



فصل نامه علوم و مهندسی گرمسار

Journal Homepage: <https://journal.fmgarmsar.ac.ir/>



دانشگاه گرمسار

مقاله کامل پژوهشی

ستنز رزین برپایه سیلیل اکریلات به منظور استفاده در پوش رنگ های ضد جرم خودساب

آرش کاظمی، پژوهشگاه رنگ، پژوهشکده پوشش ها و فناوری های نوین، گروه پژوهشی بسیار و افزودنی ها، تهران، ایران
علی جان نثاری*، پژوهشگاه رنگ، پژوهشکده پوشش ها و فناوری های نوین، گروه پژوهشی بسیار و افزودنی ها، تهران، ایران
ملیحه پیشوایی، پژوهشگاه رنگ، پژوهشکده پوشش ها و فناوری های نوین، گروه پژوهشی بسیار و افزودنی ها، تهران، ایران
فرشته کارخانه یوسفی*، دانشگاه گرمسار، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی شیمی، سمنان، ایران

چکیده

تاریخچه مقاله:

دریافت: ۱۴۰۳/۱۲/۲۲

پذیرش: ۱۴۰۴/۰۱/۱۵

کلیدواژه ها:

پوش رنگ های ضد جرم،

بسیارهای خودساب،

رزین های سیلیل اکریلات،

بسیارش،

پوش رنگ های دریایی.

چسبیدن میکروارگانیسم های دریایی به سطح شناورها و سازه های درون آب، یکی از چالش های جدی صنایع دریایی و نفت و گاز است که زیان های اقتصادی و زیست محیطی فراوانی در پی دارد. یکی از مهم ترین فناوری های موجود برای مقابله با این پدیده، پوشش های ضد جرم برپایه ی بسیارهای خودساب از خانواده ی سیلیل اکریلات ها هستند. با توجه به آنکه عملکرد این پوشش ها عمدتاً وابسته به ساختار رزین سیلیل اکریلات است، در این تحقیق، اثر ویژگی های ساختاری رزین شامل نوع و ترکیب درصد تکیارها و روش خوراک دهی آنها (تک مرحله ای و قطره ای) مورد بررسی قرار گرفت. بدین منظور، با استفاده از تکیارهای اکریلیک-اسید، متیل متاکریلات، بوتیل اکریلات، تری ایزوپروپیل سیلیل اکریلات و تری ایزوپروپیل سیلیل متاکریلات و روش بسیارش محلولی، بسیارهای ۵-۳۳ تایی سنتز شد. بسیارها با استفاده از آزمون های طیف سنجی مادون قرمز و گرما سنجی روبشی تفاضلی شنا سایی شده و کارایی آنها، با تعیین گرانیوی، میزان جذب آب و زاویه تماس با آب ارزیابی شد. نتایج نشان داد افزودن اکریلیک اسید منجر به افزایش دمای انتقال شیشه ای، کاهش زاویه تماس با آب و افزایش میزان جذب آب بسیارها می شود. علاوه بر این، استفاده هم زمان از تکیارهای عامل دار سیلیل اکریلات و سیلیل متاکریلات منجر به افزایش بازده واکنش به میزان ۷۳-۷۸ درصد در مقایسه با ۶۱-۷۲ درصد برای نمونه های سنتز شده با یک تکیار عامل دار شد. علاوه بر این بسیارهای سنتز شده با دو تکیار عامل دار و روش خوراک دهی قطره ای، ریز ساختار یکنواخت تر، گرانیوی بالاتر و دمای انتقال شیشه ای بالاتری نشان دادند که به تفاوت در نسبت فعالیت تکیارها و اثر آن بر سرعت بسیارش و ریز ساختار زنجیرها نسبت داده شد.

عهده دار مکاتبات: ۱- علی جان نثاری ۲- فرشته کارخانه یوسفی

نشانی: ۱- ایران، استان تهران، بزرگراه صیادشیرازی، خروجی لویزان، میدان حسین آباد، خیابان وفامنش، نبش کوچه شمس، پلاک ۵۵، پژوهشگاه رنگ

۲- شهرستان گرمسار، کیلومتر ۵ جاده گرمسار- سمنان، دانشگاه گرمسار

۲- پیام نگار: fk.yousefi@fmgarmsar.ac.ir

۱- jannesari-a@icrc.ac.ir

۱- مقدمه

تشکیل جرم یک فرآیند پیچیده و نامطلوب است که در آن اجزای محیطی مانند درشت مولکول‌ها، ریزاندام‌گان یا ذرات معلق، به‌طور برگشت‌پذیر یا غیرقابل برگشت به یک سطح می‌چسبند. این فرآیند، مشکلات متعددی در کاربردهای پزشکی، در یایی و صنعتی ایجاد می‌کند [۱،۲]. در کاربردهای پزشکی، منجر به شیوع بیماری‌های عفونی، رد کاشتنی و عملکرد نامناسب حسگرهای زیستی می‌شود. در کاربردهای صنعتی به عنوان مثال در نیروگاه‌ها، سامانه‌های تصفیه آب و صنایع غذایی، این پدیده باعث افزایش مصرف انرژی، انسداد لوله‌ها، کاهش کارایی و آلودگی آب می‌شود [۳،۴]. پدیده‌ی تشکیل جرم بر سطوح در تماس با آب دریا که ناشی از چسبیدن میکروارگانیسم‌های دریایی و رشد آنها است یکی از پدیده‌های نامطلوب طبیعی شناخته می‌شود و بشر از هنگامی که سفر کردن در آب‌ها را آغاز کرده با آن مواجه بوده است. این پدیده منجر به خوردگی سطوح، افزایش وزن شناورها و متعاقباً افزایش مصرف سوخت و میزان انتشار گازهای گلخانه‌ای می‌شود. علاوه بر این، شناورها برای زدودن جرم ایجاد شده، به ناچار در بنادر متوقف می‌شوند که زیان‌های اقتصادی در پی دارد [۳]. محافظت مؤثر از سازه در مقابل این پدیده، می‌تواند منجر به صرفه اقتصادی ۱۵۰ میلیارد دلار در سال در صنعت دریایی جهانی حاصل کند [۴]. از این‌رو، یافتن راهکاری برای مقابله با این پدیده یا به حداقل رساندن آن، از جنبه‌های زیست‌محیطی و اقتصادی، حائز اهمیت بالایی است. در حقیقت، قرن‌ها است که جستجو برای یافتن فناوری‌های ضدجرم مؤثر صورت گرفته و پیشرفت‌های گسترده‌ای در آن حاصل شده است. نسل اول سامانه‌های ضدجرم بر پایه سازوکار ضد میکروبی طراحی شده و شامل مواد زیست‌کش هستند. از مهم‌ترین ترکیبات زیست‌کش، اکسید مس، اکسید روی و... هستند که می‌توانند ریزاندام‌گان جرم‌آور را از بین برده و در نتیجه از

نشست آنها روی سطح جلوگیری کنند [۵]. پرمصرف‌ترین و کاراترین پوش‌رنگ‌های ضدجرم در نیمه دوم قرن بیستم، پوش‌رنگ‌های ضدجرم خودساب برپایه هم‌بسپارهای اکریلاتی دارای گروه فعال تری‌بوتیل قلع بودند [۶،۷]. پس از کشف خطرات زیست‌محیطی ترکیبات دارای عنصر قلع و ممنوعیت استفاده از آنها بر سطح سازه‌های درون آب از سال ۲۰۰۸، تحقیقات زیادی برای یافتن جایگزین مناسب برای این پوش‌رنگ‌ها انجام گرفته است [۸-۱۰]. پوش‌رنگ‌های ضدجرم خودساب برپایه هم‌بسپارهای اکریلاتی فاقد قلع یکی از بهترین جایگزین‌های توسعه‌یافته هستند. در این پوش‌رنگ‌ها معمولاً از هم‌بسپارهای اکریلاتی که در شاخه استری جانبی خود حاوی سیلیکون، روی یا مس هستند استفاده می‌شود. این هم‌بسپارها هنگامی که در معرض آب دریا قرار می‌گیرند، دچار واکنش آب‌کافت قلیایی شده و ماهیت آب‌گریز آنها به تدریج از بین رفته و گروه‌های آب‌دوست روی شاخه‌های جانبی باقی می‌ماند. با پیشرفت این واکنش و افزایش غلظت گروه‌های آب‌دوست، هم‌بسپار اکریلاتی به تدریج در آب دریا حل شده و در پی آن، علاوه بر جدا شدن لایه‌ی جرم‌بسته و ایجاد سطح جدید از پوش‌رنگ، ترکیبات زیست‌کش موجود در پوش‌رنگ، به صورت کنترل‌شده، در آب دریا رها شده و با سازوکار ضد میکروبی با پدیده‌ی تشکیل جرم مقابله می‌کنند [۱۱،۱۲]. در میان جایگزین‌های معرفی شده، پوش‌رنگ‌های ضدجرم خودساب برپایه هم‌بسپارهای سیلیل‌اکریلات، کارایی بالاتری داشته و خطرات زیست‌محیطی نسبتاً کمتری دارند [۱۳،۱۴]. این پوش‌رنگ‌ها به دلیل توانایی محافظت طولانی مدت در برابر اجرام و هم‌چنین به حداقل رساندن انتشار مواد مضر در محیط، به‌طور معمول در صنایع دریایی استفاده می‌شوند. پوش‌رنگ‌های ضدجرم خودساب حاوی سیلیکون با استفاده از سازوکار منحصربه‌فردی که شامل آزاد سازی تدریجی زیست‌کش‌ها یا سایر عوامل فعال به هنگام قرار

گرفتن پوشش در معرض آب دریا است، عمل می‌کند [۱۵-۱۷]. بر همین اساس فیلم بسیار خودسازب سیلیکونی به‌گونه‌ای طراحی شده است که به آرامی در طول زمان از طریق فرسایش، مواد فعالی را آزاد کرده و از رشد اجرام جلوگیری می‌کند.

