

Transparent Fluorine-Free Superhydrophobic Coating with Enhanced Anti-Icing Performance

Pooneh Kardar*, Reza Amini

Department of Surface Coatings and Corrosion, Institute for Color, Science and Technology, P.O. Box: 16765-654, Tehran, Iran

ARTICLE INFO

Article history:

Received: 12-09-2026

Accepted: 21-10-2026

Available online: 26-10-2026

Print ISSN: 1735-8779

Online ISSN: 2383-2169

DOI: 10.30509/jcst.2026.167881.1293

Keywords:

Superhydrophobic coating

Fluorine-free coating

Anti-icing performance

Fumed silica nanoparticles

Self-cleaning

Ice adhesion strength

ABSTRACT

Fluorine-free superhydrophobic coatings that combine optical transparency with durable anti-icing performance remain challenging to develop. In this study, a coating based on an alkoxysilane binder, fumed silica nanoparticles, and methyl-triethoxysilane (MTES) was prepared by two-stage spray coating. MTES was incorporated to promote interfacial coupling between the nanoparticles and the binder; however, its independent contribution was not isolated using a methyltriethoxysilane-free control. The coating exhibited a water contact angle of 169° and approximately 83% optical transmittance in the visible range. It retained its superhydrophobicity after water-jet exposure, 30 tape-peeling cycles, and 20 sandpaper-abrasion cycles. Superhydrophobicity was also retained after 28 h of immersion in the tested contaminant suspensions and acidic and alkaline solutions. Self-cleaning behavior was observed under both wet and dry contamination conditions. In the push-off test, ice adhesion strength increased from 13.1 to 15.7 kPa after 15 freeze-thaw cycles, corresponding to an increase of approximately 18 %. These findings demonstrate the coating's combined water-repellent, self-cleaning, and icephobic performance under the tested conditions. Further controlled and long-term aging studies are required to determine the contribution of methyltriethoxysilane and assess suitability for practical applications.

*Corresponding author: * kardar@icrc.ac.ir



پوشش ابرآب‌گریز شفاف غیر فلوئوردار با عملکرد ضد یخ‌زدگی بهبود یافته

پونه کاردر^{*}، رضا امینی

دانشیار، گروه پژوهشی پوشش‌های سطح و خوردگی، پژوهشکده پوشش‌های سطح و فناوری‌های نوین، پژوهشگاه رنگ، تهران، ایران، صندوق پستی: ۶۵۴-۱۶۷۶۵

چکیده

توسعه پوشش‌های ابرآب‌گریز غیر فلوئوردار که شفافیت نوری را با عملکرد ضد یخ‌زدگی پایدار تلفیق کنند، همچنان چالش برانگیز است. در این مطالعه، پوششی بر پایه پیونده آلکوکسی سیلان، نانوذرات سیلیکای دودشده (Fumed silica nanoparticles) و متیل‌تری اتوکسی سیلان (MTES)، به روش پاششی دوز مرحله‌ای تهیه شد. متیل‌تری اتوکسی سیلان با هدف تقویت اتصال بین سطحی میان نانوذرات و پیونده به سامانه افزوده شد؛ با این حال، سهم مستقل آن با استفاده از نمونه شاهد فاقد متیل‌تری اتوکسی سیلان تفکیک نشد. پوشش حاصل، زاویه تماس آب 169° و عبوردهی نوری حدود ۸۳ درصد در ناحیه مرئی نشان داد. این پوشش پس از مواجهه با جت آب، ۳۰ چرخه جداسازی نوارچسب و ۲۰ چرخه سایش با سمباده، ویژگی ابرآب‌گریزی خود را حفظ کرد. ابرآب‌گریزی همچنین پس از ۲۸ ساعت غوطه‌وری در سوسپانسیون‌های آلاینده و محلول‌های اسیدی و قلیایی مورد آزمون حفظ شد. رفتار خودتمیزشوندگی در هر دو شرایط آلودگی مرطوب و خشک مشاهده شد. در آزمون هل دادن یخ، استحکام چسبندگی یخ پس از ۱۵ چرخه یخ‌زدگی-ذوب از ۱۳.۳ به ۱۵.۷ کیلوپاسکال افزایش یافت که معادل افزایشی حدود ۱۸ درصد است. این یافته‌ها عملکرد هم‌زمان آب‌دافعی، خودتمیزشوندگی و یخ‌گریزی پوشش را در شرایط آزمون نشان می‌دهند. برای تعیین سهم متیل‌تری اتوکسی سیلان و ارزیابی مناسب بودن پوشش برای کاربردهای عملی، انجام مطالعات تکمیلی کنترل‌شده و بررسی پیرسازی طولانی‌مدت ضروری است.

اطلاعات مقاله

تاریخچه مقاله:
تاریخ دریافت: ۱۴۰۵/۰۶/۲۱
تاریخ پذیرش: ۱۴۰۵/۰۷/۲۹
در دسترس به صورت الکترونیکی: ۱۴۰۵/۰۸/۰۴
شاپا چاپی: ۱۷۳۵-۸۷۷۹
شاپا الکترونیکی: ۲۳۸۳-۲۱۶۹

DOI: 10.30509/jcst.2026.167881.1293

واژه‌های کلیدی:

پوشش ابرآب‌گریز
پوشش غیر فلوئوردار
عملکرد ضد یخ‌زدگی
نانوذرات سیلیکا
خودتمیزشوندگی
چسبندگی یخ

۱- مقدمه

نگرانی‌های زیست‌محیطی و سلامت مرتبط با ترکیبات فلئوئوردار، توجه به توسعه پوشش‌های ابرآب‌گریز غیر فلئوئوردار را افزایش داده است (۳-۱). در این پوشش‌ها، دستیابی هم‌زمان به ابرآب‌گریزی، شفافیت نوری و دوام مکانیکی همچنان چالشی مهم است (۵، ۴). حفظ عملکرد سطح نیز به تثبیت اجزای نانوساختار در بستر و جلوگیری از تخریب ساختار سطحی وابسته است (۶). دستیابی به سطوح ابرآب‌گریز با پایداری بلندمدت، مستلزم ایجاد یک معماری سطحی مناسب در کنار استحکام کافی در ساختار پوشش است. در این راستا، افزایش تعداد برهم‌کنش‌ها و جایگاه‌های واکنش‌پذیر میان اجزای فرمول‌بندی می‌تواند به تشکیل شبکه‌ای متراکم‌تر و در نتیجه، افزایش مقاومت مکانیکی پوشش منجر شود. استفاده از ساختارهای نانوکامپوزیتی در پوشش‌های پلیمری می‌تواند روشی مؤثر برای بهبود هم‌زمان ویژگی‌های مکانیکی و عملکرد حفاظتی پوشش باشد. در این راستا، استفاده از نانومواد در ساختار پوشش می‌تواند با ایجاد برهم‌کنش مناسب در بستر پلیمری، بر خواص مکانیکی و پایداری پوشش اثرگذار باشد (۸، ۷). همچنین، تثبیت مؤثر اجزای نانوساختار در بستر پوشش یکی از عوامل کلیدی در جلوگیری از تخریب معماری سلسله‌مراتبی سطح و حفظ عملکرد ابرآب‌گریز در شرایط عملیاتی مختلف محسوب می‌شود.

یکی از مطالعات پیشگام در زمینه ایجاد زبری سلسله‌مراتبی، توسط مینگ و همکارانش (۹) ارائه شد. در این پژوهش، ذرات سیلیکای تمشک‌مانند از طریق اتصال کووالانسی ذرات سیلیکای اصلاح‌شده با گروه اپوکسی، با اندازه تقریبی ۷۰۰ نانومتر، به ذرات سیلیکای دارای گروه آمین، با اندازه حدود ۷۰ نانومتر، تشکیل شدند. واکنش میان گروه‌های اپوکسی و آمین منجر به ایجاد ساختاری سلسله‌مراتبی با دو مقیاس مشخص شد. این ذرات سپس از طریق برهم‌کنش‌های شیمیایی بر روی فیلم اپوکسی تثبیت شده و در ادامه، اصلاح سطح با پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان تک‌سر اپوکسی‌دار (PDMS) موجب کاهش انرژی سطحی و افزایش آب‌گریزی شد. فیلم حاصل زاویه تماس آب (WCA) برابر با 165° و پسماند زاویه تماس (CAH) حدود 3° نشان داد (۹). در مطالعه‌ای دیگر، یانگ و همکارانش (۱۰) یک سامانه سل/نانوذره را بر پایه تترا اتیل ارتوسیلیکات (TEOS)، یک سیلان فلئوئوردار و نانوذرات سیلیکا در محیط اتانلی توسعه دادند. اعمال این سامانه به روش اسپری منجر به تشکیل سطحی شفاف، فوق‌آب‌گریز و فوق‌روغن‌گریز شد که در برابر سایش ماسه، حرارت و برخورد جت آب مقاومت مطلوبی داشت.

اله‌دینی و همکارانش، پوششی شفاف و غیر فلئوئوردار مبتنی بر پیونده آلکوکسی‌سیلان، سیلیکای دودشده و متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان

(MTES) به روش اسپری تهیه کردند. در این سامانه، MTES به‌عنوان عامل جفت‌کننده برای تثبیت ساختار سلسله‌مراتبی معرفی شد و ترشوندگی، دوام، خودتمیزشوندگی و یخ‌گریزی پوشش بررسی شدند (۱۱). اشتراک ترکیب اصلی و روش اعمال، این مطالعه را به نزدیک‌ترین مرجع برای مقایسه با پژوهش حاضر تبدیل می‌کند.

شیائو و همکارانش، پوشش شفاف و غیر فلئوئوردار $\text{SiO}_2@\text{E51@KH560@D26}$ را بر پایه رزین اپوکسی و دو عامل جفت‌کننده تهیه کردند. مقایسه نمونه‌های تک‌عاملی و دوعاملی، همراه با ارزیابی ضد یخ، ضد برفک و دوام محیطی، امکان بررسی سهم عوامل جفت‌کننده در عملکرد پوشش را فراهم کرد (۱۲). یانگ و همکارانش، پوشش غیرفلئوئوردار SiO_2/TiN را با ساختار میکرو-نانویی تهیه کردند و از ترکیب ابرآب‌گریزی و اثر نور گرمایی TiN^2 برای عملکرد ضد یخ‌زدگی و یخ‌زدایی بهره گرفتند (۱۳).

علاوه بر انتخاب مواد، روش اعمال پوشش و آماده‌سازی زیرلایه نیز بر عملکرد سامانه اثرگذارند. پوشانش افشانه‌ای، به دلیل سادگی و امکان پوشش‌دهی سطوح با هندسه‌های مختلف، روشی موردتوجه برای تهیه پوشش‌های ابرآب‌گریز است (۱۴، ۹). پوشش‌های شفاف با قابلیت خودتمیزشوندگی نیز برای کاربردهایی مانند پنجره‌ها و سطوح سلول‌های خورشیدی مورد توجه قرار گرفته‌اند (۱۵).

ارگانوسیلان‌های دارای گروه‌های آلکوکسی می‌توانند در تقویت برهم‌کنش میان اجزای آلی و معدنی سامانه‌های کامپوزیتی مشارکت کنند (۱۶، ۱۷). در این مطالعه، MTES به دلیل برخورداری از گروه‌های اتوکسی قابل آب‌کافت و گروه متیل غیرقطبی به کار گرفته شد. این ویژگی‌ها مبنایی برای مشارکت احتمالی آن در تشکیل اتصالات سیلوکسانی و ایجاد شیمی سطح مناسب فراهم می‌کنند؛ باین‌حال، برتری آن نسبت به سایر سیلان‌ها و سهم مستقل آن در افزایش دوام، در نبود نمونه‌های کنترلی تعیین نشده است.

با توجه به پیشینه سامانه آلکوکسی‌سیلان-سیلیکا - MTES در مطالعه اله‌دینی و همکارانش (۱۱)، هدف پژوهش حاضر تهیه و ارزیابی کمی پوشش در شرایط گزارش‌شده و بررسی ارتباط ساختار سطحی با ترشوندگی، عبوردهی نوری، دوام و یخ‌گریزی است. عملکرد پوشش با نمونه‌های شاهد و مطالعات مرتبط مقایسه می‌شود؛ این مقایسه با در نظر گرفتن تفاوت شرایط آزمون و بدون تلقی اختلاف‌های عددی به‌عنوان اثبات نوآوری در ترکیب انجام می‌گیرد.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد اولیه و آماده‌سازی

صفحات شیشه‌ای، آلومینیمی، فولاد زنگ‌نزن و چینی ابتدا با استون شستشو داده شدند تا به‌عنوان زیرلایه‌های پوشش مورد استفاده قرار

B⁺ تا B⁵ رتبه‌بندی شد. در تفسیر نتایج، گسیختگی همبستگی به شکست درون لایه پوشش و گسیختگی چسبندگی به جدایش در فصل مشترک پوشش - زیرلایه اطلاق شد. ترکیب شیمیایی پوشش با طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه در مد بازتاب کلی تضعیف‌شده (FTIR-ATR، مدل 27 Tensor، شرکت Bruker، آلمان) در محدوده $4000-400\text{ cm}^{-1}$ بررسی شد. ریخت‌شناسی سطح و ترکیب عنصری نمونه‌ها نیز به ترتیب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM، مدل MIRA3، شرکت TESCAN، جمهوری چک) و طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس (EDS، مدل X-Max، شرکت Oxford Instruments، انگلستان) مورد مطالعه قرار گرفت. پیش از تصویربرداری SEM، سطح نمونه‌ها با یک لایه نازک طلا پوشش داده شد. همچنین، زبری سطح با میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM، مدل DualScope C-26، شرکت DME، دانمارک) در محدوده اسکن 1×1 میکرومتر مربع اندازه‌گیری و میانگین سه اسکن برای هر نمونه گزارش شد.

