

## Synthesis of hydrophilic epoxy resin/epoxidized tannic acid interpenetrating network resin and evaluation of its anti-moss coating properties

Reza Darvishi<sup>1,\*</sup>, Mohammad Atabak<sup>2</sup>, Mohammad Vaziri<sup>2</sup>

1- Crystal Growth Lab, Department of Semiconductors, Materials and Energy Research Center, Alborz, Iran

2- Department of Gas and Petroleum, Faculty of Gas and Petroleum, School of Engineering, Yasouj University, Gachsaran, Iran.

### Abstract

The resins with anti-moss properties play an important role in the performance of the final coatings. With the increasing demand for anti-fouling coatings, it is necessary to provide resins that contain hydrophilic chain segments to increase the efficiency and erosion of the final coating. In this article, epoxidized tannic acid resin (ETAR), which has hydrophilic chain segments, is prepared and epoxy resin (EP) forms ETAR/EP interpenetrating polymer network under the simultaneous curing process. The successful preparation of ETAR/EP was confirmed through infrared spectrum analysis (FTIR). The produced IPN was also subjected to hydrophilic and mechanical tests. The results show that tannic acid can effectively improve the hydrophilicity of the film-forming resin and at the same time maintain its mechanical properties. From the hydrophilic and mechanical properties of this coating, it can be concluded that the general properties of ETAR/EP are optimal when the amount of ETAR in the resin composition is 45%. The test of the painted panel immersed in the real environment showed that, under experimental conditions, the anti-moss effect of the coating prepared by the hydrophilic ETAR/EP resin was better than that of the conventional epoxy anti-moss coating. The ETAR/EP resin-based coating showed better anti-moss effect than commonly used epoxy coating in immersion test. Adding ETAR to EP significantly decreased the contact angle, from approximately 90 degrees to 60 degrees. This decrease indicates an increase in the hydrophilicity of the coating surface.

### Keywords

Film-forming resin, anti-moss coating, Hydrophilicity, Epoxidized tannic acid resin (ETAR), Epoxy resin (EP)

### Article history:

Received: 14-05-2024

Accepted: 03-07-2024

### Corresponding author:

\*r.darvishi@merc.ac.ir

## سنتز رزین شبکه درهم فرورفته آب دوست اپوکسی/رزین تانیک اسید اپوکساید شده و بررسی خواص ضد خزه پوشش حاصل از آن

رضا درویشی<sup>۱\*</sup>، محمد اتابک<sup>۲</sup>، محمد وزیری<sup>۲</sup>

۱- گروه آموزشی نیمه هادی ها، پژوهشگاه مواد و انرژی، کرج، ۳۱۷۷۹-۸۳۶۳۴، ایران

۲- گروه مهندسی پلیمر، دانشکده نفت و گاز گچساران، دانشگاه یاسوج، گچساران، ۷۵۹۱۸-۷۴۸۳۱، ایران

چکیده

رزین‌های تشکیل دهنده رنگ های ضد خزه دریایی، نقش مهمی در عملکرد پوشش نهایی دارند. با رشد روز افزون تقاضا برای پوشش‌های ضد خزه دریایی، تهیه رزین‌هایی که حاوی بخش‌های زنجیره ای آبدوست هستند برای افزایش کارایی و فرسایشی پوشش نهایی امری ضروری است. در این مقاله، رزین تانیک اسید اپوکساید شده (ETAR) که دارای بخش‌های زنجیره ای آبدوست می باشد تهیه شده و با رزین اپوکسی (EP) تحت فرآیند پخت همزمان، تشکیل شبکه درهم فرورفته (شدف) ETAR/EP می دهد. تهیه موفقیت آمیز شدف ETAR/EP از طریق آنالیز طیف مادون قرمز (FTIR) تأیید شد. شدف تولید شده تحت آزمون های آبدوستی و مکانیکی نیز قرار گرفت. نتایج نشان می‌دهد که تانیک اسید می‌تواند به طور مؤثری آبدوستی رزین تشکیل دهنده فیلم را بهبود بخشد و در عین حال خواص مکانیکی آن را نیز حفظ کند. از خواص آبدوستی و مکانیکی این پوشش می توان اینچنین نتیجه گیری نمود که خواص کلی شدف ETAR/EP زمانی بهینه است که مقدار ETAR در ترکیب رزین ۴۵% باشد. آزمایش صفحه رنگ شده غوطه ور در محیط واقعی نشان داد که در شرایط تجربی، اثر ضد خزه پوشش تهیه شده توسط رزین ETAR/EP آبدوست بهتر از پوشش ضد خزه متداول اپوکسی بود. نتایج اندازه گیری زاویه تماس نشان می دهد با افزودن ETAR به EP، زاویه تماس آب به طور قابل توجهی کاهش یافت. زاویه تماس آب بر روی سطح رزین خالص اپوکسی (EP) حدود ۹۰ درجه بود. با افزودن ۴۵% وزنی ETAR به ترکیب رزین، زاویه تماس به ۶۰ درجه کاهش یافت. این کاهش زاویه تماس نشان‌دهنده افزایش آبدوستی سطح پوشش است.

