



عوامل محرک تغییرات ترشوندگی در سطوح آبگریز و ابرآبگریز

ستاره شجاع^۱، سعید رستگار^{۲*}

۱- دانشجوی کارشناسی ارشد، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

۲- استادیار، دانشکده مهندسی پلیمر و رنگ، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، تهران، ایران، صندوق پستی: ۴۴۱۳-۱۵۸۷۵

تاریخ دریافت: ۹۴/۷/۱۶ تاریخ بازبینی نهایی: ۹۴/۱۰/۳ تاریخ پذیرش: ۹۴/۱۰/۱۳ در دسترس به صورت الکترونیک: ۹۴/۱۰/۱۹

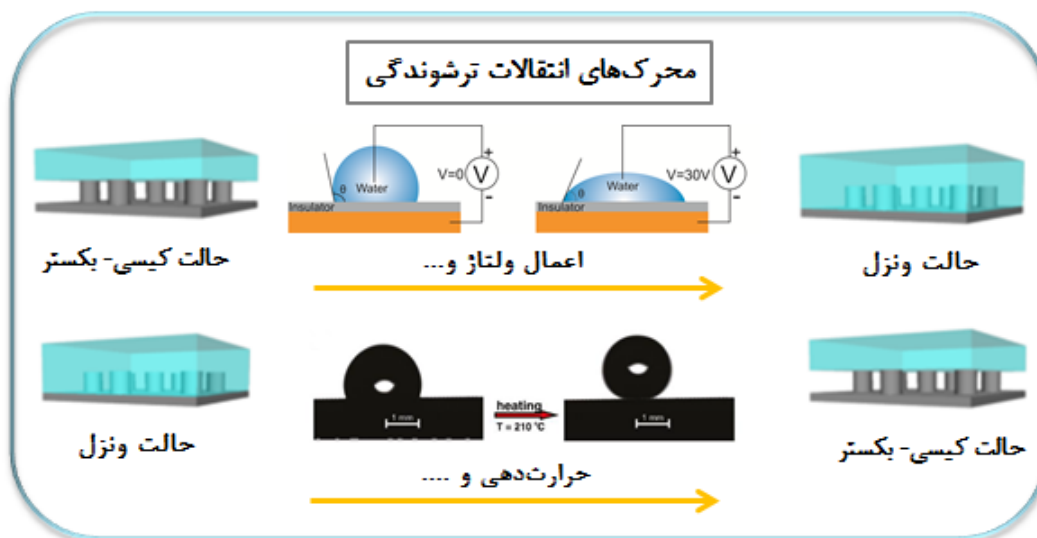
چکیده

امروزه سطوح ابرآبگریز به علت کاربردهای منحصر به فردشان دارای کاربردهای صنعتی قابل توجهی هستند. از جمله کاربردهای این مواد می‌توان به سطوح خودتمیز شونده، سطوح یخ‌گریز و سطوح ضدخزه اشاره نمود. سطوح ابرآبگریز می‌توانند با استفاده از اعمال پوشش‌های آبگریز، زبری‌های سطحی و ایجاد بسته‌های هوا در بین سطح جامد و مایع به وجود آیند. کنترل دینامیکی برهم‌کنش قطره با سطح آبگریز که شامل بهبود زاویه تماس، کنترل حرکت قطره و میزان نفوذ مایع به داخل سطح ابرآبگریز می‌باشد، کاربردهای فراوانی دارد. یکی از پدیده‌های پراهمیتی که بر روی سطوح رخ می‌دهد، انتقالات ترشوندگی می‌باشد. اطلاع از سازوکار فیزیکی این انتقالات ترشوندگی و نحوه عملکرد محرک‌های آن جهت طراحی سطوح ابرآبگریز با پایداری بالا بسیار پراهمیت می‌باشد.

واژه‌های کلیدی

سطوح ابرآبگریز، زاویه تماس، رژیم‌های ترشوندگی، محرک‌های انتقالات ترشوندگی.