ترشوندگی سطح از طریق اندازه‌گیری زاویه تماس آب با روش قطره ساکن و با استفاده از گونیومتر Krüss DSA100³ ساخته کشور آلمان در دمای محیط و شرایط زیر صفر تعیین شد. برای اندازه‌گیری WCA، قطره‌ای با حجم ۴ میکرو لیتر آب مقطر روی سطح قرار گرفت و زاویه تماس با نرم‌افزار تحلیل شکل قطره (نرم‌افزار Krüss ADVANCE) و بر مبنای مدل یانگ-لاپلاس⁴ محاسبه شد. پسماند زاویه تماس نیز با ثبت زاویه تماس پیش‌رونده و پس‌رونده برای قطره ۴ میکرو لیتر آب و محاسبه اختلاف این دو مقدار به دست آمد. تمام اندازه‌گیری‌های ترشوندگی در پنج نقطه از هر نمونه انجام و نتایج به صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار گزارش شدند. رفتار دینامیکی قطرات آب با استفاده از دوربین پرسرعت CCD (مدل FASTCAM Mini UX100، شرکت Photron، ژاپن) با نرخ تصویربرداری ۵۴۰۰ فریم بر ثانیه بررسی شد. در این آزمون، قطره ۱۰ میکرو لیتر آب از ارتفاع ثابت ۱۰ سانتی متر بر سطح رها و زمان تماس قطره با سطح از تصاویر ثبت‌شده تعیین گردید. عملکرد خودتمیزشوندگی در دو حالت مرطوب و خشک ارزیابی شد. در آزمون مرطوب، نمونه‌ها به مدت ۲۸ ساعت در سوسپانسیون چندآلایند با غلظت ۲۵ گرم بر لیتر شامل SiO₂، دوده و کائولن (Al₂Si₂O₅(OH)₄) غوطه‌ور شدند. پس از خشک کردن نمونه‌ها به مدت ۴۴ دقیقه در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد، میزان آلودگی باقی‌مانده بر اساس اختلاف جرم نمونه پیش و پس از آزمون توسط ترازوی دیجیتال با دقت ۰/۱ میلی‌گرم (مدل Practum224-1S، شرکت Sartorius، آلمان) تعیین شد. در آزمون خشک، ذرات دوده و

گیرند. رزین سیلیکونی دارای گروه‌های متوکسی از شرکت اوونیک^۱ تهیه شد و از تترا-ان-بوتیل تیتانات (TNBT) به عنوان کاتالیزور آن استفاده گردید. اتانول و بوتیل استات نیز به عنوان حلال به کار گرفته شدند. برای تهیه مخلوط ابرآب‌گریز غیرفلئوئوردار، از متیل‌تری‌اتوکسی سیلان ساخت شرکت سیگما-آلدریج^۲ و سیلیکای دودشده اصلاح‌شده با هگزامتیل‌دی‌سیلازان با نام تجاری (AEROSIL R812S) ساخت شرکت اوونیک برای ایجاد ریزساختار سطحی و اصلاح شیمیایی سطح پوشش استفاده شد.

برای تهیه پوشش، دو مخلوط مجزا شامل مخلوط رزینی A و سوسپانسیون نانوذرات B آماده شدند. در تهیه مخلوط A، رزین سیلیکونی دارای گروه‌های متوکسی با نام تجاری SILIKOPHEN AC1000، ساخت شرکت Evonik، به بوتیل استات افزوده شد و به مدت ۲۰ دقیقه هم‌زده شد. سپس کاتالیزور تترا-ان-بوتیل تیتانات (TNBT) به مخلوط اضافه گردید و اختلاط به مدت ۱۰ دقیقه دیگر ادامه یافت.

برای تهیه مخلوط B، ابتدا ۰/۷ گرم سیلیکای دودشده با نام تجاری AEROSIL R812S، ساخت شرکت Evonik و اصلاح‌شده با هگزامتیل‌دی‌سیلازان، در ۸۰ میلی‌لیتر اتانل پراکنده شد. سپس ۰/۸ گرم متیل‌تری‌اتوکسی سیلان، تهیه‌شده از شرکت Sigma-Aldrich، به سوسپانسیون افزوده شد و مخلوط به مدت ۱۵ دقیقه در امواج فراصوت قرار گرفت. نسبت جرمی سیلیکا به متیل‌تری‌اتوکسی سیلان در مخلوط B برابر با ۱ به ۰/۸۷۵ بود.

زیرلایه‌های شیشه‌ای، آلومینیمی، فولاد زنگ‌نزن و چینی پیش از پوشش‌دهی با استون شست‌وشو داده شدند. ابتدا مخلوط A به روش افشانه‌ای روی زیرلایه‌ها اعمال شد و نمونه‌ها برای پخت اولیه به مدت ۱۰ دقیقه در دمای ۷۰ درجه سانتی‌گراد در آون قرار گرفتند. سپس مخلوط B به عنوان لایه رویی روی لایه رزینی افشانه شد. در نهایت، نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت در دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد پخت شدند.

۲-۲- مشخصه‌یابی و ارزیابی عملکرد پوشش

شفافیت نوری پوشش‌های اعمال‌شده بر روی شیشه با استفاده از طیف‌سنج فرابنفش- مرئی (UV-Vis شرکت Shimadzu، ژاپن) در محدوده نور مرئی اندازه‌گیری و ضخامت پوشش نیز تعیین شد. چسبندگی پوشش به زیرلایه با آزمون برش متقاطع مطابق استاندارد ASTM D3359 و به کمک کیت آزمون چسبندگی (مدل Elcometer 107، انگلستان) ارزیابی گردید. برای این منظور، شبکه‌ای شامل 6×6 برش با فاصله ۲ میلی‌متر ایجاد و پس از حذف ذرات جداشده، میزان جدایش پوشش به صورت چشمی بررسی و بر اساس مقیاس

3. Goniometer
4. Young-Laplace model

1. Evonik
2. Sigma-Aldrich

۳- بحث و نتایج

۳-۱- اندازه‌گیری زاویه تماس

فیلم اولیه سیلیکوفن دارای زاویه تماس آب برابر با $73 \pm 2/4^\circ$ بود، درحالی‌که این مقدار برای پوشش ابرآب‌گریز $169 \pm 2/1^\circ$ افزایش یافت. قطرات آب روی پوشش ابرآب‌گریز حتی در شیب‌های بسیار کم نیز به سرعت حرکت کرده و از سطح جدا شدند، درحالی‌که قطرات روی فیلم اولیه تا زاویه شیب بیش از 35° تحرک محسوسی نداشتند. کاهش پسماند زاویه تماس و زاویه لغزش (SA) نیز نشان‌دهنده کاهش چسبندگی قطرات به سطح است. این رفتار را می‌توان به ایجاد ساختارهای سلسله‌مراتبی میکرو-نانو و کاهش انرژی سطحی نسبت داد که با تشکیل فصل مشترک جامد-مایع-هوا و حالت کُسی-باکستر، موجب کاهش تماس مؤثر آب با سطح و افزایش آب‌گریزی می‌شود (۱۸).

رفتار ابرآب‌گریز پوشش را می‌توان حاصل مشارکت هم‌زمان شیمی سطح و ساختار سلسله‌مراتبی دانست. حضور گروه‌های آلی غیرقطبی در اجزای سیلیکونی و سیلیکای اصلاح‌شده، در کنار ساختار ایجادشده توسط نانوذرات، شرایط مناسبی برای کاهش ترشوندگی فراهم می‌کند. در صورت حفظ حالت کُسی-باکستر، بخشی از فصل مشترک زیر قطره را هوا اشغال می‌کند و سهم تماس مستقیم آب با جامد کاهش می‌یابد (۲۰، ۱۹). زاویه تماس آب 169° ، همراه با پسماند پایین، مشاهده پلاسترون^۳ و بازگشت قطرات، با این تفسیر سازگار است؛ با این حال، هیچ‌یک از این مشاهدات به تنهایی سهم مستقل شیمی سطح و هندسه سطح را تعیین نمی‌کند. همچنین، زبری به‌تنهایی موجب ابرآب‌گریزی نمی‌شود و در صورت نفوذ آب به ساختار سطحی، ممکن است تماس و گیر افتادن قطره افزایش یابد.

جدول ۱: مقایسه زاویه تماس آب، پسماند زاویه تماس و زاویه لغزش قطرات آب روی فیلم سیلیکوفن و پوشش ابرآب‌گریز.

Table 1: Comparison of water contact angle, contact angle hysteresis, and water droplet sliding angle on SILIKOPHEN film and the superhydrophobic coating.

Sample	WCA (°)	CAH (°)	SA (°)
SILIKOPHEN	73 ± 2.4	9.3 ± 1.5	> 35
Superhydrophobic Coating	169 ± 2.1	2.3 ± 0.3	≤ 5

1. Sliding Angle
2. Cassie-Baxter state
3. Plastron

کائولن پس از الک کردن روی سطح پخش شدند و پس از ۳۰ دقیقه، با استفاده از قطره ۲۰ میکرو لیتر آب از سطح زدوده شدند.

خاصیت ضد یخ‌گریزی پوشش با تعیین تنش چسبندگی یخ به دو روش آزمون گریز از مرکز و آزمون هل‌دادن یخ ارزیابی شد. همچنین، زمان تأخیر در انجماد با استفاده از محفظه سرمایشی گونیومتر (مدل DSA100، شرکت Krüss، آلمان) در دماهای -10° ، -15° و -19° درجه سانتی‌گراد تعیین گردید. برای این منظور، قطره ۴ میکرو لیتر آب مقطر روی سطح سرد قرار داده شد و فرایند انجماد به صورت ویدئویی ثبت گردید. در آزمون هل‌دادن یخ، قالب استوانه‌ای با قطر $1/2$ سانتی‌متر روی نمونه قرار گرفت و در دمای -10° درجه سانتی‌گراد آب دی‌یونیزه پر شد. پس از تشکیل یخ طی ۲۴ ساعت، حداکثر نیروی برشی لازم برای جدایش یخ توسط نیروسنج دیجیتال (مدل ZTS-500N، شرکت IMADA، ژاپن) ثبت و تنش چسبندگی از نسبت نیروی جدایش به مساحت سطح یخ‌زده محاسبه شد. در روش گریز از مرکز، نمونه‌های $2/5 \times 3/5$ سانتی‌متر در دمای -8° درجه سانتی‌گراد و به مدت حدود ۳۵ دقیقه با ریزقطرات فوق‌سرد آب یخ‌پوشانی شدند تا حدود 0.5 ± 0.5 گرم یخ تشکیل شود. پس از یک ساعت، نمونه‌ها در دمای $0.2 \pm 1.0^\circ$ درجه سانتی‌گراد تحت چرخش کنترل‌شده قرار گرفته و نیروی لازم برای جدایش یخ اندازه‌گیری شد. سپس تنش چسبندگی از تقسیم نیروی جدایش بر مساحت یخ محاسبه گردید. ضریب کاهش چسبندگی (ARF) مطابق رابطه زیر تعریف شد:

$$ARF = \frac{\tau_{pristine}}{\tau_{coating}}$$

که در آن، $\tau_{pristine}$ و $\tau_{coating}$ به ترتیب بیانگر تنش برشی لازم برای جدایش یخ از سطح مرجع بدون پوشش و سطح پوشش‌دار هستند.

دوام مکانیکی پوشش با آزمون نوار چسب و سایش با کاغذ سمباده بررسی شد. در آزمون نوار چسب، از نوار ۳ M Scotch استفاده شد و فرایند چسباندن و جداسازی نوار ۳۰ بار تکرار گردید؛ WCA و CAH پس از هر ۱۰ چرخه اندازه‌گیری شدند. در آزمون سایش نیز نمونه تحت فشار ۵ کیلو پاسکال به طول ۲۰ سانتی‌متر روی کاغذ سمباده شماره ۱۲۰۰ کشیده شد و پس از ۱۰ و ۲۰ چرخه، عوامل ترشوندگی مجدداً تعیین شدند. پایداری شیمیایی پوشش نیز از طریق غوطه‌وری نمونه‌ها به مدت ۲۴ ساعت در محلول‌هایی با pH بین ۲ تا ۱۴ ارزیابی شد. پس از تیمار شیمیایی، WCA و CAH اندازه‌گیری و با مقادیر اولیه مقایسه شدند تا میزان حفظ عملکرد آب‌گریز پوشش در محیط‌های اسیدی و قلیایی مشخص شود.