تاریخ دریافت:

۱۴۰۳/۰۲/۲۵

تاریخ پذیرش:

۱۴۰۳/۰۴/۱۳

رزین تشکیل‌دهنده فیلم، پوشش ضد خزه، آبدوستی، رزین تانیک اسید اپوکساید شده

(ETAR)، رزین اپوکسی (EP)، شدف، خاصیت مکانیکی

واژگان کلیدی

## ۱- مقدمه

پوشش‌های شبکه‌های درهم فرورفته پلیمری<sup>۱</sup> به عنوان یک ساختار ترکیبی شناخته می‌شوند که در آن دو یا چند شبکه پلیمری به صورت فیزیکی در هم تنیده شده و در عین حال هیچگونه پیوند شیمیایی بین آن‌ها وجود ندارد. این ساختارهای پیچیده، با ترکیب ویژگی‌های هر شبکه پلیمری، مزایای متعددی از جمله بهبود خواص مکانیکی، شیمیایی و حرارتی را فراهم می‌کنند. این پوشش‌ها به دلیل انعطاف‌پذیری در طراحی و تنظیم ویژگی‌ها، در بسیاری از کاربردهای صنعتی و مهندسی از جمله پوشش‌های ضد خزه، محافظت از سطوح دریایی و جلوگیری از رشد میکرو ارگانیسم‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرند [۷-۱].

تحقیقات انجام شده در زمینه پوشش‌های ضد خزه، نشان‌دهنده تلاش‌های فراوان برای بهبود کارایی این پوشش‌ها از طریق استفاده از ترکیبات جدید و روش‌های نوین سنتز است. استفاده از رزین‌های آبدوست و ترکیب آن‌ها با دیگر مواد، یکی از روش‌های مؤثر برای بهبود ویژگی‌های ضد خزه پوشش‌ها به شمار می‌آید [۸-۱۱]. پژوهش‌های متعددی نشان داده‌اند که رزین‌های آبدوست می‌توانند با کاهش تعاملات بین سطح و میکرو ارگانیسم‌ها، خواص ضد خزه پوشش‌ها را بهبود بخشند. در این میان، رزین‌های اپوکسی به دلیل ویژگی‌های منحصر به فرد خود از جمله چسبندگی بالا، مقاومت شیمیایی و مکانیکی مناسب، به عنوان یکی از گزینه‌های اصلی در این تحقیقات مورد توجه قرار گرفته‌اند [۱۲-۱۴]. اصلاح آبدوستی رزین‌های اپوکسی، یکی از استراتژی‌های کلیدی برای بهبود خواص ضد خزه پوشش‌ها است. افزودن ترکیبات آبدوست به ساختار اپوکسی می‌تواند منجر به کاهش انرژی سطحی و در نتیجه کاهش چسبندگی میکرو ارگانیسم‌ها به سطح شود. یکی از روش‌های مؤثر در این زمینه، استفاده از رزین تانیک اسید اپوکساید شده (ETAR) به عنوان یک عامل اصلاح کننده است. تانیک اسید، به دلیل داشتن خواص زیست محیطی منحصر بفرد و گروه‌های عاملی متعدد و قابلیت واکنش با رزین‌های اپوکسی، می‌تواند به صورت موثری خواص آب دوستی را بهبود بخشد [۱۵]. ژانگ و همکاران به بررسی روش‌های مختلف اصلاح آبدوست کردن رزین‌های اپوکسی برای کاربرد در پوشش‌های دریایی پرداخته است [۳]. نویسندگان استفاده از نانوذرات، تغییرات شیمیایی سطح و کopolymerهای بلوک را به عنوان روش‌های اصلی مورد بررسی قرار داده‌اند. نتیجه‌گیری می‌شود که افزودن نانوذرات سیلیکا و تغییر شیمیایی سطح با گروه‌های هیدروکسیل و کربوکسیل می‌تواند خاصیت آبدوستی و

مقاومت در برابر خزه‌ها را بهبود بخشد. کومار به بررسی کاربرد شبکه‌های درهم فرو رفته در پوشش‌های ضد خزه پرداخته است [۸]. نویسندگان به بررسی ساختارهای مختلف IPNs، روش‌های سنتز و تأثیر این ساختارها بر خاصیت‌های ضد خزه پوشش‌ها پرداخته‌اند. نتایج نشان می‌دهد که IPNs می‌توانند مقاومت مکانیکی و شیمیایی پوشش‌ها را بهبود بخشند. تأثیر هم‌زمان استفاده از نانوذرات و شبکه‌های درهم فرو رفته در پوشش‌های دریایی توسط لی بررسی شده است [۹]. نویسندگان تأثیر این ترکیب را بر خاصیت‌های مکانیکی، شیمیایی و ضد خزه پوشش‌ها مطالعه کرده‌اند. نتایج نشان می‌دهد که استفاده از نانوذرات نقره و IPNs می‌تواند به طور قابل توجه عملکرد پوشش‌ها را بهبود بخشد. وو و همکاران به بررسی روش‌های مختلف اصلاح سطح اپوکسی با استفاده از گروه‌های شیمیایی آبدوست و نانوذرات پرداخته‌اند [۱۱]. نتایج نشان می‌دهد که این روش‌ها می‌توانند به طور قابل توجهی چسبندگی خزه‌ها را کاهش دهند. کیم به بررسی ترکیب IPNs با افزودنی‌های شیمیایی مختلف و تأثیر آن بر خاصیت‌های ضد خزه پوشش‌ها پرداخته‌اند [۱۲]. نتایج نشان می‌دهد که این ترکیب می‌تواند به طور قابل توجهی عملکرد پوشش‌ها را بهبود بخشد. مقالات بررسی شده نشان می‌دهند که اصلاح آبدوست کردن اپوکسی و استفاده از شبکه‌های درهم فرو رفته، دو روش مؤثر برای بهبود خاصیت‌های پوشش‌های ضد خزه هستند. این روش‌ها می‌توانند به طور قابل توجهی چسبندگی خزه‌ها را کاهش داده و دوام و عمر مفید پوشش‌ها را افزایش دهند. پژوهش‌های بیشتر در این زمینه می‌تواند منجر به توسعه پوشش‌های دریایی با عملکرد بهتر و مقاومت بالاتر در برابر شرایط سخت دریایی شود [۱۶-۲۰]. در این تحقیق، برای اولین بار از ترکیب رزین شبکه در هم فرورفته (شدف) آبدوست اپوکسی و رزین تانیک اسید اپوکساید شده (ETAR/EP) برای سنتز پوشش‌های ضد خزه استفاده شده است. هدف اصلی این پژوهش، بررسی تأثیر این ترکیب بر خواص ضد خزه و ویژگی‌های سطحی پوشش‌ها است. با توجه به ویژگی‌های منحصر به فرد هر یک از این رزین‌ها و احتمال ایجاد هم‌افزایی<sup>۲</sup> بین آن‌ها، انتظار می‌رود که ترکیب مذکور بتواند خواص ضد خزه پوشش‌ها را به صورت قابل توجهی بهبود بخشد. نتایج این تحقیق می‌تواند به توسعه پوشش‌های ضد خزه با کارایی بالا و طول عمر بیشتر منجر شود و در عین حال، زمینه‌ساز پژوهش‌های بیشتری در زمینه اصلاح و بهبود پوشش‌های پلیمری باشد.

