نانو تکنولوژی

کاربردهای سطوح نانوساختار آب‌گریز؛ با نگاه به بازار داخل و خارج

نویسندگان: یوسف تمثیلیان[1] | راحله محمدپور[2] | حسن بیگی[3]

چکیده

سطوح آب‌گریز به دلیل خصوصیات بارزی چون خودپاکیزگی ، ضد مه و ضد انعکاس مورد توجه بسیاری از پژوهشگران و صنعتگران در حوزه‌های مختلف علمی و صنعتی هستند. در این مطالعه، پیشرفت‌های اخیر در زمینه آماده‌سازی سطوح آب‌گریز به روش‌های ساده، ساز و کار و کاربردهای وسیع این سطوح مرور خواهد شد. روش‌های تهیه این سطوح با توجه به انواع آنها، مشتمل بر سرامیک‌های اکسید خاکی، اثر گلبرگ گل‌های نیلوفر آبی و رز، خواص ضد مه چشمان مگس و انتقال هوشمندانه خواص ترشوندگی نانولوله‌های کربنی بررسی گردیده و مزایا و محدودیت‌های هر روش جهت تجاری و انبوه‌سازی آن‌ها خلاصه می‌شود. مسیر پیشرفت طراحی سطوح و خواص ترشوندگی آن‌ها به سمت انتقال حالت‌های مختلف ترشوندگی با توجه به شرایط عملیاتی و نقش خواص سطح از جمله زبری نانومتریک سوق می‌یابد و در این راستا پژوهشگران به دنبال روش‌های آماده‌سازی ساده به طور مثال روش‌های فیزیکی و الهام گرفتن از منابع وافر موجود در طبیعت هستند.

۱- مقدمه

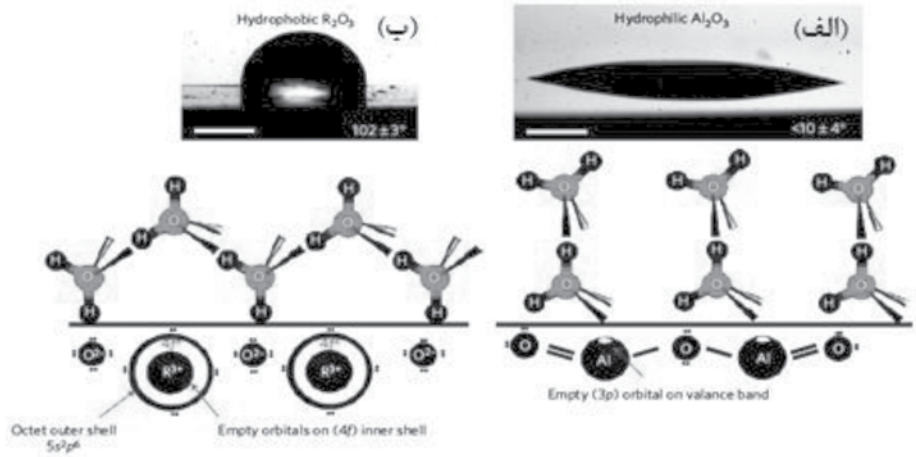
ترشوندگی یکی از خواص مهم یک سطح جامد محسوب می‌شود که می‌تواند نقش عمده‌ای در زندگی روزمره و صنایع مختلف داشته باشد. خواص آب‌گریزی یا آب‌دوستی سطح عموماً بر مبنای زاویه تماس یک قطره مایع بر روی آن بیان می‌شود. به عنوان یک قانون کلی هنگامی که زاویه تماس قطره‌ای مایع بر روی سطح جامد کمتر از ۹۰ درجه باشد، به عنوان سطح آب‌دوست و اگر این زاویه بیشتر از ۹۰ درجه باشد، سطح آب‌گریز شناخته می‌شود. در این راستا، دو حد نهایی فوق آب‌گریزی ($CA>150^\circ$) و فوق آب‌دوستی ($CA<5^\circ$) توجه بسیاری را به دلیل اهمیت کاربردی به خود جلب نموده‌اند به طور مثال، سطحی که به عنوان فوق آب‌گریز شناخته می‌شود، می‌تواند برای از بین بردن قطرات باران بر روی شیشه‌ها مناسب باشد. اخیراً پژوهش در بحث سطوح فوق آب‌گریز در زمینه‌های تحویل هوشمند دارو، پوشش‌ها و مواد زیست تقلیدپذیر مدنظر است.

در این راستا، در یکی از پژوهش‌ها سطح آب‌گریزی با زاویه تماس تقریباً صفر درجه با موفقیت به‌وسیله اشعه UV ساخته شد که می‌تواند به عنوان یک پوشش شفاف به منظور استفاده از خواص خودپاکیزگی و ضد مه مورد نظر باشد. از سوی دیگر، این سطوح می‌توانند از پدیده‌های وسیعی از جمله آلودگی، چسبیدن دانه‌های برف به سطح، سایش و هدایت جریان جلوگیری نمایند .

همان‌طور که گفته شد، یکی از خواص بارز سطوح فوق آب‌گریز خود–پاکیزگی سطحی است که روش‌های متعددی برای تولید آن‌ها وجود دارد. انتخاب نوع روش تولید، رابطه مستقیمی با ویژگی سطح دارد که نباید با امواج الکترومغناطیسی برهمکنشی داشته باشد و در این راستا سازوکار ترشوندگی سطح نیز باید مدنظر قرار گیرد. به‌طور مثال اگر خاصیت خود– پاکیزگی مد نظر است باید از ساز و کار ترشوندگی Cassie–Baxter استفاده گردد .

قابلیت فوق آب‌گریزی سطح یک پلیمر یک خاصیت پراهمیت برای آن محسوب می‌شود که می‌تواند کاربردهای زیادی از جمله در پارچه‌های ضد آب و کاربردهای قلبی– عروقی داشته باشد. کوپلیمرهای دسته‌ای شامل یک سر آب‌گریز متصل به زنجیره آب‌دوست می‌تواند به عنوان ماده حامل برای داروهای آب‌گریز استفاده گردد.

خاصیت آب‌گریزی با استفاده از پلیمرها همچنین می‌تواند در عایق‌های الکترونیکی و پوشش سطوحی که در محیط‌های خاص قرار دارند مورد کاربرد قرار گیرند. تشکیل مه و رطوبت نه تنها می‌توانند مشکلاتی را برای رانندگان اتومبیل ایجاد نماید، بلکه می‌تواند باعث مشکلاتی برای هر زمینه کاربردی به طور مثال عینک طبی، آینه و حتی وسایل پزشکی شوند. از این رو، مایکل رابنر به همراه گروه علمی خود در دانشگاه MIT موفق به ساخت پوششی از نانوذرات شده‌ا ند که تنها ۰/۲ درصد انعکاس نور را به دنبال دارد که این مقدار بسیار کمتر از ۲ تا ۳ درصد انعکاس نور در پوشش‌های ساخته شده در کارهای پیشین است. پوشش مورد نظر از چندین لایه پلیمری به همراه نانوذرات شیشه (قطری در حدود ۷ نانومتر و خیلی کمتر از طول موج نور مرئی) ساخته شده است که شبکه‌ای از نانوحفره‌ها مانند اسفنج را فراهم می‌آورد. آب به درون این فواصل رسوخ کرده و باعث تشکیل یک لایه نازک آب نسبت به تعداد زیادی قطره می‌شود که از مه آلود شدن جلوگیری کرده و باعث پراکندگی امواج الکترومغناطیسی می‌شود. همچنین با اضافه کردن یک لایه پلیمری با خاصیت آلی دوستی به تقلید از گل نیلوفر آبی اثر متقابل را می‌توان ایجاد



شکل ۱: الف) خاصیت آبدوستی Al_2O_3، ب) خاصیت آبگریزی REO [۱۱].

