chemical bonding of the thin films were evaluated by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy(FE-SEM), atomic force microscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy methods, respectively. UV-vis spectrophotometer was used to measure the transmittance spectra of the samples. Also, the adhesion and hardness of the coatings were investigated using pencil hardness the adhesion tape test and the test, respectively. XRD results proved that the thin film had an amorphous structure. Also, FE-SEM images indicated that addition of GPTMS to the TEOS yielded a crack-free thin film. Based on the UV-vis spectroscopy results, the transmittance of the polymer substrate in the visible region was increased by the deposition of the nano-hybrid coating. Moreover, the hardness of the PMMA substrate was increased from 3H to 6H by the deposition of the nano-hybrid thin film. Also, tape test confirmed the high adhesion of the nano-hybrid thin film on the PMMA substrate. Consequently, the transparent organic-inorganic GPTMS-TEOS

\* : مسئول مكاتبات، پست الكترونيكي: eshaghi.akbar@gmail.com

hybrid coating can be used as a scratch resistant coating on the PMMA substrate.

Keywords: Thin Film, Hybrid, Optical properties, Hardness, Sol-gel, PMMA.

۱– مقدمه

ایجاد می شود [۸ و ۹] که برای بر طرف کردن این عیوب و به دست آوردن خواصی جدیدتر امروزه تحقیقات در مورد شبکههای هیبریدی آلی – غیرآلی که کاربردهای فراوانی دارند، متمرکز شده است. لذا اغلب پوششهای آلی – غیرآلی هیبریدی برای اصلاح خواص سطحی از جمله مقاومت سایشی و به طور همزمان انعطاف پذیری مورد استفاده قرار می گیرد [۱۰]. این مواد مزایای مواد غیرآلی مثل مقاومت حرارتی بالا، خواص مکانیکی و اپتیکی مناسب را به همراه مزایای پلیمرهای آلی از جمله چقرمگی، انعطاف پذیری و آسانی فرایند تولید را دارا هستند [۱۱ و ۱۲]. به تازگی پوشش های هیبریدی آلی – غیرآلی توجه زیادی را در علم نانومواد به خود جلب کرده است. این مواد می تواند از طریق ترکیب همزمان پلیمرهای آلی و غیرآلی

فناوری سل – ژل در سالهای اخیر بهعلت مزایای مهمی که در ساخت پوششهای لایه نازک دارد اهمیت زیادی پیدا کرده است. از جمله مهمترین این مزایا میتوان به پایین بودن دمای فرایند (که تحت این شرایط تبخیر و تجزیه حرارتی کمتر می شود)، کمهزینهتر بودن این روش نسبت به سایر روشهای مرسوم، تولید لایه نازک و امکان پوشش دهی اشکال پیچیده بهجهت استفاده از پیش مادههای مایع و تولید لایههای نازک بدون نیاز به عملیات تکمیلی، ماشین کاری و ...اشاره کرد [۱۴ و

پلاستیکها و پلیمرها بهدلیل کاربرد گستردهای که در صنایع اپتیکی پیدا کردهاند، در زمینه انواع پوششها مطالعات زیادی روی آنها انجام گرفته است. اما در زمینه پوششهای اپتیکی مقاوم به خراش تحقیقات کمی صورت گرفته و هنوز خواص مکانیکی لازم را برای طیف گستردهای از زیرلایهها فراهم نکرده است. بنابراین توسعه پوششهای جایگزین پوششهایی که بهطور متداول روی زیرلایه های شیشهای اعمال می شد، روی پلاستیک و پلیمرها نیز ضروری است. در این راستا یکی از دیدگاههای

مکانیکی و آسانی تولید انبوه بسیار مورد توجه قرار گرفتهاند. چنین موادی برای جایگزینی با مواد غیرآلی در محدوده وسیعی از کاربردها، شامل: صفحات نمایشـگرها، دیسـکهـای فشـرده، لنزهای چشمی سبک و پنجرههای محافظ مناسب هستند [۳- دمچنین بهدلیل تمایل صنایع موجود برای تولید قطعات الكترونيكي و فوتونيكي انعطاف يذير، استفاده از مواد پليمري مورد بررسی قرار گرفته است [۴]. مهم ترین پلیمرهای شفاف شامل پلی کربنات و پلی متیل متاکریلات هستند. پلی کربنات از مقاومت به ضربه بالا و پایداری بالای حرارتی برخوردار است و برای بسیاری از کاربردهای صنعتی از جمله ظروف پلاستیکی و قطعات نوری (ایتیکی) از جمله دیسک های فشرده، شیشههای نشکن، شیشه سبک عینک بهکار میرود. دیگر پلیمر شفاف، يلي متيل متاكر يلات است كه ميزان شفافيت، مقاومت به ضربه و مقاومت در برابر حرارت بالاتری نسبت به پلی کربنات دارد و کاربرد گستردهای در قطعات اپتیکی از جمله چراغ اتومبیل ، صفحه نمایشگرها و لنز عینک دارد [۵]. هر چند ایـن مواد مقاومت به خراش و سایش کمی دارند و تخریب محیطی بالای آنها کاربردشان را محدود کرده است [۶ و۷]. اعمال پوشش های غیرالی به خصوص پوشش دهی اکسید فلزات روی یلیمر یکی از راههای غلبه بر این محدودیتها است. استفاده از چنین پوشش،های سرامیکی روی زیرلایههای پلیمری بهمنظور بهبود خواص مکانیکی، در سالهای گذشته توجه چشمگیری را بهخود جلب کرده است. اما مشکلاتی از جمله انرژی سطحی کم و همچنین عدم وجود مکانهای اتصال مناسب بر سطح پلیمرها سبب کاهش چسبندگی پوشش،ای سرامیکی و خواص مکانیکی ضعیف پوشـش،ا میشود و همچنین در یوشش لایه نازک بهدلیل ساختار ترد و سرامیکی این مواد، ترک

