

لایه نشانی لایه نازک نانوهیبریدی TEOS-GPTMS روی زیرلایه پلی متیل متاکریلات

مجتبی حاج فرج زاده، اکبر اسحاقی* و عباسعلی آقائی
دانشکده مهندسی مواد، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، شاهین شهر

(دریافت مقاله: ۱۳۹۷/۰۳/۰۷ - دریافت نسخه نهایی: ۱۳۹۷/۰۸/۲۳)

چکیده- لایه نازک نانوهیبریدی تترا اتیل اورتوسیلیکات- تری گلیسیدوکسی پیروپیل تری متوکسی سیلان روی زیرلایه پلی متیل متاکریلات به روش سل- ژل غوطه وری اعمال شد. آزمون‌های پراش سنجی پرتو ایکس، طیف سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز با تکنیک بازتاب کلی تضعیف شده، میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی و میکروسکوپی نیروی اتمی به ترتیب به منظور بررسی ساختار، پیوندهای سطحی، مورفولوژی و زبری لایه نازک صورت گرفت. طیف سنجی نور مرئی- فرابنفش به منظور اندازه گیری طیف عبور نمونه‌ها انجام شد. همچنین چسبندگی و سختی پوشش به ترتیب توسط آزمون‌های نوار و مداد ارزیابی شد. نتایج حاصل از آنالیز پراش سنجی پرتو ایکس، تشکیل پوششی با ساختار آمورف را اثبات کرد. همچنین تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی مشخص کرد که با اضافه کردن GPTMS به سل TEOS فیلمی عاری از ترک ایجاد خواهد شد. همچنین بر اساس نتایج طیف سنجی نور مرئی- فرابنفش، اعمال لایه نازک نانوهیبریدی افزایش میزان عبور را در ناحیه مرئی نسبت به زیرلایه پلی متیل متاکریلات به همراه خواهد داشت. در ضمن، آزمون مداد نشان داد که با اعمال لایه نازک نانوهیبریدی روی زیرلایه پلیمری سختی از ۳H به ۶H افزایش می‌یابد. از طرفی آزمون نوار چسبندگی بالای لایه نازک نانوهیبریدی را به زیرلایه پلی متیل متاکریلات اثبات کرد. در نتیجه پوشش شفاف هیبریدی آلی- معدنی TEOS-GPTMS، می‌تواند به عنوان پوشش ضدخش روی زیرلایه پلیمری پلی متیل متاکریلات استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: لایه نازک، هیبرید، خواص اپتیکی، سختی، سل-ژل، پلی متیل متاکریلات.

Fabrication and Characterization of an Optical Nano-hybrid Sol-gel Derived Thin Film on the PMMA Substrate

M. Hajfarajzadeh, A. Eshaghi* and A. Aghaei

Department of Materials Engineering, Maleke Ashtar University of Technology, Shahin Shahr, Iran.

Abstract: A TEOS-GPTMS nano-hybrid thin film was deposited on the polymethyl methacrylate (PMMA) substrate by a sol-gel dip coating method. Morphology, roughness and surface chemical bonding of the thin films were evaluated by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FE-SEM), atomic force microscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy methods, respectively. UV-vis spectrophotometer was used to measure the transmittance spectra of the samples. Also, the adhesion and hardness of the coatings were investigated using pencil hardness the adhesion tape test and the test, respectively. XRD results proved that the thin film had an amorphous structure. Also, FE-SEM images indicated that addition of GPTMS to the TEOS yielded a crack-free thin film. Based on the UV-vis spectroscopy results, the transmittance of the polymer substrate in the visible region was increased by the deposition of the nano-hybrid coating. Moreover, the hardness of the PMMA substrate was increased from 3H to 6H by the deposition of the nano-hybrid thin film. Also, tape test confirmed the high adhesion of the nano-hybrid thin film on the PMMA substrate. Consequently, the transparent organic-inorganic GPTMS-TEOS

*: مسئول مکاتبات، پست الکترونیکی: eshaghi.akbar@gmail.com

hybrid coating can be used as a scratch resistant coating on the PMMA substrate.

Keywords: Thin Film, Hybrid, Optical properties, Hardness, Sol-gel, PMMA.

۱- مقدمه

مواد پلیمری شفاف مانند پلی متیل متاکریلات به دلیل خواص بی نظیری مثل سبکی وزن، شفافیت اپتیکی، خواص الکتریکی و مکانیکی و آسانی تولید انبوه بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. چنین موادی برای جایگزینی با مواد غیرآلی در محدوده وسیعی از کاربردها، شامل: صفحات نمایشگرها، دیسک‌های فشرده، لنزهای چشمی سبک و پنجره‌های محافظ مناسب هستند [۳-۱]. همچنین به دلیل تمایل صنایع موجود برای تولید قطعات الکترونیکی و فوتونیک اپتیکی انعطاف پذیر، استفاده از مواد پلیمری مورد بررسی قرار گرفته است [۴]. مهم ترین پلیمرهای شفاف شامل پلی کربنات و پلی متیل متاکریلات هستند. پلی کربنات از مقاومت به ضربه بالا و پایداری بالای حرارتی برخوردار است و برای بسیاری از کاربردهای صنعتی از جمله ظروف پلاستیکی و قطعات نوری (اپتیکی) از جمله دیسک‌های فشرده، شیشه‌های نشکن، شیشه سبک عینک به کار می‌رود. دیگر پلیمر شفاف، پلی متیل متاکریلات است که میزان شفافیت، مقاومت به ضربه و مقاومت در برابر حرارت بالاتری نسبت به پلی کربنات دارد و کاربرد گسترده‌ای در قطعات اپتیکی از جمله چراغ اتومبیل، صفحه نمایشگرها و لنز عینک دارد [۵]. هر چند این مواد مقاومت به خراش و سایش کمی دارند و تخریب محیطی بالای آنها کاربردها را محدود کرده است [۶ و ۷]. اعمال پوشش‌های غیرآلی به خصوص پوشش‌دهی اکسید فلزات روی پلیمر یکی از راه‌های غلبه بر این محدودیت‌ها است. استفاده از چنین پوشش‌های سرامیکی روی زیرلایه‌های پلیمری به منظور بهبود خواص مکانیکی، در سال‌های گذشته توجه چشمگیری را به خود جلب کرده است. اما مشکلاتی از جمله انرژی سطحی کم و همچنین عدم وجود مکان‌های اتصال مناسب بر سطح پلیمرها سبب کاهش چسبندگی پوشش‌های سرامیکی و خواص مکانیکی ضعیف پوشش‌ها می‌شود و همچنین در پوشش لایه نازک به دلیل ساختار ترد و سرامیکی این مواد، ترک

