

## مروری بر ابر آبگریزی: خاصیتی ویژه در منسوجات

### A Review on Superhydrophobicity: A Characteristic Property of Textiles

زهرا مزروعی سبدانی، اکبر خدایمی\*

اصفهان، دانشگاه صنعتی اصفهان، دانشکده مهندسی نساجی، صندوق پستی ۸۴۱۵۶-۸۳۱۱۱

تاریخ دریافت: ۹۲/۰۴/۱۱ تاریخ پذیرش: ۹۲/۰۶/۲۰

## چکیده

در موارد بسیاری، خواص سطح پلیمرها متفاوت از خواص توده کالا و حتی مهم‌تر از آن است. ساختار سطح الیاف، در فرایند و استفاده بعدی الیاف و منسوجات، از اهمیت بسیاری برخوردار است. زیرا خواصی همچون اصطکاک، چسبندگی، جذب، نفوذ مایعات، رنگ‌پذیری، آبگریزی و آبدوستی همگی تحت تأثیر سطح هستند. برای تولید مواد نساجی با کارایی مدنظر، سطح الیاف معمولاً با پوشش‌های پلیمری اصلاح می‌شود. مدتهاست که آبگریزی سطح الیاف یکی از مهم‌ترین اهداف صنایع بوده است. به تازگی، برای افزایش مقدار آبگریزی سطح، افزون بر استفاده از پوشش‌های آبگریز با انرژی سطحی کم، از تغییر فیزیکی ساختار سطح به شکلی که زبری‌هایی در ابعاد میکرو-نانو ایجاد شود، نیز استفاده می‌شود. چنین سطوحی به عنوان سطوح ابر آبگریز با خواصی شبیه برگ نیلوفر آبی شناخته می‌شوند. تاکنون از روش‌های متعددی برای ایجاد زبری سطح و مواد مختلف همچون سیلان‌ها و فلونوروکربن‌ها برای کاهش انرژی سطح استفاده شده تا بتوان سطح ابر آبگریز را روی مواد مختلف مانند فلز، شیشه، پلیمر و منسوج ایجاد کرد. در این مقاله، مختصری درباره منسوجات ابر آبگریز، روش تهیه و خواص آنها بحث شده است.

## مقدمه

بنابراین، در تهیه این سطوح به دو موضوع اساسی باید

توجه شود:

- ایجاد زبری مناسب روی سطح و

- کاهش انرژی سطح [۱۱].

از ویژگی‌های مهم این سطوح می‌توان به خودپاک‌کنندگی آنها در برابر بارش باران اشاره کرد [۱۲]. از آنجا که شبیه‌سازی این ویژگی روی مواد مختلف سبب بهبود کارایی و سهولت نگهداری آنها می‌شود، این مسئله اهمیت زیادی در صنعت و سایر کاربردها دارد. به عنوان نمونه می‌توان به ایجاد خاصیت خودپاک‌کنندگی در نمای ساختمان‌ها، بدنه خودروها، کشتی‌ها و بخش بیرونی شیشه‌ها اشاره کرد [۹]. به همین علت در این مقاله، مروری بر سطوح ابر آبگریز در طبیعت شده تا با الهام از آنها بتوان شبیه‌سازی زیستی روی سطوح بشرساخته به‌ویژه منسوجات ابر آبگریز را امکان‌پذیر ساخت.

قرن‌هاست که دفع آب و روغن از اهداف مهم پژوهشگران و تولیدکنندگان در صنعت نساجی بوده است [۱]. روش‌های مختلف عمل‌آوری سطح الیاف و پارچه‌ها برای دستیابی به حداقل آبگریزی مؤید این موضوع است [۲،۳]. البته هنوز هم به پژوهش‌های بیشتر در این زمینه برای ایجاد کمترین دافعیات در برابر آب و سایر مایعات نیاز است. طبیعت راهکاری را پیش روی پژوهشگران قرار داده است تا با ترکیب شیمی و فیزیک بتوان سطوح با زاویه تماس آب بیش از  $150^\circ$  را ایجاد کرد که به سطوح ابر آبگریز یا فرا آبگریز معروف هستند [۴-۸]. برگ‌های نیلوفر آبی به‌طور غیرعادی آبگریزند و خود را تمیز نگه می‌دارند. دلیل این آبگریزی، زبری‌های بسیار ریز قابل مشاهده با میکروسکوپ الکترونی به همراه یک لایه چرب آبگریز روی سطح این برگ‌ها، گزارش شده است [۹،۱۰].

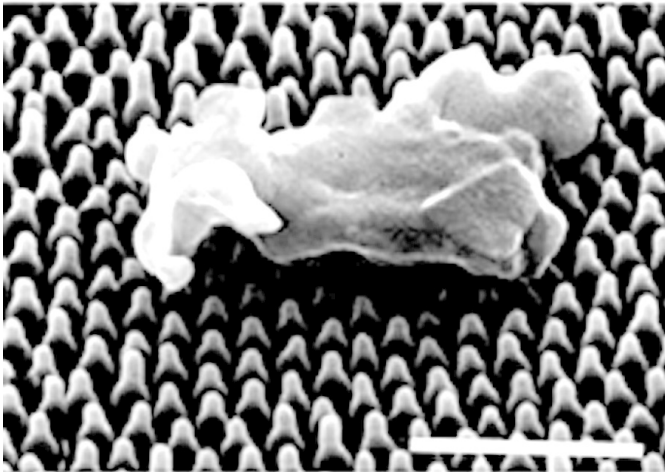
## کلمات کلیدی

ابر آبگریزی،

نانوفناوری،

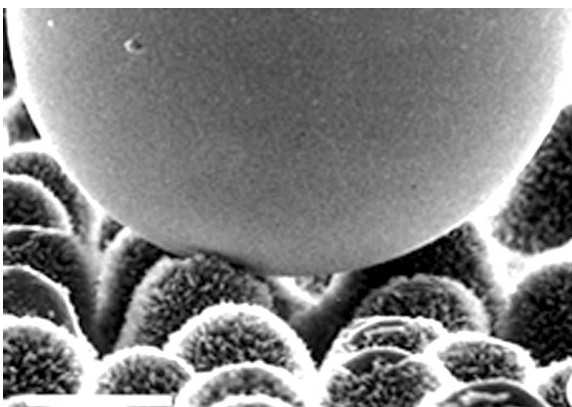
زبری،

انرژی سطح



شکل ۲- کاهش سطح تماس ذره آلوده و سطح ناهموار روی بال جیرجیرک [۹].

شست‌وشو و خشک‌شدن به مقدار قابل توجهی باقی می‌ماند و فقط زمانی که در معرض باران‌های سنگین قرار گیرند، زدوده می‌شوند [۱۸،۹]. در شکل‌های ۲ و ۳ به ترتیب کاهش سطح تماس ذره-سطح و قطره-سطح به دلیل ناهمواری روی برگ‌های پاپیلوس و بال حشرات مشاهده می‌شود. در واقع قطره‌ها فقط با سر برجستگی‌های روی لایه اپی کوتیکل قرار گرفته روی سلول‌های پوستی در تماس هستند. ذرات آلوده، مطابق شکل ۴، به مایع می‌چسبند و با قطره روی لیف حرکت می‌کنند [۹]. کاهش گروه‌های قطبی روی سطح منجر به کاهش انرژی سطح می‌شود. این موضوع در بیشتر موم‌های لایه اپی کوتیکل که از جنس هیدروکربن‌ها هستند، قابل مشاهده است. در اینجا به این دلیل که هوا بین برجستگی‌های روی سطح محبوس می‌شود، سطحی کامپوزیتی شکل می‌گیرد (شکل ۳). این موضوع باعث افزایش تماس متقابل آب-هوا و کاهش تماس آب-جامد می‌شود. در این حالت پخش شدن قطره اتفاق نمی‌افتد و آب به شکل قطره کروی باقی می‌ماند. زاویه تماس قطره وابسته به کشش سطحی آب است. از طرفی، چون ذرات معمولاً بزرگ‌تر از ساختارهای سطح هستند، فقط با نوک ناهمواری‌ها در تماس‌اند. در نتیجه سطح تماس بین آن‌ها کاهش می‌یابد (شکل ۲) و تمایل آنها برای چسبیدن به سطح قطره آب بیشتر می‌شود (شکل ۴).



شکل ۳- اثر ناهمواری بر سطح تماس قطره جیوه و قلقاس [۹].

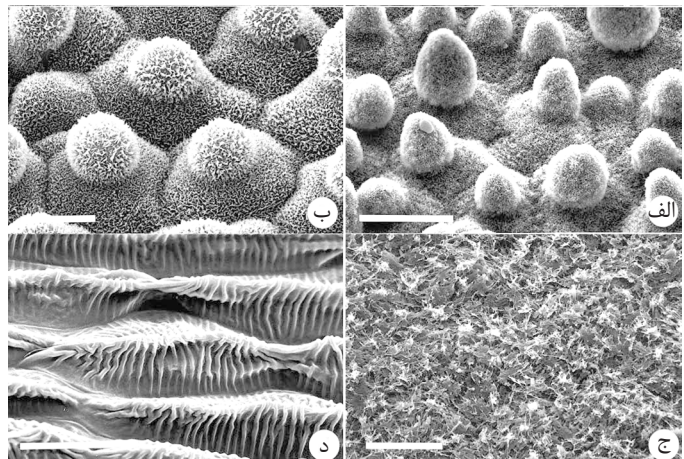
بنابراین، افزون بر ارائه نظریه‌های حاکم در این زمینه، برخی از مهم‌ترین روش‌های تهیه، عوامل اثرگذار و آزمون‌های ارزیابی مقدار آبگریزی ارائه شده است.

#### برگ گیاهان و بدن حشرات: نمونه سطوح ابر آبگریز در طبیعت

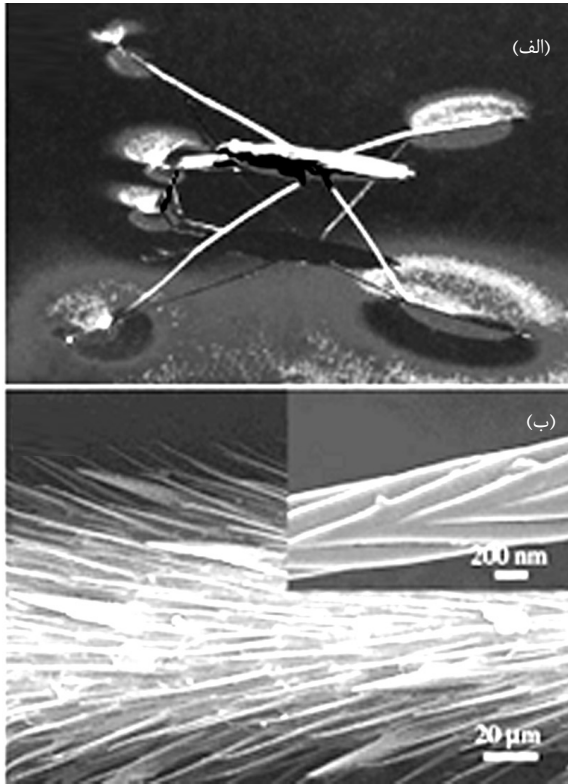
ابر آبگریزی برگ‌های نیلوفر آبی را اولین بار Barthlott و Neinhuis [۹] مشاهده کردند. ظهور میکروسکوپ الکترونی پویشی (SEM)، با دقت زیاد باعث مطالعات دقیق‌تر ریزساختارهای گوناگون روی سطح خارجی گیاهان شده است (شکل ۱). تصاویر میکروسکوپ الکترونی ریزساختارهایی در ابعاد نانو (۱۲۰ nm) و میکرو (۵-۹ μm) را روی سطح این برگ‌ها نشان می‌دهد. آبگریزی زیاد این برگ‌ها به وجود ساختارهای دوگانه میکرو و نانو به‌طور هم‌زمان و موم‌های آبگریز روی سطح برگ نسبت داده می‌شود که در گیاهان خاکی فراوان دیده می‌شود.

هر سلول روی سطح (epidermal cell)، یک برجستگی در مقیاس میکرومتر را نشان می‌دهد که خود نیز شامل برجستگی‌های ریزتر در ابعاد نانوست و با یک لایه متراکم موم (wax) پوشانده شده است. موم‌های لایه آخر که با ضخامت ۱-۵ μm روی سطح کوتیکل قرار گرفته‌اند، دلیل اصلی آبگریزی‌اند. چنین خواص آبگریزی در سایر گیاهان نیز قابل مشاهده است [۱۰]. برگ‌های آبگریز گیاهان، ساختارهای سطحی مختلفی دارند. خاصیت آبگریزی در این برگ‌ها به‌طور مشخص به دلیل موم‌های بلوری لایه اپی کوتیکل در ترکیب با سلول‌های پوستی پاپیلوسی است [۹]. این موم‌ها مخلوطی از ترکیبات آلیفاتیک، به‌ویژه ترکیبات بدون اگزانول (nonacosanol) و اگزان‌دی‌ال (nonacosanediol) هستند [۱۳]. زاویه تماس معمولاً بیش از ۱۵۰° است [۹].

از مهم‌ترین ویژگی‌های این سطوح می‌توان به خواص خودپاک‌کنندگی آن‌ها اشاره کرد. ذرات مختلف بدون در نظر گرفتن اندازه و ماهیت شیمیایی آن‌ها، روی برگ‌های آبگریز این گیاهان به کمک باران‌های طبیعی یا مصنوعی زدوده می‌شوند. این موضوع تا زمانی که موم آبگریز روی سطح از بین نرود، ادامه دارد. ولی همین ذرات روی سطح گیاهانی با قابلیت ترشوندگی، پس از



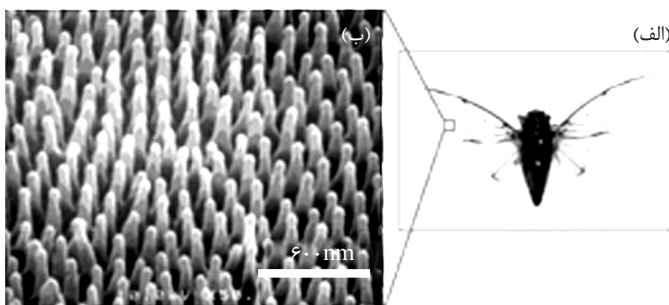
شکل ۱- تصاویر SEM سطح آبگریز و ناهموار چند برگ: (الف) نیلوفر آبی (Nelumbo usifera)، (ب) قلقاس (Colocasia esculenta)، (ج) Brassica oleracea با لایه متراکم موم‌های بلوری بدون پاپیلوس و (د) بال‌های کوتیکلی [۹].