مواد پلیمری شفاف مانند پلیمتیل متاکریلات بےدلیےل خےواص

بي نظيري مثل سبكي وزن، شفافيت ايتيكي، خواص الكتريكي و

اورتوسیلیکات<sup>۳</sup> هر دو با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد به عنوان پیش ماده و بهترتیب تشکیل دهنده جزء آلی و غیرآلی پوشش نانوهیبریدی به کار رفت. بیس فنلآ<sup>۴</sup> با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد به عنوان عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی<sup>۵</sup> مورد استفاده قرار گرفت. اتانول<sup>۶</sup> با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و اسید کلریدریک ۳۷ درصد بهترتیب به عنوان حلال و کاتالیزور استفاده شدند. تمامی مواد معرفی شده در بالا از کمپانی مرک تهیه شده و به طور مستقیم و بدون هیچ گونه پالایش و خالص سازی دیگری مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- تهیه سل هیبریدی آلی- غیرآلی

سل هیبریدی TEOS-GPTMS به صورت زیر تهیه شد: اتانول (EtOH) به تدریج به TEOS حل شده درون آب دیونیزه اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه و در دمای محیط تحت همزدن با همزن مغناطیسی و با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. در مرحله بعد پیش ماده GPTMS به مخلوط در حال همزدن افزوده شد. Hq سل هیبریدی نهایی با استفاده از اسید کلریدریک بین ۳-۲ تنظیم شد. محلول نهایی با درپوشی مناسب پوشانده و به مدت تنظیم شد. محلول نهایی با درپوشی مناسب پوشانده و به مدت موجدود و برای مدت یک روز پیرسازی شد. پس از اتمام فرایند پیرسازی، بیس فند آ (BPA) در چند مرحله و دقیقاً قبل از پوشش دهی به عنوان عامل اتصالات عرضی حلقه های اپوکسی<sup>۷</sup> موجود در GPTMS به سل اضافه شد. نسبت مولی مورد استفاده قرار گرفت.

### ۲–۳– آمادهسازی زیرلایه و لایهنشانی لایه نازک

نمونههای پلیمری پلیمتیل متاکریلات<sup>۸</sup> به شکل صفحاتی با ابعاد ۱۰×۱۰ میلیمتر مربع برش داده شدند. سپس تمیزسازی نمونهها به ترتیب توسط حمامهای آلتراسونیک اتانول و آب مقطر صورت گرفت. بعد از آن برای آماده سازی نمونه ها و ارتقای چسبندگی لایه نازک نسبت به زیرلایه، نمونه ها به مدت سه ساعت در

