

# مواد پلی استر آبر آبگریز پایدار مکانیکی و پایدار در برابر روغن برای جذب انتخابی روغن و جداسازی روغن/آب

مترجم: مسعود هاشمی

## چکیده

پایداری کم و روشهای تولید پیچیده، رسماً مانع از کاربردهای سودمند مواد آبر آبگریز می شود. در اینجا ما یک روش آسان برای تهیه مواد پلی استر آبر آبگریز توسط روش پوشش دهی غوطه وری در محلول نانوکامپوزیتی تترا اتوکسی سیلان پلیمریزه شده و N-هگزادسیل تری اتوکسی سیلان ارائه کردیم. نمونه های روکش شده ثباتها و پایداری های فوق آبگریزی، فوق روغن دوستی، مکانیکی و شیمیایی فوق العاده ای از خود نشان دادند. این امر به دلیل اتصال محکم نانوکامپوزیت روی الیاف پلی استر و پایداری ماندگار سیلیکون می باشد. نمونه های روکش شده توانستند به سرعت بنزین، سوخت دیزل و نفت خام را جذب کنند و قابلیت انتخاب بسیار بالایی را در جداسازی مواد روغن/آب از خود نشان دادند. نمونه های روکش شده همچنین توانستند آبر آبگریزی، ظرفیت جذب روغن و جذب انتخابی روغن/آب خود را بعد از آسیب مکانیکی شدید، ۹۰ روز غوطه وری در روغنها و ۱۰ دوره جذب-دفع، حفظ کنند. علاوه بر این، این روش ساده می باشد و می تواند به آسانی برای تولید نمونه ها در مقیاس بزرگتر استفاده شود، که آن را برای جذب سودمند روغن بسیار امیدوار کننده می کند.

## ۱- مقدمه

پتانسیل کاربرد زیاد، از جمله در ریز سیال شناسی، منسوجات و جداسازی روغن/آب هستند. مواد گوناگونی از جمله منسوجات، سیلیکون ها، فلزات و پلاستیک ها، به عنوان زمینه یا بستر برای تهیه سطوح فوق آبگریز مورد استفاده قرار گرفته اند. تاکنون، مطالعاتی برای جداسازی روغن/آب با استفاده از مواد آبر آبگریز، از جمله نانوله اکسید منگنز، توری های فلزی، فیلترهای کاغذی، اسفنج و فوم کربنی انجام شده است. مطالعات اولیه در مورد استفاده از مواد آبر آبگریز برای جداسازی روغن/آب دلگرم کننده هستند، ولی همچنان مشکلاتی دارند، که به طور جدی مانع از کاربردهای عملی آنها می شود. از سوی دیگر، اغلب مواد آبر آبگریز گزارش شده پایداری مکانیکی و شیمیایی ضعیفی داشتند و وابسته به روش های مشکل و پیچیده و مواد گران قیمت بودند. از سوی دیگر، پایداری مکانیکی ضعیف زمینه ها یا بسترها (به عنوان مثال فیلتر کاغذی و فیلم پلیمری)، سَمی بودن بالقوه نانولوله های اکسید منگنز و انعطاف پذیری کم توری های فلزی نیز کاربردهای آنها را برای جداسازی روغن/آب محدود می کند. مواد متخلخل مثل اسفنج ها، به دلیل حجم زیاد خلل و فرج، انعطاف پذیری و همچنین قیمت پایین و پایداری مکانیکی بالا تحت شرایط عملی شدید، گزینه خوبی برای جداسازی روغن/آب هستند. هر چند این مواد بطور همزمان آب و روغن را جذب خواهند کرد.

ما منسوجات پلی استری آبگریز روکش شده با نانوفیلامنت های سیلیکون را تهیه کردیم، که جذب انتخابی روغن و جداسازی روغن/آب خوبی به نمایش گذاشتند. هر چند پایداری مکانیکی روکش نانوفیلامنت های سیلیکونی نیاز به بهبود داشت. در اینجا، ما یک روش ساده، چند منظوره و کم هزینه را برای تولید مواد پلی استری فوق آبگریز با دوام، توسط روکش دهی غوطه وری در محلول نانوکامپوزیت تهیه شده با استفاده از تترا اتوکسی سیلان (TEOS) و

به دلیل مقادیر رو به افزایش فاضلاب های روغنی یا نفتی به همراه گسترش صنعت و جامعه و همچنین حوادث مکرر نشت نفت، نیاز رو به رشدی به مواد جاذب روغن یا نفت و جداکننده روغن/آب وجود دارد. روش های متفاوتی، بطور مثال، خود اتصالی، الکتروریسی و لیتوگرافی به منظور تهیه این قبیل مواد کاربردی استفاده شده اند. مواد زیادی مثل توری/غشاء، اسفنج، کربن فعال شده، پلیمرهای میکرومتخلخل، ژل های ماکرومتخلخل و ژل های پلیمری متصل شونده به منظور تهیه مواد جاذب استفاده شده اند. هر چند، هنوز هم محدودیت های زیادی جهت تولید در مقیاس بزرگ و جهت کاربرد سودمند این قبیل مواد کاربردی به دلیل فرایندهای تولید پیچیده و پرهزینه، شرایط عملی سخت، پایداری و انعطاف پذیری کم و همچنین انتخاب پذیری و بازیافت پذیری ضعیف و غیره، وجود دارد. بنابراین، این امر ضروری است که برای غلبه بر این محدودیت های مذکور، روش های ساده ای به منظور تهیه مواد بسیار خوب یافت شود. رطوبت پذیری مواد یکی از مهم ترین پارامترهایی است که بر عملکرد آنها تأثیر می گذارد. مواد سنتی برای جذب روغن یا مواد نفتی، آبگریز و روغن دوست هستند. این امر امیدوار کننده می باشد که مواد جاذب روغن جدید با قابلیت انتخاب بالای روغن/آب بوسیله بهبود آبگریزی و روغن دوستی، طراحی شوند. همانطور که می دانیم، هم ترکیب شیمیایی سطح و هم ساختار هندسی، رطوبت پذیری سطح را کنترل می کنند. بنابراین، برای تهیه مواد عالی و خوب برای جداسازی روغن/آب توسط عرضه مواد با انرژی سطحی کم و توپوگرافی سطح مناسب، که آنها را آبر آبگریز و ابر روغن دوست می کند، همچنان شناسی وجود دارد. سطوح آبر آبگریز، توسط زاویه تماس آب بالا (بیشتر از ۱۵۰ درجه) و هیستریزیس زاویه تماس کم شناخته می شوند و دارای



در ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. محلول روکش دهی از طریق غوطه‌وری، توسط افزودن ۴۰ میلی گرم نانوکامپوزیت HD-polymer/HD-silica به درون ۴ میلی لیتر تولوئن حاوی ۰/۲ اسید استیک، تهیه شد. سپس یک تکه از ماده پلی استری تمیز در محلول پوشش دهنده غوطه‌ور شد و به مدت ۳۰ دقیقه در ۵۰ درجه سانتیگراد تحت مافوق صوت قرار گرفت. در نهایت، نمونه روکش دهی شده، در ۶۰ درجه سانتیگراد در آن به مدت ۵۰ دقیقه تحت پخت قرار گرفت.

#### ۲-۴- اندازه گیری زاویه جاری شدن آب (WSA):

به دلیل این امر که در سطوح برخی از بسترها یا زمینه‌ها مثل منسوجات، اسفنج و موادی که از لحاظ میکروسکوپی زبر یا ناهموار هستند، شناسایی پروفیل یا رفتار قطره کامل برای اندازه گیری زاویه تماس بسیار مشکل می باشد، در نتیجه اندازه گیری زاویه تماس سنتی، که به مقدار زیادی وابسته به روش آنالیز شکل قطره می باشد، برای ارزیابی قابل اعتماد خواص ترشدن سطوح مناسب نمی باشد. بنابراین، زاویه جاری شدن آب به جای زاویه تماس و زاویه لغزش، مورد استفاده قرار می گیرد. به طور مشخص، نمونه‌ها روی یک اسلاید شیشه‌ای فیکس شدند و روی میز متحرک سیستم زاویه تماس (OCA 20 (Dataphysics, Germany قرار گرفتند. یک سرنگ در بالای میز متحرک با فاصله سوزن تا زمینه ۱۰ میلی متر نصب شد. سرنگ به گونه‌ای قرار داده شده بود که قطره افتاده از سوزن، ۸ میلی متر از انتهای پایین نمونه، با زمینه برخورد کند. سوزنی با قطر داخلی ۱۱۰ میکرومتر به منظور ایجاد قطره‌های مایع با حجم  $7 \pm 0.3$  میکرولیتر استفاده شده بود. جهت تعیین زاویه جاری شدن آب (WSA)، اندازه گیری‌ها در زاویه مورب یا مایل ۵۰ درجه آغاز شدند. قطره‌های مایع در حداقل ۳ موضع مختلف روی نمونه رها شدند. اگر همه قطره‌ها بطور کامل به سمت پایین نمونه بلغزند یا بپرند، زاویه مورب یا مایل حدود ۲ درجه کاهش داده شده و پروسه تا موقعی که یک یا بیشتر از یک قطره بطور کامل به سمت پایین سطح نغلتد، تکرار می شود. کمترین زاویه موربی که در آن همه قطره‌ها بطور کامل از روی سطح به سمت پایین بپرند یا بگلتند، به عنوان زاویه جاری شدن آب در نظر گرفته شد.

#### ۲-۵- تست سایش یا فرسایش مکانیکی

تست فرسایش مطابق با روش سابقاً گزارش شده انجام شد. نمونه روی ستونی از جنس فولاد ضدزنگ فیکس یا نصب شد و بصورت مکرر روی قطعه سایش در ۵ کیلوپاسکال حرکت داده شد (۴۰ سانتی متر برای هر سیکل سایش). به منظور شبیه سازی کارکرد اصلی، آزمایشات سایش با استفاده از کاغذ سمباده به عنوان قطعه سایش انجام شدند. زاویه جاری شدن آب بعد از ۱۰، ۵۰، ۱۰۰ و ۲۰۰ سیکل یا دوره سایش اندازه گیری شد. قبل از اندازه گیری WSA، به دلیل اینکه مقادیر زیادی ماسه سمباده در طول تست به درون نمونه‌ها نفوذ کرده بودند، نمونه‌ها ابتدا با اتانول شسته شدند و سپس در ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. پایداری مکانیکی نمونه‌ها نیز بطور کیفی توسط خراش با چاقوی جراحی آزمایش شد.

n-هگزا دسیل تری اتوکسی سیلان (HDTES) ارائه کردیم. مواد پلی استری آبرگریز، ثبات‌های آبرگریزی، آبروغن دوستی، مکانیکی (مثلاً سایش و خراش) و شیمیایی (مثلاً زمان غوطه‌وری طولانی در روغن‌ها) از خود نشان دادند. در ضمن، مواد آبرگریز قابلیت انتخاب روغن/آب بالایی در تصفیه روغن از آب به نمایش گذاشتند. مواد تهیه شده می توانستند به سرعت بنزین، سوخت دیزل و نفت خام را به خود جذب کنند. علاوه بر این، مواد روکش دهی شده، توانستند آبرگریزی و ظرفیت جذب روغن خود را حتی بعد از آسیب مکانیکی شدید، ۹۰ روز غوطه‌وری در روغن‌ها و ۱۰ دوره جذب-دفع، حفظ کنند. علاوه بر این، این روش آسان می تواند به آسانی برای تولید نمونه‌ها در اندازه بزرگ مقیاس بندی شود. به دلیل سادگی روش، آبرگریزی عالی، دوام بسیار خوب و قابلیت استفاده مجدد، مواد پلی استری آبرگریز دوست‌دار محیط زیست تهیه شده، برای جذب عملی انتخابی روغن و جداسازی روغن/آب بسیار امیدوار کننده هستند.

