

Green Synthesis of Silane-Modified Zinc Oxide Nanoparticles for the Fabrication of Superhydrophobic and Thermally Stable Wood Coatings

Nazanin Rafiee Parkoohi¹, Fatemeh Elmi^{2*}

1- M.Sc. in Marine Chemistry, University of Mazandaran, Faculty of Marine and Environmental Sciences

2- 1. Corresponding author, Associate Professor of Marine Chemistry, University of Mazandaran, Faculty of Marine and Environmental Sciences, Email: f.elmi@umz.ac.ir

Received: December 2025

Accepted: April 2026

Abstract

Problem definition and objectives: Wood, as a renewable bio-based material, is widely used in construction, marine, and furniture industries due to its favorable mechanical strength, ease of processing, thermal insulation properties, and environmental compatibility. However, the hydrophilic nature and porous structure of wood significantly reduce its durability when exposed to moisture, biological degradation, and other environmental factors. Water penetration into the wood structure can lead to deterioration of mechanical properties, dimensional instability, and ultimately a reduction in service life. Moreover, repeated wet-dry cycles may generate internal stresses that accelerate surface degradation. Therefore, the development of environmentally friendly and sustainable protective coatings to enhance wood durability is of considerable importance. In this study, the main objective was the green synthesis of zinc oxide (ZnO) nanoparticles using orange peel extract and their application in wood surface modification, combined with silane functionalization, to fabricate a superhydrophobic coating with improved thermal stability.

Methodology: Zinc oxide nanoparticles were prepared by a green synthesis method using orange peel extract as a reducing and stabilizing agent. The wood coating process was carried out in two steps: first, ZnO nanoparticles were deposited on the wood surface, and then the samples were functionalized with a silane solution to strengthen the bonding between the coating and the wood substrate. To investigate the chemical structure and confirm nanoparticle formation, Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD) analyses were performed. The microstructure and nanoparticle distribution on the wood surface were evaluated using field emission scanning electron microscopy (FESEM). Thermal stability of the samples was examined by thermogravimetric analysis (TGA/DTG), and surface hydrophobicity was assessed by water contact angle measurement.

Results: FTIR and XRD results confirmed the successful formation of ZnO nanoparticles and the presence of silane functional groups on the wood surface. FESEM images showed a uniform distribution of nanoparticles on the wood surface. TGA/DTG analysis demonstrated that treated samples exhibited higher thermal stability compared to untreated wood. Furthermore, contact angle measurements indicated a significant increase in hydrophobicity of the modified samples, suggesting the formation of a low surface energy and nano-rough surface.

Conclusion: Surface modification of wood using green-synthesized ZnO nanoparticles and silane functionalization resulted in a significant improvement in the protective properties of wood. This process led to enhanced hydrophobicity and improved thermal stability, and the performance of the formed coating was effectively improved. The proposed method can be considered an environmentally friendly and efficient approach for increasing wood durability in various industrial applications.

Keywords: Enhanced wood durability, Surface chemical modification, Citrus extract.

سنتز سبز نانوذرات اکسید روی اصلاح شده با سیلان برای ساخت پوشش های فوق آب گریز و دارای پایداری حرارتی بر روی چوب

نازنین رفیعی پرکوهی^۱، فاطمه علمی^{۲*}

۱- کارشناسی ارشد شیمی دریا، دانشگاه مازندران و دانشکده علوم دریایی و محیطی

۲- نویسنده مسئول، دانشیار شیمی دریا، دانشگاه مازندران و دانشکده علوم دریایی و محیطی. رایانامه: f.elmi@umz.ac.ir

تاریخ دریافت: دی ۱۴۰۴

تاریخ پذیرش: فروردین ۱۴۰۴

چکیده

بیان مساله و اهداف: چوب به عنوان یک ماده زیستی تجدیدپذیر، به دلیل ویژگی هایی مانند استحکام مناسب، فراوری آسان، عایق بودن حرارتی و سازگاری با محیط زیست، کاربرد گسترده ای در صنایع ساختمانی، دریایی و مبلمان دارد. با این حال، ماهیت آب دوست و ساختار متخلخل آن سبب کاهش دوام در برابر رطوبت، تخریب زیستی و عوامل محیطی می شود. نفوذ آب به ساختار چوب می تواند منجر به افت خواص مکانیکی، کاهش پایداری ابعادی و کاهش عمر مفید آن گردد. از سوی دیگر، چرخه های تر و خشک شدن مکرر می تواند تنش های داخلی ایجاد کرده و تخریب تدریجی سطح چوب را تشدید نماید. بنابراین، توسعه پوشش های حفاظتی پایدار و سازگار با محیط زیست برای بهبود دوام چوب اهمیت زیادی دارد. در این پژوهش، هدف سنتز سبز نانوذرات اکسید روی (ZnO) با استفاده از عصاره پوست پرتقال و به کارگیری آن ها در اصلاح سطح چوب به همراه عامل دار سازی سیلانی جهت ایجاد پوششی فوق آب گریز و دارای پایداری حرارتی بالا بود.

مواد و روشها: نانوذرات اکسید روی به روش سنتز سبز و با استفاده از عصاره پوست پرتقال به عنوان عامل کاهنده و پایدار کننده تهیه شدند. پوشش دهی چوب در دو مرحله انجام شد: ابتدا نانوذرات ZnO بر سطح چوب لایه نشانی گردیدند و سپس نمونه ها با محلول سیلان عامل دار شدند تا پیوند بین پوشش و بستر چوب تقویت شود. به منظور بررسی ساختار شیمیایی و تأیید تشکیل نانوذرات، آزمون های طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR) و پراش پرتو ایکس (XRD) انجام شد. ریزساختار و توزیع نانوذرات بر سطح چوب با استفاده از میکروسکوپ الکترونی روبشی گسیل میدانی (FESEM) ارزیابی گردید. پایداری حرارتی نمونه ها به کمک آنالیز گرمایوزنی (TGA/DTG) بررسی شد و خاصیت آب گریزی سطح با اندازه گیری زاویه تماس آب مورد سنجش قرار گرفت.

نتایج: نتایج FTIR و XRD نشان دهنده تشکیل موفق نانوذرات ZnO و حضور گروه های عاملی سیلانی بر سطح چوب بود. تصاویر FESEM توزیع یکنواخت نانوذرات را بر روی سطح چوب تأیید کردند. آزمون های TGA/DTG نشان داد که نمونه های تیمار شده نسبت به چوب کنترل، پایداری حرارتی بالاتری دارند. همچنین، اندازه گیری زاویه تماس بیانگر افزایش قابل توجه خاصیت آب گریزی در نمونه های اصلاح شده بود که نشان دهنده ایجاد سطحی با انرژی سطحی پایین و ساختار زبر در مقیاس نانو است.

نتیجه گیری: اصلاح سطح چوب با استفاده از نانوذرات ZnO سنتز شده به روش سبز و عامل دار سازی سیلانی منجر به بهبود قابل توجه خواص حفاظتی چوب شد. این فرآیند موجب افزایش آب گریزی و ارتقای پایداری حرارتی گردید و عملکرد پوشش ایجاد شده را به طور مؤثری بهبود بخشید. روش ارائه شده می تواند به عنوان رویکردی سازگار با محیط زیست و کارآمد برای افزایش دوام چوب در کاربردهای صنعتی مختلف مورد استفاده قرار گیرد.

واژه های کلیدی: بهبود دوام چوب، اصلاح شیمی سطح، عصاره مرکبات.

مقدمه

چوب یک ماده طبیعی، تجدیدپذیر و زیست‌پایه است که از ساختار سلولی پیچیده‌ای تشکیل شده و عمدتاً شامل سلولز، همی‌سلولز و لیگنین می‌باشد. ساختار سلسله‌مراتبی و ترکیب شیمیایی ویژه چوب، آن را به ماده‌ای سبک با نسبت استحکام به وزن بالا، عایق حرارتی مناسب و قابلیت فرآوری آسان تبدیل کرده‌است. چوب جایگاه مهمی در صنایع ساختمانی، دریایی، مبلمان و سازه‌های مهندسی به دلیل غیرسمی بودن، در دسترس بودن، قابلیت تجدیدپذیری و هزینه نسبتاً پایین دارد. با این حال، ماهیت آب‌دوست اجزای لیگنوسلولزی و وجود تخلخل‌های ذاتی در ساختار چوب باعث می‌شود این ماده در برابر رطوبت، تغییرات دمایی، اشعه فرابنفش و عوامل زیستی نظیر قارچ‌ها و باکتری‌ها آسیب‌پذیر باشد. جذب رطوبت منجر به تورم و انقباض متناوب، کاهش پایداری ابعادی، افت خواص مکانیکی و در نهایت کاهش عمر مفید چوب می‌شود. همچنین، تابش اشعه فرابنفش می‌تواند باعث تخریب لیگنین و تغییر رنگ سطحی چوب گردد. از این‌رو، بهبود دوام و عملکرد چوب از طریق روش‌های اصلاحی مختلف همواره مورد توجه پژوهشگران بوده‌است [۱]. در سال‌های اخیر، پژوهش‌های متعددی به بررسی رفتار چوب در شرایط محیطی واقعی پرداخته‌اند و نشان داده‌اند که چرخه‌های تر-خشک شدن، نوسانات دمایی و تابش خورشیدی از عوامل اصلی تخریب تدریجی چوب در کاربردهای بیرونی هستند. جذب رطوبت نه تنها موجب ناپایداری ابعادی می‌شود، بلکه با تسهیل فعالیت قارچ‌ها و باکتری‌ها، تخریب زیستی را نیز تسریع می‌کند. از سوی دیگر، تخریب فوتوشیمیایی لیگنین تحت تابش UV منجر به تضعیف لایه سطحی، افزایش زبری و کاهش مقاومت مکانیکی می‌شود. این مسائل سبب شده است که پژوهش‌های جدید به سمت توسعه راهکارهای حفاظتی سطحی با هدف کاهش جذب آب، افزایش مقاومت در برابر UV و بهبود دوام حرارتی چوب سوق پیدا کنند. در این زمینه، استفاده از پوشش‌های نانوساختار و سطوح آب‌گریز به عنوان رویکردهایی نوین و کم‌تهاجمی مورد توجه قرار گرفته است، زیرا این روش‌ها می‌توانند بدون تغییر محسوس در ظاهر چوب، عملکرد حفاظتی آن را بهبود دهند [۲-۴].