پوش‌رنگ‌های ضد جرم خودسازب حاوی سیلیکون مزایای متعددی نسبت به سایر انواع پوش‌رنگ‌های ضد جرم دارند. به عنوان مثال، آنها در جلوگیری از چسبیدن و رشد اجرام بر روی سطح کشتی‌ها و سایر سازه‌های دریایی بسیار موثر هستند و می‌توانند برای طولانی مدت از سازه در برابر ایجاد جرم محافظت کنند [۱۸، ۱۹]. علاوه بر این، در مقایسه با برخی دیگر از انواع پوش‌رنگ‌های ضد جرم، به‌طور نسبی سمیت کمتری دارند و می‌توانند انتشار مواد مضر در محیط دریا را به حداقل برسانند. با وجود مزایای بسیار، اما محدودیت‌هایی نیز دارند از جمله اینکه سرعت سایش آنها در شرایط کارکرد به تدریج تغییر می‌کند، نسبت به سایر پوش‌رنگ‌های خودسازب طول عمر کوتاه‌تری دارند و در شرایط ایستادگی عملکرد مطلوبی در برابر تشکیل جرم ندارند [۲۰]. برای اصلاح این معایب و دستیابی به کارکرد مطلوب (یعنی سرعت سایش ثابت پوش‌رنگ و سرعت ثابت رهایش ترکیبات ضد جرم در شرایط کارکرد) تحقیقات زیادی انجام گرفته است. در اغلب تحقیقات انجام شده، برای دستیابی به رفتار ضد جرم و سرعت سایش مطلوب، ترکیبات آب‌دوستی مانند رزین به نسخه‌ی پوش‌رنگ اضافه شده است [۲۱]. اگرچه رزین با افزایش جذب آب در فیلم پوشش کمک به پیشبرد روند واکنش‌های آب‌کافت رزین‌های سیلیل اکریلات و بهبود عملکرد ضد جرم آنها می‌کند ولی منجر به بروز دو ضعف شامل افزایش حساسیت فیلم پوش‌رنگ به شرایط محیطی از جمله ضعف در برابر تابش فرابنفش و افزایش ضخامت لایه غیرفعال به‌جامانده از پوش‌رنگ ضد جرم بر بدنه شناورها می‌شود [۲۲]. به منظور ارتقاء قابلیت جذب آب پوش‌رنگ بدون استفاده از افزودنی‌های آب‌دوستی مانند رزین، می‌توان ساختار رزین سیلیل اکریلات را از طریق وارد کردن مقادیر مختلف از

تکپار آب‌دوست اکریلیک‌اسید اصلاح نمود. از طرفی به‌کارگیری دو تکپار سیلیل اکریلات و سیلیل متاکریلات در ساختار بسیار سنتزی به دلیل حضور گروه جانبی متیل در تکپار سیلیل متاکریلات باعث کاهش سرعت واکنش‌دهی آن نسبت به سیلیل اکریلات و حضور تکپارهای فعال بیشتر در زنجیره‌های بسیار سنتزی شده و از طرف دیگر عدم حضور این گروه جانبی در سیلیل اکریلات باعث افزایش سرعت واکنش آب‌کافت پیوند استری به دلیل عدم وجود ممانعت فضایی در آن می‌شود [۲۳-۲۵].

در این مقاله به سنتز بسپارهای خودسازب از نوع رزین‌های سیلیل اکریلات با قابلیت کاربرد در پوش‌رنگ‌های ضد جرم پرداخته شده و اثر سه متغیر مورد مطالعه قرار گرفته که عبارتند از: (۱) استفاده از تکپار اکریلیک‌اسید در ساختار بسپار به منظور اصلاح خاصیت آب‌دوستی پوش‌رنگ و محدود کردن نیاز به استفاده از افزودنی‌های آب‌دوست مانند رزین، (۲) استفاده هم‌زمان از دو تکپار عامل‌دار سیلیل اکریلاتی با انرژی سطحی پایین یعنی تری‌ایزوپروپیل سیلیل اکریلات (نیمه قطبی) و تری‌ایزوپروپیل سیلیل متاکریلات (ناقطبی) و (۳) استفاده از دو روش خوراکی‌دهی تکپارها به صورت تدریجی (روش قطره‌ای) و تک‌مرحله‌ای، برای کنترل توزیع جرم مولکولی و یکنواخت‌تر کردن ریزساختار رزین سنتزی. اثر متغیرهای نام‌برده بر راندمان واکنش و درصد تبدیل تکپارها، گرانروی بسپار، دمای انتقال شیشه‌ای، جذب آب و زاویه تماس بسپار با آب مورد بررسی قرار گرفته است. ایده‌های مطالعه‌شده در این تحقیق و نتایج حاصل از آن، مسیر نوین و نویدبخشی برای تولید رزین‌های سیلیل اکریلات خودسازب با قابلیت به‌کارگیری در پوش‌رنگ‌های دریایی ضد جرم ارائه می‌کند.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد شیمیایی

مواد مورد استفاده برای سنتز بسپارهای سیلیل اکریلاتی به همراه شرکت‌های تولیدکننده این مواد در جدول ۱ آورده

شده است. در این پژوهش از تکپارهای متیل متاکریلات، و تری ایزوپروپیل سیلیل اکریلات استفاده شد. سنتز بسپارها بوتیل اکریلات، اکریلیک اسید، تری ایزوپروپیل سیلیل اکریلات در حلال تولوئن و به کمک آغازگر AIBN انجام شد.

جدول ۱- مواد اولیه مصرفی در سنتز بسپارهای اکریلاتی

نام ماده مورد استفاده	مخفف	کاربرد ماده	شرکت تولیدکننده	کشور
تری ایزوپروپیل سیلیل اکریلات	SA	تکپار	مرک	آلمان
تری ایزوپروپیل سیلیل متاکریلات	SM	تکپار	مرک	آلمان
بوتیل اکریلات	BA	تکپار	ال جی	کره جنوبی
متیل متاکریلات	MMA	تکپار	ال جی	کره جنوبی
اکریلیک اسید	AA	تکپار	ال جی	کره جنوبی
آزوبیس ایزوبوتیرونیتریل	AIBN	شروع کننده	مرک	آلمان
تولوئن	T	حلال	مونوکم (Monochem)	ایران

۲-۲- تجهیزات دستگاهی

دمای انتقال شیشه‌ای بسپارها به روش گرماسنجی روبشی تفاضلی با استفاده از دستگاه Mettler Toledo DSC ساخت شرکت مدل STARe SW 12.00 ساخت سوییس اندازه‌گیری شد. بدین منظور، نمونه رزین‌های سنتز شده پس از جدا سازی حلال با سرعت ۱۰ درجه‌ی سانتی‌گراد بر دقیقه از دمای ۵۰- تا ۲۰۰ درجه سانتی‌گراد تحت گاز نیتروژن، گرما داده شد؛ سپس سرد شده و مجدداً با همین برنامه گرما داده شد. دمای انتقال شیشه‌ای با تحلیل نمودار حاصل از گرمادهی دوم به دست آمد.

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در بسپارها، آزمون طیف سنجی مادون قرمز فوریه با استفاده از دستگاه ساخت شرکت بروکر آلمان، مدل Equinox 55 در محدوده‌ی عدد موجی $4000-400\text{ cm}^{-1}$ انجام شد. بدین منظور، پس از جداسازی کامل حلال از نمونه‌های رزین، از آنها قرص KBr تهیه و آزمون انجام شد.

برای اندازه‌گیری زاویه تماس نمونه‌های رزین با آب از دستگاه گونیومتر غیرتجاری که مشابه گونیومترهای تجاری، شامل یک دوربین عکس برداری، منبع نوری، محل قرارگیری نمونه و میکروپیپت است، استفاده شد. بدین

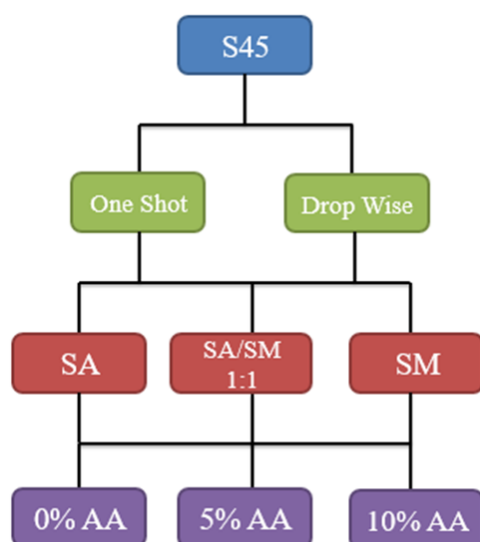
منظور، ابتدا از هر یک از نمونه رزین‌های سنتز شده، روی لام آزمایشگاهی فیلم تهیه شد و سپس قطره آب به حجم پنج میکرولیتر با استفاده از میکروپیپت به آرامی روی سطح نمونه قرار داده شد. سپس در مدت کمتر از ۱۰ ثانیه عکس برداری انجام گرفت.