#### ۲- تجربیات

##### ۲-۱- مواد:

تترا اتوکسی سیلان، TEOS (۹۹/۹ درصد) و n-هگزا دسیل تری اتوکسی سیلان، HDTES (۹۵ درصد) از Gelest فراهم شدند. اتانول بی آب، تولوئن، n-هگزان، محلول هیدروکسید آمونیوم ( $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ، ۲۵ درصد وزنی)، اسید استیک، متیلن بلو و روغن قرمز (Oil red O) از شرکت دارویی ملی چین تهیه شدند. مواد پلی استری تجاری ۱ و ۲ توسط گروه HM (چین) تهیه شدند. تنها تفاوت بین پلی استر ۱ و پلی استر ۲، ضخامت آنها می باشد. بنزین تجاری، دیزل و نفت خام از Sinopec (china) تهیه شدند. همه مواد شیمیایی همانگونه که دریافت شدند و بدون هیچگونه خالص سازی بعدی استفاده شدند. برای همه آزمایشات و تست‌ها از آب دیونیزه استفاده شد.

##### ۲-۲- تهیه نانوکامپوزیت‌های بر پایه ارگانوسیلان

نانوکامپوزیت‌هایی که ما HD-polymer/HD-silica نامیدیم، توسط روش استوبر تهیه شدند. محلول اتانول اشباع شده با آمونیاک توسط عبور محلول  $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  از درون ستون خشک کننده و سپس حباب دهی به آن از طریق اتانول بی آب، تهیه شد. غلظت آمونیاک در اتانول حدود ۳ مولار بود. در یک سنتز استاندارد، ۱/۴۰ میلی مول تترا اتوکسی سیلان (TEOS) و ۱/۴۰ میلی -مول n-هگزا دسیل تری اتوکسی سیلان (HDTES) به مخلوط ۵ میلی لیتر اتانول اشباع شده با آمونیاک و ۵ میلی لیتر اتانول بی آب در ۵۰ درجه سانتیگراد اضافه شدند. محلول به مدت ۱۰ دقیقه تحت مافوق صوت قرار گرفت، و سپس ۱/۴۴ گرم آب به سرعت به درون محلول تحت مافوق صوت تزریق شد. بعد از واکنش دهی در ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۴۸ ساعت، نانوکامپوزیت با ۲۰ میلی لیتر اتانول برای ۳ مرتبه شسته شد و در آن در ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

##### ۲-۳- ساخت مواد پلی استر آبرگریز:

در ابتدا، یک تکه از ماده پلی استری ۱ (۱×۱×۰/۵ سانتی متر) یا ۲ (۳×۳×۰/۱) به ترتیب با آب دیونیزه و اتانول برای چندین مرتبه شسته شدند و سپس در آن



نمونه قبل از اندازه‌گیری زاویه جاری شدن آب، با هگزان شسته شد و در آن در ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شد.

### ۷-۲- جذب انتخابی روغن

یک نکه از نمونه در دمای اتاق در روغن غوطه‌ور شد. نمونه بعد از ۱ دقیقه از درون روغن بیرون آورده شد، و برای چند ثانیه روغن آن کشیده شد و با کاغذ صافی جهت حذف روغن اضافی خشک شد. ظرفیت جذب روغن  $k$  مربوط به نمونه، توسط وزن -کردن نمونه قبل و بعد از جذب روغن معین شد و طبق معادله زیر محاسبه شد:

$$k = (M_1 - M_i) \times 100\% / M_i \quad (1)$$

بطوریکه  $M_1$  وزن نمونه تر با روغن (گرم) و  $M_i$  وزن نمونه خشک (گرم) می باشد.

### ۸-۲- قابلیت استفاده مجدد

نمونه‌های روکش شده در ۱۰ میلی لیتر روغن به مدت ۱ دقیقه برای رسیدن به تعادل خوابانده شدند و سپس بیرون آورده شدند و ۳ مرتبه با هگزان شسته شدند و در آن در ۶۰ درجه سانتیگراد خشک شدند. این پروسه جذب-دفع برای ۱۰ مرتبه تکرار شد. بعد از هر دوره، زاویه جاری شدن آب و ظرفیت جذب روغن اندازه‌گیری شد.

### ۹-۲- جداسازی روغن/آب

برای جداسازی روغن/آب، ماده پلی استری شماره ۲ روکش شده، به عنوان غشاء مورد استفاده قرار گرفت. مخلوط ۲۰ میلی لیتر از بنزین رنگی شده با روغن قرمز و ۵۰ میلی لیتر آب رنگی شده با متیلن بلو، از میان ماده روکش شده به آرامی درون بشر ریخته شدند. روغن و آب جدا شده، به منظور اندازه‌گیری بازده جداسازی، در بشرها جمع‌آوری شدند. به دلیل این امر که بنزین فرار می‌باشد و ماده به ناچار بخشی از بنزین را جذب خواهد کرد، اندازه‌گیری دقیق بازده جداسازی مشکل می‌باشد. بنابراین، روش غیرمستقیم ولی حساس دیگری نیز برای نشان دادن بازده جداسازی بصورت کیفی استفاده شد. مخلوط ۲۰ میلی لیتر بنزین رنگی شده با روغن قرمز و ۳۰ میلی لیتر محلول آبدار ۰/۱ مولار NaCl به آرامی از بین نمونه روکش شده به درون بشر حاوی ۲۰ میلی لیتر محلول آبدار ۰/۱ مولار  $AgNO_3$  ریخته شد. زمانی که مقدار کمی محلول آبکی NaCl به همراه روغن به نمونه نفوذ کند، NaCl با  $AgNO_3$  برای تولید رسوب سفیدرنگ، واکنش می‌دهد.

