

اصلاح رزین های پلی وینیل الکل با ترکیبات آمین نوع سوم برای کاربرد در پوشش های ضدخزه خود صیقل

سید احسان قنادیانⁱ؛ مرتضی ابراهیمیⁱⁱ؛ سید محمود کثیریهⁱⁱⁱ؛ سید علی شرافتی^{iv}

چکیده

هدف از این تحقیق، سنتز یک رزین مناسب برای پوشش‌های ضدخزه خود صیقل و در عین حال سازگار با محیط زیست است. به دلیل خواص مناسب پوششی پلی وینیل الکل (PVA) و زیست تخریب پذیر بودن آن، این پلیمر به عنوان پایه رزین مورد نظر انتخاب شد. با توجه به خاصیت ضدباکتری و ضدخزه‌ای آمین‌های نوع سوم این ترکیب نیز به عنوان بیوساید سازگار با محیط زیست استفاده شد. سنتز رزین مورد نظر در دو مرحله صورت گرفت. در مرحله اول PVA توسط یک آسیل کلراید، استری شده و در مرحله بعدی واکنش کواترنیزاسیون توسط آمین‌های نوع سوم انجام گرفت. با انجام این دو واکنش، یک رزین حاوی ترکیبات بیوساید و با قابلیت هیدرولیز (خود صیقلی) به دست آمد. در این پژوهش اثر جرم مولکولی PVA، نوع آمین و درصد اصلاح توسط آمین بر سرعت سایش (خاصیت خود صیقلی رزین) بررسی شد. در ضمن نمونه‌های تهیه شده به وسیله آنالیز FTIR و تیتراسیون یون کلر شناسایی و ارزیابی شد. نتایج نشان داد که بازدهی اصلاح در مرحله کواترنیزاسیون بالاتر از ۹۲ درصد است. محدوده سرعت سایش در نمونه های ساخته شده نیز بین ۵ تا ۲۱ میکرون بر ماه به دست آمد. همچنین با افزایش درصد اصلاح و کاهش جرم مولکولی پلیمر پایه، سرعت سایش پوشش افزایش یافت.

کلمات کلید

پوشش‌های ضدخزه، پلی وینیل الکل، نمک‌های آمونیوم نوع چهارم، آمین‌های نوع سوم، زیست تخریب پذیر

Modification of poly (vinyl alcohol) resins by tertiary amines for use in self – polishing antifouling paints

E. Ghannadian; M. Ebrahimi; S.M. Kassirih; S.A. Sherafati

ABSTRACT

The aim of this research was to synthesize a modified PVA as a self – polishing antifouling resin. Modification of PVA was performed in two stages, namely esterification of PVA by an acyl chloride and quaternization of chlorine pendant group by tertiary amines. The effect of PVA molecular weight, amine type and the extent of reaction with amine on the self – polishing property of the prepared resin was investigated. FTIR analysis was used to identify the modified resins and self-polishing rate of the modified PVA was also measured. It was obtained that the yield of quaternization reactions was more than 92%. The rate of polishing of the resin films was found to be in the range of 5-12 micron per month. The polishing rate of the resins increased with the increase of the extent of quaternization and decrease of PVA molecular weight.

ⁱ دانشجوی کارشناسی ارشد دانشکده مهندسی پلیمر، دانشگاه صنعتی امیرکبیر - تهران - ایران

ⁱⁱ استادیار دانشکده مهندسی پلیمر - دانشگاه صنعتی امیرکبیر - تهران - ایران - ebrahemi@aut.ac.ir

ⁱⁱⁱ مربی دانشکده مهندسی پلیمر - دانشگاه صنعتی امیرکبیر - تهران - ایران

^{iv} کارشناسی ارشد مهندسی شیمی - شرکت آرش رنگ

KEYWORDS

Antifouling coatings, Poly (vinyl alcohol), Quaternary ammonium salts, Tertiary amines, Biodegradable.

۱- مقدمه

چسبندگی مناسب به لایه‌های زیرین و نیز خواص مکانیکی نسبتاً ضعیف موجب شده که این گونه پوشش‌ها هنوز به طور گسترده تجاری نشوند.

رویگرد دوم، استفاده از پوشش‌های خود صیقل حاوی بیوسایدهای جایگزین TBT با حداقل اثر مخرب زیست محیطی است [۱، ۲]. لذا پوشش‌های آکریلیکی حاوی مس [۱۱، ۱۲] و روی [۱۳، ۱۴] مورد توجه قرار گرفته‌اند. عملکرد ضدخزه‌ای این نوع پوشش‌ها بسیار شبیه پوشش‌های ضدخزه خود صیقل حاوی TBT است. بدین صورت که پیوند استری زنجیره پلیمری حاوی ماده بیوساید، در شرایط قلیایی آب دریا هیدرولیز شده و با آزاد شدن بیوساید و در ادامه جدا شدن زنجیره اصلی (پدیده خود صیقلی) خاصیت ضدخزه‌ای ایجاد می‌نمایند. تحقیقات انجام شده در این زمینه بیشتر بر روی انتخاب نوع بیوساید و کمک بیوسایدهای مناسب (Biocide booster) متمرکز بوده است [۲]. نکته قابل توجه در این نوع پوشش‌ها این است که در اثر خاصیت خود صیقلی، زنجیر پلیمری نیز وارد آب دریا می‌شود. بنابراین چنانچه بتوان از یک پلیمر زیست تخریب پذیر به عنوان پوشش‌های ضدخزه خود صیقل استفاده نمود، اثرات زیست محیطی ناخواسته این گونه پوشش‌ها کاهش خواهد یافت.