بهنسبت جدید اما بسیار قابل اعتماد، استفاده از پوشش های هيبريدي سل-ژل است، چرا كه بهراحتي ميتوانند پوشـش، ايي عـاري از تـرك و ضـخيم، در مقيـاس ميكرومتـر تشـكيل دهنـد و نیازمند دمای پخت پایین تری در مقایسه با لایه های اکسیدی هستند. در پوششهای آلی–معدنی زمینه آلی مزایاهای خـودش را همچون عبوردهندگی نور و هدایت گـری و ...، دارا اسـت و مـواد معدنی خواص مطلوب الکترونیکی، اپتیکی، مغناطیسی و کاتالیستی را دارند که کامل کننده خواص مواد آلی خالص اند. تـاکنون در ایـن زمینه تحقیقات مختلفی صورت گرفته است. در سال ۲۰۰۱ میلادی، محققان چینی موفق شدند لایه نازک هیبریدی از ترکیبات تترااتیل اورتوسیلیکات (TEOS) و ۳ گلیسیدوکسی پروپیل ترىمتوكسى سيلان (GPTMS) و اكسيد روى (ZnO) را روى زير لايهاي از جنس پليمتيل متاكريلات اعمال كنند. اين پوشش عـلاوه بر ارتقای مقاومت به خراش، توان جذب پرتو فرابنفش در محـدوده ۳۰۰–۲۰۰ نـانومتر را از خـود نشـان داد [۱۶]. در سـال ۲۰۰۲ میلادی، چوو و همکاران [۱۷] موفق به تهیه لایه نازک هيبريـدى شـفاف سـيليكا و متاكريلوكسـي پروپيـل تـرىاتوكسـي سیلان ابا چسبندگی مناسب بهروش سل- ژل شدند. در سال ۲۰۰۶ میلادی، سالدانا و همکاران [۱۸] موفق به اعمال لایـه نـازک هيبريدى SiO2-PMMA روى زير لايه اكريليكى شـدند. در سـال ۲۰۱۰ میلادی، محققان کرهای روی زیرلایه پلیاتیلن ترفتالات پوششی هیبریدی از سیلیکا و متاکریلوکسی پروپیـل تـریاتوکسـی سیلان اعمال کردند و پس از بهینه کردن مقادیر، ضمن اصلاح میکروساختار، موفق به ارتقای عبوردهی نور تا بالای ۹۰ درصد شدند [۱۹]. در این تحقیق بهمنظور دستیابی به پوششی با خواص شفافیت و سختی بالا، لایه نازک نانوهیبریدی آلی- معدنی پلیمتیل متاکریلات-سیلیکا (SiO2-PMMA) بهروش سل- ژل بـر زیرلایـه يلى متيل متاكريلات اعمال شد.

۲- مواد و روش تحقیق ۲-۱- مواد تری-گلیسیدوکسدی پیروپیل-تریمتوکسیسیلان<sup>۲</sup> و تترااتیل

محلولی متشکل از TEOS:EtOH با نسبت مولی ۱:۱ و در دمای ۰۶–۰۵ درجه سانتی گراد قرار داده شدند. درنهایت نمونهها بهمنظور حذف محصولات اچ با اتانول و آب شستشو داده شده و بهمدت ۳۰ دقیقه توسط آون با دمای ۵۰ درجه سانتی گراد خشک شدند [۵۵]. در مرحله بعدی پوشش دهی نانوفیلم هیبریدی بهروش غوطهوری انجام شد. فرایند پوشش دهی با غوطهور کردن نمونههای آمادهسازی شده در سلی که ۴۸ ساعت پیرسازی شده بود، با سرعت بیرون کشیدن سه میلی متر بر ثانیه و زمان غوطهوری ۶۶ ثانیه انجام گرفت [۱۷]. سرعت بیرون کشیدن و زمان غوطهوری با بررسی سرعتهای بیرون کشیدن گزارش شده در مقالات و نیز به کمک سعی و خطا در ساخت چندین نمونه بهدست آمد. پس از پوشش دهی، نمونهها ابتدا در دمای ۶۰ درجه سانتی گراد بهمدت یک ساعت خشک و سپس در دمای ۱۰ درجه سانتی گراد بهمدت یک ساعت تحت عملیات

۲-۴- روش مشخصهیابی پوشش نانوهیبریدی بهمنظور مطالعـه سـاختار پوشـش نانوهيبريـدي از پـراشسـنج پرتو ایکس<sup>۹</sup> فیلیپس مدل MPD ساخت شرکت هلند با شرايط منبع تـابش Cu kα بـا طـولمـوج ١/٧٨٨ أنگسـتروم، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی آمپر، زمان هر گام یک ثانیه و اندازه گام ۲۰/۰ استفاده شد. طیفسنج تبدیل فوریه مادون قرمـز بـا تکنیـک بازتـاب کلـی تضـعیف شـده ۱۰ (ATR-FTIR; Bruker Germany, Tensor 27) بــهمنظـور تشخيص پيوندهاي شيميايي سطح لايه نازك هيبريدي مورد استفاده قرار گرفت. طيف جذب سطح لايه نازک هیبریدی در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۶۰۰ بر سانتی متر با دقت ۱۶ بر سانتی متر اندازه گیری شد. بررسی مورفولوژی سطح و آنالیز کیفی عنصری نمونه ها با استفاده از میکروســکوپ الکترونـــی روبشـــی گســـیل میــدانی'' (FE-SEM, Hitachi S4160, cold field emission, voltage 20 kV) صورت گرفت. زبری سطح پلیمر خام و سطح

<sup>17</sup> لایه نازک با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی<sup>17</sup> (AFM; DS95-200 Denmark, AC mode, Frequency 255 KHz) محاسبه شد. طیف عبور پلیمر خام و لایه نازک هیبریدی به وسیله (Shimadzu UV-3100) طیفسنج مادون قرمز – مرئی – فرابنفش (Shimadzu UV-3100) به دست آمد. آزمون نوار به منظور تعیین کیفی چسبندگی پوشش به زیرلایه توسط دستگاه مدل Sheen 750 ساخت شرکت شین انگلستان مطابق با استاندارد ASTM D3359 انجام شد [ ۲۰] و سختی لایه های نازک اعمالی به کمک تست سختی مداد (ASTM D3363) [۲۴] ارزیابی شد.