### ۱۰-۲- شناسایی

عکس‌های میکروسکوپی نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (SEM, JSM-6701f, JEOL) و میکروسکوپ الکترونی عبوری گسیل میدانی (TEM, TECNAIG2, FEI) گرفته شدند. قبل از مشاهده SEM، همه نمونه‌ها روی استاب‌های آلومینیومی نصب شدند و با طلا روکش شدند

(تقریباً ۷ نانومتر). آنالیز تفرق انرژی پرتوی ایکس (EDX) توسط دستگاه متصل به SEM انجام شد. برای مشاهده TEM، نمونه بشرح ذیل آماده شد. یک قطره از نمونه در تولوئن، روی یک توری مسی قرار داده شد و در هوای آزاد خشک شد. فیلم‌های با سرعت بالا با استفاده از سیستم زاویه تماس OCA 20 در ۴۰۰ یا ۱۰۰۰ فریم بر ثانیه گرفته شدند.

### ۳- نتایج و بحث

#### ۳-۱- تهیه مواد پلی استر آبرآبگریز

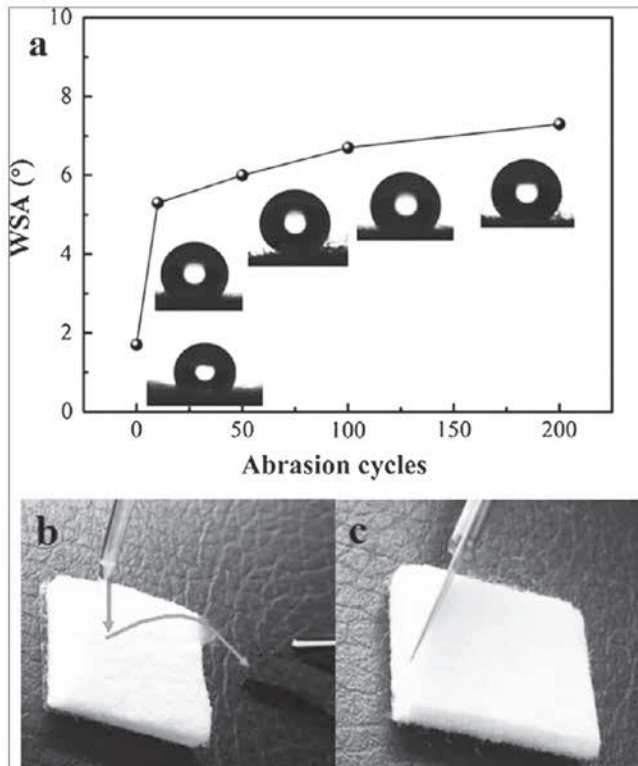
برای ساخت مواد پلی استر آبرآبگریز در این مطالعه، نانوکامپوزیت تشکیل شده از پلیمر HDTES (HD-polymer) و نانوذرات سیلیکای اصلاح شده با HD-silica (TES (HD-silica)، از طریق روش استوبر تهیه شد. در محلول اتانول/آب با آمونیاک به عنوان کاتالیست، TEOS و HDTES درون نانوکامپوزیت HD-polymer/HD-silica به هم فشرده می‌شوند (شکل ۱.a).

هم HD-polymer و هم HD-silica با اندازه ذره ۳۵۰ نانومتر می‌توانند به وضوح در عکس TEM دیده شوند. ماده پلی استر اصلی ۱ از الیاف زیاد با سطحی بسیار صاف تشکیل شده است (شکل ۱.b). ماده پلی استر ۱، آبدوست و روغن دوست می‌باشد. هم آب و هم بنزین می‌توانند به سرعت کل سطح را مرطوب کرده و به درون ماده نفوذ کنند.

بعد از روکش دهی غوطه‌وری و پخت، پلیمر رزین-مانند HD-polymer، نانوذرات HD-silica را تثبیت می‌کند و یک روکش پایدار با زبری در مقیاس نانو روی سطح الیاف تشکیل می‌دهد (شکل ۱.c). پیدایش پیک Si در طیف EDX نمونه روکش شده نیز، روکش دهی موفق ماده پلی استر را از نانوکامپوزیت تأیید کرد (شکل ۲). روکش HD-polymer/HD-silica به دلیل زبری در مقیاس نانو و انرژی سطحی کم نانوکامپوزیت مذکور، ماده پلی استر آبدوست/روغن دوست را به ماده آبرآبگریز/آبروغن دوست تبدیل می‌کند (شکل ۱.c). ژو و همکارانش با استفاده از نانوذرات کلونیدی سیلیکای کمتر از ۷۰ نانومتر و آلکیل سیلان غیرفلئورینه (بدون فلئور) پارچه پلی استری بسیار آبرگریزی بدست آوردند. قطره‌های آب هم روی سطح و هم روی سطح مقطع، به شکل کروی بودند، که دلالت بر یکنواختی روکش آبرآبگریز دارد. قطره آب روی نمونه روکش دهی شده در حالت Cassie-Baxter بود و می‌توانست به راحتی از روی نمونه که به حالت مایل بود، بغلتد (درجه  $WSA = 3-2$ ). قطره آب زاویه تماس بسیار بالایی را روی ماده روکش شده از خود نشان داد، در حالیکه بنزین می‌توانست به درون نمونه در چشم به هم زدنی نفوذ کند.