کرد که باعث دفع قطرات آب و راندن آن‌ها از روی سطح شوند.

از این رو با توجه به کارهای انجام شده می‌توان فهمید که امکان جستجوی سطوح جاذب یا دافع مایع با خواص فوق‌العاده وجود دارد. به‌طوریکه ژیانگ فنگ و همکارانش به بررسی اکسیدقلع و فیلمی از نانوراده‌ای اکسیدقلع به عنوان مواد ضد آب ذاتی پرداختند. در آزمایشات ایشان مشخص گردید که به صورت طبیعی قطرات آب بر روی سطوح مذکور باقی نمانده و به سمت پائین حرکت می‌نمایند. اما هنگامی که در معرض اشعه UV قرار می‌گیرند، آب را جذب می‌کنند.

نکته جالب در برگشت خاصیت آب‌دوستی این سطح پس از ۷ روز قراردهی آن در محیط تاریک است. لذا می‌توان از این تکنیک با توجه به زمان انتقال خاصیت ترشوندگی به عنوان یک پوشش در کنترل حرکت مایعات بر روی سطوح استفاده نمود. بنابراین اعمال یک تحریک خارجی می‌تواند به آسانی منجر به تغییر خواص ترشوندگی سطح برای مواد آلی و غیر آلی به منظور کاربرد در زمینه‌های مختلف از جمله ساخت وسایل الکترونیکی و اندازه‌گیری شود.

با بیان زمینه‌های مختلف پژوهش در بحث خاصیت آب‌گریزی سطوح، می‌توان اهداف اصلی این مقاله را به سه قسمت تقسیم‌بندی نمود:

۱- نشان دادن پیشرفت‌های اخیر برای ساخت یک سطح آب‌گریز،

۲- ارائه یک روش ساده جهت تغییرات برگشت‌پذیر خواص ترشوندگی و

۳- اشاره کردن به کاربردهای بالقوه سطوح آب‌گریز در صنایع مختلف. لذا مقاله حاضر شامل سه قسمت است که قسمت ابتدایی مقدمه‌ای به صورت خلاصه در زمینه خاصیت ترشوندگی بیان می‌نماید. قسمت دوم، به چهار پژوهش جدید در زمینه ایجاد سطح آب‌گریز اشاره نموده است. در قسمت سوم و چهارم به کاربرد صنعتی سطوح آب‌گریز، شرکت‌های فعال و بازارهای داخلی و خارجی پرداخته شده و قسمت آخر به نتیجه‌گیری کلی می‌پردازد.

۲- سطوح آب‌گریز

۲-۱- سرامیک‌های اکسید خاک‌های نادر

مواد آب‌گریز مقاوم و سخت کاربردهای وسیعی دارند. حال آنکه موادی چون سرامیک‌ها و فلزات آبدوست را می‌توان به کمک بهبود دهنده‌های پلیمری ضد آب نمود که در این صورت در محیط‌های خشن کاربردی نخواهند داشت.

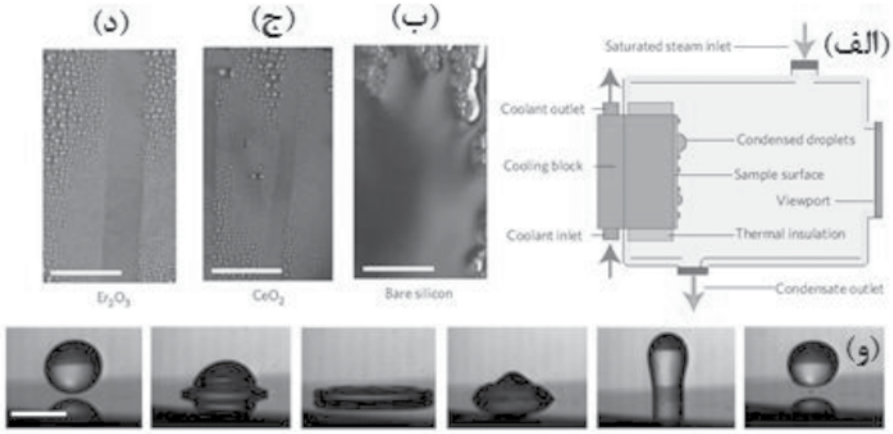
در این بخش نشان داده می‌شود که همه گروه‌های اکسید لانتانیدها (از سریا تا لوتتیا) به صورت ذاتی آب‌گریز هستند. یک خاصیت مهم یک ماده آب‌گریز در تماس با مولکول‌های آب، قطبش سطحی آن است. به‌طوریکه افزایش قطبش سطحی باعث افزایش خاصیت آب‌دوستی آن می‌شود. از این‌رو، سرامیک‌ها و فلزات به دلیل داشتن سایت‌های قطبی بر روی سطح خود تمایل به آب‌دوستی فراوانی دارند. به‌طور مثال، آلومینیوم خالص دارای سایت‌های قطبی زیاد جهت جذب مولکول‌های آب است. با توجه به ساختار اوربیتالی آن، در اوربیتال SP2 شش الکترون دارد که برای کامل کردن مجموعه هشت گانه الکترونی با مولکول آب در تماس با خود پیوند هیدروژنی برقرار می‌کند. (شکل ۱- الف)

در مقابل، از آنجا که اوربیتال 4f فلزات موجود در REOs خالی است و به‌وسیله اوربیتال پر 5S2P6 محافظت می‌شود، این مواد سرامیکی تمایلی به برقراری پیوند هیدروژنی با آب نخواهند داشت و صرفاً یک بردار پیوند هیدروژنی آب بر روی سطح آن‌ها باقی‌مانده (پیوند اکسیژن سطحی با هیدروژن آب) و سه بردار دیگر از سطح دور می‌شوند. (شکل ۱-ب)

جهت اثبات ادعای خاصیت ذاتی آب‌گریز بودن این سرامیک ها، تمامی اکسیدهای ردیف سریوم تا لوتتیوم به صورت پودر و نهایتاً به صورت قرص‌هایی در دمای ۱۴۰۰ تا ۱۶۵۰ سانتیگراد در کوره‌های لوله‌ای شکل و مجاورت هوای خشک تهیه شده‌اند که با انجام آزمایش زاویه تماس مشخص می‌شود که برای تمامی نمونه‌های اکسیدی زاویه تماس در حدود ۱۰۰ تا ۱۰۵ سانتیگراد است. از سوی دیگر مقدار قطبش پذیری این موادکاملاً ناچیز است.

برای مشخص نمودن کاربرد صنعتی این سرامیک ها، آزمایشاتی چون چگالش بخار آب (شکل۲- الف، ب، ج، د)، برخورد قطرات آب (شکل۲-و)، بررسی اثر افزایش دما بر خواص ترشوندگی (شکل۳-الف، ب) و نهایتاً آزمایشات مقاوم به سایش (شکل۳-ج، د، و) بر روی آن‌ها انجام شده است.