## ۳– نتایج و بحث

شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس زیرلایه خام و پوشش هیبریدی GPTMS-TEOS را نشان میدهد. وجود پیکهای پهن در شکل (۱) نشان می دهد که پوشش هیبریدی TEOSdpTMS دارای ساختار آمورف هستند. افزایش ارتفاع پیکها در طیف پوشش هیبریدی در مقادیر ۲۵ برابر ۱۴و ۳۰ درجه نسبت به پلیمر خالص میتواند به علت تشکیل ذرات کریستالی کوچک در پوشش هیبریدی باشد [۲۲ و ۲۳].

طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز با تکنیک بازتاب کلی تضعیف شده مربوط به لایه نازک هیبریدی در شکل (۲) نشان داده شده است. جذب مشاهده شده در عـدد مـوجی ۳۴۰۰ بـر سانتیمتر مختص ارتعاشات خمشی پیوندهای H–O و مربوط به آب جذب شده روی سطح لایه نازک است [۲۴]. پیک جـذبی در محدوده عدد موجی ۲۹۲۸–۲۷۰۰ بـر سانتیمتر بـهوجود گروههای آلی مثل CH2 روی سطح اشاره میکند. همچنین جذب در محدوده عدد موجی ۱۶۱۰–۱۳۶۰ بـر سانتیمتر بـه یک جذبی ثبت شده در حدود عدد موجی ۱۵۰۰ بر سانتیمتر با ناشی از وجود پیوند STO مربوط می شود. همچنین سیلوکسان را در طول فرایند پخت<sup>۱۳</sup> نشان میدهد [۲۴].



شکل ۲– طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه با تکنیک بازتاب کلی تضعیف شده از پوشش هیبریدی

نسبت داد. انعطاف پذیری و چقرمگی مکانیکی پوشش های هیبریدی اثبات شده است [۶]. با افزودن GPTMS به TEOS و پوشش دهی لایه نازک هیبریدی، تردی کاهش یافته و انعطاف پذیری پوشش بهبود یافت. بنابراین می توان نتیجه گرفت که این انعطاف پذیری مانع از ایجاد ترک در سطح لایه هیبریدی اعمالی روی پلیمر در حین فرایند خشکسازی و پخت شده است.

در شکل (۴) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر و ۶۰۰۰۰ برابر از سطح لایـه میدانی را از سطح لایههای نازک نانوهیبریدی نشان میدهد. لایه نازک هیبریدی تهیه شده از سل TEOS-GPTMS سطحی صاف و عاری از ترک را نشان میدهد درحالی که لایه نازک عمال شده از سل TEOS تنها، تشکیل یک سطح پر از ترک را روی زیرلایه پلیمتیل متاکریلات پس از فرایند خشک کردن نتیجه میدهد. افزودن GPTMS به TEOS یک پوشش بدون ترک را فراهم کرده که خواص فیزیکی مطلوبی دارد (شکل ۳-ب). لایه نازک حاصل از سل TEOS به روش سل - ژل رفتاری سرامیک دارد و لذا ایجاد ترک را میتوان به تردی فیلم ایجادی



شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی: الف) فیلم تترا اتیل اورتوسیلیکات و ب) فیلم نانوهیبریدی



شکل ۴– تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی با بزرگنمایی: الف) ۱۵۰۰۰ برابر و ب) ۶۰۰۰۰ برابر از فیلم نانوهیبریدی

> نازک نانوهیبریدی TEOS-GPTMS آمده است. مطابق شکل (۴) نانوذرات تشکیل شده در لایه نازک هیبریدی مشخص است. ساختار شبه پلی سیلوکسانی از گروههای الکوکسی و سیلانولی باقیمانده در فیلم ناشی می شود [۲۵]

> سطح لایه نازک نانوهیبریدی اعمالی روی پلیمتیل متاکریلات با استفاده از طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس<sup>۱۴</sup> مورد آنالیز قرار گرفت. طیف مربوطه در شکل (۵) نشان داده شده است. در جدول (۱) نوع و درصد عناصر موجود در سطح لایه نازک نانوهیبریدی آمده است.