پیشرفت‌های اخیر در نانوفناوری، امکانات بیشتری را برای اصلاح چوب فراهم کرده‌اند. نانو مواد با سطح ویژه بالا، توانایی نفوذ عمیق، پتانسیل زیادی برای بهبود پایداری و عملکرد بلندمدت چوب نشان می‌دهند [۵]. در دهه گذشته، استفاده از نانو مواد مبتنی بر فلز در استراتژی‌های محافظت از چوب رشد قابل توجهی داشته است و عمدتاً با هدف جلوگیری از تخریب زیستی و افزایش ماندگاری پوشش‌های سطحی انجام شده‌است [۶]. نانوذراتی مانند مس و نقره، همراه با نانوساختارهای اکسید فلزی مانند اکسید روی (ZnO) و اکسید آلومینیوم (Al_2O_3)، به‌طور گسترده‌ای برای کاربردهای ضد میکروبی و حفاظتی بررسی شده‌اند. این افزودنی‌های نانومقیاس نه تنها دوام چوب را افزایش می‌دهند، بلکه به توسعه سیستم‌های حفاظت از چوب پایدار و با عملکرد بالا کمک می‌کنند [۷، ۸]. نانوذرات اکسید روی به عنوان یک ماده چندکاربردی شناخته شده‌است که به دلیل فعالیت کاتالیزوری نوری، رسانایی الکتریکی، اثرات ضدباکتری و مقاومت در برابر اشعه فرابنفش کاربردهای گسترده‌ای در پژوهش‌های بنیادی و صنایع دارد [۹]. علاوه بر این، نانوذرات اکسید روی دارای تراکم بالایی از گروه‌های هیدروکسیل سطحی است که اتصال قوی با زیرلایه‌های لیگنوسلولزی را تسهیل می‌کند [۱۰-۱۲].

روش‌های مختلفی از جمله سل-ژل، سنتز مایکروویوی و تبخیر حرارتی برای تولید نانوذرات اکسید روی توسعه یافته‌اند [۱۳]. با این حال، این روش‌ها غالباً مستلزم استفاده از حلال‌های آلی، عوامل کاهنده سمی و شرایط واکنشی پراثرزی هستند که نگرانی‌های زیست‌محیطی و ایمنی ایجاد می‌کنند. در پاسخ به این چالش، سنتز سبز نانوذرات به عنوان رویکردی پایدار مطرح شده‌است که در آن ترکیبات زیستی موجود در عصاره‌های گیاهی، نظیر پلی‌فنول‌ها، فلاونوئیدها و اسیدهای آلی، به‌طور هم‌زمان نقش عامل کاهنده و پایدارکننده را ایفا می‌کنند. این ترکیبات با کمپلکس شدن با یون‌های فلزی و کنترل فرآیند هسته‌زایی و رشد بلور، امکان تولید نانوذرات با توزیع اندازه مناسب و پایداری بالاتر را فراهم می‌سازند [۱۴-۱۶]. مطالعات اخیر نشان داده‌اند که سنتز سبز ZnO با استفاده از عصاره‌های گیاهی می‌تواند منجر به تشکیل فاز خالص و رتزیت با ویژگی‌های ساختاری مناسب شود و در عین حال سمیت فرآیند را به‌طور قابل توجهی کاهش

برای دستیابی به رفتار فوق‌آب‌گریز، تنها کاهش انرژی سطحی کافی نیست و ایجاد زبری در مقیاس میکرو و نانو نیز ضروری است. در این راستا، استفاده از نانوذرات معدنی می‌تواند ناهم‌واری سطحی لازم را فراهم کرده و در کنار اصلاح شیمیایی، یک ساختار دوگانه (زبری و انرژی سطحی پایین) ایجاد کند که شرط اصلی تشکیل سطوح فوق‌آب‌گریز است.

بر همین اساس، در این مطالعه نانوذرات اکسید روی سنتز شده از طریق سنتز سبز با استفاده از عصاره پوست پرتقال بر روی چوب به عنوان لایه اول پوشش‌دهی شد. عصاره پوست پرتقال به‌عنوان عامل زیستی سنتز، به دلیل دارا بودن ترکیبات فنولی، فلاونوئیدی و اسیدهای آلی (مانند اسید سیتریک) انتخاب شد که قادرند به‌طور هم‌زمان نقش عامل کاهنده و پایدارکننده را در فرآیند هسته‌زایی و رشد نانوذرات ایفا کنند. علاوه بر این، پوست پرتقال یک پسماند کشاورزی فراوان، کم‌هزینه و زیست‌سازگار است که استفاده از آن با اصول شیمی سبز، کاهش مصرف مواد شیمیایی خطرناک و حرکت به‌سوی فناوری‌های پایدار هم‌راستا می‌باشد. حضور این نانوذرات علاوه بر ایجاد زبری در مقیاس نانو، می‌تواند مقاومت در برابر اشعه فرابنفش و پایداری حرارتی را نیز افزایش دهد. سپس هگزادسیل‌تری‌متوکسی‌سیلان برای ایجاد پوشش دوم روی نمونه‌های چوب/اکسید روی لایه‌نشانی گردید تا هم‌زمان پیوند شیمیایی پایدار با زیرلایه و کاهش انرژی سطحی حاصل شود.

هدف این پژوهش بررسی امکان ایجاد یک ساختار هیبریدی آلی-معدنی بر سطح چوب از طریق سنتز سبز نانوذرات اکسید روی و اصلاح سیلانی، و ارزیابی تأثیر آن بر ویژگی‌های ترشوندگی و پایداری حرارتی سطح چوب بود. در این راستا، ایجاد سطحی با آب‌گریزی بالا و چسبندگی مناسب به زیرلایه چوب به‌عنوان رویکردی برای کاهش نفوذ آب و بهبود رفتار سطحی چوب مورد بررسی قرار گرفت. اندازه‌گیری پایداری حرارتی نیز با توجه به حضور فاز معدنی ZnO و پیوندهای سیلوکسانی در ساختار هیبریدی انجام شد، زیرا این اجزا می‌توانند بر رفتار تخریب حرارتی لایه سطحی تأثیرگذار باشند. از این‌رو، آزمون TGA به‌منظور مقایسه رفتار حرارتی نمونه اصلاح‌شده با نمونه کنترل و ارزیابی تغییرات احتمالی در الگوی تجزیه حرارتی مورد استفاده قرار گرفت. نتایج این

دهد [۱۸، ۱۷]. به‌عنوان نمونه، در پژوهش‌های مروری جدید گزارش شده‌است که پارامترهایی نظیر pH، دمای استخراج و ترکیب فیتوشیمیایی عصاره نقش تعیین‌کننده‌ای در اندازه، ریخت‌شناسی و پایداری نانوذرات ZnO دارند [۱۶، ۱۵]. با وجود مزایایی همچون سازگاری زیست‌محیطی، هزینه کمتر و هم‌راستایی با اصول شیمی سبز، یکی از چالش‌های این روش، وابستگی ویژگی‌های نانوذرات به ترکیب شیمیایی متغیر عصاره‌های گیاهی است که می‌تواند بر تکرارپذیری فرآیند اثرگذار باشد [۱۹، ۱۶]. با این حال، طبیعت قطبی و آب‌دوستی نانوذرات اکسید روی می‌تواند مقاومت در برابر رطوبت پوشش‌های چوب را کاهش دهد [۲۱، ۲۰]. برای غلبه بر این مشکل، نانو مواد اغلب با ترکیبات با انرژی سطحی پایین با استفاده از روش‌هایی مانند سل-ژل، رسوب‌گذاری شیمیایی، حاکاکی شیمیایی و غوطه‌وری ترکیب می‌شوند تا سطوح فوق‌آب‌گریز ایجاد کنند [۲۲]. این پوشش‌ها، تمایل به جذب آب را کاهش داده و عملکردهایی مانند پایداری حرارتی و خودتمیزشوندگی را فراهم می‌کنند [۲۳].