۲-۳- خواص فیزیکی و مکانیکی پوشش

پوشش ابرآب‌گریز توسعه‌یافته قابلیت اعمال بر روی زیرلایه‌های مختلف از جمله شیشه، آلومینیم، فولاد زنگ‌نزن و چینی را نشان داد و ضخامت لایه اعمال‌شده در محدوده ۱۵۰-۱۰۰ میکرومتر قرار داشت. بررسی عبوردهی نوری نشان داد که شفافیت نمونه شیشه‌ای پس از پوشش‌دهی از حدود ۹۰ به ۸۳ درصد کاهش یافت. این میزان عبور نور مرئی، همراه با حفظ زاویه تماس بالا، بیانگر آن است که ساختار سطحی پوشش در ابعادی مناسب برای دستیابی هم‌زمان به شفافیت نوری و ابرآب‌گریزی ایجاد شده است (۲۰). چسبندگی پوشش با استفاده از آزمون برش متقاطع مطابق استاندارد ASTM D3359 ارزیابی شد. پوشش به ترتیب روی آلومینیم، فولاد زنگ‌نزن، شیشه و چینی امتیازهای B₂، B₃، B₄ و B₄ را کسب کرد که نشان‌دهنده چسبندگی قابل‌قبول تا مناسب آن به زیرلایه‌های مختلف است. همچنین، پس از خم‌کاری زیرلایه آلومینیمی، پوشش در ناحیه تغییر شکل‌یافته همچنان ویژگی ابرگریزی خود را حفظ کرد که نشان‌دهنده پایداری عملکرد آن در برابر تغییر شکل مکانیکی است. علاوه بر این، تشکیل هلال در سطح آب در اطراف زیرلایه آلومینیمی پوشش‌داده‌شده، با ارتفاع تقریبی ۴/۷ میلی‌متر، مشاهده شد. این پدیده که به اثر پلاسترون موسوم است، ناشی از برهم‌کنش بسیار ضعیف آب با سطح ابرآب‌گریز بوده و توانایی پوشش در دفع آب و محدود کردن ترشوندگی سطح را تأیید می‌کند (۲۰).

همچنین، عبوردهی نوری حدود ۸۳ درصد نشان‌دهنده حفظ بخش قابل‌توجهی از عبور نور مرئی پس از پوشش‌دهی است. دستیابی هم‌زمان به عبوردهی نوری و ابرآب‌گریزی، مستلزم ایجاد ساختار سطحی مناسب برای کاهش تماس آب، بدون ایجاد پراکندگی شدید نور است. در پوشش‌های نانوذره‌ای، اندازه و توزیع تجمعات ذرات، ضخامت و اختلاف ضریب شکست میان اجزا و حفره‌ها می‌توانند بر عبوردهی اثر بگذارند. بنابراین، میانگین حسابی زبری سطح (S_a) و جذر میانگین مربعات زبری سطح (S_q) استخراج‌شده از AFM، که شاخص تغییرات ارتفاع سطح هستند، نباید مستقیماً معادل اندازه ذرات یا تجمعات در نظر گرفته شوند. نتایج موجود، هم‌زمانی عبوردهی نوری مطلوب و زبری سطحی را نشان می‌دهند، اما برای تعیین سهم مستقل عوامل مؤثر بر پراکندگی نور، بررسی‌های تکمیلی لازم است. همچنین، در نبود اندازه‌گیری کدري نوری، نمی‌توان درباره میزان حفظ وضوح تصویری نتیجه‌گیری قطعی کرد.

بازه ضخامت گزارش‌شده به نمونه‌های تهیه‌شده در شرایط این مطالعه مربوط است و نباید به‌عنوان ضخامت بهینه برای کاربردهای نوری تلقی شود. اگرچه عبوردهی حدود ۸۳ درصد نشان‌دهنده حفظ بخش قابل‌توجهی از عبور نور است، ارزیابی مناسب‌بودن پوشش برای کاربردهای نوری حساس به اطلاعاتی درباره کدري، یکنواختی و کیفیت انتقال تصویر نیز نیاز دارد. کاهش ضخامت ممکن است بر

عبوردهی، پوشش‌دهی کامل زیرلایه و دوام اثر بگذارد؛ با این حال، چون مقایسه کنترل‌شده ضخامت‌های مختلف انجام نشده است، عملکرد نمونه‌های نازک‌تر از داده‌های حاضر قابل پیش‌بینی قطعی نیست.

۳-۳- بررسی خاصیت عدم ترشوندگی و رژیم کسبی- باکستر

پایداری رژیم ترشوندگی کسبی- باکستر، که در آن یک لایه هوای محبوس در فصل مشترک جامد- مایع از تماس مستقیم آب با بخش عمده‌ای از سطح جلوگیری می‌کند، نقش اساسی در حفظ ابرآب‌گریزی و کاهش چسبندگی قطرات دارد. بر همین اساس، پایداری این رژیم و توانایی پوشش در حفظ پسماند پایین زاویه تماس با استفاده از مجموعه‌ای از آزمون‌های مکمل شامل آزمون تشکیل و پایداری لایه هوای محبوس، برخورد جت آب، اعمال فشار به قطره و برخورد دینامیکی قطره آب بررسی شد. در آزمون جت آب، تفاوت محسوسی میان زیرلایه پوشش‌نشده و سطح ابرآب‌گریز مشاهده شد. جت آب پس از برخورد با فیلم اولیه سیلیکوفن بر سطح باقی مانده و موجب تجمع آب شد؛ درحالی‌که بر روی پوشش ابرآب‌گریز، جت آب به‌صورت کامل بازتاب شده و بدون باقی‌گذاشتن رطوبت از سطح جدا شد. حفظ شکل تقریباً استوانه‌ای جت پس از برخورد و عدم تشکیل ناحیه مرطوب بر سطح، نشان‌دهنده مقاومت ساختار سطحی در برابر نفوذ آب و پایداری رژیم کسبی- باکستر است. پس از ۱۰ چرخه برخورد جت آب، معادل تماس با حدود ۵۰ میلی‌لیتر آب، زاویه تماس آب و هیستریزس زاویه تماس به ترتیب $4/162^\circ$ و $2/8^\circ$ اندازه‌گیری شد. این نتایج نشان می‌دهند که پوشش پس از آزمون تکرارشونده جت آب همچنان زاویه تماس بالا و پسماند پایین خود را حفظ کرده است.

حفظ لایه هوای محبوس در شرایط غوطه‌وری نیز با مشاهده لایه پلاسترون ارزیابی شد. پس از غوطه‌وری نمونه در آب، ناحیه پوشش‌داده‌شده ظاهری روشن و بازتابنده از خود نشان داد که به حضور یک لایه هوا در میان ساختارهای میکرو/نانومتری سطح نسبت داده می‌شود. در مقابل، چنین ناحیه‌ای در قسمت ماسک‌شده مشاهده نشد و آب با نفوذ به ناهمواری‌های سطح، تماس مستقیم با زیرلایه برقرار کرد. همچنین، پس از خارج کردن نمونه از آب، ناحیه ابرآب‌گریز تقریباً کاملاً خشک باقی ماند، درحالی‌که بخش بدون پوشش به‌طور محسوسی خیس بود. این مشاهدات، توانایی پوشش در حفظ ساختار هوای محبوس و جلوگیری از گذار به رژیم ترشوندگی و نزل^۱ را در محیط آبی تأیید می‌کنند.

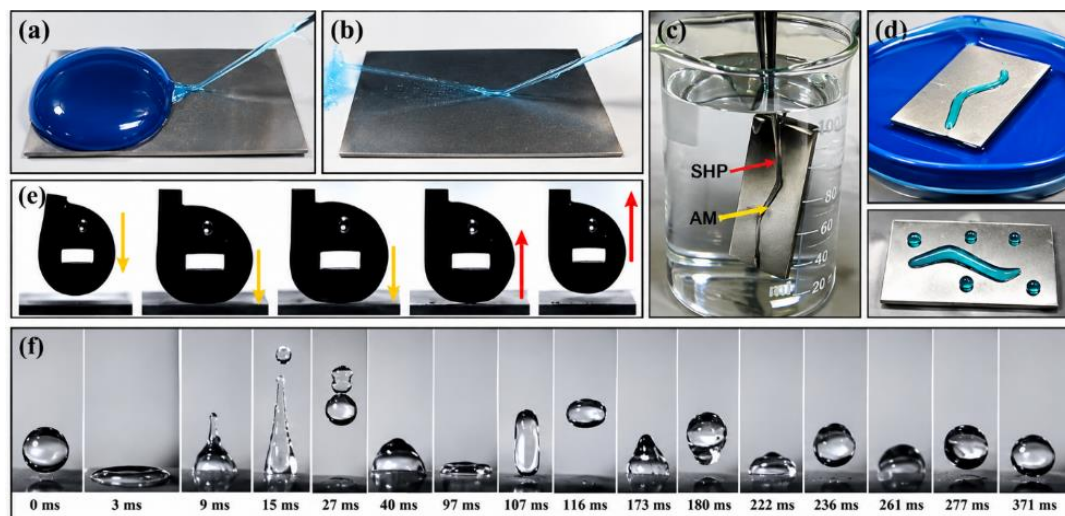
مقاومت پوشش در برابر اعمال نیروی خارجی بر قطره نیز با آزمون فشرده‌سازی قطره آب بررسی شد. در این آزمون، یک قطره ۵ میکرولیتری پس از تماس با سطح تحت فشار قرار گرفت و سپس از

1. Wenzel Wetting Regime

۴-۳- مشخصه‌یابی سطح

به منظور بررسی ساختارهای سطحی مؤثر در ایجاد خاصیت ابرآب‌گریزی، ریخت پوشش ابرآب‌گریز به کمک میکروسکوپ الکترونی روبشی مورد مطالعه قرار گرفت که نتایج آن در شکل ۲ (c و d، a) ارائه شده است. همچنین، نتایج طیف‌سنجی پراکندگی انرژی پرتو ایکس در اطلاعات تکمیلی ارائه شده است که نشان می‌دهد سطح پوشش ابرآب‌گریز به ترتیب از ۵۸.۶۹ درصد اتمی سیلیسیم، ۳۱/۹۱ درصد اتمی اکسیژن و ۱/۴۰ درصد اتمی کربن تشکیل شده است. افزودن نانوذرات سیلیکای دودشده موجب تشکیل یک ساختار سلسله‌مراتبی میکرو-نانو بر روی سطح پوشش شد. این ساختار، شرایط مناسبی را برای به دام افتادن حفره‌های هوا و تشکیل لایه‌ای از هوای محبوس در زیر قطرات آب فراهم می‌کند؛ لایه‌ای که عامل اصلی ایجاد رفتار ابرآب‌گریزی، شامل زاویه تماس آب بالا و پسماند پایین زاویه تماس، محسوب می‌شود. با افزودن نانوذرات سیلیکای دودشده، به دلیل اندازه نانومتری آن‌ها، مساحت ویژه سطح به میزان قابل توجهی افزایش یافته و در نتیجه انرژی سطحی نیز افزایش می‌یابد که از نظر ترمودینامیکی مطلوب نیست. از این‌رو، نانوذرات تمایل به تجمع پیدا می‌کنند تا انرژی سطحی کل کاهش یابد.

سطح دور شد. قطره بدون ایجاد لکه یا باقی ماندن رطوبت، به سرعت از سطح جدا شد که نشان‌دهنده چسبندگی بسیار پایین آب و حفظ ویژگی ابرآب‌گریز سطح حتی تحت اعمال نیروی خارجی است. رفتار دینامیکی قطرات نیز از طریق آزمون برخورد قطره آب مورد مطالعه قرار گرفت. پاسخ قطره به برخورد تابعی از برهم‌کنش میان اینرسی، کشش سطحی، گرانش، چسبندگی و اتلافات گرانی است و می‌تواند از گسترش و بازگشت ناقص تا بازگشت کامل متغیر باشد. در پوشش توسعه‌یافته، قطره پس از برخورد ابتدا وارد مرحله گسترش شد و در حدود ۴ میلی‌ثانیه به بیشینه قطر خود رسید. سپس، به دلیل پایین بودن اتلاف انرژی در سطح، فرایند جمع‌شدگی آغاز شد و بخشی از انرژی سطحی به انرژی جنبشی بازگردانده شد. در ادامه، قطره با غلبه مؤلفه اینرسی عمودی بر نیروهای مقاوم ناشی از گرانش و چسبندگی، از سطح جدا شد و وارد مرحله بازگشت کامل گردید. قطره تنها حدود ۲۰ میلی‌ثانیه با سطح در تماس بود و در طول فرایند، پنج بازگشت کامل را تجربه کرد. در نهایت، پس از حدود ۳۸۵ میلی‌ثانیه و در پی اتلاف تدریجی انرژی جنبشی، حرکت قطره متوقف شد. زمان تماس کوتاه، تعداد بالای جهش‌ها و بازگشت کامل قطره، در کنار مقادیر بالای زاویه تماس و پایین پسماند، شواهد مستقیمی از پایداری رژیم کُسی-باکستر، چسبندگی بسیار پایین آب و قابلیت دفع سریع قطرات در پوشش ابرآب‌گریز توسعه‌یافته فراهم می‌کنند.