#### ۳-۲- پایداری مکانیکی و پایداری در روغن

مواد پلی استری آبرآبگریز روکش شده، دوام پایداری مکانیکی بسیار خوبی از خود نشان دادند (شکل ۳). هیچگونه تغییری مشهودی در زاویه تماس در طول تست سایش دیده نشد، هرچند ما نمی‌توانیم به دقت آن را اندازه‌گیری کنیم. قطره‌های آب ولی باز هم بعد از ۲۰۰ سیکل سایش در برابر سمباده، تقریباً کروی باقی ماندند. (شکل ۳.a). اما اثر سایش مکانیکی می‌تواند به وضوح توسط تغییر در زاویه جاری شدن آب (WSA) دیده شود. زاویه جاری شدن آب با افزایش

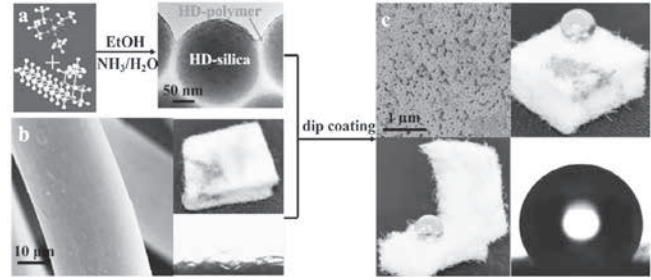


شکل ۳. (a) تغییرات زاویه جاری شدن آب (WSA) با دوره‌های ساییش با کاغذ سمباده. تصاویر داخلی، عکس‌های قطره‌های آب روی نمونه‌های ساییده شده می‌باشند. (b) غلتیدن قطره آب به خارج از روی نمونه روکش یافته بعد از ۲۰۰ سیکل یا دور ساییش با کاغذ سمباده. (c) تست کیفی پایداری مکانیکی توسط خراش با چاقوی جراحی.

آب بعد از نگهداری در دیزل و بنزین حتی بعد از ۹۰ روز، در محدوده ۲-۳/۵ درجه بود. قطره‌های آب به شکل کروی بودند و می‌توانستند حتی بعد از تست پایداری در روغن نیز به آسانی روی نمونه‌ها بغلتند. این امر مربوط به اتصال قوی نانو کامپوزیت HD-polymer/HD-silica به بسترها و پایداری ماندگار نانو کامپوزیت نسبت به روغن می‌باشد. عملکرد مواد آبرابگریز در جذب انتخابی روغن و جداسازی روغن/آب به دقت وابسته به خاصیت فوق‌آبرگریزی آنها می‌باشد. چنان که می‌دانیم، پایداری و دوام مکانیکی کم سطوح آبرابگریز، با اینکه هزاران سند در مورد روکش‌های آبرابگریز می‌توان یافت کرد، اشکالی می‌باشد که ما برای کاربرد عملی آنها با آن مواجه هستیم. پایداری مکانیکی عالی و پایداری در روغن مواد پلی‌استری آبرابگریز نسبت به اغلب مواد آبرابگریز گزارش شده، راه را برای کاربرد آنها در جذب انتخابی روغن و جداسازی روغن/آب هموار می‌کند.

### ۳-۳- جذب انتخابی روغن و قابلیت استفاده مجدد:

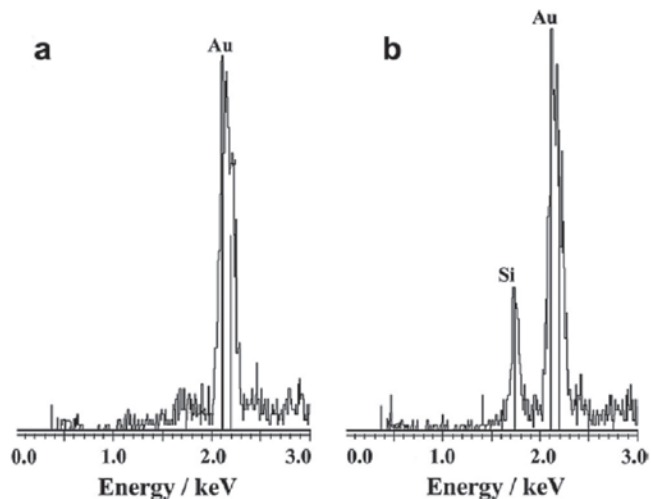
ماده پلی‌استری آبرابگریز، همانطور که در شکل ۵ نشان داده شده است، توانست بطور انتخابی روغن را جذب کند. هنگامی که ماده آبرابگریز در روغن قرار گرفت، روغن به سرعت در حدود چند ثانیه جذب شد. روغن می‌تواند بطور کامل به راحتی از پتری دیش (ظرف مخصوص) توسط برداشتن ماده مملو از روغن، پاک شود. ظرفیت جذب روغن ماده روکش یافته برای بنزین، دیزل و نفت خام به ترتیب برابر ۲۳۰، ۲۵۰ و ۳۰۰ می‌باشد. چکه کردن روغن در فرایند جابه‌جایی مشاهده نشد،