## ۲-۲- تجربی

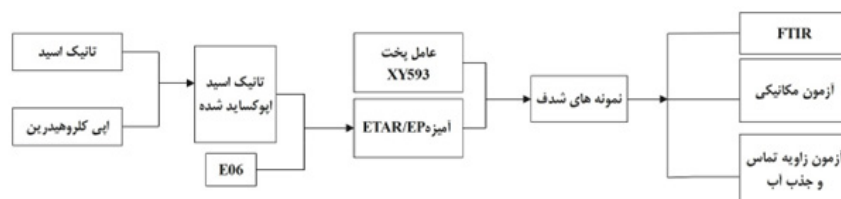
در ابتدا، یک رزین تانیک اسید اپوکساید شده (ETAR) تهیه شد. پس از آن، شدف ETAR/EP آبدوست از طریق واکنش بین ETAR و EP با استفاده از عامل پخت دی اتیلن تری آمین و بوتیل گلیسیدیل اتر (XY593) برای پخت و تشکیل پوشش نهایی استفاده شد [۲۱]. شکل نشان داده شده در طرح ۱ فرآیند تشکیل فیلم را نشان می دهد.

### ۲-۱- مواد

مواد شیمیایی اصلی مورد استفاده در آزمایش N,N-دی متیل فرمامید (DMF)، بوتیل استات، اپی کلروهیدرین، تانیک اسید، اپوکسی E06، دی-ان-بوتیل آمین، افزودنی دی اتیلن تری آمین و بوتیل گلیسیدیل اتر (عامل پخت XY593) که همگی ساخت شرکت مرک بودند. زینک اکساید و اکسید آهن به عنوان عوامل ضد خزه از شرکت سیماب رزین تهیه گردید.

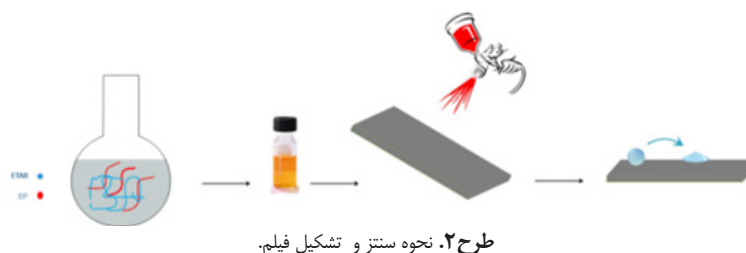
## ۲-۲- تهیه رزین ETAR

رزین تانیک اسید اپوکساید شده از واکنش بین تانیک اسید استخراج شده از پوست بیرونی اکالیپتوس و مونومر اپی کلروهیدرین طبق روشی که در جای دیگر شرح داده شده است، تهیه شد [۲۰]. بطور خلاصه، ۲۰ گرم تانیک اسید در ۱۰۰ میلی لیتر محلول ۴ درصد سود سوز آور در یک بالن ته گرد (۲۵۰ میلی لیتر) مجهز به همزن مکانیکی، کندانسور و دماسنج حل شد. این محلول به مدت ۳۰ دقیقه در دمای ۶۰ درجه سانتیگراد با شدت زیاد هم زده شد. سپس ۳۲ گرم اپی کلروهیدرین به آرامی اضافه شد و پس از آن محلول به مدت ۴ ساعت در دمای ۹۸ درجه سانتیگراد تحت فرآیند مخلوط سازی، گرم شد. پس از سرد شدن در دمای اتاق، محصول اپوکسی در ۵۰ میلی لیتر THF حل شد. نمک آزاد شده به عنوان محصول جانبی در ظرف واکنش فیلتر شد. محصول چسبناک نهایی در دمای ۷۰ درجه سانتیگراد به مدت ۲۴ ساعت تحت خلأ خشک شد.



