Research Article

Iranian Journal of Wood and Paper Science Research DOI: 10.22092/ijwpr.2023.361465.1749
Vol. 38, No. 4, Page 281-295 (2023)

Fabrication of Durable, Super-hydrophobic and Self-cleaning Wood Surfaces with Silica-Carnauba Wax, Nano-hybrid coating into Epoxy resin matrix

Akbar Mastouri[1], Davod Efhamisisi[2*], Asghar Tarmian[3], Alireza gholinezhad-Pirbazari[4] and Mohammad Azadfallah[3]

1-Ph.D., Student in wood science and technology, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I. R. Iran
2 *-Corresponding author, Assistant Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I. R. Iran, Email: efhami@ut.ac.ir
3-Associate Professor, Faculty of Natural Resources, University of Tehran, I. R. Iran
4-Ph.D. in Conservation and Architecture of Historical Building, Research Institute of Cultural Heritage and Tourism, Tehran, I. R. Iran

Received: July 2023 Revised: September 2023 Accepted: October 2023

Abstract

Background and objectives: Surface modification and coating is one of the effective methods to increase the performance and service life of wooden structures. All kinds of super-hydrophobic techniques with the contact angle above 150 degrees and a sliding angle less than 10 degrees, in addition to creating high hydrophobicity, also improve the antimicrobial and other surface properties of the substrate. Nevertheless, resistance to mechanical and moisture damage are very important in connection with super-hydrophobic surfaces. Natural waxes are one of the efficient and healthy materials for creating a durable super-hydrophobic coating with high biocompatibility. In this research, nano-silica modified with non-fluorine alkyl materials in the presence of epoxy resin has been used to create super-hydrophobic surfaces of birch wood (*Betula pendula*). Also, carnauba wax has been used to improve water repellency, self-cleaning property and durability in conditions of mechanical damage, humidity and harsh environments, comparatively.

Materials and methods: Dodecyltrichlorosilane was used in the presence of toluene solvent for functionalizing and hydrophobicizing silica nanoparticles. A formulation containing 2% of modified nano silica and some epoxy resin was used by spray method to fabricate super-hydrophobic coating on birch wood. Also, the optimal amount of vegetable carnauba wax (Brazilian palm) was used as a reinforcing agent to make the nanohybrid formulation. Durability and stability to mechanical damage (sandpaper abrasion, water impact) and harsh environments (acidic, alkaline, ultraviolet rays and solvents) were investigated. Finally, the self-cleaning potential of the processed wooden surfaces was evaluated by qualitative (inclined surface) and quantitative (dropping) methods using edible liquids.

Results: Both types of nanocomposite (without wax) and nanohybrid (containing wax) coatings caused the super-hydrophobicity on birch wood. The adding the optimal amount of carnauba wax to the epoxy-based nanocoating structure leads to a contact angle of 170 degrees and a sliding angle of less than 3 degrees by water drops. In addition, carnauba wax caused the stability and strength of super-hydrophobic surfaces in aging and mechanical conditions. The

highest level of stability in harsh environments was related to the hybrid nanocoating. The highest contact angle was observed for pomegranate juice and the lowest for milk. Also, the self-cleaning potential with various types of Fanta and Coca-Cola drinks on the super-hydrophobic surface was successful.

Conclusion: The use of carnauba wax increased the contact angle and decreased the sliding angle. The use of carnauba wax significantly improved the mechanical properties and water-repellency of the super-hydrophobic coating. The chemical nature and morphological structure of wax in the coating is the reason for this superiority. The super-hydrophobic surface made with nanohybrid coating in the presence of carnauba wax has the potential of self-cleaning, biocompatibility and stability in service conditions and can be used to protect all types of general surfaces in the field of food, especially lignocellulosic substrates such as wood and paper.

Keywords: Super-hydrophobic wood, carnauba wax, Nano-composite /hybrid coating, dodecyltrichlorosilane, eco-friendly, stability

ایجاد سطوح چوبی فوق‌آب‌گریز و خودتمیزشونده پایدار با پوشش نانو هیبریدی سیلیکا/ موم‌گیاهی کارنابا بر پایه رزین اپوکسی

اکبر مستوری[۱]، داوود افهامی سیسی[۲*]، اصغر طارمیان[۳]، علیرضا قلی‌نژاد پیربازاری[۴] و محمد آزاد فلاح[۳]

۱- دانشجوی دکتری، گروه مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران

۲*- نویسنده مسئول، استادیار، گروه مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران، پست‌الکترونیک: efhami@ut.ac.ir

۳- دانشیار، گروه مهندسی علوم و صنایع چوب و کاغذ، دانشکده منابع طبیعی، دانشگاه تهران، ایران

۴- دکتری معماری و حفاظت ابنیه شهری، مرمت اجزا و تزئینات وابسته به ابنیه تاریخی، پژوهشگاه میراث فرهنگی و گردشگری کشور، تهران، ایران

تاریخ دریافت: اسفند ۱۴۰۱ تاریخ اصلاح نهایی: خرداد ۱۴۰۲ تاریخ پذیرش: مرداد ۱۴۰۲

چکیده

سابقه و هدف: اصلاح سطح و پوشش‌دهی یکی از روش‌های مؤثر برای افزایش عملکرد و عمر مفید سازه‌های چوب محسوب می‌شود. انواع تکنیک‌های فوق‌آب‌گریزی با زاویه تماس بالای ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۱۰ درجه، علاوه بر ایجاد آبگریزی بسیار بالا، ماهیت ضد میکروبی و سایر خواص سطحی بستر را نیز بهبود می‌دهند. مواد فلوره و نانوذرات از رایج‌ترین مواد در این زمینه هستند. باوجوداین، مقاومت در برابر تخریب مکانیکی، رطوبتی و مسئله زیست‌محیطی در ارتباط با سطوح فوق‌آبگریز بسیار حائز اهمیت است. موم‌های طبیعی یکی از مواد کارآمد و سالم برای ایجاد پوشش فوق آبگریز بادوام با زیست سازگاری بالا مطرح هستند. در این تحقیق از نانو سیلیکای اصلاح شده با مواد الکیلی غیر فلوئوره در حضور رزین اپوکسی برای ایجاد سطوح فوق آبگریز روی چوب توس (*Betula pendula*) استفاده شده است. همچنین، از موم گیاهی نخل کارنابا برای افزایش خودتمیزشوندگی و پایداری زاویه تماس در شرایط آسیب مکانیکی، رطوبتی و محیط‌های مخرب به‌طور مقایسه‌ای استفاده شده است.

مواد و روش‌ها: از دودسیل‌تری کلروسیلان در حضور حلال تولوئن برای عامل‌دار و هیدروفوب کردن نانو سیلیکا استفاده شد. از فرمولاسیون حاوی ۲ درصد نانو سیلیکای اصلاح شده و مقداری رزین اپوکسی به روش اسپره برای پوشش‌دهی و فوق‌آبگریز کردن چوب توس استفاده گردید. همچنین، از مقدار بهینه موم نخل برزیلی کارنابا (موم گیاهی) به عنوان عامل تقویت‌کننده و مقاوم‌ساز برای ساخت پوشش نانوهیبریدی استفاده شد. دوام و پایداری به تخریب مکانیکی (سایش سمباده، ضربه آب) و شرایط پرمخاطره (اسیدی، قلیایی، اشعه فرابنفش و حلال) بررسی گردید. در نهایت ظرفیت خودتمیزشوندگی سطوح چوبی فراوری شده، به روش‌های متفاوت کیفی (سطح شیب‌دار) و کمی (قطره‌گذاری) با استفاده از مایعات مصرفی خوراکی ارزیابی شد.

یافته‌ها: هر دو نوع نانو پوشش کامپوزیتی (بدون موم) و هیبریدی (حاوی موم) سبب ایجاد ماهیت فوق آبگریزی روی چوب توس شدند. افزودن مقدار بهینه از موم کارنابا به ساختار نانو پوشش بر پایه اپوکسی، منجر به زاویه تماس ۱۷۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۳ درجه قطره آب می‌شود. علاوه بر این، افزودن موم کارنابا سبب پایداری و استحکام سطوح فوق آب‌گریز در شرایط پرمخاطره آبی و مکانیکی (سایش سمباده) شد. بالاترین میزان پایداری در محیط‌های پرمخاطره مربوط به نانو پوشش هیبریدی بود. بالاترین میزان زاویه تماس برای آب انار و کمترین برای شیر مشاهده شد. همچنین، ظرفیت خودتمیزشوندگی با انواع نوشیدنی نوشابه زرد و مشکی بر روی سطح فوق آبگریز موفقیت‌آمیز بود.