اجزای اصلی چوب شامل سلولز، لیگنین و همی‌سلولز حاوی گروه‌های هیدروکسیل فراوانی هستند که به عنوان نقاط واکنش‌پذیر برای اتصال کووالانسی با ارگانوسیلان‌ها عمل می‌کنند [۲۴]. این گروه‌های قطبی نقش مهمی در رفتار آب‌دوستی چوب داشته و در عین حال بستر مناسبی برای اصلاح شیمی سطح فراهم می‌کنند. تعامل بین ارگانوسیلان‌ها و این پلیمرهای زیستی از طریق واکنش‌های تراکمی بین گروه‌های آلکوکسی سیلان‌ها و گروه‌های هیدروکسیل بستر چوب تسهیل می‌شود [۲۵]، که منجر به تشکیل پیوندهای سیلوکسانی پایدار و ایجاد یک لایه شیمیایی متصل به زیرلایه لیگنوسلولزی می‌گردد. این نوع پیونددهی کووالانسی، چسبندگی پوشش به چوب را افزایش داده و دوام لایه اصلاح‌شده را در برابر شستشو و عوامل محیطی بهبود می‌بخشد. هگزادسیل‌تری‌متوکسی‌سیلان، یک سیلان آلی با زنجیره هیدروکربنی بلند، به‌طور مؤثر انرژی سطحی چوب اصلاح‌شده را کاهش می‌دهد و منجر به افزایش آب‌گریزی می‌شود [۲۶]. زنجیره‌های آلکیلی بلند این ترکیب، لایه‌ای با انرژی سطحی پایین ایجاد می‌کنند که مانع نفوذ قطرات آب به داخل ساختار متخلخل چوب می‌شود. با این حال،

نمونه، اندازه‌گیری در حداقل سه نقطه مختلف سطح و در سه تکرار مستقل انجام شد و نتایج به‌صورت میانگین $\pm$ انحراف معیار گزارش گردید. به‌منظور بررسی معناداری اختلاف بین نمونه‌ها، تحلیل آماری با استفاده از آزمون ANOVA یک‌طرفه و سطح معنی‌داری ۰/۰۵ انجام شد. تحلیل ساختار بلوری با پراش اشعه ایکس^۳ (XRD; X'Pert Pro MPD, PANalytical, Netherlands) بر روی نانوذرات اکسید روی سنتز شده انجام شد. اندازه‌گیری‌ها با تابش $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) و در شرایط ۴۰ کیلوولت و ۴۰ میلی‌آمپر صورت گرفت. الگوهای پراش در بازه زاویه‌ای پیک‌ها در 2θ برابر با 20° تا 80° ثبت شدند و پیک‌های حاصل با داده‌های مرجع (JCPDS) برای تأیید ساختار و ریزیت ZnO تطبیق داده شدند. ریخت‌شناسی سطح با میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FESEM; MIRA III, TESCAN, Czech Republic) در ولتاژ شتاب‌دهی ۱۵ کیلوولت مورد بررسی قرار گرفت. پیش از تصویرگیری، نمونه‌ها با یک لایه نازک طلا پوشانده شدند تا رسانایی افزایش یابد. آنالیز توزین حرارتی/مشتق توزین حرارتی (TGA/DTG) ۴ با استفاده از دستگاه (SDT Q600 V20.9 Build 20; TA Instruments, USA) در بازه دمایی 25°C تا 700°C و با نرخ گرمایش 10°C/min انجام شد. آزمایش‌ها در اتمسفر گاز آرگون به‌عنوان محیط خنثی و تحت جریان گاز کنترل‌شده صورت گرفت. تغییرات جرم نمونه‌ها به‌عنوان تابعی از دما ثبت گردید و منحنی مشتق کاهش جرم (DTG) به‌منظور تعیین دماهای تخریب و مقایسه رفتار حرارتی نمونه‌های اصلاح‌شده و نمونه کنترل مورد تحلیل قرار گرفت. در آزمون خودتمیزشوندگی، نمونه چوب اصلاح‌شده و کنترل با زاویه 30° نسبت به صفحه افقی تثبیت گردید. مقدار مشخصی از پودر قهوه‌ای به عنوان ذرات آلودگی خشک به‌طور یکنواخت روی سطح پاشیده شد تا یک لایه نازک ایجاد شود. سپس یک قطره آب با حجم $6 \mu\text{L}$ ، توسط سرنگ $2/5 \text{ mL}$ و با زاویه

کار می‌تواند پایه‌ای برای توسعه پوشش‌های مقاوم و چندکاربردی برای حفاظت از چوب در محیط‌های متنوع باشد.

مواد و روش‌ها

مواد

پوست پرتقال به عنوان پیش‌ماده طبیعی برای سنتز سبز نانوذرات اکسید روی استفاده گردید. مواد شیمیایی شامل $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (مرک، ۹۸٪)، NaOH (مرک، ۹۷٪)، استون (مرک، ۹۹.۸٪)، اتانول (مرک، ۹۶٪)، اسید استیک (مرک، ۱۰۰٪) و هگزادسیل‌تری‌متوکسی‌سیلان (مرک، ۸۵٪) مورد استفاده قرار گرفتند.

روش‌ها

برای شناسایی گروه‌های عاملی و تأیید اصلاح سطح، از طیف‌سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه ۱ (FTIR; RXI, Perkin Elmer, USA) در محدوده عدد موجی $1\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ استفاده شد. لایه سطحی نمونه‌های کنترل و اصلاح‌شده به‌آرامی با کاردک جدا شده و به‌صورت پودر جمع‌آوری گردید. نمونه پودری پس از خشک‌سازی، با KBr با نسبت تقریبی ۱–۲ میلی‌گرم نمونه به حدود ۱۰۰ میلی‌گرم KBr و سپس تحت فشار بالا به قرص شفاف تبدیل گردید. قرص‌های تهیه‌شده در مسیر پرتوی مادون قرمز قرار داده شده و طیف‌ها ثبت شدند. طیف نمونه‌های اصلاح‌شده با نمونه کنترل مقایسه شد تا تغییرات باندهای مربوط به گروه‌های OH ، پیوندهای Si-O-Si ، Si-O-C و باندهای مشخصه Zn-O مورد ارزیابی قرار گیرد. اندازه‌گیری زاویه تماس^۲ آب با استفاده از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس (OCA 15 Plus, DataPhysics Instruments, Germany) بر روی نمونه‌های پوشش‌دار و بدون پوشش انجام گردید. آزمون به صورت استاتیکی انجام شد. برای هر نمونه، یک قطره آب با حجم ثابت $1 \mu\text{L}$ به آرامی روی سطح قرار داده شد. سرعت قطره‌گذاری حدود $1 \mu\text{L/s}$ تنظیم گردید. زاویه تماس در زمان مشخص پس از قرارگیری قطره ثبت گردید. برای هر

³ X-ray Diffraction (XRD)

⁴ Thermal Gravimetric Analysis/ Derivative Thermal Gravimetric (TGA/DTG)

¹ Fourier Transform Infrared (FTIR)

² Contact Angle (CA)

فنولی و دارای گروه‌های حلقوی آروماتیک هیدروکسیل‌دار، در طول تشکیل نانوذرات به‌عنوان عوامل کاهنده و پایدارکننده طبیعی عمل کردند. برای سنتز نانوذرات اکسید روی، مقدار ۱۶ g نیترات روی شش‌آبه به ۳۴۰ mL از عصاره پوست پرتقال افزوده شد. مقدار pH محلول با افزودن قطره‌ای محلول ۲M از NaOH، تحت هم‌زدن مغناطیسی مداوم در دمای محیط، به 10 ± 0.1 تنظیم گردید. مخلوط حاصل به مدت یک ساعت دیگر هم زده شد، سپس به حمام آب منتقل و به مدت ۵۰ دقیقه در دمای 60°C تحت هم‌زدن پیوسته نگه داشته شد تا فرایند تشکیل نانوذرات تسهیل گردد. پس از پایان واکنش، سوسپانسیون حاصل صاف شد و رسوب جمع‌آوری شده به‌طور کامل با آب مقطر شست‌وشو داده شد تا به pH خنثی برسد. در ادامه، محصول در آن در دمای 150°C به مدت ۲۰۰ دقیقه خشک شد. سپس، در کوره الکتریکی در دما 400°C کلسینه گردید [۲۹].