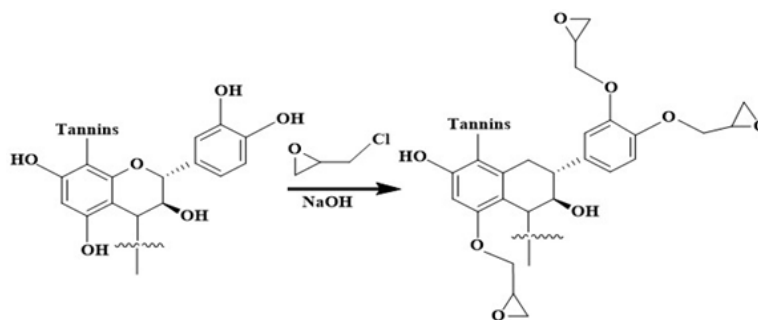
طرح ۱. طرح فرآیند. تانیک اسید، اپی کلروهیدرین؛ رزین تانیک اسید اپوکساید شده (ETAR)؛ رزین اپوکسی (E06: EP)؛ افزودنی دی اتیلن تری آمین و بوتیل گلیسیدیل اتر (عامل پخت ۵۹۳)، طیف سنجی مادون قرمز تبدیل فوریه (FTIR).

Scheme1. Process scheme. tannic acid, epichlorohydrin; epoxidized tannic acid resin (ETAR); epoxy resin (EP: E06); additive of diethyl-enetriamine and butyl glycidyl ether (curing agent 593), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR).



طرح ۲. نحوه سنتز و تشکیل فیلم.

Scheme2. Method of synthesis and film formation.

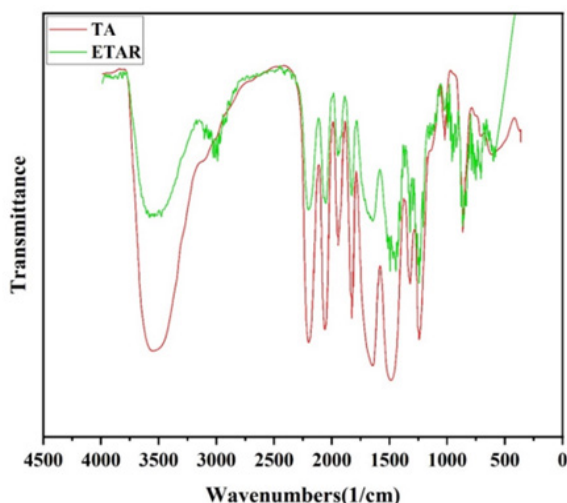


طرح ۳. مسیر طراحی برای شدف ETAR/EP.

Scheme3. The design path for ETAR/EP.

حجم محلول NaOH استاندارد مصرف شده (mL) توسط نمونه و غلظت محلول NaOH استاندارد (mol/L) می باشد. وزن مولکولی اکی والان اندازه گیری شده  $EEW = 170 \text{ g/mol}$  بود، که به این معناست که برای هر مولکول تانیک اسید (TA)، ۱۰ گروه اپوکسی معرفی شده است.

در محصول واکنش، پیک‌های جدیدی مربوط به گروه‌های اپوکسی (حدود  $830-910 \text{ cm}^{-1}$ ) مشاهده می‌شود که در تانیک اسید اولیه وجود ندارند. شدت پیک‌های هیدروکسی (حدود  $3200-3400 \text{ cm}^{-1}$ ) کاهش یافت، زیرا بخشی از گروه‌های هیدروکسیل با اپی کلروهیدرین واکنش داده‌اند. پیک‌های مربوط به گروه‌های کربونیل (حدود  $1700 \text{ cm}^{-1}$ ) هم تغییر کردند، زیرا ساختار کلی تانیک اسید با اضافه شدن گروه‌های اپوکسی تغییر



شکل ۱. طیف مادون قرمز ETAR و TA.

Figure 1. Infrared spectra of ETAR and TA.

می‌کند. پیک‌های جدیدی مربوط به پیوندهای اتر (C-O-C) در حدود  $1100-1000 \text{ cm}^{-1}$  ظاهر می‌شوند که نشان‌دهنده تشکیل پیوندهای جدید بین تانیک اسید و اپی کلروهیدرین است. این تغییرات در طیف FTIR نشان‌دهنده موفقیت آمیز بودن واکنش و تشکیل محصول جدید با خواص متفاوت از تانیک اسید اولیه هستند.

جدول ۱. فرمول نسبت جرمی ETAR و EP.

Table 1. ETAR and EP mass ratio formula.

Sample code	HR1	HR2	HR3	HR4	HR5
ETAR	90	70	50	30	10
EP	10	30	50	70	90

۲-۳- تهیه آمیزه های ETAR/EP ابتدا محلول E06-بوتیل استات با نسبت جرمی ۱:۱ تهیه شد. سپس، مقدار معینی از ETAR تحت اتمسفر نیتروژن خشک به یک بالن سه دهانه<sup>۱</sup> اضافه شد. (فرمول نسبت جرم ETAR و EP در جدول ۱ نشان داده شده است). میزان کامل شدف ETAR/EP زمانی به دست آمد که شدت پیک جذب اپوکساید محصول ناپدید گردید.

## ۲-۴- تهیه نمونه‌های شدف

عامل پخت 593XY به مقدار معین به آمیزه ETAR/EP اضافه شد. سپس، مخلوط حاصل بصورت پوشش بر روی زیر آینه فلزی به مدت ۲۴ ساعت درون آون با دمای  $100^\circ \text{C}$  قرار گرفت تا نمونه‌ها تهیه شوند.