نتیجه‌گیری: استفاده از موم کارنابا سبب افزایش زاویه تماس و کاهش زاویه لغزش شد. استفاده از موم کارنابا سبب بهبود چشمگیر خواص مکانیکی و ضدآبی پوشش فوق آبگریز شد. ماهیت شیمیایی موم درون پوشش نانو هیبریدی دلیل برتری پوشش فوق آبگریز روی چوب است. سطح فوق‌آب‌گریز ساخته شده با پوشش نانوهیبریدی در حضور موم کارنابا دارای ظرفیت خودتمیزشوندگی، زیست

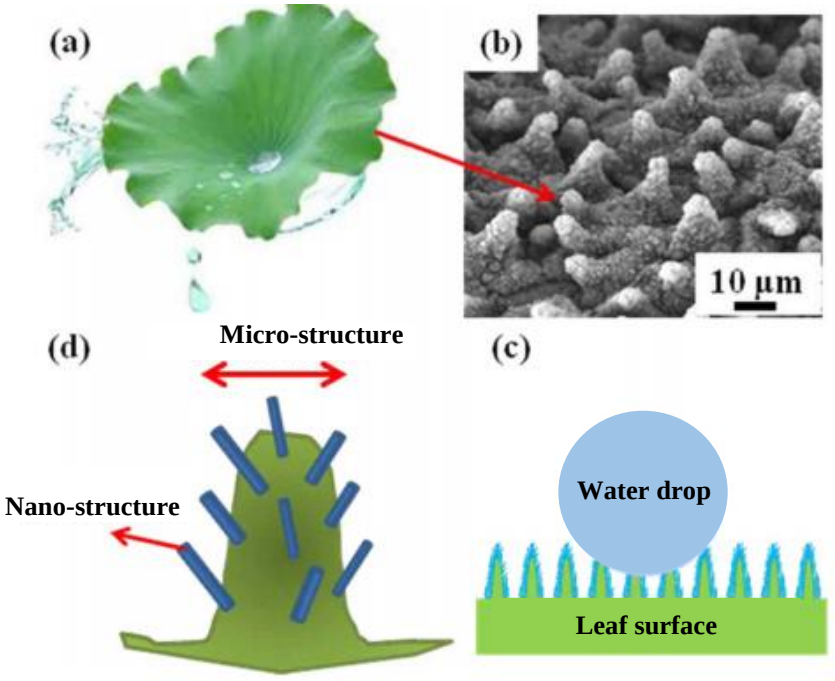
سازگاری و پایداری در شرایط سرویس بوده و برای حفاظت از انواع سطوح عمومی در زمینه مواد غذایی، به‌ویژه مواد لیگنوسلولزی مانند چوب و کاغذ می‌تواند استفاده شود.

واژه‌های کلیدی: چوب فوق‌آب‌گریز، پوشش نانو کامپوزیتی/ هیبریدی، موم کارنابا، دودسیل تری کلروسیلان، زیست سازگار، پایداری

مقدمه

چوب به دلیل ماهیت طبیعی و استحکام ساختاری، دارای مزیت‌های زیباشناختی و مهندسی بسیار زیادی است؛ اما تغییرات ابعاد و تخریب زیستی آن از مهمترین محدودیت‌های این ماده در تماس با رطوبت است (Donath *et al*., 2006; Reinprecht, 2016; Mastouri *et al*., 2021). حفاظت سطح و پوشش‌دهی یکی از تکنیک‌های کارآمد برای افزایش طول عمر مفید چوب و مواد لیگنوسلولزی در کاربردهای داخل و بیرون ساختمان است (Mastouri-M *et al*., 2020; Tuong *et al*., 2019). سطوح فوق‌آب‌گریز (زاویه تماس بالای ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۱۰ درجه) علاوه بر ایجاد خاصیت آب‌گریزی در سطح، منجر به خودتمیزشوندگی، خاصیت ضدباکتری، خودترمیمی، ضدخوردگی و غیره می‌شوند (Cho *et al*., 2015; Liu *et al*., 2015; Tu *et al*., 2018). برگ نیلوفرآبی (لوتوس)، گلبرگ‌های گل رز، بال پروانه و پای حشرات آب‌پیما از شناخته‌شده‌ترین سطوح فوق‌آب‌گریز با منشأ طبیعی هستند (Sun *et al*., 2005; Meng & Park., 2014). روش‌های فوق‌آب‌گریز سازی دارای قابلیت زیادی برای دفع رطوبت، گردوغبار و افزایش عمر سرویس‌دهی سطوح چوبی هستند. تلفیقی از تغییرات میکرو/ نانو ساختاری مشابه پدیده لوتوس (شکل۱) و استفاده از موادی با انرژی سطح پایین از الزامات لازم برای ایجاد یک سطح فوق‌آبگریز می‌باشد (Lee *et al*., 2007). راهبردهای گوناگونی شامل سل ژل (Wang *et al*., 2011)، الکتروشیمیایی (Wang *et al*., 2021)، لیتوگرافی و پلاسما (Durret *et al* ., 2018)، اصلاح حرارتی (Cho *et al*., 2015) و غیره برای ایجاد سطوح فوق‌آب‌گریز پیشنهاد شده است. در بیشتر موارد به دلیل عدم توجیه اقتصادی و سهولت اجرا و نیاز به دمای بالا، عملی شدن برخی از آنها بر روی سطوح مختلف میسر نیست.

اصلاح نانو ذرات با ترکیبات سیلانی فلوئوردار یکی از روش‌های کارآمد برای افزایش آب‌گریزی سطح است (Wang *et al* ., 2011)؛ اما با توجه به محدودیت‌های محیط‌زیستی و بهداشتی، تمایل به استفاده از مواد طبیعی و زیست سازگار برای ایجاد سطوح فوق‌آب‌گریز رو به افزایش است. Naderizadeh و همکاران (۲۰۲۰) با استفاده از ترکیبات رزین الکل فورفوریل و نانوذرات سیلیکا، سطوح فوق‌آب‌گریز و ضدباکتری ایجاد کردند (Naderizadeh *et al*., 2020). Zhao و همکاران (۲۰۱۸) با استفاده از موم زنبور عسل، موم کارنابا و پارافین، امکان فوق‌آبگریز کردن مصارف خانگی و مواد غذایی روزانه را بررسی کردند (Zhao *et al*., 2020). Pakzad و همکاران (۲۰۲۰) کارایی موم زنبور عسل را در مقایسه با رزین سیلیکونی PDMS برای بهبود عملکرد نانوکامپوزیت اپوکسی/ سیلیک بررسی کردند. نتایج آنان نشان داد که پوشش نانو هیبریدی حاوی موم در بلندمدت در برابر مواد شیمیایی و تماس با آب پایدار نیست (Pakzad *et al*., 2020). بنابراین، عدم پایداری بلندمدت این مواد در شرایط پرمخاطره، کاربرد این سطوح را در دنیای واقعی با محدودیت روبرو کرده است.



شکل ۱- اثر لوتوس: **a**) برگ لوتوس، **b**) تصویر میکروسکوپ الکترونی از میکروبرجستگی‌های سطح برگ لوتوس، **c**) قطره آب بر روی سطح برگ لوتوس، **d**) طرح ساختاری از میکرو و نانو برجستگی سطح برگ لوتوس (**Meng & park., 2014**)

Figure 1. Lotus effect: lotus leaf(a), electron microscopy image of micro- tubercls on lotus leaf surface(b), water drop on lotus leaf surface(c), structural design of micro- and nano- tubercls on lotus leaf surface(d); (Meng & park., 2014).