پوشش‌دهی چوب با اکسید روی/سیلان

جهت پوشش‌دهی لایه اول چوب‌ها، برای هر قطعه چوب $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ ، ۰.۲۵ g اکسید روی و ۱/۷ mL آب مقطر (۰/۱۸ M) استفاده شد. برای آزمون خودتمیزشوندگی از چوب با ابعاد $2 \times 2 \times 2 \text{ cm}^3$ استفاده شد. ابعاد بزرگ‌تر نمونه‌ها در آزمون خودتمیزشوندگی به دلیل ماهیت این آزمون انتخاب شد. در این آزمون، حرکت و لغزش قطرات آب روی سطح مورد ارزیابی قرار می‌گیرد و استفاده از سطح بزرگ‌تر امکان مشاهده دقیق‌تر رفتار لغزش و کاهش اثر لبه‌های نمونه را فراهم می‌کند. لازم به ذکر است که ترکیب پوشش و شرایط آماده‌سازی در هر دو ابعاد کاملاً یکسان بوده و تنها مساحت سطح برای ارزیابی عملکرد عملی افزایش یافته است. برای لایه‌نشانی این ابعاد، ۰/۲۸ g اکسید روی و ۲۸/۶ mL آب مقطر (۰/۱۲ M) استفاده شد. چوب‌ها به مدت یک هفته در محلول آبی اکسیدروی غوطه‌ور شدند تا نفوذ کافی ذرات در نواحی متخلخل سطحی و دستیابی به یکنواختی پوشش فراهم شود. در طول این مدت، نمونه‌ها در شرایط پایدار و بدون ایجاد تنش مکانیکی نگهداری شدند پس از آن، چوب‌ها به آرامی از محلول خارج محلول خارج شده و ابتدا در دمای محیط قرار داده شدند تا آب سطحی

تقریبی 45° نسبت به سطح، بر روی نمونه رها شد. حرکت قطره روی سطح مشاهده و ثبت شد. همچنین به‌منظور بررسی مقاومت سطح در برابر لکه‌پذیری، قطرات مساوی از مایعات مختلف شامل آب‌میوه، آب‌لیمو، شیر و نسکافه فوری بر روی سطح نمونه‌ها به مدت ۲ ساعت قرار داده شدند. وضعیت لکه‌های ایجادشده پس از زمان تماس به‌صورت کیفی بررسی گردید.

آماده‌سازی نمونه‌های چوب

چوب راش (*Fagus orientalis*)، یک گونه چوب پهن برگ با ساختار نسبتاً همگن و کاربرد گسترده در صنایع مختلف، به‌عنوان زیرلایه در این پژوهش مورد استفاده قرار گرفت. نمونه‌های چوب به ابعاد $1 \times 1 \times 0.2 \text{ cm}^3$ استفاده از دستگاه برش دقیق آماده شدند، به‌طوری‌که بعد 0.2 سانتی‌متر در راستای طولی و موازی با الیاف چوب قرار داشت. سطوح مورد آزمون از نوع مماسی انتخاب شدند تا یکنواختی بافت سطحی حفظ شود و از تابیدگی ناشی از ناهمسانگردی ساختار چوب جلوگیری گردد. آماده‌سازی نمونه‌ها مطابق دستورالعمل‌های استاندارد آزمون‌های فیزیکی چوب نظیر ISO 13061 [۲۷] و ASTM D143 [۲۸] انجام شد. برای یکنواختی سطح، نمونه‌ها با کاغذ سنباده ۱۵۰۰ گرید سنباده زده شدند و سپس به مدت یک ساعت در استون غوطه‌ور شدند تا ناخالصی‌های سطحی حذف شوند. پس از آن، نمونه‌ها در شرایط محیطی کنترل‌شده خشک و برای مراحل پوشش‌دهی آماده شدند.

سنتز سبز نانوذرات اکسید روی

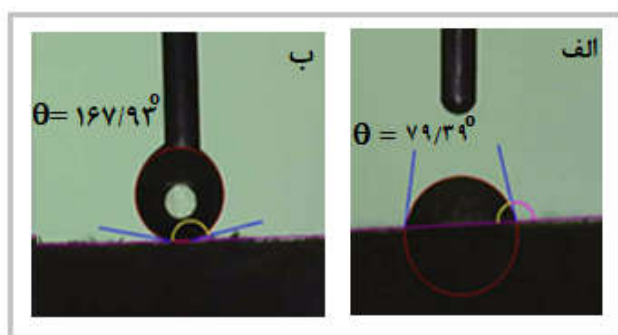
برای سنتز سبز نانوذرات اکسید روی، پوست پرتقال تازه جمع‌آوری شد، به‌طور کامل شست‌وشو داده شد و لایه نازک خارجی آن با دقت جدا گردید. قطعات پوست پرتقال خشک شده و سپس با استفاده از آسیاب مکانیکی به‌صورت پودری درآورده شدند. ۸ g پودر پوست پرتقال با آب دوبار تقطیر به حجم ۴۰۰ mL رسانده شد. محلول به آرامی به مدت ۳ ساعت روی همزن مغناطیسی هم‌زده شد. سپس، محلول سوسپانسه با کاغذصافی فیلتر و عصاره برای استفاده در فرآیند سنتز نانوذرات جمع‌آوری گردید. ترکیبات فیتوشیمیایی موجود در عصاره، به‌ویژه ترکیبات

نتایج و بحث

زاویه تماس

در این پژوهش، نانوذرات اکسید روی به عنوان لایه نخست پوشش و محلول سیلان حاوی هگزادسیل تری متوکسی سیلان (HDTMS) به عنوان لایه ثانویه جهت اصلاح سطح چوب مورد استفاده قرار گرفت. نتایج اندازه گیری زاویه تماس نمونه های کنترل و اصلاح شده در شکل ۱ ارائه شده است. زاویه تماس چوب کنترل برابر با $79/34^{\circ} \pm 2^{\circ}$ بوده که نشان دهنده رفتار آب دوست سطح چوب است. در مقابل، چوب پوشش دهی شده با اکسید روی/سیلان با زاویه تماس $167/93^{\circ} \pm 3^{\circ}$ ، فوق آب گریز است که بیانگر ایجاد سطحی فوق آب گریز با ترشوندگی بسیار پایین است. نتایج تحلیل آماری نشان داد که افزایش زاویه تماس پس از اصلاح سطح از نظر آماری معنادار بوده است ($p < 0/001$). این اختلاف معنی دار، نقش مؤثر ساختار هیبریدی آلی- معدنی در کاهش انرژی سطحی و افزایش زبری در مقیاس نانو را تأیید می کند.

به صورت تدریجی تبخیر شود و از ایجاد گرادیان رطوبتی ناگهانی جلوگیری گردد. سپس نمونه ها به مدت ۱ ساعت در دمای 150°C درون آون قرار گرفتند تا تثبیت پوشش و اتصال بهتر نانوذرات به سطح چوب حاصل شود. جهت پوشش دهی لایه دوم چوب ها با ابعاد $1 \times 1 \times 2 \text{ cm}^3$ ، $2/5 \text{ mL}$ اتانول ۹۶٪، $0/05 \text{ mL}$ هگزادسیل تری متوکسی سیلان، $6/25 \mu\text{L}$ آب دوبار تقطیر و $1/25 \mu\text{L}$ اسیداستیک ۱۰٪ استفاده شد. برای پوشش دهی ثانویه قطعات بزرگتر، از $28/6 \text{ mL}$ اتانول ۹۶٪، $0/57 \text{ mL}$ هگزادسیل تری متوکسی سیلان، $71/4 \mu\text{L}$ آب دوبار تقطیر و $21 \mu\text{L}$ اسیداستیک ۱۰٪ استفاده شد. پس از گذشت ۴ ساعت چوب ها از و در دمای محیط خشک شدند [۳۰]. به منظور اطمینان از عدم ایجاد آسیب ساختاری، سطح نمونه ها پس از تیمار حرارتی از نظر وجود ریز ترک و تغییرات ساختاری بررسی شد. تصاویر FESEM نشان داد که تیمار اعمال شده منجر به تشکیل شبکه ترک یا شکست سطحی قابل مشاهده در مقیاس میکرونی نگردیده است.

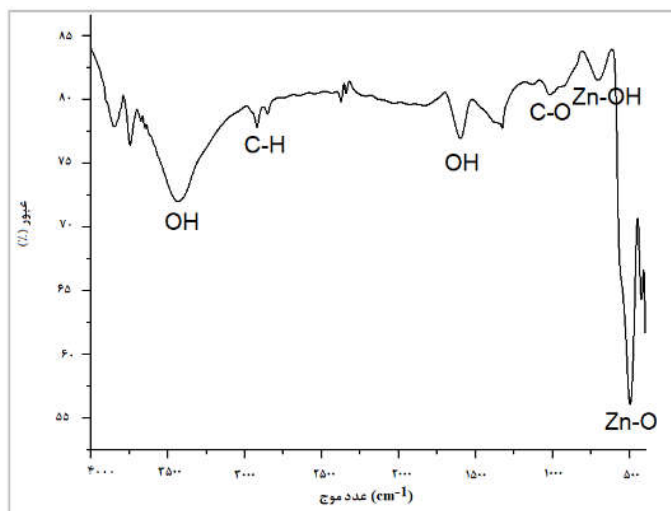


شکل ۱- زاویه تماس (الف) چوب کنترل و (ب) چوب/اکسید روی/سیلان.

طیف FTIR اکسید روی

طیف FTIR نانوذرات اکسید روی در شکل ۲ نشان داده شده است. نوار جذبی در ناحیه 497 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Zn-O است که تشکیل موفق ساختار اکسید روی را تأیید می کند. باند مربوط به Zn-OH در 710 cm^{-1} مشاهده می شود که نشان دهنده وجود گروه های هیدروکسیل سطحی بر روی نانوذرات است.