## ۳- آنالیز و اندازه گیری خواص پوشش

### ۳-۱- شناسایی و روش‌های آزمون

#### ۳-۱-۱- تعیین مقدار اپوکسی

مقدار اپوکسی نشان‌دهنده مقدار مواد حاوی گروه‌های اپوکسی در هر  $100 \text{ g}$  رزین می‌باشد که می‌توان آن را از طریق روش استون هیدروکلراید تعیین نمود. محلول استون هیدروکلراید از طریق ترکیب نمودن  $4 \text{ mL}$  میلی لیتر هیدروکلریک اسید غلیظ با  $100 \text{ mL}$  میلی لیتر استون تهیه شد. سپس،  $3 \text{ g}$  گرم از نمونه ETAR درون یک بالن مخروطی  $250 \text{ mL}$  میلی لیتری قرار داده شد و  $25 \text{ mL}$  میلی لیتر محلول استون هیدروکلراید آماده شده به آن اضافه شد و در نهایت مخلوط به خوبی تکان داده شد. در مرحله بعد،  $25 \text{ mL}$  میلی لیتر اتانول خالص (بی آب) و چند قطره معرف بروموکروزول سبز اضافه شد و با محلول  $0.5 \text{ mol}$  در لیتر NaOH تیترا گردید. در عین حال، آزمون شاهد<sup>۲</sup> نیز انجام شد. در نهایت مقدار اپوکسی (EV) طبق فرمول زیر محاسبه شد:

$$EV = \frac{V_0 - V_1}{10m} c(\text{NaOH}) \quad EEW = \frac{1}{EV} \quad (1)$$

که در آن  $m$ ،  $V_0$ ،  $V_1$  و  $c$  به ترتیب نشان‌دهنده جرم نمونه (g)، حجم محلول NaOH استاندارد مصرف شده (mL) در آزمون شاهد،

1- Three-mouth flask

2-Control test

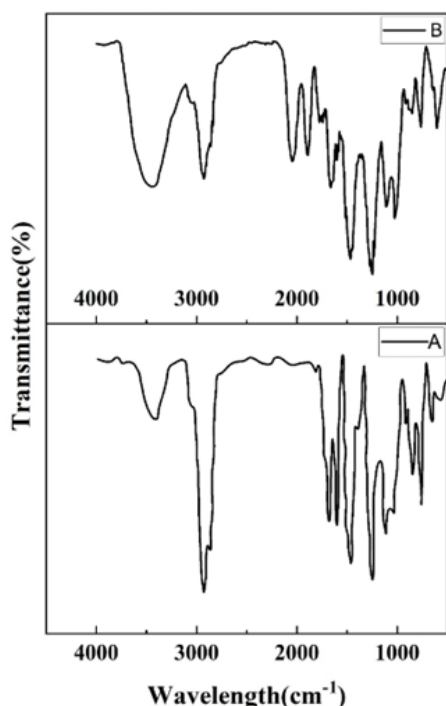
قرار گرفت. شرایط آزمایش به صورت فرکانس ۱ هرتز، سرعت گرمایش 3 K/min، محدوده دمای آزمایش ۸۰-۱۰۰ °C و اندازه نمونه 50m × 6m × 2m تنظیم شد.

۳-۲-۹- آزمون صفحه غوطه ور مطابق با استاندارد GB/T 7124-2008، نمونه در آب دریا بر روی پایه آزمایشی صفحه آویزان هاینان<sup>۱</sup> غوطه‌ور شد و به طور منظم برای مشاهده و ثبت چسبندگی ارگانسیم‌های رسوب کننده دریایی بر روی سطح نمونه بیرون آورده می‌شد.

#### ۴- نتایج و بحث

##### ۴-۱- آنالیز FTIR

شکل ۲ طیف مادون قرمز دو محصول واکنش را نشان می‌دهد. پیک های جذب مشخصه ۳۴۲۹ مربوط به ارتعاشات کششی گروه OH، پیک مابین ۲۹۵۰-۲۸۵۰ ارتعاشات کششی CH آلیفاتیک و مشخصه ۱۷۲۲ فرکانس کشش گروه‌های CO، ۱۵۸۵-۱۵۹۴ گروه‌های اروماتیک بیس فنل A و ۱۳۲۰ ارتعاش کششی گروه CO می باشد. حذف پیک ۹۲۴-۹۱۵ مربوط به ارتعاش حلقه اکسیران، بدلیل واکنش پخت در نمونه می باشد.



شکل ۲. طیف مادون قرمز EP (a) و رزین شدف (b).

Figure 2. Infrared spectrum of EP (a) and ETAR/EP resin (b).

##### ۴-۲- آبدوستی شدف ETAR/EP

شکل ۳ داده‌های زاویه تماس را برای شدف با مقادیر مختلف

##### ۳-۱-۳- شناسایی طیف سنجی مادون قرمز

هر کدام از رزین ها و شدف ETAR/EP از طریق طیف‌سنجی مادون قرمز شرکت PerkinElmer مدل Spectrum BX II شناسایی شدند که در آن نمونه با اسکن ۳۲ در محدوده عدد موج ۴۰۰-۴۰۰۰ cm<sup>-1</sup> و وضوح بالاتر از ۸ cm<sup>-1</sup> / تحت اسپکتروسکوپی قرار گرفت.

##### ۳-۱-۳- آزمون زاویه تماس

برای آزمایش از دستگاه اندازه‌گیری زاویه تماس ژیکان CAG-20 PE استفاده شد. زاویه تماس استاتیک آب از طریق مشاهده زاویه بین قطرات آب و سطح فیلم با دستگاه تست کننده تعیین شد. سه نقطه روی قطره در سطح نمونه اندازه‌گیری شد و در نهایت مقدار میانگین آنها اندازه‌گیری شد.