شکل ۱: رفتار آب‌گریزی پوشش ابرآب‌گریز: (a, b) نحوه برخورد جت آب به ترتیب با فیلم رزین سیلیکوفن (SILIKOPHEN AC1000) و پوشش ابرآب‌گریز، (c) مشاهده ظاهر آینه‌ای ناشی از لایه هوای محبوس در سطح پوشش ابرآب‌گریز غوطه‌ور در آب در مقایسه با ناحیه بدون پوشش کاملاً ترشده، (d) مقایسه رفتار ترشوندگی نواحی دارای پوشش ابرآب‌گریز و بدون پوشش، (e) مراحل متوالی تماس اولیه، فشردگی و جدایش قطره آب از سطح و (f) تصاویر متوالی از برخورد یک قطره آب با حجم ۱۰ میکرولیتر با سطح ابرآب‌گریز و انجام پنج جهش متوالی.

Figure 1: Water-repellent behavior of the superhydrophobic coating: (a, b) water-jet impact on the SILIKOPHEN AC1000 resin film and the superhydrophobic coating, respectively; (c) the mirror-like appearance associated with the trapped air layer on the submerged superhydrophobic surface, compared with the completely wetted uncoated region; (d) comparison of the wetting behavior of the superhydrophobic coated and uncoated regions; (e) sequential stages of initial contact, compression, and detachment of a water droplet from the surface; and (f) sequential images of a 10 μ L water droplet impacting the superhydrophobic surface and undergoing five successive rebounds.

ابعاد کمتر از ۹۰ نانومتر توانستند ضمن کاهش مؤثر پراکندگی مای (Mie scattering) خاصیت عدم ترشوندگی سطح را نیز حفظ کنند (۳۴/۲۸). ضریب چولگی سطح (Ssk) نیز برای توصیف نحوه توزیع ناهمواری‌های سطح مورد استفاده قرار گرفت. در این عامل، اگر $Ssk > 1$ باشد، سطح عمدتاً از قله‌ها تشکیل شده است، در حالی که $Ssk < 0$ بیانگر غالب بودن فرورفتگی‌ها یا دره‌ها در سطح است. برای پوشش ابرآب‌گریز، مقدار $Ssk = -0.137$ به دست آمد که نشان می‌دهد در محدوده اسکن شده، فرورفتگی‌های سطحی اندکی بر قله‌ها غلبه دارند. همچنین، نسبت مساحت واقعی سطح به مساحت تصویر شده نشان داد که ایجاد ساختار ابرآب‌گریز موجب افزایش حدود ۳۹ درصدی زبری مؤثر سطح شده است. این افزایش مساحت واقعی سطح، همراه با ساختار سلسله‌مراتبی میکرو-نانویی، نقش مهمی در پایداری حالت کُسی-باکستر، حفظ لایه هوای محبوس و ارتقای عملکرد ابرآب‌گریزی و ضد یخ‌گریزی پوشش ایفا می‌کند.

۳-۵- شیمی پوشش ابرآب‌گریز

پس از آنکه لایه نخست رزین به مرحله‌ای از پخت سطحی رسید، مخلوطی شامل نانوذرات سیلیکا، متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان و اتانل به‌عنوان لایه رویی بر روی سطح افشانه شد. در این فرایند، حلال نقش مهمی در نفوذ، استقرار و تثبیت نانوذرات بر روی سطح بستر ایفا می‌کند. این روش موجب می‌شود مقدار نانوذرات مورد استفاده در پوشش کاهش یابد و در عین حال، پوششی با شفافیت نوری بالا (حدود ۸۳ درصد) حاصل شود. متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان می‌تواند از طریق دو مسیر واکنشی در تشکیل ساختار پوشش مشارکت داشته باشد. از یک سو، متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان در حضور رطوبت دچار آب‌کافت شده و سپس با رزین سیلیکونی دارای گروه‌های متوکسی آب‌کافت‌شده و همچنین گروه‌های هیدروکسیل (OH) موجود بر سطح نانوذرات سیلیکا وارد واکنش تراکمی می‌شود. در نتیجه، متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان ممکن است از طریق مشارکت در تشکیل اتصالات سیلوکسانی، به تثبیت نانوذرات کمک کند؛ سهم مستقل آن در این مطالعه تعیین نشده است. از سوی دیگر، متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان به دلیل دارا بودن گروه متیل غیرقطبی و ماهیت بسیار آب‌گریز خود، می‌تواند پس از آب‌کافت و انجام واکنش تراکمی با رزین سیلیکونی، موجب کاهش بیشتر انرژی سطحی پوشش شده و در نتیجه، خاصیت آب‌گریزی و ابرآب‌گریزی سطح را تقویت کند. به بیان دیگر، متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان علاوه بر ایفای نقش عامل اتصال‌دهنده بین نانوذرات و بستر، با ایجاد ساختارهای ارگانوسیلوکسانی بر روی سطح، نقش مؤثری در افزایش آب‌گریزی، پایداری ساختار سلسله‌مراتبی و دوام عملکرد پوشش ایفا می‌کند (۲۳، ۲۴). مراحل احتمالی آب‌کافت و واکنش‌های تراکمی اجزای مختلف پوشش به‌ترتیب در شکل‌های ۳ ارائه شده‌اند.

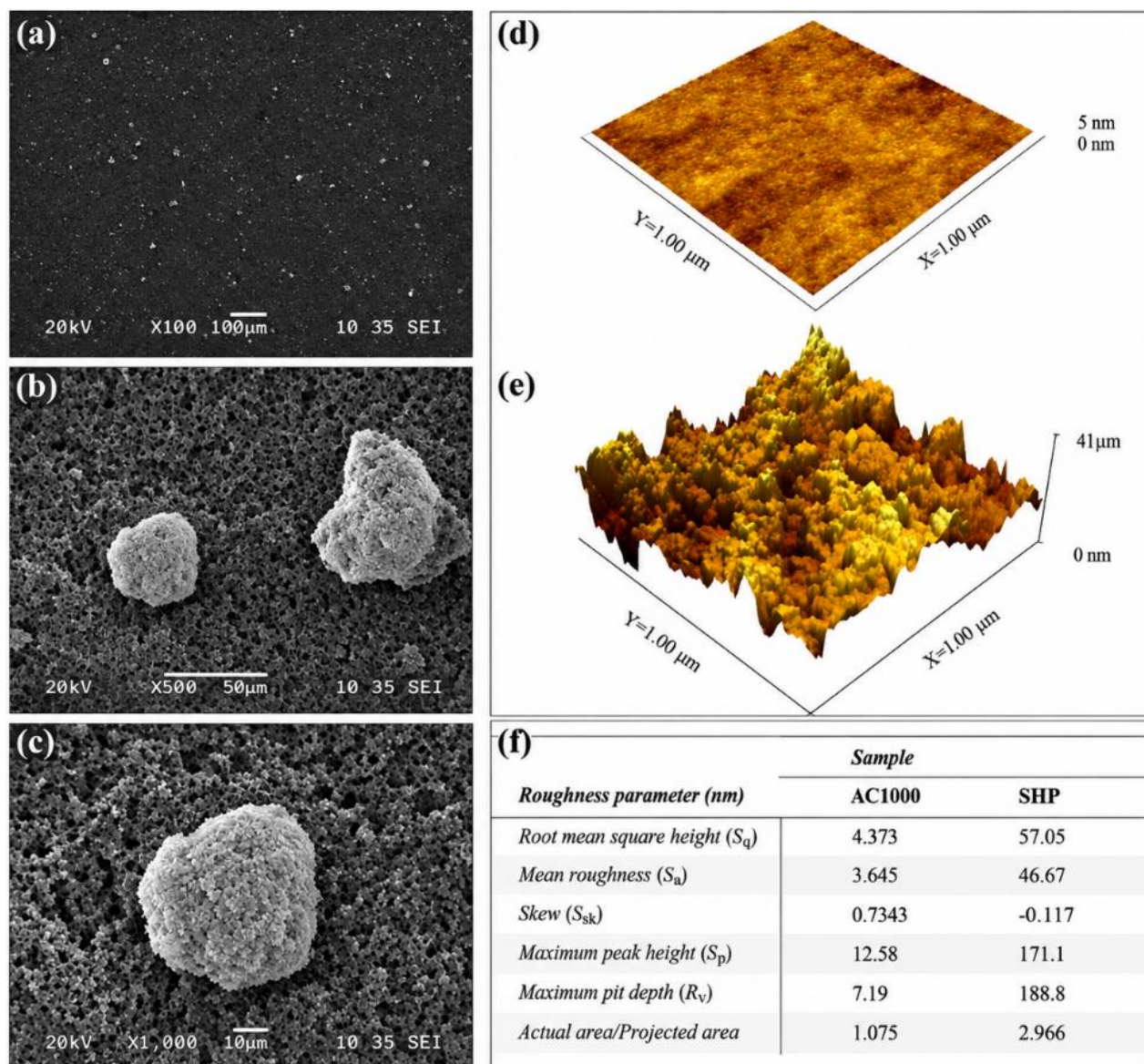
در این میان، رزین سیلیکونی با اتصال ذرات به یکدیگر، موجب تشکیل ساختارهایی متراکم، شبه‌کروی و با ابعاد مختلف می‌شود که در نهایت یک ساختار سلسله‌مراتبی را ایجاد می‌کند. این ساختار سلسله‌مراتبی از دو جنبه سودمند است؛ نخست، موجب کاهش انرژی سطحی کل می‌شود و دوم، شرایط لازم برای دستیابی به رفتار ابرآب‌گریز را فراهم می‌کند (۲۰).

نکته قابل توجه در روش پیشنهادی این پژوهش برای ساخت پوشش ابرآب‌گریز آن است که نانوذرات ابتدا در فاز حلال به‌خوبی پراکنده می‌شوند؛ در نتیجه، اندازه تجمعات نانوذرات کاهش یافته و در نهایت پوششی ابرآب‌گریز با شفافیت نوری بالا حاصل می‌شود. مطالعات پیشین نشان داده‌اند که هندسه سطح پوشش‌های ابرآب‌گریز نقش بسیار مهمی در دوام خاصیت ابرآب‌گریزی و همچنین عملکرد ضد یخ‌گریزی آن‌ها ایفا می‌کند (۲۱). به همین منظور، از میکروسکوپ نیروی اتمی برای اندازه‌گیری کمی زبری سطح و همچنین بررسی بافت سطحی پوشش ابرآب‌گریز و رزین سیلیکونی اولیه استفاده شد. تصاویر AFM در شکل (d, e و f) ارائه شده‌اند. از آنجا که توپوگرافی و زبری سطح بر رفتار فصل مشترک تأثیرگذار هستند، کنترل ساختارهای میکرو و نانومقیاس سطح می‌تواند در طراحی پوشش‌هایی با ویژگی‌های سطحی ویژه اهمیت داشته باشد. هندسه موضعی و ضریب زبری و نزل نقش مهمی در رفتار فصل مشترک و چسبش گونه‌های زیستی دارند. بنابراین، مهندسی زبری و ایجاد ساختارهای سلسله‌مراتبی در سطح می‌تواند به‌عنوان یکی از رویکردهای مؤثر در تنظیم ترشوندگی و دستیابی به ویژگی‌های سطحی مطلوب در پوشش‌های پیشرفته مورد توجه قرار گیرد (۲۲). بر همین اساس، در این پژوهش به‌منظور بررسی دقیق توپوگرافی سطح پوشش و ارزیابی میزان زبری ایجادشده در مقیاس میکرو و نانو، تصاویر میکروسکوپ نیروی اتمی تهیه و عوامل متوسط زبری سطح از این تصاویر استخراج و مورد بررسی قرار گرفتند (شکل (f) ۲). در این مطالعه، زبری متوسط حسابی به‌عنوان میانگین قدرمطلق انحرافات ارتفاع سطح نسبت به خط مبنا و زبری میانگین مربعات به‌عنوان انحراف معیار توزیع ارتفاع ناهمواری‌های سطح تعریف شدند. رزین سیلیکونی اولیه دارای سطحی نسبتاً صاف بود، به‌طوری‌که مقادیر S_q و S_a آن به‌ترتیب ۴/۳۸ و ۳/۶۷ نانومتر اندازه‌گیری شد. با افزودن نانوذرات سیلیکای دودشده و تشکیل ساختار ابرآب‌گریز، این مقادیر به‌ترتیب به ۵۸/۵۵ و ۴۷/۲۷ نانومتر افزایش یافتند که نشان‌دهنده افزایش چشمگیر زبری سطح در اثر ایجاد ساختارهای میکرو-نانویی است.