با توجه به شکل (۲) مشخص می‌شود که چگالش بخار آب بر روی این سطوح به صورت قطره‌ای بوده در صورتی‌که این پدیده برای سطح سیلیکون خالص به صورت فیلمی است (شکل۲- ب). در نتیجه می‌توان از این مواد به عنوان پوشش



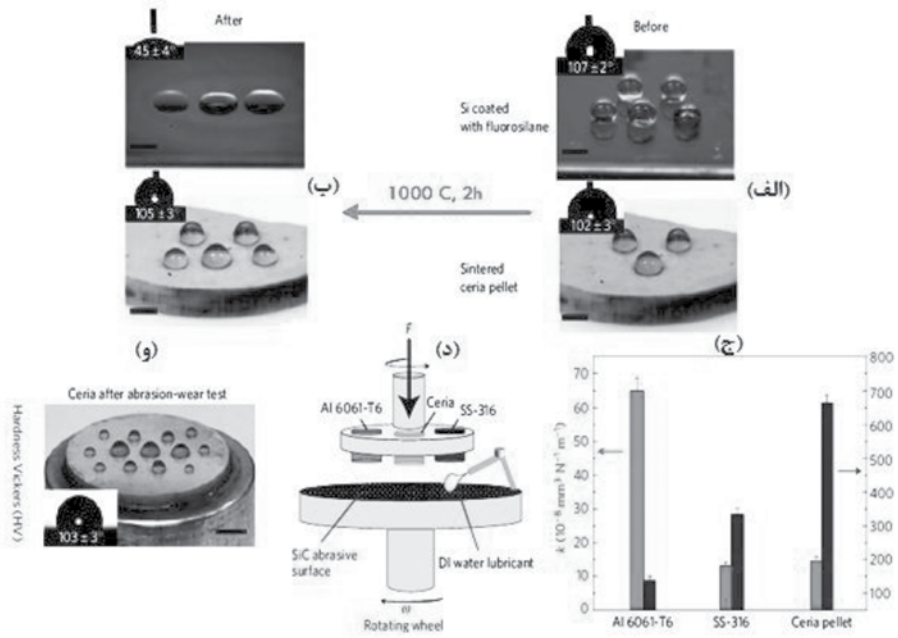
شکل ۲: الف) چگالنده آزمایشگاهی، ب) چگالش فیلمی بر روی سطح سیلیکون خالص، ج، د) چگالش قطره‌ای بر روی سطح CeO_2 و Er_2O_3، و) عکس‌های متوالی از برخورد قطره آب به سطحی از ceria [۱۱].

برای بسیاری از سطوح انتقال حرارت استفاده کرد. به طور مثال به دلیل ایجاد چگالش قطره‌ای آنها، می‌توان به کاربرد عظیم و نیاز صنعتی ساخت مبدل‌هایی با چگالش قطره‌ای اشاره کرد. چرا که ضریب انتقال حرارت این فرایند بسیار بیشتر از ضریب مشابه در چگالش فیلمی مبدل‌ها متعارف است.

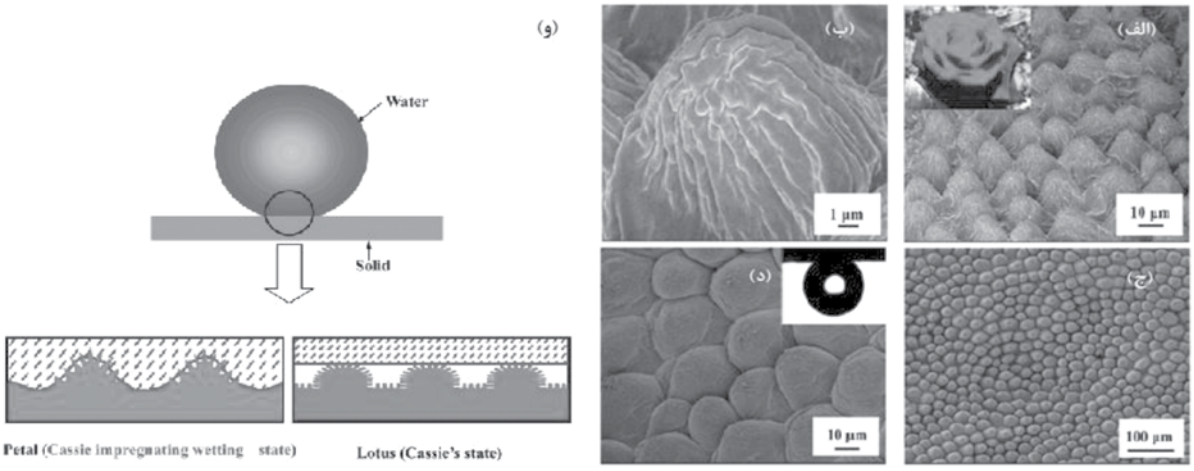
با توجه به شکل (۳– الف، ب) ، سرامیک اکسید سریا خاصیت آب‌گریزی خود را پس از ۲ ساعت در معرض دمای ۱۰۰۰ سانتیگراد حفظ می‌کند. حال آنکه این خاصیت برای سیلیکون پوشش شده با لایه آب‌گریز فلوروسیلان به دلیل تجزیه این لایه سطحی در معرض دمای بالا از بین می‌رود. با توجه به شکل (۳– ج، د، و)، ویژگی مقاوم به سایش سه نمونه سریا، آلومینا و فولادضدزنگ به‌وسیله یک طراحی ساده آزمایشگاهی مورد بررسی قرار گرفت.

همان‌طور که از شکل‌های (۳– د، و) مشخص است، سختی ویکرز سریا خیلی بیشتر از آلومینا و در حد فولاد زنگ نزن است و نرخ از دست دادن پوشش (k) نمونه مورد نظر حتی از فولاد زنگ نزن نیز بیشتر بوده و در حد فولاد سخت عمل می‌نماید. در این راستا، خاصیت آب‌گریزی خود را نیز پس از آزمایش سایش حفظ می‌نماید که نشان از ذاتی بودن این خاصیت برای آن‌ها است.

در این پژوهش جهت ساخت یک نمونه نیمه‌صنعتی، به روش اسپاترینگ یک لایه نازک از سریا بر روی سیلیکون لایه نشانی شد که دارای زوایه تماس زیاد بوده و حرکت قطرات آب به طور کامل بر روی آن برگشت‌پذیر است. اما با انجام آزمایشات افزایش دما (به مدت ۲ ساعت در دمای ۵۰۰°C و مقاوم به سایش خاصیت آب‌گریزی سیستم به دلیل تخریب زیر لایه سیلیکونی از بین می‌رود. لذا همچنان نحوه ساخت یک سیستم کاملاً آب‌گریز به صورت لایه و زیر لایه و پیدا کردن یک زیر لایه مقاوم به صورت یک چالش در این زمینه باقی می‌ماند.



شکل ۳: قطرات آب بر روی سطح سیلیکون بهبود یافته با یک لایه از ماده آبگریز fluorosilane و سطح ceria الف) پیش از افزایش دما، ب) پس از افزایش دما، شماتیکی از ستاپ اندازه‌گیری کمیت مقاوم به سایش، د) سختی ویکر و نرخ مخصوص سایش مواد ceria، Al_2O_3-6061-T6 و stainless steel-316. و) قطرات آب بر روی سطح اکسید خاکی نادر پس از آزمایش مقاوم به سایش [۱۱].