##### ۳-۱-۴- آزمون جذب آب

نرخ جذب آب نمونه در آب دریای مصنوعی تحت استاندارد GB/T ۱۰۳۴-۱۹۹۸ آزمایش شد. در ابتدا، نمونه درون یک قطعه مستطیلی استاندارد با مساحت ۲۲ cm ساخته شد و سپس درون آب دریای مصنوعی با دمای ۲۵ °C غوطه‌ور گردید. وزن نمونه قبل و بعد از غوطه‌وری در سه نوبت اندازه‌گیری شد. در نهایت، نرخ جذب آب نمونه در زمان‌های مختلف با استفاده از فرمول زیر محاسبه گردید.

$$Q_t = \frac{m_t - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

که در آن  $Q_t$ ،  $m_0$  و  $m_t$  به ترتیب نشان‌دهنده نرخ جذب آب، جرم نمونه قبل از جذب آب (g) و جرم نمونه (g) پس از جذب آب در زمان t می‌باشد.

##### ۳-۱-۵- آزمون خواص کششی

بر اساس استاندارد GB/T 528-2009، نرخ کشش دستگاه آنالیز یونیورسال تنسومتر ۵۰۰ میلی متر در دقیقه و تعداد نمونه‌های کششی ۵ عدد تعیین شد. در نهایت، مقدار میانگین محاسبه شد.

##### ۳-۱-۶- آزمون استحکام برشی

بر اساس استاندارد GB/T 7124-2008، استحکام برشی پوشش از طریق یک دستگاه تنسومتر مدل MTM-TM آزمایش شد. تعداد نمونه‌ها ۵ عدد بود و مقدار میانگین محاسبه گردید.

##### ۳-۱-۷- آزمون عملکرد مکانیکی دینامیکی

خواص مکانیکی دینامیکی نمونه‌های جامد با DMA مورد آزمایش

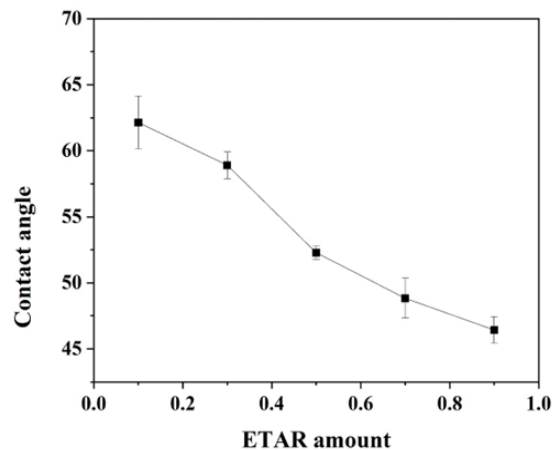
1- Hainan hanging plate test base

است که می‌توانند با مولکول‌های آب پیوند هیدروژنی تشکیل دهند. این گروه‌ها باعث افزایش تعاملات آب با سطح رزین و کاهش زاویه تماس می‌شوند. از طرفی، افزودن ETAR به EP منجر به بهبود توزیع و همگنی ترکیب رزین می‌شود که باعث ایجاد سطحی با خواص آبدوستی بهتر می‌گردد. شبکه‌های درهم فرو رفته ایجاد شده توسط ETAR و EP باعث ایجاد سطحی با ساختار میکروسکوپی می‌شود که تعاملات آب با سطح را افزایش می‌دهد و زاویه تماس را کاهش می‌دهد.

#### ۴-۳- نمودارهای TGA و DTG

نمودارهای تجزیه گرمایی (TGA) و مشتق تجزیه گرمایی (DTG) ابزارهای مهمی برای تحلیل رفتار حرارتی مواد پلیمری هستند. در اینجا به تحلیل نمودارهای TGA و DTG برای ترکیب ETAR/EP و مقایسه آن با اپوکسی خالص می‌پردازیم. همانطور که از شکل ۴a پیداست، ترکیب اپوکسی خالص در دماهای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد، کاهش وزن کمی مشاهده می‌شود که به دلیل از دست دادن رطوبت یا حلال‌های فرار است. کاهش وزن در حدود ۲۵۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد، ناشی از تجزیه گروه‌های عاملی و آغاز تجزیه زنجیره‌های پلیمری است. کاهش وزن قابل توجه در حدود ۳۵۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، نشان‌دهنده تجزیه کامل ساختار پلیمری اپوکسی است. در دماهای بالای ۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، مقدار کمی از نمونه به عنوان باقی‌مانده کربنی باقی می‌ماند. ترکیب ETAR/EP مشابه اپوکسی خالص، کاهش وزن کمی در دماهای زیر ۱۰۰ درجه سانتی‌گراد مشاهده می‌شود. کاهش وزن در حدود ۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد که ناشی از تجزیه گروه‌های آبدوست و اجزای تانیک اسید است. این کاهش وزن در دماهای