در واقع عدم ثبات و ماندگاری این سطوح در گذر زمان باعث کاهش زاویه تماس و از دست رفتن خاصیت خودتمیزشوندگی می‌شود. امروزه تحقیقات زیادی برای افزایش دوام فیزیکی-مکانیکی پوشش‌ها به منظور افزایش عمر سرویس‌دهی آنها در حال انجام است. Bayer و همکاران (۲۰۱۱) با استفاده از ترکیب پلی‌تترافلورو اتیلن (PTFE) و موم کارنابا سطوح فوق‌آبگریز مقاوم به حلال‌های شیمیایی ایجاد کردند (Bayer *et al.*, 2011). در تحقیقی دیگر، با استفاده از پرایمر پلی‌ونیل الکل و به‌دنبال آن اعمال نانو ذرات سیلیکا به روش سل ژل، پوشش فوق‌آبگریز با زاویه تماس ۱۵۹ درجه و مقاومت مکانیکی (سایش) بالا ایجاد شد (Liu *et al.*, 2013). همچنین، اثر موم کارنابا همراه با رزین پلی دی متیل سیلوکسان برای ایجاد پوشش فوق-آبگریز مقاوم به شرایط سایشی و رطوبتی بررسی شده است (Torun *et al.*, 2019). این مثال‌ها اهمیت استفاده از موم‌های گیاهی و حیوانی را برای ایجاد سطوح فوق‌آبگریز نمایان می کند. ایجاد پوششی مقاوم به تخریب مکانیکی، توأم با چسبندگی مناسب به بستر همچنان از چالش‌های روز در بین محققان کشورهای مختلف است. رزین اپوکسی به دلیل مقاومت بالا به عوامل شیمیایی و مکانیکی، پایداری ابعاد، مقاومت به خوردگی و خشک شدن سریع برای ساخت پوشش‌های فوق‌آبگریز بارها مورد مطالعه قرار گرفته است (Cho *et al.*, 2015; Tuong *et al.*, 2019). همچنین، این رزین‌ها چسبندگی مناسبی به سطح بستر داشته و قابلیت حفظ و نگهداری از نانو ذرات برای بهبود مقاومت‌های مکانیکی را دارند (Ren *et al.*, 2019; Tu *et al.*, 2016; Liu *et al.*, 2015).

در این تحقیق، ابتدا قابلیت آب‌گریزی سطح چوب با پوشش نانو کامپوزیتی بر پایه رزین اپوکسی و سیلیکای اصلاح شده با آلکیل سیلانی غیر فلوئره، در شرایط پرمخاطره

بررسی شده است. همچنین، برای افزایش عملکرد پوشش فوق آبگریز، موم نخل برزیلی کارنابا در غلظت بهینه انتخاب و برای ساخت پوشش نانوهیبریدی استفاده شد. در پایان، میزان پایداری سطوح فوق آبگریز حاصل به روش‌های مختلف کهنگی شامل سایش مکانیکی، ضربات آب، فرابنفش و مواد شیمیایی به‌طور مقایسه‌ای ارزیابی شد. در این مطالعه ظرفیت خودتمیزشوندگی سطح نیز با استفاده از مایعات خوراکی رایج بررسی شد.

مواد و روش‌ها

مواد

از برون چوب گونه توس (*Betula pendula*) وارداتی از کشور روسیه به عنوان بستر پوشش‌دهی استفاده شد. از رزین دو جزئی اپوکسی به عنوان ماتریکس نگه‌دارنده نانو ذرات استفاده شد. موم نخل برزیلی (Carnauba wax) و نانوسیلیکای هیدروفیل (11 nm) از شرکت سیگما آلدریچ تهیه گردید. دودسیل تری کلروسیلان از شرکت گلست آمریکا خریداری شد. تولوئن، کلروفرم، استن و الکل نیز از شرکت مرک آلمان تهیه گردید.

اصلاح سطح نانوسیلیکای هیدروفیل

برای حذف رطوبت مولکولی، مقداری نانو سیلیکای هیدروفیل به مدت ۲ ساعت در آون با دمای ۱۲۰ درجه سانتی‌گراد خشک شد. سپس ۲ گرم از سیلیکای هیدروفیل به بشر شیشه‌ای حاوی ۵۰ میلی‌لیتر تولوئن افزوده و به‌مدت ۲۰ دقیقه با همزن مغناطیسی، هم زده شد. همچنین ۱ میلی‌لیتر از اصلاح‌گر سیلانی (دودسیل تری کلروسیلان) نیز به ظرف اضافه شد. سپس، ترکیب نهایی ۳ ساعت دیگر تحت شرایط همزن مغناطیسی قرار گرفت. برای تفکیک نانوذرات اصلاح شده و حلال، ابتدا از سانتریفوژ با دور ۴۰۰۰ دور در دقیقه به مدت ۱۵ دقیقه استفاده شد. سپس به منظور حذف کامل حلال، نانوذرات اصلاح شده به مدت ۱۲ ساعت در آون با دمای ۸۰ درجه سانتی‌گراد خشک شدند. در پایان، برای حذف اجزای واکنش داده نشده، نانوذرات دوباره در اتانول آبشویی و تحت شرایط قبلی خشک شدند.

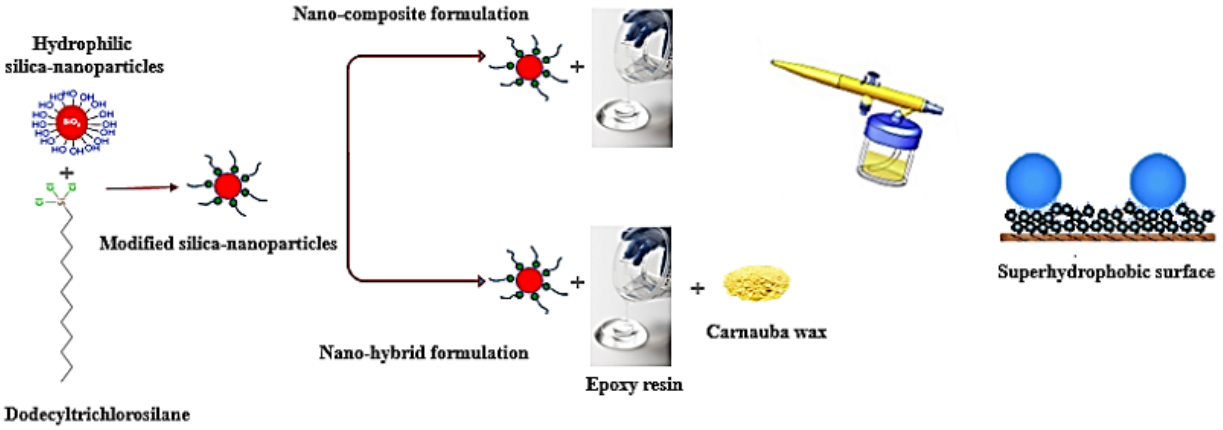
ساخت فرمولاسیون نانوکامپوزیتی/هیبریدی[1] فوق‌آب‌گریز

مطابق شکل ۲، شمایی تصویری از مراحل ساخت و آماده‌سازی پوشش‌های فوق‌آبگریز بر روی سطح چوب ارائه شده است. برای ایجاد پوشش فوق‌آب‌گریز، ۲ گرم از نانو سیلیس اصلاح شده در ۵۰ میلی‌لیتر حلال کلروفورم مخلوط و به‌مدت ۸ ساعت با همزن مغناطیسی هم زده شد (مخلوط A). به منظور تعیین مقدار بهینه موم کارنابا به رزین، غلظت‌های وزنی مختلفی از موم (۰/۱ تا ۰/۵ درصد از وزن کل محلول پوششی) تهیه شد. مقدار توزین شده موم کارنابا در یک ظرف شیشه‌ای دربسته حاوی ۲۵ میلی-لیتر حلال کلروفرم به مدت ۴ ساعت در آون با دمای ۶۰ درجه سانتی‌گراد قرار گرفت. در نهایت ترکیب کاملاً شفاف و پایدار از موم ایجاد شد (مخلوط B). مقادیر مشخصی از رزین دو جزئی اپوکسی (نسبت ۲ به ۱ رزین به هاردنر) به بشر حاوی ۲۵ میلی-لیتر حلال کلروفرم افزوده شده و برای چند دقیقه هم زده شد (مخلوطC). در پایان، فرمول‌بندی نهایی با مخلوط A وC تحت عنوان پوشش نانوکامپوزیتی اپوکسی و فرمول‌بندی حاوی سه جز A (نانو سیلیکا)، B (موم) و C (رزین اپوکسی) تحت عنوان پوشش نانوهیبریدی اپوکسی استفاده شد. یادآوری می‌شود که همه غلظت‌های مورد استفاده از رزین اپوکسی و موم برای ساخت پوشش، نسبت یا درصد به وزن کل محلول است.