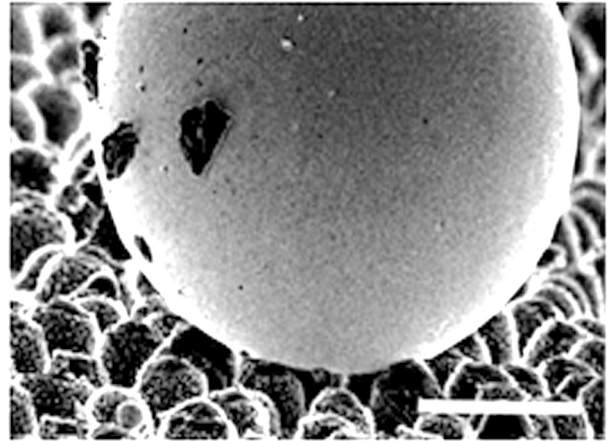
شکل ۶- پاهای ابر آگریز حشرات سبک روی آب: (الف) حشره روی سطح آب و (ب) تصویر SEM از پاهای حشره (ساختارهای سوزنی شکل در مقیاس میکرو همراه با نانوشیارهای روی آن) [۷].

۹۰ nm بین آنهاست. این ساختار باعث خودپاک کنندگی آنها می شود (شکل ۷).

در شکل ۸ ساختار ابر آگریز پر مرغابی نشان داده شده است که می تواند الهام بخش ایجاد سطوح ابر آگریز نرم باشد. سطح بدن مارمولک ها نیز که منشأ خلایقیت های زیادی در نانوفناوری بوده، نمونه عالی ابر آگریزی همراه با خاصیت خودپاک کنندگی است [۱۰] (شکل ۹). پیش از اینکه ابر آگریزی و نظریه های حاکم بر آن در سطوح ابر آگریز مصنوعی بررسی شوند، بهتر است اندکی درباره زاویه های ایجاد شده روی سطح به وسیله قطره آب و سپس برخی نظریه های مهم حاکم در این زمینه برای ارزیابی ابر آگریزی سطح توضیح داده شود تا درک مطالب بعدی راحت تر شود.



شکل ۷- تصویر: (الف) نوعی ملخ (Cicadaoam) و (ب) SEM از ساختارهای نانومقیاس روی بال حشره [۷].

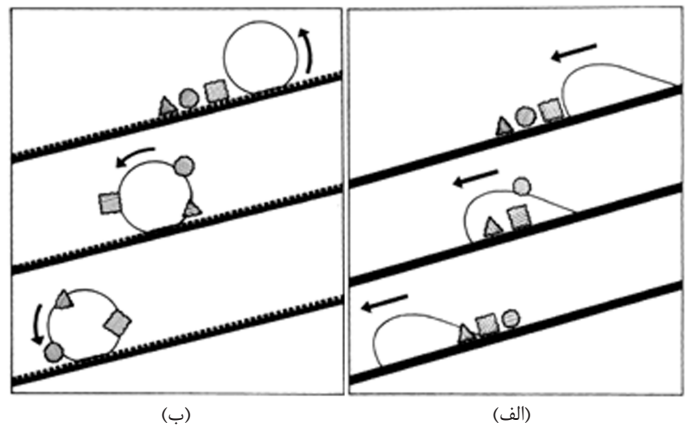


شکل ۴- چسبیدن ذرات آلوده به سطح قطره حیوه روی برگ Colocasia esculenta [۹].

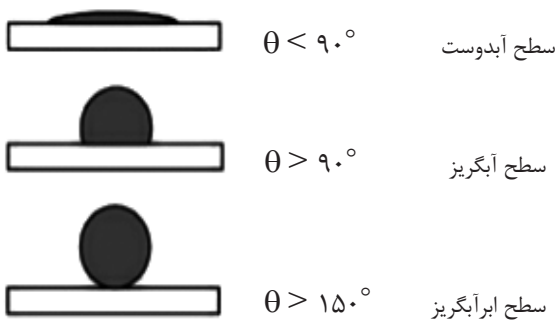
بنابراین ذره به وسیله قطره جذب شده و از روی سطح برگ زدوده می شود. زیرا نیروی قوی تری وجود ندارد که بتواند بر چسبندگی ذره آلوده-قطره آب غلبه کند.

در شکل ۵ (الف و ب)، زدوده شدن ذرات آلوده از روی سطح آگریز صاف و ناهموار به شکل طرح وار نشان داده شده است. مشاهده می شود، در سطح صاف با زاویه تماس کم، سرعت قطره هنگام حرکت روی سطح به طور نسبی کم است. بنابراین ذره های چسبیده به قطره، با حرکت آن تا حدی جابه جا می شوند، ولی به طور کامل از سطح خارج نمی شوند. به ویژه ذرات آگریز، روی چنین سطوحی باقی می مانند. این اثر نیز به طور مشابه با انرژی سطحی بین ذره و سطح توجیه پذیر است. بر عکس، سطوح آگریز با مقدار مناسب زبری، در دفع ذرات آلوده مؤثر واقع می شوند. سازوکار خودپاک کنندگی یا اثر نیلوفر آبی (lotus effect) ممکن است، مهم ترین خاصیت این سطوح به شمار آید [۸،۹].

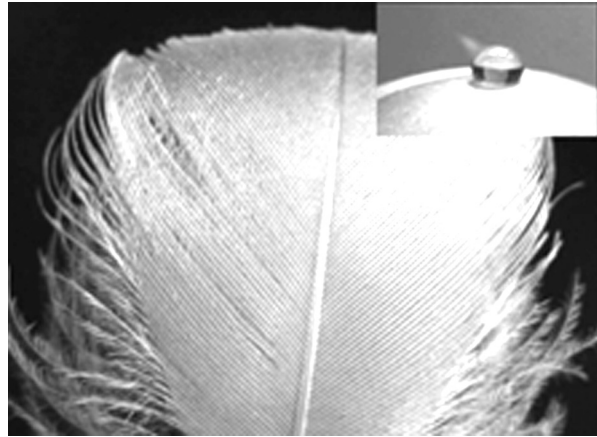
افزون بر برگ گیاهان، بدن حشرات سبک مانند پروانه ها و جیر جیرک ها نیز خاصیت ابر آگریزی نشان می دهند. پاهای این حشرات آبی نمونه عالی ابر آگریزی هستند و باعث می شود آنها روی آب بمانند. تصاویر SEM نشان می دهد، شیارهایی در ابعاد نانو روی ساختارهای اولیه میکرو و نیز وجود موم های روی سطح، باعث آگریزی پاهای این حشرات می شود [۷] (شکل ۶). بال جیر جیرک ها یا ملخ ها دارای ستون هایی با قطر ۷۰ nm و فاصله



شکل ۵- ارتباط بین زبری سطح و خودپاک کنندگی [۹].



شکل ۱۰- زاویه تماس حاصل از قرار گرفتن مایع روی سطح جامد [۱۶].



شکل ۸- ساختار ابرآبگریز پر مرغابی [۱۴].

فرض کنید، قطره‌ای روی سطح افقی آبگریز قرار گیرد. حجم قطره به وسیله سرنگ به آرامی افزایش می‌یابد، این موضوع تا هنگامی ادامه دارد که سطح مایع - جامد افزایش نیابد، زاویه شکل گرفته در این حالت، زاویه پیشروی و زاویه شکل گرفته در اثر کاستن حجم قطره تا زمانی که سطح مایع - جامد کاهش نیابد، زاویه پسروی نامیده می‌شود [۱۸] (شکل ۱۱).

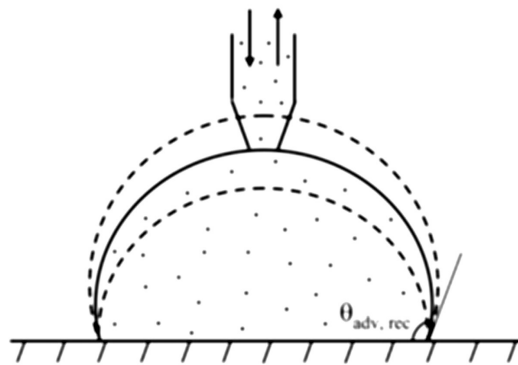
به عبارت دیگر، برای به دست آوردن زاویه تماس تعادلی، با صرف زمان کافی، قطره به حالت تعادل در می‌آید و زاویه‌های تماس پیشروی ایستا و پسروی ایستا به ترتیب با افزایش حجم قطره روی سطح و سپس جمع کردن آن از روی سطح ایجاد می‌شوند. معمولاً زاویه تماس پیشروی بزرگ‌تر از زاویه تماس پسروی است [۱۹]. اما، همیشه این طور نیست. در سطوح ابرآبگریز این دو زاویه بسیار به هم نزدیک هستند و اختلاف آنها مقدار کمی را نشان می‌دهد. اگر قطره روی سطح شیب‌دار حرکت کند یا به گفته دیگر

### زاویه تماس تعادلی

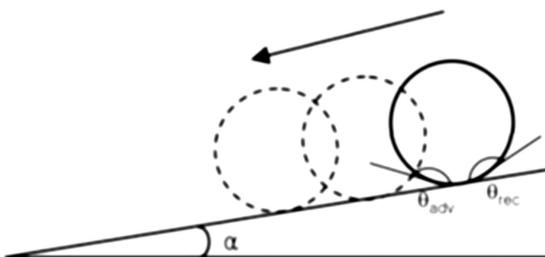
زمانی که قطره مایع روی سطح جامد قرار می‌گیرد، عدم پخش آن، باعث ایجاد شکل ثابت و زاویه تماس تعادلی می‌شود. زاویه تماس تعادلی، قابلیت ترشدن سطح جامد به وسیله مایع را نشان می‌دهد [۱]. از لحاظ هندسی زاویه تماس به زاویه‌ای گفته می‌شود که به وسیله مایع در مرز سه فاز مایع - جامد - گاز شکل می‌گیرد [۱۵]. با توجه به شکل ۱۰، اگر زاویه تعادلی تماس آب کمتر از  $90^\circ$  باشد، سطح آبدوست و اگر زاویه تعادلی تماس آب بیشتر از  $90^\circ$  باشد، سطح آبگریز نامیده می‌شود. زاویه تماس صفر، ترشدن کامل سطح را نشان می‌دهد. ولی به دست آوردن حداکثر زاویه برابر با  $180^\circ$  در عمل بسیار مشکل است [۱۵]. سطوح با زاویه تماس بیش از  $150^\circ$  ابرآبگریز نامیده می‌شوند. هم‌اکنون با روش‌های پیشرفته در زمینه ابرآبگریزی زوایای تماس نزدیک به  $180^\circ$  هم ممکن شده است [۱۷].

### زاویه‌های پیشروی و پسروی

به تازگی بیان شده است که اندازه‌گیری زاویه تماس قطره ساکن، به تنهایی کافی نیست و برای اطمینان از ابرآبگریزی بهتر است، از سایر زاویه‌ها نیز استفاده شود. به عبارت دیگر بهتر است، قطره در حال حرکت بررسی شود.

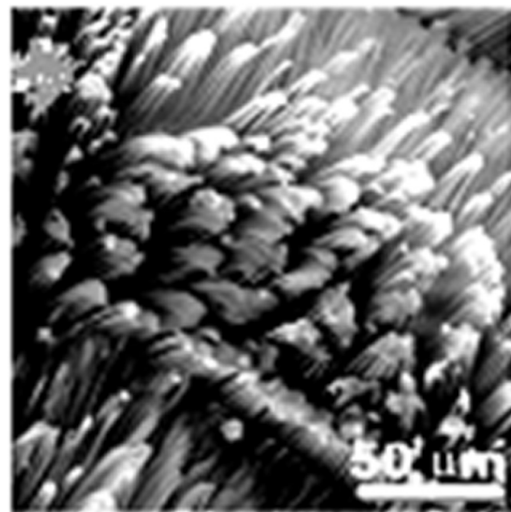


(الف)



(ب)

شکل ۱۱- قطره مایع: (الف) در تماس با سطح زبر یا ناهموار (زاویه‌های پیشروی و پسروی به ترتیب با  $\theta_{adv}$  و  $\theta_{rec}$  نشان داده می‌شوند) و (ب) روی سطح شیب‌دار ( $\alpha$ ) زاویه سرخوردن قطره است [۱۳].



شکل ۹- تصویر SEM از سطح بدن مارمولک [۱۰].

سطوح با پسماند یکسان، همیشه زاویه‌های سر خوردن قطره یکسانی را نشان نمی‌دهند. این موضوع می‌تواند به دلیل اختلاف در مقدار  $m/w$  در زاویه‌های تماس مختلف باشد. بنابراین، برای مشخص کردن خواص سرشی (sliding) سطوح با زاویه‌های تماس مختلف، استفاده مستقیم از زاویه سر خوردن قطره ترجیح داده می‌شود [۲۱]. رفتار سرشی قطره مایع، به وسیله حرکت خط تماس سه فاز جامد-مایع-گاز مشخص می‌شود. خط تماس سه‌فازی، برای سطوح با زاویه سر خوردن قطره یا پسماند کم، مطلوب است. بنابراین طراحی مناسب سطح با زاویه تماس بزرگ و زاویه سر خوردن قطره کوچک، نه تنها به ناهمواری سطح بلکه به ساختار هندسی آن نیز وابسته است [۱۷].