چکیده تصویری





Wetting Transition Stimuli of Hydrophobic and Superhydrophobic Surfaces

Setareh Shoja, Saeed Rastegar*

Department of Polymer Engineering and Color Technology, Amirkabir University of Technology, P.O. Box: 15875-4413, Tehran, Iran.

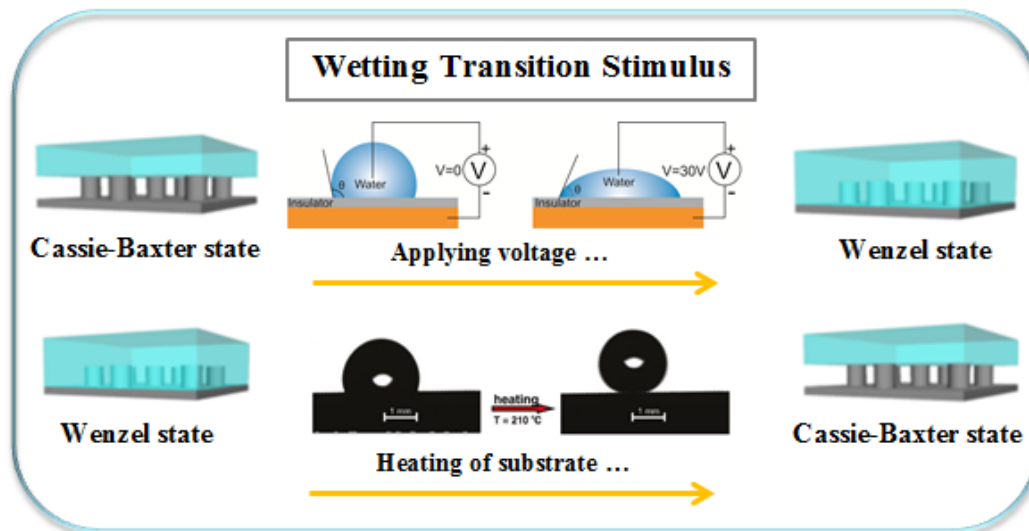
Abstract

Nowadays superhydrophobic surfaces have great technological potentials due to their significant properties. Surfaces such as self-cleaning, icephobic or anti-fouling ones are some examples of these systems. Superhydrophobic surfaces can be achieved through hydrophobic coatings, surface roughness and creation of air pockets between the surface of the solid and liquid. Dynamic control of the droplet interactions with these hydrophobic surfaces such as improving the contact angle, controlling the droplet movement and the amount of liquid penetration into the hydrophobic surface has lots of application. Wetting transition is one of the most important phenomena the can occur on rough surfaces. Understanding the physical mechanism of these transitions and the stimuli which can cause them has great importance for designing the superhydrophobic surfaces with high stability.

Keywords

Superhydrophobic surfaces, Contact angle, Wetting regimes, Wetting transitions stimuli.

Graphical abstract



۱- مقدمه

می‌گیرد، که تحت عنوان رژیم تر شده^۵ خوانده می‌شود. در این مدل زاویه تماس ظاهری از رابطه ۲ حاصل می‌شود.

$$\cos \theta_e^w = r \cos \theta_e \quad (2)$$

که r در این رابطه عامل زبری و وزنل می‌باشد و به شکل نسبت مساحت واقعی سطح زبر به مساحت اشغال شده هندسی می‌باشد، که همواره بزرگتر از یک می‌باشد. با توجه به این فرمول نشان داده می‌شود که زبری‌های سطحی می‌توانند آبدوستی یا آبگریزی سطح را بهبود بخشند. مدل دوم توسط کیسی و بکستر^۶ در سال ۱۹۴۴ [۴] ارائه گردید که بر اساس این مدل قطره بر روی کامپوزیتی از هوا و سطح جامد قرار می‌گیرد که تحت عنوان رژیم کامپوزیت^۷ نیز خوانده می‌شود. زاویه تماس ظاهری در این حالت با استفاده از رابطه ۳ به دست می‌آید.

