Research article

Available in: http://jips.ippi.ac.ir

Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian),
Vol. 35, No. 6, 531-542
February-March 2023
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023. 3263.2190

Superhydrophobic Polydimethysiloxane Coatings Prepared by an in Situ Growth of Silicone Nanofilaments on a Sanded Substrate

Hossein Najafi[1,2], Kiyumars Jalili[1,2*], Shahin Valizadeh[1,2]

1. Faculty of Polymer Engineering, 2. Institute of Polymeric Materials; Sahand University of Technology, Postal Code 5331817634, Tabriz, Iran

Received: 28 January 2023, Accepted: 30 May 2023

ABSTRACT

Hypothesis: Hydrophobic silicone rubber is used as coatings that create hydrophobic properties for different surfaces. Silicone rubbers have high chemical and physical stability. Hydrophobic properties and resistance to creeping flow are unique features of silicone rubber coatings. The purpose of this research is to synthesize and assess silicone rubber and alter its surface wettability by roughening and modifying the surface using materials with low surface energies.
Methods: Silicone rubber was first synthesized by hydrosilylation method in presence of a platinum catalyst, and subsequently coated onto polytetrafluoroethylene (PTFE) sheet as an example of a low surface energy substrate. In order to create roughness on the surface, industrial sandpapers were used of having grit sizes of 120, 220, and 400. In the next step, low surface energy silicon nanofilaments (SNF) were used to modify the desired surface, which were decorated on the surface of the sample through vapor deposition method.
Findings: The SEM images show that the roughness density on the surface of the samples created by a 400-grit sandpaper is higher than that of a 220-grit sandpaper, and this sandpaper is also higher than that of a 120-grit sandpaper. Increasing the roughness density increases the static water contact angle (WCA) because in this case the Wenzel model is no longer dominant, and the hydrophobic mechanism follows Cassie Baxter theory. Due to the highest degree of roughness density created on the surface, the PTFE substrate treated with a 400 grit sandpaper was used for the next stage of silicone rubber coating and finally for the growth of SNF on top of the silicone layer. Applying SNF coating on the sample surface leads to a significant increase in the WCA (~159°). This hydrophobicity enhancement after SNF coating can be attributed to the low surface energy of the coating and the increase in roughness caused by the random growth of nanofilaments.

Keywords:
superhydrophobic coating, polydimethylsiloxane, silicone nanofilament, chemical vapor deposition, surface roughness

(*)To whom correspondence should be addressed.
E-mail: k_jalili@sut.ac.ir

Please cite this article using:
Najafi H., Jalili K., Valizade S., Superhydrophobic Polydimethysiloxane Coatings Prepared by an in Situ Growth of Silicone Nanofilaments on a Sanded Substrate, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **35**, 531-542, 2023.

مقاله پژوهشی

پوشش‌های اَبَرآب‌گریز پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان تهیه‌شده با رشد درجای نانورشته‌های سیلیکونی روی زیرآیند سنباده‌زنی‌شده

دسترس‌پذیر در نشانی: http://jips.ippi.ac.ir

مجله علوم و تکنولوژی پلیمر،
سال سی‌وپنجم، شماره ۶،
صفحه ۵۴۲-۵۳۱، ۱۴۰۱
ISSN: 1016-3255
Online ISSN: 2008-0883
DOI: 10.22063/JIPST.2023.3263.2190

حسین نجفی[۱،۲]، کیومرث جلیلی[۱،۲*]، شاهین ولیزاده[۱،۲]

تبریز، دانشگاه صنعتی سهند، کد پستی ۵۳۳۱۸۱۷۶۳۴:
۱- دانشکده مهندسی پلیمر، ۲- پژوهشکده مواد پلیمری

دریافت: ۱۴۰۱/۱۱/۸، پذیرش: ۱۴۰۲/۳/۹

چکیده

فرضیه: از لاستیک سیلیکونی آب‌گریز به‌عنوان پوششی استفاده می‌شود که خاصیت آب‌گریزی را در سطوح مختلف ایجاد می‌کند. لاستیک‌های سیلیکونی، پایداری شیمیایی و فیزیکی زیادی دارند. خاصیت آب‌گریزی و مقاومت در برابر جریان خزشی از جمله ویژگی‌های منحصربه‌فرد پوشش‌های سیلیکونی است. هدف این پژوهش، سنتز لاستیک سیلکونی و تغییر خواص ترشوندگی سطح آن با ایجاد زبری و اصلاح شیمیایی با به‌کارگیری موادی با انرژی سطحی کم است.

روش‌ها: در این پژوهش، ابتدا لاستیک سیلیکونی با روش هیدروسیلیل‌دارکردن بر پایه کاتالیزگر پلاتین تهیه شد و سپس از آن برای پوشش‌دهی ورقه پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE) به‌عنوان زیرآیند با انرژی سطحی کم استفاده شد. به‌منظور ایجاد زبری سطح و افزایش زاویه تماس ایستا از سنباده‌های صنعتی با اندازه‌های زبری ۲۲۰،۱۲۰ و ۴۰۰ استفاده شد. در مرحله بعد، از رشد نانورشته‌های سیلیکونی (SNF) با انرژی سطحی کم به‌کمک بخارنشانی برای اصلاح سطح استفاده شد.

یافته‌ها: طبق نتایج تصاویر میکروسکوپی الکترونی پویشی (SEM) تراکم زبری ایجادشده روی سطح نمونه با سنباده ۴۰۰ بیشتر از سنباده ۲۲۰ و تراکم زبری سنباده ۲۲۰ بیشتر از سنباده ۱۲۰ بود. افزایش تراکم زبری باعث می‌شود، زاویه تماس ایستای آب (WCA) افزایش یابد. زیرا، در این حالت مدل Wenzel غالب نیست و سازوکار آب‌گریزی از نظریه Cassie-Baxter پیروی می‌کند. با توجه به بیشترین مقدار تراکم زبری ایجادشده روی سطح، زیرآیند PTFE عمل‌آوری‌شده با کاغذ سنباده ۴۰۰ برای مرحله بعدی پوشش لاستیکی سیلیکونی و در نهایت برای رشد نانورشته‌های سیلیکونی روی لایه رویی سیلیکون استفاده شد. افزایش شایان توجه زاویه تماس ایستای آب پس از پوشش‌دهی با نانورشته‌های سیلیکونی (WCA ~۱۵۹°) را می‌توان به کم‌بودن انرژی سطحی پوشش این نانورشته‌ها و افزایش زبری ناشی از رشد تصادفی آن‌ها نسبت داد.