برای اندازه‌گیری درصد تبدیل تکپارها، پس از اتمام مدت زمان واکنش سنتز، حدود ۰/۵ گرم از مخلوط واکنش برداشته و به دقت توزین شد. سپس برای اطمینان از توقف واکنش و غیرفعال کردن رادیکال‌های آزاد، مقداری هیدروکینون به آن اضافه شد. سپس، نمونه در آون خلأ و در دمای ۱۱۰ درجه سانتی‌گراد قرار داده و به‌طور کامل خشک شد. نمونه خشک، وزن سنجی شده و درصد تبدیل از رابطه (۱) محاسبه گردید:

$$(1) \quad 100 \times \frac{\text{جرم بسپار خشک}}{0.5 \times \text{جرم نمونه برداشته شده از راکتور}} = \text{درصد تبدیل}$$

برای بررسی خواص رئولوژیکی نمونه‌های تهیه‌شده، گرانروی نمونه‌ها با استفاده از دستگاه گرانروی سنج بروکفیلد مدل Ultra DV3 در دمای محیط، اندازه‌گیری شد. برای مقایسه صحیح میان گرانروی همه‌ی نمونه‌ها،

خوراک‌دهی تکپارها، بر ساختار و خواص رزین خودساز، مورد بررسی قرار گرفت. در مرحله اول، نسبت فعالیت تکپارها، با استفاده از داده‌های جمع‌آوری شده از بسپارش سه‌تایی در درصد تبدیل‌های پایین (حداکثر ۱۵ درصد) و متوسط - بالا (۱۵-۶۰ درصد) تخمین زده شد. قابل اعتمادترین تخمین‌ها، با استفاده از داده‌های جمع‌آوری شده از کل محدوده درصد تبدیل و مدل ترکیب درصد تجمعی برای بسپار به دست آمد که عبارتند، $r_{BA/MMA}=0.3692$ ، $r_{MMA/SA}=1.3754$ ، $r_{SA/BA}=0.8739$ ، $r_{SA/MMA}=0.4185$ و $r_{MMA/BA}=1.7919$ [۲۶].



شکل ۱- طراحی نوع و نسبت تکپارها در خوراک برای سنتز بسپارهای خودساز

خوراک‌دهی تکپارها با دو روش تک‌مرحله‌ای و قطره‌ای و با استفاده از آغازگر آزوبیس‌ایزوبوتیرونیتریل (AIBN) انجام شد. در روش خوراک‌دهی تک‌مرحله‌ای، ابتدا مقداری از حلال به همراه تمامی تکپارها به راکتور مجهز به هم‌زن و مبرد، اضافه و تا دمای حدود ۸۵ °C حرارت داده شد. پس از رسیدن به دمای واکنش، قسمتی از شروع‌کننده و مقدار دیگری از حلال، تحت اتمسفر نیتروژن، به صورت قطره‌ای در بازه زمانی حدود دو ساعت به راکتور اضافه شد. اختلاط به مدت چهار ساعت ادامه

پیش از انجام آزمون، با افزودن حلال تولوئن، در صد جامد تمامی نمونه‌ها به ۵۰٪ رسانده شد.

برای ارزیابی سرعت جذب آب بسپارها، ابتدا از آنها فیلم تهیه شد. برای تهیه فیلم، از بسپارهای خشک شده به ترتیب محلول‌های با غلظت ۵۰ درصد جرمی در حلال تولوئن تهیه شد. سپس، با استفاده از فیلم‌کش، روی صفحات از جنس پلی‌وینیل کلراید به ابعاد ۸ در ۱۰ سانتی‌متر، فیلم‌هایی با ضخامت تر ۲۰۰ میکرون تهیه شد. فیلم‌ها به مدت پنج روز در دمای محیط و سپس ۴۸ ساعت در دمای اتاق و در آون خلأ خشک شدند. در ادامه، نمونه‌ها در آب دریای مصنوعی در شرایط ایستا و در دمای ۲۳ درجه سانتی‌گراد غوطه‌ور شدند. در فواصل زمانی سه و هفت روز، نمونه‌ها از آب خارج شده و با کاغذ صافی خشک شدند. سپس توزین شده و جذب آب آنها از رابطه (۲) محاسبه شد:

$$\text{جذب آب} = \frac{m_t - m_0}{m_t - m_{\text{substrate}}} \quad (2)$$

در رابطه فوق m_t جرم نمونه در زمان t ، m_0 جرم نمونه و $m_{\text{substrate}}$ جرم صفحه پلی‌وینیل کلراید در زمان صفر و $m_{\text{substrate}}$ جرم صفحه پلی‌وینیل کلراید قبل از اعمال فیلم بسپار است.

۲-۳- سنتز بسپارهای اکریلاتی

برای سنتز بسپارهای خودساز، بسپارش یک سامانه شامل سه تکپار متیل متاکریلات، بوتیل اکریلات و تری-ایزوپروپیل سیلیل اکریلات یا تری‌ایزوپروپیل سیلیل متاکریلات به روش محلولی در حلال تولوئن و با سازوکار بسپارش رادیکال آزاد انجام شد.

ترکیب درصد تکپارها در خوراک، با توجه به نسبت فعالیت گزارش شده برای آنها و نتایج گزارش شده برای سامانه مشابه طراحی شد [۲۶] که روند آن در شکل ۱ نشان داده شده است. در این تحقیق، اثر حضور تکپار آب‌دوست اکریلیک‌اسید، نوع و نسبت تکپار عامل‌دار (یعنی سیلیل اکریلات یا سیلیل متاکریلات) و همچنین روش

یافته و سپس، مابقی شروع کننده و حلال، به صورت قطره‌ای در بازه زمانی نیم‌ساعت به مخلوط واکنش اضافه شد. اختلاط به مدت دو ساعت دیگر ادامه داده شد و پس از آن با سرد کردن محتویات راکتور، واکنش پایان داده شد [۲۷]. با روش مذکور، نه بسپار خودسازمختلّف سنتز شد که نوع و نسبت تکپارها در خوراک برای هر یک از آنها در جدول ۲ ذکر شده است.

در روش خوراک‌دهی قطره‌ای، با در نظر گرفتن نسبت فعالیت تکپارها، ابتدا مقداری از حلال به همراه تکپار بوتیل‌اکریلات به راکتور مجهز به هم‌زن و مبرد، اضافه و تا دمای حدود 85°C حرارت داده شد. سپس، قسمتی از

شروع کننده و حلال به همراه سایر تکپارها تحت اتم‌سفر نیتروژن، به صورت قطره‌ای در بازه زمانی حدود دو ساعت به راکتور اضافه شد. اختلاط به مدت چهار ساعت ادامه یافته و سپس، مابقی شروع کننده و حلال، به صورت قطره‌ای در بازه زمانی نیم‌ساعت به مخلوط واکنش اضافه شد. اختلاط به مدت دو ساعت دیگر ادامه یافته و پس از آن با سرد کردن محتویات راکتور، واکنش متوقف شد [۲۷]. با این روش خوراک‌دهی نیز، نه بسپار خودسازمختلّف سنتز شد که نوع و نسبت تکپارها در خوراک برای هر یک از آنها در جدول ۲ ذکر شده است.

جدول ۲- نوع و نسبت هر تکپار برحسب درصد وزنی در خوراک برای سنتز بسپارها

AA	BA	MMA	SM	SA	کد اختصاری بسپار	روش خوراک‌دهی
-	13	42	-	45	O-SA45-0	تک‌مرحله‌ای
5	12.35	39.9	-	42.75	O-SA45-5	
10	11.7	37.8	-	40.5	O-SA45-10	
-	13	42	45	-	O-SM45-0	
5	12.35	39.9	42.75	-	O-SM45-5	
10	11.7	37.8	40.5	-	O-SM45-10	
-	13	42	22.5	22.5	O-SASM-0	
5	12.35	39.9	21.375	21.375	O-SASM-5	
10	11.7	37.8	20.25	20.25	O-SASM-10	
-	13	42	-	45	D-SA45-0	قطره‌ای
5	12.35	39.9	-	42.75	D-SA45-5	
10	11.7	37.8	-	40.5	D-SA45-10	
-	13	42	45	-	D-SM45-0	
5	12.35	39.9	42.75	-	D-SM45-5	
10	11.7	37.8	40.5	-	D-SM45-10	
-	13	42	22.5	22.5	D-SASM-0	
5	12.35	39.9	21.375	21.375	D-SASM-5	
10	11.7	37.8	20.25	20.25	D-SASM-10	

۳- نتایج و بحث

یکی از مهم‌ترین عوامل موثر بر کارایی و دوام پوشش‌های ضد جرم خودسازمختلّف، ویژگی‌های ساختاری رزین مورد استفاده است. این ویژگی‌ها عبارتند از جرم مولکولی، توزیع جرم مولکولی، نسبت تکپارها، دمای انتقال شیشه‌ای

و غیره که بر سرعت آب‌کافت گروه‌های جانبی هم‌بسپاراکریلات، سرعت خودسازمختلّف و پوشش و سرعت رهایش ترکیبات زیست‌کش تاثیر می‌گذارند. در این تحقیق، با رویکرد افزایش قابلیت جذب آب پوشش و حذف یا کاهش نیاز به استفاده از ترکیبات رزینی

اندازه‌گیری گرانی‌های نمونه‌ها، دمای انتقال شیشه‌ای رزین‌ها، قابلیت جذب آب و خواص سطحی مانند زاویه تماس با آب فیلم رزین‌های سنتزی ارائه می‌شود.