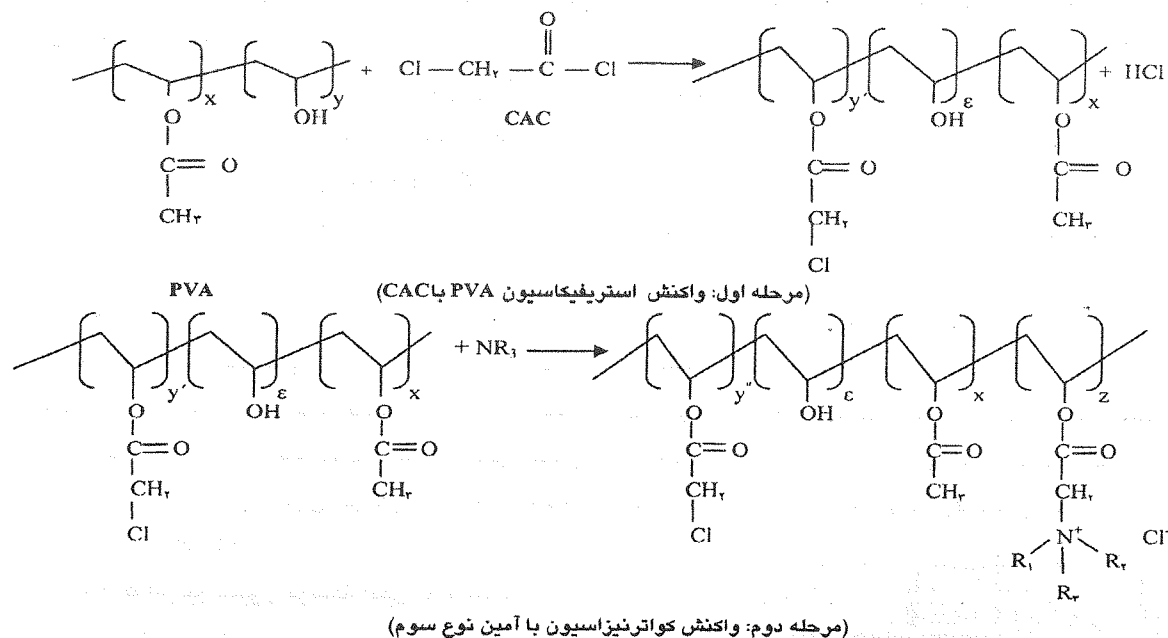
با توجه به توضیحات بالا، در این پژوهش سنتز یک رزین ضدخزه خود صیقل بر پایه پلی وینیل الکل (یک پلیمر زیست تخریب پذیر [۱۵]) حاوی ترکیبات آمین نوع سوم (به عنوان بیوساید) بررسی شد. شایان ذکر است که ترکیبات آمین نوع سوم (یا زنجیر آلکیل بلند) در حالت پلیمری خاصیت بیوسایدی داشته اما پس از تجزیه به آمین‌های منفرد، خطر زیست محیطی نخواهند داشت [۲۰-۱۶]. به این منظور، ابتدا رزین پلی وینیل الکل توسط کلرو استیل کلراید اصلاح شده (استریفیکاسیون) و سپس توسط آمین‌های نوع سوم واکنش کواترنیزاسیون بر روی رزین اصلاح شده صورت گرفت (شکل ۱).

از سال‌های بسیار دور و پس از ساخت اولین شناورها و کشتی‌ها، محافظت آنها از رسوب جانوران دریایی (خزه‌ها) از اهمیت ویژه‌ای داشته است. این محافظت برای جلوگیری از افزایش مصرف سوخت، افزایش زمان سفر و نیز کاهش قابلیت مانور کشتی به دلیل مقاومت ایجاد شده توسط خزه‌ها در برابر حرکت شناوران دریایی است. از ابتدا راهکارهای فراوانی برای مبارزه با این پدیده اندیشیده شد. لیکن در نیم قرن اخیر دانشمندان به پیشرفت‌های چشمگیری دست یافتند [۳-۱].

در این میان پوشش‌های خود صیقل تری ارگانوتین (نظیر کوپلیمرهای آکریلیکی حاوی تری بوتیل تین، TBT) جایگاه ویژه‌ای یافتند. زیرا این پوشش‌ها در حالی که از خواص مکانیکی و فیزیکی مناسبی برخوردار بودند، می‌توانستند یک شناور بزرگ دریایی را بیش از ۵ سال در برابر خزه‌های دریایی محافظت کنند. این امر موجب شد تا بیش از ۷۰ درصد کشتی‌های تجاری را با این مواد پوشش دهند [۴، ۵، ۶].

با افزایش مقدار ترکیبات تری ارگانوتین در آب‌های آزاد و به ویژه خلیج‌ها در اثر رهائش آنها از این نوع پوشش‌ها، اثرات مخرب زیست محیطی آنها روز به روز مشخص تر شد تا آنکه بسیاری بر آن شدند که از مصرف بیشتر این نوع پوشش‌ها جلوگیری کنند. در این راستا تلاش‌های فراوانی صورت گرفت و در نهایت ضرب الاجل معینی (ابتدا سال ۲۰۰۲ میلادی) برای توقف استفاده از این رنگ‌ها اعلام شد [۴، ۵، ۶، ۷].

پس از ممنوعیت استفاده از کوپلیمرهای آکریلیکی حاوی TBT دو رویکرد اصلی مورد توجه محققان دانشگاهی و صنعت قرار گرفت [۱، ۲]. یکی از این رویکردها استفاده از پوشش‌های نچسب (Fouling release) بود. این پوشش‌ها بر پایه رزین‌های فلوئوری و سیلیکونی بوده و خواص مناسبی نظیر غیر سمی بودن، عمر مفید بالا (بیش از ۵ سال) و سبکی (در مقایسه با سیستم‌های حاوی قلع و مس) دارند [۷-۱۰]. قیمت بالای این نوع پوشش‌ها و همچنین ضعف‌های فنی نظیر عدم



شکل ۱: واکنش های مربوط به اصلاح رزین پلی وینیل الکل در دو مرحله

برای انجام آزمون های تعیین میزان کلر و تهیه آب مصنوعی دریا گرید آزمایشگاهی بوده و از شرکت مرک تأمین شدند.