واژه‌های کلیدی

پوشش ابرآب‌گریز،
پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان،
نانورشته سیلیکونی،
بخارنشانی شیمیایی،
زبری سطح

*مسئول مکاتبات، پیام‌نگار:
k_jalili@sut.ac.ir

مقدمه

پلی‌سیلوکسان‌ها ویژگی‌های برجسته پایداری گرمایی در دماهای زیاد، خواص کشسانی در دماهای کم، مقاومت زیاد در برابر هوازدگی و تابش، حفظ خواص فیزیکی در گستره دمایی وسیع و خواص سطحی منحصربه‌فرد مانند خاصیت آب‌گریزی را دارند [۱]. در حالی که در ابتدا از سیلیکون‌ها به‌عنوان عایق‌های بسیار مقاوم در برابر دما و آب‌وهوا برای کابل‌های برق استفاده می‌شد، امروزه تنوع محصولات مختلف سیلیکون بسیار چشمگیر است. از آن‌ها برای تولید گستره وسیعی از مواد مانند رزین، الاستومر، لوازم آرایشی، محصولات الکترونیکی و ورزشی و منسوجات ضدآب استفاده می‌شود [۲،۳].

پوشش‌های ابرآب‌گریز الهام‌گرفته از طبیعت برای کاربردهای مختلفی مانند خودپاک‌کنندگی [۴،۵]، ضدجرم‌گرفتگی زیستی [۶]، ضدمه [۷،۸]، ضدیخ [۹]، ضدبازتاب [۱۰] و جداسازی روغن و آب [۱۱،۱۲] استفاده می‌شوند. هوشمندکردن سطوح ابرآب‌گریز با افزودن برخی ویژگی‌ها مانند شفافیت نوری [۱۳] و فعالیت ضدمیکروبی [۱۴] و مغناطیسی [۱۵] انجام می‌شود.

ابرآب‌گریزی معمولاً با ترکیب شکل‌شناسی‌های مختلف (وابسته به زبری سطح یک یا چندگانه در مقیاس میکرو و نانو) و انرژی سطحی کم حاصل می‌شود [۱۶]. تنها با کاهش انرژی سطح حداکثر زاویه تماس در سطحی صاف به‌سختی می‌تواند به ۱۲۰° برسد [۱۷]. در سال‌های اخیر فنون زیادی مانند حکاکی با لیزر [۱۸] یا لیتوگرافی [۱۹] برای ایجاد زبری روی سطوح معرفی شده‌اند. به‌دلیل برآمدگی‌های شکننده میکرو یا نانو، پوشش‌های ابرآب‌گریز پایداری مکانیکی ضعیفی دارند و در شرایط سخت و نامساعد قابل استفاده نیستند [۳،۲۰].

روش‌های زیادی برای ساخت سطوح ابرآب‌گریز بر اساس دو قانون اساسی شامل انرژی سطحی مواد و ساختارهای میکرو یا نانو سطح پیشنهاد شده است. قانون اول شامل پوشش‌های ناهموار با انرژی سطحی کم که به‌طورمستقیم با روش‌های مانند لیتوگرافی و حکاکی روی مواد سطحی تشکیل می‌شوند. برای نوع دوم ابتدا زبری روی سطح ایجاد می‌شود. سپس، پوشش‌های با انرژی آزاد کم به‌کمک روش‌های مانند بخارنشانی شیمیایی، سل-ژل و غیره روی آن‌ها پوشش می‌یابند [۲۱].

رشد نانورشته‌های سیلیکونی (silicon nanofilaments, SNF) ابرآب‌گریز شفاف بدون فلوئور با پلیمرشدن سطحی آغازشده در فاز مایع [۲۲] و در فاز گاز [۱۳] برای اولین بار در سال ۲۰۰۶ گزارش شده است. مقاله‌های متعدی درباره رشد نانورشته‌های سیلیکونی با استفاده از تری‌متوکسی‌سیلان [۲۶-۲۳]، وینیل‌تری‌کلروسیلان [۲۷،۲۸]، متیل‌تری‌اتوکسی‌سیلان [۲۹،۳۰] روی سیلیکون ویفر، شیشه و منسوجات در فاز گاز یا مایع گزارش شده‌اند.

سازوکارهای پیشنهادی به اهمیت وجود گروه‌های هیدروکسیل در سطح زیرآیند اشاره می‌کنند [۲۴،۳۱]. زیرآیندهایی که دارای هیچ گروه هیدروکسیل نیستند، پیش از مرحله پوشش‌دهی با اسیدهای تمیزکننده یا پلاسمای اکسیژن فعال می‌شوند [۲۸،۳۱]. پیش‌سازهای سیلان با گروه‌های هیدروکسیل روی سطح زیرآیند واکنش می‌دهد و لایه پلی‌سیلوکسان با پیوندهای کووالانسی به سطح متصل می‌شود [۳۲،۳۳]. نانورشته‌های سیلیکونی رشته‌های پلی‌سیلوکسانی هستند که شکل‌شناسی پیچ‌خورده و تصادفی، ضخامت نانومتر و مساحت سطحی زیادی دارند. همچنین، طول نانورشته‌ها و پوشش سطحی آن‌ها به‌راحتی با غلظت آب، نسبت آب به سیلان، یا زمان واکنش تنظیم می‌شود [۳۴].