شکل ٤: (الف و ب) : تصاویر SEM از سطح گلبرگ گل رز قرمز، (ج و د) : تصاویر SEM از فیلم پلی استایرن ساخته شده به تقلید از ساختار سطحی گلبرگ گل رز قرمز، (و) سازوکار ترشوندگی در گل نیلوفر آبی و گل رز قرمز [۳۳].

۲-۲- گلبرگ‌های گل رز قرمز

مطالعه میکرو و نانوساختارهای بیولوژیکی یکی از علاقه مندی‌های پژوهش‌های اخیر به دلیل فراهم کردن خواص منحصربه‌فرد است. تعداد زیادی از برگ گیاهان، بال‌ها و پای حشرات دارای خاصیت خود پاکیزگی غیر عادی و متمایز هستند که این خاصیت به اثر گل نیلوفر آبی شناخته شده است.

قطرات آب بر روی چنین سطوحی باقی نمانده و شروع به حرکت رو پائین و خارج شدن از آن‌ها به همراه حرکات ارتعاشی می‌نمایند. لذا در طول این حرکت ذرات گرد و غبار از روی سطح زدوده می‌شوند. پدیده خود پاکیزگی بر طبق تأثیرات همزمان زبری سطح در مقیاس نانو و میکرو تعریف می‌شود که این تأثیرات منجر به خاصیت آب‌گریزی سطح مورد نظر با زاویه تماس بیشتر از ۱۵۰ درجه می‌شود. تاکنون، گستره وسیعی از سطوح به صورت تئوری و تجربی شامل فیلم‌های کربنی، پلیمرها، نانوساختار اکسیدهای غیر آلی مورد مطالعه قرار گرفته است.

در این بخش، به نحوه تهیه یک لایه پلی استایرنی با خواص فوق آب‌گریزی و همچنین خاصیت چسبندگی زیاد، با الهام از گلبرگ‌های گل رز قرمز پرداخته شده است. به صورت زیست تقلیدپذیر، خواص سطحی و ساختاری گلبرگ‌ها (شکل ۴- الف، ب) بر روی فیلم پلیمری به روش نانوپرینت با تبخیر حلال انتقال یافته است (شکل ۴- ج، د) .

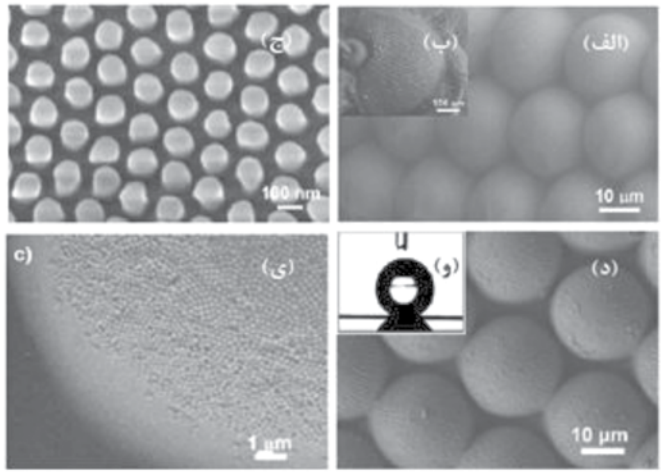
با توجه به تصویر SEM، می‌توان ساختار تقلید شده از گلبرگ را به صورت ساختار تنگ چینی از نیمکره‌ها و حفرات مابین مشاهده نمود. با انجام آزمایشات لازم زاویه تماس سطح ساخته شده ۱۵۴/۶ درجه گزارش شد؛ درصورتیکه زاویه تماس پلی استایرن خالص در حدود ۹۵ درجه است .

با توجه به شکل (۴- الف) ، سطح گلبرگ‌ها دارای آرایشی از ساختارهای میکرونی به نام micropapillae با قطری در حدود ۱۶ میکرومتر و ارتفاعی در حدود ۷ میکرومتر است. با افزایش بزرگنمایی بر روی آن‌ها (شکل ۴- ب) ، یکسری چین و چروک‌هایی در مقیاس نانومتری بر روی این ساختار میکرونی دیده می‌شود که ترکیب این دو نوع ساختار متفاوت باعث خاصیت آب‌گریزی گلبرگ‌ها با زاویه تماسی در حدود ۱۵۲ درجه شده‌اند. در اینجا باید اشاره نمود که تفاوت‌های ساختار سطحی و همچنین اندازه این ساختار برای گلبرگ‌های گل رز قرمز و گل نیلوفر آبی تفاوت‌هایی در دینامیک خاصیت‌های ترشوندگی این دو فراهم می‌نماید. به طوری‌که قطره آب بر روی گل نیلوفر سعی بر ترک سطح نموده و به پائین حرکت می‌نماید. در حالی که همان قطره با حجم مشابه بر روی سطح گل رز قرمز دوخته و بی‌حرکت می‌شود. این تفاوت را می‌توان با توجه به شکل (۴- و) توضیح داد. به طور کلی دو حالت فوق آب‌گریزی در تناسب با زبری سطح وجود دارد؛ ۱- سازوکار ونزل ، ۲- سازوکار کاسی.

در سال‌های گذشته اکثر مطالعات بر روی این دو سازوکار انجام گرفته است که اثر لوتوس از مباحث پراهمیت خواص آب‌گریزی است که از سازوکار دوم تبعیت می‌کند. لذا توجه کمتری به حالت سوم نحوه نشستن قطرات مایع بر روی سطح به نام Cassie Impregnating Wetting State شده است. شکل (۴- و) تفاوت‌های ساختاری و ترکیبات شیمیایی سطوح گل رز قرمز و نیلوفر آبی را به نمایش می‌گذارد. از آنجا که اندازه نانو و میکروساختارهای موجود در سطح گل رز بزرگتر از گل نیلوفر آبی است، قطره آب به درون شیارهای بزرگ موجود در سطح گلبرگ نفوذ می‌کند و به شیارهای کوچک راه پیدا نخواهد کرد. لذا به راحتی می‌توان درک کرد که قطره آب به سطح دوخته می‌شود و حتی با برگشت سطح افقی، قطره به دلیل برگشت پذیری بالای زاویه تماسی به سطح دوخته شده باقی می‌ماند.

۲-۳- ساختار چشم مگس

مه هنگامی تولید می‌شود که چگالش رطوبت بر روی سطح باعث تجمع قطرات مایع با قطری بزرگتر از ۱۹۰ نانومتر یا نصف طول موج مرئی (۳۶۰ nm) شود. در تکنیک ضد مه، کلمه رطوبت هنگامی استفاده می‌شود که قطرات آب به سرعت بر روی سطح پخش شده و تشکیل یک فیلم نازک دهند که این فیلم نازک از پراکندگی نور و انعکاس آن جلوگیری می‌نماید. لذا یک تکنیک ضد مه که در برگیرنده خواص آب‌گریزی باشد و بتواند از تشکیل رطوبت و قطرات میکرونی مه جلوگیری نماید، مورد نیاز است. همان‌طور که در بخش قبل اشاره گردید، اخیراً



شکل ۵: تصویر SEM از الف) ommiatidia، ب) چشم مگس، ج) نانو برآمدگی‌ها موجود بر روی میکروساختارها، د) میکروساختارهای PDMS، و) قطره آب بر روی سطح تصنعی، ی) نانوساختارهای Si [۳۵].