جدول ۲: مشخصات آمینهای نوع سوم مورد استفاده

شرکت تولید کننده	نام تجاری	ویژگیهای R (زنجیر طویل الکیل آمین دی متیله)	حدود تقریبی جرم مولکول (g/mol)
Chemical - Nordland	DM 16D	دارای ۲۰ تا ۲۵ درصد زنجیر ۱۲ کربنه و دارای ۶۵ تا ۷۰ درصد زنجیر ۱۴ کربنه	۲۳۱/۲
		دارای بیش از ۹۰ درصد زنجیر ۱۶ کربنه	۲۷۷
AKZO NOBEL	DM TD	ترکیبی از زنجیر ۱۶ کربنه و ۱۸ کربنه	۲۹۹
AKZO NOBEL	DM 18D	دارای بیش از ۹۰ درصد زنجیر ۱۸ کربنه	۳۰۶

۲-۲- سنتز رزین

مرحله اول: اصلاح رزین PVA توسط آسیل کلراید

واکنش اصلاح رزین PVA با آسیل کلراید در یک راکتور شیشه ای چهار دهانه و مجهز به همزن مکانیکی انجام گرفت. در این مرحله ابتدا کلرواستیل کلراید (CAC) بیش از حالت استوکیومتری توزین و وارد راکتور شد. سپس پودر PVA به تدریج و تحت هم زدن شدید (۱۰۰۰ دور در دقیقه) به CAC اضافه شد. از آنجائیکه PVA در CAC محلول نیست، یک مخلوط دیسپرس یکنواخت به دست آمد. واکنش در دمای

۲- کارهای عملی

۲-۱- مواد اولیه

رزین پلی وینیل الکل مورد استفاده در این پژوهش از شرکت DC Chemical و با نام تجاری POLINOL و با گریدهای P-۰۵، P-۱۷، P-۲۰ و P-۲۴ تهیه شده اند. سایر مشخصه های PVA در جدول ۱ ذکر شده است.

در این پژوهش چهار نوع آمین نوع سوم با فرمول کلی $NR(CH_3)_2$ استفاده شد. این آمین ها دارای دو گروه متیل و یک زنجیر آلکیل با طول ۱۲ تا ۱۸ کربن بودند (جدول ۲).

جدول ۱: مشخصات رزین های پلی وینیل الکل مورد استفاده

ویژگیها کد رزین	ویسکوزیته (۱) (cps)	درجه هیدرولیز (mol%)	مواد فرار (%max)	درجه پلیمریزاسیون
P-24	۴۴/۰ ~ ۵۲/۰	۸۶/۰ ~ ۸۹/۰	۵/۰	۲۴۰۰
P-20	۲۱/۰ ~ ۳۵/۰	۸۶/۰ ~ ۸۹/۰	۵/۰	۲۰۰۰
P-17	۲۱/۰ ~ ۲۴/۰	۸۵/۵ ~ ۸۸/۵	۵/۰	۱۷۰۰
P-05	۵/۰ ~ ۵/۶	۸۵/۵ ~ ۸۷/۵	۵/۰	۵۰۰

(۱) توسط ویسکوزیته بروک فیلد، محلول ۴۰٪ در آب و در

دمای ۲۰°C

آمین های مذکور گرید آزمایشگاهی بوده و از دو شرکت Akzo Nobel و Chemical - Nordland تهیه شدند.

ماده مورد استفاده دیگر که در مرحله استریفیکاسیون استفاده شد استیل کلراید (CAC) صنعتی بود که از شرکت پتروشیمی اراک (AR.P.C) تهیه شد. سایر ترکیبات شیمیایی

۲ ± ۶۰ درجه سانتیگراد شروع شده و زمان تقریبی واکنش حدود نیم ساعت بود. لازم به ذکر است پس از شروع واکنش به علت گرما زایل شدن آن، برای کنترل دمای واکنش از یک حمام آب سرد استفاده شد. در حین انجام واکنش، گاز اسید کلریدریک تولید شده از طریق یکی از دهانه‌های راکتور به داخل یک محلول قلیایی (NaOH یک نرمال) انتقال داده شد. خروج کامل اسید کلریدریک از مخلوط واکنش از طریق اندازه‌گیری pH سیستم تعیین شد (pH مطلوب در حدود ۴-۶ است). پس از خروج کامل اسید کلریدریک از محیط واکنش، پلیمر اصلاح شده در پترولیوم اتر رسوب داده شد تا CAC باقی مانده در محیط واکنش نیز حذف شود. جهت تخلیص بیشتر پلیمر به دست آمده آن را در استون حل کرده و سپس توسط پترولیوم اتر رسوب داده شد.

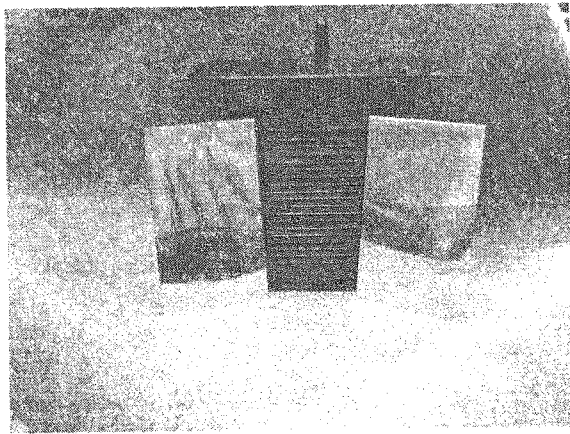
مرحله دوم: کوآترنیزاسیون توسط آمین نوع سوم

در این مرحله آمین نوع سوم به میزان مورد نظر توزین و به پلیمر تهیه شده از مرحله اول افزوده شد. این واکنش در یک راکتور شیشه‌ای سه دهانه، مجهز به همزن مکانیکی در شرایط رفلکس انجام شد. شایان ذکر است که حلال استفاده شده در این مرحله استون بود. در این مرحله چهار نوع آمین (مطابق مشخصات ارائه شده در جدول ۲) استفاده شده و درصد اصلاح گروه‌های استری شده در سه سطح ۲۰، ۳۰، ۴۰ درصد بود. واکنش یک ساعت طول کشید.