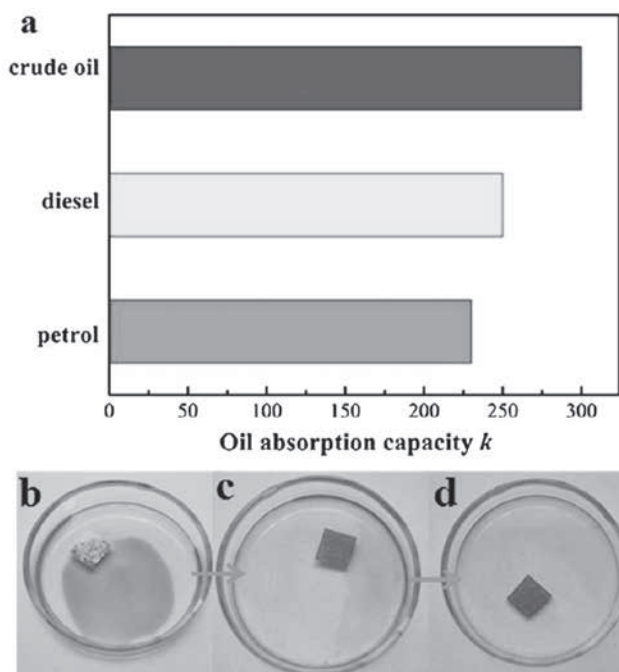
شکل ۱. (a) سنتز آسان نانو کامپوزیت‌های HD-polymer/HD-silica با استفاده از TEOS و HDTES به عنوان پیش ماده‌ها، و عکس TEM مربوطه. (b) عکس SEM ماده اولیه پلی‌استری ۱، عکس قطره‌های آب و بنزین (۱۰ میکرولیتر) روی ماده اولیه، و عکس قطره آب (۷ میکرولیتر) روی ماده اولیه ۱ با استفاده از سیستم زاویه تماس OCA ۲۰ گرفته شد. (c) عکس SEM ماده پلی‌استری ۱ روکش یافته، عکس قطره‌های آب و بنزین (۱۰ میکرولیتر) روی ماده پلی‌استری ۱ روکش یافته، عکس قطره آب (۱۰ میکرولیتر) روی ماده پلی‌استری ۱ روکش یافته (سطح مقطع)، عکس قطره آب (۷ میکرولیتر) روی نمونه روکش یافته با استفاده از OCA ۲۰ گرفته شد. آب و بنزین به ترتیب با متیلن بلو و روغن قرمز رنگی شدند.

سیکل‌های ساییش، به تدریج از ۲ درجه افزایش یافت، ولی بعد از ۲۰۰ سیکل ساییش باز هم کمتر از ۸ درجه بود. قطره‌های آب توانستند به آسانی بر روی نمونه‌های موربی که حتی بطور جدی توسط کاغذ سمباده آسیب دیده بودند، بغلتند (شکل ۳). علاوه بر این، دوام مکانیکی ماده پلی‌استری آبرابگریز بطور کیفی توسط خراش با چاقوی جراحی نیز آزمایش شد (شکل ۳). خراش شدید با چاقوی جراحی توانست الیاف را از سطح نمونه خارج کند، ولی اثری روی آبرابگریزی و آبروغنی دوستی نداشت. الیاف روکش یافته جاسازی شده، زمانی که الیاف روی سطح ماده روکش یافته توسط چاقوی جراحی خارج شدند، در تماس با قطره‌های آب قرار گرفتند. هیچ تغییری در زاویه جاری شدن آب ثبت نشد. هر چند سطح ماده پلی‌استری روکش دهی شده بعد از خراش زبرتر و خشن تر شد، قطره‌های آب هنوز هم می‌توانستند به آسانی روی نمونه در حالت مورب بغلتند.

نمونه‌های پلی‌استری روکش یافته، همچنین پایداری و دوام طولانی مدت خوبی را در دیزل و بنزین در مورد آبرابگریزی از خود نشان دادند (شکل ۴). اثر طولانی مدت غوطه‌وری در روغن‌ها روی خاصیت آبرابگریزی نمونه‌ها ناچیز بود. زاویه جاری شدن



شکل ۲. طیف‌های EDX مواد پلی‌استری: (a) اولیه یا اصلی و (b) روکش یافته.

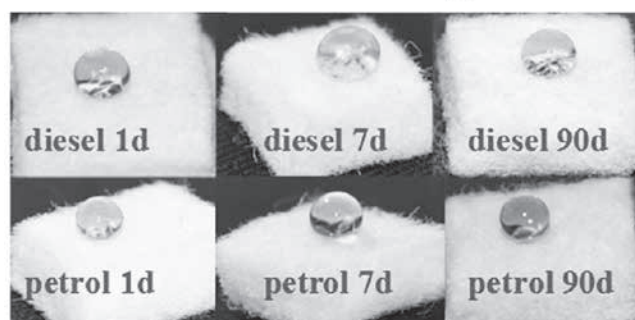
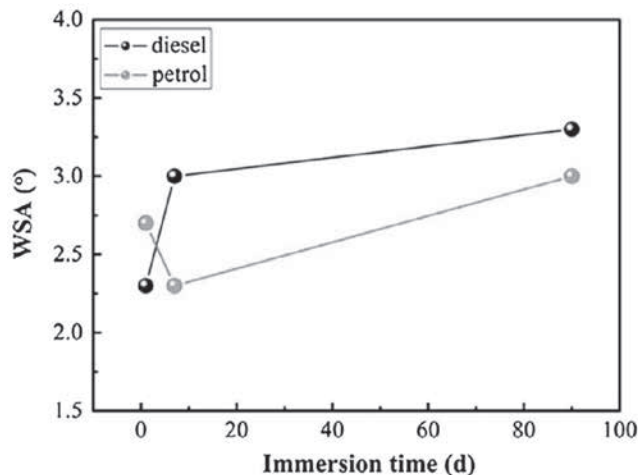


شکل ۵. (a) ظرفیت جذب روغن ماده آبرآبگریز برای روغن ها و (b-d) عکس‌ها برای فرایند جذب روغن مربوطه. بنزین با روغن قرمز رنگی شده بود.