ایجاد می‌شود [۸ و ۹] که برای برطرف کردن این عیوب و به دست آوردن خواصی جدیدتر امروزه تحقیقات در مورد شبکه‌های هیبریدی آلی- غیرآلی که کاربردهای فراوانی دارند، متمرکز شده است. لذا اغلب پوشش‌های آلی- غیرآلی هیبریدی برای اصلاح خواص سطحی از جمله مقاومت سایشی و به طور همزمان انعطاف پذیری مورد استفاده قرار می‌گیرد [۱۰]. این مواد مزایای مواد غیرآلی مثل مقاومت حرارتی بالا، خواص مکانیکی و اپتیکی مناسب را به همراه مزایای پلیمرهای آلی از جمله چقرمگی، انعطاف پذیری و آسانی فرایند تولید را دارا هستند [۱۱ و ۱۲]. به تازگی پوشش‌های هیبریدی آلی- غیرآلی توجه زیادی را در علم نانومواد به خود جلب کرده است. این مواد می‌تواند از طریق ترکیب همزمان پلیمرهای آلی و غیرآلی با استفاده از فرایند سل- ژل سنتز شود [۱۰ و ۱۳].

فناوری سل- ژل در سال‌های اخیر به علت مزایای مهمی که در ساخت پوشش‌های لایه نازک دارد اهمیت زیادی پیدا کرده است. از جمله مهم ترین این مزایا می‌توان به پایین بودن دمای فرایند (که تحت این شرایط تبخیر و تجزیه حرارتی کمتر می‌شود)، کم هزینه تر بودن این روش نسبت به سایر روش‌های مرسوم، تولید لایه نازک و امکان پوشش‌دهی اشکال پیچیده به جهت استفاده از پیش ماده‌های مایع و تولید لایه‌های نازک بدون نیاز به عملیات تکمیلی، ماشین کاری و ... اشاره کرد [۱۴ و ۱۵].

پلاستیک‌ها و پلیمرها به دلیل کاربرد گسترده‌ای که در صنایع اپتیکی پیدا کرده‌اند، در زمینه انواع پوشش‌ها مطالعات زیادی روی آنها انجام گرفته است. اما در زمینه پوشش‌های اپتیکی مقاوم به خراش تحقیقات کمی صورت گرفته و هنوز خواص مکانیکی لازم را برای طیف گسترده‌ای از زیرلایه‌ها فراهم نکرده است. بنابراین توسعه پوشش‌های جایگزین پوشش‌هایی که به طور متداول روی زیرلایه‌های شیشه‌ای اعمال می‌شود، روی پلاستیک و پلیمرها نیز ضروری است. در این راستا یکی از دیدگاه‌های

اورتوسیلیکات^۳ هر دو با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد به عنوان پیش ماده و به ترتیب تشکیل دهنده جزء آلی و غیر آلی پوشش نانوهیبریدی به کار رفت. بیس فنل^۴ با خلوص بالاتر از ۹۹ درصد به عنوان عامل ایجاد کننده اتصالات عرضی^۵ مورد استفاده قرار گرفت. اتانول^۶ با خلوص ۹۹/۹۹ درصد و اسید کلریدریک ۳۷ درصد به ترتیب به عنوان حلال و کاتالیزور استفاده شدند. تمامی مواد معرفی شده در بالا از کمپانی مرک تهیه شده و به طور مستقیم و بدون هیچ گونه پالایش و خلص سازی دیگری مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۲- تهیه سل هیبریدی آلی- غیر آلی

سل هیبریدی TEOS-GPTMS به صورت زیر تهیه شد: اتانول (EtOH) به تدریج به TEOS حل شده درون آب دیونیزه اضافه شد و به مدت ۱۰ دقیقه و در دمای محیط تحت هم زدن با همزن مغناطیسی و با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه قرار گرفت. در مرحله بعد پیش ماده GPTMS به مخلوط در حال هم زدن افزوده شد. pH سل هیبریدی نهایی با استفاده از اسید کلریدریک بین ۲-۳ تنظیم شد. محلول نهایی با درپوشی مناسب پوشانده و به مدت ۹۰ دقیقه به وسیله همزن مغناطیسی با سرعت ۱۰۰۰ دور بر دقیقه هم زده و برای مدت یک روز پیرسازی شد. پس از اتمام فرایند پیرسازی، بیس فنل^۴ (BPA) در چند مرحله و دقیقاً قبل از پوشش دهی به عنوان عامل اتصالات عرضی حلقه های اپوکسی^۷ موجود در GPTMS به سل اضافه شد. نسبت مولی TEOS:GPTMS:EtOH:H₂O:BPA برابر با ۳:۰/۳:۱:۰/۴:۰/۶ مورد استفاده قرار گرفت.

۲-۳- آماده سازی زیر لایه و لایه نشانی لایه نازک

نمونه های پلیمری پلی متیل متاکریلات^۸ به شکل صفحاتی با ابعاد ۱۰×۱۰ میلی متر مربع برش داده شدند. سپس تمیز سازی نمونه ها به ترتیب توسط حمام های آلتراسونیک اتانول و آب مقطر صورت گرفت. بعد از آن برای آماده سازی نمونه ها و ارتقای چسبندگی لایه نازک نسبت به زیر لایه، نمونه ها به مدت سه ساعت در

به نسبت جدید اما بسیار قابل اعتماد، استفاده از پوشش های هیبریدی سل-ژل است، چرا که به راحتی می توانند پوشش هایی عاری از ترک و ضخیم، در مقیاس میکرومتر تشکیل دهند و نیازمند دمای پخت پایین تری در مقایسه با لایه های اکسیدی هستند. در پوشش های آلی- معدنی زمینه آلی مزایای خودش را همچون عبوردهندگی نور و هدایت گری و ...، دارا است و مواد معدنی خواص مطلوب الکترونیکی، اپتیکی، مغناطیسی و کاتالیستی را دارند که کامل کننده خواص مواد آلی خالص اند. تاکنون در این زمینه تحقیقات مختلفی صورت گرفته است. در سال ۲۰۰۱ میلادی، محققان چینی موفق شدند لایه نازک هیبریدی از ترکیبات تترائیل اورتوسیلیکات (TEOS) و ۳ گلیسیدوکسی پروپیل تری متوکسی سیلان (GPTMS) و اکسید روی (ZnO) را روی زیر لایه ای از جنس پلی متیل متاکریلات اعمال کنند. این پوشش علاوه بر ارتقای مقاومت به خراش، توان جذب پرتو فرابنفش در محدوده ۲۰۰-۳۰۰ نانومتر را از خود نشان داد [۱۶]. در سال ۲۰۰۲ میلادی، چوو و همکاران [۱۷] موفق به تهیه لایه نازک هیبریدی شفاف سیلیکا و متاکریلوکسی پروپیل تری اتوکسی سیلان^۱ با چسبندگی مناسب به روش سل-ژل شدند. در سال ۲۰۰۶ میلادی، سالدانا و همکاران [۱۸] موفق به اعمال لایه نازک هیبریدی SiO₂-PMMA روی زیر لایه اکریلیکی شدند. در سال ۲۰۱۰ میلادی، محققان کره ای روی زیر لایه پلی اتیلن ترفتالات پوششی هیبریدی از سیلیکا و متاکریلوکسی پروپیل تری اتوکسی سیلان اعمال کردند و پس از بهینه کردن مقادیر، ضمن اصلاح میکروساختار، موفق به ارتقای عبوردهی نور تا بالای ۹۰ درصد شدند [۱۹]. در این تحقیق به منظور دستیابی به پوششی با خواص شفافیت و سختی بالا، لایه نازک نانوهیبریدی آلی- معدنی پلی متیل متاکریلات-سیلیکا (SiO₂-PMMA) به روش سل-ژل بر زیر لایه پلی متیل متاکریلات اعمال شد.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد

تری-گلیسیدوکسی پروپیل-تری متوکسی سیلان^۲ و تترائیل

لایه نازک با استفاده از میکروسکوپ نیروی اتمی^{۱۲} (AFM; DS95-200 Denmark, AC mode, Frequency 255 KHz) محاسبه شد. طیف عبور پلیمر خام و لایه نازک هیبریدی به وسیله طیف‌سنج مادون قرمز- مرئی- فرابنفش (Shimadzu UV-3100) به دست آمد. آزمون نوار به منظور تعیین کیفی چسبندگی پوشش به زیرلایه توسط دستگاه مدل Sheen 750 ساخت شرکت شین انگلستان مطابق با استاندارد ASTM D3359 انجام شد [۲۰] و سختی لایه‌های نازک اعمالی به کمک تست سختی مداد (ASTM D3363) [۲۴] ارزیابی شد.

۳- نتایج و بحث

شکل (۱) الگوهای پراش پرتو ایکس زیرلایه خام و پوشش هیبریدی GPTMS-TEOS را نشان می‌دهد. وجود پیک‌های پهن در شکل (۱) نشان می‌دهد که پوشش هیبریدی TEOS-GPTMS دارای ساختار آمورف هستند. افزایش ارتفاع پیک‌ها در طیف پوشش هیبریدی در مقادیر ۲۰ برابر ۱۴ و ۳۰ درجه نسبت به پلیمر خالص می‌تواند به علت تشکیل ذرات کریستالی کوچک در پوشش هیبریدی باشد [۲۲ و ۲۳].

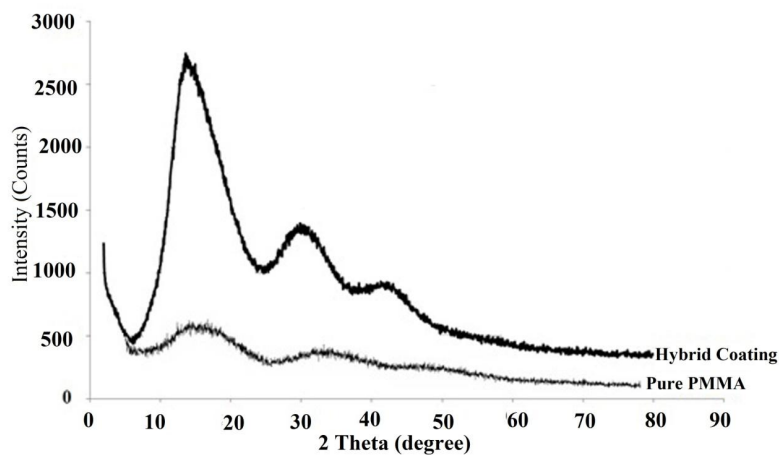
طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز با تکنیک بازتاب کلی تضعیف شده مربوط به لایه نازک هیبریدی در شکل (۲) نشان داده شده است. جذب مشاهده شده در عدد موجی ۳۴۰۰ بر سانتی‌متر مختص ارتعاشات خمشی پیوندهای O-H و مربوط به آب جذب شده روی سطح لایه نازک است [۲۴]. پیک جذبی در محدوده عدد موجی ۲۹۲۸-۲۷۰۰ بر سانتی‌متر به وجود گروه‌های آلی مثل CH₂ روی سطح اشاره می‌کند. همچنین جذب در محدوده عدد موجی ۱۶۱۰-۱۳۶۰ بر سانتی‌متر به حلقه اپوکسی موجود در GPTMS مربوط می‌شود. همچنین پیک جذبی ثبت شده در حدود عدد موجی ۱۰۵۰ بر سانتی‌متر ناشی از وجود پیوند Si-O-Si است. این پیوند تشکیل شبکه سیلوکسان را در طول فرایند پخت^{۱۳} نشان می‌دهد [۲۴].

شکل (۳) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل

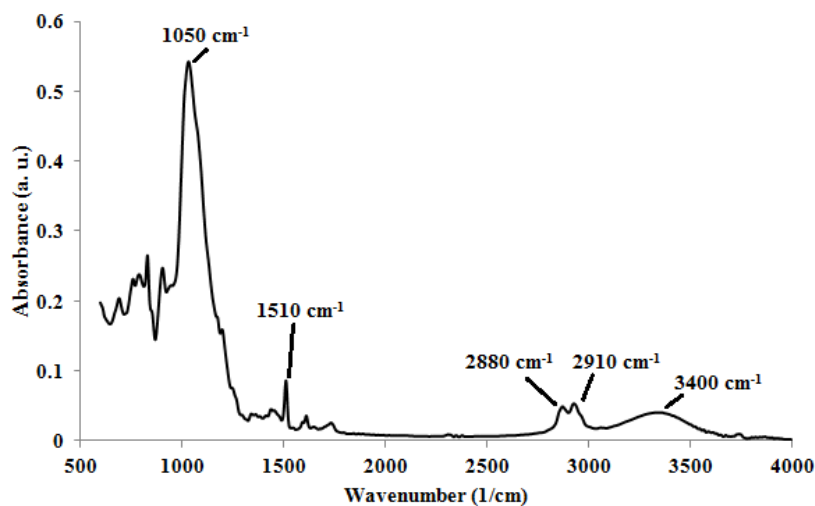
محلولی متشکل از TEOS:EtOH با نسبت مولی ۱:۱ و در دمای ۵۰-۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده شدند. در نهایت نمونه‌ها به منظور حذف محصولات اچ با اتانول و آب شستشو داده شده و به مدت ۳۰ دقیقه توسط آون با دمای ۵۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند [۱۵]. در مرحله بعدی پوشش‌دهی نانوفیلم هیبریدی به روش غوطه‌وری انجام شد. فرایند پوشش‌دهی با غوطه‌ور کردن نمونه‌های آماده‌سازی شده در سلی که ۴۸ ساعت پیرسازی شده بود، با سرعت بیرون کشیدن سه میلی‌متر بر ثانیه و زمان غوطه‌وری ۶۶ ثانیه انجام گرفت [۱۷]. سرعت بیرون کشیدن و زمان غوطه‌وری با بررسی سرعت‌های بیرون کشیدن گزارش شده در مقالات و نیز به کمک سعی و خطا در ساخت چندین نمونه به دست آمد. پس از پوشش‌دهی، نمونه‌ها ابتدا در دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت خشک و سپس در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد به مدت یک ساعت تحت عملیات پخت قرار داده شد.