Yong و همکاران [۳۵] روش جدیدی را برای ساخت آرایه‌های میکروعدسی پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان (PDMS) با لیزر گزارش کردند. خاک‌وند و همکاران [۳۶] آرایه‌هایی از الگوی ریزستون‌ها با الهام از ساختارهای زیستی موجود در طبیعت را با استفاده از روش میکرولیتوگرافی نرم و با نسبت‌های مختلفی از گام به پهنا روی سطح PDMS ایجاد کردند. هدف از این پژوهش ساخت لاستیک سیلیکونی و ایجاد خاصیت ابرآب‌گریزی آن است. بدین منظور، ابتدا پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان به‌صورت ساختار دو بخشی با روش هیدروسیلیل‌دارکردن تهیه شد و خواص مکانیکی لاستیک حاصل ارزیابی شد. به‌منظور افزایش زاویه تماس ایستای آن در مرحله اول از سنباده صنعتی برای ایجاد ناهمواری سطحی استفاده شد و در ادامه با پوشش‌دهی سطحی نانورشته‌های سیلیکونی روی لاستیک حاصل، تلاش شد تا با کاهش انرژی سطحی مقدار زاویه تماس ایستا افزایش یابد. زبری سطح نقش بسزایی در ترشوندگی سطح دارد و مطالعه‌ای برای افزایش آب‌گریزی لاستیک سیلیکونی با ایجاد زبری در سطح آن انجام شده است. روش استفاده‌شده در این پژوهش نه تنها کاربردی است، بلکه قابلیت صنعتی‌شدن را نیز دارد. این روش در مقایسه با سایر روش‌ها مانند لیتوگرافی یا حکاکی لیزری ارزان، آسان برای اجرا و کاربردی تلقی می‌شود و در نتیجه امکان صنعتی‌سازی را فراهم می‌کند. شایان ذکر است، این روش به الگوی خوب طراحی‌شده نیاز ندارد که بتواند منطبق بر نظریه Cassie-Baxter باشد که معمولاً برای ارتقای خواص آب‌گریزی سطح به ابرآب‌گریزی ضروری است. این ویژگی باعث صرفه‌جویی در زمان و هزینه برای تولیدکنندگان می‌شود.

همچنین، این روش برای ایجاد پوشش‌های ابرآب‌گریز در قطعات نامنظم که با دستگاه‌های خودکار ساخته نمی‌شود، بسیار کاربردی خواهد بود. در نتیجه، روش توصیف‌شده در پژوهش روشی عملی و مقرون به‌صرفه برای افزایش ترشوندگی لاستیک سیلیکونی است و قابلیت کاربرد در صنایع مختلف را دارد. برای بخش سمباده‌زنی از سنباده‌های با شماره‌های ۱۲۰، ۲۲۰ و ۴۰۰ استفاده شد. تفاوت در این سنباده‌ها مربوط به تراکم زبری ایجادشده با سنباده است. برای نشاندن نانورشته‌های سیلیکونی روی سطح نمونه از روش بخارنشانی (لایه‌نشانی از فاز بخار) استفاده شد. در ادامه نتایج حاصل از بررسی خواص مکانیکی و خواص مربوط به ترشوندگی سطحی آن گزارش شده است.

تجربی

مواد

پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با انتهای وینیلی، گران‌روی cSt ۱۰۰۰ و وزن مولکولی g/mol ۲۸۰۰۰ (DMS-V31)، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان با انتهای وینیلی، گران‌روی cSt ۳۵۰۰ و وزن مولکولی g/mol ۴۳۰۰۰ (DMS-V33)، دی‌متیل‌سیلوکسان با انتهای تری‌متیل‌سیلوکسان، گران‌روی cSt ۳۵–۲۵ و وزن مولکولی g/mol ۲۰۰۰–۱۹۰۰ (٪۱۸–۱۵ متیل هیدروسیلوکسان) (HMS-151) و ۳،۱–دی‌وینیل‌تترامتیل دی‌سیلوکسان پلاتین (٪۲ پلاتین در زایلن) با وزن مولکولی g/mol ۴۷۴/۶۸ (کاتالیزگر Karstedt)، همگی از شرکت Gelest خریداری شدند. الاستومر Sylgard 184 محصول شرکت Dow Corning آمریکا با گران‌روی cSt ۵۰۰۰، متشکل از دو جزء پایه الاستومری و یک نوع عامل ایجاد اتصال عرضی با نسبت ۱:۱۰ استفاده شد. تری‌کلرومتیل‌سیلان با وزن مولکولی که g/mol ۱۴۹/۴۸ (TCMS) محصول شرکت Sigma-Aldrich، ورق‌های پلی‌تترافلوئورواتیلن (PTFE)، تولوئن و سیلیکای دودی آب‌گریز (fumed silica R 972) از شرکت Merck تهیه شده که بدون خالص‌سازی مصرف شدند.

دستگاه‌ها

به‌منظور اندازه‌گیری مقدار آب‌گریزی سطح لاستیک سیلیکونی طی مراحل مختلف اصلاح سطح، از روش قطره تماسی و دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس ایستای قطره آب ساخت شرکت شریف سولار مدل CA-500A استفاده شد. نتایج گزارش‌شده برای زاویه‌های تماس روی سطوح مختلف میانگین حداقل سه اندازه‌گیری از مناطق مختلف نمونه است. در نهایت، نتایج با احتساب مقدار خطا و محاسبه انحراف معیار اندازه‌گیری‌ها گزارش شدند. به‌منظور بررسی خواص مکانیکی از دستگاه کشش مدل Zwick/Roell Zo1 ساخت آلمان استفاده شد. برای مطالعه شکل‌شناسی نمونه‌ها، میکروسکوپ الکترونی پویشی CamScan مدل MV2300 ساخت جمهوری چک و برای بررسی سیلیکون نانورشته‌های نشانده‌شده روی سطح پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان میکروسکوپ الکترون پویشی گسیل میدانی مدل 450D ساخت شرکت FEI به‌کار گرفته شدند.

روش‌ها

ساخت لاستیک سیلیکونی

تولید لاستیک سیلیکونی با سازوکار پخت افزایشی و هیدروسیلیل‌دارکردن بر پایه کاتالیزگر پلاتینی (شکل۱) انجام شد. برای تهیه جزء A، محلولی که شامل g ۱۲/۹ از DMS-V31، g ۱/۳۵ سیلیکای دودی و mg ۶ از کاتالیزگر Karstedt بود، ابتدا به‌مدت min ۵ با همزن مکانیکی هم‌زده شد و سپس به‌مدت min ۱۵ داخل حمام فراصوتی به‌منظور اختلاط مولکولی قرار داده شد. برای تهیه جزء B نیز محلولی شامل g ۱۳/۵ از DMS-V33، g ۰/۱۵ سیلیکای دودی و g ۱/۳۵ از HMS-151 تهیه شد که به‌مدت min ۵ با همزن مکانیکی هم‌زده شده و سپس به‌مدت min ۱۵ داخل حمام فراصوتی به‌منظور اختلاط مولکولی قرار داده شد. در ادامه، دو جزء A و B به نسبت ۱ به ۱ به‌مدت min ۵ با یکدیگر مخلوط شده و داخل ظرف ریخته شدند. سپس، برای حباب‌گیری، ابتدا محلول به‌مدت min ۱۰ در داخل آون خلأ در دمای محیط قرار داده شد و در مرحله بعد به‌مدت min ۲۵ در محیط قرار داده شد، تا فرایند شبکه‌ای‌شدن سیلیکون در دمای محیط انجام شود. طبق نتایج حاصل، زمان قابلیت مصرف این ترکیب min ۱۷ و زمان شبکه‌ای‌شدن آن min ۴۰ بود. برای ایجاد رنگ در این ترکیب نیز از رنگ‌دانه معدنی زردرنگ آهن اکسید استفاده شد.