۱-۳- نتایج طیف‌سنجی مادون‌قرمز (FT-IR)

برای شناسایی گروه‌های عاملی موجود در ساختار رزین‌های سنتز شده، پس از جداسازی کامل حلال از آنها آزمون طیف‌سنجی مادون‌قرمز انجام شد. عدد موجی متناظر با جذب مادون‌قرمز انواع پیوندهای موجود در ساختار رزین‌ها، شامل ارتعاشات کششی و خمشی متیل (CH_3)، متیلن (CH_2)، گروه کربونیل (C=O)، گروه CH ، پیوند Si-C ، پیوند Si-O-C و غیره از مراجع استخراج و در جدول ۳ خلاصه شده است. شکل ۲ نتایج آزمون طیف‌سنجی مادون‌قرمز را برای نمونه SASM-10 سنتز شده با هر یک از روش‌های خوراک‌دهی تک‌مرحله‌ای و قطره‌ای را نشان می‌دهد. مهم‌ترین جذب‌های مشاهده شده در طیف‌ها عبارتند از: جذب گروه کربونیل موجود در ساختار هر سه تکپار که در عدد موجی 1732 cm^{-1} ، جذب گروه‌های CH_2 در ساختار هر سه تکپار در عدد موجی‌های 2950 cm^{-1} و 2870 cm^{-1} ، جذب گروه Si-C در عدد موجی‌های 846 cm^{-1} و 883 cm^{-1} و هم‌چنین جذب پیوند Si-O-C در عدد موجی 1069 cm^{-1} در ساختار تکپار سیلیل اکریلات.

آب‌دوست نظیر رزین در نسخه‌ی پوشش، از تکپار اکریلیک اسید در ساختار رزین سیلیل اکریلات استفاده شد. هم‌چنین در تحقیقات پیشین، واکنش‌پذیری گروه وینیل در تکپارهای اکریلات بزرگتر از تکپار متاکریلات متناظر گزارش شده است و این امر به اثرات استریک گروه متیل بر واکنش‌پذیری گروه وینیل در متاکریلات‌ها نسبت داده شده است [۲۶]. لذا در این تحقیق با هدف ارزیابی تأثیر نوع تکپار عامل‌دار بر واکنش‌بیسپارش و ساختار و خواص رزین حاصل، از دو تکپار عامل‌دار سیلیل اکریلات و سیلیل متاکریلات متناظر آن استفاده شد. سرعت بیسپارش سیلیل اکریلات نسبت به بیسپارش سیلیل متاکریلات که شاخه استر جانبی آن کوچک‌تر است، بالاتر می‌باشد و در واکنش بیسپارش نمونه‌ها در حضور این دو تکپار، با افزایش نسبت سیلیل اکریلات در خوراک، انتظار می‌رود سرعت واکنش افزایش یابد [۲۶]. هم‌چنین با هدف مطالعه‌ی اثر روش خوراک‌دهی تکپارها بر ساختار و خواص رزین و با هدف دستیابی به چیدمان تصادفی تکپارها در رزین، از دو روش خوراک‌دهی تک‌مرحله‌ای و قطره‌ای استفاده شد. در ادامه، نتایج حاصل از بررسی متغیرهای مذکور بر راندمان واکنش بیسپارش در ترکیب درصدهای مختلف از تکپارها، رفتار بیسپارش و ساختار بیسپارهای سنتزی از طریق بررسی برخی از خواص نظیر جرم مولکولی و توزیع جرم مولکولی رزین از طریق

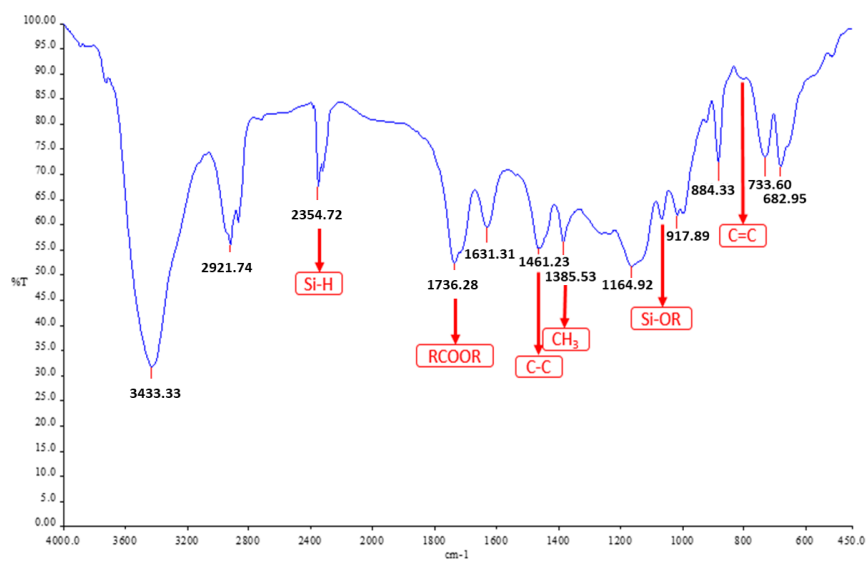
جدول ۳- جذب مادون قرمز انواع گروه‌های عاملی موجود در ساختار رزین‌ها به تفکیک هر یک از تکپارهای موجود در ساختار آنها.

تکپار	عدد موجی (cm^{-1})	نوع ارتعاش و گروه‌های عاملی مربوطه	مرجع
MMA	2921 و 2993	ارتعاشات کششی متقارن و غیرمتقارن متیلن	[۲۳، ۲۴]
	2996	ارتعاشات کششی متیل	
	2952	ارتعاشات کششی متیلن	
	1461	ارتعاشات خمشی متیلن	
	1064	ارتعاشات کششی C-O	
	1383-749	ارتعاشات کششی گروه آلفا- متیل	
	1000-1200	ارتعاشات کششی C-O	
	2995 و 2921 و 3025	ارتعاشات کششی متیل مجاور استر	
	1736	ارتعاشات گروه کربونیل	

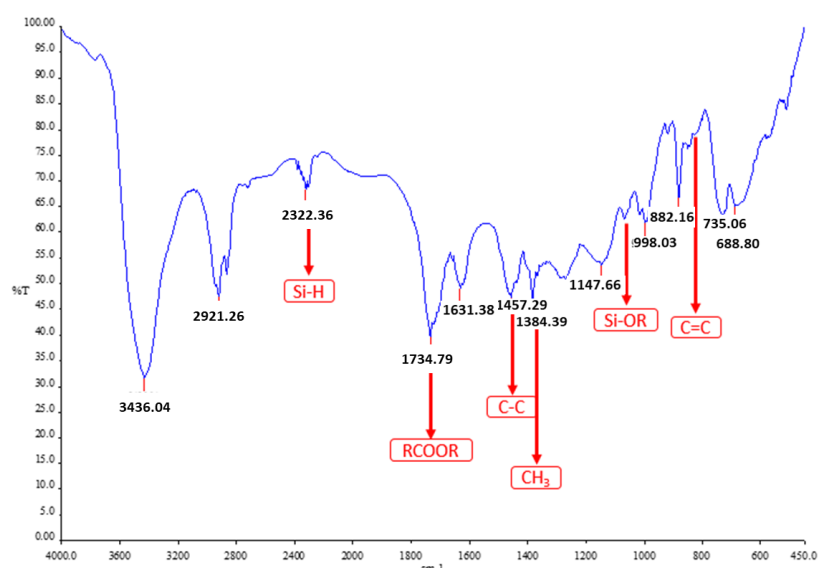
ارتعاشات کششی متیل	۲۹۶۰	
ارتعاشات کششی متیلن	۲۸۷۳	
ارتعاشات کششی متیل مجاور استر	۷۳۱	BA
ارتعاشات خمشی متیلن در صفحه	۱۴۵۵	
سایر جذب‌های پلی‌بوتیل‌اکریلات	۱۳۸۰ و ۱۲۴۵ و ۱۱۶۵	

ادامه جدول ۳

تکپار	عدد موجی (cm^{-1})	نوع ارتعاش و گروه‌های عاملی مربوطه	مرجع
	۸۸۳ و ۸۴۶	ارتعاشات کششی Si-C	
SiMA و SiA	۱۰۶۹	ارتعاشات کششی Si-O-C	
	۱۷۱۹	ارتعاشات گروه کربونیل	
	۲۳۵۴	ارتعاشات کششی Si-C	[۲۳، ۲۴]
	۱۴۳۵	ارتعاشات خمشی متیلن	
AA	۱۶۳۶	ارتعاشات کششی C=C	
	۱۷۰۰	ارتعاشات گروه کربونیل	