مطالعات نشان داده‌اند که وقتی ابعاد ناهمواری‌های سطح کمتر از یک‌چهارم طول موج نور مرئی باشد، شدت شکست نور در فصل مشترک هوا-پوشش کاهش می‌یابد و در نتیجه، پوشش از شفافیت نوری مطلوبی برخوردار خواهد بود. در این پژوهش، الگوهای زبری با

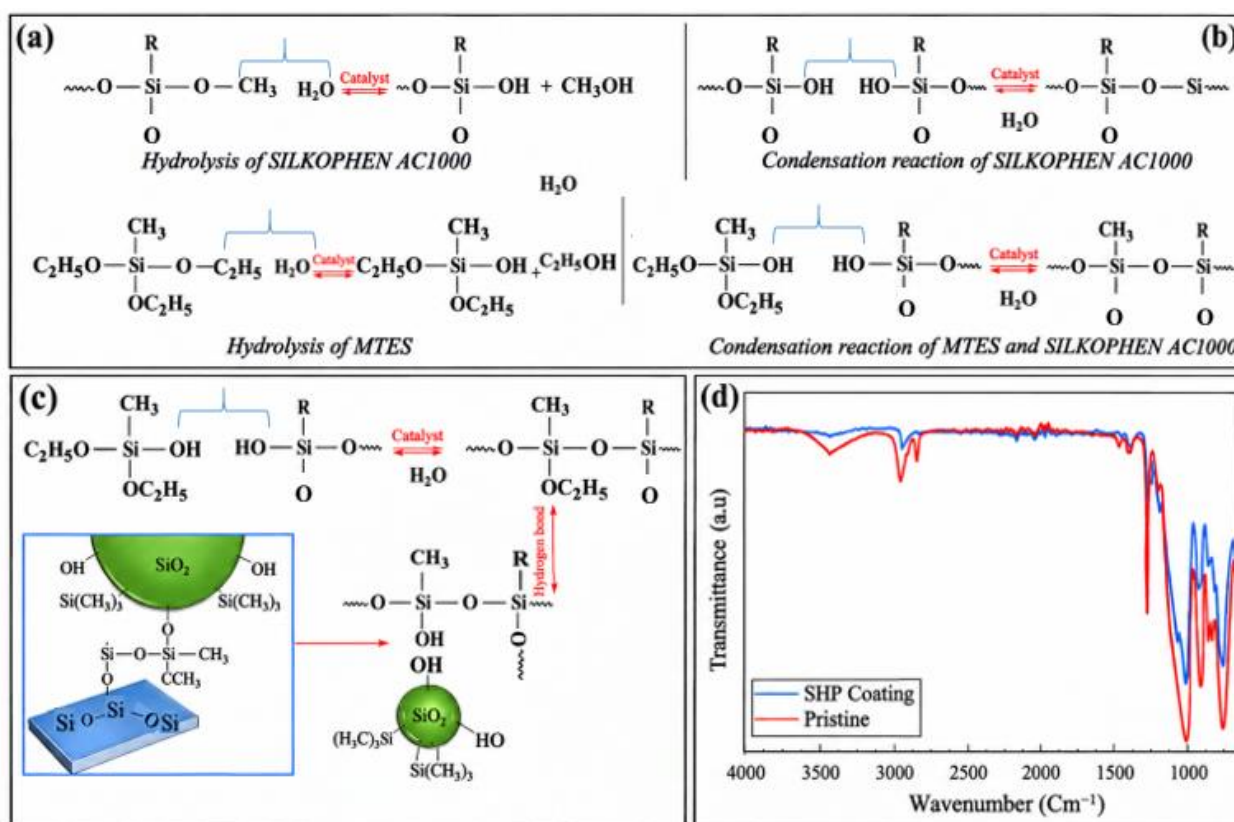
3500 cm^{-1} به گروه‌های سیلانل (Si-OH) نسبت داده می‌شود که در اثر مرحله آب‌کافت ایجاد شده‌اند. این قله در طیف مربوط به پوشش ابرآب‌گریز مشاهده نمی‌شود که نشان‌دهنده تکمیل واکنش تراکمی و حذف گروه‌های آب‌دوست Si-OH از سطح پوشش است. حذف این گروه‌های قطبی، نقش مهمی در کاهش انرژی سطحی و افزایش آب‌گریزی پوشش ایفا می‌کند (۲۳)

به‌منظور بررسی ترکیب شیمیایی پوشش ابرآب‌گریز و همچنین رزین سیلیکوفن پس از پخت سطحی، از طیف‌سنجی فروسرخ تبدیل فوریه استفاده شد که نتایج آن در شکل (d) ارائه شده است. رزین سیلیکونی سیلیکوفن که دارای گروه‌های عاملی متوکسی است، در حضور کاتالیزور تترا بوتیل اورتوتیتانات از طریق یک فرایند دو مرحله‌ای شامل آب‌کافت و تراکم پخت می‌شود. در طیف FTIR مربوط به فیلم اولیه، حضور قله‌ای در محدوده عدد موج حدود



شکل ۲: ریخت‌شناسی و توپوگرافی سطح: (a-c) تصاویر میکروسکوپ الکترونی روبشی (SEM) از پوشش ابرآب‌گریز در بزرگ‌نمایی‌های مختلف؛ (d) تصویر میکروسکوپ نیروی اتمی (AFM) از فیلم رزین سیلیکوفن (SILIKOPHEN AC1000)؛ (e) تصویر AFM از پوشش ابرآب‌گریز و (f) پارامترهای زبری سطح به‌دست‌آمده از اندازه‌گیری‌های AFM.

Figure 2: Surface morphology and topography: (a-c) scanning electron microscopy (SEM) images of the superhydrophobic coating at different magnifications; (d) atomic force microscopy (AFM) image of the SILIKOPHEN AC1000 resin film; (e) AFM image of the superhydrophobic coating; and (f) surface roughness parameters obtained from the AFM measurements.



شکل ۳: شیمی پوشش پیشنهادی: (الف) واکنش‌های آب‌کافت احتمالی؛ (ب) واکنش‌های تراکم احتمالی؛ (ج) شمایی از نقش اتصال‌دهندگی پیشنهادی متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان (MTES) میان نانوذرات سیلیس و پیونده SILIKOPHEN AC1000؛ و (د) طیف‌های FTIR پوشش فوق‌آب‌گریز و فیلم رزین SILIKOPHEN AC1000 پس از پخت اولیه.

Figure 3: Proposed coating chemistry: (a) possible hydrolysis reactions; (b) possible condensation reactions; (c) schematic illustration of the proposed coupling role of methyltriethoxysilane (MTES) between silica nanoparticles and the SILIKOPHEN AC1000 binder; and (d) FTIR spectra of the superhydrophobic coating and the SILIKOPHEN AC1000 resin film after initial curing.

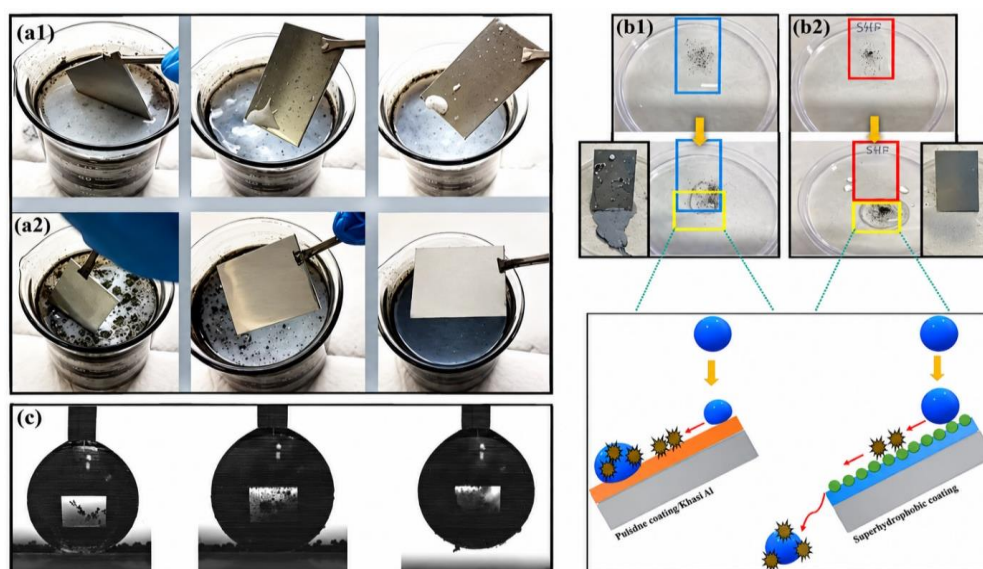
۴-۶- رفتار خودتمیزشوندگی

خودتمیزشوندگی یکی از ویژگی‌های عملکردی مهم در پوشش‌های پیشرفته است که می‌تواند با کاهش تجمع آلاینده‌ها بر سطح، به حفظ عملکرد و ظاهر پوشش کمک کند. پوشش‌های TiO_2 به دلیل فعالیت کاتالیزوری نوری و فعال شدن در تابش نور خورشید، قابلیت خودتمیزشوندگی سطح را بهبود می‌دهند (۲۵). با این حال، توسعه پوشش‌های خودتمیزشونده در سال‌های اخیر تنها به دستیابی به عملکرد سطحی مطلوب محدود نشده و توجه فزاینده‌ای به کاهش اثرات زیست‌محیطی مواد و فرایندهای مورد استفاده معطوف شده است. از این رو، استفاده از مواد و سامانه‌های پوششی سازگارتر با محیط زیست، در کنار حفظ عملکردهایی نظیر خودتمیزشوندگی، آب‌گریزی و دوام، به عنوان یکی از رویکردهای مهم در توسعه پوشش‌های سبز مطرح شده است (۲۰). به همین منظور سطوح خودتمیزشونده از برگ نیلوفر آبی الهام گرفته شده‌اند؛ گیاهی که در برخی آیین‌های باستانی نماد پاکی به شمار می‌رود. در چنین سطوحی، قطرات آب هنگام غلتیدن روی سطح، ذرات آلودگی را با خود حمل

سایر قله‌های مشاهده شده در طیف FTIR نیز به ارتعاشات مشخص گروه‌های سیلیکونی مربوط هستند. قله واقع در حدود 1270 cm^{-1} به ارتعاش تغییر شکل گروه CH_3 در پیوند $\text{Si}-\text{CH}_3$ نسبت داده می‌شود. قله‌های موجود در محدوده 1035 تا 1100 cm^{-1} مربوط به ارتعاش کششی پیوند $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ و همچنین ارتعاش نامتقارن پیوند $\text{Si}-\text{O}-\text{C}$ هستند که تشکیل شبکه سیلوکسانی را تأیید می‌کنند. قله‌های واقع در محدوده 770 – 780 cm^{-1} به ارتعاش نوسانی گروه CH_3 و ارتعاش کششی پیوند $\text{Si}-\text{C}$ در گروه $\text{Si}-\text{CH}_3$ مربوط می‌شوند. همچنین، قله مشاهده شده در حدود 2850 cm^{-1} به ارتعاش کششی نامتقارن گروه CH_3 در ساختار $\text{Si}-\text{CH}_3$ نسبت داده می‌شود. در مجموع، نتایج FTIR نشان می‌دهد که واکنش‌های آب‌کافت و تراکم به‌طور کامل انجام شده‌اند و شبکه‌ای متراکم از پیوندهای سیلوکسانی ($\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$) تشکیل شده است که ضمن افزایش پایداری شیمیایی پوشش، موجب حذف گروه‌های آب‌دوست و ایجاد سطحی با انرژی پایین و خاصیت ابرآب‌گریزی می‌شود.

چسبیدن و تجمع آلاینده‌ها بر روی سطح است. برای ارزیابی رفتار خودتمیزشوندگی در شرایط آلودگی خشک نیز از ذرات دوده استفاده شد. در این آزمون، ذرات دوده بر روی سطح پاشیده شدند و سپس قطرات آب برای حذف آن‌ها مورد استفاده قرار گرفتند. همان‌گونه که در شکل ۴ (b1) و (b2) مشاهده می‌شود، بر روی پوشش ابرآب‌گریز، قطرات آب هنگام غلتیدن، ذرات دوده را با خود حمل کرده و سطح را کاملاً تمیز می‌کنند. در مقابل، بر روی سطح اولیه، قطرات آب به دلیل ترشوندگی زیاد سطح به آن چسبیده و قادر به حذف آلودگی نیستند. این رفتار ناشی از اختلاف نیروهای چسبندگی در دو سطح است. در پوشش ابرآب‌گریز، چسبندگی قطره آب به ذرات آلاینده بیشتر از چسبندگی آن به سطح پوشش است؛ بنابراین قطره هنگام حرکت، آلاینده‌ها را با خود حمل می‌کند. اما در سطح اولیه، چسبندگی آب به سطح بیشتر از چسبندگی آن به آلاینده‌ها بوده و در نتیجه قطره روی سطح گیر افتاده و توانایی پاک‌سازی آلودگی را از دست می‌دهد. شمای از این سازوکار نیز در تصاویر ارائه‌شده نشان داده شده است. همچنین، شکل ۴ (c) قطره آبی را نشان می‌دهد که در حین حرکت بر روی سطح، ذرات دوده پاشیده‌شده را جمع‌آوری کرده و با خود حمل کرده است؛ موضوعی که عملکرد مؤثر پوشش در ایجاد خاصیت خودتمیزشوندگی را به‌خوبی تأیید می‌کند.