$$\cos \theta_e^c = \varphi_s (1 + \cos \theta_e) - 1 \quad (3)$$

که در این رابطه φ_s کسری از سطح که در تماس با مایع است، می‌باشد. این رابطه‌ها که از کمینه‌سازی انرژی سطحی قطره قرار گرفته بر روی سطح زبر به دست می‌آیند، با بالا رفتن زاویه تماس صادق می‌باشند. میزان آستانه θ_c از برابر قرار دادن این دو رابطه به شکل رابطه ۴ به دست می‌آید.

$$\cos \theta_c = \frac{\varphi_s - 1}{r - \varphi_s} \quad (4)$$

این مقدار به طور قطع دارای عددی در محدوده ۰ تا ۱- می‌باشد. با توجه به شکل ۱ که زاویه تماس ظاهری را بر حسب زاویه تماس به دست آمده از رابطه یانگ نشان می‌دهد، می‌توان بیان نمود که رژیم کیسی-بکستر تنها در حالتی پایدار است که θ_e بزرگتر از θ_c باشد. بنابراین برای یک ماده ابرآبگریز هرچه این حد آستانه θ_c کوچک‌تر باشد، جلوگیری از انتقالات ترشوندگی که منجر به چسبندگی (درگیر شدن^۸) قطره بر روی سطح می‌شود، امکان‌پذیرتر می‌باشد. اما با بررسی عوامل مؤثر بر این مشخصه می‌توان دریافت که دستیابی به شرط بالا امری ساده نمی‌باشد و با بالا بردن میزان r حاصل می‌شود که این شرط در برگ گیاهان ابرآبگریز صادق می‌باشد [۵].

ترشوندگی از قابلیت‌های یک ماده جهت ایجاد سطح تماس با یک جامد می‌باشد که از برهم‌کنش‌های بین مولکولی دو ماده ناشی می‌شود. در واقع درجه ترشوندگی از موازنه بین نیروهای چسبندگی^۱ و پیوستگی^۲ ناشی می‌شود. به طور کلی رفتار یک قطره بر روی سطح به دو ویژگی از سطح جامد وابسته است: (۱) انرژی سطحی جامد که از برهم‌کنش مولکول‌های سطحی ناشی می‌شود (۲) زبری سطح و توپوگرافی آن [۱]. زاویه تماس یک قطره آب بر روی سطح یکی از عوامل مهم در تعیین میزان ترشوندگی سطح می‌باشد. در صورتی که کشش سطحی یک مایع بیش‌تر از کشش سطحی بحرانی یک جامد باشد، مایع به صورت یک قطره بر روی آن سطح شکل می‌گیرد. زاویه تماس یک قطره بر روی سطح یک جامد هموار اولین بار توسط یانگ در سال ۱۸۰۵ به شکل رابطه ۱ بیان گردید.

$$\cos \theta_e = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (1)$$

که در این رابطه γ_{sv} انرژی سطحی جامد در تعادل با فاز بخار، γ_{lv} کشش سطحی مایع در تعادل با فاز بخار و γ_{sl} کشش بین سطحی جامد-مایع می‌باشد. سطوح جامد بر اساس زاویه تماس قطره آب بر روی سطحشان به چند دسته مختلف سطوح آبدوست، آبگریز و یا ابرآبدوست و ابرآبگریز تقسیم‌بندی می‌شوند. سطوح جامدی که زاویه تماس قطره آب بر روی آنها بزرگتر از 150° باشد، تحت عنوان سطوح ابرآبگریز شناخته می‌شوند. اخیراً سطوح ابرآبگریز مصنوعی با الهام از سطوح ابرآبگریز موجود در طبیعت از جمله برگ گیاه نیلوفر آبی، پوشش بدن برخی جانداران و یا پای برخی حشرات بسیار توسعه یافته‌اند. وجود ساختارهای زبر سلسله‌مراتبی در مقیاس میکرو/نانو برگ گیاه نیلوفر آبی به همراه انرژی سطحی پایین آن منجر به ابرآبگریزی این سطوح گردیده است و با توجه به این نکته که اولین بار این اثر در برگ گیاه نیلوفر آبی دیده شد، ابرآبگریزی تحت عنوان اثر نیلوفر آبی^۳ نیز شناخته می‌شود [۲].