سازوکار ایجاد اتصال عرضی در لاستیک سیلیکونی بدین صورت است که ابتدا کاتالیزگر پلاتین به فعال‌شدن مولکول DMS-V33 با هم‌آرایی (coordination) از راه گروه وینیل آن (C=C) کمک می‌کند. این هم‌آرایی پیوند وینیلی را مستعد حملات هسته‌دوستی می‌کند. در مرحله بعد، مولکول HMS-151 به مولکول فعال‌شده DMS-V33 نزدیک می‌شود و گروه سیلان آن (Si-H) به‌عنوان هسته‌دوست عمل کرده و به کربن وینیل دارای کمبود الکترون DMS-V33 حمله می‌کند. این موضوع به تشکیل یک پیوند

سیلیکون–کربن جدید منجر می‌شود و یک واسطه کربوکاتیون ایجاد می‌کند. یک یون هیدرید از گونه‌های سیلیکون هیدرید فعال به واسطه کربوکاتیون منتقل می‌شود و در نتیجه یک پیوند سیلیکون–کربن تشکیل شده و کاتالیزگر پلاتین بازسازی می‌شود. به‌طور کلی، واکنش هیدروسیلیل‌دارکردن DMS-V33 با HMS-151 با استفاده از یک کاتالیزگر پلاتین از راه سازوکار هم‌آرایی انجام می‌شود که در آن افزودن پیوند سیلیکون–هیدروژن در سراسر پیوند دوگانه کربن–کربن به‌طور هم‌زمان با انتقال یک یون هیدرید اتفاق می‌افتد. این موضوع به تشکیل پیوند جدید سیلیکون–کربن و حذف یک اتم هیدروژن از گروه Si-H منجر می‌شود.

تهیه قالب PTFE

برای ساخت پوشش‌های ابرآب‌گریز به زبری سطح و انرژی سطحی کم هم‌زمان نیاز است. در این پژوهش برای ایجاد زبری سطح از روش سنباده‌زنی صنعتی استفاده شد. بدین منظور از سنباده‌های با شماره‌های ۱۲۰، ۲۲۰ و ۴۰۰ استفاده شد که تفاوت در این سنباده‌ها به تراکم زبری ایجادشده به‌وسیله سنباده مربوط است. از آنجا که امکان کشیدن سنباده به‌طور مستقیم روی سطح سیلیکون وجود نداشت، از زیرآیندی با انرژی سطح کم مانند ورق PTFE استفاده شد. نمونه PTFE عمل‌آوری‌شده با سنباده، در لاستیک سیلیکونی ساخته‌شده به‌مدت ۲۴ h غوطه‌ور شد و سطح آن با لاستیک سیلیکونی پوشش یافت که این کار عملاً سبب ایجاد لایه نازک لاستیک سیلیکونی با زبری مدنظر شد.

نشاندن نانورشته‌های سیلیکونی روی سطح نمونه

برای نشاندن SNF روی سطح نمونه، ابتدا باید سطح نمونه‌ها با گروه‌های عاملی مناسب فعال شود (در کار حاضر از گروه‌های هیدروکسیل OH استفاده شده است). بدین منظور از تابش فرابنفش به‌همراه عامل اوزن (UVO) استفاده شد. بدین صورت که پس از شست‌وشوی دوباره، نمونه‌ها داخل ظرف پر از آب قرار داده شدند (به‌طوری که نمونه‌ها روی آب شناور باشند) و سپس به‌مدت ۱۵ min نمونه‌ها داخل دستگاه UVO قرار گرفتند. نمونه‌ها پس از خارج‌شدن از دستگاه، داخل خشکانه به‌همراه محلولی که شامل ٪۹۰ وزنی تولوئن و ٪۱۰ وزنی تری‌کلرومتیل‌سیلان (TCMS) بود، در

شکل ۱– واکنش هیدروسیلیل‌دارکردن در تولید لاستیک سیلیکونی.

Fig. 1. Hydrosilylation reaction to produce silicone rubber.

رطوبت حدود ٪۴۰ و دمای محیط به‌مدت ۱۲ h قرار داده شدند. با گذشت زمان TCMS تبخیر شده و به‌واسطه واکنش با رطوبت موجود در محیط داخل خشکانه و پس از آن طی واکنش با گروه‌های OH روی سطح، SNF روی نمونه تشکیل می‌شود.

محلول TCMS فشار بخار زیاد و دمای جوش کمتری نسبت به سایر حلال‌ها دارد و در دمای معمولی و حتی در دماهای کم تبخیر می‌شود. همچنین وجود چند گروه کلر در ساختار ترکیب، باعث افزایش قابلیت تبخیر آن می‌شود. به‌همین دلیل، محلول تری‌کلرومتیل‌سیلان در تولوئن به‌طور طبیعی از حلال تبخیر می‌شود. دلیل آب‌کافت‌شدن و چگال‌شدن تری‌کلرومتیل‌سیلان روی سطح سیلیکونی این است که رزین‌های سیلیکونی به‌دلیل داشتن گروه‌های سیلیکونی به‌راحتی با ترکیباتی مانند تری‌کلرومتیل‌سیلان واکنش می‌دهند و از آنجا که این گروه‌های سیلیکونی آب‌گریز هستند، بنابراین، وقتی تری‌کلرومتیل‌سیلان به سیلیکون متصل می‌شود، باعث می‌شود، ذرات سیلیکونی فراوانی در ناحیه برهم‌کنش تشکیل شود که باعث نگهداری تری‌کلرومتیل‌سیلان روی سطح سیلیکونی شده و در نهایت باعث چگال‌شدن آن می‌شود. عاملی که بیشتر از همه باعث آب‌کافت و چگال‌شدن تری‌کلرومتیل‌سیلان می‌شود، محیط محلول و نحوه رفتار تری‌کلرومتیل‌سیلان در این ترکیب است. تری‌کلرومتیل‌سیلان برای تبادل با سیلیکون سطحی باید از میان محیط محلولی خارج شود و به سمت سیلیکون حرکت کند.

شکل ۲- طیف جذبی FTIR مربوط به DMS-v33، لاستیک سیلیکونی و Sylgard 184.