#### نظریه Yang-Dupre

هنگامی که قطره مایع، در تماس با جامد با سطح صاف و بخار قرار گرفته و به تعادل برسد، از معادله Yang-Dupre (معادله ۳)، پیروی می‌کند:

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (3)$$

$\gamma_{lv}$  کشش سطحی بین مایع - بخار،  $\gamma_{sl}$  کشش سطحی بین مایع - جامد،  $\gamma_{sv}$  کشش سطحی بین جامد - بخار و  $\theta$  زاویه تماس تعادلی است (شکل ۱۲) [۲۲].

#### نظریه Wenzel

Wenzel معادله Yang را اصلاح کرد و برای اولین بار با مطرح کردن زاویه تماس سطح زیر معادله (۴) را به دست آورد:

$$\cos \theta_a = r \cos \theta \quad (4)$$

$\cos \theta$  از معادله (۳) به دست می‌آید.  $\theta$  زاویه تماس تعادلی و  $\theta_a$  زاویه تماس ظاهری (مشاهده شده با میکروسکوپ) است.  $r$  نسبت زبری سطح، طبق معادله (۵) به دست می‌آید. در واقع  $r$ ، نسبت سطح واقعی به سطح هندسی است [۱۳]:

$$r = \frac{A_r}{A_0} = \frac{\cos \theta'}{\cos \theta} \quad (5)$$

$A_r$  سطح واقعی،  $A_0$  سطح مشاهده شده یا سطح هندسی،  $\theta'$  زاویه تماس اندازه‌گیری شده و  $\theta$  زاویه تماس حقیقی روی سطحی صاف است. اگر زاویه تماس آب بیش از  $90^\circ$  درجه باشد، افزایش زبری سطح باعث افزایش زاویه تماس ظاهری ( $\theta_a$ ) (آگریزی بیشتر) و اگر زاویه تماس آب کمتر از  $90^\circ$  باشد، افزایش زبری سطح باعث کاهش زاویه تماس ظاهری (آبدوستی بیشتر) می‌شود [۲۳]. فاکتور زبری ( $r$ ) همیشه بزرگ‌تر از ۱ است. در واقع انرژی آزاد سطح ناهموار،  $r$  برابر بیشتر از سطح مسطح است [۲۴].

#### نظریه Cassie - Baxter

Cassie و Baxter [۲۴] با بیان معادله‌ای، زاویه تماس را روی سطوح

در مرز سه فاز جامد-مایع-گاز دارای حرکت باشد، زاویه ایجاد شده در جلوی قطره، زاویه پیشروی پویا و زاویه ایجاد شده در پشت قطره، زاویه پسروی پویا نامیده می‌شود. در اندازه‌گیری زاویه‌های تماس پویا ممکن است، از سرعت‌های مختلف استفاده شود. زاویه‌های تماس پویا اندازه‌گیری شده در سرعت‌های اندک، باید تقریباً با زاویه‌های تماس ایستا برابر باشند. برای درک بهتر این موضوع بهتر است، به شکل ۱۱ توجه شود.

#### پسماند زاویه تماس

اختلاف زاویه پیشروی و زاویه پسروی، پسماند زاویه تماس (contact angle hysteresis) نامیده می‌شود. پژوهش‌های زیادی درباره تحلیل مفهوم پسماند انجام شده است. ناهمواری سطح جامد با فاکتور زبری، بررسی می‌شود که در تولید پسماند مؤثر است. پسماند ممکن است، به دلیل تغییر انرژی سطحی جامد در اثر جذب آب یا مایع اتفاق بیفتد. در واقع زاویه تماس پسروی کوچک‌تری ایجاد می‌شود [۱]. در تعیین آگریزی سطح، پسماند، مهم‌تر از حداکثر زاویه تماس به دست آمده است.

با توجه به معادله (۱)، نیروی لازم برای شروع حرکت قطره روی سطح، متناسب با اختلاف زاویه‌های پیشروی و پسروی یا پسماند زاویه تماس است. به عبارت دیگر، کاهش در پسماند نتیجه آگریزی بیشتر سطح است [۲۰]:

$$F = \gamma_{lv} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (1)$$

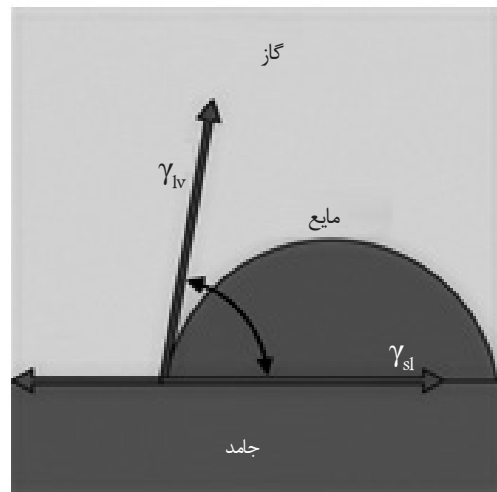
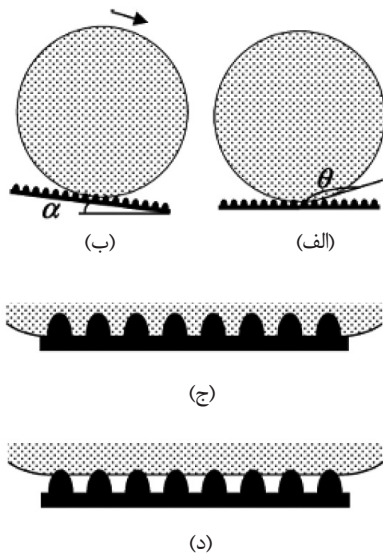
$F$  نیروی بحرانی واحد طول محیط قطره،  $\gamma_{lv}$  کشش سطحی مایع،  $\theta_R$  و  $\theta_A$  نیز به ترتیب زاویه تماس پیشروی و پسروی اند [۸، ۲۰]. قطره‌های آب روی سطوح بدون پسماند زاویه تماس، به راحتی سر می‌خورند. بنابراین سطوح با  $\theta_A / \theta_R = 99^\circ / 99^\circ$ ، باید آگریزی بیشتری را نسبت به سطوح با  $\theta_A / \theta_R = 170^\circ / 100^\circ$ ، نشان دهند [۲۰].

#### زاویه سر خوردن قطره

با قراردادن سطح آگریز در حالت افقی و قرار دادن قطره آب با اندازه مشخص روی آن، به تدریج به سطح شیب داده می‌شود تا اینکه قطره شروع به پایین آمدن روی سطح شیب‌دار کند، زاویه به دست آمده در این حالت، زاویه سر خوردن قطره نامیده می‌شود. زاویه سر خوردن قطره در شکل ۱۱ با علامت  $\alpha$  نشان داده شده است. زاویه تماس، خواص ایستایی سامانه آب-پلیمر را در حالت تعادل ترمودینامیکی نشان می‌دهد، در حالی که زاویه سر خوردن قطره، خواص پویایی سطح تماس جامد-مایع را نشان می‌دهد [۲۱]. معادله‌های تجربی فراوانی برای به دست آوردن زاویه سر خوردن قطره و ارتباط آن با سایر زاویه‌ها بیان شده است [۲، ۲۱]. به عنوان مثال می‌توان به معادله (۲) اشاره کرد که Furnidge [۲۱] آن را برای نشان دادن ارتباط بین پسماند و زاویه سر خوردن قطره بیان کرده است:

$$\frac{mg \sin \alpha}{w} = \gamma_{lv} (\cos \theta_R - \cos \theta_A) \quad (2)$$

$\alpha$  زاویه سر خوردن قطره،  $m$  جرم قطره آب،  $w$  پهنای قطره و  $\gamma_{lv}$  انرژی آزاد مایع در تماس با هواست. با توجه به معادله (۲)، مشخص می‌شود که



شکل ۱۲- پارامترهای موجود در معادله Yang-Dupre [۱۸].

شکل ۱۳- (الف) زاویه تماس، (ب) زاویه سرخوردن قطره، (ج) الگوی ترشوندگی همگن (Wenzel) و (د) الگوی ترشوندگی ناهمگن (Cassie - Baxter) [۲۵].

کامپوزیتی مرکب از هوا - جامد بررسی کردند (معادله ۶):

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos \theta_2 \quad (6)$$

بین جامد-مایع و بنابراین کاهش چسبندگی قطره مایع به سطح جامد و پسماند می‌شود. شکل‌گیری سطح کامپوزیت به اندازه نسبی قطره مایع و جزئیات ناهمواری سطح وابسته است. اثبات شده است که ناهمواری‌های چندمقیاسی، می‌توانند از ناپایداری و بی‌ثباتی جلوگیری کرده، باعث ایجاد تعادلی پایدار شوند و از پرشدن فاصله بین برجستگی‌ها با مایع جلوگیری کنند. ناهمواری‌های چندمقیاسی در طبیعت و سطوح ابرآبگریز بشرساخته، موفقیت‌آمیز عمل کرده‌اند. در شکل ۱۴ ساختار ایده‌آل چنین سطوحی مشاهده می‌شود. نانوبرآمدگی‌ها می‌توانند تماس مایع-هوا را حفظ کنند و بنابراین از ورود مایع در داخل فرورفتگی‌ها جلوگیری کنند. آن‌ها همچنین باید فاصله کمی داشته باشند تا بتوانند سطح را از قطره‌های نانومقیاسی ایجاد شده در اثر چگالش سطح محافظت کنند [۱۳].

$f_1$  کسر مساحت سطحی جامد-مایع با زاویه تماس  $\theta_1$  و  $f_2$  کسر مساحت سطحی مایع-هوا با زاویه تماس  $\theta_2$  است. به گفته آنها هنگامی که ناهمواری به مقدار و حالت مناسب روی سطح ابرآبگریز ایجاد شود، هوا در فضای بین ناهمواری‌های روی سطح گیر می‌افتد و یک سطح کامپوزیت از جامد و هوا ایجاد می‌شود و  $f_2$  کسر هوای محبوس شده با زاویه تماس  $180^\circ$  است. در این حالت تماس ذره آلوده و قطره آب نسبت به سطح بسیار کاهش یافته و تمایل آنها برای خروج از سطح افزایش می‌یابد. در نتیجه با شیب کمتری می‌توانند از روی سطح زدوده شوند. با توجه به  $f_2 = 1 - f_1$ ، می‌توان معادله (۷) را به شکل زیر نوشت:

$$\cos \theta' = f_1 \cos \theta_1 + f_2 \cos 180 = f \cos \theta + f - 1 \quad (7)$$

پوشش‌های هیبریدی آلی-معدنی پلی‌استیرن-سیلیکون، PS-Sis، ابرآبگریز با ساختار چندمقیاسی نانو و میکرو، به روش ارزان و راحت سل-ژل (بدون استفاده از شرایط شدید آزمایشگاهی و وسایل پیچیده) ساخته شدند. پیشنهاد شده است که افزون بر پلی‌استیرن می‌توان از سایر مواد نظیر پلی‌وینیل‌الکل، پلی‌پروپیلن و پلی‌آکریلات استفاده کرد [۲۶].

Gao و McCarthy از سطوح سیلیکونی که دارای ناهمواری‌های ستون مانند بودند، استفاده کرده و با کاربرد پوشش دی‌متیل‌دی‌کلروسیلان و نیز متیل‌تری‌کلروسیلان، آن‌ها را ابرآبگریز کردند. همان‌طور که در شکل ۱۵-الف نشان داده شده است، این ناهمواری‌ها دارای سطح مقطع لوزی شکل بودند [۲۷]. با کاربرد متیل‌تری‌کلروسیلان محلول در تولوئن، روی سطح و افزایش اتانول جدایی فاز اتفاق می‌افتد.

$f$  کسر مساحت جامد-مایع و  $1-f$  کسر مساحت مایع-هواست. این مدل نسبت به مدل Wenzel، سامانه دقیق‌تری را نشان می‌دهد، ولی تخمین دقیق پارامترهای  $f_1$  و  $f_2$ ، برای سطوحی که دارای ناهمواری تصادفی هستند، مشکل است [۲۳]. در مدل Wenzel، مایع در تماس کامل با جامد است، ولی در مدل Cassie، این چنین نیست (شکل ۱۳). به هر حال در ایجاد سطوح ابرآبگریز، قابلیت ایجاد سطح کامپوزیتی پایدار با هوای محبوس بین جامد-مایع مهم است [۱۳]. در ادامه لازم است، مقدار بیشتری درباره سطوح کامپوزیت با مقیاس چندگانه در زبری سطح، توضیح داده شود.

#### سطوح کامپوزیت جامد-هوا

این موضوع باعث به‌وجود آمدن سطح زبر دومی روی سرستون‌های اولیه می‌شود (شکل ۱۵-ب) و خواص آبگریز بهتری به دلیل دو نوع زبری به‌دست می‌آید. با معرفی این زبری روی سرستون‌های اولیه، انرژی انتقالی بین دو حالت ناپایدار کاهش می‌یابد. در ساختارهای سوزنی شکل، زاویه تماس بزرگ هنگامی حاصل می‌شود که ارتفاع سوزن‌ها نسبت به فاصله بین آن‌ها بیشتر

بررسی سازوکار آبگریزی با تغییر ناهمواری سطح بسیار پیچیده است. در بیشتر سطوح ابرآبگریز، شکل‌گیری سطح کامپوزیت جامد-هوا در زیر قطره آب، بسیار مهم است. سطح کامپوزیت باعث کاهش ناحیه تماس

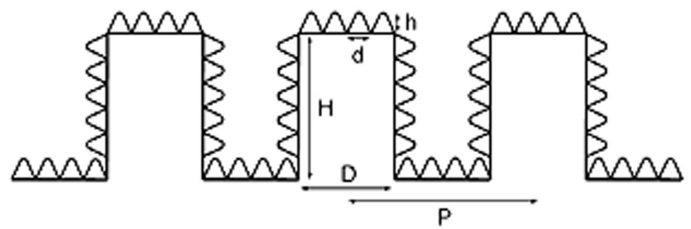
سطحی الیاف، در فرایند و استفاده بعدی از الیاف و منسوجات اهمیت بسیاری دارد. زیرا، خواصی همچون اصطکاک، چسبندگی، جذب، نفوذ مایعات، رنگ پذیری، آبریزی و آبدوستی همگی تحت تأثیر سطح هستند. به هر حال پیشرفت‌های بیشتر در صنعت نساجی، نیازمند اصلاحات بیشتر در این زمینه است. منسوجات با توجه به کاربرد نهایی، می‌توانند آبدوست یا آبریز، اسیدی یا بازی، رسانا یا عایق، جاذب یا دافع و دارای رنگ‌های مختلف باشند [۲۹].