همان‌طور که بیان شد که زاویه تماس قطره آب بر روی یک سطح هموار از 120° بالاتر نمی‌رود، بنابراین برای رسیدن به یک سطح ابرآبگریز تنها انرژی سطحی پایین جامد کافی نمی‌باشد، بلکه نشان داده شده است که زبری‌های سطحی نیز نقش مهمی را در آبگریزی ایفا می‌کنند. بنابراین دو مدل برای توصیف زاویه تماس قطره مایع بر روی سطح زبر ارائه گردید. مدل اول توسط وزنل^۴ در سال ۱۹۳۶ [۳] ارائه گردید که در این حالت ترشوندگی کامل حفره‌های سطحی توسط قطره مایع صورت

¹ Adhesive Forces

² Cohesive Forces

³ Lotus Effect

⁴ Wenzel

⁵ Wetted Regime

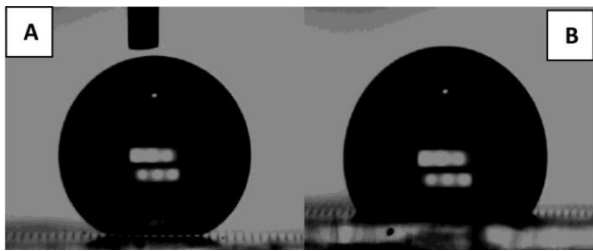
⁶ Cassie-Baxter

⁷ Composite Regime

⁸ Pinning

افزایش می یابد و در نتیجه منجر به افزایش چسبندگی قطره به سطح و افزایش اصطکاک بین قطره و سطح می شود. بنابراین اطلاع از سازوکار انتقالات ترشوندگی و عوامل مؤثر بر این پدیده از اهمیت ویژه ای در کاربرد این سطوح برخوردار است [۱۳، ۱۶]. در ادامه در رابطه با هرکدام از محرک های این دسته از انتقالات ترشوندگی به طور مجزا توضیحاتی ارائه می شود.

■ قراردعی قطره از یک فاصله معین بر روی سطح: براساس آنالیز پاتانکار^۱ هر دو حالت ترشوندگی ونزل و کیسی- بکستر می توانند بر روی یک سطح زبر وجود داشته باشند و این مسأله به نحوه تشکیل قطره بر روی سطح وابسته است. مطابق شکل ۳ هنگامی که قطره از یک فاصله معین بر روی سطح پرتاب شود در مقایسه با حالتی که به آرامی بر روی سطح قرار گیرد، حالت های ترشوندگی متفاوتی دیده می شود. در واقع با پرتاب کردن قطره از یک فاصله معین بر روی سطح می توان به سد انرژی بین دو حالت ونزل و کیسی- بکستر غلبه نمود [۸، ۷].



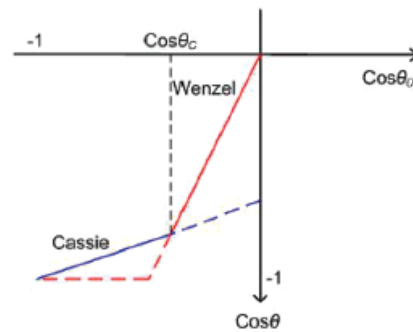
شکل ۳- اثر قراردعی قطره از یک فاصله معین بر روی سطح، A: قرار دادن قطره به آرامی و در نزدیکی سطح، B: قرار دادن قطره از یک فاصله معین بر روی سطح [۷].