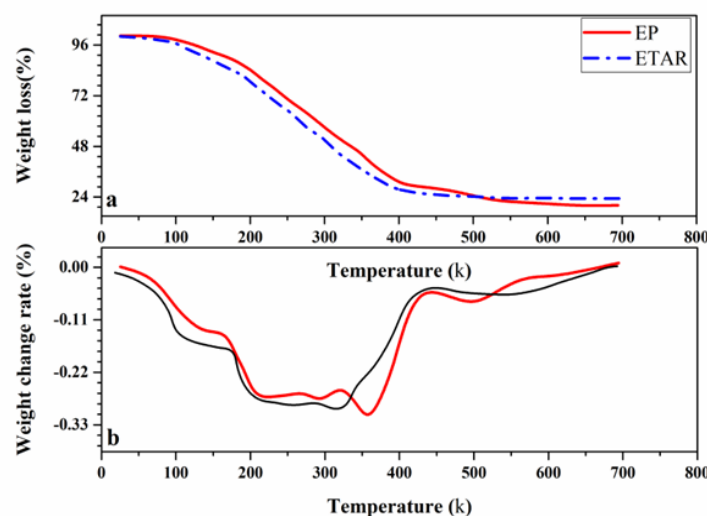
ETAR نشان می‌دهد. با توجه به این شکل می‌توان دریافت که با افزایش مقدار ETAR، زاویه تماس آمیزه به تدریج کاهش می‌یابد. به عنوان مثال با افزایش مقدار ETAR از ۰/۳ به ۰/۷، زاویه تماس آب از ۶۲/۴ به ۴۷/۲ کاهش می‌یابد. داده‌های فوق نشان می‌دهد که آبدوستی مواد رو به بهبود بوده و به طور قابل توجهی تحت تأثیر مقادیر بالای اجزای آبدوست، مقدار بیشتر ETAR و داشتن بخش‌های مولکولی آبدوست بیشتر، قرار گرفته است [۲۲].



شکل ۳. زاویه تماس آب شدف ETAR/EP.

Figure 3. The ETAR/EP water contact angle.

با افزودن ETAR به EP، زاویه تماس آب به طور قابل توجهی کاهش یافت. به عنوان مثال، زاویه تماس آب بر روی سطح رزین خالص اپوکسی (EP) حدود ۹۰ درجه بود. با افزودن ۴۵٪ وزنی ETAR به ترکیب رزین، زاویه تماس به ۶۰ درجه کاهش یافت. این کاهش زاویه تماس نشان‌دهنده افزایش آبدوستی سطح پوشش است. تانیک اسید دارای گروه‌های فنولی و هیدروکسیلی زیادی



شکل ۴. نمودارهای TGA و DTG برای ترکیب آبدوست اپوکسی و رزین تانیک اسید اپوکساید شده (ETAR/EP) و مقایسه آن با اپوکسی خالص.

Figure 4. TGA and DTG plots for the hydrophilic epoxy and epoxidized tannic acid resin (ETAR/EP) and comparison with pure epoxy.

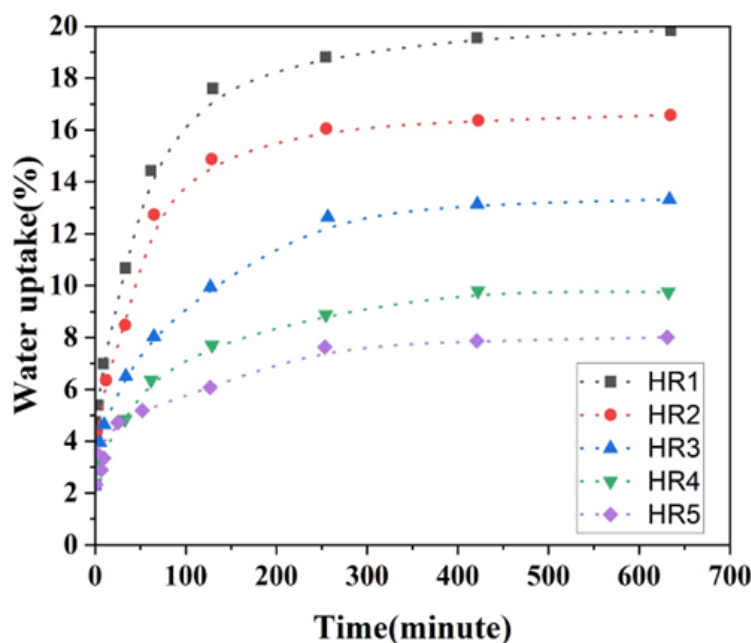
#### ۴-۴- بررسی جذب آب پوشش شدف ETAR/EP

شکل ۵ رابطه میان جذب آب و زمان خیساندن شدف ETAR/EP را نشان می‌دهد. به طور خاصی، جذب آب شدف ETAR/EP با افزایش مقدار ETAR به تدریج افزایش یافت. با افزایش مقدار ETAR از ۰/۳ به ۰/۷، مقدار پایدار جذب آب از ۶٪ به ۱۷٪ افزایش یافت. در عین حال، محدوده افزایشی جذب آب با مقدار ETAR به دلیل بخش آبدوست ETAR می‌باشد. علاوه بر این، جذب آب نمونه پس از ۴۰۰ دقیقه پایدار شد. جدای از مواد جاذب آب ساخته شده از خمیر کاغذ (پالپ) که آب را از طریق پدیده موئینگی<sup>۱</sup> جذب می‌کنند، تانیک اسید با استفاده از زنجیره‌های مولکولی آبدوست آب را بین بخش‌های زنجیره‌ای جذب می‌کند تا اینکه عملکرد جذب آب بین بخش‌های زنجیره‌ای به حد اشباع برسد [۲۳].