اگرچه آبریزی سطح منسوجات از مدت‌ها پیش از موضوعات مهم پژوهشی و صنعتی بوده است، ولی هنوز هم به تلاش‌های بیشتر برای ایجاد شرایط ایده‌آل، نیاز است. زیرا موادی با کمترین انرژی سطح ( $6/7 \text{ mJ/m}^2$ ) در هشت‌وجهی دارای گروه‌های  $(\text{CF}_3)$  [۲]، نتوانسته‌اند زاویه تماس آب بیش از  $120^\circ$  ایجاد کنند. بنابراین، برای به‌دست آوردن آبریزی بیشتر، لازم است مقداری مناسب ناهمواری روی سطح ایجاد شود. به عبارت دیگر، با ایجاد ناهمواری‌هایی در مقیاس میکرومتر و نانومتر روی موادی که انرژی سطحی اندکی دارند، می‌توان زاویه تماس آب را به بیش از  $150^\circ$  افزایش داد [۳۱، ۳۲]. هنگامی که سطح جامد دارای زاویه تماس آب بیش از  $150^\circ$  باشد، ابر آبریزی نامیده می‌شود [۷].

همان‌طور که پیش‌تر گفته شد، برگ‌های نیلوفر آبی به دلیل ناهمواری‌های بسیار کوچک در سطح و نیز موم‌های آبریز، در طبیعت نمونه‌ای مناسب از سطوح ابر آبریز با خاصیت خودپاک‌کنندگی هستند. به عبارت دیگر، عدم جذب آب روی سطح، باعث قطره شدن آن شده که با حرکت خود، مواد خارجی را از سطح زدوده و خاصیت خودپاک‌کنندگی در الیاف حاصل می‌شود [۱۱].

معمولاً زاویه تماس آب به عنوان معیاری برای ارزیابی آبریزی سطح، استفاده می‌شود. ولی، به تنهایی در بررسی خواص سرشی قطره آب روی سطح کافی نیست و باید از زاویه سر خوردن قطره یا پسماند زاویه تماس استفاده کرد. همان‌گونه که بعداً گفته می‌شود، با قراردادن سطح آبریز در حالت افقی و قراردادن قطره آب با اندازه مشخص روی آن، به تدریج به سطح شیب داده می‌شود تا اینکه قطره شروع به پایین آمدن روی سطح شیب‌دار کند، زاویه به‌دست آمده در این حالت، زاویه سر خوردن قطره نامیده می‌شود. سطوح با زاویه تماس بزرگ، معمولاً زاویه سر خوردن کوچکی را نشان می‌دهند، ولی این قانون همیشگی نیست. به عنوان مثال موراس و همکاران ثابت کردند، پلی‌پرفلوئوروآلکیل آکریلات با زاویه تماس آب  $117^\circ$ ، زاویه سر خوردن بیشتری را نسبت به پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با زاویه تماس آب  $102^\circ$  نشان می‌دهد [۲]. دلیل این موضوع می‌تواند انرژی برهم‌کنش قوی‌تر بین فلئور در پلی‌فلئوروآلکیل آکریلات، و هیدروژن در آب و اکسیژن در پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان باشد. این موضوع دلیل زاویه سر خوردن بزرگ و نه زاویه تماس بزرگ است.

در پلیمر PFAA انرژی منفی می‌تواند بر انرژی‌های برهم‌کنش (آنتالپی) غلبه کند و تماس بین مولکول‌های PFAA کاهش یابد. این مسئله می‌تواند دلیل زاویه تماس بزرگ آن باشد [۲۱]. به هر حال وقتی صحبت از آبریزی سطح می‌شود، خاصیت سرشی قطره آب نیز افزون بر زاویه تماس باید در نظر گرفته شود [۲]. در این راستا می‌توان به سطوح حاصل از پلی‌متیل‌متاکریلات



شکل ۱۴- ساختار چندمقیاسی ایده‌آل (میکروبرآمدگی‌ها با قطر  $D$ ، ارتفاع  $H$  و فاصله بین برآمدگی  $P$  و نانوبرآمدگی‌های هر می‌شکل با ارتفاع  $h$  و قطر  $d$  مشخص شده‌اند) [۱۳].

باشد. ولی در این حالت خواص مکانیکی مناسبی ایجاد نمی‌شود. گفته می‌شود، سطوح با ناهمواری دومقیاسی افزون بر اینکه پسماند کم و زاویه تماس بزرگ ایجاد می‌کنند، دوام مکانیکی مناسبی را نیز فراهم می‌کنند.

### سطوح ابر آبریز بشر ساخته

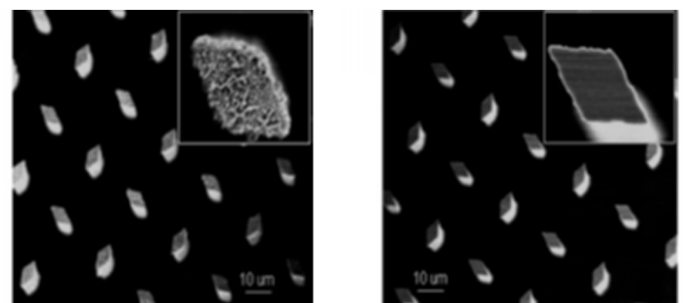
تاکنون تلاش‌های فراوانی برای ایجاد الیاف و منسوجات آبریز با اصلاح سطح آن‌ها انجام شده است [۳۰-۳۲، ۲۰، ۱۱، ۹]. راهکارهای جدید، ایجاد ساختار برگ نیلوفر آبی با خواص خودپاک‌کنندگی را روی سطح پیشنهاد می‌دهند [۱۱]. در تهیه این سطوح به دو موضوع اساسی باید توجه شود:

- مقدار مناسب ناهمواری روی سطح ایجاد شود و

- انرژی سطح کاهش یابد.

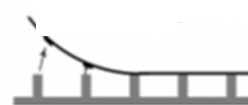
از ویژگی‌های مهم این سطوح می‌توان به خودپاک‌کنندگی آنها در برابر بارش باران اشاره کرد. به عنوان مثال می‌توان به استفاده از نانوذرات روی الیاف همراه با یک لایه پلیمر آبریز اشاره کرد. نقش نانوذرات ایجاد ناهمواری سطحی مناسب و لایه پلیمر ایجاد انرژی سطحی کم است. البته باید توجه داشت، ناهمواری سطحی متأثر از اندازه نانوذرات و همچنین روش کاربرد آن‌ها روی سطح است.

برای تولید مواد نساجی با کارایی مدنظر، سطح الیاف معمولاً اصلاح شده و با پلیمرهای مختلف پوشش داده می‌شود. بنابراین می‌توان گفت، ساختار



(ب)

(الف)

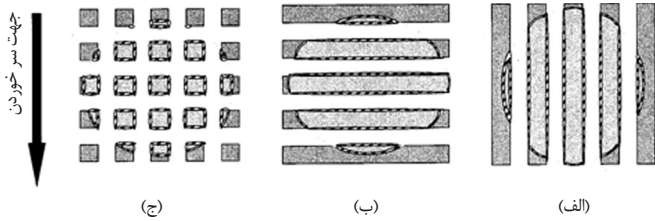


(د)



(ج)

شکل ۱۵- (الف) تصویر SEM سطح با ناهمواری‌های ستون‌مانند و (ب) تصویر SEM همان سطح قبلی عمل‌آوری شده با پلیمر آبریز، (ج) خط تماس حین پیشروی و (د) خط تماس حین پسروی [۲۷].



شکل ۱۶- طرح کلی خط تماس سه فاز جامد-مایع-گاز از بالا روی ساختار شیاری و ساختار ستونی: (الف) سرخوردن در جهت موازی ساختار شیاری، (ب) سرخوردن در جهت عمود ساختار شیاری و (ج) سرخوردن روی ساختار ستونی [۲۴].

تماس بیشتر بین جامد و مایع، دارای زاویه تماس کمتری نسبت به سطوح با ساختار ستونی هستند، ولی رفتار سرشی بهتری را در جهت موازی، نسبت به سطوح ستونی، نشان می‌دهند (شکل ۱۶). در واقع آب در جهت موازی با شیارها راحت‌تر جریان می‌یابد. بنابراین طرح مناسب سطح، با در نظر گرفتن خط تماس سه فاز جامد-مایع-گاز، عاملی مؤثرتر از افزایش زاویه تماس با کاهش سطح تماس آب-جامد است [۲۴].

Janson و Derth [۲۴] با شبیه‌سازی سطوح سینوسی ایده‌آل دریافتند، هنگامی که شرایط Wenzel حاکم باشد، با افزایش فاکتور زبری، زاویه تماس و پسماند هر دو افزایش می‌یابد. ولی، هنگامی که فاکتور زبری به مقداری بحرانی می‌رسد، با افزایش بیشتر آن، زاویه تماس همچنان افزایش می‌یابد، ولی پسماند شروع به کاهش می‌کند. کاهش پسماند نشان‌دهنده وجود شرایط Cassie-Baxter است. زیرا هوای محبوس داخل ناهمواری‌ها بین آب و جامد افزایش یافته است [۲۴].

McCarthy و Yaungblood [۳۴]، سطح پلی‌پروپیلن را با استفاده از پلاسمای گاز آرگون (plasma etching) و پلی‌تترافلورواتیلن (PTFE) اصلاح کردند. به دلیل تفاوت در سرعت خوردگی در نواحی بی‌شکل و بلوری، زبری روی سطح پلی‌پروپیلن ایجاد شد، سپس با استفاده از پلاسمای فلوروروکربن که نتیجه تجزیه PTFE است، فلورودار شد. زبری پلی‌پروپیلن با زمان استفاده از پلاسمای کنترل می‌شود. با افزایش زمان کاربرد پلاسمای (مطابق شکل ۱۷)، سطح زبرتر و طرح‌ها کوچک‌تر می‌شود. زاویه‌های تماس به اندازه  $\theta_A/\theta_R = 172^\circ/169^\circ$  و پسماند اندک است. افزون بر این، ابر آگریزی را با شکل و پیوستگی خط تماس سه‌فازی (جامد-مایع-گاز) توضیح دادند [۳۴]. همان‌طور که در شکل ۱۸ نشان داده شده است، حالت و مقدار زبری روی سطح مهم بوده و پیوستگی خط تماس سه فاز جامد-مایع-گاز و نیز پسماند را کنترل می‌کند [۳۴].

Minko و همکاران [۳۰] ابتدا با کاربرد پلاسمای پلیمری PTFE را با ناهمواری در مقیاس میکرو، روی سطح اعمال کردند. سپس پلیمرهای پلی (استیرن-۶، ۴، ۳، ۲-پنتا فلورورو استیرن) مختوم به کربوکسیل (PSF-COOH) و پلی (۲-وینیل پیریدین) (PVP-COOH) را روی پلیمر زبر اولیه قرار دادند. حال با قراردادن سطح در حلالی که فقط به یکی از دو ترکیب پلیمری استفاده شده حساس باشد، می‌توان خواص مدنظر را ایجاد کرد. در حلال تولوئن سطح آگریزی می‌شود (زاویه تماس  $160^\circ$ ) در حالی که با قراردادن سطح در معرض اسید، سطح آب‌دوست شده و قطره‌ها روی سطح پخش می‌شوند (شکل ۱۹).

با استفاده از پلاسمای بیش از ۱۰۰s، زاویه‌های تماس پیشروی و پسروی

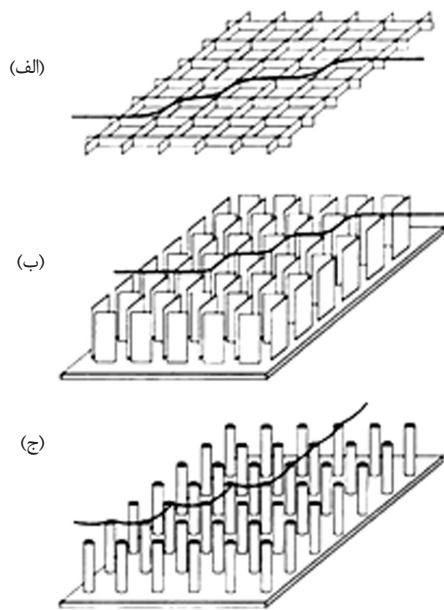
(PMMA) و پلی‌یورتان دوخصلتی (A-PU) در حلال DMF اشاره کرد که دارای زاویه تماس بیش از  $160^\circ$  و زاویه سرخوردن بزرگ نیز است. انحلال‌پذیری PMMA در DMF کم و برعکس انحلال‌پذیری APU در آن زیاد است. همین موضوع باعث جدایی فاز حین تبخیر DMF می‌شود. ابتدا PMMA باعث ایجاد ناهمواری سطح شده و سپس APU به‌طور یکنواخت روی آن قرار گرفته و زاویه تماس آب، بزرگ ایجاد می‌شود، ولی به دلیل ایجاد پیوند هیدروژنی بین بخش‌های آبدوست APU و قطره آب چسبندگی قطره به سطح افزایش یافته و زاویه سرخوردن بزرگ نیز به‌دست می‌آید.