Fig. 2. FTIR absorption spectrum of DMS-v33, silicone rubber and Sylgard 184.

با داشتن محلول تولوئن با غلظت زیاد، حرکت تری‌کلرومتیل‌سیلان به سمت سطح سیلیکونی آهسته‌تر می‌شود. وجود تولوئن می‌تواند باعث کاهش تبخیرشدن تری‌کلرومتیل‌سیلان در محیط محلول شود که سبب می‌شود در محدوده برهم‌کنش نیز خیلی چگال شود.

نتایج و بحث

بررسی سنتز لاستیک سیلیکونی

به‌منظور بررسی موفقیت آمیزبودن انجام واکنش هیدروسیلیل‌دارکردن و ایجاد پیوندهای عرضی در ساختار لاستیک سیلیکونی و اطمینان حاصل از تشکیل نانورشته‌های سیلیکونی آزمون FTIR انجام شد (شکل‌های ۲ و ۳).

نوار جذبی در ۱۴۱۰ و ۲۹۶۲ cm^{-1} به‌ترتیب به ارتعاش خمشی $Si\text{-}CH{=}CH_2$ و ارتعاش کششی نامتقارن CH_3 مربوط است. نوار جذبی ۸۶۴ و ۱۲۵۸ cm^{-1} به‌ترتیب به ارتعاش کششی و خمشی Si-C در پیوند $Si\text{-}CH_3$ مربوط است. همچنین عددهای موجی ۱۰۰۹ و ۱۰۸۰ cm^{-1} به ارتعاش کششی نامتقارن Si-O-Si مربوط است. در صورت انجام واکنش هیدروسیلیلل‌دارکردن در طیف مربوط به سیلیکون سنتزشده عدد موجی ۱۴۱۰ cm^{-1} حذف می‌شود که به ارتعاش خمشی $Si\text{-}CH{=}CH_2$ مربوط است. طی واکنش، پیوند دوگانه کربن-کربن شکسته شده و پیوند سیلیکون-کربن جدیدی تشکیل می‌شود. افزون بر این، یکی از اتم‌های هیدروژن از پیوند سیلیکون-هیدروژن نیز به اتم کربن منتقل می‌شود و یک پیوند کربن-هیدروژن جدید تشکیل می‌دهد. نتایج آزمون FTIR حاکی از موفقیت‌آمیزبودن

شکل ۳- طیف جذبی FTIR نانورشته سیلیکونی.

Fig. 3. FTIR absorption spectrum of silicone nanofilament.

شکل ۴- نمودارهای (a) تنش-کرنش و (b) مقادیر مدول و کرنش در نقطه شکست در دمای معمولی.

Fig. 4. (a) Stress-strain diagrams and (b) values of modulus and strain at the point of break at room temperature.

این سنتز است. با مشاهده نوارهای جذبی ۱۰۲۵ و ۱۱۱۲ cm^{-1} مربوط به Si-O-Si و نوار جذبی ۲۹۷۱ cm^{-1} مربوط به $Si-CH_3$، نتیجه گرفته شد که این نانورشته‌ها روی سطح تشکیل شده‌اند.

بررسی خواص مکانیکی لاستیک سیلیکونی

به‌منظور انجام آزمون کشش نمونه‌ها مطابق با استاندارد ISO-527-2 آماده شدند. به‌عنوان بخشی از پژوهش در حال انجام، پیش‌بینی می‌شد که لاستیک سنتزشده دارای خواص مکانیکی مشابهی با نمونه‌های تجاری موجود باشد. برای تأیید این موضوع، خواص مکانیکی لاستیک تولیدشده با محصول تجاری استاندارد Sylgard 184 محصول شرکت Dow Corning برای ارزیابی خواص مکانیکی آن‌ها مقایسه شد.

نتایج آزمون کشش لاستیک سیلیکونی و مقایسه آن با Sylgard 184 در شکل۴ (a) آمده است. طبق مشاهدات به‌دلیل گران‌روی کمتر پیش‌پلیمر لاستیک تهیه‌شده (۳۵۰۰ cSt) در مقایسه با پیش‌پلیمر Sylgard-184 (۵۰۰۰ cSt) و نیز مقدار شبکه‌ای‌شدن کمتر لاستیک سیلیکونی تهیه‌شده نسبت به Sylgard-184 شبکه‌ای‌شده و فاصله بیشتر نقاط اتصال در لاستیک سیلیکونی نسبت به Sylgard-184، انتظار می‌رود، این لاستیک دارای مدول کمتر و ازدیاد طول بیشتری نسبت به Sylgard-184 باشد که نتایج شکل ۴ (b) نیز این مشاهدات را تأیید کرده و طبق آن مدول نمونه لاستیک سیلیکونی نسبت به Sylgard-184 کمتر بوده و در مقابل مقدار ازدیاد طول در نمونه لاستیک سیلیکونی بیش از Sylgard-184 است.

بررسی ناهمواری‌های سطحی ایجادشده حاصل از سنباده‌های مختلف

برای تأیید تراکم ناهمواری‌های سطحی ایجادشده حاصل از سنباده‌های به‌کار گرفته‌شده، از آزمون SEM استفاده شد. در تصاویر SEM (شکل ۵) ارائه‌شده از دو نمونه با ناهمواری‌های سطحی مربوط به دو سنباده ۱۲۰ و ۴۰۰ کاملاً مشهود است که تراکم زبری سطح در نمونه سنباده ۴۰۰ بیشتر تراکم زبری نمونه با سنباده ۱۲۰ است. تراکم زبری بیشتر باعث افزایش زاویه تماس ایستا سطح می‌شود، زیرا با افزایش تراکم زبری سطح سازوکار آب‌گریزی سطح به سمت نظریه Cassie-Baxter پیش می‌رود و برعکس اگر تراکم زبری سطح کاهش یابد، انتقال از Cassie-Baxter به Wenzel اتفاق می‌افتاد و در نتیجه زاویه تماس ایستا کاهش می‌یابد. فرایند سنباده‌زنی، شیارهایی در مقیاس میکرونی روی سطح مواد ایجاد می‌کند. تراکم این شیارها نقش مهمی در تعیین ترشوندگی سطح دارد. به‌طور کلی، زمانی که تراکم شیارها کمتر است، ذرات هوای کمتری بین مایع و سطح وجود دارد. کاهش وجود ذرات هوا، نیروی کشش مایع روی سطح را کاهش می‌دهد و به کاهش زاویه تماس بین سطح و مایع منجر می‌شود. در این شرایط، مایع تمایل دارد، به‌راحتی در شیارهای سطح جذب شود و ترشوندگی طبق مدل Wenzel انجام می‌شود.