۲-۴- روش مشخصه‌یابی پوشش نانو هیبریدی

به منظور مطالعه ساختار پوشش نانو هیبریدی از پراش‌سنج پرتو ایکس^۹ فیلیپس مدل MPD ساخت شرکت هلند با شرایط منبع تابش Cu ka با طول‌موج ۱/۷۸۸ آنگستروم، ولتاژ ۴۰ کیلوولت، جریان ۳۰ میلی‌آمپر، زمان هر گام یک ثانیه و اندازه گام ۰/۰۲ استفاده شد. طیف‌سنج تبدیل فوریه مادون قرمز با تکنیک بازتاب کلی تضعیف شده^{۱۰} (ATR-FTIR; Bruker Germany, Tensor 27) به منظور تشخیص پیوندهای شیمیایی سطح لایه نازک هیبریدی مورد استفاده قرار گرفت. طیف جذب سطح لایه نازک هیبریدی در محدوده عدد موجی ۴۰۰۰-۶۰۰ بر سانتی‌متر با دقت ۱۶ بر سانتی‌متر اندازه‌گیری شد. بررسی مورفولوژی سطح و آنالیز کیفی عنصری نمونه‌ها با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی^{۱۱} (FE-SEM, Hitachi S4160, cold field emission, voltage 20 kV) صورت گرفت. زبری سطح پلیمر خام و سطح



شکل ۱- الگوی پراش پرتو ایکس پوشش بهینه

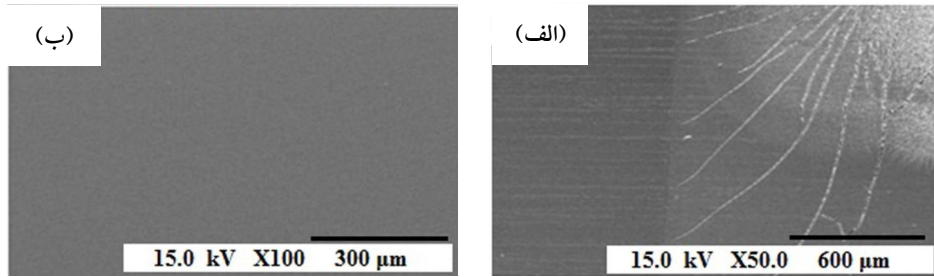


شکل ۲- طیف مادون قرمز با تبدیل فوریه با تکنیک بازتاب کلی تضعیف شده از پوشش هیبریدی

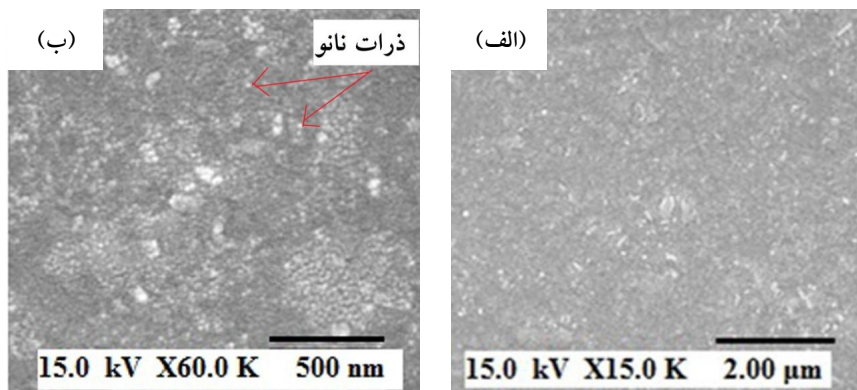
نسبت داد. انعطاف‌پذیری و چقرمگی مکانیکی پوشش‌های هیبریدی اثبات شده است [۶]. با افزودن GPTMS به TEOS و پوشش‌دهی لایه نازک هیبریدی، تردی کاهش یافته و انعطاف‌پذیری پوشش بهبود یافت. بنابراین می‌توان نتیجه گرفت که این انعطاف‌پذیری مانع از ایجاد ترک در سطح لایه هیبریدی اعمالی روی پلیمر در حین فرایند خشک‌سازی و پخت شده است.

در شکل (۴) تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی با بزرگنمایی ۱۵۰۰۰ برابر و ۶۰۰۰۰ برابر از سطح لایه

میدانی را از سطح لایه‌های نازک نانوهیبریدی نشان می‌دهد. لایه نازک هیبریدی تهیه شده از سل TEOS-GPTMS سطحی صاف و عاری از ترک را نشان می‌دهد درحالی که لایه نازک عمال شده از سل TEOS تنها، تشکیل یک سطح پر از ترک را روی زیرلایه پلی‌متیل متاکریلات پس از فرایند خشک کردن نتیجه می‌دهد. افزودن GPTMS به TEOS یک پوشش بدون ترک را فراهم کرده که خواص فیزیکی مطلوبی دارد (شکل ۳-ب). لایه نازک حاصل از سل TEOS به‌روش سل-ژل رفتاری سرامیک دارد و لذا ایجاد ترک را می‌توان به تردی فیلم ایجاد



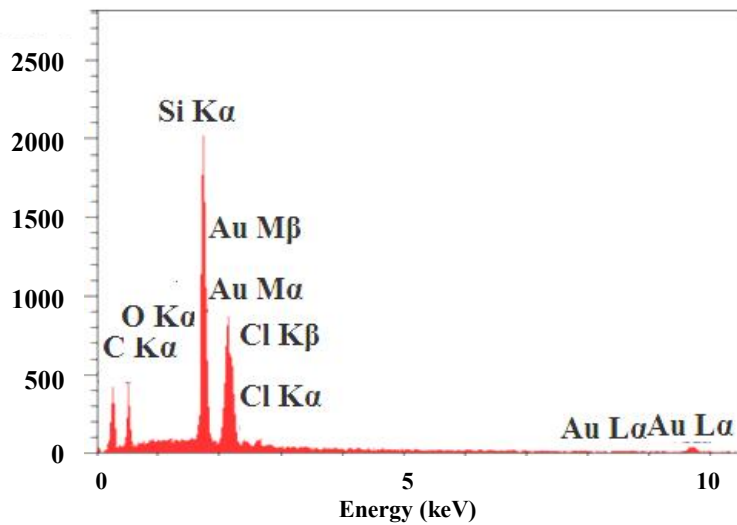
شکل ۳- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی: الف) فیلم ترا اتیل اورتوسیلیکات و ب) فیلم نانو هیبریدی