با افزایش جزء سوم یعنی پلی‌یورتان فلورودار شده (F-PU) در سطوح حاصل از PMMA/A-PU/F-PU، زاویه سرخوردن قطره کاهش می‌یابد [۵]. اثر زبری سطح در اختلاف زاویه تماس پیشروی و پسروی و پسماند زاویه تماس و در نتیجه خواص سرشی سطح را به شکل نظری Dettre و Johnson بررسی کرده‌اند [۲]. آنها پیشنهاد کردند، پسماند با ایجاد مقدار مناسب زبری روی سطح و تشکیل سطح کامپوزیت به‌شدت کاهش می‌یابد. Nakae و همکاران [۲۴]، اثر ساختار سطح روی آگریزی را با دو مدل نظری نیمه‌کروی (hemispherical، سطوح شامل گلوله‌های فلزی کوچک) و میله نیمه‌گرد (hemiround rod، سطوح شامل میله‌های گرد شیشه‌ای) بررسی کردند. ارتباط بین زاویه تماس آب با شکل استقرار گلوله‌ها و نفوذ آب در دو مدل بررسی شد. با استفاده از روش تثبیت نقش‌اندازی (embossing)، ساختارهای مختلف نواری و میخی (stripe and spike)، ایجاد و اثر آنها روی آگریزی و پسماند نشان داده شد [۲۴]. همچنین، ورقه فولادی که دارای مش‌هایی در مقیاس میکرومتر است، با خاصیت ابر آگریزی و ابر چربی‌دوستی با افشاندن امولسیون پلی‌تترافلورواتیلن برای جداسازی آب و روغن تهیه شده است [۳۳].

در موارد بسیاری [۲۵، ۲۴، ۲۲، ۲۰] از فناوری پلاسمای برای ایجاد زبری مناسب روی سطح استفاده می‌شود. در ادامه مختصری از پژوهش‌های انجام شده در این زمینه بررسی می‌شود. از جمله پارامترهای مهم در تعیین آگریزی سطح، خط تماس جامد-مایع-گاز است که شکل آن با توجه به ناهمواری‌های سطح جامد، مشخص می‌شود. به عبارت دیگر، نیروی مورد نیاز برای حرکت قطره روی سطح، با خط تماس و در نتیجه با پسماند زاویه تماس در ارتباط است. بنابراین، پسماند عامل بسیار مهمی در تعیین آگریزی سطح است. سطوح ابر آگریزی و ابر چربی‌گریز معمولاً دارای پسماند زاویه تماس کمی هستند. سطوحی که زاویه تماس پیشروی بزرگ نشان می‌دهند، ممکن است، زاویه تماس پسروی کوچک داشته باشند (در وضعیت Wenzel). در این حالت پسماند زاویه تماس زیاد است، قطره‌ها روی سطح باقی می‌مانند و آگریزی با کیفیت ضعیف ایجاد می‌شود [۳۴].

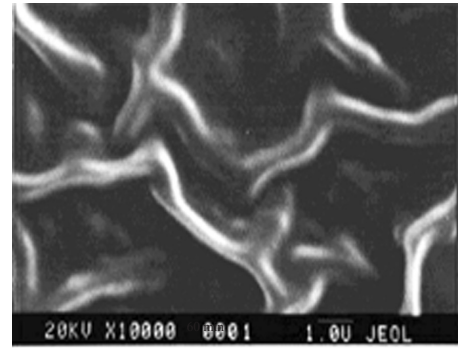
McCarthy و Öner [۲۴]، ساختارهای مختلفی را از حکاکی خشک با پلاسمای (plasma-dry-etching) ایجاد کردند و نشان دادند، طرح مناسب خط تماس سه فاز جامد-مایع-گاز، انرژی مقاومت در برابر حرکت قطره را کاهش می‌دهد و سرشی قطره‌های آب را بهبود می‌بخشد. البته آن‌ها چگونگی اثر وزن قطره روی زاویه سرخوردن قطره را بررسی نکردند. Yoshimitsu و همکاران [۲۴]، رفتار سرشی و آگریزی قطره‌های آب را روی ساختار آگریز شیاری (grooved) و ستونی (pillar) پوشش داده شده با فلورواتیلن سیلان مطالعه کردند. سطوح با ساختار شیاری به دلیل



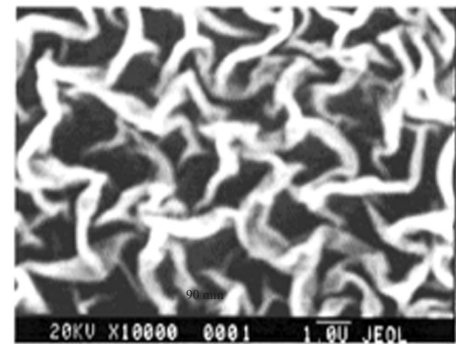


شکل ۱۸- ایجاد سطح ناهموار با سه طرح مختلف (خط تیره بیانگر خط تماس سه فاز جامد- مایع- گاز در اثر تماس قطره و سطح است) خط تماس: (الف) تقریباً پیوسته، (ب) ناپیوسته و (ج) بسیار ناپیوسته [۳۴].

بین پوشش آبگریز کننده و منسوج، ایجاد بافت متراکم، هزینه زیاد و عدم دسترسی راحت به نانوذرات آبگریز و همچنین مشکلات نانوذرات مانند زبردست شدن و اثر منفی احتمالی روی پوست، نیاز است [۳۴،۳۸]. برای ایجاد ناهمواری مناسب روی سطح از روش‌های فراوانی مانند نانوذرات، پوشش‌دهی پلاسما، پوشش‌دهی بخار شیمیایی، لیزر، الکتروریسی، روش‌های سل-ژل و خوردگی شیمیایی استفاده شده که به همراه یک لایه آبگریز مانند سیلان یا فلئوئورکربن منجر به سطح ابرآبگریز می‌شوند [۳۹-۴۱]. تمام روش‌هایی که روی سطوح سخت‌تر مانند فلز و شیشه استفاده می‌شوند، قابلیت کاربرد روی منسوجات را به دلیل نرمی، رسانایی گرمایی و مقاومت گرمایی بسیار کمتر ندارند. با وجود این، همان‌گونه که در بالا گفته شد، روش‌های پیچیده و وسایل ویژه نیاز است [۱۴،۴۲]. در ادامه برخی از موارد مرسوم‌تر در زمینه نساجی ارائه می‌شود. زبری سطح مواد لیفی شکل، می‌تواند با تغییر ساختار منسوج با روش‌های نظیر چاپ و سایش یا با قراردادن نانوالیاف یا نانوذرات روی آن‌ها تغییر کند [۴۳]. نانوذرات می‌توانند زبری سطح مناسبی را روی سطح ایجاد کنند. البته باید توجه داشت که زبری سطح متأثر از اندازه و مقدار نانوذرات و نیز روش کاربرد آن‌ها روی سطح است [۲۹]. سطح پارچه بر خلاف فیلم به دلیل وجود الیاف، نخ، تاب و بافت پارچه مسطح نیست و زبری‌هایی دارد. نانوذرات می‌توانند باعث ایجاد زبری‌هایی روی الیاف اولیه شوند [۱۲،۴۳]. زبری اولیه در اثر ساختار خود پارچه به وجود می‌آید و زبری ثانویه در اثر نانوذرات حاصل می‌شود. زبری با مقیاس دوگانه حاصل می‌تواند باعث ابرآبگریزی و خودپاک‌کنندگی شود [۴۳]. پوشش‌های ابرآبگریز بر اساس نانوذرات سیلیکا و سیلان آمونیم چهارتایی پرفلوئوروکتیلات (PFSC) روی الیاف پرمصرف پنبه گزارش شده است. کاربرد نانوذرات به روش سل-ژل باعث زبری سطح و PFSC، باعث



(الف)



(ب)

شکل ۱۷- پلی‌پروپیلن عمل‌آوری شده با پلاسمای آرگون همراه با PTFE در زمان‌های مختلف [۳۴].

هر دو به حدود  $160^\circ$  می‌رسند و پسماندی مشاهده نمی‌شود. با افزایش زمان استفاده از پلاسمای اکسیژن از ۶۰s تا ۳۰۰s، زبری سطح از ۱۵۰nm به  $1\mu\text{m}$  افزایش می‌یابد [۳۰]. پلاسما پلیمر شدن ترکیبات سیلیکونی، فرایند دوست‌دار محیط برای ایجاد سطوح ابرآبگریز است. هگزامتیل‌دی‌سیلوکسان (HMDSO) از رایج‌ترین موادی است که در پوشش‌دهی سطوح ابرآبگریز استفاده می‌شود. اصلاح الیاف پلی‌استر برای آبگریزی با استفاده از پلاسما با بسامد رادیویی (RF) و بسامد متوسط (MF) همراه با گاز آرگون و HMDSO انجام می‌شود. خواص آبگریزی به اتم‌ها یا ترکیبات سیلیکونی به وجود آمده روی سطح الیاف، نسبت داده شده که با تصاویر SEM و FTIR مشخص می‌شود. افزایش زمان استفاده از پلاسما، باعث افزایش پیوندهای Si-C و Si(CH<sub>3</sub>)Si-O-Si در مقایسه با الیاف اولیه می‌شود [۳۶].

McCarthy و Gao [۱۷،۳۷]، تولید اولین سطوح کاملاً آبگریز، با زاویه تماس پیشروی و پسروی  $180^\circ$ ، را گزارش کردند. آن‌ها برای اینکه نشان دهند، سطح جدید دارای زاویه تماس کاملاً  $180^\circ$  است و برای تشخیص آن از زاویه تماس  $179^\circ$ ، روش جدیدی را بیان کردند. در این روش قطره روی سطح قرار داده می‌شود و تماس، فشار و جدایی قطره از سطح با عکس و فیلم‌برداری از آن مشخص می‌شود.

#### سطوح ابرآبگریز در نساجی

با وجود تلاش‌های موفقیت‌آمیز در ایجاد منسوجات ابرآبگریز هنوز هم به تلاش‌های بیشتر برای رفع مشکلاتی همچون عدم وجود پیوند شیمیایی

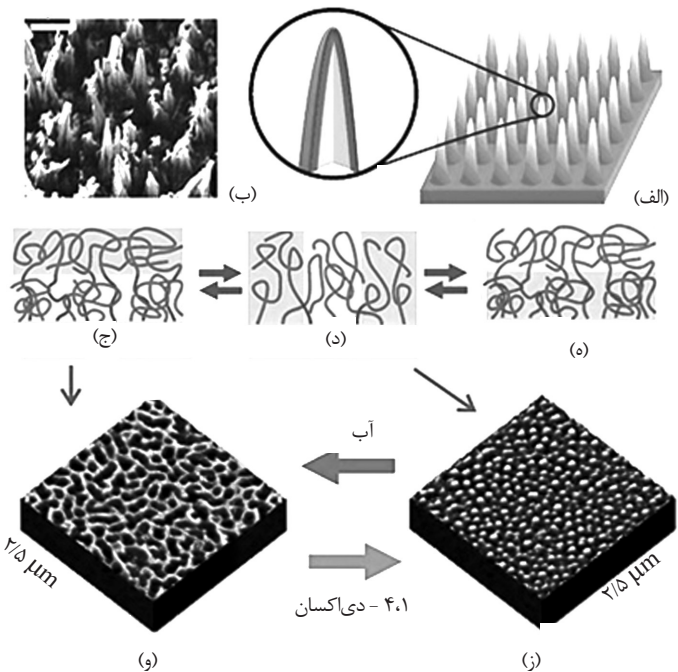
چادرها و پوشاک بسیار اهمیت دارند. ابرآگریزی طول عمر پارچه‌ها را نیز افزایش می‌دهد، زیرا ترشدن با آب می‌تواند باعث کاهش طول عمر پارچه شود. حفاظت در برابر UV می‌تواند پوست بدن را از سوختگی در برابر نور خورشید حفظ کند. در واقع ذرات  $TiO_2$  هم باعث زبری سطح و هم حفاظت در برابر UV می‌شوند [۳۸].

در کار پژوهشی دیگری، از ذرات سیلیس به همراه پوشش آگریز مانند پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان یا ۳-آمینوپروپیل - تری‌اتوکسی‌سیلان (APS) برای ابرآگریز کردن الیاف آبدوست پنبه استفاده شد (شکل ۲۰). بیان شد، زاویه سر خوردن قطره روی الیاف متأثر از حجم قطره است، به گونه‌ای که قطره‌های درشت‌تر منجر به کاهش زاویه سر خوردن شدند. همچنین، گروه‌های آمینی در سطح ذرات سیلیکا، قابلیت ایجاد پیوندهای کووالانسی را با الیاف پنبه دارند. برای روغن‌گریزی می‌توان از پرفلوئوروآلکیل سیلان استفاده کرد [۴۵].

به تازگی الکتروریسی به عنوان روشی مناسب برای ایجاد پلیمرهای متخلخل و ناهموار استفاده شده است [۴۶، ۴۷]. با معرفی گروه‌های آگریز اورگانوسیلان، آریلوکسی یا فلوئوروآلکوکسی‌ها به پلی فسفازن‌ها می‌توان خواص آگریزی خوبی ایجاد کرد.

از الکتروریسی نانو الیاف تری‌فلوئورواتوکسی فسفازن می‌توان ابرآگریزی با زاویه تماس  $159^\circ$  را به دست آورد. کاهش قطر الیاف، آگریزی این الیاف را افزایش می‌دهد. خواص آگریزی برای لایه‌های نانوالیافی که ساختار الیاف-بید (bead-fiber) دارند، بیشتر است [۴۸].