■ اعمال فشار و یا نیروی خارجی: جهت اعمال فشار بر روی قطره دو تئوری در نظر گرفته می شود:

(۱) تغییر اندازه قطره: بر اساس قانون لاپلاس هر چه یک قطره کوچک تر شود، فشار داخلی آن افزایش می یابد، بنابراین با کوچک کردن شعاع قطره تا حدود ۰/۹ میلی متر می توان فشار را تا حدود ۱۵۰ پاسکال بالا برد.

(۲) فشردگی قطره بین دو پس زمینه مشابه: مطابق شکل ۴ برای دستیابی به فشارهای بالا تر قطره بین دو صفحه مشابه فشرده می گردد. نتایج نشان می دهد که با افزایش فشار از یک مقدار معین قطره به داخل ساختارهای سطحی نفوذ کرده و وارد رژیم ونزل می شود [۵].

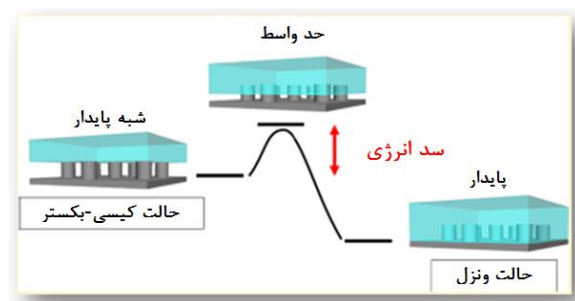
^۱ Patankar



شکل ۱- زاویه تماس ظاهری بر حسب زاویه تماس یانگ [۵].

۲- انتقالات ترشوندگی

به طور کلی انتقالات ترشوندگی بر اساس جهت رخ دادنشان به دو دسته انتقال از حالت کیسی- بکستر به ونزل و حالت ونزل به کیسی- بکستر تقسیم می شوند که به واسطه سدهای انرژی از هم جدا شده اند (شکل ۲). در ادامه به توضیحاتی در رابطه با هر یک از این انتقالات و محرک های مؤثر بر روی آنها پرداخته می شود.



شکل ۲- سد پتانسیلی جداکننده دو حالت ترشوندگی کیسی- بکستر و ونزل [۶].

(۱) انتقال از حالت کیسی- بکستر به ونزل: تا کنون مقالات متعددی در این زمینه ارائه شده است. این انتقالات می تواند تحت تأثیر عوامل متفاوتی از جمله نحوه تشکیل قطره بر روی سطح (قراردعی قطره از یک فاصله معین بر روی سطح) و یا محرک های خارجی از جمله اعمال فشار و یا نیروی خارجی، اعمال ولتاژ و ارتعاشات پس زمینه باشد. هر یک از این محرک ها بر سد انرژی موجود بین دو حالت ترشوندگی کیسی- بکستر و ونزل غلبه می کنند [۱۲-۱۷]. در مورد یک سطح با خاصیت ابرآبگریزی در صورتی که ساختارهای سطحی توسط مایع پر شود، آن سطح خاصیت ابرآبگریزی خود را از دست می دهد، که این نکته یکی از نقاط ضعف سطوح ابرآبگریز می باشد. هم چنین در این حالت به علت درگیر شدن خط تماس سه گانه قطره با سطح، پسماند زاویه تماس



شکل ۴- شمایی از فشردگی قطره بین دو پس زمینه مشابه و انتقال حالت ترشوندگی آن [۵].

اند. به طور قطع در این مورد برای رفتن به حالت ونزل مایع باید حفره‌های آبریز را پر نماید.

▪ در حالت b خط سه‌گانه از حالت درگیر شده خارج می‌شود. در این مورد علاوه بر پر شدن حفره‌های آبریز موجود در سطح، خط سه‌گانه نیز باید جابه‌جا شود.

بنابراین سد انرژی غلبه کننده برای انتقال از حالت کیسی-بکستر به ونزل به شکل مجموعی از سدهای انرژی گفته شده در دو حالت بالا تعریف می‌شود [۱۳].