آماده‌سازی نمونه چوبی و اعمال پوشش

نمونه‌های چوب توس به ابعاد (طولی× مماسی × شعاعی) ۴۰×۲۰× ۵ میلی‌متر برش داده شد و با سمباده ۲۲۰ پرداخت گردید (Mastouri *et al.*, 2018). سپس برای پاک‌سازی سطح و ایجاد توپوگرافی مناسب، نمونه‌ها به مدت ۵ دقیقه در داخل حلال ترکیبی استن/اتانول غوطه‌ور و بعد در داخل آون ۶۰ درجه سانتی‌گراد به مدت ۲۴ ساعت خشک شدند.

۱ترکیب یک جز معدنی (سیلیکا) و آلی (موم گیاهی) هیبرید نامیده می‌شود.



شکل ۲- شمایی تصویری از مراحل ساخت و آماده‌سازی پوشش‌های فوق‌آبگریز بر روی سطح چوب توس

Figure 2. Schematic of superhydrophobic preparing steps on the surface of birch wood

در پایان، نانو پوشش‌ها برای دو بار متوالی به روش اسپری بر روی نمونه‌های چوبی خشک اعمال گردیدند. نمونه‌های پوشش‌خورده به مدت ۲۴ ساعت در محیط خشک شدند تا سطوح فوق‌آب‌گریز بر روی آنها تشکیل شود.

اندازه‌گیری ویژگی‌های سطح

اندازه‌گیری زاویه تماس با استفاده از دستگاه گونیومتر ساخت کشور آمریکا (Attension, Theta Lite) و حجم ۵ میکرولیتر از قطره آب مقطر انجام شد. زاویه لغزش نیز با استفاده از قطره ۱۰ میکرومتری بر روی صفحه زاویه‌دار کج‌شونده اندازه‌گیری گردید. همه اندازه‌گیری‌ها حداقل بر روی ۳ منطقه بررسی و میانگین آن گزارش شد. این آزمون‌ها قبل و بعد از کهنگی بر روی سطوح پوشش‌خورده انجام شد.

روش‌های مختلف کهنگی

مقاومت به ضربه آب و سایش مکانیکی

مقاومت به ضربه آب شبیه‌سازی شده از شرایط بارش باران، با دستگاه پیستوله و به روش اسپری تحت فشار بر روی نمونه‌ها اندازه‌گیری شد. برای این منظور، دستگاه پیستوله با فاصله ۱۰ سانتی‌متری از صفحه و با زاویه قرارگیری ۹۰ درجه بر روی سطح پوشش و زاویه حرکت ۴۵ درجه در طول نمونه قرار گرفت (یک چرخه). قطره‌های آب تحت فشار ۴ کیلو پاسکال و سرعت ۲ سانتی‌متر بر ثانیه (هر چرخه ۲ ثانیه اسپری به طول نمونه) بر روی سطح برخورد کردند. در نهایت بر اساس چرخه‌های مشخص از اسپری آب، میزان زاویه تماس اندازه‌گیری شد.

مقاومت به سایش سطح پوشش با استفاده از روش سایش خطی اندازه‌گیری شد. برای این منظور، سطح پوشش‌خورده بر روی یک سمباده کاغذی (شماره ۱۰۰۰)، درحالی‌که وزنه ۱۰۰ گرمی روی آن قرار داشت، به آرامی و با سرعت ثابت (5 cm/s) در طول ۱ متر به سمت جلو حرکت داده شد. اندازه‌گیری زاویه تماس در فواصل معینی از حرکت نمونه اندازه‌گیری گردید.

کهنگی در معرض شرایط پرمخاطره (مواد شیمیایی، حلال و نور فرابنفش)

برای ایجاد کهنگی در معرض شرایط پرمخاطره، نمونه‌های پوشش‌خورده به مدت ۲ ساعت در محیط‌های اسیدی (pH=2، با اسید هیدروکلریک)، بازی (pH=12، هیدروکسید سدیم) و حلال اتانول و استن غوطه‌ور شدند. همچنین، از محفظه نور فرابنفش در دامنه طول موج ۲۸۰ تا ۳۴۰ نانومتر به مدت ۵ ساعت برای القای کهنگی نوری بر روی نمونه‌ها استفاده شد.

خودتمیزشوندگی

قابلیت خودتمیزشوندگی سطوح پوشش‌خورده با استفاده از مایعات مصرفی رایج (شامل آب انار، شیر، قهوه، چای، نوشابه کوکاکولا و فانتا) به دو روش قطره‌گذاری و سطح شیب‌دار ارزیابی شد.

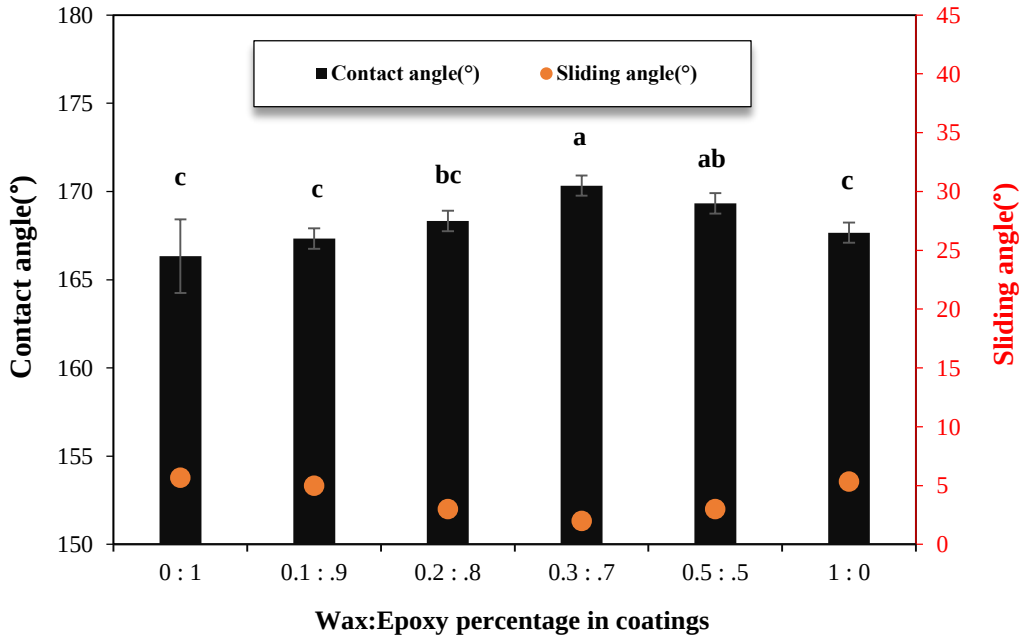
بررسی آماری

از نرم‌افزار SPSS v.22 برای مطالعه آماری استفاده شد. معنی‌داری میانگین‌ها با آزمون تجزیه واریانس یک‌طرفه بررسی گردید. همچنین، آزمون چند دامنه‌ای دانکن نیز برای گروه‌بندی استفاده شد. بررسی‌ها در فاصله اطمینان ۹۵ درصد انجام شد.

نتایج

بهینه‌سازی مواد درون پوشش فوق آب‌گریز

میزان زاویه تماس برای سطح چوب خام بدون پوشش مقدار ۸۱ درجه بدست آمد، درحالی‌که همه پوشش‌های حاوی ۲ درصد نانو سیلیکا مطابق شکل ۳، خاصیت فوق آبگریزی داشتند (زاویه تماس بالای ۱۵۰ درجه و زاویه لغزش کمتر از ۱۰ درجه). با توجه به شکل ۳ با افزوده شدن موم به رزین اپوکسی مقدار زاویه تماس به‌طور معنی‌داری افزایش یافت ($P<0/05$)، به‌طوری‌که بیشترین میزان زاویه تماس و کمترین میزان زاویه لغزش در پوشش حاوی ۰/۳ درصد موم کارنابا مشاهده شد (غلظت بهینه). در واقع این تیمار با زاویه تماس ۱۷۰ درجه بالاترین سطح از آبگریزی را بین نسبت‌ها ارائه می‌دهد. با توجه به اینکه سطح چوب خام خاصیت فوق‌آبگریزی ارائه نمی‌دهد و زاویه لغزش ندارد؛ ازاین‌رو، بررسی آزمون‌های دوام فقط روی سطوح چوبی با انواع پوشش انجام شد.