مورد مطالعه قرار گرفت. مخلوط روغن و محلول آبی ۰/۱ مولار NaCl به آرامی از میان ماده روکش شده درون بشر حاوی محلول آبدار ۰/۱ مولار  $AgNO_3$  ریخته شد. روغن به سرعت از میان ماده نفوذ کرد و قطره طره به درون بشر زیر آن ریخت. در این حین، آب بیشتر و بیشتری روی سطح ماده، همانند قطره‌های آب روی برگ نیلوفر آبی یا لوتوس، جمع شد. می‌دانیم که ثابت حل‌الیت محصول ( $K_{sp}$ ) برای  $AgCl$  در ۲۵ درجه سانتیگراد  $10^{-10} \times 1/8$  می‌باشد، و  $Ag^+$  بسیار حساس به یون‌های  $Cl^-$  می‌باشد. حتی اگر مقدار کمی محلول آبدار NaCl به همراه روغن به ماده روکش یافته نفوذ کند، برای تشکیل رسوب سفیدرنگ با  $AgNO_3$  واکنش می‌دهد. هرچند، حقیقت امر این است که محلول آبدار  $AgNO_3$  بعد از جداسازی روغن/آب، به همان شفافیت قبل باقی می‌ماند (شکل ۷b)، که دلالت بر بازده بالای جداسازی روغن/آب ماده روکش یافته دارد. هنگامی که یک قطره جمع‌آوری شده محلول NaCl به درون روغن جمع‌آوری شده به همراه محلول  $AgNO_3$  اضافه شد، رسوبی آبی‌رنگ به سرعت شکل گرفت (شکل ۷c). هیچ آبی در روغن جمع‌شده یا هیچ روغنی در آب جمع‌آوری شده مشاهده نشد، که این امر دلالت بر بازده بسیار بالای جداسازی روغن/آب ماده پلی‌استری روکش یافته دارد.

### ۳-۵- افزایش مقیاس

تولید آسان و ارزان در مقیاس بالای مواد آبرآبگریز یکی از چالش‌های مهم برای بهره‌برداری از پتانسیل تجاری مواد به شدت دافع آب می‌باشد. شیوه روکش‌دهی غوطه‌آوری آسان گزارش شده در این مورد را می‌توان به راحتی برای تولید ماده پلی‌استری آبرآبگریز با دوام افزایش مقیاس داد. ماده پلی‌استر ۲ با اندازه  $50 \times 20$

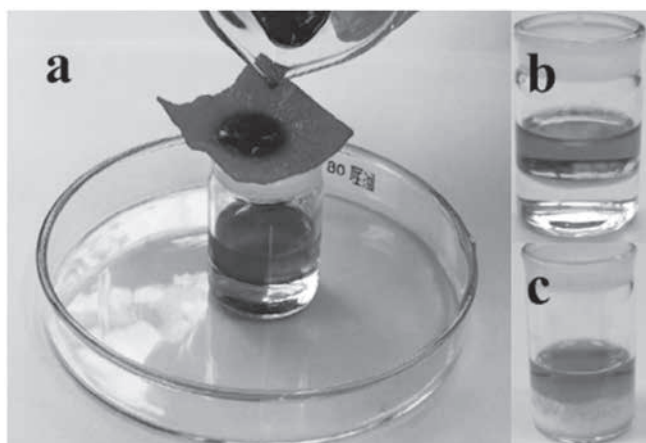


شکل ۴. تغییرات زاویه جاری شدن آب با زمان غوطه‌وری در دیزل و بنزین و عکسهای مربوطه نمونه‌ها با قطره‌های آب (۱۰ میکرولیتر) روی آنها. قطره‌های آب با متیلن بلو رنگی شده بودند.

که این امر اشاره بر جذب محکم روغن توسط ماده پلی‌استری روکش‌دهی شده دارد. اثرات جذب-دفع پی‌درپی روغن‌ها روی آبرآبگریزی و ظرفیت جذب روغن نمونه‌های روکش‌یافته نیز برای ارزیابی قابلیت استفاده مجدد بررسی شد (شکل ۶)، که ملاکی مهم برای کاربردهای عملی آنها می‌باشد. همانطور که در شکل ۶ دیده می‌شود، با افزایش مراتب جذب-دفع، صرف‌نظر از نوع روغن، زاویه جاری شدن آب در محدوده ۳-۵ درجه می‌باشد، که اندکی بیشتر از نمونه تازه روکش‌یافته ( $WSA=3^\circ$ ) می‌باشد. قطره‌های آب بعد از ۱۰ مرتبه جذب-دفع بنزین، دیزل و نفت خام، می‌توانستند به آسانی روی نمونه بغلتند. این نتایج نشان می‌دهد که مواد پلی‌استری روکش‌یافته بعد از جذب مکرر روغن همچنان خاصیت آبرآبگریزی بسیار خوب خود را حفظ می‌کنند. به مقدار قابل توجهی، ظرفیت جذب روغن مواد برای این سه روغن بعد از ۱۰ مرتبه جداسازی روغن/آب، همچنان قابل مقایسه با نمونه تازه روکش‌یافته بود، که این امر نشان‌دهنده قابلیت استفاده مجدد بسیار خوب می‌باشد. جدا از نتایج ما، بعد از ۵ سیکل جذب کاهش مشهود در زاویه تماس تا ۱۳۶ درجه برای مواد آبرآبگریز توسط ژیانگ و همکارانش گزارش شده بود. قابلیت استفاده مجدد در مورد آبرآبگریزی و ظرفیت جذب روغن، ماده پلی‌استر آبرآبگریز را در پاک‌سازی روغن از آب بسیار امیدوارکننده ساخته است.