نوارهای جذبی در 1600 cm^{-1} و 3431 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات خمشی و کششی پیوند هیدروکسیل است. نوارهای جذبی خفیف در 1285 cm^{-1} و 2920 cm^{-1} مربوط به پیوند C-H است و می تواند مربوط به حضور ترکیبات آلی باقیمانده از عصاره پوست پرتقال باشد. ارتعاشات کششی ضعیف در 1020 cm^{-1} برای پیوند C-O است [۲۹].



شکل ۲- طیف FTIR نانوذرات اکسید روی.

بررسی طیف FTIR چوب‌های کنترل و تیمارشده

در ابتدا رویه سطحی چوب‌های کنترل و تیمارشده با تیغ کنده شد و به شکل پودری درآمدند. سپس، نمونه‌های پودری با نسبت ۱ به ۵ با KBr مخلوط و به شکلی قرصی با ضخامت ۰/۲۵ mm تهیه شدند. در شکل ۴ طیف FTIR چوب کنترل و چوب‌های تیمارشده مشاهده می‌شود. از آنجایی‌که دیواره سلولی چوب شامل سلولز، همی‌سلولز و لیگنین است، اصلی‌ترین ارتعاشات چوب مربوط به پیام‌های گروه هیدروکسیل و نوارهای جذبی C-H هستند که به ترتیب در محدوده طول موج‌های ۳۴۶۰ و ۲۹۲۱ cm⁻¹ قابل مشاهده هستند. نوار جذبی در ۱۵۰۰ cm⁻¹ مربوط به حلقه آروماتیک بوده که این پیام مربوط به حضور لیگنین در ساختار چوب می‌باشد [۳۴،۳۳]. در جدول ۱ نتایج حاصل از نوارهای اصلی چوب شاهد آمده‌است. باندهای ناشی از لایه نشانی چوب با نانوذرات اکسید روی نیز مشاهده می‌شود. علاوه بر نوارهای مشخصه چوب، پیک جذبی در ۵۶۶ cm⁻¹ مربوط به ارتعاشات کششی پیوند Zn-O است. ارتعاشات کششی در ۷۱۸ cm⁻¹ مربوط به Zn-OH است [۳۴-۳۶]. در طیفی که مربوط به پوشش‌دهی چوب/اکسید روی با سیلان است، پیک‌های جذبی در ناحیه ۱۱۳۰-۱۰۰۰ وجود پیوندهای Si-O را نشان می‌دهند که با ارتعاشات کششی C-O سلولز همپوشانی دارند. همانطور که در طیف FTIR چوب/اکسید روی/سیلان مشخص است، شدت نوارهای جذبی در این محدوده در مقایسه با

الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات اکسید روی

موقعیت پیک‌ها در ۲θ برابر با ۳۶/۲°، ۳۴/۴°، ۳۱/۸°، ۲۷/۵°، ۲۲/۵°، ۱۶/۶°، ۱۵/۸°، ۱۴/۴°، ۱۳/۹°، ۱۲/۵° و ۷/۶° با داده‌های JCPDS (36-1451) گزارش شده که به ترتیب به صفحات بلوری (۰۱۰)، (۰۰۲)، (۰۱۱)، (۰۱۲)، (۱۱۰)، (۰۱۳)، (۰۲۰)، (۱۱۲)، (۰۲۱)، (۰۰۴) و (۰۲۲) نسبت داده می‌شوند [۳۲،۳۱]. در شکل ۳ الگوی XRD نانوذرات اکسید روی قابل مشاهده است. تشکیل فاز هگزاگونال و رتزیت ZnO تأیید می‌شود. عدم مشاهده پیک‌های اضافی بیانگر خلوص فازی مناسب نمونه سنتز شده است. میانگین اندازه نانوذرات از طریق الگوی XRD با استفاده از معادله دبای-شرر^۱، رابطه ۱ محاسبه شد که در آن D، θ و β به ترتیب متوسط اندازه بلور برحسب نانومتر، زاویه پراش بر حسب رادیان و پهنای پیک در نصف ارتفاع بیشینه بر حسب رادیان است. در این رابطه λ طول موج اشعه X و Ks ثابت دبای-شرر است. محاسبات بر اساس پیک غالب (۰۱۱) انجام شد. نتایج نشان دادند که نانوذرات سنتز شده در محدوده نانومتری قرار دارند که با ماهیت نانوساختاری نمونه‌ها سازگار است.

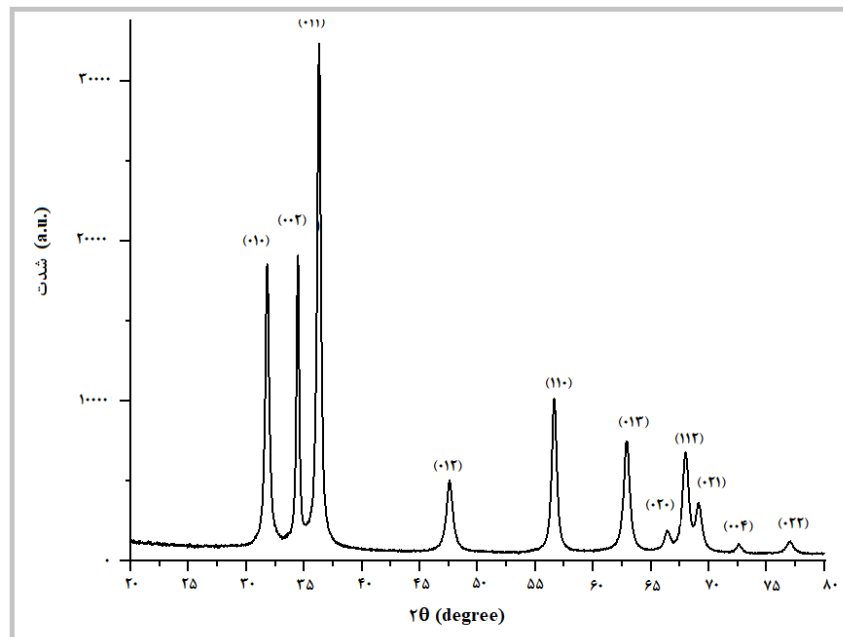
$$D = \frac{Ks\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

مطابق رابطه ۱، میانگین اندازه نانوذرات اکسید روی ۳۳/۵ nm تعیین شد.

¹ Debye-Scherrer

می‌توان آن‌ها را به گروه‌های آلکیل سیلان نسبت داد [۳۷].

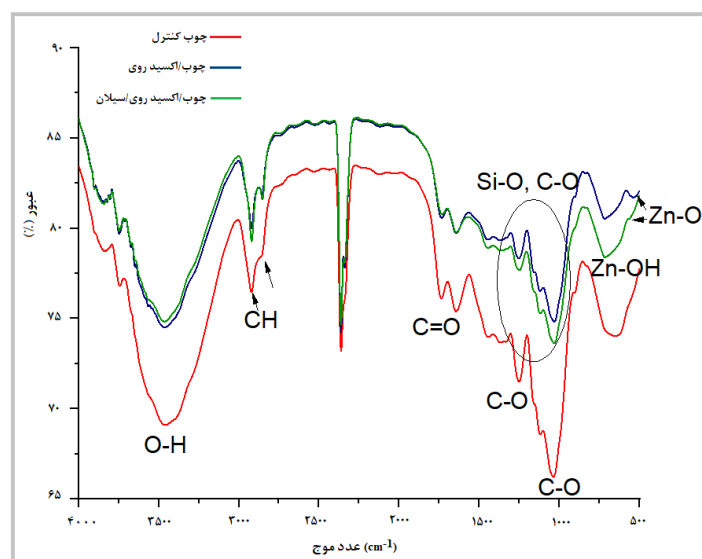
طیف FTIR چوب/اکسید روی قوی‌تر است. نوارهایی در ناحیه 2852 cm^{-1} و 2921 cm^{-1} قابل مشاهده‌است که به ترتیب ناشی از ارتعاشات کششی CH_2 و CH_3 است و



شکل ۳- الگوی پراش اشعه ایکس نانوذرات اکسید روی.

جدول ۱-نوارهای جذبی چوب کنترل [۳۴،۳۳].