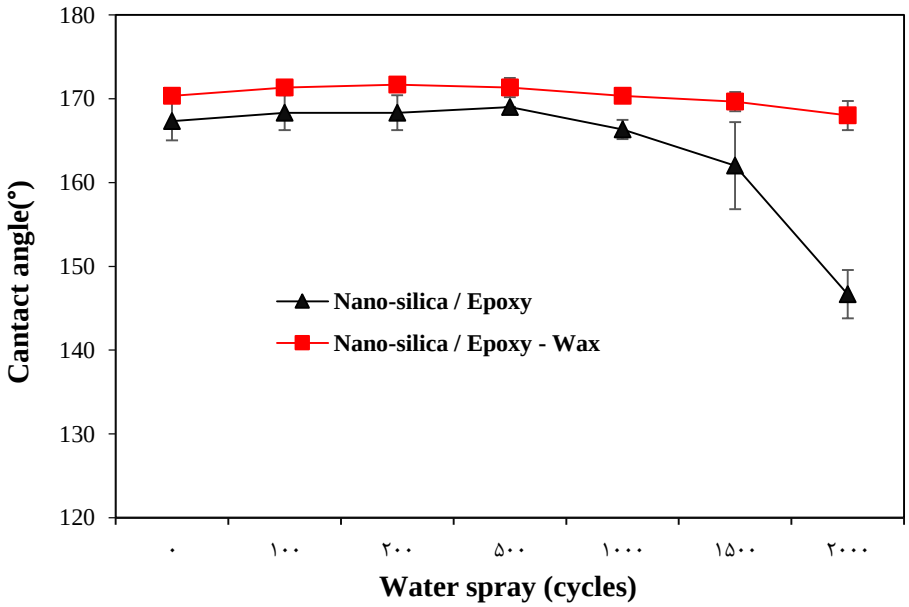


شکل ۳- تأثیر غلظت موم کارنابا و رزین اپوکسی در داخل پوشش بر روی زاویه تماس و زاویه لغزش قطره آب

Figure 3. Carnauba wax and Epoxy resin percentage into coatings as a function of water contact angle (CA) and sliding angle (SA).

مقاومت پوشش به ضربه آب

آزمون چرخه اسپری آب تحت فشار برای ارزیابی مقاومت سطح در مقابل ضربات آب انجام شد. نتایج چرخه اسپری آب تحت فشار از فاصله ۱۰ سانتی‌متری بر روی سطوح تا ۱۵۰۰ چرخه، همچنان دوام بالای هر دو نوع پوشش نسبت به ضربات آب را تأیید کرد (شکل ۴). باوجوداین، بعد از اتمام دوره اسپری آب، زاویه تماس پوشش نانو کامپوزیتی بدون موم کارنابا ۱۴۶ درجه بود که کاهش قابل‌توجهی نسبت به حالت اول داشت. در واقع این پوشش از حالت فوق‌آب‌گریز (زاویه تماس بالاتر از ۱۵۰) به آب‌گریز (زاویه تماس ۱۵۰ تا ۹۰ درجه) تبدیل شد. زاویه تماس پوشش نانوهیبریدی حاوی موم بعد از پایان چرخه اسپری آب هنوز به مقدار ۱۶۸ درجه بود که حکایت از فوق‌آبگریزی آن داشت. این مسئله نشان می‌دهد که حضور موم تأثیر بسزایی در پایداری زاویه تماس در شرایط آسیب مکانیکی/ رطوبتی دارد.



شکل ۴- تغییرات زاویه تماس قطره آب روی سطح فوق‌آبگریز نانوکامپوزیتی/ هیبریدی بر اثر آزمون ضربه آب به روش اسپری تحت فشار

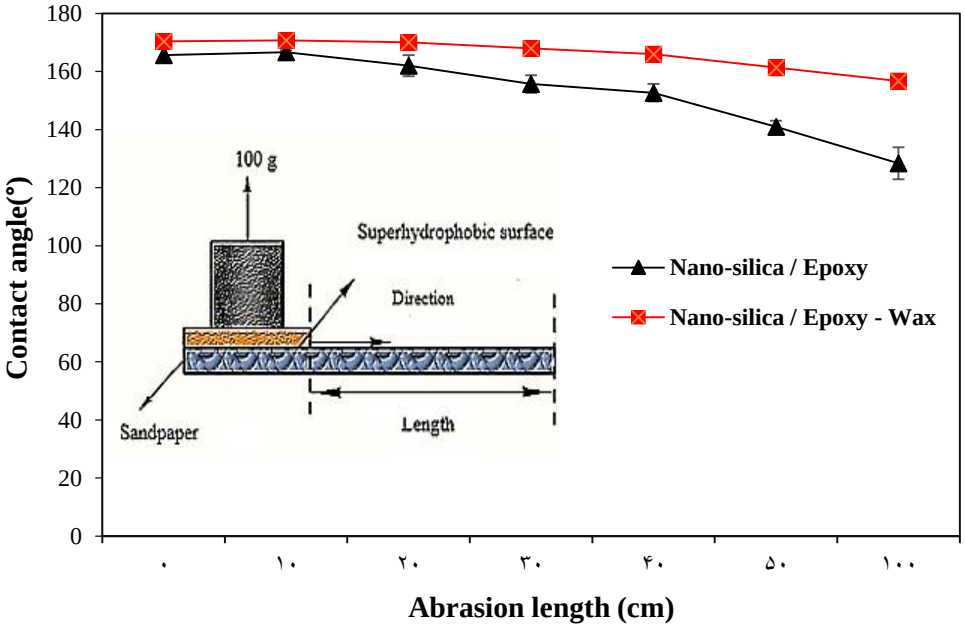
Figure 4. Contact angle variation on super hydrophobic nano-composite / hybrid surfaces as a function of water impact test cycles.

مقاومت مکانیکی پوشش فوق‌آبگریز

مطابق شکل ۵ نمونه پوشش‌خورده تحت بار وزنه ۱۰۰ گرمی، درحالی‌که توسط سمباده ۱۰۰۰ ساییده می‌شود به طول ۱۰۰ سانتی‌متر به طرف جلو کشیده شد. برای مقایسه تأثیر موم کارنابا، دو نوع پوشش نانوکامپوزیتی حاوی موم و عاری از موم با هم مقایسه گردید. بعد از دوره سایش، با وجود افت نسبی زاویه تماس (۸ درصد)، سطح پوشش نانوهیبریدی حاوی موم کارنابا هنوز فوق‌آبگریز است، اما پوشش نانوکامپوزیتی بدون موم طی دوره سایش اگرچه تا ۳۰ سانتی‌متر وضعیت پایداری دارد اما در پایان دوره با زاویه تماس ۱۲۸ درجه، از سطح فوق-آبگریز به سطح آبگریز تبدیل شد و این موضوع نشان‌دهنده این است که بدون حضور موم کارنابا، بعد از دوره سایش سطح قابلیت خودتمیزشوندگی نخواهد داشت.

ارزیابی مقاومت پوشش فوق‌آبگریز به شرایط پرمخاطره (مواد شیمیایی، حلال و اشعه فرابنفش)

پایداری سطوح فوق‌آبگریز با استفاده از غوطه‌وری ۲ ساعته در انواع محیط مخرب انجام شد (جدول ۱). با توجه به اینکه اشعه فرابنفش یک فاکتور مهم در تخریب ظاهری و شیمیایی سطح چوب است. با ارزیابی آزمون فرابنفش تغییرات چندانی در زاویه تماس مشاهده نشد. در بین محیط‌های مخرب، بیشترین میزان افت زاویه تماس مربوط به محیط استن و پوشش عاری از موم بود (۷ درصد درجه). از لحاظ آماری اختلاف معنی‌داری بین زاویه تماس سطوح در محیط‌های تخریبی مختلف وجود داشت. همه پوشش‌ها و فرمول‌بندی‌های بررسی شده دارای نتیجه رضایت‌بخشی در شرایط پرمخاطره بودند.