(الف)



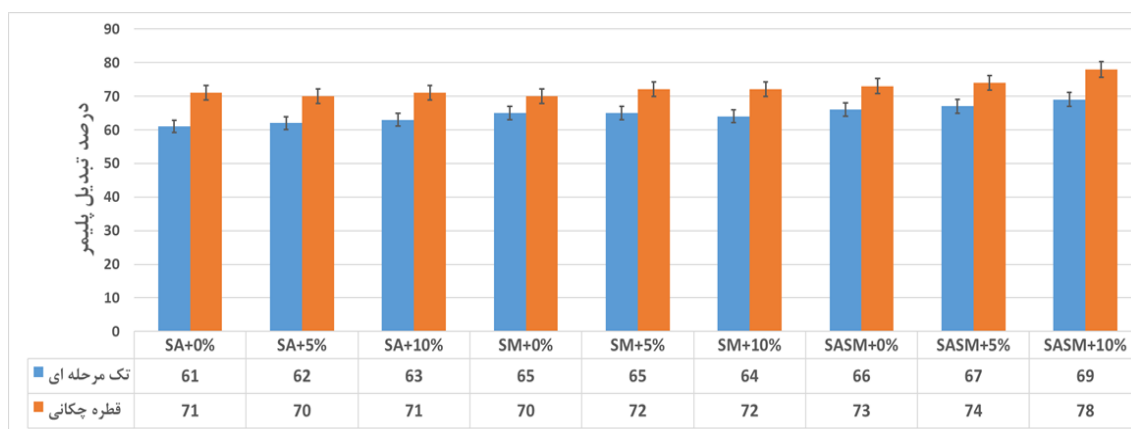
(ب)

شکل ۲- نتایج آزمون طیف سنجی مادون قرمز برای نمونه‌های SASM-10 تهیه شده با روش خوراک دهی (الف) قطره‌ای و (ب) تک مرحله‌ای

می‌توان دریافت که روش خوراک دهی قطره‌ای را ندان بالاتری نسبت به روش تک مرحله‌ای داشته که دلیل را می‌توان فرصت داشتن تکپارهایی شمرد که به صورت قطره چکانی وارد سامانه می‌شوند. با تغییر نوع تکپار عامل دار، مشاهده شد درصد تبدیل تکپارها برای غالب نمونه‌هایی که در آن‌ها از نسبت ۱:۱ تکپار سیلیل اکریلات به سیلیل متاکریلات استفاده شده، نسبت به نمونه‌هایی که در آنها تنها از یک نوع تکپار عامل دار استفاده شده بالاتر است. همچنین مشاهده شد افزودن تکپار اکریلیک اسید و افزایش نسبت آن در خوراک، منجر به افزایش درصد تبدیل می‌شود.

۳-۲- نتایج راندمان بسپارش و گرانی‌های بسپارهای سنتزی

هر ۱۸ نمونه رزین سنتزی ظاهری کاملاً شفاف و یکنواخت داشتند که این مشخصات در فیلم خشک تهیه شده از آنان نیز مشاهده شد. همچنین به دلیل دارا بودن دمای انتقال شیشه‌ای در حدود ۳۰ درجه سانتی‌گراد، فیلم‌های تهیه شده تا حدی خاصیت کشسان نشان دادند. درصد تبدیل نمونه‌ها با محاسبه‌ی میزان ماده خشک و با جداسازی کامل تکپارهای واکنش نداده محاسبه شده است. شکل ۳ میزان درصد تبدیل نمونه‌های سنتز شده را نشان می‌دهد. با توجه به مقادیر به دست آمده از درصد تبدیل تکپارها در نسخه‌های مختلف



شکل ۳- درصد تبدیل واکنش‌ها براساس روش خوراک دهی برای نمونه‌های تهیه شده با ترکیب درصد‌های مختلف از تکپارها در خوراک

پس از تعیین درصد تبدیل نمونه‌ها، برای مقایسه‌ی گرانیوی آنها در شرایط برابر، در صد جامد همه‌ی نمونه‌ها با افزودن حلال در ۵۰٪ تنظیم و سپس گرانیوی آنها اندازه‌گیری شد. همان‌گونه که در جدول ۴ قابل مشاهده است، استفاده از روش قطره‌چکانی منجر به افزایش گرانیوی شده است. این امر از یک‌سو به درصد تبدیل بالاتر در روش قطره‌چکانی مربوط بوده و از طرف دیگر طول بیشتر زنجیرها در بسپارهای سنتتزشده با روش قطره‌چکانی، گرانیوی را بیشتر می‌کند. برای توضیح این موضوع نسبت واکنش‌های اختتام به رشد تخمین زده شد. در روش تک‌مرحله‌ای از آن‌جا که تعداد زیادی زنجیر به‌طور هم‌زمان رشد می‌کنند، احتمال واکنش آن‌ها با یکدیگر و انجام واکنش‌های اختتام مانند بازترکیب و تسهیم

نامتناسب بیشتر است [۲۸]. اما در روش قطره‌چکانی همواره تعداد کمتری زنجیر در حال رشد در سامانه وجود دارد، به همین دلیل نسبت احتمال رشد به اختتام در این روش بیش از نسبت مذکور در روش تک‌مرحله‌ای است و به همین دلیل افزایش طول زنجیرها، افزایش گرانیوی را در پی خواهد داشت. همچنین مطابق شکل ۳، با افزودن تکپار اکریلیک‌اسید، به ویژه در حضور هر دو تکپار عامل‌دار، راندمان واکنش بسپارش، افزایش می‌یابد. لذا انتظار می‌رود، گرانیوی نمونه‌ها با افزایش مقدار اکریلیک‌اسید در خوراک افزایش یابد. مقادیر گزارش‌شده برای گرانیوی نمونه‌ها در جدول ۴، به خوبی تفسیر ارائه شده را تأیید می‌کند.

جدول ۴- میزان گرانیوی بسپارهای سنتزی در غلظت ۵۰٪ درصد جرمی

نوع خوراک‌دهی	کد نمونه	گرانیوی مایع (mPa.s)
تک‌مرحله‌ای	O-Sa45-0	3870
	O-Sa45-5	3930
	O-Sa45-10	4010
	O-SM45-0	3900
	O-SM45-5	4020
	O-SM45-10	4070
	O-SaSM-0	3940
	O-SaSM-5	4000
	O-SaSM-10	4130
قطره‌ای	D-Sa45-0	3950
	D-Sa45-5	3970
	D-Sa45-10	4110
	D-SM45-0	4080
	D-SM45-5	4130
	D-SM45-10	4190
	D-SaSM-0	4150
	D-SaSM-5	4260
	D-SaSM-10	4480

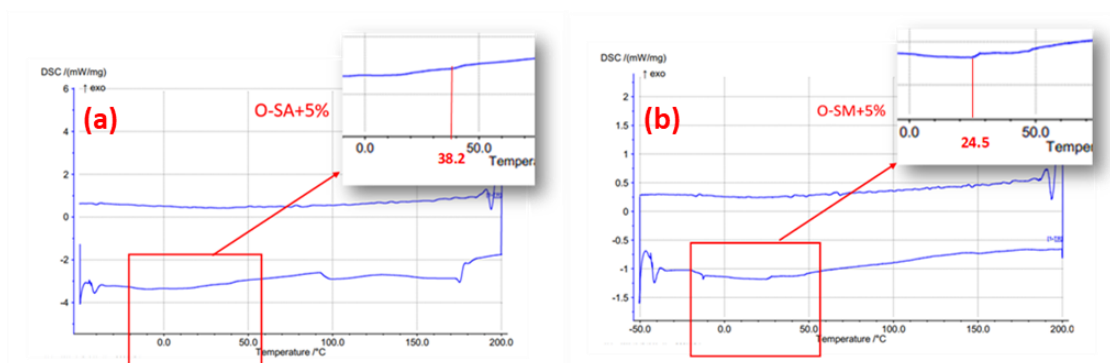
۳-۳- نتایج آزمون گرماسنجی روبشی تفاضلی (DSC)

دمای انتقال شیشه‌ای بسپارها با آزمون DSC اندازه‌گیری شد و همچنین با ارزیابی تعداد جذب‌های مشاهده شده در

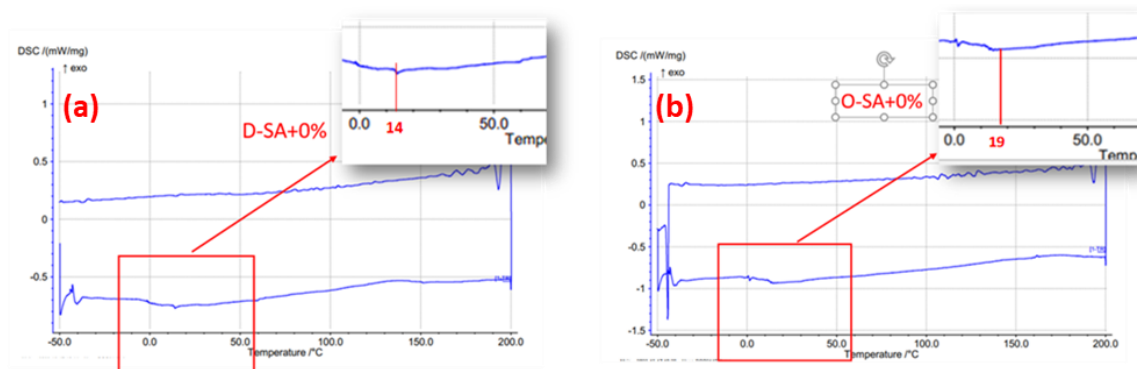
دماهای انتقال شیشه‌ای مشاهده شده برای یک نمونه، به یکدیگر نزدیک تر باشند.