در این راستا پارچه‌های بی‌بافت ابرآگریز با یک فرایند دومرحله‌ای تهیه شدند. در مرحله اول از الکتروریسی پلی‌کاپرولاکتام برای ایجاد سطح زبر و در پی آن در مرحله دوم از رسوب‌دهی شیمیایی در فاز بخار برای کاهش انرژی سطح استفاده شد. انرژی سطحی کم پوشش فلوئوروکربنی پلیمر پرفلوئوروآلکیل‌اتیل‌متاکریلات (PPFEMA) و زبری سطح با مقیاس چندگانه در ماده الکتروریسی شده باعث ایجاد لایه‌های بی‌بافت ابرآگریز با زاویه تماس  $175^\circ$  و زاویه سر خوردن  $2/5$  برای قطره با وزن  $20\text{ mg}$  شد. این سطوح در آزمون  $3M$  حداکثر چربی‌گریزی با درجه ۸ را نشان می‌دهند. لایه‌های پلی‌کاپرولاکتام با الیاف دارای بید، آگریزی بهتری را نسبت به الیاف بدون بید نشان می‌دهند [۴۹].

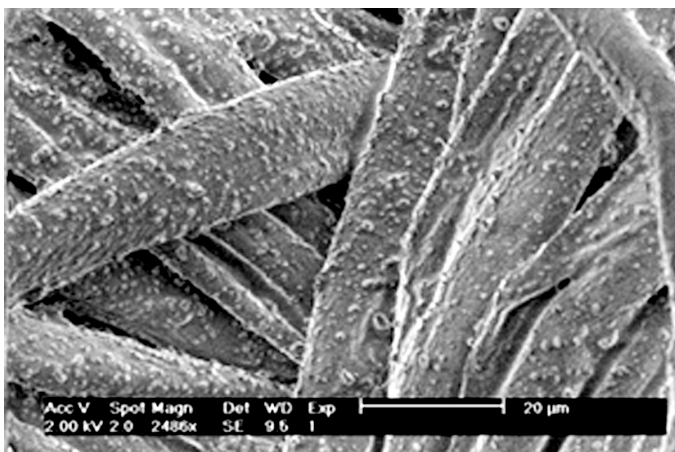


شکل ۱۹- ایجاد سطوح خودتطبیقی در دو مرحله (self-adaptive surfaces, SAS): (الف) ایجاد سطح ناهموار PTFE در مرحله اول، (ب) تصویر SEM سطح PTFE پس از ۶۰۰ ثانیه استفاده از پلازما، (ج) تا (ه) پوشش ناهمواری‌ها در مرحله دوم با یک برس (brush) شامل پلیمرهای آبدوست و آگریز، (ج) و (ه) قرار گرفتن در معرض حلال حساس به یکی از دو پلیمر آبدوست و آگریز و (د) وجود دو پلیمر آبدوست و آگریز روی سطح در حلال‌های غیرحساس (و) و (ز) تصاویر AFM شکل‌شناسی‌های سطحی متفاوت در حلال‌های مختلف [۳۰].

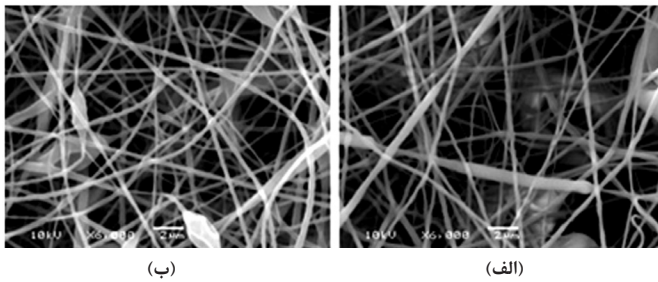
کاهش انرژی سطح می‌شود. زاویه تماس از  $133^\circ$  روی سطوح عمل‌آوری شده با PFSC به  $145^\circ$  روی سطوح همراه با نانوذرات افزایش می‌یابد [۴۴]. استفاده از نانوذرات راهی آسان برای ایجاد ساختارهای شبیه به برگ نیلوفر آبی روی منسوجات است، اما مشکلاتی نیز در چنین ساختارهایی وجود دارد. با وجود اینکه بسیاری از نانوذرات استفاده شده غیرسمی‌اند، در خلال کاربرد آن‌ها روی منسوجات، برخی از آن‌ها ممکن است از سطح لیف جدا شوند، به داخل پوست نفوذ کرده و مشکلاتی را برای سلامتی انسان ایجاد کنند. حتی اگر نانوذرات دارای ثبات بسیار خوبی روی منسوجات باشند، بیشتر آن‌ها می‌توانند منسوجات را برای پوشش، نامناسب سازند [۱۴]. فرایند سل-ژل روشی مهم برای اصلاح منسوجات با اکسیدهای معدنی است. به روش سل-ژل می‌توان، فیلم‌های آگریز معدنی - آلی شامل فلوئورو را روی نایلون ۶۶ ایجاد کرد.

فیلم تشکیل شده روی نایلون دارای انعطاف‌پذیری خوبی است و چسبندگی خوبی نسبت به آن دارد. قابل توجه است، حتی با غلظت کم فلوئور در فیلم شامل  $PMMA/SiO_2/17F$  می‌توان خواص دافع آب مطلوبی ایجاد کرد [۱۰].

منسوجات پنبه‌ای دو منظوره، ابرآگریز و محافظ UV، با پوشش سل-ژل دارای  $TiO_2$  تهیه شدند. چنین پارچه‌هایی در کاربردهای فنی، صنعتی، نظامی و پزشکی، همچنین در کاربردهای روزمره نظیر چترها، سایه‌بان‌ها،



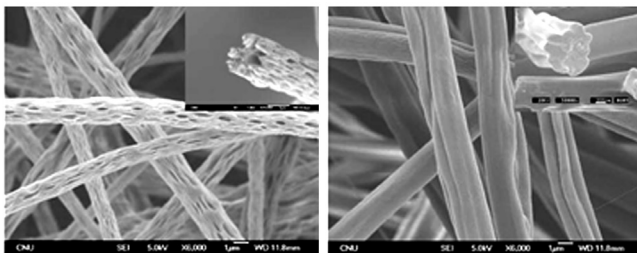
شکل ۲۰- تصویر SEM پنبه پوشش داده شده با ذرات سیلیکا و اصلاح شده با PDMS [۴۵].



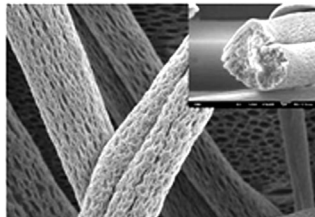
شکل ۲۱- تصاویر SEM از لایه الکترونیسی شده: (الف) PS-PDMS/PS و (ب) PS [۵۰].

ذرات کیتوسان پس از خشک شدن روی پلی استر دارای جمع شدگی هستند و ساختارهایی شبیه گل ایجاد می کنند [۱۴]. ذرات سیلیکا دارای گروه های عاملی، به همراه استتاریک اسید و پرفلوئورودسیل تری کلروسیلان، PFTDS، همانند شکل ۲۵، روی پنبه به کار رفتند. منسوج پنبه ای یک بار با نانوذرات سیلیکا حاوی گروه های عاملی آمین و بار دیگر با ذرات سیلیکا با گروه های عاملی اپوکسی پوشش داده می شود. در پایان این مرحله سطح پنبه دارای گروه های اپوکسی است که می تواند برای واکنش های بعدی با استتاریک اسید یا PFTDS استفاده شود [۵۲]. نمونه ای که از استتاریک اسید و PFTDS هر دو برای کاهش انرژی سطح استفاده می شود، با زاویه تماس آب  $162^\circ$ ، بیشترین آبرگریزی را نسبت به نمونه ای که فقط از استتاریک اسید ( $155/4^\circ$ ) یا PFTDS ( $160/2^\circ$ ) استفاده شده است، نشان می دهد [۵۲].

الیاف پنبه به دلیل خواص برجسته ای که دارند، نظیر نرمی، راحتی و تجزیه پذیری به وسیله محیط، همیشه در پوشاک استفاده می شوند. ولی گروه های هیدروکسیل پنبه باعث جذب سریع مایعات و لک شدن آن ها می شود. تکمیل های بیشتری برای آبرگریزی کردن و تمیز کردن راحت آن ها باید انجام شود. پژوهشگران زیادی تولید سطوح ابر آبرگریزی را با روش های مختلف بیان کرده اند. ZnO به عنوان یکی از مهم ترین مواد کاربردی شناخته می شود. نانوساختارهای ZnO به شکل های مختلف از جمله نانولوله، نانوسیم و نانومیل به کار رفته است. به عنوان مثال با حل کردن روی استات در اتانول



(ب) (الف)



(ج)

شکل ۲۲- تصویر SEM الیاف تری استات الکترونیسی شده از حلال اتانول - متیلن کلرید: (الف)  $80/20$ ، (ب)  $90/10$  و (ج)  $100/0$  [۶].

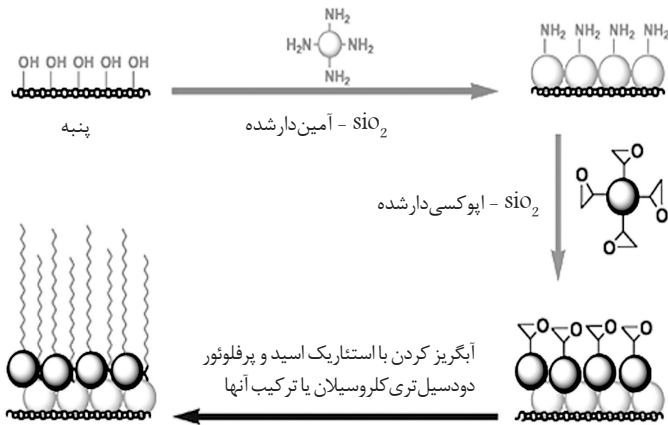
در روش دیگر، الیاف کوپلیمر پلی (استیرن-*b*-دی متیل سیلوکسان)، PDMS-PS، با قطر کمتر از میکرو،  $150-400$  nm، از محلول تتراهیدروفوران و فرمالدهید، به روش الکترونیسی تهیه شدند. اندازه گیری زاویه تماس نشان می دهد، لایه بی بافت با زاویه تماس  $163^\circ$  و پسماند  $15^\circ$  ابر آبرگریزی است. نتایج طیفسنجی نورالکترون پرتو X (XPS) نشان می دهد، بخش های PDMS تمایل دارند روی سطح قرار گیرند. همین موضوع باعث کاهش انرژی سطح می شود که با زبری ذاتی سطح در لایه الکترونیسی شده، منجر به سطح ابر آبرگریزی می شود. در اینجا جدایی فاز بین پلی استیرن و دی متیل سیلوکسان رخ می دهد و بخش های PDMS در مقیاس میکرو در ماتریسی از PS قرار گرفته اند [۵۰] (شکل ۲۱).

سلولوز تری استات که در فناوری غشاها بسیار استفاده می شود، می تواند در ایجاد سطوح آبرگریزی موفق عمل کند. از مخلوط متیلن کلرید و اتانول به عنوان حلال استفاده شده و الکترونیسی انجام شد. در تمام حالت ها زاویه تماس در مقایسه با فیلم استاتی، با زاویه تماس  $80^\circ$ ، بیشتر است. در غلظت بهینه ۵ درصد وزنی تری استات در حلال متیلن کلرید- اتانول ( $80/20$ )، زاویه تماس قطره آب  $142^\circ$  است. پس از کاربرد پلازما  $CF_4$  به مدت ۶۰ s روی همین سطوح، زاویه تماس به بیش از  $150^\circ$  و زاویه سر خوردن به  $4^\circ$  رسید. افزایش نسبت متیلن کلرید به اتانول و تغلیظ تری استات، هر دو، منجر به افزایش قطر الیاف حاصل، کاهش زاویه تماس و در نتیجه کاهش ابر آبرگریزی می شود [۶] (شکل ۲۲).

Lin و همکاران با استفاده از نانوذرات در محلول الکترونیسی، توانستند روی الیاف برآمدگی هایی در ابعاد نانو ایجاد کنند [۴۶]. به تازگی در روشی ساده و اقتصادی از کوپلیمر سیلوکسان و آکریلات برای به دست آوردن پارچه های پشمی ابر آبرگریزی با زاویه تماس  $168/5^\circ$  استفاده شده است. ساختارهای نانو مقیاس با انرژی سطحی اندک روی میکروساختارهای آکریلات قرار می گیرند و ساختار دوگانه ایجاد می شود (شکل ۲۳) [۵۱].

ساخت سطوح نیلوفر آبی مصنوعی روی منسوجات پنبه ای با استفاده از نانولوله های کربن (CNTs) گزارش شده است. پارچه های پنبه ای پوشش داده شده با نانولوله های کربن خواص ابر آبرگریزی و بهبود خواص فیزیکی را نشان می دهد، ولی این پوشش ها گران قیمت بوده و همچنین ظاهری تیره و سخت را روی سطح ایجاد می کنند. بنابراین استفاده از مواد مطمئن و نرم اهمیت بیشتری دارد [۱۴]. پر مرغابی می تواند مدلی ایده آل، برای ایجاد سطح ابر آبرگریزی روی منسوجات نرم باشد. ریزساختار پر مرغابی با SEM مطالعه شد [۱۴]، سپس تقلید این ساختار با استفاده از پلیمر کیتوسان روی منسوجات انجام شد. کیتوسان در مقیاس نانو روی پنبه و پلی استر رسوب داده شده است تا ساختار ناهموار مدنظر ایجاد شود. ابتدا نمونه ها در محلول اسیدی حاوی کیتوسان قرار گرفته و پد می شوند. پس از آن کیتوسان، با قلیایی کردن محیط به وسیله گاز آمونیاک، روی سطح رسوب می کند. در پایان نمونه های عمل آوری شده با کیتوسان، برای کاهش کشش سطحی منسوج، با ترکیبات فلئوئوری پوشش داده می شوند. شکل ذرات کیتوسان روی الیاف پنبه ای، شبیه نانوالیاف و روی الیاف پلی استر، شبیه ذرات گل است (شکل ۲۴).

دلیل این موضوع شباهت ساختار شیمیایی و خواص فیزیکی کیتوسان به پنبه است که باعث ترکیب شدن کیتوسان با پنبه پس از خشک شدن می شود.