ساخت بایوساختارها در مقاس نانو و میکرو جهت سطوح آب‌گریز مدنظر قرار گرفته است که یکی از این تکنیک‌ها اثر لوتوس است. ولی پژوهشگران شرکت اتومبیل‌سازی جنرال موتورز اعلام کردند که سطوح با خاصیت لوتوس نیز می‌تواند دارای رطوبت باشند. چرا که اندازه قطرات مه و باران در حد میکرومتر هستند که اگر این قطرات از این حد کوچکتر شوند، می‌توانند براحتی در فواصل میکرونی سطح به دام افتند لذا در این بخش، یک تکنیک جدید در بیولوژی برای خاصیت آب‌گریزی ارائه می‌شود. ساختار چشم مگس دارای خواص ایده‌ال آب‌گریزی است که می‌تواند یک سازوکار جامع و موثر برای وضوح دید این موجودات فراهم نماید. این امر به دلیل طراحی هوشمندانه و استادانه ساختارهای نانویی و میکرونی سطح چشم است که شامل دو بخش عمده است: ۱- برآمدگی‌های نانومقیاس با آرایش تنگ چین باز (NCP) که از چگالش میکروقطرات مه بر روی سطح نیمکره‌های میکروساختار جلوگیری می‌نماید، ۲- نیمکره‌های میکروساختار با آرایش شش ضلعی بسته (HCP) که از به دام افتادن قطرات مه در حفرات مابین نیمکره‌های میکروساختار ممانعت می‌کند.

با توجه به شکل (۵- الف) ، چشم مگس از صدها نیمکره به نام ommatidia ساخته شده است که هر یک به عنوان حسگر عمل می‌نمایند. این ساختارها دارای قطر ۲۶ میکرومتر و با آرایش شش ضلعی تنگ چین هستند. سطح هر یک از این حسگرها به‌وسیله‌ی تعداد زیادی برآمدگی در مقیاس نانو پوشیده شده است (شکل ۵-ج). این نانوساختارها به صورت منظم و یکنواخت با فواصلی حدود ۴۷ نانومتر و با قطری در حدود ۱۰۰ نانومتر در کنار یکدیگر به صورت شش ضلعی چیده شده‌اند.

در این ساختار نیز شبیه گلبرگ‌های گل نیلوفر و پای عنکبوت، هوا در نانوساختارها و نیمکره‌ها به دام می‌افتد و یک توده ی پایدار از خود در این ناحیه ایجاد می‌نماید که به عنوان یک سد در مقابل قطرات آب عمل نموده و سطح تماس قطرات ریز مه را با سطح چشم کاهش می‌دهد. از سوی دیگر، ساختار نامنظم برآمدگیها بر روی بستری از نیمکره‌ها باعث جدایش فازی شده و تشکیل سه فاز گاز- مایع- جامد می‌دهند. بنابراین ترکیب نانوساختارهای برآمده و میکروساختارهای نیمکره‌ای بر روی سطح چشم می‌تواند یک سطح ایده‌ال آب‌گریز تشکیل دهد.

اگرچه ساختار چشم مگس و گلبرگ‌های گل نیلوفر هر دو آب‌گریز هستند اما تفاوت‌هایی نیز با هم دارند. همان‌طور که پیشتر نیز گفته شد، زبری‌های موجود در روی سطح گلبرگ به صورت اتفاقی چیده شده‌اند که فاصله آن‌ها از یکدیگر در حد قطر متوسط یک قطره مه است. لذا قطرات کوچک در زمان‌های طولانی براحتی می‌توانند در این فواصل بدام افتاده و سطح را آب‌دوست جلوه دهند. جهت درک بهتر تأثیر و سهم نانو و میکروساختارهای سطح چشم در بحث آب‌گریزی، این سطح به روش فوتولیتوگرافی به کمک پلیمر PDMS و سیلیکون ساخته شده است . شکل (۵- د) نمایی از این سطح مصنوعی را به نمایش می‌گذارد که از تعداد زیادی از نیمکره‌هایی از جنس پلیمر PDMS ساخته شده که دارای قطری در حدود ۲۲ میکرومتر و آرایش شش ضلعی تنگ چین هستند. با بزرگنمایی مشخص می‌شود که سطح هر یک از نیمکره‌ها به‌وسیله‌ی نانوساختارهای برآمده از جنس سیلیکون با قطر متوسط ۱۰۰ نانومتر و ساختار شش ضلعی تنگ چین پوشیده شده است (شکل ۵- ی). شکل (۵- و) یک قطره آب را بر روی سطح به نمایش می‌گذارد که زاویه تماس آن در حدود ۱۵۵ درجه است که نشان می‌دهد با تلفیقی از میکروساختارهای PDMS و نانوساختارهای سیلیکون، خاصیت آب‌گریزی به ارمغان می‌آید. البته باید توجه داشت که خاصیت آب‌گریزی این سطح خیلی کمتر از چشم مگس است. چرا که نانوساختارهای موجود بر روی نیمکره‌های میکرونی به خوبی سطح واقعی آرایش نیافته‌اند که این امر به دلیل محدودیت روش ساخت است. همچنین نانوساختارهای سیلیکونی دارای مقداری عیوب بوده که می‌توانند درصدی از حضور هوای به تله افتاده در حفرات را کاهش دهند. لذا این اتفاق باعث کاهش زاویه تماس و خاصیت آب‌گریزی می‌شود از این‌رو ساخت یک نانوساختار شبیه برآمدگی‌های NCP همچنان یک چالش محسوب می‌شود.

۲-٤- پاسخ هوشمند سطوح نانولوله‌های کربنی به خواص ترشوندگی

ترشوندگی خانواده کربن‌ها بالاخص نانولوله‌ها به‌وسیله‌ی مایعات به دلیل کاربردهای مختلف از جمله داروهای بایویی، بایوحسگرها، پایه‌های کاتالیست و کامپوزیت یکی از مهمترین خواص سطحی آن‌ها به شمار می‌رود که معمولاً

به‌وسیله‌ی زاویه تماس آن‌ها بیان می‌شود. به طور کلی کنترل ترشوندگی نانولوله در هنگام استفاده از آن برای تولید نانوکامپوزیت‌ها یکی از مزیت‌های مهم است. روش‌های مختلفی از جمله اسید شویی ، روش امواج ماکروویو ، جایگذاری اتم روی سطح آن‌ها برای تبدیل خواص فوق آب‌گریزی و آب‌دوستی به یکدیگر وجود دارد که هر یک دارای معایب مختلفی هستند. از سوی دیگر مطالعات اندکی درباره تبدیل خواص آب‌دوستی به فوق آب‌گریزی نانولوله‌ها انجام شده است.

آماده‌سازی در شرایط محیطی بدون رطوبت به کمک ادغام اشعه UV و Ozone براحتی می‌تواند سطح نانولوله‌های کربنی منظم شده در راستای عمودی را از حالت فوق آب‌گریز به فوق آب‌دوست تبدیل نماید. با افزایش دما (۶۵۰–۷۵۰ سانتیگراد) در محیط خلاء می‌توان سطح آن‌ها را از حالت فوق آب‌دوست به فوق آب‌گریز تبدیل نمود که دارای کمترین عیوب بر روی نانولوله است.