۳-۲- آزمون‌ها و آنالیزهای دستگاهی

رژین‌های اصلاح شده در این تحقیق از طریق طیف سنجی مادون قرمز (IR) شناسایی شدند (مدل BOMEM CANADA). در ضمن برای تعیین میزان پیشرفت واکنش کوآترنیزاسیون و نیز محتوای کلر رژین نهایی، از روش پتانسیل سنجی (Potentiometer) استفاده شد. در این روش مقادیر بسیار کم یون کلر (10^{-4} مولار) نیز با دقت بسیار خوب قابل تعیین است. برای انجام این آزمون، ابتدا محلول‌های نیترات پتاسیم (۰/۱ و ۰/۲۵ مولار)، نیترات نقره (۰/۰۱ مولار) و سدیم اکسالات (۰/۱ مولار) و دو الکتروود نقره تهیه شدند. سپس الکترودهای تعبیه شده در یک بشر به گالوانومتر وصل شده و در حدود ۱ میلی لیتر نیترات نقره ۰/۰۱ مولار به محلول بشر اضافه شد. در این حالت گالوانومتر اعداد مثبت را نشان داد. با اضافه کردن محلول ۰/۰۱ مولار کلرید به الکتروولیت، پتانسیل الکتروود به صفر نزدیک شد. بدین ترتیب، با توجه به میزان غلظت یون نقره در الکتروولیت، غلظت یون کلر تعیین شد. به منظور تعیین ویژگی خود صیقلی (Self-polishing) رژین که یکی از مهم‌ترین خصوصیات رنگ‌های ضدخزه خود صیقل بوده، از روش

آزمون دینامیکی تعیین سرعت سایش استفاده شد [۲۱، ۲۲]. برای انجام این آزمون یک قاب فلزی به ابعاد ۲۵ × ۱۷ × ۱۰ سانتیمتر ساخته شد (شکل ۲) و بر روی یک همزن مکانیکی سه فاز نصب گردید. شایان ذکر است که دستگاه مذکور ظرفیت قرار دادن ۲۰ صفحه فلزی با ابعاد ۱۰ × ۱۶ سانتیمتر و با ضخامت ۰/۴ میلی‌متر را داشت. پس از تهیه صفحات پوشش داده شده با رزین‌های مختلف، آنها را در جای مخصوص خود قرار داده و سپس قاب فلزی حاوی صفحات فلزی در یک محفظه بزرگ حاوی آب مصنوعی دریا [۲۳] وارد شد. سرعت دورانی دستگاه در حدود ۷۵ دور در دقیقه تنظیم شد. با اندازه‌گیری متناوب ضخامت پوشش صفحات فلزی در زمان‌های معین، سرعت سایش پوشش‌ها تعیین شد.



شکل ۲: تصویر قاب فلزی مورد استفاده در آزمون دینامیکی سایش

۴-۲- مشخصات فرمولاسیون

با توجه به این که یکی از ویژگی‌های اصلی پوشش‌های ضدخزه خود صیقل، سرعت سایش آنها است، در این تحقیق اثر جرم مولکولی PVA (چهار سطح)، نوع آمین (چهار سطح) و میزان اصلاح توسط آمین (سه سطح) بر این شاخصه مهم ارزیابی شد.

آزمون‌ها بر اساس روش فاکتوریل کامل (Full factorial) طراحی و مجموعاً ۴۸ آزمایش انجام شده است. برای مشخص کردن آزمایش‌ها به هر فرمولاسیونی کد یا شناسه‌ای به صورت PXX-Y-Z داده شد که در آن:

XX: متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون (۰۵، ۱۷، ۲۰ و ۲۴ به ترتیب برای متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون ۵۰۰، ۱۷۰۰، ۲۰۰۰ و ۲۴۰۰)

Y: نوع آمین سوم (A, B, C, D به ترتیب برای آمین‌های ردیف اول تا چهارم جدول ۲)

Z: درصد اصلاح با آمین نوع سوم (۱ و ۲ و ۳ به ترتیب

نمایانگر ۲۰، ۳۰ و ۴۰ درصد اصلاح)

به عنوان مثال فرمولاسیون ۲-۳-C-۲۰ بیانگر رزین اصلاح شده بر پایه PVA با متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون ۲۰۰۰ و حاوی ۴۰ درصد آمین DMTD است.

۳- نتایج و بحث

در این قسمت ابتدا نتایج حاصل از طیف‌های FTIR جهت شناسایی رزین‌های اصلاح شده ارائه می‌شود. سپس نتایج حاصل از آزمون تعیین میزان کلر موجود در رزین گزارش می‌شود و در نهایت نتایج حاصل از آزمون دینامیکی تعیین سرعت ساییش ارائه و تحلیل شده است.

۳-۱- شناسایی رزین PVA اصلاح شده

برای تایید انجام واکنش‌های استریفیکاسیون با آسید کلراید و همچنین کواترنیزاسیون توسط آمین، از آنالیز FTIR استفاده شده است. رزین PVA در طول موج 1744cm^{-1} مشاهده می‌شود که به گروه C=O در استرها مربوط است. شکل ۴ طیف FTIR ماده حاصل از واکنش CAC با پلیمر P17 (ماده حاصل از مرحله اول واکنش) را نشان می‌دهد. همانطور که مشاهده می‌شود، در محدوده فرکانسی 3200cm^{-1} تا 3500cm^{-1} پیک مربوط به گروه هیدروکسیل الکلی به شدت کاهش یافته است. از طرفی پیک بسیار قوی در فرکانس 1738cm^{-1} دیده می‌شود که مربوط به گروه C=O در استرها بوده و شدت جذب آن نسبت به حالت قبل بیشتر شده است. هم چنین یک پیک کوچک در محدوده 770cm^{-1} حاصل از باند C-Cl دیده می‌شود. در هر دو نمودار مذکور پیک‌های جذبی با شدت زیاد در محدوده 2924cm^{-1} و 2928cm^{-1} مشاهده می‌شود که به حضور گروه‌های CH_2 و CH_3 اشاره دارند.

شکل ۵ مربوط به نمونه P5-A-3 است. حضور باند جذبی در محدوده 2923cm^{-1} که دارای شدت نسبی بالایی است به گروه‌های CH_2 و CH_3 مربوط می‌شود. به وضوح افزایش