شکل ۲۵- طرح کلی تولید سطح ابرآبگریز روی منسوج پنبه‌ای [۵۲].



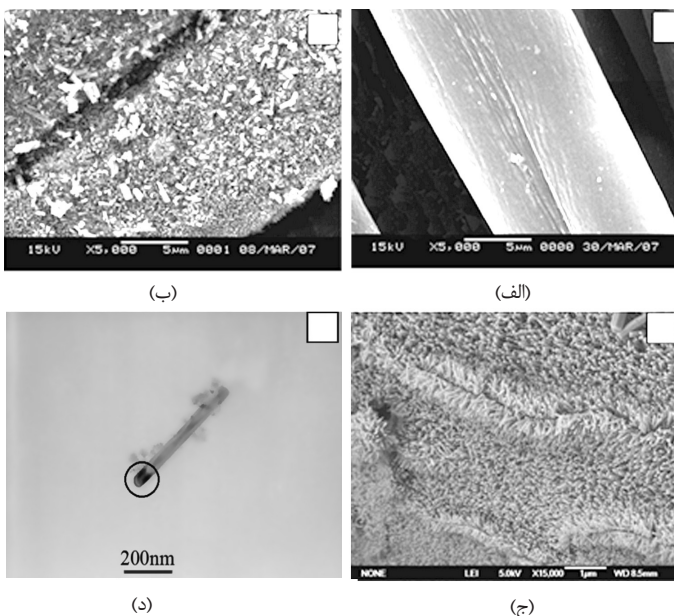
شکل ۲۳- تشکیل سطح حاصل از سیلوکسان و آکریلات [۵۱].

آب بیش از  $150^\circ$  و زاویه تماس روغن صفر درجه، تهیه می‌شود. این فیلم‌ها می‌توانند برای جداسازی آب از روغن که در فرایندهای صنعتی بسیار مهم است، استفاده شوند. در اینجا نیز ساختار لیفی-دانه‌ای هر دو باعث تغییر شکل شناسی سطح می‌شوند [۵۴].

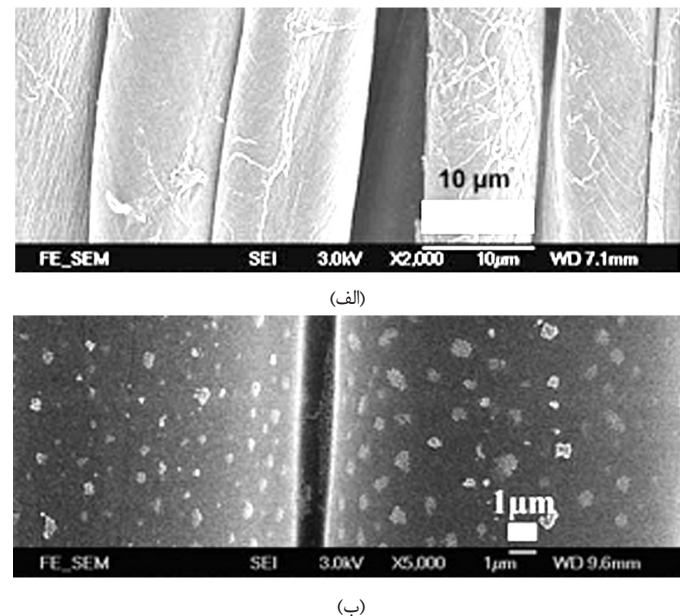
Hoon و Joolee [۵۵]، سطوح ابرآبگریز نایلونی را از پوشش دادن پلی استر با الیاف کوچک نایلون ۶۶ به کمک فرایند برجسته‌سازی (flocking) ایجاد کردند. به دلیل کمبودن موقعیت‌های فعال نایلون، آن‌ها ابتدا سطح را اصلاح کردند. در این زمینه استفاده از پلی آکرلیک اسید (PAA) به دلیل چگالی زیاد گروه‌های کربوکسیلیک اسید در زنجیر PAA مفید واقع شد. PAA مانند پلی بین سطح نایلونی و ماده ضدآب ( $C_8H_{15}F_{15}N$ ) عمل می‌کند. زاویه تماس حدود  $178^\circ$  است. سطح ایجاد شده نایلون و PAA به تنهایی، به دلیل آبدوست بودن PAA زاویه تماس اندکی را نشان می‌دهد [۵۵].

به تازگی، شبیه‌سازی ساختار برگ نیلوفر آبی بر سطح منسوج

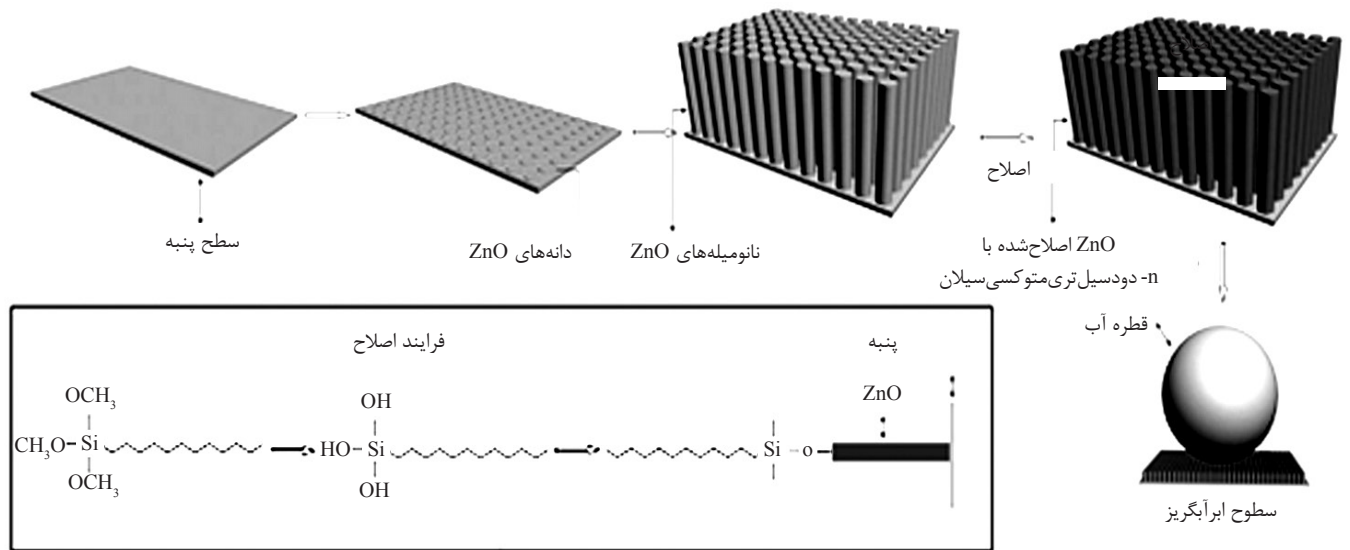
و سپس افزایش سدیم هیدروکسید، همراه با همزدن نانوبلورهای ZnO به‌دست می‌آیند. با پوشش‌دهی نانوبلورهای حاصل روی پنبه و قرار دادن نمونه‌های عمل‌آوری شده در مخلوط روی نیترات و هگزامتیلن تترا آمین در جهت رشد نانوبلورها و سپس استفاده از دودسیل تری متوکسی سیلان، می‌توان سطح ابرآبگریز مناسبی روی الیاف ایجاد کرد. در شکل ۲۶، نانومیله جدا شده از سطح نشان داده شده است. بخشی که در داخل دایره مشخص شده، بخش اولیه نانوبلور است که روی سطح به‌وجود می‌آید و بقیه طول نانومیله به‌وجود آمده در مرحله رشد است [۵۳]. گزارش شده است که قطره‌های با حجم کمتر از  $8 \mu L$  روی سطح ثابت نمی‌مانند و با قطره  $8 \mu L$  زاویه تماس  $161^\circ$  به‌دست می‌آید. DTMS در اینجا افزون بر اینکه با قرار گرفتن روی نانوبلورهای ZnO باعث کاهش انرژی سطح می‌شود، با نفوذ بین سطح پنبه‌ای و ZnO از راه واکنش با گروه‌های هیدروکسیل آن‌ها، باعث افزایش دوام نانوبلورها روی سطح می‌شود (شکل ۲۷). فیلم ابرآبگریز و چربی‌دوست پلی‌استیرن به روش رنگ‌پاشی (airbrush) با زاویه تماس



شکل ۲۶- تصویر SEM: (الف) الیاف پنبه اولیه، (ب) و (ج) نانومیله‌های رشد کرده روی الیاف و (د) تصویر TEM نانومیله جدا [۵۳].



شکل ۲۴- تفاوت در ساختار کیتوسان قرار گرفته روی: (الف) پنبه و (ب) پلی‌استر [۱۴].



شکل ۲۷- نمایی از تولید سطح ابرآبگریز روی الیاف پنبه به وسیله نانومیله‌های ZnO و سپس پوشش دهی با DTMS [۵۳].

ابرآبگریزی کالا استفاده شود. البته، پس از عملیات آمین کافت، استحکام نمونه‌ها به شدت کاهش یافت که می‌تواند از معایب این روش محسوب شود و نشان می‌دهد نیاز به مطالعه بیشتری در این زمینه است [۵۶]. در اینجا روش جدیدی برای بررسی کیفی و کمی خودپاک‌کنندگی پارچه‌های پلی‌استر ابرآبگریز بیان شد [۵۶، ۱۲]. در شکل ۲۸، ویژگی خودپاک‌کنندگی سطح ابرآبگریز، پس از پوشش دهی با دوده مشاهده می‌شود.

### نتیجه‌گیری

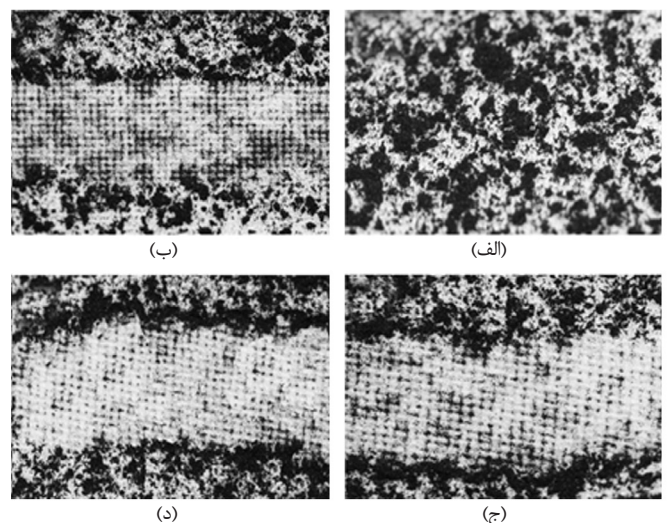
در این مقاله به‌طور اجمالی روش‌های ایجاد و نیز خواص سطوح ابرآبگریز به‌ویژه منسوجات ابرآبگریز مرور شد. بر اساس نتایج حاصل از پژوهش‌های انجام شده، در ایجاد سطح ابرآبگریز افزون بر کاهش انرژی سطح، لازم است زبری مناسبی نیز روی سطح ایجاد شود. بنابراین، از روش‌های متعددی مانند اکسایش آندی، پوشش دهی با پلاسما، عملیات لیزری، رسوب‌دهی شیمیایی در فاز بخار، الکتروروسی، کاربرد نانوذرات، خوردگی یا حکاکی شیمیایی و روش‌های سل-ژل با استفاده از موادی مانند سیلان‌ها و فلونوروکربن‌ها برای ایجاد سطوح ابرآبگریز استفاده شد. در این میان، کاربرد تمام این روش‌ها روی منسوجات، به دلیل نرمی، مقاومت گرمایی و شیمیایی و نیز رسانایی کمتر آنها نسبت به سایر سطوح مانند فلزات، با محدودیت‌هایی روبه‌روست.

همچنین، برخی از روش‌های به‌کار رفته گران‌قیمت بوده یا در دسترس نیستند. روش‌های پلاسما، الکتروروسی، استفاده از نانوذرات، برجسته‌سازی، حکاکی و سل-ژل به‌طور موفقیت‌آمیزی در این راستا به‌کار گرفته شده‌اند.

### قدردانی

از حمایت‌های مالی دانشگاه صنعتی اصفهان سپاسگزاری می‌شود.

پلی‌استری با استفاده از تغییر ساختار سطحی آن و در نتیجه فراهم کردن زبری مناسب، به روش‌های آبکافت قلیایی و آمین کافت سطح انجام شده است [۵۸-۵۶، ۱۲]. به‌نظر می‌رسد، امکان ایجاد حفره‌هایی با اندازه و شکل‌های متفاوت با توجه به شرایط آبکافت قلیایی، روی سطح وجود دارد. ایجاد حفره‌ها روی سطح به ذرات TiO<sub>2</sub> که برای مات کردن الیاف حین ریسندگی به آن‌ها افزوده می‌شود، نسبت داده می‌شود. در حالی که بسیاری از روش‌های تولید سطح ابرآبگریز باعث کاهش نفوذپذیری نسبت به هوا می‌شوند، روش آبکافت قلیایی اثر منفی بر استحکام، ثبات سایشی و نفوذپذیری هوا نشان نمی‌دهد [۱۲]. آمین‌ها نیز مانند سدیم هیدروکسید، به پلی‌استر حمله کرده و با تجزیه شیمیایی سطح به‌ویژه در مناطق بی‌شکل، شکاف‌هایی را ایجاد می‌کنند. زبری سطح حاصل از شکاف‌های ایجاد شده در اثر آمین کافت پلی‌استر به همراه یک پوشش فلونوروکربنی می‌تواند برای



شکل ۲۸- سطح پارچه آغشته شده: (الف) با دوده، (ب) و (د) پیش از عبور قطره و پس از عبور قطره. (ب) عمل‌آوری شده با فلونوروکربن، (ج) عمل‌آوری شده با فلونوروکربن و نانوذرات و (د) عمل‌آوری شده با فلونوروکربن پس از آبکافت با سدیم هیدروکسید [۱۲].