به طوری‌که جهت تبدیل سطح فوق آب‌گریز نانولوله‌ها به سطح فوق آب‌دوست از UV & Ozone Dry Stripper به همراه گاز اکسیژن در دمای ۵۰ °C استفاده گردیده است و از سوی دیگر برای تبدیل برگشت‌پذیر این خواص، یک کوره لوله‌ای شکل با دمای حدود ۶۲۵ سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه به کار گرفته شده است .

با توجه به شکل (۶– الف)، هنگامی که یک قطره آب بر روی فیلمی از نانولوله‌ها (به دلیل خاصیت فوق آب‌گریزی داتی آنها) قرار داده می‌شود، قطرات آب بدون آنکه سطح را مرطوب نمایند، دارای زاویه تماس ۱۵۸ درجه هستند. همان‌طور که در شکل (۶– الف) نشان داده شده است، استفاده از روش UV & Ozone در کمتر از ۱۰ ثانیه خاصیت آب‌گریزی نانولوله‌ها به خاصیت آب‌دوستی تغییر می‌نماید. در طول این فرایند، مولکول‌های O_3 به مولکول‌های O_2 و O تحت شرایط امواج UV با طول موجی در حدود ۲۰۰–۳۰۰ نانومتر تجزیه می‌شود.

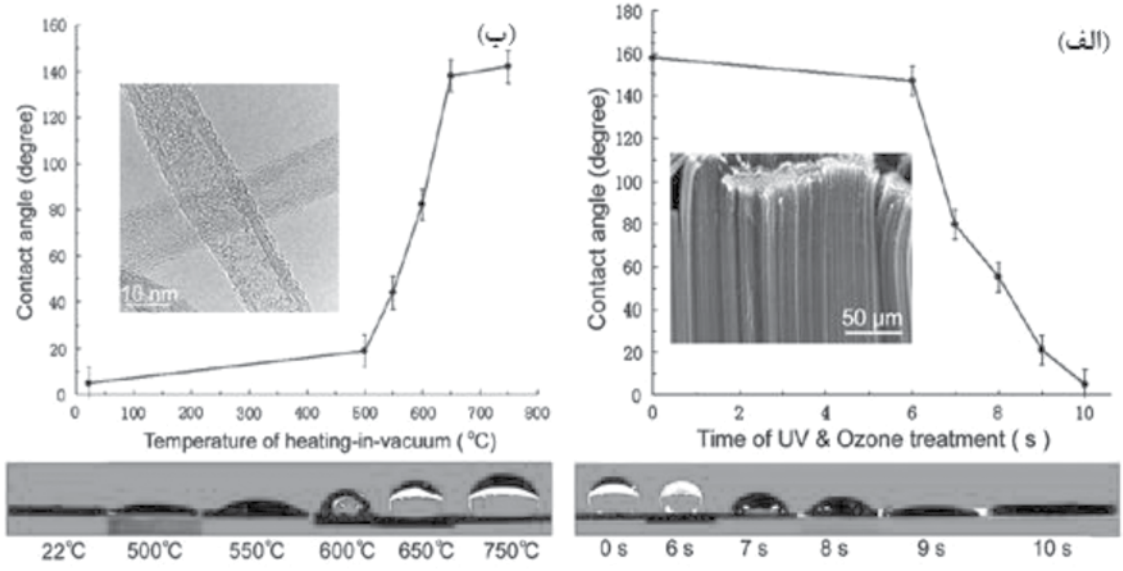
به طور همزمان، بر روی سطوح نانولوله، نقاط گسسته، نقایص ظاهری و پیوندهای آویخته مانند H–، COOH– و CO= در معرض اشعه UV قرار گرفته و تهییج می‌گردند. در این راستا، اتم‌های اکسیژن و مولکول‌های تازه O_2 براحتی می‌توانند با عیوب موجود و پیوندهای آویخته بر روی سطح نانولوله واکنش داده و باعث ایجاد خواص آب‌دوستی آن شوند.

به صورت برگشت‌پذیر، می‌توان از روشی برای برگشت خاصیت آب‌دوستی نانولوله‌ها به خاصیت آب‌گریزی آن‌ها استفاده نمود. هنگامی که فیلمی از نانولوله‌های آب‌دوست شده در یک کوره لوله‌ای شکل در محدوده دمایی ۵۰۰–۷۵۰ سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه قرار گیرد، زاویه تماس قطره با سطوح مذکور از ۵ درجه (فوق آب‌دوست) به بیشتر از ۱۵۰ درجه (فوق آب‌گریز) افزون می‌یابد. همان‌طور که شکل (۶–ب)، نشان می‌دهد، هنگامی که نمونه آب‌دوست در خلاء (۰/torr02) تا دمای ۵۰۰ سانتیگراد به مدت ۱۰ دقیقه حرارت داده می‌شود زاویه تماس از ۵ به ۱۸ درجه افزایش می‌یابد.

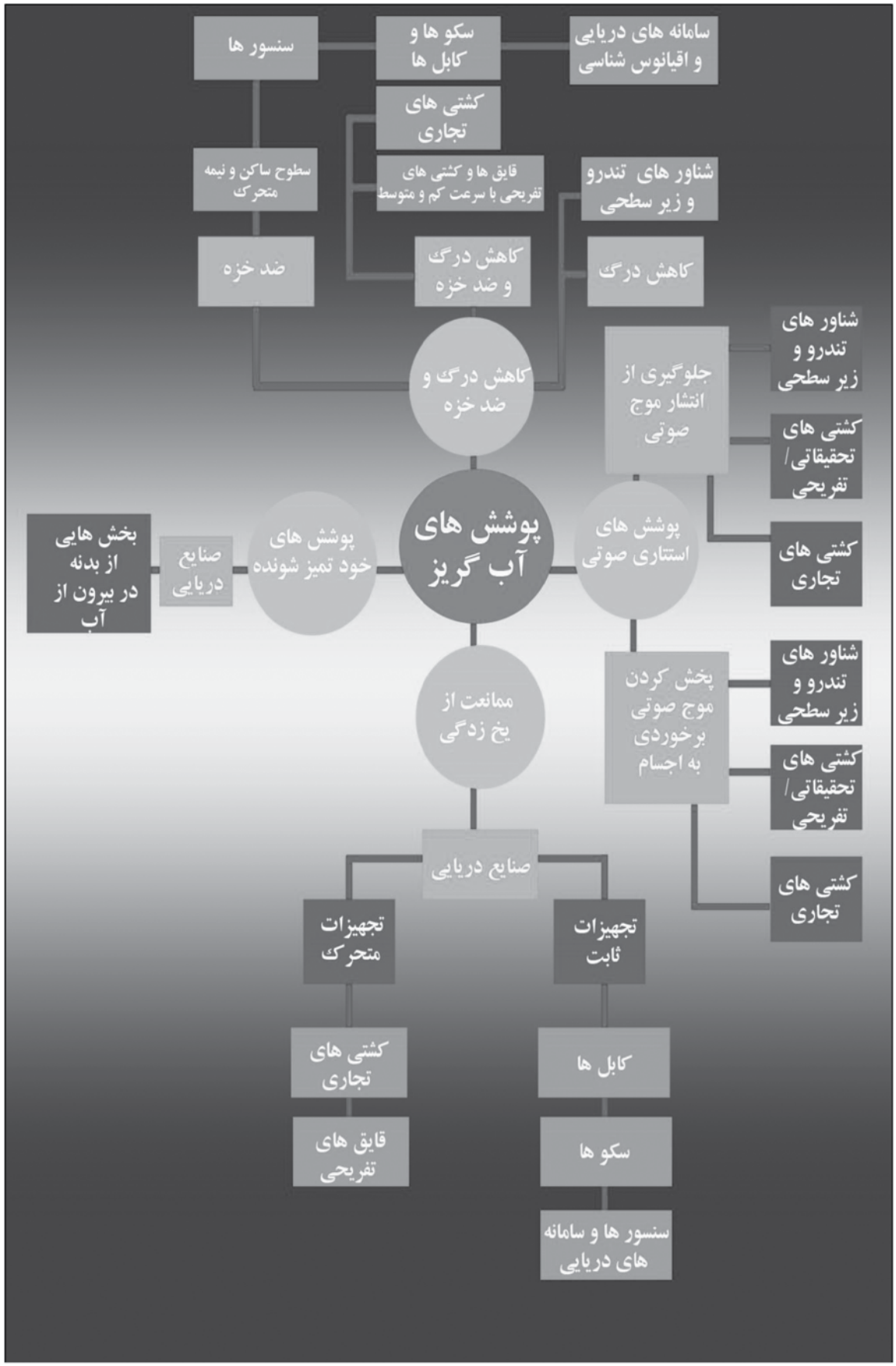
این امر بدان علت است که مولکول‌های جذب فیزیکی شده از جمله O_3، O_2، O، H_2O و CO_2 که باعث افزایش زاویه تماس گردیده بودند، به‌وسیله گرمای داده شده تبخیر می‌شوند. با ادامه دادن حرارت تا دمای ۷۵۰ سانتیگراد، پیوند شیمیایی O_3 از بین رفته و بیشتر ترکیبات آلی موجود در سطح می‌سوزند. در این فرایند تصور می‌شود که مرحله زدودن اوزون یکی از پراهمیت‌ترین مراحل این فرایند محسوب شود.