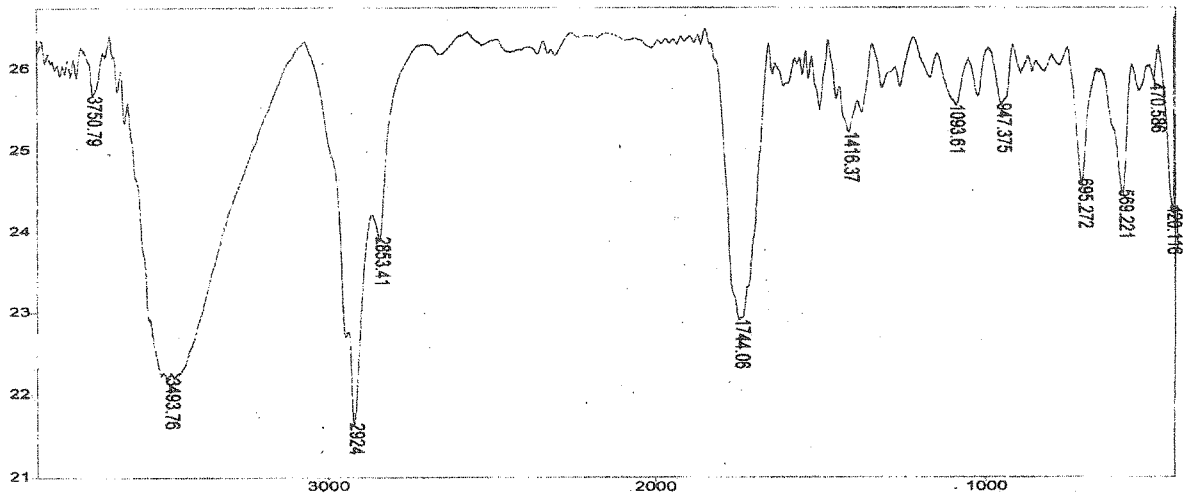
شدت جذب در این محدوده نسبت به حالت قبلی (محصول واکنش مرحله اول) مشاهده می‌شود. حضور یک پیک پهن ضعیف در محدوده 3418cm^{-1} در شکل ۵ را به جذب مقادیر اندک آب توسط گروه‌های آمونیرم می‌توان نسبت داد. هم چنین جذب در منطقه 1461cm^{-1} به باند کششی N-CH_3 مربوط می‌شود [۱۸].

۳-۲- تأثیر نوع آمین و جرم مولکولی PVA بر واکنش کواترنیزاسیون

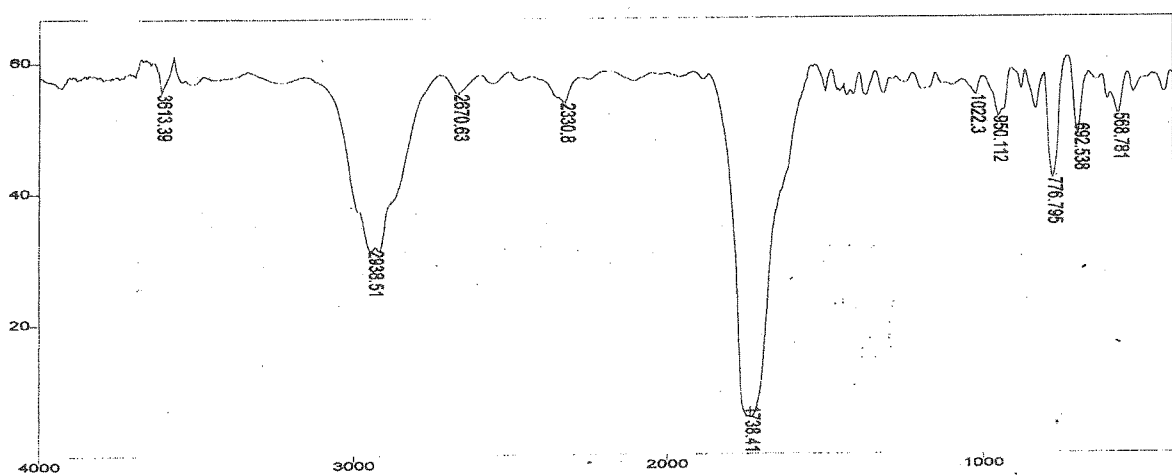
نتایج حاصل از آزمون‌های تیتراسیون یون کلر (به کمک دستگاه پتانسیومتر) در جدول ۳ و اشکال ۶ و ۷ ارائه شده است. همان گونه که مشاهده می‌شود برای تمام شرایط آزمایش میزان بازدهی واکنش کواترنیزاسیون در محدود ۹۲-۹۸ درصد است. مطابق شکل ۶، با افزایش متوسط عددی درجه پلیمریزاسیون بازدهی واکنش به طور جزئی کاهش می‌یابد که این امر را به ممانعت فضایی ایجاد شده در اثر طولی شدن زنجیر پلیمر می‌توان نسبت داد. شکل ۷ تأثیر نوع آمین بر کواترنیزه کردن PVA با متوسط درجه

جدول ۳: نتایج حاصل از تست تیتراسیون یون کلر

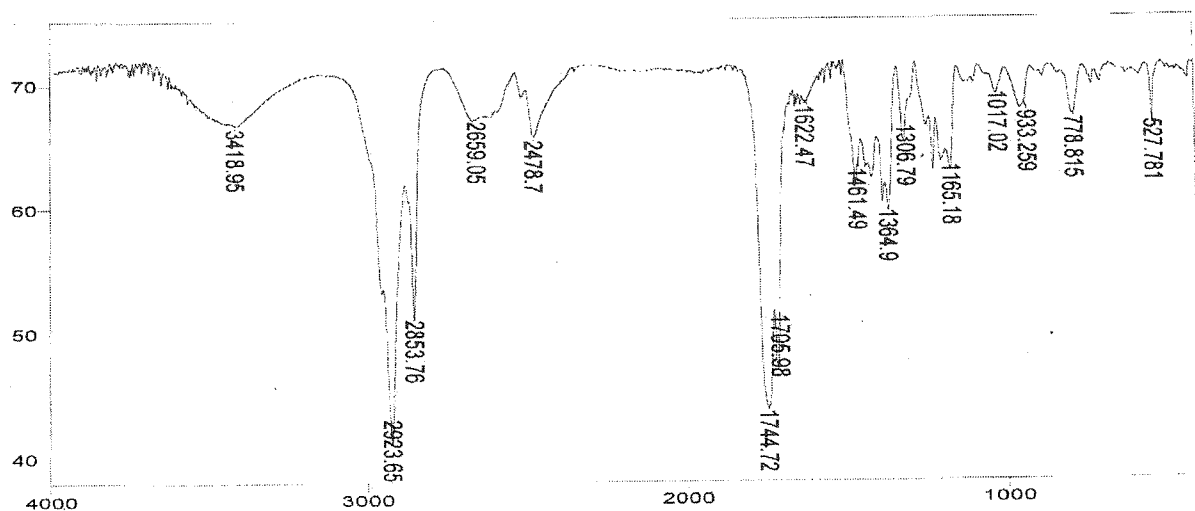
کد نمونه انتخابی	میزان یون کلر (مول یون کلر بر کیلوگرم رزین جامد)	بازدهی اصلاح
۱۷-A-۱	۱/۱۹	٪۹۶/۷
۱۷-A-۲	۱/۵۶	٪۹۶/۳
۱۷-A-۳	۱/۸۲	٪۹۴/۸
۵-A-۲	۱/۵۹	٪۹۸/۱
۲۰-A-۲	۱/۵۲	٪۹۳/۸
۲۴-A-۲	۱/۵۰	٪۹۲/۶
۲۴-A-۲	۱/۴۰	٪۹۲/۷
۲۴-C-۲	۱/۲۵	٪۹۲/۵
۲۴-D-۲	۱/۲۳	٪۹۲/۴