عدد موج تقریبی (cm^{-1})	ماهیت ارتعاشات
۳۷۰۰-۳۱۰۰	کششی O-H
۲۸۵۰، ۲۹۲۰	کششی C-H
۲۳۶۳، ۶۶۰	جذبی CO_2
۱۷۳۶	کششی $\text{C}=\text{O}$ غیر مزدوج در آریل کتون گروه‌های کربونیل لیگنین
۱۶۴۳	کششی $\text{C}=\text{O}$ مزدوج، کتون‌های حلقوی واحدهای لیگنین
۱۴۵۵	تغییر شکل CH_2 در لیگنین
۱۳۸۱	تغییر شکل CH در سلولز و همی‌سلولز
۱۲۵۱	کششی C-O در لیگنین
۱۱۵۹	کششی نامتقارن C-O-C در سلولز و همی‌سلولز
۱۱۲۶	کششی C-O در لیگنین و پلی ساکاریدها
۱۰۳۵	کششی C-O الکل نوع ۱ در سلولز و همی‌سلولز
۹۰۳	تغییر شکل C-H حلقه گلوکز در سلولز

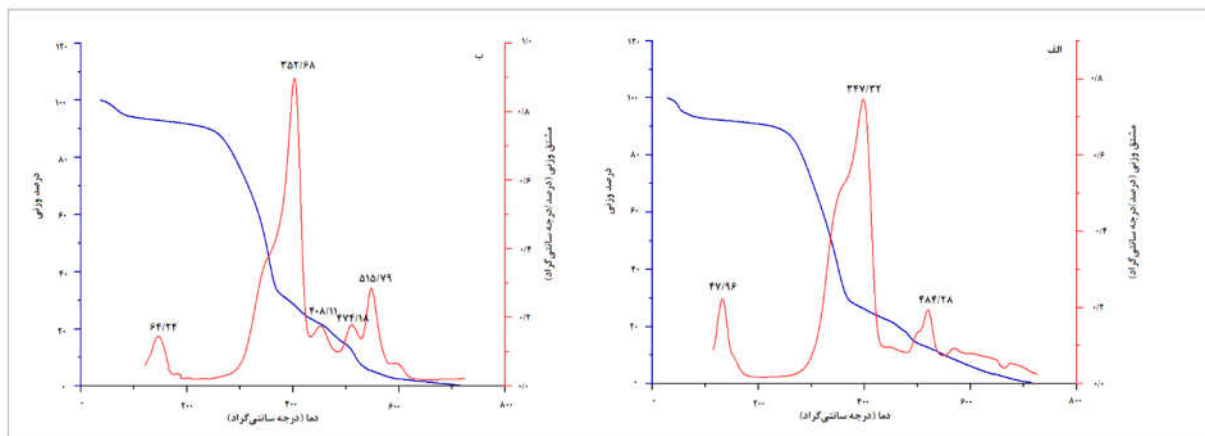


شکل ۴- طیف FTIR چوب کنترل، چوب/اکسید روی و چوب/اکسید روی/سیلان.

جایابی دمایی بیانگر بهبود پایداری حرارتی چوب پس از پوشش‌دهی است. پیک‌های اضافی مشاهده‌شده در محدوده $400-520^{\circ}\text{C}$ برای چوب/اکسید روی/سیلان ناشی از تجزیه حرارتی پیوندهای آلی سیلان Si-O-C و Si-O-Si واکنش‌های کاتالیزشده توسط اکسید روی با ساختار آروماتیکی لیگنین است [۳۶، ۳۸-۴۰]. نانوذرات اکسید روی در دمای بالا می‌توانند به‌عنوان کاتالیزور اسید-باز عمل کنند. در ناحیه لیگنین ($380-550^{\circ}\text{C}$) این نانوذرات پیوندهای C-O-C و C-C را در حلقه‌های فنولی لیگنین فعال‌تر می‌کنند و مسیرهای جدیدی از تجزیه ایجاد می‌کنند [۴۱]. در نتیجه، بخشی از لیگنین زودتر در $400-450^{\circ}\text{C}$ و قسمتی دیرتر در $500-520^{\circ}\text{C}$ تجزیه می‌شود که همین باعث چندقله‌ای شدن منحنی DTG می‌شود. در دماهای بالای 450°C ، پیوندهای بین اکسید روی و گروه‌های سیلان می‌توانند به تشکیل ترکیبات سیلیکات‌مانند یا اکسیدی پایدار منجر شوند و تخریب حرارتی را به تأخیر اندازند [۴۲].

نمودار (TGA/DTG) چوب‌های کنترل و تیمار شده

منحنی‌های آنالیز توزین حرارتی/مشتق توزین حرارتی (TGA/DTG) چوب‌های کنترل و پوشش داده شده در شکل ۵ نشان داده شده‌است. در نمودار TGA چوب کنترل، کاهش وزن در سه مرحله مجزا رخ می‌دهد که بیشترین نرخ کاهش وزن در دمای 347°C مشاهده می‌شود. اولین کاهش وزن در دمای 48°C مربوط به تبخیر آب جذب شده‌است. شروع قله در حدود 200°C نشان‌دهنده آغاز تجزیه چوب است. همی‌سلولز دارای ساختاری بی‌شکل است و تجزیه آن تا قله 300°C ادامه می‌یابد. سپس، کاهش شدید وزنی در 347°C به دلیل شکسته شدن ماکرومولکول‌های سلولز ملاحظه می‌شود. آغاز تجزیه لیگنین دمای 484°C است [۳۷]. در چوب پوشش داده شده، ضمن حضور پیک‌های اصلی در دماهای بالاتر (64°C و 353°C)، پیک‌های اضافی در محدوده 400°C تا 520°C مشاهده می‌شود که به تجزیه پوشش و برهم‌کنش آن با ساختار لیگنین مربوط است. این



شکل ۵- منحنی‌های TGA/DTG (الف) چوب کنترل و (ب) چوب/اکسید روی/سیلان.

گروه‌های غیرقطبی سبب کاهش انرژی سطحی شده و تماس آب با سطح به حداقل می‌رسد. در چنین حالتی زاویه تماس افزایش یافته و قطرات آب بدون نفوذ، به راحتی از سطح جدا می‌شوند [۴۳]. نانوذرات اکسید روی علاوه بر افزایش زبری سطح، به دلیل وجود گروه‌های هیدروکسیل سطحی بستر فعالی را برای پیوند شیمیایی با سیلان فراهم می‌کنند. در مرحله لایه نشانی دوم، HDTMS از طریق واکنش تراکمی بین گروه‌های Si-OCH₃ و گروه‌های هیدروکسیل چوب و ZnO، پیوندهای کووالانسی Si-O-Zn و Si-O-C را تشکیل می‌دهد.

این پیوندها سبب تشکیل لایه‌ای با ساختار هیبریدی آلی-معدنی بر سطح چوب می‌شود که ترکیبی از زبری ساختار و ویژگی غیرقطبی زنجیره بلند آلکیل سیلان است. این ساختار دوگانه عامل اصلی رفتار فوق‌آب‌گریزی و خاصیت خودتمیزشوندگی است. در آزمون خودتمیزشوندگی (شکل ۷-الف تا پ)، پس از پخش یکنواخت آلودگی پودری قهوه‌ای بر سطح نمونه‌ها، رفتار قطره آب بر روی چوب کنترل و چوب اصلاح‌شده مورد مقایسه قرار گرفت.

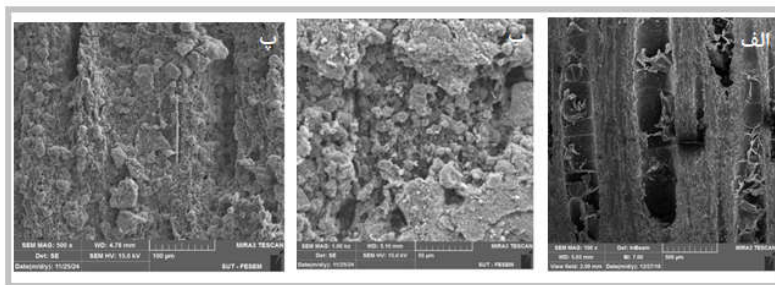
تصاویر FESEM چوب‌های کنترل و تیمار شده

شکل ۶-الف ساختار ورقه‌ای دیواره سلولی را برای چوب کنترل نشان می‌دهد. همانطور که مشخص است چوب دارای ساختاری متخلخل و در مناطقی حفره‌دار است. تصاویر FESEM چوب تیمار شده با نانوذرات اکسید روی در شکل ۶-ب مشاهده می‌شود. نانوذرات اکسید روی بصورت کلوخه‌ای به خوبی دیواره سلولی و حفرات را پوشانده‌اند. با افزایش زبری سطح، انتظار بر آن است که خاصیت آب‌گریزی افزایش یابد. پوشش سیلان بصورت متراکم تمام سطح چوب/اکسید روی را پوشاند و این سطح ناهموار می‌باشد (شکل ۶-پ). باتوجه به سطح ناهموار و با در نظر گرفتن ساختار شیمیایی HDTMS که دارای زنجیره طویل هیدروکربنی است، سطحی فوق‌آب‌گریز برای چوب/اکسید روی/سیلان مورد انتظار است که با نتایج آزمون زاویه تماس در توافق است.