۳–کاربری سطوح آب‌گریز و جایگاه آن در بازار داخلی

در ادامه به بررسی کلی کاربرد سطوح آب‌گریز در صنعت و زندگی روزمره به شکل ملموس‌تری پرداخته می‌شود. از جمله کاربردهای صنعتی سطوح آب‌گریز می‌توان به خودتمیزشوندگی سطوح، افزایش انتقال حرارت، ریزتراشه‌های طبی و الکتریکی، کاهش نیروی درگ در صنایع کشتی‌سازی و تولید قایق‌های تندرو، کاهش خوردگی از جمله در محیط دریا، منسوجات ضد آب، پنل‌های انرژی خورشیدی، پوشش‌های ضد رسوب، تجهیزات آزمایشگاهی و تراشه ها،



شکل ٦: زاویه تماس الف) استفاده از اشعه UV & Ozone، ب) استفاده از دمای بالا در شرایط خلاء [۳۹].



شکل ۷: درخت فناوری پوشش‌ها و رنگ‌های آبگریز [۵۰]

جدول ۱: فهرست محصولات برخی از شرکت‌های داخلی و خارجی فعال در زمینه پوشش‌های آبگریز و فوق آبگریز

	نام شرکت	محصول	پایگاه اینترنتی
شرکت‌های داخلی	نانوپوشش نوین البرز	پوشش‌های ضد آب	www.n-alborz.ir
	نانو پارسه	پوشش‌های محافظ آبگریز در سطوح مختلف	www.nanoparse.com
	نانوپوشش طوس	نانو زایکوسیل	www.nanopooshesh.com
	اکسیر نانو شریف	پوشش آبگریز برای سطوح فلزی، پوشش فوق آبگریز برای انواع پارچه	www.exirnanosharif.ir
	نانو لوتوس کیمیا	ضد آب‌سازی سطوح گچ، منسوجات و ساختمان	www.nanolotuskimya.com
	نانو هورسان	آبگریز کردن سطوح ساختمانی، نساجی و غیره	www.nanohursun.ir
	نانو فراز سپاهان	محلول پوشش آبگریز بر روی آجر، محلول ایجادکننده پوشش فوق آبگریز	www.nanofaraz.com
	بسا فن آوران نصیر	تولید دستگاه صنعتی آبگریزکننده " پلاسما دژ"	www.basafan.com
	صنایع عایق سپاهان	پشم سنگ با استفاده از نانوذرات آبگریز	www.ayeghsepahan.com
	اکسیر شرق مشهد	محلول آبگریزکننده سطوح ساختمانی، آجر و سیمان	www.exirshargh.com
	گلنور	چراغ‌های روشنایی فضای باز دارای پوشش نانومتر با خاصیت آبگریزی	www.golnoor.com
	فن آوران راسخون	سوسپانسیون آبگریزکننده پارچه پنبه پلی‌استری حاوی نانوذرات سیلیکا	www.rasekhoontech.com
	شریف نانو پارس	نانوکلوئید ایجادکننده پوشش آبگریز سطوح جذبی و غیر جذبی	www.sharifnanopars.com
	سپنتا نوین ویرا	کفش آبگریز با استفاده از فناوری پلاسما	www.kafshsepanta.com
	نانوسان	اسپری ضدآب‌کننده پارچه و آبگریزکننده خودرو	www.nanosunco.com
	رنگ و رزین الوان	نانو امولسیون ایجادکننده پوشش آبگریز	www.alvanpaint.com
	نانو پاد شریف	محصول آبگریز شیشه، بدنه خودرو، منسوجات و غیره	www.nanopadsharif.com
	اقیانوس آبی	رنگ‌های پوششی ضدخزه	www.ieboco.com
شرکت‌های خارجی	NSG (Pilkington)	تجاری‌سازی شیشه‌های خود تمیزشونده (برای اولین بار)	www.pilkington.com
	Lotusan	رنگ‌های خود تمیز شونده	www.lotusan.de
	Cardinal	شیشه‌های خود تمیز شونده	www.cardinalcorp.com
	Saint-Gobain	شیشه‌های خود تمیز شونده	www.saint-gobain.com
	PPG	استفاده از مواد خود تمیز شونده در کلیه محصولات خود	www.ppg.com/en/pages/default.aspx
	Aculon	سطوح آبگریز و روغن گریز و کار برد آن در قطعات الکترونیکی	www.aculon.com
	Nanotech	پوشش‌های آبگریز	www.nanotechcoatings.com
	ESU high-tech	رنگ و پوشش‌های آبگریز	www.alibaba.com
	NTTAT	رنگ‌های آبگریز	www.hirecpaint.com

پوشش‌های با اصطکاک کم و غیره اشاره کرد. در جدول (۱) فهرست کلی برخی از شرکت‌های فعال در زمینه سطوح آب‌گریز در داخل و خارج از ایران اشاره شده است. همان‌طورکه مشخص است، بیشترین فعالیت شرکت‌های داخلی در حوزه ساختمان، زیبایی شهری، منسوجات، و رنگ و رزین است که در صنعت دریایی

نیز کاربرد دارد. در ادامه به کاربرد سطوح آب‌گریز در دو صنعت مهم دریایی و ساختمان اشاره می‌شود.