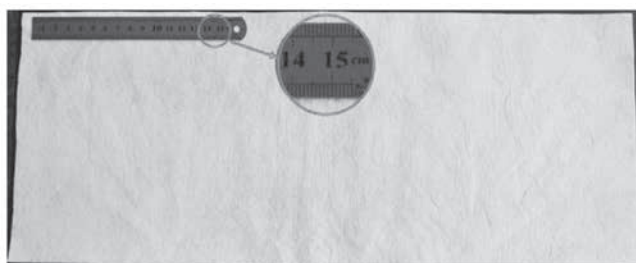
### ۳-۴- جداسازی روغن/آب

بازده جداسازی روغن/آب نمونه روکش‌یافته، همانطور در شکل ۷ دیده می‌شود،

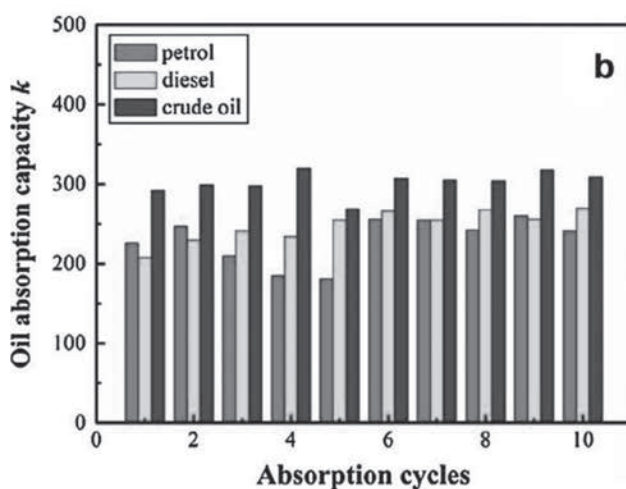
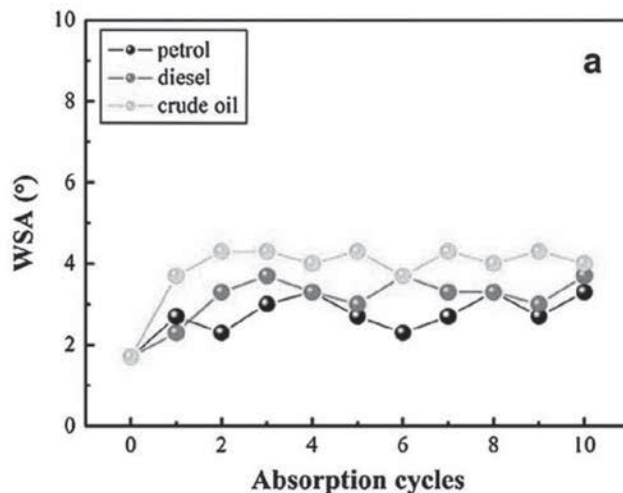


شکل ۷. (a) جداسازی انتخابی روغن/آب با استفاده از ماده پلی استری ۲ روکش یافته، (b) روغن جمع شده در بشر حاوی محلول آبدار ۰/۱ مولار  $AgNO_3$  و (c) یک قطره محلول آبدار ۰/۱ مولار NaCl به بشر مربوط به قسمت b اضافه شد. محلول آبدار NaCl و روغن در بشر a به ترتیب با متیلن بلو و روغن قرمز رنگی شده بودند.

ظرفیت جذب روغن خود را حتی بعد از ۱۰ مرتبه جذب-دفع حفظ کنند. این روش آسان برای تهیه مواد آبرابگریز با دوام می تواند به راحتی افزایش مقیاس داده شود. به دلیل سادگی و کم هزینه بودن این روش، آبرابگریزی بسیار عالی، قابلیت استفاده مجدد و دوام خوب، ما انتظار داریم که مواد پلی استری آبرابگریز برای جذب انتخابی عملی روغن و جداسازی روغن/آب بسیار امیدوار کننده باشند.



شکل ۸. یک تکه از ماده پلی استری روکش یافته (۲۰ × ۵۰ سانتی متر) با آبرابگریزی و بازده جداسازی روغن/آب بسیار خوب. آب و روغن به ترتیب با متیلن بلو و روغن قرمز رنگی شده بودند.



شکل ۶. تغییرات (a) زاویه جاری شدن آب و (b) ظرفیت جذب روغن ماده پلی استری آبرابگریز با سیکل یا دوره های جذب.

سانتی متر یا حتی بزرگتر می تواند طبق پروسه یکسان روکش داده شود (شکل ۸). نمونه های بزرگتر آبرابگریزی بسیار خوبی از خود نشان دادند. زاویه جاری شدن آب برابر با ۳ درجه، قابل مقایسه با زاویه جاری شدن آب برای نمونه های در مقیاس آزمایشگاهی (۳ × ۳ سانتی متر) بود. علاوه بر این، نمونه های بزرگتر در جذب انتخابی روغن و جداسازی روغن/آب مؤثر هستند. افزایش مقیاس یا اندازه هیچگونه تأثیری بر روی بازده جداسازی نداشت.

#### ۴- نتیجه گیری

در خاتمه، ما بطور موفقیت آمیزی توسط روکش دهی غوطه وری آسان در محلول نانوکامپوزیت HD-polymer/HD-silica، مواد پلی استری آبرابگریز با دوام تولید کردیم. مواد آبرابگریز، پایداری و ثباتهای آبرابگریزی، آبروغن دوستی، مکانیکی و شیمیایی بسیار خوبی از خود نشان دادند. در ضمن، مواد آبرابگریز، قابلیت انتخاب روغن/آب بالایی در پاکسازی روغن از آب به نمایش گذاشتند. مواد تازه تهیه شده، توانستند به سرعت بنزین، دیزل، و نفت خام را به خود جذب کنند. از این مهم تر، مواد پلی استری آبرابگریز توانستند باز هم آبرابگریزی و