> زبری سطح با استفاده از میکروسکوپی نیروی اتمی اندازه گیری شد. شکل (۶) تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی از سطح پلی متیل متاکریلات بدون پوشش و پلی متیل متاکریلات پوشش دهی شده با لایه نازک نانوهیبریدی را نشان می دهد. مقادیر جذر میانگین مجذور (RMS) برای سطح پلی متیل

متاکریلات بدون پوشش و پوشش دهی شده بهترتیب برابر با ۵ و ۳ نانومتر بهدست آمد. طبق نتایج میکروسکوپی نیروی اتمی، اعمال لایه نانوهیبریدی کاهش زبری سطح را بههمراه دارد.

طیف عبور زیرلایه پلی متیل متاکریلات بدون پوشش و دارای پوشش نانوهیبریدی در محدوده طول موجی ۱۱۰۰-۲۰۰۰ نانومتر بهدست آمد که در شکل (۷) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۷) مشاهده می شود، اعمال لایه نازک نانوهیبریدی بر سطح پلی متیل متاکریلات توانسته است میزان عبور را در ناحیه مرئی بهبود دهد. افزایش عبور در اثر کاهش زبری (همان طور که در شکل (۶) مشاهده شد) و لذا کاهش پراکنش است که با لایه نشانی لایه نازک نانوهیبریدی بر سطح زیرلایه پلی متیل متاکریلات حاصل شده است [۲۶].

پوششهای اپتیکی باید از چسبندگی خوبی به زیرلایه برخوردار باشند، تا در اثر عوامل مختلف همچون تنشهای



شکل ۵- الگوی پراش انرژی پرتو ایکس از سطح پلیمتیل متاکریلات دارای پوشش نانوهیبریدی

جدول ۱- نوع و درصد عناصر موجود بر روی سطح لایه نازک GPTMS/TEOS

غلظت (درصد وزنی)	شدت (C/S)	خط	عنصر
<b>۴</b> ۸/۶۹	78/3	Ka	С
341/19	377/8	Ka	0
١٨/٤٣	111/9	Ka	Si
৽/۶٩	۴/۷	Ka	Cl



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی از: الف) سطح پلیمتیل متاکریلات بدون پوشش و ب) دارای پوشش نانوهیبریدی

سطحی و اعوجاجها از زیرلایه جدا نشوند. لذا بهمنظـور بررسـی کیفی چسـبندگی پوشـش نانوهیبریـدی روی زیرلایـه پلـیمتیـل متاکریلات از آزمون نوار کراس–کات و طبق اسـتاندارد ASTM

رسی D 3359-02 استفاده شد. در این آزمون، برش X مانند در فیلم متیل موجود روی زیرلایه ایجاد شده و سپس چسب استاندارد روی ASTM محل خراشها چسبانده شده و با نهایت شتاب جدا می شود.



شکل ۷– طیف عبور از پلیمتیل متاکریلات بدون پوشش و دارای پوشش نانوهیبریدی (رنگی در نسخه الکترونیکی)

درصد جدا شدن پوشش که قابل بررسی با میکروسکوپ نوری است، کیفیتهای چسبندگی میان B° تا B۵ را تعریف میکند. کیفیت چسبندگی برای پوشش نانوهیبریدی برابر با ۵B (درصد جدا شدن پوشش برابر با صفر درصد) ارزیابی شد.

پژوهش هایی در گذشته نیز نشان داده که اعمال پوشش نانوسیلیکا/پلیمر روی زیرلایه پلیمتیل متاکریلات چسبندگی برابر با ۵۵ را ایجاد میکند. همچنین پوشش هیبریدی GPTMS-SiO<sub>2</sub> اعمالی روی زیرلایه پلیکربنات چسبندگی برابر با ۵۵ را نشان داده است [۶ و ۷].

در فیلمهای نانوهیبریدی اجزای آلی ترکیب پوشش می تواند چسبندگی بین لایههای نازک و زیرلایههای پلیمری را بهبود بخشد [۵]. در اثر پیش عملیات سطحی (قرار دادن نمونه در محلول TEOS-EtOH با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد)، آلکوکسید سیلیکون نفوذ اولیه و نفوذ درونی به زیرلایه پلی متیل متاکریلات و لذا تشکیل شبکههای سیلیکا در هم نفوذی به درون زمینه پلیمر صورت می گیرد. علاوه بر آن واکنش های

هیدرولیز – تراکم پیوندهای Si–O–Si را ایجاد کرده و در ادامه پیوندهای مستحکم پوشش از طریق تراکم سطحی تشکیل میشود. در حالی که شبکههای بههم پیوسته Si–O–Si تشکیل شده و گروههای هیدروکسیل سطحی وجود ندارند، دما امکان نفوذ بهتر سیلیکون الکوکسید را به درون زمینه ماتریکس را بهوجود میآورد [۱۷]. کیفیت چسبندگی برای پوشش حاصل شده بدون پیشعملیات برابر با ۳۵ (درصد جدا شدن پوشش برابر با ۵ تا الی ۱۵ درصد) ارزیابی شد.