نتایج آزمون خودتمیزشوندگی بر روی چوب‌های

کنترل و تیمار شده

در سطوحی که با ترکیبات آلی زنجیره بلند مانند هگزادسیل‌تری‌متوکسی‌سیلان اصلاح شده‌اند، حضور

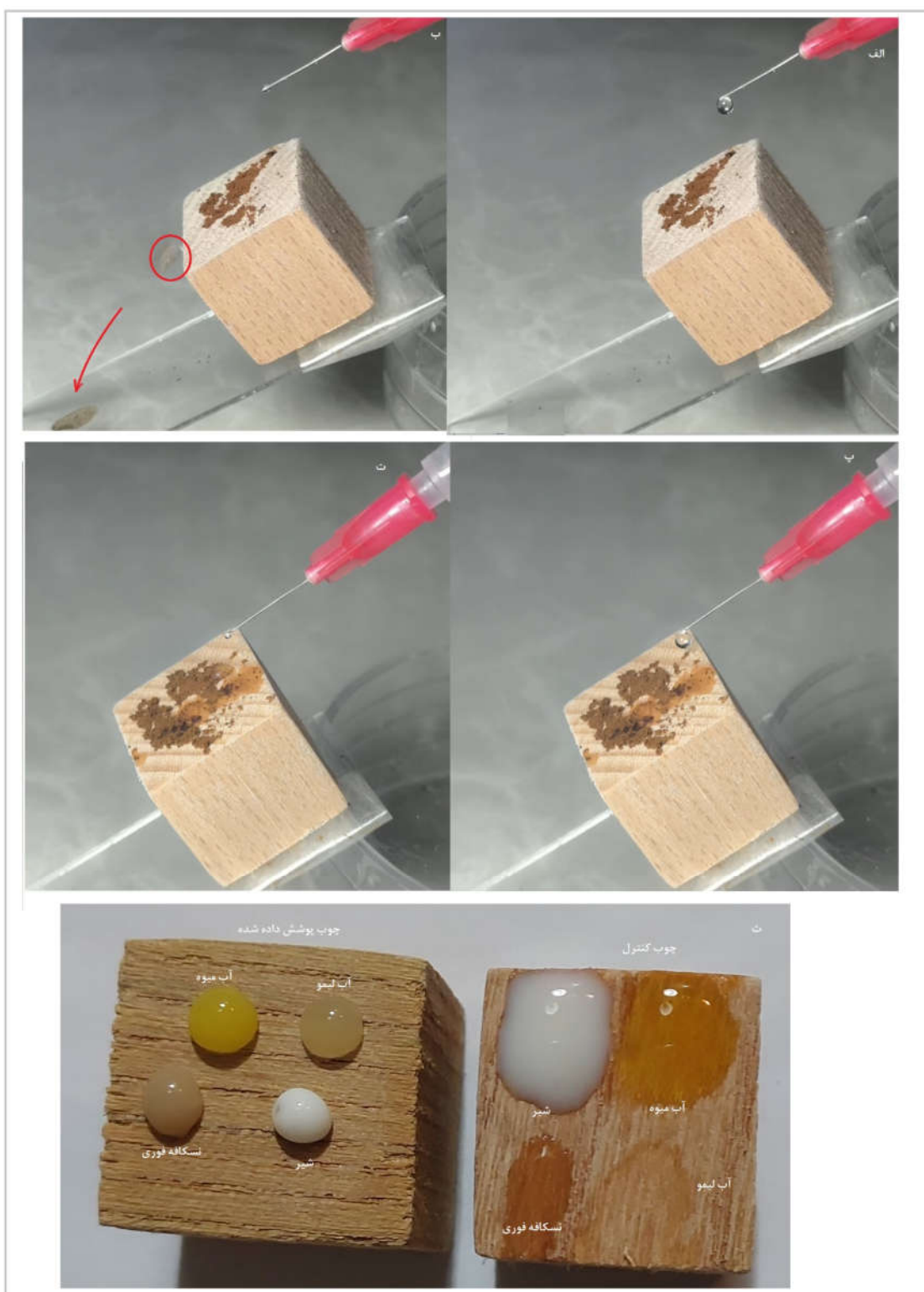


شکل ۶- تصاویر FESEM (الف) چوب کنترل با بزرگ‌نمایی $\times 100$ ، (ب) چوب/اکسید روی با بزرگ‌نمایی $\times 100$ و (پ) چوب/اکسید روی/سیلان با بزرگ‌نمایی $\times 500$.

نتیجه‌گیری

در این مطالعه، اثر همزمان پوشش‌دهی لایه اول با نانوذرات اکسید روی سنتز شده از روش سنتز سبز و لایه دوم با هگزادسیل‌تری‌متوکسی‌سیلان بر خواص آب‌گریزی و پایداری حرارتی چوب بررسی شد. نتایج نشان داد که پوشش هیبریدی آلی-معدنی زاویه تماس سطح چوب را به‌طور چشمگیری افزایش داده و خاصیت فوق‌آب‌گریزی و خودتمیزشوندگی را فراهم می‌کند. طیف‌بینی FTIR نشان می‌دهد که پوشش‌دهی نانوذرات اکسید روی و سیلان بر سطح چوب موفقیت‌آمیز بوده و لایه هیبریدی آلی-معدنی با پیوندهای شیمیایی پایدار شکل گرفته است. آنالیز حرارتی (TGA/DTG) نشان داد که پوشش‌دهی سبب افزایش مقاومت حرارتی چوب و تأخیر در تجزیه لیگنین و سلولز می‌شود. تصاویر FESEM نیز پوشش کامل نانوذرات بر دیواره‌های سلولی و افزایش زبری سطح را تأیید کرد که با نتایج زاویه تماس مطابقت دارد. بنابراین، استفاده از نانوذرات اکسید روی سنتز شده با روش سبز همراه با سیلان آلی زنجیره‌بلند، روشی مؤثر برای بهبود خواص سطحی و پایداری حرارتی چوب ارائه می‌دهد. این یافته‌ها می‌تواند پایه‌ای برای توسعه پوشش‌های مقاوم و چند کاربردی برای حفاظت از چوب در کاربردهای صنعتی باشد.

در نمونه تیمار شده با سامانه نانوذرات اکسید روی/سیلان، قطره آب بدون نفوذ به ساختار چوب، بر روی سطح لغزیده و ذرات آلودگی را با خود حمل کرد. این رفتار بیانگر چسبندگی پایین سطح ناشی از زبری نانومقیاس و کاهش انرژی سطحی است. در مقابل، در نمونه شاهد، قطره آب به‌سرعت در بافت چوب نفوذ کرد که نشان‌دهنده ماهیت آب‌دوست و فقدان خاصیت خودتمیزشوندگی در چوب کنترل است. در تصویر ۷-پ، وضعیت قطرات مایعات مختلف (آب لیمو، نسکافه، آب میوه و شیر) دو ساعت پس از قرارگیری بر سطح نمونه‌ها نشان داده شده است. در نمونه اصلاح‌شده با نانوذرات اکسید روی/سیلان، قطرات پس از گذشت دو ساعت همچنان به‌صورت کروی باقی مانده و پخش یا نفوذ قابل توجهی به ساختار چوب مشاهده نشد. این موضوع نشان‌دهنده پایداری رفتار فوق‌آب‌گریزی در بازه زمانی مورد بررسی و کاهش چسبندگی سطحی است. در مقابل، در نمونه کنترل، قطرات به‌مرور در بافت چوب نفوذ کرده و منجر به ایجاد لکه‌های مرطوب و تغییر رنگ سطح شدند. این تفاوت رفتاری بیانگر آن است که اصلاح سطح موجب کاهش جذب مایعات و مقاومت بیشتر در برابر لکه‌پذیری در مقایسه با چوب کنترل است.



شکل ۷- ارزیابی خودتمیزشوندگی سطح از طریق بررسی رفتار و لغزش قطرات آب بر روی الف و ب) چوب پوشش داده شده و پ و ت) چوب تیمار شده با اکسید روی /سیلان و ث) بررسی ماندگاری لکه‌ها پس از ۲ ساعت تماس با سطح.