شکل ۴- تصاویر میکروسکوپی الکترونی روبشی گسیل میدانی با بزرگنمایی: الف) ۱۵۰۰۰ برابر و ب) ۶۰۰۰۰ برابر از فیلم نانو هیبریدی

متاکریلات بدون پوشش و پوشش دهی شده به ترتیب برابر با ۵ و ۳ نانومتر به دست آمد. طبق نتایج میکروسکوپی نیروی اتمی، اعمال لایه نانو هیبریدی کاهش زبری سطح را به همراه دارد. طیف عبور زیر لایه پلی متیل متاکریلات بدون پوشش و دارای پوشش نانو هیبریدی در محدوده طول موجی ۱۱۰۰-۲۰۰ نانومتر به دست آمد که در شکل (۷) نشان داده شده است. همان طور که در شکل (۷) مشاهده می شود، اعمال لایه نازک نانو هیبریدی بر سطح پلی متیل متاکریلات توانسته است میزان عبور را در ناحیه مرئی بهبود دهد. افزایش عبور در اثر کاهش زبری (همان طور که در شکل (۶) مشاهده شد) و لذا کاهش پراکنش است که با لایه نشانی لایه نازک نانو هیبریدی بر سطح زیر لایه پلی متیل متاکریلات حاصل شده است [۲۶]. پوشش های اپتیکی باید از چسبندگی خوبی به زیر لایه برخوردار باشند، تا در اثر عوامل مختلف همچون تنش های

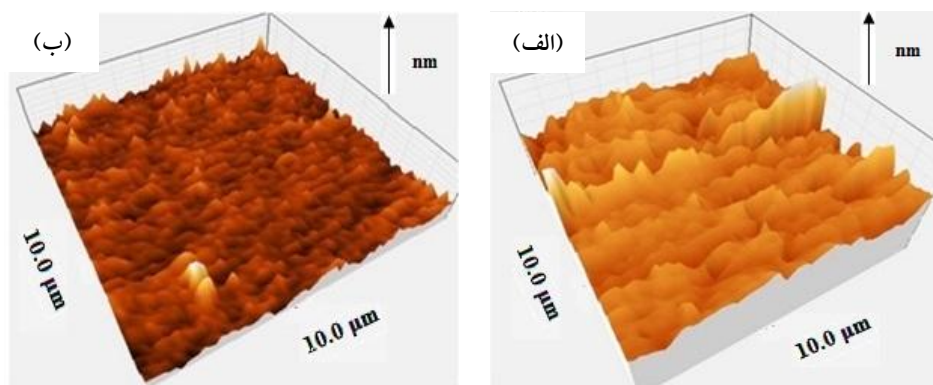
نازک نانو هیبریدی TEOS-GPTMS آمده است. مطابق شکل (۴) نانوذرات تشکیل شده در لایه نازک هیبریدی مشخص است. ساختار شبه پلی سیلوکسانی از گروه های الکوکسی و سیلانولی باقی مانده در فیلم ناشی می شود [۲۵]. سطح لایه نازک نانو هیبریدی اعمالی روی پلی متیل متاکریلات با استفاده از طیف سنجی پراش انرژی پرتو ایکس^{۱۴} مورد آنالیز قرار گرفت. طیف مربوطه در شکل (۵) نشان داده شده است. در جدول (۱) نوع و درصد عناصر موجود در سطح لایه نازک نانو هیبریدی آمده است. زبری سطح با استفاده از میکروسکوپی نیروی اتمی اندازه گیری شد. شکل (۶) تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی از سطح پلی متیل متاکریلات بدون پوشش و پلی متیل متاکریلات پوشش دهی شده با لایه نازک نانو هیبریدی را نشان می دهد. مقادیر جذر میانگین مجذور (RMS) برای سطح پلی متیل



شکل ۵- الگوی پراش انرژی پرتو ایکس از سطح پلی متیل متاکریلات دارای پوشش نانوهیبریدی

جدول ۱- نوع و درصد عناصر موجود بر روی سطح لایه نازک GPTMS/TEOS

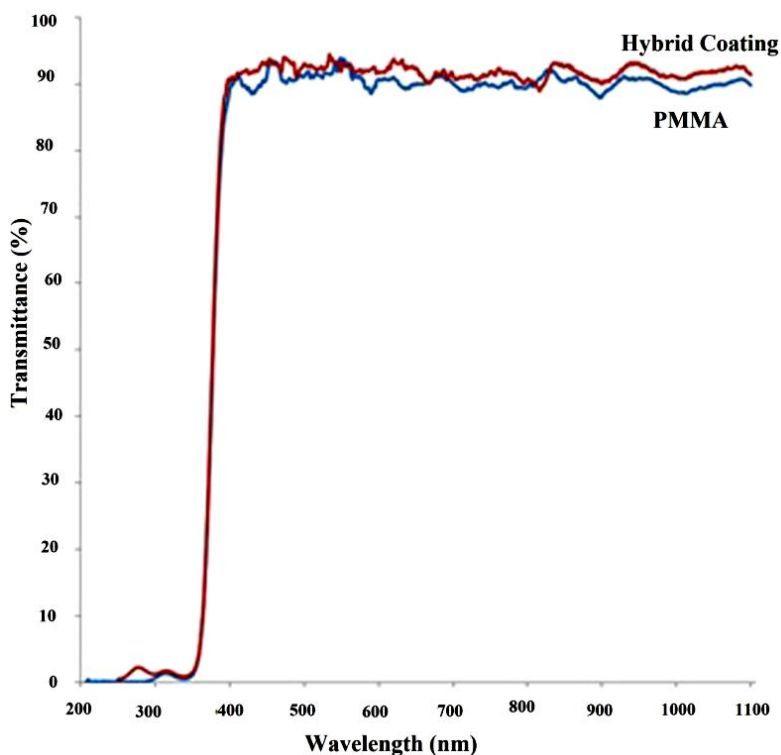
| عنصر | خط | شدت (C/S) | غلظت (درصد وزنی) |
|------|----|-----------|------------------|
| C | Ka | ۲۶/۳ | ۴۸/۶۹ |
| O | Ka | ۳۲/۶ | ۳۲/۱۹ |
| Si | Ka | ۱۸۷/۹ | ۱۸/۴۳ |
| Cl | Ka | ۴/۷ | ۰/۶۹ |



شکل ۶- تصاویر میکروسکوپی نیروی اتمی از: الف) سطح پلی متیل متاکریلات بدون پوشش و ب) دارای پوشش نانوهیبریدی

D 3359-02 استفاده شد. در این آزمون، برش X مانند در فیلم موجود روی زیرلایه ایجاد شده و سپس چسب استاندارد روی محل خراش‌ها چسبانده شده و با نهایت شتاب جدا می‌شود.