آزمون سختی مداد به منظور ارزیابی سختی زیرلایه پلی متیل متاکریلات بدون پوشش و پوشش دهی شده مطابق با روش معرفی شده در استاندارد ASTM D3363 صورت گرفت. کیفیت سختی برابر ۲۳، ۴۱ و ۴۱ به ترتیب برای زیرلایه خام پلی متیل متاکریلات، زیرلایه دارای پوشش نانوهیبریدی با حضور غیاب بیس فنل آ و زیرلایه دارای پوشش نانوهیبریدی با حضور بیس فنل آ به دست آمد. در فیلم نانوهیبریدی جزء غیر آلی می تواند سختی را افزایش دهد [۵]. علاوه بر این حضور پایه



شکل ۸- طرحواره واکنش تشکیل سیستمهای هیبریدی آلی- غیرآلی (TEOS-GPTMS)؛ مراحل هیدرولیز و تراکم [۲۳]

فنل آ به عنوان عامل پخت و ایجاد کننده اتصالات عرضی گروههای اپوکسی موجود در GPTMS، افزایش سختی را نیز نتیجه می دهد [۲۷]. مطابق با نتایج تحقیقات پژوهشگران دیگر اعمال پوشش هیبریدی می تواند سختی و مقاومت به سایش زیرلایه پلی متیل متاکریلات را افزایش دهد [۶۴]. انجام آزمون مداد روی نمونه پلی متیل متاکریلات بدون پوشش و نمونه پلی متیل متاکریلات آبگریز دارای پوشش نانوسیلیکا/پلیمر توانسته است میزان سختی را از HT تا HV بهبود بخشد. همچنین نتیجه آزمون مداد روی پلی کربنات خام و پلی کربنات دارای پوشش هیبریدی GPTMS-SiO2 توانسته است میزان سختی را از مقدار H به HV افزایش دهد [۶ و ۷].

بهدلیل حضور ترکیبات شیمیایی فرار و پیشماده در محلول سل- ژل، دما در مراحل مختلف تشکیل لایه نازک نمی تواند از حد معینی افزایش یابد. این محدودیت در افزایش دما موجب کاهش چشمگیری در تحرک اجزای شبکه می شود. این مشکل می تواند با استفاده از کاتالیزور برطرف شود. محدوده pH بهینه برای هیدرولیز پیشماده TEOS بین ۳ و ۵ است. به دلیل استفاده از کاتالیزور اسیدی در فرایند سل- ژل و نرخ بالای هیدرولیز پیش ماده ها در مقایسه با واکنش های تراکم، یک شبکه با ساختار منشعب با پیوند شبکهای ضعیف تشکیل خواهد شد. طرحواره واکنش تشکیل سیستمهای هیبریدی آلی- غیر آلی(-TEOS

GPTMS) در شکل (۸) نشان داده شده است [۲۸]. پایه فنل آ به عنوان یک ماده اصلاح کننده سبب ایجاد اتصالات عرضي شده و ايجاد پوشش مستحكمتر و انعطافپذيرتر را سبب می شود. این ماده فعالیت گروههای عاملی را افزایش می دهـد کـه سبب میشود شبکهای صلب با چگالی اتصالات عرضی بیشتر ایجاد شود [۲۸ و ۲۹]. با کاهش میزان بیس فنل آ، تعداد حلقههای اپوکسی در GPTMS افزایش می یابد که کاهش اتصالات عرضی بین شبکه سیلیکا و پایـه فنـل اَ را بـههمـراه دارد و لـذا منجـر بـه افزایش تردی و درنتیجـه تشکیل تـرک و نیـز کـاهش خـواص مکانیکی، حرارتی و پایداری شیمیایی در یوشش هیبریدی میشود [۳۰]. درحضور یک کاتالیزور اسیدی، هیدروژن به اتمها اکسیژن حلقههای اپوکسی حمله میکند و منجر به باز شدن حلقه اپوکسی در محیط اسیدی و تشکیل ساختار پلیمره میشود. مطابق با شکل (۹)، همزمان با باز شدن حلقه اپوکسی، عامل هیدروکسیل موجود در دو سر پایه فنل آ با حلقه باز شده اپوکسی واکنش میدهد و با ایجاد پیوندهای کووالانسی تشکیل شبکهای از GPTMS و بیس فنل آ را میدهد [۳۰].