منابع

- and Sabui, R. 2025. A critical review on zinc oxide nanoparticles: Synthesis, properties and biomedical applications. *Intelligent Pharmacy*, 3(1), pp.53–70.
- [14] Aigbe, U.O. and Osibote, O.A. 2024. Green synthesis of metal oxide nanoparticles, and their various applications. *Journal of Hazardous Materials Advances*, 13, 100401.
- [15] Al-darwesh, M.Y., Ibrahim, S.S. and Mohammed, A.A. 2024. A review on plant extract mediated green synthesis of zinc oxide nanoparticles and their biomedical applications. *Results in Chemistry*, 7, 101368.
- [16] Mutukwa, D., Taziwa, R.T., and Khotseng, L. 2024. A review of plant-mediated ZnO nanoparticles for photodegradation and antibacterial applications. *Nanomaterials*, 14(14), 1182.
- [17] Radulescu, D.-M., Surdu, V.-A., Fica, A., Fica, D., Grumezescu, A.-M. and Andronescu, E. 2023. Green synthesis of metal and metal oxide nanoparticles: A review of the principles and biomedical applications. *International Journal of Molecular Sciences*, 24(20), 15397.
- [18] Singh, J., Dutta, T., Kim, K.H., Rawat, M., Samddar, P., Kumar, P. 2018. 'Green' synthesis of metals and their oxide nanoparticles: Applications for environmental remediation. *Journal of Nanobiotechnology*, 16(1), 84.
- [19] Joel, C. and Badhusha, M.S. 2016. Green synthesis of ZnO nanoparticles using *Phyllanthus embilica* stem extract and their antibacterial activity. *Der Pharmacia Lettre*, 8(11), pp.6–11.
- [20] Reeks, J.M., Ali, I., Moss, W.J., Davis, E., McGillivray, S.M. and Strzhemechny, Y.M. 2021. Microscale ZnO with controllable crystal morphology as a platform to study antibacterial action on *Staphylococcus aureus*. *Biointerphases*, 16(3), 031003.
- [21] Chen, S.C. and Wei, D.H. 2022. Controlling surface wettability and plasmonic resonance of Au/ZnO heterostructured films. *Journal of Composites Science*, 6(11), 328.
- [22] Nguyen-Tri, P., Tran, H.N., Plamondon, C.O., Tuduri, L., Vo, D.V.N., Nanda, S., Mishra, A., Chao, H.P., and Bajpai, A.K. 2019. Recent progress in the preparation, properties and applications of superhydrophobic nano-based coatings and surfaces: A review. *Progress in Organic Coatings*, 132, pp.235–256.
- [23] Bao, W., Deng, Z., Zhang, S., Ji, Z. and Zhang, H. 2019. Next-generation composite coating system: Nanocoating. *Frontiers in Materials*, 6, 72.
- [24] Donath, S., Militz, H. and Mai, C. 2004. Wood modification with alkoxy silanes. *Wood Science and Technology*, 38(7), pp.555–566.
- [25] Liu, H., Zhou, T., Sun, X. and Zong, G. 2023. Organosilane-modified wood materials: A review of
- [1] Sandberg, D., Kutnar, A. and Mantanis, G. 2017. Wood modification technologies – a review. *iForest*, 10(6), pp.895–908.
- [2] Gao, X., Wang, M. and He, Z., 2023. Superhydrophobic wood surfaces: Recent developments and future perspectives. *Coatings*, 13(5), 877.
- [3] Bansal, R., Barshilia, H.C. and Pandey, K.K. 2024. Nanotechnology in wood science: Innovations and applications. *International Journal of Biological Macromolecules*, 262(Part 2), 130025.
- [4] Wei, X. and Niu, X. 2023. Recent advances in superhydrophobic surfaces and applications on wood. *Polymers*, 15(7), 1682.
- [5] Bi, W., Li, H., Hui, D., Gaff, M., Lorenzo, R., Corbi, I., Corbi, O. and Ashraf, M., 2021. Effects of chemical modification and nanotechnology on wood properties. *Nanotechnology Reviews*, 10(1), pp.978–1008.
- [6] He, Y., Li, Y., Li, Q., Xiao, W. and Xie, G. 2025. Research progress of nanotechnology on efficient and green technologies for wood preservation: A review. *Journal of Renewable Materials*, 13(4), pp.699–718.
- [7] Feng, B., Zhang, S., Wang, D., Li, Y., Zheng, P., Gao, L., Huo, D., Cheng, L., and Wei, Sh. 2022. Study on antibacterial wood coatings with soybean protein isolate nano-silver hydrosol. *Progress in Organic Coatings*, 165, 106766.
- [8] Porwal, P., Taghiyari, H.R. and Husen, A., 2022. Use of nanomaterials in the forest industry. In: Husen, A. and Siddiqi, K.S., eds. *Advances in Smart Nanomaterials and Their Applications*. Elsevier, pp.469–487.
- [9] Wang, X., Summers, C.J. and Wang, Z.L. 2004. Large-scale hexagonal-patterned growth of aligned zinc oxide nanorods for nano-optoelectronics and nanosensor arrays. *Nano Letters*, 4(3), pp.423–426.
- [10] Sun, Q., Lu, Y., Zhang, H., Yang, D., Wang, Y. and Xu, J. 2012. Improved UV resistance in wood through the hydrothermal growth of highly ordered ZnO nanorod arrays. *Journal of Materials Science*, 47, pp.4457–4462.
- [11] Wang, C., Piao, C. and Lucas, C. 2011. Synthesis and characterization of superhydrophobic wood surfaces. *Journal of Applied Polymer Science*, 119(3), pp.1667–1672.
- [12] Sun, Q., Lu, Y., Yang, D., Li, J. and Liu, Y. 2014. Preliminary observations of hydrothermal growth of nanomaterials on wood surfaces. *Wood Science and Technology*, 48, pp.51–58.
- [13] Dey, S., Mohanty, D.L., Divya, N., Bakshi, V., Mohanty, A., Rath, D., Das, S., Mondal, A., Roy, S.

- [35] Jnido, G., Ohms, G. and Viöl, W., 2021. Deposition of zinc oxide coatings on wood surfaces using the solution precursor plasma spraying process. *Coatings*, 11(2), 183.
- [36] Cui, W., Zhang, N., Xu, M. and Cai, L. 2017. Combined effects of ZnO particle deposition and heat treatment on dimensional stability and mechanical properties of poplar wood. *Scientific Reports*, 7(1), 9961.
- [37] Wang, X., Chai, Y. and Liu, J. 2013. Formation of highly hydrophobic wood surfaces using silica nanoparticles modified with long-chain alkylsilane. *Holzforschung*, 67(6), pp.667–672.
- [38] Miedzianowska, J., Masłowski, M., Rybiński, P. and Strzelec, K. 2020. Properties of chemically modified (selected silanes) lignocellulosic filler and its application in natural rubber biocomposites. *Materials*, 13, p.4163.
- [39] Ye, X., Wang, H., Zheng, K., Wu, Z., Zhou, H., Tian, K., Su, Zh., and Tian, X. 2016. The interface designing and reinforced features of wood fiber/polypropylene composites: Wood fiber adopting nano-zinc-oxide-coating via ion assembly. *Composites Science and Technology*, 124, pp.1–9.
- [40] Mastouri, A., Efhamisizi, D., Tarmian, A., Esposito Corcione, C. and Gholinejad Pirbazari, A. 2025. Silanes for conservation of archaeological woods using modeled birch wood: antifungal, physical-chemical and TGA studies. *Scientific Reports*, 15, 28815.
- [41] Zhan, W., Li, K., Liang, Z., Bu, Y., Sun, Z., Jiang, C., Zhang, J., and Ren, Sh. 2024. Thermal conversion studies of lignin pyrolysis and the catalytic effect of Fe: A reactive molecular dynamics study. *Journal of Energy Institute*, 117, 101795.
- [42] Castaldo, A., Gambale, E. and Vitiello, G. 2021. Zinc silicate thin film composites obtained by a sputtering-based approach: structural, dielectric and photovoltaic properties. *Journal of Energy Power Technology*, 3(2), 2.
- [43] Prakash, S., Xi, E. and Patel, A.J. 2016. Spontaneous recovery of superhydrophobicity on nanotextured surfaces. *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*, 113, pp.5508–551.
- research and applications. *BioResources*, 18(3), pp.6561–6582.
- [26] Shateri-Khalilabad, M. and Yazdanshenas, M.E. 2013. One-pot sonochemical synthesis of superhydrophobic organic-inorganic hybrid coatings on cotton cellulose. *Cellulose*, 20(6), pp.3039–3051.
- [27] ASTM International, 2020. *ASTM D143-Standard test methods for small clear specimens of timber*. ASTM International, West Conshohocken, PA, USA.
- [28] International organization for standardization (ISO), 2014. *ISO 13061: Physical and mechanical properties of wood — Test Methods*. ISO, Geneva, Switzerland.
- [29] Thi, T.U., Nguyen, T.T., Thi, Y.D., Thi, K.H., Phan, B.T. and Pham, K.N. 2020. Green synthesis of ZnO nanoparticles using orange fruit peel extract for antibacterial activities. *RSC Advances*, 10(40), pp.23899–23907.
- [30] Fan, Sh., Jiang, S., Wang, Z., Liang, P., Fan, W., Zhou, K., and Xu, G. 2022. Fabrication of durable superhydrophobic surface for versatile oil/water separation based on HDTMS modified PPy/ZnO. *Nanomaterials*, 12(14), 2510.
- [31] Arefi, M.R. and Rezaei-Zarchi, S. 2012. Synthesis of zinc oxide nanoparticles and their effect on the compressive strength and setting time of self-compacted concrete paste as cementitious composites. *International Journal of Molecular Sciences*, 13(4), pp.4340–4350.
- [32] Yıldırım, Ö.A. and Durucan, C. 2010. Synthesis of zinc oxide nanoparticles elaborated by microemulsion method. *Journal of Alloys and Compounds*, 506(2), pp.944–949.
- [33] Timar, M.C., Varodi, A. and Hacibektasoglu, M. 2016. Color and FTIR analysis of chemical changes in beech wood (*Fagus sylvatica* L.) after light steaming and heat treatment in two different environments. *BioResources*, 11(4), pp.8325–8343.
- [34] Fu, Y., Yu, H., Sun, Q., Li, G. and Liu, Y. 2012. Testing of the superhydrophobicity of a zinc oxide nanorod array coating on wood surface prepared by hydrothermal treatment. *Holzforschung*, 66(6), pp.739–744.