برای بررسی شکل‌شناسی نانورشته‌های سیلکونی از تصاویر FE-SEM استفاده شد. در شکل ۶ مشاهده می‌شود. نمونه‌هایی که به‌مدت ۱۲ h در داخل محفظه قرار گرفته‌اند، SNFهایی با الگوی کاملاً رشته‌ای‌شکل روی سطح خود دارند و کاملاً مشهود است که افزایش زمان واکنش به تشکیل SNFهایی با ابعاد دقیق‌تر و به اصطلاح درصد بیشتری از واکنش تراکمی منجر شده است.

(a) (b) (c) (d)

شکل ۵- تصاویر SEM نمونه‌های PTFE با: (a)،(b) سنباده ۱۲۰ و (c)،(d) سنباده ۴۰۰.

Fig. 5. The SEM images of PTFE samples with: (a),(b) sandpaper 120 and (c),(d) sandpaper 400.

واکنش کلی برای تشکیل SNF در دو مرحله انجام شد. مرحله اول شامل آب‌کافت پیوندهای Si-CL است که یک تری‌سیلانول را تشکیل می‌دهد. در مرحله بعدی تراکم پیوندهای SiOH مشاهده می‌شود و در نهایت یک پلی‌سیلسسکویی‌کسان رشد داده می‌شود. معادله زیر واکنش کلی رشد SNF با فرض تراکم کامل بیان شده است [۳۱،۳۴]:

$$n\ MeSiCl_3 + 3nH_2O \longrightarrow n\ MeSi(OH)_3 + 3n\ HCl \quad (۱)$$

$$n\ MeSi(OH)_3 \longrightarrow [MeSiOH_{3/2}]_n + 3n/2\ H_2O \quad (۲)$$

$$n\ MeSiCl_3 + 3n/2\ H_2O \longrightarrow [MeSiOH_{3/2}]_n + 3n\ HCl \quad (۳)$$

بررسی زاویه تماس

در این مرحله زاویه تماس قطره آب روی لاستیک سیلکونی پوشش‌یافته روی ورقه‌های PTFE بررسی شد. نتایج آزمون زاویه تماس لاستیک سیلیکونی پوشش‌یافته روی ورقه‌های PTFE (جدول ۱) همراه با تصویر قطره آب روی لاستیک سیلیکونی در شکل ۷ نشان داده شده است. نتایج نشان می‌دهد، با افزایش زبری زاویه تماس افزایش می‌یابد. در واقع زبری باعث می‌شود، قطره با قله‌های که به‌کمک زبری ایجادشده، در حالت معلق قرار گیرد و به دره‌های پر از هوا نفوذ نکند، این کار باعث می‌شود که سطح تماس کوچکی بین قطره آب و سطح وجود داشته باشد، بنابراین احتمال اینکه چسبندگی کاهش یابد و قطره آب تحرک زیادی پیدا کند، بسیار زیاد است. در این حالت پدیده خیس‌شدن از نظریه Cassie–Baxter (معادله (۴)) پیروی خواهد کرد. زاویه تماس در این شرایط بسیار بیشتر از سطح صافی است که از همان ماده تشکیل شده است. زیرا منافذ بین برجستگی‌ها با هوا پر شده است و سطحی با سطح تماس محدود تشکیل می‌شود:

$$\cos\theta_{CB} = -1 + (1 + \cos\theta)f \quad (۴)$$

(a) (b) (c) (d)

شکل ۶- تصاویر FE-SEM نمونه‌ها با زمان ۱۲ h.

Fig. 6. The FE-SEM images of samples with 12 hours.

همان‌طور که در معادله (۴) نشان داده شده است، θ_{CB} زاویه تماس در حالت Cassie-Baxter و θ زاویه تماس قطره با سطح است. f کسری از سطح مایع را نشان می‌دهد که در تماس با سطح جامد است. مقدار θ_{CB} با کاهش مقدار f افزایش می‌یابد. بنابراین شکل‌شناسی

(a) (b)

شکل ۷- تصاویر قطره‌های آب روی زیرآیند: (a) لاستیک سیلیکونی پوشش‌یافته روی سطح PTFE با سنباده ۴۰۰ و (b) لاستیک سیلیکونی.

Fig.7. Pictures of water drops on the substrate: (a) silicone rubber coated on PTFE surface with sandpaper 400 and (b) silicone rubber.

سطح آماده‌شده خاصیت ابرآب‌گریزی و چسبندگی کم را فراهم می‌کند. بیشترین افزایش زاویه تماس به‌ترتیب به زیرآیندهای PTFE با سنباده‌های ۴۰۰، ۱۲۰ و ۲۲۰ مربوط است. بدین منظور در مرحله بعد برای نشاندن SNF روی سطح لاستیک سیلیکونی از زیرآیند PTFE با سنباده ۴۰۰ استفاده شد.

در پژوهشی که در گذشته انجام شده بود، ایجاد زبری روی لاستیک سیلیکونی برای دستیابی به خواص ابرآب‌گریزی فرایندی پرهزینه بود که با روش‌هایی مانند لیتوگرافی و برش لیزری انجام می‌شد. با وجود این، چنین روش‌هایی محدودیت‌های متعددی از جمله نیاز به طراحی الگو، دسترسی به تجهیزات و مواد تخصصی و هزینه‌های زیاد دارند. این محدودیت‌ها اجرای این روش‌ها را در مقیاس بزرگ‌تر دشوار می‌کرد. در این پژوهش روش ساده‌ای ارائه خواهد شد که می‌تواند به‌راحتی صنعتی شود و بر محدودیت‌های فنون قبلی غلبه کند. با ایجاد زبری روی سطوح لاستیکی سیلیکونی می‌توان با استفاده از این روش به‌خواص ابرآب‌گریزی دست یافت.

اصلاح سطح با SNF

نتایج اندازه‌گیری‌های زاویه تماس ایستای آب پس از رشد SNF روی سطح نمونه در (جدول ۲) گزارش شده است. همان‌طور که که مشاهده می‌شود، رشد SNF باعث افزایش دوباره زاویه تماس شده است. افزایش آب‌گریزی پس از اعمال پوشش SNF را می‌توان به گروه‌های متیلی نسبت داد که در سطح مشترک با هوا قرار دارند و باعث می‌شوند، انرژی سطحی نانورشته‌ها به‌مقدار شایان توجهی کمتر شود. همچنین، این نانورشته‌ها با داشتن شکل‌شناسی منحصربه‌فرد

جدول ۱- زاویه تماس آب روی زیرآیندهای مختلف سیلیکونی پوشش‌یافته روی PTFE با سنباده‌های مختلف.