۲) انتقال از حالت ونزل به کیسی-بکستر: این مورد نیز می‌تواند از طریق انعقاد^۲ قطرات کیسی-بکستر و ونزل، اعمال پالس‌های کوتاه جریان الکتریکی از طریق پس زمینه رسانا، حرارت‌دهی و یا ارتعاشات پس زمینه صورت گیرد. در مورد این دسته از انتقالات قطره باید از داخل حفره‌های سطحی بیرون کشیده شده (حالت ونزل) و به حالت معلق بر روی سطح انتقال یابد. بنابراین برای رخ دادن این انتقال باید فرآیند ترناشوندگی^۳ قطره رخ دهد [۱۷-۱۴].

شرط لازم جهت رخ دادن این پدیده از طریق مقایسه انرژی سینتیکی محرک اعمال شده با انرژی سطحی مورد نیاز جهت رخ دادن ترناشوندگی قطره موجود در رژیم ونزل تأمین می‌گردد [۱۷].

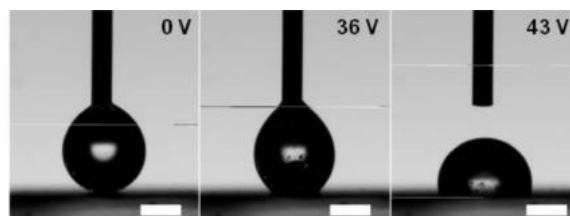
▪ انعقاد قطرات کیسی-بکستر و ونزل: جهت رخ دادن این انتقال ابتدا فرآیند تغلیظ^۴ قطره مایع در داخل ساختارهای رخ می‌دهد. این فرآیند منجر به ایجاد قطرات ونزل در گوشه‌های ستون‌های سطحی می‌گردد. به تدریج و با پیشرفت این فرآیند، قطره رشد کرده و با ۴ ستون سطحی موجود در اطراف خود تماس پیدا می‌کند. مشاهده شده است که اگر این چنین فرآیند تغلیظی در زیر یک قطره نشست معلق بر روی سطح (در رژیم کیسی-بکستر) رخ دهد، قطره ایجاد شده هم می‌تواند ظرف مدت کوتاهی به حالت کیسی-بکستر انتقال یابد و فرآیند انتقال قطره صورت گیرد (شکل ۷). فرآیند انعقاد یک فرآیند دینامیکی می‌باشد که مقدار قابل توجهی از مایع را می‌تواند جابه‌جا نماید و به علت وجود این انرژی دینامیکی قطره می‌تواند بر سد انرژی جداکننده دو حالت ترناشوندگی غلبه نماید [۱۴].



شکل ۷- فرآیند انعقاد قطرات ونزل و کیسی-بکستر [۱۴].

▪ اعمال پالس‌های کوتاه جریان الکتریکی: در این مورد با استفاده از انرژی اضافی اعمال شده به واسطه پالس کوتاه جریان الکتریکی از طریق

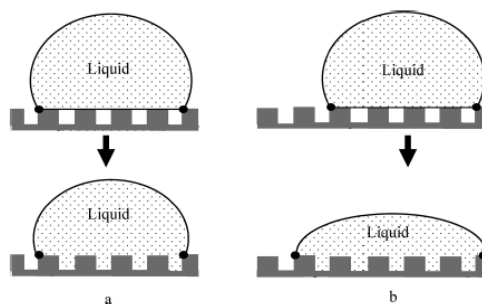
▪ اعمال ولتاژ: یکی از روش‌های پراهمیت جهت کنترل ترناشوندگی یک سطح استفاده از پدیده الکتروترناشوندگی^۱ می‌باشد. سازوکار در این نوع از ترناشوندگی به این شکل می‌باشد که با اعمال ولتاژ بین قطره مایع و پس زمینه رسانا توزیع بارها و دو قطبی‌ها به نحوی دچار تغییر می‌شوند که انرژی بین سطحی کاهش یافته و ترناشوندگی سطح افزایش می‌یابد (شکل ۵) و در نتیجه قطره از حالت معلق بر روی سطح به رژیم ونزل انتقال می‌یابد [۹، ۱۰].