سطحی و اعوجاج‌ها از زیرلایه جدا نشوند. لذا به منظور بررسی کیفی چسبندگی پوشش نانوهیبریدی روی زیرلایه پلی متیل متاکریلات از آزمون نوار کراس-کات و طبق استاندارد ASTM



شکل ۷- طیف عبور از پلی متیل متاکریلات بدون پوشش و دارای پوشش نانوهیبریدی (رنگی در نسخه الکترونیکی)

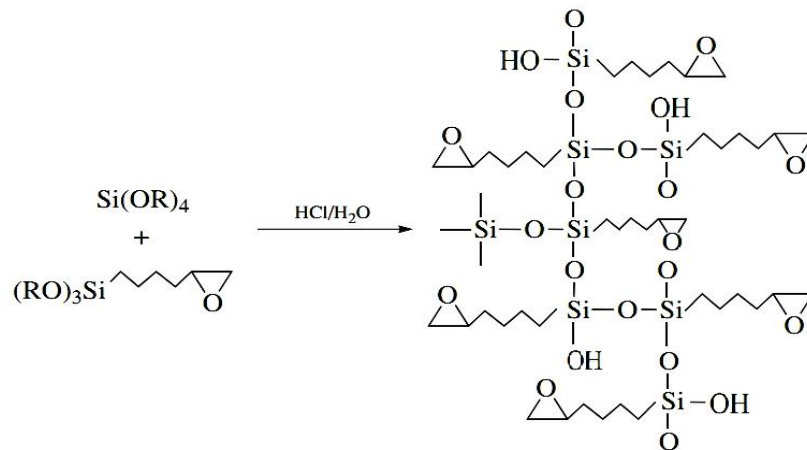
هیدرولیز- تراکم پیوندهای Si-O-Si را ایجاد کرده و در ادامه پیوندهای مستحکم پوشش از طریق تراکم سطحی تشکیل می شود. در حالی که شبکه های بهم پیوسته Si-O-Si تشکیل شده و گروه های هیدروکسیل سطحی وجود ندارند، دما امکان نفوذ بهتر سیلیکون الکوکسید را به درون زمینه ماتریکس را به وجود می آورد [۱۷]. کیفیت چسبندگی برای پوشش حاصل شده بدون پیش عملیات برابر با ۳B (درصد جدا شدن پوشش برابر با ۵ تا الی ۱۵ درصد) ارزیابی شد.

آزمون سختی مداد به منظور ارزیابی سختی زیرلایه پلی متیل متاکریلات بدون پوشش و پوشش دهی شده مطابق با روش معرفی شده در استاندارد ASTM D3363 صورت گرفت. کیفیت سختی برابر ۳H، ۴H و ۶H به ترتیب برای زیرلایه خام پلی متیل متاکریلات، زیرلایه دارای پوشش نانوهیبریدی در غیاب بیس فنل آ و زیرلایه دارای پوشش نانوهیبریدی با حضور بیس فنل آ به دست آمد. در فیلم نانوهیبریدی جزء غیرآلی می تواند سختی را افزایش دهد [۵]. علاوه بر این حضور پایه

درصد جدا شدن پوشش که قابل بررسی با میکروسکوپ نوری است، کیفیت های چسبندگی میان B تا ۵B را تعریف می کند. کیفیت چسبندگی برای پوشش نانوهیبریدی برابر با ۵B (درصد جدا شدن پوشش برابر با صفر درصد) ارزیابی شد.

پژوهش هایی در گذشته نیز نشان داده که اعمال پوشش نانوسیلیکا/پلیمر روی زیرلایه پلی متیل متاکریلات چسبندگی برابر با ۵B را ایجاد می کند. همچنین پوشش هیبریدی GPTMS-SiO₂ اعمالی روی زیرلایه پلی کربنات چسبندگی برابر با ۵B را نشان داده است [۶ و ۷].

در فیلم های نانوهیبریدی اجزای آلی ترکیب پوشش می تواند چسبندگی بین لایه های نازک و زیرلایه های پلیمری را بهبود بخشد [۵]. در اثر پیش عملیات سطحی (قرار دادن نمونه در محلول TEOS-EtOH با دمای ۷۰ درجه سانتی گراد)، الکوکسید سیلیکون نفوذ اولیه و نفوذ درونی به زیرلایه پلی متیل متاکریلات و لذا تشکیل شبکه های سیلیکا در هم نفوذی به درون زمینه پلیمر صورت می گیرد. علاوه بر آن واکنش های



شکل ۸- طرح‌واره واکنش تشکیل سیستم‌های هیبریدی آلی- غیرآلی (TEOS-GPTMS)؛ مراحل هیدرولیز و تراکم [۲۳]

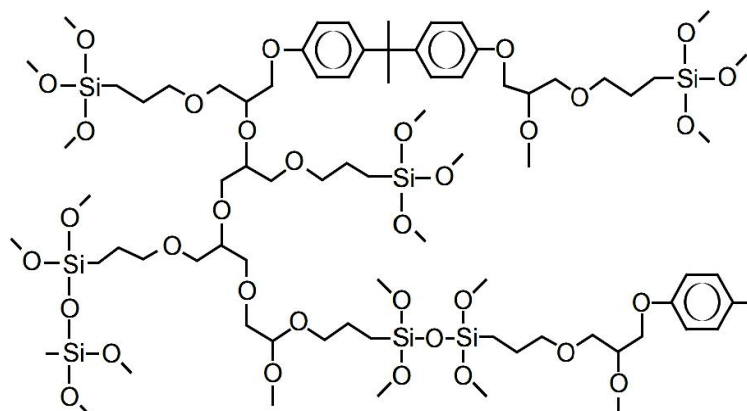
GPTMS در شکل (۸) نشان داده شده است [۲۸]. پایه فنل آ به‌عنوان یک ماده اصلاح کننده سبب ایجاد اتصالات عرضی شده و ایجاد پوشش مستحکم‌تر و انعطاف‌پذیرتر را سبب می‌شود. این ماده فعالیت گروه‌های عاملی را افزایش می‌دهد که سبب می‌شود شبکه‌ای صلب با چگالی اتصالات عرضی بیشتر ایجاد شود [۲۸ و ۲۹]. با کاهش میزان بیس فنل آ، تعداد حلقه‌های اپوکسی در GPTMS افزایش می‌یابد که کاهش اتصالات عرضی بین شبکه سیلیکا و پایه فنل آ را به‌همراه دارد و لذا منجر به افزایش تردی و در نتیجه تشکیل ترک و نیز کاهش خواص مکانیکی، حرارتی و پایداری شیمیایی در پوشش هیبریدی می‌شود [۳۰]. در حضور یک کاتالیزور اسیدی، هیدروژن به اتم‌ها اکسیژن حلقه‌های اپوکسی حمله می‌کند و منجر به باز شدن حلقه اپوکسی در محیط اسیدی و تشکیل ساختار پلیمره می‌شود. مطابق با شکل (۹)، همزمان با باز شدن حلقه اپوکسی، عامل هیدروکسیل موجود در دو سر پایه فنل آ با حلقه باز شده اپوکسی واکنش می‌دهد و با ایجاد پیوندهای کووالانسی تشکیل شبکه‌ای از GPTMS و بیس فنل آ را می‌دهد [۳۰].