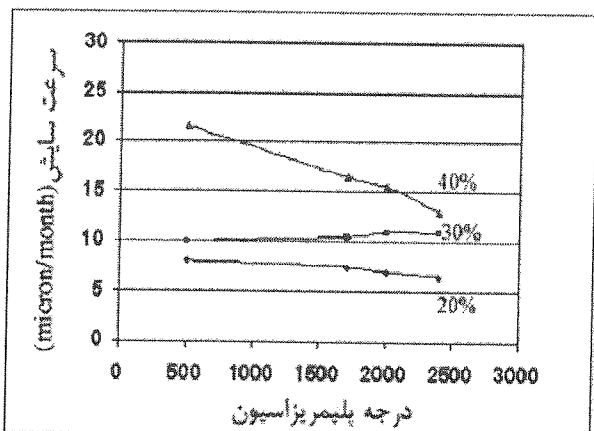
شکل ۳: منحنی FTIR رزین پلی وینیل الکل گرید ۱۷ (Transmittance / Wavenumber (cm⁻¹))



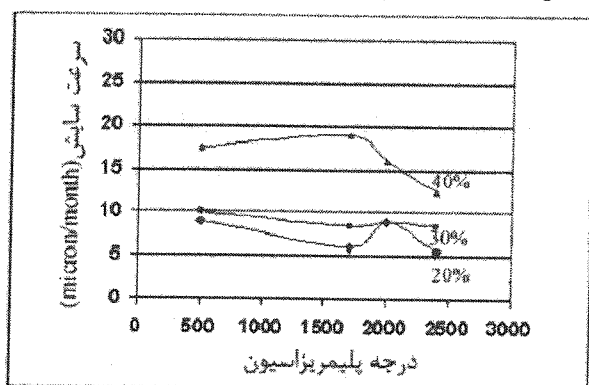
شکل ۴: منحنی طیف FTIR ماده حاصل از واکنش CAC با رزین PVA (Transmittance/Wavenumber (cm⁻¹))



شکل ۵: منحنی طیف FTIR مربوط به نمونه ۳-۵-A (Transmittance/Wavenumber (cm⁻¹))



شکل ۱۰: اثر جرم مولکولی PVA بر سرعت ساییش رزین نهایی اصلاح شده با آمین نوع C و با درصدهای اصلاح ۲۰ و ۳۰ و ۴۰



شکل ۱۱: اثر جرم مولکولی PVA بر سرعت ساییش رزین نهایی اصلاح شده با آمین نوع C و با درصدهای اصلاح ۲۰ و ۳۰ و ۴۰ پلیمریزاسیون ۲۴۰۰ را نشان می‌دهد. نتایج نشان می‌دهد که میزان بازدهی واکنش کواترنیزاسیون مستقل از نوع آمین (طول زنجیر آلکیل) است. بنابراین به نظر می‌رسد که در بازه زمانی آزمایشات (۶۰ دقیقه)، ممانعت فضایی حاصل از زنجیر آلکیل آمین با تعداد کربن ۱۲ تا ۱۸، تأثیر قابل توجهی بر پیشرفت واکنش نداشته است.

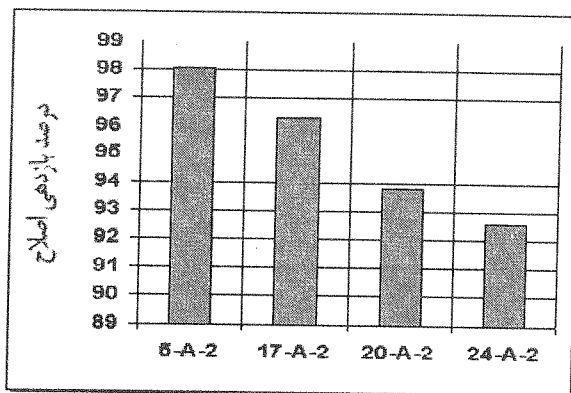
۳-۳- بررسی سرعت ساییش فیلم تهیه شده از رزین

سرعت ساییش فیلم حاصل از رزین‌های اصلاح شده PVA به عنوان یکی از ویژگی‌های اصلی پوشش ضدخزه خود صیقل، توسط آزمون دینامیکی چرخش صفحات پوشش داده شده در آب مصنوعی دریا تعیین شد. نتایج حاصل از این آزمون با توجه به اثر هر یک از پارامترهای مورد بررسی در ادامه ارائه می‌شود.