از دیگر نتایج قابل توجه، بالاتر بودن دمای انتقال شیشه‌ای رزین‌های حاوی تکیار عامل دار اکریلاتی نسبت به متاکریلاتی است. به عنوان مثال، مطابق شکل ۴، رزین‌های حاوی تکیار تری‌ایزوپروپیل سیلیل اکریلات و تری‌ایزوپروپیل سیلیل متاکریلات به ترتیب دمای انتقال شیشه‌ای ۳۸/۲ و ۲۴/۵ درجه‌ی سانتی‌گراد را نشان دادند. این نتیجه را می‌توان به تأثیر گروه متیل در تکیار تری‌ایزوپروپیل سیلیل متاکریلات بر تحرک زنجیرهای بسپار نسبت داد [۲۹،۳۰]. از سوی دیگر، افزودن اکریلیک‌اسید به مخلوط تکیارها نیز به نتیجه‌ی مشابهی می‌انجامد. دمای انتقال شیشه‌ای رزین D-SA-0 برابر ۱۴ درجه سانتی‌گراد است (شکل ۵a) اما مطابق شکل ۶، افزودن ۵٪ و ۱۰٪ اکریلیک‌اسید به مخلوط تکیارها در خوراک، منجر به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای رزین‌ها به ترتیب، تا ۳۴ و ۳۲ درجه سانتی‌گراد می‌شود. این نتیجه را می‌توان به افزایش برهم‌کنش‌های بین زنجیرهای بسپار در اثر تشکیل پیوندهای هیدروژنی ناشی از قطبیت بالای اکریلیک‌اسید نسبت داد [۳۱].

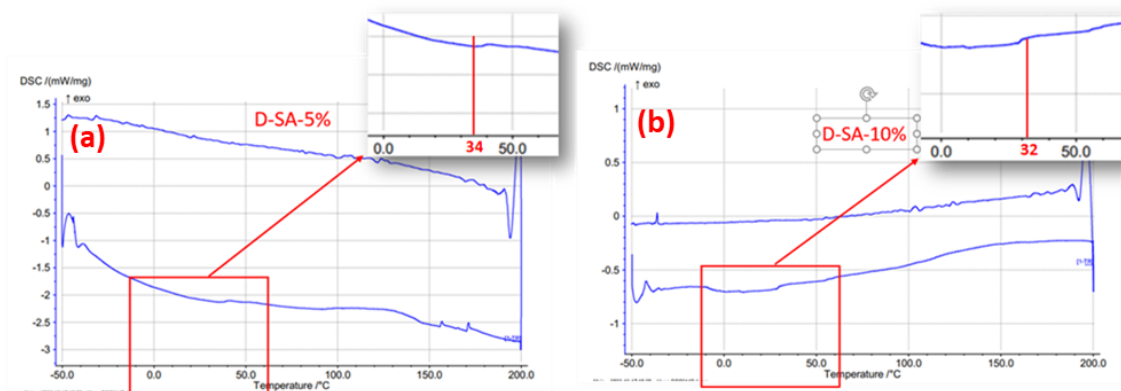
طیف مذکور، یکنواختی تولید زنجیرها با تغییر روش خوراک‌دهی تکیارها مورد بررسی قرار گرفت. در شکل ۴، رفتار حرارتی نمونه رزین حاوی تکیار عامل دار از نوع سیلیل اکریلات با سیلیل متاکریلات مقایسه شده و گرمانگار نمونه رزین‌های تهیه شده با روش خوراک‌دهی تک مرحله‌ای در حضور ۵٪ اکریلیک‌اسید و هر یک از تکیارهای عامل دار نشان داده شده است. همچنین تأثیر روش خوراک‌دهی و مقدار تکیار اکریلیک‌اسید بر دمای انتقال شیشه‌ای بسپارهای سنتز شده، به ترتیب در شکل‌های ۵ و ۶ نشان داده شده است. با بررسی گرمانگارها در شکل‌های ۴ تا ۶ واضح است، سامانه‌ها حاوی چندین دمای انتقال شیشه‌ای هستند که این نتیجه را می‌توان به نایکنواختی زنجیرها ناشی از تفاوت (۱) نسبت فعالیت تکیارها و (۲) ریز ساختار مختلف زنجیرهای سنتز شده در ابتدا و انتهای واکنش بسپارش نسبت داد. به عبارت دیگر، هر یک از دماهای انتقال شیشه‌ای مشاهده شده در گرمانگار یک نمونه‌ی مشخص را می‌توان به نرم‌شدن بخشی از زنجیرها با ریز ساختار مشابه نسبت داد. در مجموع، با توجه به گرمانگارهای نشان داده شده، روش قطره‌ای به یکنواختی بیشتری از زنجیرها منجر می‌شود. این امر سبب می‌شود که



شکل ۴- گرمانگار بسپار سنتز شده در حضور پنج درصد اکریلیک‌اسید و تکیار عامل دار (a) سیلیل اکریلات و (b) سیلیل متاکریلات



شکل ۵- گرمانگار بسیار سنتز شده با روش خوراک دهی (a) قطره ای و (b) تک مرحله ای



شکل ۶- گرمانگار بسیار سنتز شده با تکپار عامل دار سیلیل اکریلات در حضور (a) پنج درصد و (b) ۱۰ درصد از تکپار اکریلیک اسید

۳-۴- بررسی رفتار سطحی و جذب آب فیلم بسپارهای

سنتزی

۱-۴-۳- زاویه تماس

برای سنجش میزان تأثیر تکپار آب دوست اکریلیک اسید بر آبدوستی و خواص سطحی بسپارهای سیلیل اکریلات از آزمون زاویه تماس استفاده شد.

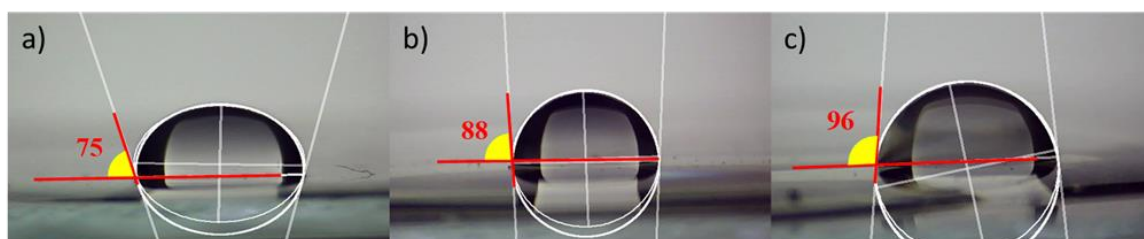
بدین منظور ابتدا فیلمی یکدست از بسپارها روی لام آزمایشگاهی تهیه شد؛ سپس لامها در آون قرار داده شدند تا به طور کامل خشک شوند. در ادامه، با استفاده از

قطره چکان، یک قطره آب مقطر روی هر فیلم قرار داده و عکس برداری انجام شد. تصاویر تهیه شده، توسط نرم افزار ImageJ تحلیل شده و زاویه تماس هر قطره روی فیلمها تعیین گردید که نتایج آن در جدول ۵ گردآوری شده است. همچنین در شکل ۷ به عنوان نمونه اثر افزودن تکپار اکریلیک اسید به مخلوط تکپارها بر زاویه تماس نمونه D-SM45-0 با آب نشان داده شده است. لازم به ذکر است که زاویه تماس نهایی برابر با ۱۸۰ منهای عدد گزارش شده در شکل ۷ است.