کرده و از سطح جدا می‌کنند، در نتیجه سطح بدون نیاز به شست‌وشوی مستقیم تمیز می‌شود (۲۶-۲۸). برای شبیه‌سازی بهتر شرایط آلودگی در محیط‌های واقعی، عملکرد پوشش در دو حالت آلودگی مرطوب و آلودگی خشک مورد بررسی قرار گرفت تا رفتار آن در برابر آلودگی‌های جامد و همچنین سوسپانسیون آلاینده‌ها ارزیابی شود. در آزمون آلودگی مرطوب، همان‌گونه که در بخش روش آزمایش توضیح داده شد، زیرلایه‌های پوشش داده‌شده به مدت ۲۸ ساعت در یک سوسپانسیون چندآلاینده با غلظت ۲۵ گرم بر لیتر شامل ذرات سیلیکا (SiO_2)، دوده و کائولن در آب غوطه‌ور شدند. سپس نمونه‌ها به مدت ۴۴ دقیقه در دمای ۷۵ درجه سانتی‌گراد در آن قرار گرفتند تا آب تبخیر شود و میزان باقی‌ماندن آلودگی بر روی سطح از طریق اندازه‌گیری دقیق تغییر جرم نمونه‌ها قبل و بعد از آزمون تعیین گردد. همان‌طور که در شکل ۴ (a1) مشاهده می‌شود، سطح نمونه اولیه پس از آزمون به‌طور قابل‌توجهی آلوده شده است؛ در حالی که سطح پوشش ابرآب‌گریز شکل ۴ (a2) کاملاً تمیز باقی مانده و هیچ نشانه‌ای از تجمع یا باقی‌ماندن آلاینده‌ها بر روی آن مشاهده نشد. اندازه‌گیری جرم نمونه‌ها پس از آزمون نیز این نتایج را تأیید کرد؛ به‌گونه‌ای که نمونه اولیه افزایش جرمی معادل $\Delta m = 0.20$ گرم را نشان داد، در حالی که جرم نمونه دارای پوشش ابرآب‌گریز تا رقم سوم اعشار هیچ تغییری نداشت. این نتیجه بیانگر توانایی بسیار بالای پوشش در جلوگیری از



شکل ۴: ارزیابی خاصیت خودتمیزشوندگی پوشش توسعه‌یافته در شرایط آلودگی مرطوب و خشک. سناریوی آلودگی مرطوب: (a1) غوطه‌ورسازی پوشش سیلیکوفن و (a2) غوطه‌ورسازی پوشش ابرآب‌گریز در یک سوسپانسیون حاوی چندین نوع آلاینده. سناریوی آلودگی خشک: (b1) پاشیدن ذرات دوده روی پوشش سیلیکوفن و (b2) پوشش ابرآب‌گریز، همراه با نمایش شماتیک حرکت قطرات آب روی سطح که در حال جمع‌آوری و زدایش آلاینده‌ها از سطح پوشش ابرآب‌گریز است.

Figure 4: Evaluation of the self-cleaning performance of the developed coating under wet and dry contamination conditions. Wet contamination scenario: (a1) immersion of the SILIKOPHEN coating and (a2) the superhydrophobic coating in a suspension containing multiple types of contaminants. Dry contamination scenario: (b1) deposition of carbon black particles onto the SILIKOPHEN coating and (b2) the superhydrophobic coating, accompanied by a schematic illustration of water-droplet motion across the contaminated surfaces; (c) a water droplet collecting and removing contaminants from the superhydrophobic coating surface as it moves along the surface.

۷-۳- ارزیابی دوام

دوام مکانیکی پوشش ابرآب‌گریز با انجام آزمون‌های سایش با سمباده و جداسازی با نوار چسب بررسی شد. پس از هر ۱۰ چرخه، زاویه تماس آب و پسماند زاویه تماس اندازه‌گیری و تغییرات ریخت سطح نیز با میکروسکوپ الکترونی روبشی ارزیابی شد. نتایج نشان داد که پس از ۳۰ چرخه آزمون جداسازی با نوار چسب، پوشش همچنان ویژگی ابرآب‌گریز خود را با WCA برابر $158/9^\circ$ و CAH برابر 7° حفظ کرد. همچنین، پس از ۲۰ چرخه سایش، مقادیر WCA و CAH به ترتیب $162/7^\circ$ و $9/8^\circ$ به‌دست آمد که نشان‌دهنده حفظ خاصیت عدم ترشوندگی با وجود آسیب موضعی برخی ساختارهای سطحی است. دوام شیمیایی پوشش نیز پس از ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محلول‌های آبی با pHهای ۲، ۴، ۹ و ۱۲ بررسی شد. در شدیدترین شرایط اسیدی ($pH = 2$)، WCA و CAH به ترتیب $154/8^\circ$ و $8/4^\circ$ و در شدیدترین شرایط قلیایی ($pH = 14$) به ترتیب $158/9^\circ$ و $4/8^\circ$ بودند. تغییرات محدود این متغیرها در گستره وسیع pH بیانگر پایداری مناسب ویژگی ابرآب‌گریز پوشش در محیط‌های اسیدی و قلیایی و در نتیجه، قابلیت استفاده از آن در شرایط شیمیایی خورنده است. حفظ آب‌گریزی پس از سایش، دوام عملکردی سامانه کامل را نشان می‌دهد؛ اما تعیین سهم MTES به مقایسه با نمونه فاقد آن نیاز دارد.

همچنین، حفظ زاویه تماس آب $158/9^\circ$ پس از ۳۰ چرخه جداسازی نوار چسب و $162/7^\circ$ پس از ۲۰ چرخه سایش، نشان می‌دهد که پوشش تحت شرایط این آزمون‌ها همچنان ابرآب‌گریز باقی‌مانده است. باین‌حال، حفظ ترشوندگی به معنای نبود آسیب ساختاری یا اثبات مقاومت مکانیکی جامع نیست. آزمون برش متقاطع نیز چسبندگی وابسته به زیرلایه را نشان داد؛ امتیازهای B2 تا B4 نباید به‌صورت چسبندگی عالی و یکسان روی همه زیرلایه‌ها توصیف شوند. بنابراین، نتایج حاضر از مقاومت عملکردی پوشش در برابر تنش‌های بررسی شده پشتیبانی می‌کنند، اما مقاومت در برابر خراش، ضربه و سایش در شرایط دیگر همچنان نیازمند ارزیابی است.

ارزیابی‌های انجام‌شده، حفظ عملکرد پوشش را پس از غوطه‌وری ۲۴ ساعته و تنش‌های مشخص آزمایشگاهی نشان می‌دهند. باین‌حال، این نتایج اطلاعات کافی درباره اثر تجمعی تابش فرابنفش، رطوبت،

تغییرات دما و مواجهه طولانی‌مدت در محیط بیرونی ارائه نمی‌کنند. همچنین، آزمون ۱۵ چرخه یخ‌زدگی - ذوب، جایگزین ارزیابی مستقل پیرسازی حرارتی یا هوازدگی نیست. از این‌رو، تعمیم نتایج حاضر به عمر خدمت صنعتی نیازمند آزمون‌های تکمیلی متناسب با محیط کاربرد است.

۸-۳- یخ‌گریزی

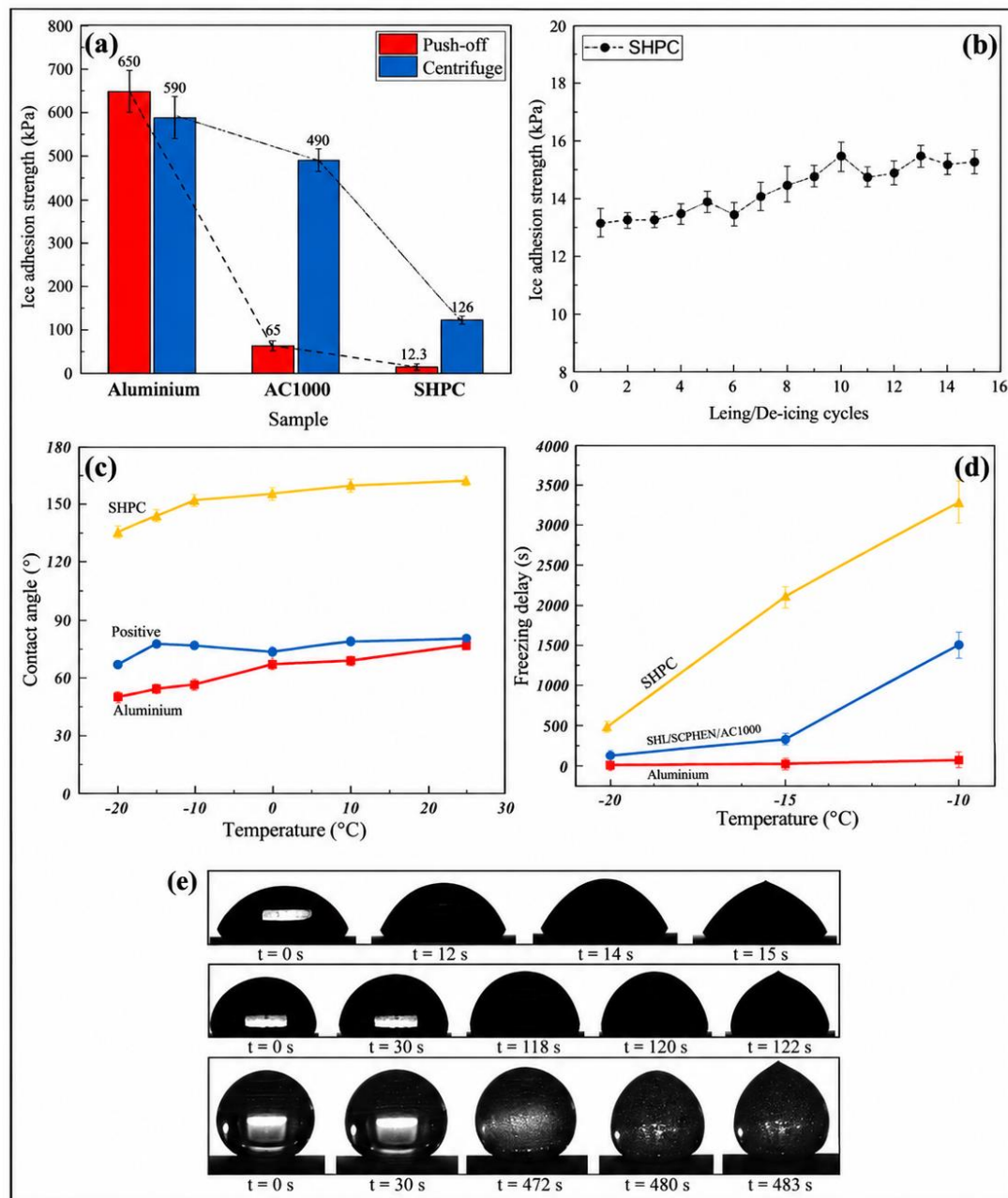
استحکام چسبندگی یخ (IAS) برای سطح آلومینیم، رزین سیلیکوفن و پوشش فوق آب‌گریز در شکل (a) ۵ مقایسه شده است. پوشش فوق آب‌گریز در آزمون‌های Push-off و گریزانه به‌ترتیب استحکام چسبندگی یخ برابر با $13/3$ و 129 کیلوپاسکال نشان داد که متناظر با ضرایب کاهش چسبندگی یخ (ARF) برابر با $4/89$ و $3/88$ نسبت به رزین اولیه است. افزون بر این، پس از ۱۵ چرخه یخ‌زدگی/ذوب، استحکام چسبندگی یخ همچنان کمتر از 20 کیلوپاسکال باقی ماند. شکل ۵ b که بیانگر دوام مناسب خاصیت یخ‌گریزی و قابلیت پوشش برای حذف غیرفعال یخ است (۲۹). این عملکرد را می‌توان به پایداری ساختار حالت کسی- باکستر نسبت داد؛ به‌گونه‌ای که باقی‌ماندن حفره‌های هوای محبوس در فصل مشترک یخ و پوشش، سطح تماس مؤثر و در نتیجه استحکام چسبندگی یخ را کاهش می‌دهد (۳۰). حفظ عملکرد یخ‌گریزی پس از چرخه‌های یخ‌زدگی/ذوب نیز نشان‌دهنده پایداری این ساختار حتی در دماهای زیر صفر است (۳۱).