Table 1. Table of contact angle of water on different silicone substrates coated on PTFE with different sandpaper.

Sample	Contact angle (degree)
Silicone rubber	116 ± 3
Silicone rubber coated on PTFE surface with sanding 120	138 ± 3
Silicone rubber coated on PTFE surface with sanding 220	144 ± 3
Silicone rubber coated on PTFE surface with sanding 400	149 ± 3

جدول ۲- زاویه تماس لاستیک سیلیکونی پوشش‌یافته روی سطح PTFE با سنباده ۴۰۰ پیش و پس از پوشش SNF.

Table 2. Contact angle of silicone rubber coated on PTFE surface by sanding 400 before and after SNF coating.

Sample	Contact angle (degree)	
	Before SNF coating	After SNF coating
Silicone rubber coated on PTFE surface with sanding 400	149 ± 3	159 ± 3

خود می‌توانند هوای بیشتری را در زیر قطره‌ها به‌دام بیندازند و با موفقیت نظریه را از حالت Wenzel به حالت Cassie-Baxter تغییر دهند.

نتیجه‌گیری

در این پژوهش، پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان، به‌صورت ساختار دوبخشی تهیه شد و با ترکیب ۱ به ۱ آن‌ها لاستیک سیلیکونی با خواص مشخص به‌دست آمد. به‌منظور بررسی سنتز لاستیک سیلیکونی از طیف جذبی FTIR مربوط به DMS-v33 و لاستیک سیلیکونی استفاده شد که در این طیف پیک $Si\text{-}CH{=}CH_2$ موجود در DMS-v33 در عدد موجی ۱۴۰۸ cm^{-1}، در لاستیک سیلیکونی حذف شده است که حاکی از واکنش هیدروسیلیل‌دارکردن و ایجاد پیوندهای عرضی است. به‌منظور بررسی خواص مکانیکی این لاستیک آزمون کشش انجام شد. با مقایسه این لاستیک با Sylgard-184 مشاهده شد، مدول نمونه لاستیک سیلیکونی نسبت به Sylgard-184 کمتر بوده و در مقابل مقدار ازدیاد طول در نمونه لاستیک سیلیکونی بیش از Sylgard-184 است. در مرحله اول از سنباده‌های صنعتی با اندازه‌های ۲۲۰،۱۲۰ و ۴۰۰ برای ایجاد ناهمواری سطحی استفاده شد. طبق نتایج میکروسکوپ نوری تراکم زبری در سنباده ۴۰۰ بیشتر از سایر نمونه‌ها بود. در مرحله بعد از نانورشته‌های سیلیکونی (SNF) با انرژی سطحی کم، روی سطح نمونه از روش لایه‌نشانی فاز بخار استفاده شد. با مقایسه زاویه تماس نمونه‌ها پیش و پس از نشاندن SNF روی سطح نمونه افزایش زاویه تماس کاملاً مشهود است. با توجه به نتایج این روش قابلیت استفاده به‌عنوان روش صنعتی را نیز دارد.

مراجع

1. Böhm P., *Functional Silicones and Silicone-Containing Block Copolymers*, Mainz University Library, Germany, 2012.
2. O'Brien K.W., *Synthesis of Functionalized Poly(dimethylsiloxane)s and the Preparation of Magnetite Nanoparticle Complexes and Dispersions*, Virginia Polytechnic Institute and State University, 2003.
3. D'Acunzi M., Sharifi-Aghili A., Hegner K.I., and Vollmer D., Super Liquid Repellent Coatings Against the Everyday Life Wear: Heating, Freezing, Scratching, *iScience*, **24**, 102460, 2021.
4. Shang Y., Zhang B., Liu J., Xia C., Yang X., Yan D., and Sun J., Facile and Economical Fabrication of Superhydrophobic Flexible Resistive Strain Sensors for Human Motion Detection, *Nanomanuf. Metrol.,* **6**, 2023.
5. Alimohammadzadeh R., Sanhueza I., and Córdova A., Design and Fabrication of Superhydrophobic Cellulose Nanocrystal Films by Combination of Self-Assembly and Organocatalysis, *Sci. Rep.*,**13**, 3157, 2023.
6. Geyer F., D'Acunzi M., Yang C.Y., Müller M., Baumli P., Kaltbeitzel A., Mailänder V., Encinas N., Vollmer D., and Butt H.J., How to Coat the Inside of Narrow and Long Tubes with a Super-Liquid-Repellent Layer-A Promising Candidate for Antibacterial Catheters, *Adv. Mater.*, **31**, 1801324, 2019.
7. Gärtner A., Sabbagh A., Schulz U., Rickelt F., Bingel A., Wolleb S., Schröder S., and Tünnermann A., Combined Antifogging and Antireflective Double Nanostructured Coatings for LiDAR Applications, *Appl. Opt.,* **62**, B112-B116, 2023.
8. Tran H.T., Mai D.H., Thi T.T.N., Tran T.M., Nguyen D.T., Trinh X.A., Vu D.H., Dang Q.K., Nguyen V.G., and Nguyen D.C., Characterization of Closed-Surface Antireflective TiO_2–SiO_2 Films for Application in Solar-Panel Glass, *Mater. Lett.*, **326**, 132921, 2022.
9. Adarraga O., Agustín-Sáenz C., Bustero I., and Brusciotti F., Superhydrophobic and Oleophobic Microtextured Aluminum Surface with Long Durability Under Corrosive Environment, *Sci. Rep.*, **13**, 1737, 2023.
10. Ma Q., Zhang Y., Wu G., Yang Q., Wang W., Chen X., and Ji Y., Study on the Effect of Anti-Reflection Film on the Spectral Performance of the Spectral Splitting Covering Applied to Greenhouse, *Energy*, 127074, 2023.
11. Wang Y., Yang S., Zhang J., Chen Z., Zhu B., Li J., Liang S., Bai Y., Xu J., and Rao D., Scalable and Switchable CO_2-Responsive Membranes with High Wettability for Separation of Various Oil/Water Systems, *Nat. Commun.*, **14**, 1108, 2023.
12. Zeng H., Wen H., Liang L., Hu H., Xiao Z., Liao D., Xiang Y., and Liu C., Combination of Multifunctional Cotton Fabrics Derived from Different Steps during One Preparation Process to Efficiently Integrate Superhydrophobicity, Antibacterial Property and Photocatalysis for Multi-Purpose Water Purification, *J. Water Process Eng.*, **53**, 103591, 2023.
13. Artus G.R.J., Jung S., Zimmermann J., Goutschi H.P., Marquardt K., and Seeger S., Silicone Nanofilaments and Their Application as Superhydrophobic Coatings, *Adv. Mater.*, **18**, 2758-2762, 2006.
14. Elbasuney S. and El-Sayyad G.S.,Silver Nanoparticles Coated Medical Fiber Synthesized by Surface Engineering with Bio-Inspired Mussel Powered Polydopamine: An Investigated Antimicrobial Potential with Bacterial Membrane Leakage Reaction Mechanism, *Microb. Pathog.*,**169**, 105680, 2022.
15. Li C., Feng H., Ju G., Chen B., and Huang B., Robust and UV-Resistant Multifunctional Surface for Self-Cleaning, Navigated Oil Absorption and Oil/Water Separation, *Surf. Interfaces*, 102670, 2023.
16. Kasapgil E., Atici E.G., Cicek R., Anac I., and Erbil H.Y., Superhydrophobic Polysiloxane Filament Growth on Non-Activated Polymer Coatings, *RSC Adv.*,**6** , 74921-74928, 2016.
17. Zhu L., Feng Y., Ye X., and Zhou Z., Tuning Wettability and Getting Superhydrophobic Surface by Controlling Surface Roughness with Well-Designed Microstructures, *Sens. Actuators A: Phys.,* **130**, 595-600, 2006.
18 Bai X., Yang Q., Fang Y., Zhang J., Yong J., Hou X., and Chen F., Superhydrophobicity-Memory Surfaces Prepared by a Femtosecond Laser, *Chem. Eng. J.*, **383**, 123143, 2020.
19. Daghigh Shirazi H., Dong Y., Niskanen J., Fedele C., Priimagi A., Jokinen V.P., and Vapaavuori J., Multiscale Hierarchical Surface Patterns by Coupling Optical Patterning and Thermal Shrinkage, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **13**, 15563-15571, 2021.
20. Saddiqi N.U.H. and Seeger S., Chemically Resistant, Electric Conductive, and Superhydrophobic Coatings, *Adv. Mater. Interfaces*, **6**, 1900041, 2019.
21. Gong X., Yu H., Wang L., Liu X., Ren S., Huang Y., and Huang