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق پوشش نانوهیبریدی TEOS-GPTMS روی زیرلایه پلی‌متیل متاکریلات به‌روش سل- ژل غوطه‌وری اعمال

فنل آ به‌عنوان عامل پخت و ایجاد کننده اتصالات عرضی گروه‌های اپوکسی موجود در GPTMS، افزایش سختی را نیز نتیجه می‌دهد [۲۷]. مطابق با نتایج تحقیقات پژوهشگران دیگر اعمال پوشش هیبریدی می‌تواند سختی و مقاومت به سایش زیرلایه پلی‌متیل متاکریلات را افزایش دهد [۱۶]. انجام آزمون مداد روی نمونه پلی‌متیل متاکریلات بدون پوشش و نمونه پلی‌متیل متاکریلات آب‌گریز دارای پوشش نانوسیلیکا/پلیمر توانسته است میزان سختی را از ۳H تا ۷H بهبود بخشد. همچنین نتیجه آزمون مداد روی پلی‌کربنات خام و پلی‌کربنات دارای پوشش هیبریدی GPTMS-SiO₂ توانسته است میزان سختی را از مقدار H به ۷H افزایش دهد [۶ و ۷].

به‌دلیل حضور ترکیبات شیمیایی فرار و پیش‌ماده در محلول سل-ژل، دما در مراحل مختلف تشکیل لایه نازک نمی‌تواند از حد معینی افزایش یابد. این محدودیت در افزایش دما موجب کاهش چشمگیری در تحرک اجزای شبکه می‌شود. این مشکل می‌تواند با استفاده از کاتالیزور برطرف شود. محدوده pH بهینه برای هیدرولیز پیش‌ماده TEOS بین ۳ و ۵ است. به‌دلیل استفاده از کاتالیزور اسیدی در فرایند سل-ژل و نرخ بالای هیدرولیز پیش‌ماده‌ها در مقایسه با واکنش‌های تراکم، یک شبکه با ساختار منشعب با پیوند شبکه‌ای ضعیف تشکیل خواهد شد. طرح‌واره واکنش تشکیل سیستم‌های هیبریدی آلی- غیرآلی (TEOS-



شکل ۹- طرح‌واره واکنش حلقه‌های اپوکسی GPTMS با BPA [۲۹]

اعمال پوشش نانوهیبریدی TEOS-GPTMS در طول موج 550° نانومتر از $90/15$ درصد به مقدار $92/45$ درصد افزایش یافت. پوشش‌دهی پوشش نانوهیبریدی TEOS-GPTMS موجب افزایش سختی زیرلایه پلی‌متیل متاکریلات از مقدار $3H$ به $6H$ شد. همچنین میزان چسبندگی پوشش نانوهیبریدی به زیرلایه پلی‌متیل متاکریلات برابر با $5B$ اندازه‌گیری شد. مطالعه مورفولوژی سطح نشان داد که زبری سطحی در مقیاس نانومتری بوده که بر مقاومت به سایش موثر است. در مجموع می‌توان گفت که از این پوشش‌ها می‌توان به‌عنوان یک لایه اپتیکی ضد بازتاب، مقاوم به خراش و با چسبندگی بالا، در پلیمرهایی که جایگزین شیشه‌های اپتیکی شده‌اند استفاده کرد.

شد. آنالیز پراش‌سنجی پرتو ایکس تشکیل پوشش نانوهیبریدی TEOS-GPTMS با ساختاری آمورف را اثبات می‌کند. نتایج حاصل از آزمون‌های میکروسکوپی الکترونی روبشی حاکی از توزیع مناسب و هموزن مواد آلی و معدنی در پوشش نانوهیبریدی است که از ایجاد ترک جلوگیری می‌کند. با توجه به آنالیز طیف‌سنجی پراش انرژی پرتو ایکس حضور سیلیکون، کربن و اکسیژن در سطح لایه نازک نانوهیبریدی اثبات شده است. این نتایج وجود پیوندهای سیلوکسانی که توسط آنالیز طیف‌سنجی تبدیل فوریه مادون قرمز با تکنیک بازتاب کلی تضعیف شده اثبات شد را تأیید می‌کند. با توجه به نتایج طیف‌سنجی نور مرئی میزان عبور زیرلایه پلی‌متیل متاکریلات با

واژه‌نامه

1. nethacryloxypropyl trimethoxysilane
2. 3-Glycidoxypropyl-trimethoxysilane (GPTMS)
3. tetraethyl orthosilicate (TEOS)
4. Bisphenol A (BPA)
5. cross-linking
6. ethanol (EtOH)
7. epoxy ring
8. poly methyl methacrylate (PMMA)
9. X-ray diffraction (XRD)
10. Attenuated Total Reflectance Fourier- Transform Infrared Spectrophotometer (ATR-FTIR)
11. Field Emission Scanning Electron Microscopy (FESEM)
12. Atomic Force Microscopy (AFM)
13. curing process
14. Energy Dispersive x-ray Spectroscopy (EDS)

مراجع

1. Wang, Y., Li, T., Li, S., and Sun, J., "Antifogging and Frost-Resisting Polyelectrolyte Coatings Capable of Healing Scratches and Restoring Transparency", *Chemistry Materials*, Vol. 27, pp. 8058-8065, 2015.
2. Palavesam, N., Marin, S., Hemmetzberger, D., Landesberger, Ch., Bock, K., and Kutter, Ch., "Roll-to-roll Processing of Film Substrates for Hybrid Integrated Flexible Electronics", *Flexible and*