۴- نتیجه گیری

در ایــن تحقیــق پوشــش نانوهیبریــدی TEOS-GPTMS روی زیرلایه پلیمتیل متاکریلات بهروش سل- ژل غوطهوری اعمـال



شکل ۹– طرحواره واکنش حلقههای اپوکسی GPTMS با BPA [۲۹]

اعمال پوشش نانوهیبریدی TEOS-GPTMS در طول موج ۵۵۵ نانومتر از ۹۰/۱۵ درصد به مقدار ۹۲/۴۵ درصد افزایش یافت. پوشش دهی پوشش نانوهیبریدی TEOS-GPTMS موجب افزایش سختی زیرلایه پلی متیل متاکریلات از مقدار ۳۴ به ۶۴ شد. همچنین میزان چسبندگی پوشش نانوهیبریدی به زیرلایه شد. همچنین میزان چسبندگی پوشش نانوهیبریدی به زیرلایه پلی متیل متاکریلات برابر با ۵۵ اندازه گیری شد. مطالعه مورفولوژی سطح نشان داد که زبری سطحی در مقیاس نانومتری بوده که بر مقاومت به سایش موثر است. در مجموع می توان گفت که از این پوشش ها می توان به عنوان یک لایه اپتیکی ضد بازتاب، مقاوم به خراش و با چسبندگی بالا، در پلیمرهایی که جایگزین شیشههای اپتیکی شدهاند استفاده کرد. شد. آنالیز پراش سنجی پرتو ایکس تشکیل پوشش نانوهیبریدی TEOS-GPTMS با ساختاری آمورف را اثبات میکند. نتایج حاصل از آزمونهای میکروسکوپی الکترونی روبشی حاکی از توزیع مناسب و هموژن مواد آلی و معدنی در پوشش نانوهیبریدی است که از ایجاد ترک جلوگیری میکند. با توجه به آنالیز طیفسنجی پراش انرژی پرتو ایکس حضور سیلیکون، کربن و اکسیژن در سطح لایه نازک نانوهیبریدی اثبات شده است. این نتایج وجود پیوندهای سیلوکسانی که توسط آنالیز طیفسنجی تبدیل فوریه مادون قرمز با تکنیک بازتاب کلی تضعیف شده اثبات شد را تأیید میکند. با توجه به نتایج طیفسنجی نور مرئی میزان عبور زیرلایه پلیمتیل متاکریلات با

#### واژەنامە

- nethacryloxypropyl trimethoxysilane
  3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane (GPTMS)
- 3. tetraethyl orthocilicate (TEOS)
- 4. Bisphenol A (BPA)
- 5. cross-linking
- 6. ethanol (EtOH)
- 7. epoxy ring
- 8. poly methyl methacrylate (PMMA)
- Wang, Y., Li, T., Li, S., and Sun, J., "Antifogging and Frost-Resisting Polyelectrolyte Coatings Capable of Healing Scratches and Restoring Transparency", *Chemistry Materials*, Vol. 27, pp. 8058-8065, 2015.

- 9. X-ray diffraction (XRD)
- 10. Attenuated Total Reflectance Fourier- Transform Infrared Spectrophotometer (ATR-FTIR)
- 11. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)
- 12. Atomic Force Microscopy (AFM)
- 13. curing process
- 14. Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (EDS)

#### مراجع

 Palavesam, N., Marin, S., Hemmetzberger, D., Landesberger, Ch., Bock, K., and Kutter, Ch., "Rollto-roll Processing of Film Substrates for Hybrid Integrated Flexible Electronics", *Flexible and*

Printed Electronics, Vol. 3, pp. 014002, 2018.

- Liang, Ch. H., Chau, J. L. H., Pan, A. I. T., Yang, Ch. Ch., and Shih, H. H., "Development of Hybrid Amorphous Barrier Coatings on Polymer Substrates", *Journal of Materials: Design and Applications*, Vol. 230, pp. 569-573, 2016.
- 4. Zhang, Y., Magan, J. J., and Blau, W. J., "A General Strategy for Hybrid Thin Film Fabrication and Transfer onto Arbitrary Substrates", *Nature*, pp. 1-5, 2014.
- Song, K. Ch., Park, J. K., Kang, H. U., and Kim, S. H., "Synthesis of Hydrophilic Coating Solution for Polymer Substrate using Glycidoxypropyltrimethoxysilane", *Journal of Solgel Science and Technology*, Vol. 27, No. 1, pp. 53-59, 2003.
- Wu, L. Y., Boon, L., Chen, Z., and Zeng, X. T., "Adhesion Enhancement of Sol-gel Coating on Polycarbonate by Heated Impregnation Treatment", *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 4850-4856, 2009.
- Chang, C. C., Lin, Z. M, Huang, S. H., and Cheng, L. P., "Preparation of Highly Transparent 13F-Modified Nano-Silica/Polymer Hydrophobic Hard Coatings on Plastic Substrates", *Journal of Applied Science and Engineering*, Vol. 18, pp. 387-394, 2015.
- Wright, J. D., and Sommer, N., Sol-gel Materials Chemistry and Applications, CRC Press, New York, 2001.
- Wen, J., Wilkes, G. L., and Garth, L., "Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-gel Approach, *Chemistry of Materials*, Vol. 8, pp. 1667-1681, 1996.
- Figueira, R. B., Fontinha, I. R., Silva, C. J. R., and Pereira, E. V., "Hybrid Sol-gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation", *Coatings*, Vol. 6, pp. 1-19, 2016.
- Duo, S., Li, M., Zhu, M., and Zhou, Y., "Polydimethylsiloxane/silica Hybrid Coatings Protecting Kapton from Atomic Oxygen Attack", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, pp. 1093-1098, 2008.
- 12. Adelkhani, H., Mellatnavaz, B., Roohi, H., and Noorbakhsh, M., "New Sol Gel Solution with 45 Days Stability for Preparation Silica Thin Films", *Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 26, pp. 25-29, 2007.
- Alvarado-Rivera, J., Munoz-Saldana, J., and Ramirez-Bon, R., "Nanoindentation Testing of SiO<sub>2</sub>-PMMA Hybrid Films on Acrylic Substrates with Variable Coupling Agent Content", *Journal of Solgel Science and Technology*, Vol. 54, pp. 312-318, 2010.
- 14. Maghzian, A., Monshi, A., and Fathi, M. H., "Synthesis and Characterization of Nano-structured