شکل ۵- تغییرات زاویه تماس پوشش فوق‌آبگریز در شرایط تخریب سایشی به شکل خطی

Figure 5. Contact angle changes of superhydrophobic surfaces during abrasion test.

جدول ۱- تغییرات زاویه تماس روی سطوح فوق‌آبگریز بر پایه اپوکسی، متأثر از شرایط پرمخاطره

Table 1. Contact angle variation of Epoxy-based superhydrophobic surfaces as a function of harsh environments.

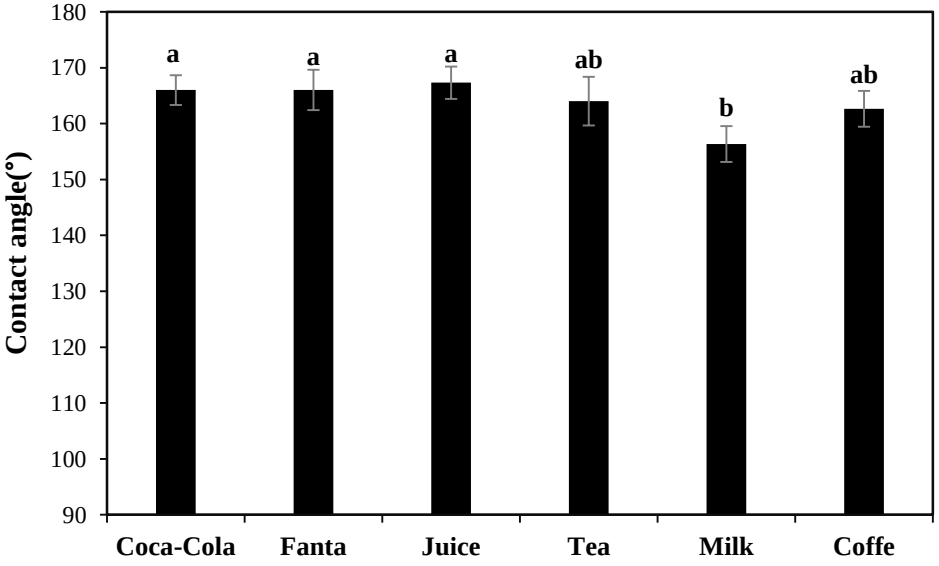
Coating	HCL	NaOH	Acetone	Ethanol	UV
Nano-composite coating	164(3.5*)ab	160(3.2) b	154(1.7) c	158(0.6) bc	163(3.1) ab
Nano-hybrid coating	166(4) a	163(2.3) ab	161(1.2) ab	166(3.6) a	164(5.3) ab

*: اعداد داخل پرانتز انحراف معیار است.

ارزیابی خودتمیزشوندگی سطح و ظرفیت کاربردی

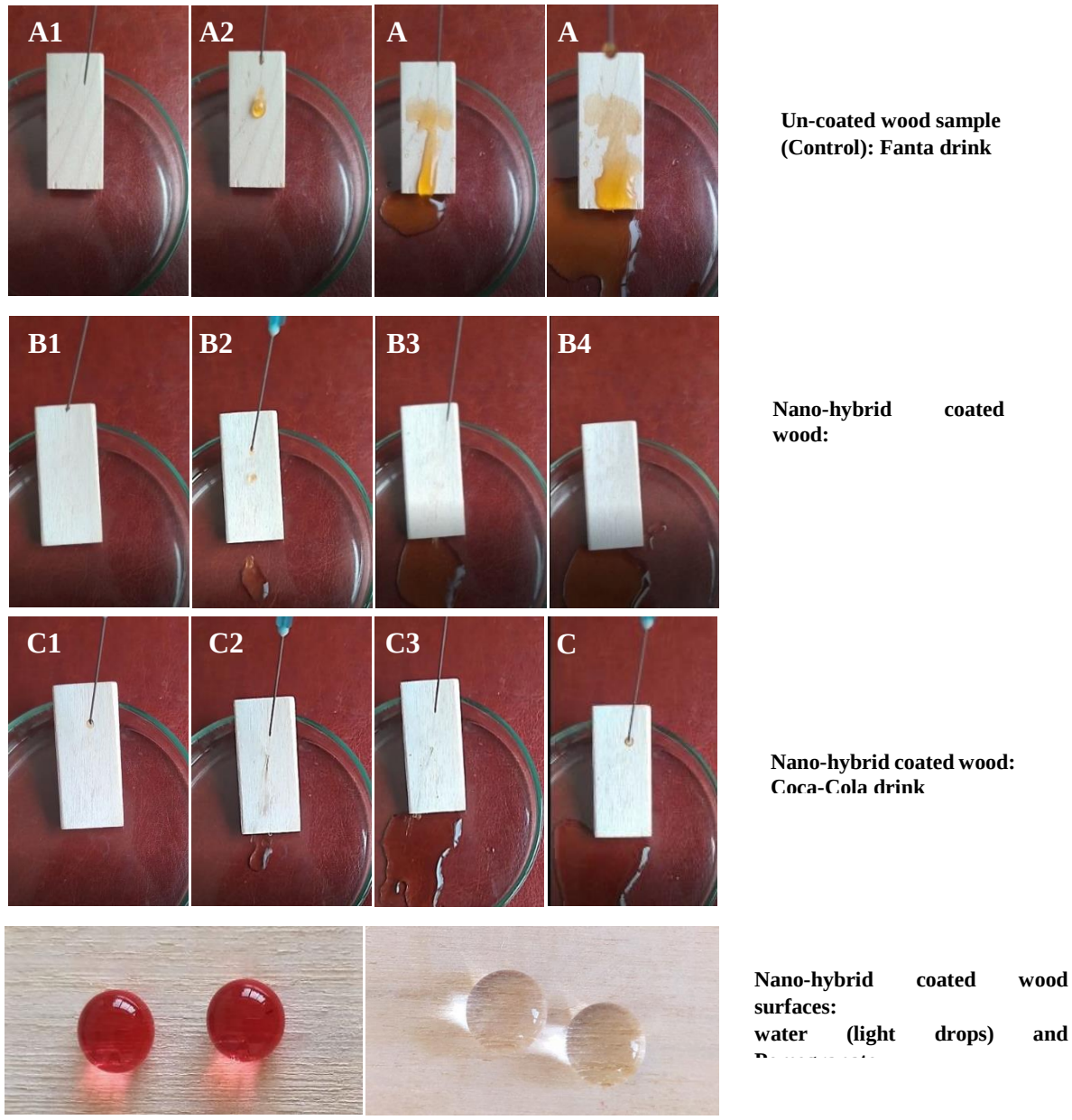
برای ارزیابی ظرفیت کاربردی سطح فوق‌آبگریز در دنیای واقعی، آزمون خودتمیزشوندگی روی سطوح نانو هیبریدی به دو روش قطره‌گذاری و سطح شیب‌دار انجام

شـــد. مطابق شـــکل ۶، هرچند از لحاظ آماری اختلاف معنی‌داری بین زاویه تماس شـیر و سـایر مایعات روزانه وجود داشت ($P<0.05$)؛ اما سطوح مورد استفاده در مقابل همه مایعات مصـــرفی خاصـــیت خودتمیزشـــوندگی ارائه دادند. بیشـــترین میزان فوق آبگریزی برای فانتا، کوکاکولا و آب انار مشـاهد شـد و شیر کمترین میزان زاویه تماس (۱۵۶ درجه) را در میان قطره‌های مصـرفی روزانه نشـان داد. علاوه بر این، ارزیابی خودتمیزشـوندگی سطح چوب با اسـتفاده از سـطح شـیب‌دار و دو نوع نوشیدنی گازدار (نوشـابه) بر روی سطح چوب اصلاح شده و چوب بدون پوشـــش انجام شـــد (شـــکل ۷). با اعمال این آزمون، قطره‌های نوشـابه توسـط سـطح چوب شـاهد جذب شد (شکل ۷ A)؛ اما قطره‌های فانتا و کوکاکولا بر روی سطح فوق آبگریز ســـرخورده و جذب نشـــدند. نمایی از زاویه تمـاس قطره‌های روشـــن آب و قطره‌های قرمز آب انار روی ســـطـح پـوشـــش‌خـورده، نـمـایـانگر ظرفیـت خودتمیزشـــوندگی ســـطح در دفع کثیفی و آلودگی اســـت (شکل ۷ پایین).