## مراجع

- Hall A.J., *Textile Finishing*, Heywood Books, London, 1966.
- Miwa M., Nakajima A., Fujishima A., Hashimoto K., and Watanabe T., Effects of the surface roughness on sliding angles of water droplets on superhydrophobic surfaces, *Langmuir*, 16, 5754-5760, 2000.
- اخوه، ا. صالحی ش. و شایسته فر ش.، بررسی و مقایسه خواص آبگریزی پارچه پنبه‌ای عمل شده با مواد ضد آب متفاوت، هشتمین کنفرانس ملی مهندسی نساجی ایران، د، انشگاه یزد، ۱۳۹۱.
- Gau H., Herminghaus S., Lenz P., and Lipowsky R., Liquid morphologies on structured surfaces: from microchannels to microchips, *Science*, 283, 46-49, 1999.
- Zhao N., Xie Q., Kuang X., Wang S., Li Y., Lu X., Tan S., Shen J., Zhang X.L., Zhang Y., Xu J., and Han C.C., A novel ultra-hydrophobic surface: Statically non-wetting but dynamically non-sliding, *Adv. Funct. Mater.*, 17, 2739-2745, 2007.
- Yoon Y.I., Moon H.S., Lyoo W.S., Lee T.S., and Park W.H., Superhydrophobicity of cellulose triacetate fibrous mats produced by electrospinning and plasma treatment, *Carbohydr. Polym.*, 75, 246-250, 2009.
- Feng X. and Jiang L., Design and creation of superwetting/antiwetting surfaces, *Adv. Mater.*, 18, 3063-3078, 2006.
- Shirtcliffe N., McHale G., Atherton S., and Newton M., An introduction to superhydrophobicity, *Adv. Colloid Interface Sci.*, 161, 124-138, 2010.
- Barthlott W. and Neinhuis C., Purity of the sacred lotus, or escape from contamination in biological surfaces, *Planta*, 202, 1-8, 1997.
- Satoh K. and Nakazumi H., Preparation of Super-water-repellent fluorinated inorganic-organic coating films on nylon 66 by the sol-gel method using microphase separation, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 27, 327-332, 2003.
- National Textile Centre Annual Report, Ultrahydrophobic Fibers: Lotus Approach, Project number: C04-CL06, September 2004.
- Mazrouei-Sebdani Z. and Khoddami A., Alkaline hydrolysis: A facile method to manufacture superhydrophobic polyester fabric by fluorocarbon coating, *Prog. Org. Coat.*, 72, 638-646, 2011.
- Bhushan B. and Jung Y.C., Wetting, adhesion and friction of superhydrophobic and hydrophilic leaves and fabricated micro/nanopatterned surfaces, *J. Phys. Condens. Matt.*, 20, 225010 (24pp), 2008.
- Liu Y., Chen X., and Xin J.H., Hydrophobic duck feathers and their simulation on textile substrates for water repellent treatment, *Bioinspir. Biomim.*, 3, 1-8, 2008.
- [Http://www.lot-oriel.com/site/site\\_down/sc\\_contactangle\\_deen.pdf](http://www.lot-oriel.com/site/site_down/sc_contactangle_deen.pdf)
- Dodiuk H., Rios P.F., Dotan A., and Kenig S., Hydrophobic and self-cleaning coatings, *Polym. Adv. Technol.*, 18, 746-750, 2007.
- Gao L. and McCarthy T.J., A perfectly hydrophobic surface ( $\theta_A/\theta_R = 180^\circ/180^\circ$ ), *J. Am. Chem. Soc.*, 128, 9052-9053, 2006.
- [Http://www.ramehart.com/goniometers/support/surface\\_energy\\_finn.pdf](http://www.ramehart.com/goniometers/support/surface_energy_finn.pdf)
- [Http://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem419/cem419exp3.pdf](http://www2.chemistry.msu.edu/courses/cem419/cem419exp3.pdf)
- Chen W., Fadeev A.Y., Hsieh M.C., Öner D., Youngblood J., and McCarthy T.J., Ultra-hydrophobic and ultra-lyophobic surfaces: Some comments and examples, *Langmuir*, 15, 3395-3399, 1999.
- Murase H., and Fujibayashi T., Characterization of molecular interfaces in hydrophobic systems, *Prog. Org. Coat.*, 31, 97-104, 1997.
- Patnaik A., Rengasamy S., Kothari V., and Ghosh A., Wetting and wicking in fibrous materials, *Text. Prog.*, 38, 1, 2006.
- Veeramasuneni S., Drelich J., Miller J.D., and Yamauchi G., Hydrophobicity of ion-plated PTFE coatings, *Prog. Org. Coat.*, 15, 265-270, 1997.
- Yoshimitsu Z., Nakajima A., Watanabe T., and Hashimoto K., Effects of surface structure on the hydrophobicity and sliding behaviour of water droplets, *Langmuir*, 18, 5818-5822, 2002.
- Marmur A., The lotus effect: Superhydrophobicity and metastability, *Langmuir*, 20, 3517-3519 2004.
- Yang S., Chen S., Tian Y., Feng C., and Chen L., Facile transformation of a native polystyrene (ps) film into a stable superhydrophobic surface via sol-gel process, *Chem. Mater.*, 20, 1233-1235, 2008.
- Gao L. and McCarthy T.J., The lotus effect explained: Two reasons why two length scales of topography are important, *Langmuir*, 22, 2966-2967, 2006.
- Pouladchang A., Khoddami A., and Mazrouei-Sebdani Z., Pad-Microwave: A novel method for manufacturing hydrophobic fabrics, *Ind. Text.*, 62, 183-186, 2011.

29. National Textile Centre Annual Report, Hybrid Polymer Nanolayer for Surface Modification of Fibres, Project number: M01-CL03, November 2003.
30. Minko S., Müller M., Motornov M., Nitschke M., Grundke K., and Stamm M., Two-Level structured self-adaptive surfaces with reversibly tunable properties, *J. Am. Chem. Soc.*, 125, 3896-3900, 2003.
31. Tran N.D., Dutta N.K., and Choudhury N.R., Plasma-polymerized perfluoro (methylcyclohexane) coating on ethylene propylene diene elastomer surface: Effect of plasma processing condition on the deposition kinetics, morphology and surface energy of the film, *Thin Solid Films*, 491, 123-132, 2005.
32. Nishino T., Meguro M., Nakamae K., Matsushita M., and Ueda Y., The lowest surface free energy based on -CF<sub>3</sub> alignment, *Langmuir*, 15, 4321-4323, 1999.
33. Feng L., Zhang Z., Mai Z., Ma Y., Liu B., Jiang L., and Zhu D., A Superhydrophobic and superoleophilic coating mesh film for the separation of oil and water, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 43, 2012-2014, 2004.
34. Youngblood J.P. and McCarthy T.J., Ultra-hydrophobic polymer surfaces prepared by simultaneous ablation of polypropylene and sputtering of poly(tetrafluoroethylene) using radio frequency plasma, *Macromolecules*, 32, 6800-6806, 1999.
35. Latthe S.S., Gurav A.B., Maruti C.S., and Vhatkar R.S., Recent Progress in Preparation of Superhydrophobic Surfaces: A Review, *J. Sci. Eng. Mater. Adv. Technol.*, 2, 76-94, 2012.
36. Ji Y.Y., Hong Y.C., Lee S.H., Kim S.D., and Kim S.S., Formation of super-hydrophobic and water-repellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization, *Surf. Coat. Technol.*, 202, 5663-5667, 2008.
37. Gao L. and McCarthy T.J., A commercially available perfectly hydrophobic material ( $\theta_A/\theta_R = 180^\circ/180^\circ$ ), *Langmuir*, 23, 9125-9127, 2007.
38. Xue C.H., Jia S.T., Chen H.Z., and Wang M., Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO<sub>2</sub> and surface hydrophobization, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9, 1-5, 2008.
39. Guo Z., Liu W., and Su B., Superhydrophobic surfaces: From natural to biomimetic to functional, *J. Colloid Interface Sci.*, 353, 335-355, 2011.
40. Prince J.A., Anbharasi V., Shanmugasundaram T.S., and Singh G., Preparation and characterization of novel triple layer hydrophilic-hydrophobic composite membrane for desalination using air gap membrane distillation, *Sep. Purifi. Technol.*, 118, 598-603, 2013.
41. Wolfs M., Darmanin T., and Guittard F., Superhydrophobic fibrous polymers, *Polym. Rev.*, 53, 460-505, 2013.
42. Zhang X., Shi F., Niu J., Jiang Y., and Wang Z., Superhydrophobic surfaces: From structural control to functional application, *J. Mater. Chem.*, 18, 621-633, 2008.
43. Ramaratnam K., Tsyalkovsky V., Klep V., and Luzinov I., Ultrahydrophobic textile surface via decorating fibers with monolayer of reactive nanoparticles and non-fluorinated polymer, *Chem. Commun.*, 4510-4512, 2007
44. Yu M., Gu G., Meng W.D., and Qing F.L., Superhydrophobic cotton fabric coating based on a complex layer of silica nanoparticles and perfluorooctylated quaternary ammonium silane coupling agent, *Appl. Surf. Sci.*, 253, 3669-3673, 2007.
45. Hoefnagels H.F., Wu D., de With G., and Ming W., Biomimetic superhydrophobic and highly oleophobic cotton textiles, *Langmuir*, 23, 13158-13163, 2007.
46. Lin J., Cai Y., and Wang M., Fabrication of biomimetic superhydrophobic surfaces inspired by lotus leaf and silver ragwort leaf, Royal Society of Chemistry, *Nanoscale*, 3, 1258-1262, 2011.
47. Sas I., Gorga R.E., Joines J.A., and Thoney K.A., Literature review on superhydrophobic self-cleaning surfaces produced by electrospinning, *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.*, 50, 824-845, 2012.
48. Allcock H.R., Steely L.B., and Singh A., Mini review hydrophobic and superhydrophobic surfaces from polyphosphazenes, *Polym. Int.*, 55, 621-625, 2006.
49. Ma M., Mao Y., Gupta M., Gleason K.K., and Rutledge G.C., Superhydrophobic fabrics produced by electrospinning and chemical vapor deposition, *Macromolecules*, 38, 9742-9748, 2005.
50. Ma M., Hill R.M., Lowery J.L., Fridrikh S.V., and Rutledge G.C., Electrospun poly(styrene-block-dimethylsiloxane) block copolymer fibers exhibiting superhydrophobicity, *Langmuir*, 21, 5549-5554, 2005.
51. Zhang B.T., Liu B.L., Deng X.B., Cao S.S., Hou X.H., and Chen H.L., Fabricating superhydrophobic surfaces by molecular accumulation of polysiloxane on the wool textile finishing, *Colloid. Polym. Sci.*, 286, 453-457, 2008.
52. Xue C.H., Jia S.T., Zhang J., Tian L.Q., Chen H.Z., and Wang M., Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles, *Sci. Technol. Adv. Mater.*, 9, 1-7, 2008.
53. Xu B. and Cai Z., Fabrication of a superhydrophobic ZnO

- nanorod array film on cotton fabrics via a wet chemical route and hydrophobic modification, *Appl. Surf. Sci.*, 254, 5899-5904, 2008.
54. Tu C.W., Tsai C.H., Wang C.F., Kuo S.W., and Chang F.C., Fabrication of superhydrophobic and superoleophilic polystyrene surfaces by a facile one-step method, *Macromol. Rapid. Comm.*, 28, 2262-2266, 2007.
55. Lee H.J. and Michielsen S., Preparation of a superhydrophobic rough surface, *J. Polym. Sci.: Part B: Polym. Phys.*, 45, 253-261, 2007.
56. Mazrouei-Sebdani Z., Khoddami A., and Mallakpour S.H., Improvement in hydrophobicity of polyester fabric finished with fluorochemicals via aminolysis and comparing with nano-silica particles, *Colloid. Polym. Sci.*, 289, 1035-1044, 2011.
57. Khoddami A., Mazrouei-Sebdani Z., and Mallakpour S.H., Effect of different poly(ethylene terephthalate) hydrolysis to manipulate proper nano-surface structures for fabricating ultra hydrophobic substrate, *J. Text. Polym.*, 1, 36-42, 2013.
۵۸. مزروعی ز، خدابی ا، بهبود آبگریزی پارچه پلی استر با استفاده از آمینولیز کردن، هفتمین کنفرانس ملی نانو، دانشگاه تربیت مدرس، تهران، ۱۳۸۹.



# A Review on Superhydrophobicity: A Characteristic Property of Textiles

Z. Mazrouei-Sebdani and A. Khoddami\*

Department of Textile Engineering, Isfahan University of Technology, P.O. Box: 84156-83111, Isfahan, Iran

Received 2 July 2013; Accepted 11 September 2013

## Abstract

Surface properties often play a more important role in performance of polymer materials than their bulk properties. The surface structural morphology of fibres is of great importance for the properties of fibres and textiles in processing and application performance. Because many functions of the polymer materials, e.g. friction, adhesion, adsorption, and liquid penetration, dyeability, hydrophilicity and hydrophobicity related to the outermost layer of the materials. In order to develop textile materials with the desired performance, the surface of fibres is often modified with polymer coatings. Water and soil repellency has been one of the major targets for fiber and textile scientists and manufacturers for centuries. To reach the condition of limited wettability, in addition to use of a layer with low surface energy, it is necessary to change surface structure in nano/micro scales. These surfaces are known as superhydrophobic surfaces with properties such as lotus leaves. To fabricate superhydrophobic surface on metal, glass, polymer and textiles, many methods and materials are examined to create proper surface roughness and low surface energy, respectively. In this review paper, production and properties of superhydrophobic textiles are reported.

## Keywords

superhydrophobicity,  
nanotechnology,  
roughness,  
surface energy

(\*) Address Correspondence to A. Khoddami, Email: Khoddami@cc.iut.ac.ir