- Printed Electronics*, Vol. 3, pp. 014002, 2018.
3. Liang, Ch. H., Chau, J. L. H., Pan, A. I. T., Yang, Ch. Ch., and Shih, H. H., "Development of Hybrid Amorphous Barrier Coatings on Polymer Substrates", *Journal of Materials: Design and Applications*, Vol. 230, pp. 569-573, 2016.
 4. Zhang, Y., Magan, J. J., and Blau, W. J., "A General Strategy for Hybrid Thin Film Fabrication and Transfer onto Arbitrary Substrates", *Nature*, pp. 1-5, 2014.
 5. Song, K. Ch., Park, J. K., Kang, H. U., and Kim, S. H., "Synthesis of Hydrophilic Coating Solution for Polymer Substrate using Glycidoxypolytrimethoxysilane", *Journal of Sol-gel Science and Technology*, Vol. 27, No. 1, pp. 53-59, 2003.
 6. Wu, L. Y., Boon, L., Chen, Z., and Zeng, X. T., "Adhesion Enhancement of Sol-gel Coating on Polycarbonate by Heated Impregnation Treatment", *Thin Solid Films*, Vol. 517, pp. 4850-4856, 2009.
 7. Chang, C. C., Lin, Z. M., Huang, S. H., and Cheng, L. P., "Preparation of Highly Transparent 13F-Modified Nano-Silica/Polymer Hydrophobic Hard Coatings on Plastic Substrates", *Journal of Applied Science and Engineering*, Vol. 18, pp. 387-394, 2015.
 8. Wright, J. D., and Sommer, N., *Sol-gel Materials Chemistry and Applications*, CRC Press, New York, 2001.
 9. Wen, J., Wilkes, G. L., and Garth, L., "Organic/Inorganic Hybrid Network Materials by the Sol-gel Approach", *Chemistry of Materials*, Vol. 8, pp. 1667-1681, 1996.
 10. Figueira, R. B., Fontinha, I. R., Silva, C. J. R., and Pereira, E. V., "Hybrid Sol-gel Coatings: Smart and Green Materials for Corrosion Mitigation", *Coatings*, Vol. 6, pp. 1-19, 2016.
 11. Duo, S., Li, M., Zhu, M., and Zhou, Y., "Polydimethylsiloxane/silica Hybrid Coatings Protecting Kapton from Atomic Oxygen Attack", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 112, pp. 1093-1098, 2008.
 12. Adelkhani, H., Mellatnavaz, B., Roohi, H., and Noorbakhsh, M., "New Sol Gel Solution with 45 Days Stability for Preparation Silica Thin Films", *Iran Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 26, pp. 25-29, 2007.
 13. Alvarado-Rivera, J., Munoz-Saldana, J., and Ramirez-Bon, R., "Nanoindentation Testing of SiO₂-PMMA Hybrid Films on Acrylic Substrates with Variable Coupling Agent Content", *Journal of Sol-gel Science and Technology*, Vol. 54, pp. 312-318, 2010.
 14. Maghzian, A., Monshi, A., and Fathi, M. H., "Synthesis and Characterization of Nano-structured CaTiO₃ Coating Via Sol-gel Dip-coating Route", *Journal of Advanced Materials in Engineering*, Vol. 29, No. 2, pp. 13-22, 2010.
 15. Letailleur, A. A., Ribot, F., Boissiere, C., Teisseire, J., Barthel, E., Desmazieres, B., Chemin, N., and Sanchez, C., "Sol Gel Derived Hybrid Thin Films: The Chemistry behind Processing", *Chemistry of Materials*, Vol. 23, pp. 5082-5089, 2011.
 16. Li, H., and Chen, Y., "Preparation of Organic-inorganic Multifunctional Nanocomposite Coating via Sol-gel Routes", *Journal of Nanoparticle Research*, Vol. 3, pp. 157-160, 2001.
 17. Chou, T. P., and Cao, G., "Adhesion of Sol-gel Driven Organic-inorganic Hybrid Coatings on Polyester", *Journal of Sol-gel Science and Technology*, Vol. 27, pp. 31-41, 2003.
 18. Saldana, M., "Mechanical and thermal properties of SiO₂-PMMA monoliths", *Journal of Non-crystalline Solids*, Vol. 352, pp. 3561-3566, 2006.
 19. Kim, S. W., "Characterization of UV Curable Hybrid Coating Materials Prepared by Sol-gel", *Korean Journal of Chemical Engineering*, Vol. 28, pp. 298-303, 2011.
 20. ASTM D3359-02, *Standard Test Method For Measuring Adhesion by Tape Test*, Annual book of ASTM Standard, Vol. 0601, 2006.
 21. ASTM D3363-5, *Standard Test Method For Film Hardness by Pencil test*, Annual book of ASTM Standard, Vol. 0601, 2000.
 22. Donley, M. S., "The Self-assembled Nanophase Particle's Process: a Nanoscience Approach to Coating", *Progress in Organic Coatings*, Vol. 47, pp. 401-415, 2003.
 23. Daoud, W. A., Xin, J. H., and Tao, X., "Synthesis and Characterization of Hydrophobic Silica Nanocomposites", *Applied Surface Science*, Vol. 252, pp. 5368-5371, 2006.
 24. Zandi, R. Z., Verbeken, K., and Adriaens, A., "The Corrosion Resistance of 316L Stainless Steel Coated with a Silane Hybrid Nanocomposite Coating", *Progress in Organic Coating*, Vol. 72, p. 709, 2011.
 25. Foscant, R., Gysegem, A., Martinich, P. and Law, G., US Patent 4250074, 1981.
 26. Eshaghi, A., Pakshir, M., and Mozaffarinia, R., "Preparation and Photo-induced Superhydrophilicity of Composite TiO₂-SiO₂-In₂O₃ Thin Film", *Applied Surface Science*, Vol. 256, pp. 7062-7066, 2010.
 27. Innocenzi, P., Kidchob, T., and Yoko, T., "Hybrid Organic-inorganic Sol-gel Materials Based on Epoxy-Amine Systems", *Journal of Sol-gel Science and Technology*, Vol. 35, pp. 225-235, 2005.
 28. Matavos-Aramyan, S., "Preparation of Titania/Silica Core-Shell Hybrid Nanocomposites for 2024 Al-Alloy Corrosion Protection and Investigation of their Mechanical and Thermal Stability", *Silicon*, Vol. 10, pp. 1601-1612, 2018.

29. Pathak, S. S., Khanna, A. S., and Sinha, T. J. M.,
“Sol Gel Derived Organic-inorganic Hybrid Coating:
a New Era in Corrosion Protection of Materials”,
Corrosion Reviews, Vol. 24, pp. 281-306, 2006.
30. Zand, R. Z., Langroudi, A. E., and Rahimi, A.,

“Corrosion Resistance Performance of Cerium
Doped Silica Sol-gel Coatings on 304L Stainless
Steel”, *Iranian Polymer Journal*, Vol. 14, pp. 371-
377, 2005.