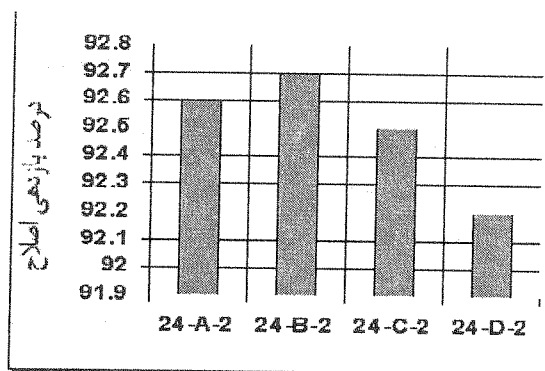
۳-۳-۱- چگونگی تأثیر جرم مولکولی PVA بر سرعت

ساییش

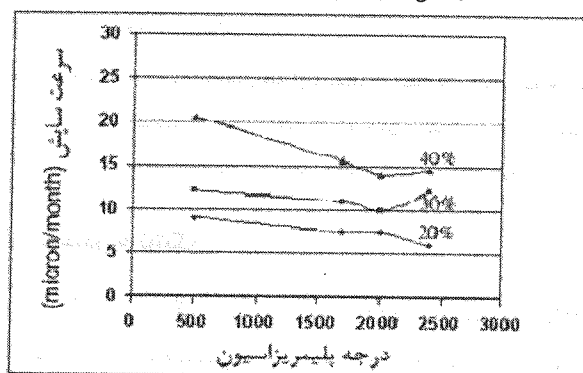
نمودار ۸ الی ۱۱ سرعت ساییش برای نمونه‌های ۱-A-0.5، ۱-A-20 و ۱-A-30 را نشان می‌دهد. در نمونه‌های مورد



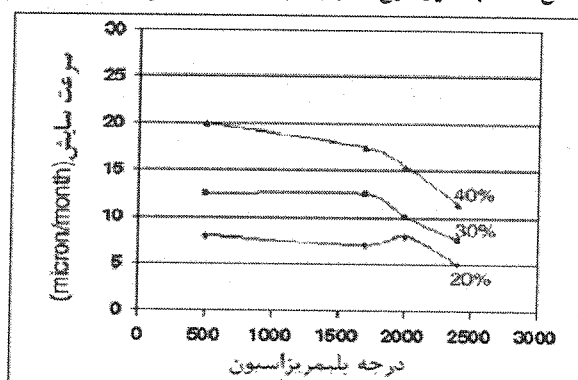
شکل ۶: اثر جرم مولکولی PVA بر بازده واکنش کواترنیزاسیون



شکل ۷: اثر نوع آمین بر بازده واکنش کواترنیزاسیون



شکل ۸: اثر جرم مولکولی PVA بر سرعت ساییش رزین نهایی اصلاح شده با آمین نوع A و با درصدهای اصلاح ۲۰ و ۳۰ و ۴۰

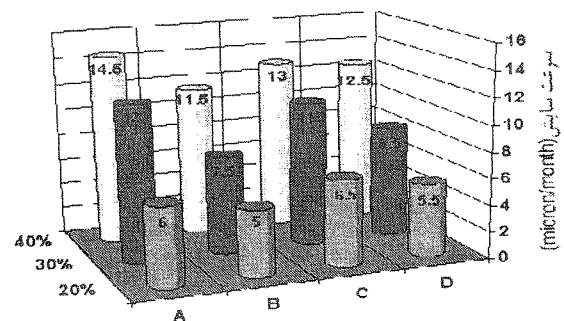


شکل ۹: اثر جرم مولکولی PVA بر سرعت ساییش رزین نهایی اصلاح شده با آمین نوع B و با درصدهای اصلاح ۲۰ و ۳۰ و ۴۰

نظر نوع آمین و میزان کواترنیزاسیون یکسان بوده و تنها جرم مولکولی PVA تغییر می‌کند. همان گونه که مشاهده می‌شود با افزایش جرم مولکولی PVA سرعت سایش در اغلب موارد کاهش می‌یابد که مورد انتظار است. نکته قابل توجه این است که این کاهش برای نمونه‌های با میزان کواترنیزاسیون بالاتر، بیشتر است. به عنوان مثال در نمونه‌های مربوط به اصلاح با آمین نوع B و درصد اصلاح ۴۰ یعنی نمونه‌های ۲-۵B-P، ۳-۲-۱۷-B، ۲-۲۰-B-P و ۳-۲۲۴-B مقدار این کاهش به ۸/۵ میکرون بر ماه می‌رسد. همین مقدار برای نمونه‌های اصلاح شده با آمین نوع C و درصد اصلاح ۴۰ نیز مشاهده می‌شود. این روند کاهش سرعت سایش در نمونه‌های اصلاح شده با آمین با مقادیر ۲۰ و ۲۰ درصد کمتر بوده و در بعضی موارد قابل اغماض است.

۳-۳-۲-۳ چگونگی تأثیر میزان کواترنیزاسیون بر سرعت سایش

همان گونه که در شکل ۱۲ مشاهده می‌شود در تمام موارد با افزایش درصد واکنش کواترنیزاسیون و حضور بیشتر نمک‌های چهار ظرفیتی آمین بر روی پلیمر، سرعت سایش پوشش به طور محسوسی افزایش می‌یابد.



شکل ۱۲: سرعت سایش نمونه‌های ساخته شده با PVA با درجه پلیمریزاسیون ۲۲۰۰

این افزایش با توجه به تأثیر بار مثبت اتم نیتروژن بر ناپایداری باندهای استری قابل توجه است. اثر القایی بار مثبت، باعث کاهش انرژی اکتیواسیون هیدرولیز قلیایی باندهای استری می‌شود [۲۴ و ۲۰]. با توجه به نتایج ارائه شده می‌توان گفت که با افزایش میزان نمک‌های چهار ظرفیتی آمین بر روی پلیمر، هم خاصیت بیوسایدی پوشش افزایش یافته و هم سرعت سایش آن زیاد می‌شود.

۳-۳-۳-۳ چگونگی تأثیر نوع آمین بر سرعت سایش

نمودار ۱۲ چگونگی تأثیر نوع آمین (طول زنجیر آلکیل) بر سرعت سایش را نیز نشان می‌دهد. همان گونه که مشاهده

می‌شود، نوع آمین یا عبارت دیگر طول زنجیر آلکیل آمین (در بازه C_{12} ، C_{18}) بر سرعت سایش فیلم تأثیر چندانی ندارد. این امر را با توجه به اثر دوگانه‌ای که طول زنجیر آلکیل بر خواص رزین دارد، می‌توان توجیه کرد. از یک طرف با طول شدن زنجیر آلکیل Tg فیلم پلیمر حاصله کاهش می‌یابد (تسهیل سرعت سایش فیلم)، از طرف دیگر ممانعت فضایی حول باند استری افزایش می‌یابد (ممانعت در مقابل سایش فیلم). از آنجائیکه با طول شدن زنجیر آلکیل خاصیت بیوسایدی آمین افزایش می‌یابد [۴ و ۱۶ و ۱۷] استفاده از آمین با زنجیر ۱۸ کربنی در پوشش‌های ضدخزه خود صیقل توصیه می‌شود.