شکل ۵- شمایی از پدیده الکتروترناشوندگی و انتقال حالت ترناشوندگی قطره [۱۰].

▪ اعمال ارتعاشات به پس‌زمینه: سازوکار عمل این محرک نیز مانند اعمال فشار بر قطره توجیه می‌گردد. در واقع اعمال ارتعاشات موجب غلبه بر سد انرژی بین دو حالت کیسی-بکستر و ونزل می‌شود [۱۱، ۱۲].

بازگشت پذیری و یا عدم بازگشت پذیری این انتقالات با توجه به سد انرژی موجود بین حالت شبه پایدار و پایدار توجیه می‌گردد. هم چنین بیان می‌شود که سدهای پتانسیلی جداکننده حالت‌های کیسی-بکستر و ونزل از پر شدن حفره‌های آبریز نشأت می‌گیرند که از لحاظ انرژی نامطلوب می‌باشد به علاوه این سدهای انرژی می‌توانند شامل بخش‌های مربوط به درگیر شدن خط تماس سه‌گانه خط سه‌گانه نیز باشند. با توجه به شکل ۶ دو سازوکار کلی می‌توان برای انتقالات ترناشوندگی از حالت کیسی-بکستر به ونزل در نظر گرفت:



شکل ۶- سازوکار انتقال ترناشوندگی از حالت کیسی-بکستر به ونزل [۱۳].

▪ در حالت a انتقال ترناشوندگی تحت خط سه‌گانه درگیر شده رخ می‌دهد که در این حالت هنگامی که خط سه‌گانه درگیر شده است، حالت‌های کیسی-بکستر و ونزل به واسطه سد پتانسیلی از هم جدا شده

² Coalescence

³ Dewetting

⁴ Condensation

¹ Electro-wetting

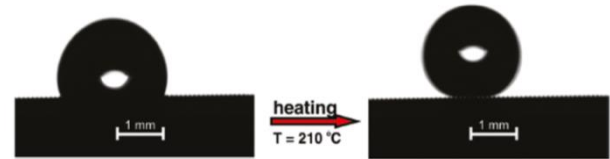
▪ ارتعاشات پس‌زمینه: ارتعاشات مکانیکی می‌توانند موجب این دسته از انتقالات ترشوندگی نیز بشوند. انرژی سینتیکی ناشی از این ارتعاشات می‌تواند تبدیل به انرژی سطحی شده و بر کار چسبندگی قطره و نزل بر روی سطح غلبه نماید. این پدیده در برگ درختان موجود در طبیعت هم دیده می‌شود که ارتعاشات ناشی از پدیده‌های طبیعی از انتقال قطرات تغلیظ شده بر روی سطح به حالت نزل جلوگیری می‌کنند [۱۷].

۳- نتیجه‌گیری

در نهایت می‌توان اشاره نمود که با توجه به اهمیت کاربردی سطوح ابرآبگریز در صنایع گوناگون اطلاع از سازوکار رخ دادن انتقالات ترشوندگی و محرک‌های مؤثر بر آن امری ضروری می‌باشد. به عنوان مثال انتقالات ترشوندگی رخ داده در جهت کیسی-بکستر به نزل در مورد یک سطح ابرآبگریز می‌تواند منجر به درگیرشدن خط تماس سه‌گانه قطره بر روی سطح شود و در نتیجه سطح خواص مطلوب خود را از دست دهد. هم چنین اطلاع از نحوه انتقالات رخ داده در جهت نزل به کیسی-بکستر نیز در بسیاری از سامانه‌های میکروسیالی کاربردهای خاص خود را دارا می‌باشد.

لایه رسانا موجود بر روی پس‌زمینه، انتقال از حالت تر شده به حالت کیسی-بکستر رخ می‌دهد. این پالس اعمال شده منجر به افزایش دمای سطح نمونه می‌گردد و باعث ایجاد لایه نازکی از بخار در فصل مشترک مایع-جامد شده و بنابراین قطره به شکل معلق بر روی سطح در می‌آید [۱۵].