جدول ۵- زاویه تماس با آب برای انواع رزین های سنتز شده

نوع خوراک دهی	کد نمونه	زاویه تماس با آب
تک مرحله ای	O-Sa45-0	۹۹
	O-Sa45-5	۸۷
	O-Sa45-10	۷۹

۱۰۵	O-SM45-0	
۹۲	O-SM45-5	
۸۴	O-SM45-10	
۱۰۲	O-SaSM-0	
۹۱	O-SaSM-5	
۸۲	O-SaSM-10	
۱۰۰	D-Sa45-0	
۸۶	D-Sa45-5	
۸۱	D-Sa45-10	
۱۰۷	D-SM45-0	
۹۰	D-SM45-5	قطره‌ای
۸۳	D-SM45-10	
۱۰۵	D-SaSM-0	
۹۰	D-SaSM-5	
۸۲	D-SaSM-10	

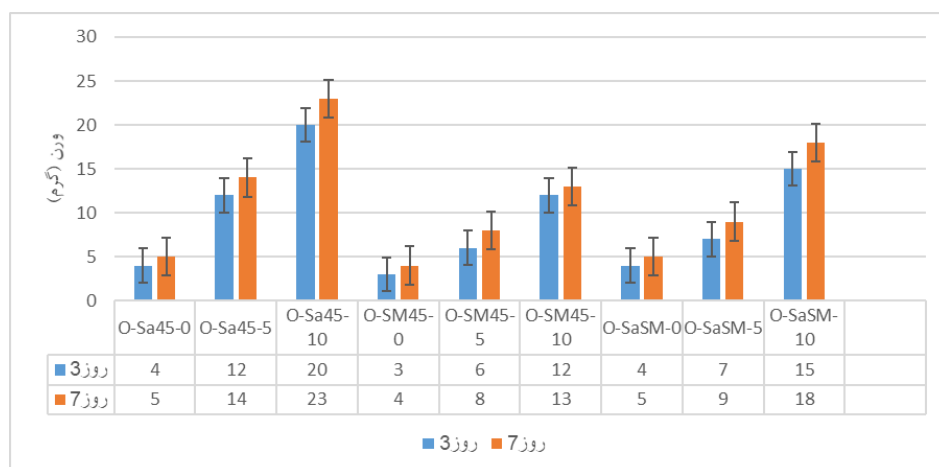


شکل ۷- زاویه تماس نمونه رزین‌های (a) D-SM45-0، (b) D-SM45-5 و (c) D-SM45-10

۲-۴-۳- آزمون جذب آب

شکل ۸ میزان جذب آب نمونه‌های سنتز شده به روش تک مرحله‌ای را در بازه سه و هفت روز نشان می‌دهد. به‌طور کلی دو عامل آب‌دوستی و دمای انتقال شیشه‌ای بر میزان جذب آب اثرگذار هستند. هرچه ساختار شیمیایی نمونه‌ها حاوی گروه‌های قطبی‌تر باشد مطابق انتظار، میزان جذب آب بیشتر خواهد بود. هم‌چنین دمای انتقال شیشه‌ای اثری معکوس بر جذب آب دارد. دمای انتقال شیشه‌ای پایین‌تر به معنای سهولت حرکت زنجیرها، انعطاف‌پذیری بیشتر و به‌طور متعاقب نفوذ راحت‌تر آب درون بسپار است [۳۳].

کاهش زاویه تماس رزین‌ها با افزایش میزان اکریلیک‌اسید در خوراک تکپارها، ناشی از آب‌دوستی این تکپار است که ممان دو قطبی آن نیز در منابع D ۱۷۰ گزارش شده است [۳۲، ۳۳]. هم‌چنین داده‌های جدول ۵ نشان می‌دهند بسپارهای تهیه شده با تکپار عامل‌دار اکریلاتی، آب‌دوست‌تر از بسپارهای تهیه شده با تکپار عامل‌دار متاکریلاتی هستند. این نتیجه می‌تواند ناشی از قطبیت بالاتر تکپار سیلیل‌اکریلات نسبت به سیلیل‌متاکریلات باشد. بنابراین نمونه رزین O-SA45-10 دارای کمترین زاویه تماس با آب و در نتیجه بالاترین میزان آب‌دوستی در بین رزین‌های سنتز شده است. علاوه بر این، مطابق جدول ۵، روش خوراک‌دهی تکپارها در واکنش سنتز، اثر مشخصی بر زاویه تماس ندارد.



شکل ۸- جذب آب رزین‌های سنتز شده به روش خوراک‌دهی تک‌مرحله‌ای

تراکم کمتر زنجیرها، امکان جذب آب بیشتری را فراهم می‌کند.

۴- نتیجه‌گیری

در این تحقیق، به بررسی اثر نوع تکپار و روش خوراک‌دهی تکپارها در واکنش سنتز رزین‌های سیلیل‌اکریلات بر راندمان واکنش و همچنین خواص و عملکرد رزین شامل گرانش، دمای انتقال شیشه‌ای، زاویه تماس با آب و مقدار جذب آب پرداخته شد. با هدف افزایش میزان جذب آب پوشش بدون استفاده از افزودنی‌های آب‌دوست مانند روزین، نقش تکپار اکریلیک‌اسید در واکنش سنتز و همچنین اثر آن بر ساختار رزین‌های خودسازب سیلیل‌اکریلات مورد مطالعه قرار گرفت. علاوه بر این، با هدف بررسی اثر نوع تکپار عامل‌دار بر خواص و عملکرد پوشش خودسازب، از دو نوع تکپار عامل‌دار مختلف شامل تری‌ایزوپروپیل‌سیلیل‌اکریلات و تری‌ایزوپروپیل‌سیلیل‌متاکریلات به‌طور مجزا و یا ترکیبی استفاده شد. نتایج نشان داد، گروه متیل موجود در ساختار تکپار عامل‌دار از نوع متاکریلات، با افزایش خاصیت آب‌گریزی رزین منجر به کاهش میزان جذب آب در بازه‌ی زمانی سه تا هفت روز می‌شود. بنابراین، نمونه رزین‌های تهیه‌شده با تکپار عامل‌دار متاکریلاتی، کمترین میزان جذب

علاوه بر این، سایر مشخصه‌های ساختاری هم‌بسپارهای اکریلیک مانند نوع تکپارها، ترکیب و توزیع آنها، وزن مولکولی و غیره بر میزان جذب آب آنها تأثیرگذار هستند [۳۳،۳۴]. مطابق شکل ۸، با افزایش میزان اکریلیک‌اسید و تری‌ایزوپروپیل‌سیلیل‌اکریلات در خوراک تکپارها، جذب آب رزین‌ها افزایش یافته که ناشی از آب‌دوستی اکریلیک‌اسید و قطبیت بالاتر تکپار عامل‌دار اکریلات در مقایسه با همتای متاکریلات است. عموماً بسپارهایی که توزیع تکپارها در آنها تصادفی است در مقایسه با هم‌بسپارهایی که توزیع تکپارها در آنها قطعه‌ای است، جذب آب بیشتری دارند [۳۳،۳۴]. علت این امر، ممانعت از نفوذ و جذب آب به‌وسیله‌ی قطعه‌های آب‌گریز زنجیر است که مانع رسیدن آب به بخش‌های آب‌دوست زنجیر می‌شود. بنابراین ممکن است که دو هم‌بسپار با ترکیب درصد کاملاً یکسان، تنها به‌دلیل توزیع متفاوت تکپارها میزان جذب آب متفاوتی داشته باشند. دیگر عامل اثرگذار بر جذب آب، وزن مولکولی است. هرچه طول زنجیر بزرگتر باشد، میزان حرکات آزادانه‌ی بسپار و متعاقباً جذب آب آن کمتر خواهد بود. بر همین مبنا، در جهی بلورینگی بسپار نیز بر میزان جذب آب اثرگذار است. کاهش بلورینگی و حصول ساختار کاملاً آمورف، به دلیل

انتقال شیشه‌ای بسپارها، یکنواخت‌تر شدن ریزساختار بسپارهای تهیه‌شده با روش خوراک‌دهی قطره‌ای را در مقایسه با روش خوراک‌دهی تک‌مرحله‌ای تایید کرد. افزودن اکریلیک‌اسید به خوراک تکپارها و افزایش میزان آن در خوراک، منجر به افزایش دمای انتقال شیشه‌ای بسپارها شد که به افزایش برهم‌کنش‌های بین زنجیرها ناشی از پیوند هیدروژنی نسبت داده شد. مطابق انتظار، استفاده از اکریلیک‌اسید و افزایش نسبت آن در خوراک نیز به کاهش زاویه تماس با آب و افزایش جذب آب نمونه‌ها انجامید. لذا نمونه‌های D-SASM-5 و D-SASM-10 به عنوان نمونه‌های بهینه شناسایی شدند. در مجموع، روش خوراک‌دهی قطره‌ای در قیاس با روش تک‌مرحله‌ای به علت دستیابی به راندمان بالاتر و ساختار یکنواخت‌تر بسپارها به عنوان روش خوراک‌دهی بهینه معرفی می‌شود. هم‌چنین استفاده از اکریلیک‌اسید و به‌کارگیری هم‌زمان انواع تکپارهای عامل‌دار از نوع اکریلات و متاکریلات برای تنظیم خواص بسپارهای سیلیل اکریلات و عملکرد پوشش‌های ضد جرم خودساب پیشنهاد می‌گردد.

تعارض منافع

هیچ گونه تعارض منافع توسط نویسندگان بیان نشده است.

مراجع

آب و نمونه رزین‌های تهیه‌شده با ترکیبی از تکپارهای عامل‌دار اکریلات و متاکریلات، جذب آب نسبتاً بالاتری نشان دادند. با این حال، بیشترین میزان جذب آب مربوط به نمونه‌های حاوی تکپار عامل‌دار اکریلاتی بود. علاوه بر این، حضور هم‌زمان دو تکپار سیلیل اکریلات و سیلیل متاکریلات منجر به افزایش گرانشی نمونه‌ها در مقایسه با نمونه‌هایی که فقط حاوی یکی از این دو تکپار بودند، شد. این نتیجه می‌تواند ناشی از تفاوت در ریزساختار رزین‌های سنتز شده از نظر ترکیب درصد و چیدمان تکپارها و هم‌چنین میزان شاخه‌ای شدن در حضور دو تکپار مذکور به‌طور هم‌زمان باشد. هم‌چنین نمونه‌های مذکور، دمای انتقال شیشه‌ای بالاتری نشان دادند که متناظر با گرانشی بالاتر آنها و در نتیجه کاهش احتمال حرکات آزادانه‌ی زنجیر در اثر رشد جرم مولکولی و شاخه‌ای شدن است. دستیابی به درصد تبدیل بالاتر تکپارها در واکنش‌های سنتز با حضور هر دو نوع تکپار عامل‌دار نیز، تأییدکننده‌ی نتایج مشاهده شده در مورد گرانشی و دمای انتقال شیشه‌ای این نمونه‌ها است.