۳-۱- صنعت دریایی

قرارگرفتن ایران بین دو دریای خزر و خلیج فارس و همچنین مرتبط بودن بخش قابل ملاحظه‌ای از صنعت ایران به حوزه دریایی توجه صنعتگران و پژوهشگران را به حل مشکلات این صنعت از طریق پوشش‌های آب‌گریز جلب نموده است. به طور کلی کاربرد پوشش‌های آب‌گریز را در این صنعت می‌توان به چهار دسته: ۱- پوشش‌های استتار صوتی، ۲- ممانعت از یخ زدگی، ۳- پوشش‌های خود تمیزشونده، ۴- کاهش نیروی درگ و ضدخزه عنوان کرد که شکل (۷) به صورت کامل‌تر بیان کرده است. همچنین در نقشه راه فناوری دریایی، پیش بینی شده است که تا سال ۱۴۰۴ شمسی، نیازهای این صنعت مهم که در زیر آمده است برطرف شود:

۱- افزایش سرعت در نفتکش‌ها برای کم کردن مصرف سوخت
۲- استتار صوتی شناورهای تندرو و زیر سطحی
۳- نگهداری تجهیزات برای مدت طولانی در زیرآب بدون خزه گرفتگی
۴- افزایش سرعت در زیرسطحی‌ها و شناورهای تندرو
۵- حفاظت از محیط زیست و جلوگیری از انتشار آلاینده‌ها و مواد سمی
۶- حفظ بدنه کشتی‌ها از خزه گرفتگی
۷- جلوگیری از پوسیدگی بدنه بیرونی کشتی‌ها براثر رطوبت
۸- جلوگیری از یخ زدگی در بدنه کشتی ها.

تقوایی و همکاران با ایجاد پوشش نانوذرات فوق آب‌گریز بر روی سطح آلومینیوم توانستند نیروی اصطکاکی را حدود ۷۷ درصدکاهش دهند که می‌تواند در پوشش بدنه شناورهای تندرو کاربرد داشته باشد. این فوق آب‌گریزی که باعث خودتمیزکنندگی هم می‌شود، همان‌طور که ذکر شد، به اثر گل نیلوفر آبی شهرت دارد. همچنین تخمین زده شده است که تعداد مقالات منتشر شده در حوزه پوشش‌های ضد خزه سالانه به طور متوسط ۲ الی ۳ و مقالات مرتبط با کاهش درگ سالانه ۳ الی ۴ مقاله منتشر باشد که با سوق دادن و برنامه‌ریزی مسیر پژوهش‌ها به سمت اولویت‌ها، مسیر رفع نیازها با سرعت بیشتری به افق۱۴۰۴ نزدیک خواهد شد .

۳-۲- صنعت ساختمان

استفاده از پوشش‌های آب‌گریز و فوق آب‌گریز در صنعت ساختمان نه تنها باعث ایجاد ارزش افزوده می‌شود بلکه افزایش دوام و کیفیت مصالح ساختمانی را به همراه دارد. همچنین باتوجه به آینده نگری کارشناسان حوزه فناوری نانو، صنعت ساختمان قادر است طی چند سال آینده بازاری در حدود ۵۰۰۰ میلیارد ریال در محورهای پژوهشی عایق گرما و رطوبت، شیشه‌های هوشمند و از جمله پوشش‌های خودتمیزشونده و دیگر محصولات ایجاد کند.

مضافاً، از جمله کاربردهای پوشش‌های خود تمیزشونده آب‌گریز در این صنعت مانند ذرات دی اکسید سیلیکون که برای پوشش دادن برای فلزات، شیشه، سرامیک، سنگ و سطوح پلاستیکی کاربرد دارد می‌توان اشاره کرد که کاربری بسیار آسان (اسپری کردن و سپس عملیات حرارتی نیمه‌شفاف و شفاف) و بهره وری مناسبی به همراه دارد.

٤-کاربری سطوح آب‌گریز و جایگاه آن در بازار خارجی

سطوح آب‌گریز در بازارهای جهانی نیز جایگاه بسیار مناسبی دارد مانند ضدآب کردن قطعات الکترونیکی، پارچه‌های خود تمیز شونده، پوشاک و لوازم خانگی و بهداشتی که همواره رو به رشد بوده است به طوری که از سال ۲۰۱۰ تا ۲۰۲۵ درآمد حاصل از نانوپوشش‌های خودتمیزشونده آب‌گریز از ۲۰۰ میلیون دلار به بیش از ۷۹۰ میلیون دلار خواهد رسید. همچنین در ۱۹ مارس ۲۰۱۵ نانومارکت طبق گزارشی اعلام کرد که بازار سطوح هوشمند و خودتمیزکننده تا سال ۲۰۲۰ به حدود ۱۳/۵ میلیارد دلار خواهد رسید. همچنین در این پیش بینی اشاره شده است که بازار سطوح هوشمند سلول خورشیدی، سطوح دیوارهای خود تمیزکننده و شیشه‌ها بیشترین گردش مالی را خواهند داشت.

۵-نتیجه‌گیری

در این مقاله، آخرین دستاوردها در زمینه خواص ترشوندگی شامل خواص سرامیک‌های اکسیدی خاک‌های نادر، اثر گلبرگ گل رز، خواص ضد رطوبت ساختار چشم مگس و برگشت پذیری خواص سطحی نانولوله‌ها جهت استفاده در سطوح فوق آب‌گریز مرور گردید. به طوری‌که دیدگاه تجربی بحث حاضر پیش‌بینی می‌کند که با الهام از بیولوژی و در نظر گرفتن کاربرد فیزیک سطح می‌توان به نتایج خوبی دست پیدا نمود.

در این مقاله برخی از جوانب و اهداف ساخت و کاربرد سطوح آب‌گریز بررسی گردید. حال آنکه تعداد زیادی از چالش‌ها و مباحث همچنان دست نخورده باقی‌مانده است. چرا که همچنان استانداردی برای تولید سطح فوق آب‌گریز و پژوهش عظیم در این زمینه به عنوان چالش وجود دارد.

علی رغم دشواری‌های تئوری این قضیه، سطوح آب‌گریز هر روز بیشتر مورد توجه قرار می‌گیرد و کاربردهای بالقوه این شاخه از علم سطح بیش از پیش تشخیص داده می‌شود.

به طوری‌که می‌توان با بهره بردن از تکنیک‌های تلفیقی نانو و میکروساختارها، روش‌های ساخت فیزیکی ساده، مواد پیشرفته و الهام گرفتن از طبیعت موجود از محدوده وسیعی از مواد غیرآلی، پلیمری، آلی و غیره در این زمینه استفاده نمود. لذا این مقاله می‌تواند در جهت استفاده از سطوح آب‌گریز و فوق آب‌گریز در زندگی روزمره علمی و عملی سود آور باشد.

پی‌نوشت:

۱- یوسف تمثیلیان- استادیار و عضو هیئت علمی دانشکده مهندسی دانشگاه شهید چمران اهواز
۲- استادیار و عضو هیئت علمی پژوهشکده علوم و فناوری نانو دانشگاه صنعتی شریف
۳- فارغ التحصیل مقطع کارشناسی گروه مهندسی مواد و متالوژی دانشگاه شهید چمران اهواز