▪ حرارت‌دهی: با حرارت‌دهی پس‌زمینه و یا قطره به طور مستقیم در صورتی که انرژی اعمال شده برای تبخیر مایع به حدی باشد که بتواند لایه‌ای از بخار را با ضخامت معین ایجاد نموده و از تماس قطره با ساختارهای سطحی جلوگیری کند، انتقال رژیم ترشوندگی قطره ممکن می‌باشد (شکل ۸). این پدیده تحت عنوان اثر لیدنفرست^۱ خوانده می‌شود [۱۶].



شکل ۸- فرآیند حرارت‌دهی و انتقال قطره از رژیم ترشوندگی نزل به کیسی-بکستر [۱۶].

¹ Leidenfrost

۴- مراجع

- J. Bico, U. Thiele, D. Quere, "Wetting of textured surfaces. colloids and surfaces", 41-46, **2002**.
- E. Celia, et al., "Recent advances in designing superhydrophobic surfaces", *J. Colloid Interface sci.*, 402, 1-18, **2013**.
- R. N. Wenzel, "Resistance of solid surfaces to wetting by water. industrial & engineering chemistry", 28 (8), 988-994, **1936**.
- A. B. D. Cassie, S. Baxter, "Wettability of porous surfaces", *Trans. Faraday Soc.*, 40, 546-551, **1944**.
- A. Lafuma, D. Quere, "Superhydrophobic states", *Nat. Mater.*, 2, 457-460, **2003**.
- D. Murakami, H. Jinnai, A. Takahara, "Wetting transition from the cassie-baxter state to the wenzel state on textured polymer surfaces", *Langmuir*, 30(8), 2061-2067, **2014**.
- B. He, N. A. Patankar, J. Lee, "Multiple equilibrium droplet shapes and design criterion for rough hydrophobic surfaces", *Langmuir*, 19, 4999-5003, **2003**.
- Y. C. Jung, B. Bhushan, "Dynamic effects of bouncing water droplets on superhydrophobic surfaces", *Langmuir*, 24(12), 6262-6269, **2008**.
- V. Bahadur, S. V. Garimella, "Electrowetting-based control of static droplet states on rough surfaces", *Langmuir*, 23(9), 4918-4924, **2007**.
- Z. Han, et al., "Electrowetting control of cassie-to-wenzel transitions in superhydrophobic carbon nanotube-based nanocomposites", *ACS nano*, 3(10), 3031-3036, **2009**.
- E. Bormashenko, et al., "Resonance cassie-wenzel wetting transition for horizontally vibrated drops deposited on a rough surface", *Langmuir*, 23(24), 12217-12221, **2007**.
- E. Bormashenko, et al., "Vibration-induced cassie-wenzel wetting transition on rough surfaces", *Appl. phys. lett.*, 90(20), 201917, **2007**.
- E. Bormashenko, A. Musin, G. Whyman, M. Zinigard, "Wetting transitions and depinning of the triple line", *Langmuir*, 28, 3460-3464, **2012**.
- C. Dorrer, J. Rühle, "Condensation and wetting transitions on microstructured ultrahydrophobic surfaces", *Langmuir*, 23(7), 3820-3824, **2007**.
- T. N. Krupenkin, et al., "Reversible wetting-dewetting transitions on electrically tunable superhydrophobic nanostructured surfaces", *Langmuir*, 23(18), 9128-9133, **2007**.
- G. Liu, et al., "Water droplet motion control on superhydrophobic surfaces: exploiting the wenzel-to-cassie transition", *Langmuir*, 27(6), 2595-2600, **2011**.
- J. B. Boreyko, C. Chen, "Restoring superhydrophobicity of lotus leaves with vibration-induced dewetting", *Phys. Rev. Lett.*, 103, 174502, **2009**.