با توجه به متفاوت بودن نسبت فعالیت تکپارها، بسپارهای حاصل دارای توزیعی از ترکیب درصد و چیدمان تکپارها خواهند بود. برای کنترل ریزساختار آنها و یکنواخت‌تر کردن آن، از روش خوراک‌دهی قطره‌ای تکپارها استفاده شد. نتایج آزمون DSC و ارزیابی دمای

- [1] M. Kio, J. Klauda, Advances in emerging hydrogel fouling-release coatings for marine applications, *J. Coatings Technol. Res.* 21 (2024) 827–856.
- [2] Y. Chen, H. Ye, X. Zhao, P. Li, H. Chen, H. Liu, H. Zhang, W. Li, Strategy for Fabricating Degradable Low-Surface-Energy Cross-Linked Networks with Excellent Anti-Fouling Properties, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 17 (2025) 3995–4008.
- [3] C. Bressy, M. Lejars, Marine fouling: an overview, *J. Ocean Technol.* 9 (2014) 19–28.
- [4] K.P. Dasan, History of antifouling coating and future prospects for nanometal/polymer coatings in antifouling technology, in: *Eco-Friendly Nano-Hybrid Mater. Adv. Eng. Appl.*, Apple Academic Press, 2017: pp. 381–399.
- [5] J. Xue, L. Wang, Y. Fan, J. Xu, J. Zhao, L. Tian, W. Du, Mechanically enhanced self-stratified acrylic/silicone antifouling coatings, *Coatings*. 12 (2022) 232.

- [6] H. Waku, Antifouling paint composition, copolymer for antifouling paint composition and method for manufacturing same, and painted object having on surface antifouling paint film formed using said composition, US 9624385 B2, 2017.
- [7] D.M. Yebra, S. Kiil, K. Dam-Johansen, Antifouling technology—past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings, *Prog. Org. Coatings*. 50 (2004) 75–104.
- [8] C. Ma, W. Zhang, G. Zhang, P.-Y. Qian, Environmentally friendly antifouling coatings based on biodegradable polymer and natural antifoulant, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 5 (2017) 6304–6309.
- [9] G. Galli, E. Martinelli, Amphiphilic polymer platforms: Surface engineering of films for marine antibiofouling, *Macromol. Rapid Commun.* 38 (2017) 1–20.
- [10] K. Yamamoto, J. Ikadai, T. Hideyuki, Antifouling coating composition, antifouling coating film, antifouling substrate, and method for producing antifouling substrate, US 9976040 B2, 2018.
- [11] C. Liu, Q. Xie, C. Ma, G. Zhang, Fouling Release Property of Polydimethylsiloxane-Based Polyurea with Improved Adhesion to Substrate, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 6671–6676.
- [12] M.D. Bunn, Aging and Performance Evaluation of Marine Antifouling Coatings, Oregon State University, 2015.
- [13] X. Zhou, Q. Xie, C. Ma, Z. Chen, G. Zhang, Inhibition of Marine Biofouling by Use of Degradable and Hydrolyzable Silyl Acrylate Copolymer, *Ind. Eng. Chem. Res.* 54 (2015) 9559–9565.
- [14] I.M. Yang, S.K. Kim, J.P. Wu, M.S. Kim, H.S. Park, Synthesis and behavior of silyl group-containing acrylic resins as weather resistant coatings, *Polym.* 25 (2001).
- [15] W. Zhou, Y. Wang, C. Ni, L. Yu, Preparation and evaluation of natural rosin-based zinc resins for marine antifouling, *Prog. Org. Coatings*. 157 (2021) 106270.
- [16] W. Wu, W. Zhao, Y. Wu, C. Zhou, L. Li, Z. Liu, J. Dong, K. Zhou, Antibacterial behaviors of Cu₂O particles with controllable morphologies in acrylic coatings, *Appl. Surf. Sci.* 465 (2019) 279–287.
- [17] Y. Gu, L. Yu, J. Mou, D. Wu, M. Xu, P. Zhou, Y. Ren, Research strategies to develop environmentally friendly marine antifouling coatings, *Mar. Drugs*. 18 (2020) 371.
- [18] S. Habib, R.A. Shakoor, R. Kahraman, A focused review on smart carriers tailored for corrosion protection: Developments, applications, and challenges, *Prog. Org. Coatings*. 154 (2021) 106218.
- [19] V. Theodorou, M. Alagiannis, N. Ntemou, A. Brentas, P. Voulgari, V. Polychronidou, M. Gogou, M. Giannelos, K. Skobridis, Mild alkaline hydrolysis of hindered esters in non-aqueous solution, *Org. Chem.* (2018) 0.
- [20] J. Cheng, W. Li, T. Liu, C. Zhang, L. Cao, S. Chen, Unraveling the polishing processes and mechanisms of polyacrylate silyl ester based antifouling coating: A molecular dynamic study, *Appl. Surf. Sci.* 622 (2023) 156949.
- [21] S. Kiil, D.M. Yebra, Modelling the design and optimization of chemically active marine antifouling coatings, in: H. Claire, D. Yebra (Eds.), *Adv. Mar. Antifouling Coatings Technol.*, Elsevier, 2009: pp. 334–364.
- [22] P.S. Murthy, V.P. Venugopalan, T.V.K. Mohan, Y. V Nanchariah, A. Das, S. Venkatnarayanan, S. Sathya, T.S. Rao, Advancements and Modifications to Polydimethylsiloxane Foul Release Antifouling Coatings BT - A Treatise on Corrosion Science, Engineering and Technology, in: U. Kamachi Mudali, T. Subba Rao, S. Ningshen, R. G. Pillai, R. P. George, T.M. Sridhar (Eds.), Springer Nature Singapore, Singapore, 2022: pp. 467–511.
- [23] A.K. Leonardi, C.K. Ober, Polymer-Based Marine Antifouling and Fouling Release Surfaces: Strategies for Synthesis and Modification, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* 10 (2019) 241–264.

- [24] R. Chen, Y. Li, M. Yan, X. Sun, H. Han, J. Li, J. Wang, L. Liu, K. Takahashi, Synthesis of hybrid zinc/silyl acrylate copolymers and their surface properties in the microfouling stage, *RSC Adv.* 6 (2016) 13858–13866.
- [25] Y. Tonomura, T. Kubota, Silyl (meth)acrylate compound containing a siloxy group having a bulky substituent and its production method, US8178710B2, 2012.
- [26] F.K. Yousefi, A. Jannesari, S. Pazokifard, M.R. Saeb, A.J. Scott, A. Penlidis, Terpolymerization of Triisopropylsilyl Acrylate, Methyl Methacrylate, and Butyl Acrylate: Reactivity Ratio Estimation, *Macromol. React. Eng.* 0 (2019) 1900014.
- [27] M. Lejars, A. Margaillan, C. Bressy, Synthesis and characterization of diblock and statistical copolymers based on hydrolyzable siloxy silylester methacrylate monomers, *Polym. Chem.* 5 (2014) 2109–2117.
- [28] W. Jiang, Q. Niu, L. Cheng, T. Zhou, H. Xie, Characterization of silicon acrylic resin containing silica nanoparticles as candidate materials for antifouling and anticorrosion properties in seawater, *Corros. Rev.* 38 (2020) 331–338.
- [29] S.M. Chin, H. He, D. Konkolewicz, K. Matyjaszewski, Synthesis of triblock and multiblock methacrylate polymers and self-assembly of stimuli responsive triblock polymers, *J. Polym. Sci. Part A Polym. Chem.* 52 (2014) 2548–2555.
- [30] W. Brostow, R. Chiu, I.M. Kalogeras, A. Vassilikou-Dova, Prediction of glass transition temperatures: Binary blends and copolymers, *Mater. Lett.* 62 (2008) 3152–3155.
- [31] T. Chen, S. Bhowmick, A. Sputtek, A. Fowler, M. Toner, The glass transition temperature of mixtures of trehalose and hydroxyethyl starch, *Cryobiology.* 44 (2002) 301–306.
- [32] V.A. Gabriel, M.A. Dubé, Bulk Free-Radical Co-and Terpolymerization of n-Butyl Acrylate/2-Ethylhexyl Acrylate/Methyl Methacrylate, *Macromol. React. Eng.* 13 (2019) 1800057.
- [33] Q. Xie, C. Ma, G. Zhang, C. Bressy, Poly (ester)–poly (silyl methacrylate) copolymers: synthesis and hydrolytic degradation kinetics, *Polym. Chem.* 9 (2018) 1448–1454.
- [34] C. Bressy, M.N. Nguyen, B. Tanguy, V.G. Ngo, A. Margaillan, Poly(trialkylsilyl methacrylate)s: A family of hydrolysable polymers with tuneable erosion profiles, *Polym. Degrad. Stab.* 95 (2010) 1260–1268.