زمان تأخیر در آغاز انجماد (FDT) نیز به‌عنوان شاخص دیگری از عملکرد یخ‌گریزی بررسی شد. همان‌طور که در شکل‌های c و d مشاهده می‌شود، در دمای -19° درجه سانتی‌گراد، FDT برای پوشش ابرآب‌گریز از 122 ثانیه در رزین اولیه به 490 ثانیه افزایش یافت. این مقدار در دماهای -15° و -10° درجه سانتی‌گراد نیز به‌ترتیب از 329 به 2120 ثانیه و از 1530 به 3305 ثانیه رسید. افزایش زمان تأخیر در انجماد به کاهش سطح تماس قطره با بستر و همچنین اثر عایق حرارتی هوای محبوس در ساختار میکرو/نانومتخلخل سطح نسبت داده می‌شود (۳۲، ۳۳). بنابراین، پوشش توسعه‌یافته با به‌تعویق‌انداختن آغاز انجماد و کاهش چسبندگی یخ، پتانسیل مناسبی برای جلوگیری از تشکیل و تجمع یخ بر سطح دارد (۳۲).

جدول ۲: مقایسه زمان تأخیر آغاز انجماد قطرات آب روی فیلم رزین SILIKOPHEN AC1000 و پوشش ابرآب‌گریز در دماهای زیر صفر، همراه با نسبت و درصد افزایش زمان تأخیر نسبت به فیلم رزینی شاهد.

Table 2: Comparison of water droplet freezing onset delay times on the SILIKOPHEN AC1000 resin film and the superhydrophobic coating at subzero temperatures, including the coating-to-control ratio and the percentage increase relative to the resin-film control.

Temperature (°C)	Control Resin Film (s)	Superhydrophobic Coating (s)	Coating-to-Control Ratio	Increase Relative to Control (%)
-10	1530	3305	2.16	116
-15	329	2120	6.44	544.4
-19	122	490	4.02	301.6



شکل ۵: (a) اندازه‌گیری استحکام چسبندگی یخ به روش‌های Push-off و سانتریفیوژ بر روی آلومینیوم بدون پوشش، پوشش سیلیکوفن و پوشش سوپرهیدروفوبیک؛ (b) ارزیابی دوام یخ‌گریزی پوشش SHP طی ۱۵ چرخه یخ‌زدگی/یخ‌زدایی؛ (c) زاویه تماس قطرات آب بر روی نمونه‌ها در دماهای مختلف؛ (d) زمان انجماد قطرات آب بر روی سطوح مختلف در دماهای زیر صفر؛ و (e) مراحل انجماد قطره آب بر روی آلومینیوم، پوشش سیلیکوفن و پوشش SHP در دمای -30°C درجه سانتی‌گراد.

Figure 5: (a) Measurement of ice adhesion strength using the push-off and centrifugation methods on uncoated aluminum, SILIKOPHEN-coated aluminum, and a superhydrophobic coating (SHP); (b) evaluation of the icephobic durability of the SHP coating over 15 freeze-thaw cycles; (c) water droplet contact angles on the samples at different temperatures; (d) freezing times of water droplets on different surfaces at subzero temperatures; and (e) stages of water droplet freezing on aluminum, SILIKOPHEN, and SHP-coated surfaces at -30°C .

تنش چسبندگی یخ بر حسب کیلوپاسکال با آزمون‌های Push-off و گریز از مرکز گزارش شده، درحالی‌که شیائو و همکارانش نیروی جدایش قطرات یخ‌زده را گزارش کرده‌اند. نیروی جدایش، بدون در نظر گرفتن مساحت تماس یخ، مستقیماً با تنش چسبندگی قابل مقایسه نیست. در آن مطالعه حفظ ترشوندگی طی چرخه‌های یخ‌زدگی-ذوب بررسی شده، درحالی‌که در پژوهش حاضر تغییر تنش چسبندگی طی ۱۵ چرخه گزارش شده است. این تفاوت، شیوه ارزیابی را مشخص می‌کند و به‌تنهایی دلالتی بر دوام بیشتر ندارد.

مقایسه عبوردهی و زمان انجماد نیز نیازمند توجه به شرایط اندازه‌گیری است. مقدار $80/2$ درصد در مطالعه شیائو و همکارانش (۱۲) میانگین طیفی در محدوده $400-750$ نانومتر برای نمونه پنج‌لایه با پوشش دوطرفه شیشه است؛ در پژوهش حاضر عبوردهی حدود 83 درصد در ناحیه مرئی گزارش شده است. تا زمان یکسان‌سازی مینای طیفی، تعداد سطوح پوشش‌دار و ضخامت، این دو عدد مینای ادعای شفافیت بهتر نیستند. همچنین، در مطالعه مرجع از قطره 20 میکرولیتری و سردکردن تدریجی استفاده شده و زمان آغاز و تکمیل انجماد جداگانه گزارش شده است، درحالی‌که در پژوهش حاضر تأخیر آغاز انجماد قطره 4 میکرولیتری در دماهای مشخص بررسی شده است. زمان 1974 ثانیه در مطالعه مرجع، که زمان تکمیل انجماد است، مستقیماً با تأخیر آغاز انجماد در این مقاله مقایسه نمی‌شود.

در مقایسه با مطالعه یانگ و همکارانش (۱۳)، تفاوت دامنه بررسی به نقش تحریک نوری مربوط است: در آن پژوهش اثر نور گرمایی TiN همراه با ابرآب‌گریزی در عملکرد ضد یخ‌زدگی و یخ‌زدایی مشارکت دارد، اما آزمون‌های حاضر شامل تحریک نوری یا اندازه‌گیری تبدیل نور به گرما نیستند. از این رو، نتایج حاضر درباره قابلیت یخ‌زدایی فوتوترمال یا بازده آن شواهدی ارائه نمی‌کنند. زاویه تماس بالاتر گزارش شده در پژوهش حاضر نیز به‌تنهایی بیانگر عملکرد ضد یخ بهتر نیست؛ چسبندگی یخ، شرایط انجماد و حفظ عملکرد طی چرخه‌ها باید جداگانه ارزیابی شوند.

از نظر حدود شواهد، برخلاف مطالعه شیائو و همکارانش که نمونه‌های تک‌عامل جفت‌کننده را نیز بررسی کرده‌اند، در مقاله حاضر نمونه کنترل فاقد MTES گزارش نشده است؛ بنابراین، بهبود مستقل ناشی از MTES به‌صورت کمی اثبات نشده است. نتایج ضدبرفک، تابش فرابنفش و مواجهه طولانی‌مدت در محیط بیرونی نیز برای پوشش حاضر گزارش نشده‌اند و نمی‌توان نتایج دوام آزمایشگاهی را به این شرایط تعمیم داد. مقایسه با منابع (۳۵، ۳۴، ۱۳)، جایگاه سامانه و محدودیت ادعاهای آن را روشن می‌کند، اما جای شواهد مستقل برای نوآوری در فرمول‌بندی یا سازوکار را نمی‌گیرد.

افزایش زاویه تماس آب به 169° همراه با پسماند پایین و رفتار بازگشت قطرات، با کاهش چسبندگی آب و کاهش تماس مؤثر جامد-مایع سازگار است. ساختار سلسله‌مراتبی مشاهده‌شده و لایه هوای محبوس نیز از تفسیر رفتار ترشوندگی بر مبنای حالت کسی-باکستر در شرایط آزمون پشتیبانی می‌کنند. در صورت حفظ این حالت در دمای زیر صفر، کاهش تماس مستقیم قطره با بستر و حضور هوا در فصل مشترک می‌توانند مقاومت انتقال حرارت را افزایش دهند و در تأخیر انجماد مشارکت کنند. با این حال، زمان آغاز انجماد علاوه بر ترشوندگی، به حجم قطره، دما، رطوبت و شرایط جوی وابسته است؛ از این رو، سازوکار مذکور به‌عنوان تفسیر پیشنهادی مطرح می‌شود، نه نتیجه‌ای که مستقیماً از زاویه تماس اثبات شده باشد.

کاهش چسبندگی یخ نیز ممکن است با کاهش تماس واقعی یخ - پوشش در صورت حفظ حفره‌های هوا مرتبط باشد. با این حال، نفوذ آب یا تشکیل میعان‌ات در ناهمواری‌ها می‌تواند تماس واقعی و قفل‌شدگی مکانیکی یخ را افزایش دهد. بنابراین، ابرآب‌گریزی در دمای محیط لزوماً به معنای چسبندگی پایین یخ در تمام شرایط نیست. باقی‌ماندن چسبندگی یخ در مقدار 15.7 کیلوپاسکال پس از 15 چرخه، حفظ عملکرد در شرایط آزمون Push-off را نشان می‌دهد، اما به‌تنهایی اثبات‌کننده حفظ کامل ساختار سطح یا حالت کسی-باکستر زیر یخ نیست.

۳-۹- مقایسه با مطالعات پیشین

برای مشخص‌شدن جایگاه سامانه حاضر، ترکیب، روش تهیه و شاخص‌های عملکردی آن در جدول ۳ با مطالعات مرتبط مقایسه شده‌اند. مقایسه با توجه به تفاوت شرایط آزمایش و نوع شاخص‌های گزارش شده تفسیر می‌شود.

مطالعه اله‌دینی و همکارانش (۱۱) به‌دلیل استفاده از پیونده آلکوکسی‌سیلان، نانوذرات سیلیکای دودشده و MTES و اعمال پوشش به روش افشانه، از نزدیک‌ترین مطالعات به سامانه حاضر است. در آن مطالعه، زاویه تماس آب 163° و عبوردهی نوری 80 درصد گزارش شده‌اند؛ در پژوهش حاضر این مقادیر به‌ترتیب 169° و حدود 83 درصد هستند. بنابراین، مقدار گزارش شده زاویه تماس 6° و عبوردهی نوری حدود 3 واحد درصد بیشتر است. با این حال، بدون تطبیق جزئیات فرمول‌بندی، ضخامت، شرایط آماده‌سازی و روش اندازه‌گیری و نیز بررسی عدم‌قطعیت نتایج، این اختلاف‌ها به‌تنهایی اثبات‌کننده برتری عملکرد یا نوآوری در سامانه نیستند.

در مقایسه با پژوهش شیائو و همکارانش (۱۲)، تفاوت سامانه حاضر استفاده از رزین سیلیکونی و MTES به‌جای رزین اپوکسی E51 و عوامل KH560 و D26 است. همچنین، در این پژوهش

جدول ۳: مقایسه ترکیب، روش تهیه، ترشوندگی، عبوردهی نوری و عملکرد ضد یخ پوشش حاضر با پوشش‌های غیر فلئوئوردار گزارش شده در مطالعات پیشین.

Table 3: Comparison of composition, fabrication method, wettability, optical transmittance, and anti-icing performance of the present coating with previously reported fluorine-free coatings.

Study	Main composition	Fabrication or application method	Water contact angle (°)	Optical transmittance	Anti-icing performance	Ref.
Allahdini et al., 2022	Alkoxysilane binder, fumed silica nanoparticles, and MTES	Spray coating	163	80% in the visible range	Push-off ice adhesion strength increased from 13.3 to 15.4 kPa after 15 freeze-thaw cycles.	(35)
Xiao et al., 2024	SiO ₂ , E51 epoxy resin, and KH560/D26 coupling agents	Dip coating for the main glass specimens	>156	80.2% averaged over 400–750 nm for the five-layer specimen coated on both sides	Freezing onset and complete freezing occurred at 1608 and 1974 s, respectively, for a 20 μ L droplet on a cooling stage; ice detachment force and anti-frosting performance were also evaluated.	(12)
Yang et al., 2024	Micro-nano structured SiO ₂ /TiN system	Polymerization and two-step spray coating	159.1	Not verified in the consulted source	Anti-icing and photothermal deicing through combined superhydrophobicity and the photothermal effect of TiN; freeze-thaw cycling was also investigated.	(13)
Present study	Silicone resin, fumed silica nanoparticles, and methyltriethoxysilane	Two-stage spray coating	169	Approximately 83% in the visible range	Push-off ice adhesion strength increased from 13.1 to 15.7 kPa after 15 freeze-thaw cycles; freezing onset delay was evaluated at -10, -15, and -19 °C.	

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، یک پوشش ابرآب‌گریز شفاف و غیر فلئوئوردار بر پایه رزین آلکوکسی‌سیلان، نانوذرات سیلیکای دودشده و متیل‌تری اتوکسی‌سیلان، به روش افشانه تهیه شد. پوشش حاصل، عبوردهی نوری حدود ۸۳ درصد در ناحیه مرئی، زاویه تماس آب ۱۶۹° و پسماند زاویه تماس ۲/۳° را در دمای محیط نشان داد. این نتایج بیانگر دستیابی هم‌زمان به عبوردهی نوری مطلوب و چسبندگی پایین قطرات آب در سامانه مورد بررسی هستند.