Z., Recent Progress in the Mechanisms, Preparations and Applications of Polymeric Antifogging Coatings, *Adv. Colloid Interface Sci*., 102794, 2022.

22. Gao L. and McCarthy T.J., A Perfectly Hydrophobic Surface (θ_a/θ_r= 180/180), *J. Am. Chem. Soc.,***128**, 9052-9053, 2006.
23. Zimmermann J., Artus G.R., and Seeger S., Superhydrophobic Silicone Nanofilament Coatings, *J. Adhes. Sci. Technol.*, **22**, 251-263, 2008.
24. Korhonen J.T., Huhtamäki T., Verho T., and Ras R.H., Hollow Polysiloxane Nanostructures Based on Pressure-Induced Film Expansion, *Surf. Innov.*, **2**, 116-126, 2014.
25. Zhang J. and Seeger S., Silica/Silicone Nanofilament Hybrid Coatings with Almost Perfect Superhydrophobicity, *Chem. Phys. Chem.*, **14**, 1646-1651, 2013.
26. Zhang J., Li L., Li B., and Seeger S., Solvent-Controlled Growth of Silicone Nanofilaments, *RSC Adv.*, **4**, 33424-33430, 2014.
27. Rollings D.A.E., Tsoi S., Sit C.J., and Veinot J.G., Formation and Aqueous Surface Wettability of Polysiloxane Nanofibers Prepared via Surface Initiated, Vapor-Phase Polymerization of Organotrichlorosilanes, *Langmuir*, **23**, 5275-5278, 2007.
28. Rollings D.A.E. and Veinot J.G., Polysiloxane Nanofibers via Surface Initiated Polymerization of Vapor Phase Reagents: A Mechanism of Formation and Variable Wettability of Fiber-Bearing Substrates, *Langmuir*, **24**, 13653-13662, 2008.
29. Chen R., Zhang X., Su Z., Gong R., Ge X., Zhang H., and Wang C., Perfectly Hydrophobic Silicone Nanofiber Coatings: Preparation from Methyltrialkoxysilanes and Use as Water-Collecting Substrate, *J. Phys. Chem. C*,**113** , 8350-8356, 2009.
30. Stojanovic A., Olveira S., Fischer M., and Seeger S., Polysiloxane Nanotubes, *Chem. Mater.*,**25** , 2787-2792, 2013.
31. Artus G.R. and Seeger S., One-Dimensional Silicone Nanofilaments, *Adv. Colloid Interface Sci. Adv*., **209***,* 144-162, 2014.
32. Khoo H.S. and Tseng F.G., Engineering the 3D Architecture and Hydrophobicity of Methyltrichlorosilane Nanostructures, *Nanotechnology*,**19** , 345603, 2008.
33. Jin. M., Wang J., Hao Y., Liao M., and Zhao Y., Tunable Geometry and Wettability of Organosilane Nanostructured Surfaces by Water Content, *Polym. Chem.*, **2**, 1658-1660, 2011.
34. Slagman S., Pujari S.P., Franssen M.C., and Zuilhof H., One-Step Generation of Reactive Superhydrophobic Surfaces via $SiHCl_3$-Based Silicone Nanofilaments, *Langmuir*, **34**, 13505-13513, 2018.
35. Li M., Yang Q., Chen F., Yong J., Bian H., Wei Y., Fang Y., and Hou X., Integration of Great Water Repellence and Imaging Performance on a Superhydrophobic PDMS Microlens Array by Femtosecond Laser Microfabrication, *Adv. Eng. Mate.,* **21**, 1800994, 2019.
36. Khakvand S., Jalili K., Hassanpour F., and Abbasi F., Effects of Surface Microtopography on Wettability of Poly(dimethylsiloxane) Film: Superhydrophobicity, *Iran. J. Polym. Sci. Technol. (Persian)*, **33**, 51-62, 2020.