CaTiO<sub>3</sub> Coating Via Sol-gel Dip-coating Route", *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 29, No. 2, pp. 13-22, 2010.

- Letailleur, A. A., Ribot, F., Boissiere, C., Teisseire, J., Barthel, E., Desmazieres, B., Chemin, N., and Sanchez, C., "Sol Gel Derived Hybrid Thin Films: The Chemistry behind Processing", *Chemistry of Materials*, Vol. 23, pp. 5082-5089, 2011.
- 16. Li, H., and Chen, Y., Preparation of Organicinorganic Multifunctional Nanocomposite Coating via Sol-gel Routes", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 3, pp. 157-160, 2001.
- 17. Chou, T. P., and Cao, G., "Adhesion of Sol-gel Drived Organic-inorganic Hybrid Coatings on Polyester", *Journal of Sol-gel Science and Technology*, Vol. 27, pp. 31-41, 2003.
- Saldana, M., "Mechanical and thermal properties of SiO<sub>2</sub>-PMMA monoliths", *Journal of Non-crystalline Solids*, Vol. 352, pp. 3561-3566, 2006.
- Kim, S. W., "Characterization of UV Curable Hybrid Coating Materials Prepared by Sol-gel", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 28, pp. 298-303, 2011.
- ASTM D3359-02, Standard Test Method For Measuring Adhesion by Tape Test, Annual book of ASTM Standard, Vol. 0601, 2006.
- 21. ASTM D3363-5, *Standard Test Method For Film Hradness by Pencil test*, Annual book of ASTM Standard, Vol. 0601, 2000.
- 22. Donley, M. S., "The Self-assembled Nanophase Particle's Process: a Nanoscience Approach to Coating", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 47, pp. 401-415, 2003.
- Daoud, W. A., Xin, J. H., and Tao, X., "Synthesis and Characterization of Hydrophobic Silica Nanocomposites", *Applied Surface Science*, Vol. 252, pp. 5368-5371, 2006.
- 24. Zandi, R. Z., Verbeken, K., and Adriaens, A., "The Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel Coated with a Silane Hybrid Nanocomposie Coating", *Progress in Organic Coating*, Vol. 72, p. 709, 2011.
- 25. Foscant, R., Gysegem, A., Martinich, P. and Law, G., US Patent 4250074, 1981.
- 26. Eshaghi, A., Pakshir, M., and Mozaffarinia, R., "Preparation and Photo-induced Superhydrophilicity of Composite TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub>-In2O<sub>3</sub> Thin Film", *Applied Surface Science.*, Vol. 256, pp. 7062-7066, 2010.
- 27. Innocenzi, P., Kidchob, T., and Yoko, T., "Hybrid Organic-inorganic Sol-gel Materials Based on Epoxy-Amine Systems", *Journal of Sol-gel Science and Technology*, Vol. 35, pp. 225-235, 2005.
- Matavos-Aramyan, S., "Preparation of Titania/Silica Core-Shell Hybrid Nanocomposites for 2024 Al-Alloy Corrosion Protection and Investigation of their Mechanical and Thermal Stability", *Silicon*, Vol. 10, pp. 1601-1612, 2018.

DOR: 20.1001.1.2251600.1397.37.4.8.8

- Pathak, S. S., Khanna, A. S., and Sinha, T. J. M., "Sol Gel Derived Organic-inorganic Hybrid Coating: a New Era in Corrosion Protection of Materials", *Corrosion Reviews*, Vol. 24, pp. 281-306, 2006.
- 30. Zand, R. Z., Langroudi, A. E., and Rahimi, A.,

"Corrosion Resistance Performance of Cerium Doped Silica Sol-gel Coatings on 304L Stainless Steel", *Iranian Polymer Journal*, Vol. 14, pp. 371-377, 2005.