شکل ۶- زاویه تماس انواع مایعات مصرفی روزانه بر روی سطح فوق آبگریز نانو هیبریدی اعمال شده روی چوب

Figure 6. Contact angles of daily edible liquids on nano-hybrid coated superhydrophobic surfaces on wood



شکل ۷– قابلیت خودتمیزشوندگی سطوح چوبی فوق آبگریز شده با پوشش نانو هیبریدی به روش قطره‌گذاری (شمایی از قطره‌های آب و عصاره انار روی سطح فوق آبگریز)

Figure 7. Self-cleaning potential of nano-hybrid coated superhydrophobic wood surfaces by liquids dropping and sloping plane

بحث

تغییر توپوگرافی سطح و کاهش انرژی سطح به عنوان دو معیار اساسی برای ایجاد سطوح فوق‌آبگریز مطرح شده است. باوجوداین، دوام و استحکام این سطوح به شرایط محیطی مباحثی است که اهمیت بیشتری دارد. ازاین‌رو، دستیابی به بهترین عملکرد از فوق‌آبگریزی سطح نیازمند ارزیابی و تعیین دقیق مواد در یک ماتریکس پلیمری است. در واقع توپوگرافی سطح به عنوان فاکتور کلیدی باید نسبت به آسیب و صدمات

مکانیکی پایدار و مقاوم باشد و این کار معمولاً با یک عامل چسب یا مقاوم‌ساز انجام می‌شود. با توجه به سوابق پیشین، افزودن موم کارنابا به رزین الاستومری پلی‌دی‌متیل‌سیلوکسان و نانوذرات به رزین اپوکسی سبب بهبود میزان زاویه تماس می‌شود؛ هرچند دستیابی به بهترین عملکرد مکانیکی در شرایط تخریبی نیازمند استفاده بهینه مواد در ماتریکس رزین پلیمری است (Torun *et al*., 2019; Liu *et al*., 2015). نسبت بهینه مقدار نانوذرات به ماتریکس پلیمری اغلب دو برابر تعیین می‌شود و با کاهش یا افزایش نسبت نانوذرات میزان زاویه تماس و یا استحکام تغییر می‌کند (Chang *et al*., 2015; Li *et al*., 2018). در این تحقیق برای تولید نانو پوشش هیبریدی، مقدار بهینه مواد، نسبت ۰/۳ به ۰/۷ درصد (موم به رزین) از کل حجم با زاویه تماس ۱۷۰ و زاویه لغزش کمتر از ۳ درجه حاصل شد.

آزمون سایش با استفاده از سمباده، یکی از روش‌های رایج برای ارزیابی مقاومت مکانیکی سطوح فوق‌آبگریز محسوب می‌شود. با ارزیابی مقاومت مکانیکی سطح پوشش‌خورده، پوشش نانو هیبریدی حاوی موم بعد از ۱۰۰ سانتی‌متر سایش همچنان فوق‌آبگریز بود، ولی پوشش نانو کامپوزیتی عاری از موم بعد از پایان آزمون سایش، از سطح فوق‌آبگریز به آبگریز تبدیل شد. علاوه بر این، طبق مقایسه انجام شده و تأثیر انواع حلال بر روی موم کارنابا، مشاهده شد که کلرفروم به عنوان بهترین حلال موم، منجر به ایجاد یک ساختار سلسله مراتبی می‌شود که این سطح با ایجاد ساختار شبکه‌ای سبب مقاومت بالای سطح فوق‌آبگریز به آسیب‌های مکانیکی می‌گردد (Celik *et al*., 2020). برای کاربرد در محیط بیرون، نیاز است که سطوح فوق‌آبگریز نسبت به ضربات ناشی از بارش باران، مقاوم باشند. برای این منظور، مقاومت مکانیکی سطح به ضربه آب به عنوان معیاری از بارش باران، با چرخه اسپری تحت فشار آب انجام شد. نتایج نشان داد که حضور موم کارنابا به عنوان تقویت‌کننده در پوشش نانوهیبریدی، دوام سطح فوق‌آبگریز به شرایط شدیدتر چرخه اسپری آب را تضمین می‌کند. طبق مطالعات قبلی، موم کارنابا به‌تبع ماهیت شیمیایی و ساختار مورفولوژیکی در هم تنیده، منجر به ایجاد یک ساختار سلسله مراتبی روی پوشش بر پایه PDMS می‌شود، به‌طوری‌که خودآرایی موم اطراف نانوذرات سیلیکا سبب افزایش استحکام پوشش در شرایط آسیب مکانیکی و کهنگی می‌گردد (Mastouri *et al*., 2024). همچنین قابلیت خودترمیمی پوشش در حضور موم دلیل دیگری برای برتری پوشش‌های هیبریدی در حضور موم است (Mastouri *et al*., 2024).

دوام و عملکرد سطوح فوق‌آبگریز نسبت به شرایط مخرب (اشعه فرابنفش، مواد شیمیایی، حلال)، گویای دوام سطح و استحکام اتصالات پوشش نسبت به تخریب مواد شیمیایی بود. باوجوداینکه بیشترین افت زاویه تماس مربوط به محیط استن بود، ولی با در نظر گرفتن همه شرایط تخریبی، همه سطوح همچنان دارای خاصیت آبگریزی بودند. در واقع حضور موم کارنابا تأثیر زیادی در بهبود زاویه تماس و استحکام آبگریزی داشت. اگرچه بیشتر موم‌های طبیعی ازجمله موم زنبور عسل، در بلندمدت نسبت به رطوبت و مواد شیمیایی مقاومت ضعیفی دارد (Pakzad *et al*., 2020). ماهیت شیمیایی، حلالیت، توپوگرافی هموار، نقطه ذوب و سختی پایین‌تر از دلایل ضعف موم زنبور عسل نسبت به موم کارنابا به حساب می‌آید (Zhao *et al*., 2018; Wang *et al*., 2021). مشخص شده است که موم کارنابا برخلاف سایر موم‌های گیاهی به دلیل وضعیت کریستالی، توپوگرافی مناسب (شبه لوتوس) و ساختار شیمیایی آبگریز و مقاوم به انواع حلال، نسبت به شرایط آبی، مواد شیمیایی و حلال دارای دوام بیشتری است (Bayer *et al*., 2011; Torun *et al*., 2019). با مقایسه پوشش‌های نانو کامپوزیتی و نانوهیبریدی، مشخص شد که موم کارنابا علاوه بر بهبود زاویه تماس، سبب ایجاد پوشش فوق‌آبگریز پایدار و مقاوم به شرایط محیطی می‌شود. نتایج زاویه تماس با انواع مایعات مصرفی رایج نشان‌دهنده خودتمیزشوندگی این سطوح در مقابل انواع آشامیدنی‌های خوراکی است؛ هرچند ترکیب شیمیایی، ناخالصی‌ها و چگالی مایعات یکی از مواردی است که می‌تواند میزان زاویه تماس را تغییر دهد. با ارزیابی خودتمیزشوندگی سطح پوشش‌خورده، مشخص شد که سطوح پوشش‌خورده، در

غیاب مواد فلوره، قادر به دفع انواع مایعات مصرفی روزانه و دفع کثیفی هستند. در واقع طی این پدیده، آب بر روی سطوح فوق آب‌گریز که قابلیت بازدارندگی بالایی نسبت به آب دارند حرکت کرده و تمام آلودگی و گردوغبار را از روی سطح خارج می‌کند، بدون اینکه خود جذب سطح شود. این موضوع می‌تواند ظرفیت بالای این نوع پوشش‌ها را برای کاربردهای روزمره نمایان سازد.