۴- نتیجه گیری:

در این پژوهش چگونگی اصلاح رزین پلی وینیل الکل با کلرواستیل کلراید و آمین‌های نوع سوم بررسی شد و سرعت سایش فیلم حاصل از رزین‌های اصلاح شده ارزیابی شد. نتایج مؤید آن است که واکنش‌های استریفیکاسیون و کواترنیزاسیون با بازده بالاتر از ۹۲ درصد امکان پذیر است. هم چنین افزایش جرم مولکولی پلیمر پایه در مورد PVA های اصلاح شده با ۴۰ درصد آمین موجب کاهش جزئی سرعت سایش شده و در مورد PVA های اصلاح شده با ۲۰ و ۳۰ درصد آمین تقریباً بدون تأثیر است. در ضمن طول زنجیر آلکیل در آمین نوع سوم بر سرعت سایش تأثیر قابل توجهی نداشته اما میزان کواترنیزاسیون بر سرعت سایش فیلم رزین مؤثر است.

۵- تقدیر و تشکر

مؤلفین از همکاری مدیران شرکت‌های شیمیایی باژاک، اصفهان نوین، پتروشیمی اراک، سایار و اسالیب بابت در اختیار قرار دادن مواد لازم جهت پژوهش، تشکر و قدرانی می‌نمایند.

۶- مراجع

- [۱] Yebra D.M., Kill S., Dam-Johnsen K.; "Antifouling technology: past, present and future steps towards efficient and environment friendly antifouling coatings", Progress in Organic Coatings, 50 75-104, 2004
- [۲] Omae I.; "General aspects of tin-free antifouling paints", Cem. Rev., 103, 343-344 2003.
- [۳] Hare C.H.; "Marine fouling and coatings for its control", Journal of Protective Coatings and Lining, 17 5065 2000.
- [۴] Reise K., Gollasch S., Wolff W.J.; "Introduced marine species of the north sea coasts" Helgolander Meeresunters, 52 219-234, 1999.
- [۵] Abbott A., Abel P.D., Arnold D.W., Milne A.; "Cost-benefit analysis of the use of TBT", Sci. Total Environ., 258, 5-19 2000.

- Tholmann D., Kossmann B., Sosna F.; "Polymers with antimicrobial properties", *European Coatings Journal*, 1, 163 2003. [۱۶]
- Hugues C., Bressy C., Bartolomeo P., Margaillan A.; "Complexation of an acrylic resin by tertiary amines", *European Polymer Journal*, 39, 319-326, 2003. [۱۷]
- Baudrion F., Perichaud A., Coen S.; "Chemical modification of hydroxyl functions: Introduction of hydrolysable ester function and bactericidal quaternary ammonium groups", *Journal of Applied Polymer Science*, 70, 2657-2666 1998. [۱۸]
- Kirk-Othmer,; "Encyclopedia of chemical technology", vol. 20 John Wiley and Sons Publication, 1998. [۱۹]
- Lindstedt M., Allenmart S., Thompson R.A., Edebo, L.; "Antimicrobial activity of betaine esters: Quaternary ammonium amphiphiles which spontaneously hydrolyze into nontoxic compounds", *Antimicrobial Agents and Chemotherapy*, 34, 1949-1945 1990. [۲۰]
- Trentin I., Romairone V., Marcenaro G., De Carolis G.; "Quick test methods for marine antifouling paints", *Progress in Organic Coatings*, 42, 1519 2001. [۲۱]
- ASTM D4938-89, "Standard test method for erosion testing of antifouling paints using high velocity water", 2002. [۲۲]
- ASTM D1141-98, "Standard practice for the preparation of substitute ocean water", 2003. [۲۳]
- Thouvenin M., Peron J.-J., Lanlois V., Guerin P., Langlois J.-Y., Vallee-Rehel K.; "Formulation and antifouling activity of marine paints", *Progress in Organic Coatings*, 44 8392 2002. [۲۴]
- Champ M.A.; "A review of organotin regulatory strategies (pending actions related to cost and benefits)", *Sci. Total Environ.*, 258, 21-71, 2000. [۶]
- Tang Y., Finlay J.A., Kowalke G.L., Meyer A.E., Bright F.V., Callow M.E., Callow J.A., Wendt D.E., Detty M.R.; "Hybride xerogel films as novel coatings for antifouling and fouling release", *Biofouling*, 21 5971 , 2005. [۷]
- Cognard J.; "Some recent progress in adhesion technology and science", *C.R.Chimie*, 9, 1324 2006. [۸]
- Anderson C., Atlar M., Callow M., Candries M., Milne A., Townsin R.L.; "The development of foul-release coatings for seagoing vessels", *Journal of Marine Design and Operations*, B4, 11-23, 2003 [۹]
- Brady Jr.R.F.; "A fracture mechanical analysis of fouling release from nontoxic antifouling coatings", *Progress in Organic Coatings*, 43 188-192, 2001. [۱۰]
- Omae I.; "Organotin antifouling paints and their alternatives", *Applied Organometallic Chemistry*, 17 , 81105 , 2003. [۹]
- Voulvolis N, Scrimshaw M.D., Lester J.N.; "Alternative antifouling biocides", *Applied Organometallic Chemistry*, 13, 135-143, 1999. [۱۱]
- Finnie A.A. Van Geel A.A., Millichamp I.S., Overbeek G.C., Yeates T.; "antifouling coatings", U.S.Patent, No. 6,627,675 2003. [۱۲]
- Yonehara Y., Yamashita H., Kawamura C., Itoh K.; "Anew antifouling paint based on a zinc acrylate copolymer", *Progress in Organic Coatings*, 42, 150-158, 2001. [۱۳]
- امیراصانلو، سیاوش؛ "اصلاح رزین های اکریلیک با ترکیبات آلی روی جهت کاربرد در پوشش های ضدخزه خود صیقل" پروژه کارشناسی ارشد، دانشگاه صنعتی امیرکبیر، ۱۳۸۲. [۱۴]
- Pritchard J.G.; "Poly(vinyl alcohol): basic properties and uses", *Gordon and Breach Science Publishers Ltd.*, 1970. [۱۵]