رفتار ابرآب‌گریز پوشش را می‌توان به مشارکت هم‌زمان شیمی سطح مناسب و ساختار سلسله‌مراتبی ناشی از نانوذرات نسبت داد. گروه‌های آلی غیرقطبی موجود در اجزای سیلیکونی، در کنار ناهمواری‌های سطحی، شرایط مناسبی برای کاهش ترشوندگی فراهم می‌کنند. زاویه تماس بالا و پسماند پایین، همراه با مشاهده لایه هوای محبوس و بازگشت قطرات، با کاهش تماس مؤثر آب-جامد و حالت ترشوندگی کسی-باکستر سازگارند. حفظ عبوردهی نوری نیز نشان می‌دهد که ساختار ایجادشده، ضمن فراهم کردن زبری لازم برای ابرآب‌گریزی، موجب افت شدید عبور نور نشده است؛ باین‌حال، تعیین سهم مستقل اندازه تجمعات، ضخامت و ساختار سطحی در خواص نوری به بررسی‌های تکمیلی نیاز دارد.

پوشش پس از ۲۰ چرخه سایش با سمباده، ۳۰ چرخه جداسازی نوارچسب و ۲۴ ساعت غوطه‌وری در محیط‌های اسیدی و قلیایی، همچنان ویژگی ابرآب‌گریز خود را حفظ کرد. این یافته‌ها نشان می‌دهند که عملکرد پوشش صرفاً به ایجاد زبری اولیه محدود نیست و پایداری ساختار سطحی نیز در حفظ آن نقش دارد. مشارکت احتمالی متیل‌تری اتوکسی‌سیلان در تشکیل اتصالات سیلوکسانی میان نانوذرات و پیونده می‌تواند به تثبیت این ساختار کمک کند؛ باین‌حال، در نبود مقایسه کنترل‌شده با نمونه فاقد متیل‌تری اتوکسی‌سیلان، سهم مستقل این جزء در بهبود دوام قابل تعیین نیست.

عملکرد ضد یخ پوشش از طریق تأخیر آغاز انجماد و کاهش چسبندگی یخ بررسی شد. استحکام چسبندگی یخ در آزمون Push-off پس از ۱۵ چرخه یخ‌زدگی - ذوب از ۱۳/۳ به ۱۵/۷ کیلوپاسکال افزایش یافت و همچنان کمتر از ۲۰ کیلوپاسکال باقی ماند. کاهش تماس مؤثر قطره با بستر و حضور احتمالی هوای محبوس می‌توانند در افزایش مقاومت انتقال حرارت و تأخیر انجماد مشارکت کنند. همچنین، در صورت حفظ حفره‌های هوا هنگام تشکیل یخ، کاهش تماس واقعی یخ - پوشش می‌تواند به کاهش چسبندگی کمک کند. این سازوکارها با نتایج سازگارند، اما پایداری حالت کسی-باکستر در فصل مشترک یخ - پوشش مستقیماً اثبات نشده است. در مجموع، یافته‌ها ظرفیت این سامانه را برای کاربردهای نیازمند عبوردهی

ضد یخ نیز بررسی شوند.

تشکر و قدردانی

بدینوسیله مراتب سپاس و قدردانی خود را از پژوهشگاه رنگ به پاس فراهم نمودن فضای پژوهشی مناسب و حمایت‌های لازم در راستای انجام این پژوهش اعلام میدارم.

تعارض منافع

هیچ‌گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

نوری، خودتمیزشوندگی و حفاظت ضد یخ نشان می‌دهند؛ تأیید عملکرد در کاربرد واقعی، مستلزم آزمون‌های محیطی طولانی‌مدت و بررسی‌های کنترلی تکمیلی است. همچنین، کاربرد پوشش در سامانه‌های نوری حساس مستلزم بهینه‌سازی ضخامت و ارزیابی کدری و کیفیت انتقال تصویر است؛ حفظ عملکرد آب‌گریزی و ضد یخ در ضخامت‌های کمتر نیز باید به‌صورت تجربی بررسی شود. کاربردهای مطرح‌شده در این مطالعه بالقوه‌اند و تأیید عملکرد صنعتی مستلزم بررسی پیرسازی فرابنفش، هوازدگی و چرخه‌های حرارتی طولانی‌مدت است. در این ارزیابی‌ها، علاوه بر ترشوندگی، باید تغییرات عبوردهی و کدری نوری، چسبندگی به زیرلایه و عملکرد

۵- مراجع

- Kardar P, Amini R. Advances and future directions in eco-friendly coatings: From chemistry to industrial applications. *Prog Org Coat.* 2026;214:110068. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2026.110068>.
- Abdollahi Baghban S, Montaeri Sh. Optimization of the measurement method for zinc content in zinc-rich epoxy coatings using differential scanning calorimetry. *J Color Sci Tech.* 2025;19(3):281-295. <https://doi.org/10.30509/jcst2025.167660.1270> [In Persian].
- Thasma Subramanian B, Alla JP, Essomba JS, Nishter NF. Non-fluorinated superhydrophobic spray coatings for oil-water separation applications: An eco-friendly approach. *J Clean Prod.* 2020;256:120693. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120693>.
- Zhao J, Chen S, Su W, Zhu L, Cheng X, Wu J, et al. Construction of a durable superhydrophobic surface based on the oxygen inhibition layer of organosilicon resins. *Thin Solid Films.* 2021;717:138467. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2020.138467>.
- Bake A, Merah N, Matin A, Gondal M, Qahtan T, Abu-Dheir N. Preparation of transparent and robust superhydrophobic surfaces for self-cleaning applications. *Prog Org Coat.* 2018;122:170-179. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.05.018>.
- Xue CH, Ma JZ. Long-lived superhydrophobic surfaces. *J Mater Chem A.* 2013;1(13):4146-4161. <https://doi.org/10.1039/c2ta01073a>.
- Amini R, Kardar P. Studying the properties of polypyrrole-montmorillonite polyacrylic-urethane nano-composite coatings: the role of an eco-friendly ionic liquid. *Pigment Resin Technol.* 2024;53(6):946-954. <https://doi.org/10.1108/PRT-03-2023-0022>.
- Kardar P, Amini R. Advances and future directions in eco-friendly coatings: From chemistry to industrial applications. *Prog Org Coat.* 2026;214:110068. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2026.110068>.
- Ming W, Wu D, Van Benthem R, De With G. Superhydrophobic films from raspberry-like particles. *Nano Lett.* 2005;5(11):2298-2301. <https://doi.org/10.1021/nl0517363>.
- Ge D, Yang L, Zhang Y, Rahmawan Y, Yang S. Transparent and superamphiphobic surfaces from one-step spray coating of stringed silica nanoparticle/sol solutions. *Part Part Syst Charact.* 2014;31(7):763-770. <https://doi.org/10.1002/ppsc.201300382>.
- Allahdini A, Jafari R, Momen G. Transparent non-fluorinated superhydrophobic coating with enhanced anti-icing performance. *Prog Org Coat.* 2022;165:106758. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.106758>.
- Xiao T, Wang Y, Lang X, Chen S, Jiang L, Tao F, et al. Fluorine-free and transparent superhydrophobic coating with enhanced anti-icing and anti-frosting performance by using D26 and KH560 as coupling agents. *Processes.* 2024;12(4):654. <https://doi.org/10.3390/pr12040654>.
- Yang T, Lu Q, Ren F, Xin S, Zhang H, Qiao H, et al. A fluorine-free superhydrophobic micro-nano structured SiO₂/TiN coating for anti-icing and photothermal deicing. *ACS Appl Nano Mater.* 2024;7(12):14737-14747. <https://doi.org/10.1021/acsanm.4c02362>.
- Li L, Zhu J, Zeng Z. A sky-blue superhydrophobic coating and applications. *Prog Org Coat.* 2020;147:105863. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105863>.
- Zhao X, Yu B, Zhang J. Transparent and durable superhydrophobic coatings for anti-bioadhesion. *J Colloid Interface Sci.* 2017;501:222-230. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.049>.
- Jo H, Blum FD. Characterization of the interface in polymer-silica composites containing an acrylic silane coupling agent. *Chem Mater.* 1999;11(9):2548-2553. <https://doi.org/10.1021/cm9902570>.
- Li MC, Cho UR. Effectiveness of coupling agents in the poly(methyl methacrylate)-modified starch/styrene-butadiene rubber interfaces. *Mater Lett.* 2013;92:132-135. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.10.050>.
- Cassie ABD, Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Trans Faraday Soc.* 1944;40:546-451. <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>.
- Kardan T, Mohammadi R, Taghavifar S, Cheraghi M,

- Yahoo A, Mohammadnejad K. Polyethylene glycol-based nanocerium improves healing responses in excisional and incisional wound models in rats. *Int J Low Extrem Wounds*. 2020;20(3):263–271. <https://doi.org/10.1177/1534734620912102>.
20. Martin S, Bhushan B. Transparent, wear-resistant, superhydrophobic and superoleophobic poly (dimethylsiloxane) (PDMS) surfaces. *J Colloid Interface Sci*. 2017;488:118–126. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.094>.
21. Wu X, Silberschmidt VV, Hu ZT, Chen Z. When superhydrophobic coatings are icephobic: Role of surface topology. *Surf Coat Technol*. 2019;358:207–214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.11.039>.
22. Kardar P, Amini R. A study on the effect of surface topography of antifouling coatings on the settlement of fouling organisms. *Pigment Resin Technol*. 2024;53(3):388–93. <https://doi.org/10.1108/PRT-08-2022-0097>.
23. Mark JE. Some interesting things about polysiloxanes. *Acc Chem Res*. 2004;37(12):946–53. <https://doi.org/10.1021/ar030279z>.
24. Zhou W, Yang H, Guo X, Lu J. Thermal degradation behaviors of some branched and linear polysiloxanes. *Polym Degrad Stab*. 2006;91(7):1471–1475. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2005.10.005>.
25. Kardar P, Amini R. Self-cleaning treatment on historical stone surface via titanium dioxide nanocoatings. *Pigment Resin Technol*. 2019;48(5):404–408. <https://doi.org/10.1108/PRT-10-2018-0110>.
26. Ganesh VA, Raut HK, Nair AS, Ramakrishna S. A review on self-cleaning coatings. *J Mater Chem*. 2011;21(41):16304–16322. <https://doi.org/10.1039/c1jm12523k>.
27. Bhushan B, Jung YC. Natural and biomimetic artificial surfaces for superhydrophobicity, self-cleaning, low adhesion, and drag reduction. *Prog Mater Sci*. 2011;56(1):1–108. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2010.04.003>.
28. Söz ÇK, Trosien S, Biesalski M. Janus interface materials: A critical review and comparative study. *ACS Mater Lett*. 2020;2(4):336–357. <https://doi.org/10.1021/acsmaterialslett.9b00489>.
29. Golovin K, Kobaku SPR, Lee DH, DiLoreto ET, Mabry JM, Tuteja A. Designing durable icephobic surfaces. *Sci Adv*. 2016;2(3):e1501496. <https://doi.org/10.1126/sciadv.1501496>.
30. Bharathidasan T, Kumar SV, Bobji MS, Chakradhar RPS, Basu BJ. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces. *Appl Surf Sci*. 2014;314:241–250. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.06.101>.
31. Zou M, Beckford S, Wei R, Ellis C, Hatton G, Miller MA. Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength. *Appl Surf Sci*. 2011;257(8):3786–3792. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.11.149>.
32. Yang Q, Luo Z, Jiang F, Luo Y, Tan S, Lu Z, et al. Air cushion convection inhibiting icing of self-cleaning surfaces. *ACS Appl Mater Interfaces*. 2016;8(42):29169–78. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b10165>.
33. Vazirinasab E, Maghsoudi K, Jafari R, Momen G. A comparative study of the icephobic and self-cleaning properties of Teflon materials having different surface morphologies. *J Mater Process Technol*. 2020;276:116415. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.116415>.
34. Zhou Y, Miao F, Sun Y, Liang W, Wang M, Hou Y. Fluorine-free, robust, and transparent superhydrophobic coating for durable self-cleaning and anti-icing photovoltaic glass. *Appl Surf Sci*. 2026;742:167236. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2026.167236>.
35. Allahdini A, Jafari R, Momen G. Room-temperature microcapsule-based self-healing and fluorine-free superhydrophobic coating. *Mater Today Commun*. 2023;34:105087. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.105087>.

How to cite this article:

Kardar P, Amini R. Transparent Fluorine-Free Superhydrophobic Coating with Enhanced Anti-Icing Performance. *J Color Sci Tech*. 2026;20(2):133–149. <https://doi.org/10.30509/jcst.2026.167881.1293> [In Persian]