نتیجه‌گیری

در این تحقیق با یک روش ساده اسپری، دو نوع پوشش نانو کامپوزیتی/ هیبریدی از بعد فوق‌آب‌گریزی و استحکام بر روی چوب ایجاد و مقایسه شد. نانوسیلیکا اصلاح شده با آلکیل سیلانی غیرفلوره و رزین اپوکسی و با تکیه بر موم کارنابا سبب ایجاد سطح پایدار و زیست سازگار شد. با ارزیابی نسبت بهینه مواد در پوشش نانو هیبریدی، موم کارنابا به دلیل ماهیت شیمیایی تأثیر زیادی در بهبود زاویه تماس داشت. علاوه بر این، عملکرد سطح پوشش‌خورده در شرایط سایش مکانیکی، ضربات آب، مواد شیمیایی و فرابنفش حکایت از دوام و ماندگاری سطح فوق‌آبگریز داشت. همچنین، سطح مذکور ظرفیت بالایی از خودتمیزشوندگی و ممانعتی در مقابل مایعات مصرفی روزانه نشان داد.

سپاسگزاری

از جناب آقای دکتر سردار آنسس (استاد دانشگاه ارجیس، مؤسسه مواد و نانو تکنولوژی (ERNAM) و دانشگاه بیلکنت کشور ترکیه) به دلیل مساعدت‌های لازم در راستای این تحقیق، نهایت تشکر و قدردانی را داریم.

منابع مورد استفاده

-Bayer, I.S., Fragouli, D., Martorana, P.J., Martiradonna, L., Cingolani, R. and Athanassiou, A., 2011. Solvent resistant superhydrophobic films from self-emulsifying carnauba wax–alcohol emulsions Soft Matter. 7: 7939-7943, 10.1039/C1SM05710C.

-Celik, N., Torun, I., Ruzi, M., Esidir, A. and Onses, M.S., 2020. Fabrication of robust superhydrophobic surfaces by one-step spray coating: Evaporation driven self-assembly of wax and nanoparticles into hierarchical structures. Chemical Engineering Journal. 396: 125230.

-Chang, H., Tu, K. and Wang, Liu, J., 2015. Fabrication of mechanically durable superhydrophobic wood surfaces using polydimethylsiloxane and silica nanoparticles. RSC Adv.5: 30647–30653.

-Cho, Y.J., Jang, H., Lee, K.S. and Kim, D.R., 2015. Direct growth of cerium oxide nanorods on diverse substrates for superhydrophobicity and corrosion resistance. Applied Surface Science. 340: 96–101

-Donath, S., Militz, H. and Mai, C., 2006. Creating water-repellent effects on wood by treatment with silanes. Holzforschung. 60: 40–46.

-Durret, J., Szkutnik, P.D., Frolet, N., Labau, S. and Gourgon, C., 2018. Superhydrophobic polymeric films with hierarchical structures produced by nanoimprint (NIL) and plasma roughening. Applied Surface Science. 445: 97-106.

-Lee, J.A. and McCarthy, T.J., 2007. Polymer surface modification topography effects leading to extreme wettability behavior. Macromolecules 40: 3965–3969.

-Li, C., Sun,Y., Cheng, M. and Sun, S., Hu, S., 2018. Fabrication and characterization of a TiO2/polysiloxane resin composite coating with fullthickness super-hydrophobicity. Chemical Engineering Journal. 333:361–369

-Liu, F., Gao, Z., Zang, D., Wang, C. and Li, J., 2015. Mechanical stability of superhydrophobic epoxy/silica coating for better water resistance of wood. Holzforschung 69: 367–374.

-Liu, F., Wang, S., Zhang, M., Ma, M., Wang, C. and Li, J., 2013. Improvement of mechanical robustness of the superhydrophobic wood surface by coating PVA/SiO_2 composite polymer. Applied Surface Science. 280: 686-692.

-Mastouri, A., Azadfallah, M., Tarmian, A. and efhamisisi, D., 2018. The effect of cerium dioxide nanoparticles on the physical properties of polyurethane clear coating. Iranian Journal of Wood and Paper Industries. 8(4): 645-656, (In Persian).

-Mastouri, A., Efhamisisi, D., Shirmohammadli, Y. and Oladi, R., 2021. Physicochemical Properties of Thermally Treated Poplar Wood (OHT) in Silicone and Rapeseed Oils: A Comparative Study. Journal of Building Engineering. 43: 102511. https://doi.org/10.1016/j.jobe.2021.102511

-Mastouri, A., Efhamisisi, D., Tarmian, A., Boukherroub, R., Lexa, M., Karami, E. and Frigione, M., 2024. Sustainable superhydrophobic and self-cleaning wood via wax within Epoxy/PDMS nano-composite coatings: Durability related to surface morphology. Progress in Organic Coatings. 186,

107951. https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107951

Mastouri-M, A., Azadfallah, M., Tarmian, A. and Efhamisisi, D., 2020. Nano-cerium dioxide synergistic potential on abrasion resistance and surface properties of polyurethane-nanocomposite coatings for aesthetic and precious decorative applications on wood. Journal of Coatings Technology and Research. 17: 6. 1559–1570. https://doi.org/10.1007/s11998-020-00374-9

-Meng, L.Y. and Park, S.J., 2014. Superhydrophobic carbon-based materials: a review of synthesis, structure, and applications. Carbon Letters 15(2): 89-104.

-Naderizadeh,S., Dante,S., Picone, P., Carlo, M. D., Carzino, R., Athanassiou, A. and Bayer. I.S. 2020. Bioresin-based superhydrophobic coatings with reduced bacterial adhesion. Journal of Colloid and Interface Science. 574: 20-32. https://doi.org/10.1016/j.jcis.2020.04.031.

-Pakzad, H., Liravi, M., Moosavi, A., Nouri-Borujerdi, A. and Najafkhani, H., 2020. Fabrication of durable superhydrophobic surfaces using PDMS and beeswax for drag reduction of internal turbulent flow. Applied Surface Science. 513: 145754.

-Reinprecht, L., 2016. Wood deterioration, protection and maintenance. John Wiley & Sons. 376.

-Ren, T., 2019. One-step fabrication of robust superhydrophobic coatings with corrosion resistance by a self-curing epoxy-resin-based adhesive. Surface and Coatings Technology. 380: 125086.

-Sun, T., Feng, L., Gao, X. and Jiang, L., 2005. Bioinspired surfaces with special wettability. Accounts of Chemical Research. 38: 644–652.

-Torun, I., Ruzi, M., Er, F. and Onses, M.S., 2019. Superhydrophobic coatings made from biocompatible polydimethylsiloxane and natural wax. Progress in Organic Coatings. 136: 105279, https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.105279.

-Tu, K., Wang, X., Kong, L., Chang, H. and Liu, J., 2016. Fabrication of robust, damage-tolerant superhydrophobic coatings on naturally micro-grooved wood surfaces. RSC Adv. 6: 701–707.

-Tu, K.; Wang, X.; Kong, L. and Guan, H., 2018. Facile preparation of mechanically durable, self-healing and multifunctional superhydrophobic surfaces on solid wood. Materials & Design. 140: 30–36.

-Tuong, V.M., Huyen, N.V., Kien, N.T. and Dien, N.V., 2019. Durable Epoxy@ZnO Coating for Improvement of Hydrophobicity and Color Stability of Wood. Polymers. 11: 1388.

-Wang, D., Huang, J., Guo, Zh. and Liu, W., 2021. Durable mixed edible wax coating with stretching superhydrophobicity. Journal of Materials Chemistry A. 9: 1495–1499.

-Wang, S., Liu, C., Liu, G., Zhang, M., Li, J. and Wang, C., 2011. Fabrication of superhydrophobic wood surface by a sol-gel process. Applied Surface Science. 258: 806–810.

-Wang, T., Lu, Z., Wang, X.Q., Zhang, Z., Zhang, Q., Yan, B. and Wang, Y., 2021. A compound of ZnO/PDMS with photocatalytic, self-cleaning and antibacterial properties prepared via two-step method. Applied Surface Science. 550: 149286.

-Zhao, X., Hu, T. and Zhang, J., 2018. Superhydrophobic coatings with high repellency to daily consumed liquid foods based on food grade waxes. Journal of Colloid and Interface Science. 515: 255–263.