#### ۴-۵- خواص مکانیکی شدف ETAR/EP

شکل ۶ رابطه بین استحکام مکانیکی شدف ETAR/EP و کسر جرمی ETAR را نشان می‌دهد. با افزایش مقدار ETAR، استحکام کششی شدف ETAR/EP افزایش می‌یابد، در حالی که استحکام برشی تا حدی روند کاهشی دارد. اگرچه چقرمگی EP ناکافی است، اما استحکام آن در مقایسه با ETAR بالا می‌باشد [۹،۱۱]. بنابراین، استحکام شدف تحت تأثیر کاهش مقدار

پایین‌تر نسبت به اپوکسی خالص اتفاق می‌افتد. کاهش وزن در حدود ۳۰۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، مشابه اپوکسی خالص، اما شروع تجزیه به دلیل حضور رزین تانیک اسید اپوکساید شده در دماهای پایین‌تری است. مرحله نهایی (باقی‌مانده کربنی) مشابه اپوکسی خالص است، ولی مقدار باقی‌مانده کربنی بیشتر باشد که به دلیل حضور ترکیبات کربنی بیشتر از تانیک اسید می‌باشد. شکل ۴b. نمودار DTG (مشتق تجزیه گرم‌اوزنی) را نشان می‌دهد. اپوکسی خالص پیک اول (تجزیه اولیه) یک پیک در حدود ۲۵۰-۳۵۰ درجه سانتی‌گراد که نشان‌دهنده تجزیه گروه‌های عاملی و آغاز تجزیه زنجیره‌های پلیمری است. پیک دوم (تجزیه اصلی) یک پیک بارز در حدود ۳۵۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد که نشان‌دهنده تجزیه کامل ساختار پلیمری اپوکسی است. پیک اول (تجزیه اولیه) ترکیب ETAR/EP، یک پیک در حدود ۲۰۰-۳۰۰ درجه سانتی‌گراد که نشان‌دهنده تجزیه گروه‌های آبدوست و اجزای تانیک اسید است. این پیک در دماهای پایین‌تر نسبت به اپوکسی خالص ظاهر می‌شود. پیک در حدود ۳۰۰-۵۰۰ درجه سانتی‌گراد، مشابه اپوکسی خالص اما پهن‌تر می‌باشد که به دلیل حضور ترکیبات مختلف می‌باشد. این تفاوت‌ها نشان‌دهنده اثر اصلاحات ساختاری در ترکیب ETAR/EP است که می‌تواند بر خواص حرارتی و مکانیکی نهایی ماده تأثیر بگذارد و اطلاعات مفیدی برای بهینه‌سازی فرایندهای تولید و کاربردهای عملی فراهم کند.



شکل ۵. شدت جذب آب شدف ETAR/EP.

Figure 5. The ETAR/EP water absorption intensity.

است که دمای انتقال شیشه‌ای EP بسیار بالا است و دمای انتقال شیشه‌ای شدف با افزایش مقدار EP به دماهای بالاتر منتقل می‌شود. به طور خاصی، هرچه مقدار ETAR کمتر باشد، عرض پیک میرایی بیشتر می‌شود که نشان‌دهنده سازگاری کم میان ETAR و EP است. با توجه به سازگاری نشان داده شده بین ETAR و EP در نمودار خواص مکانیکی دینامیکی، مقدار ETAR نباید کمتر از ۵۰٪ باشد.

جدول ۲. داده‌های مکانیکی دینامیکی شدف ETAR/EP.

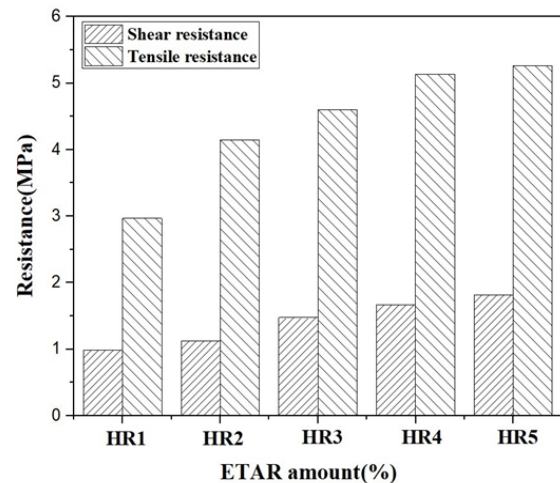
Table 2. The ETAR/EP dynamic mechanical data.

ETAR/EP	Tg (°C)	Max(Tan δ)
HR1	-15.03	6.71
HR2	-15.01	5.08
HR3	-5.02	4.78
HR4	10.05	3.95
HR5	27.08	2.58

#### ۴-۷- مقایسه آزمون غوطه‌وری<sup>۱</sup>

در این بخش، آزمایش تأیید عملکرد اثر ضد خزه مربوط به پوشش ضد خزه تهیه شده با رزین تشکیل‌دهنده فیلم ETAR/EP اصلاح شده آبدوست توضیح داده شده است. فرمولاسیون سه پوشش ضد خزه به طور تقریبی معادل یک رنگ ضد خزه سنتی ساخته شد و نمونه‌های پوششی شامل یک صفحه شاهد بدون پوشش ضد خوردگی، یک پوشش ضد خزه اصلاح شده آبدوست و یک پوشش ضد خزه تجاری است. [۵، ۲۴]. جدول ۳ نشان می‌دهد که قالب بدون پوشش ضد خزه به شدت به ارگانوسم‌های رسوب‌کننده دریایی چسبیده است، در حالی که سطوح دو پوشش ضد خزه که مدت ۹۰ روز در آب دریا خیس شده بودند تنها به جز برداشتن مقداری گل دریا، در شرایط خوبی قرار داشتند. پس از غوطه‌وری به مدت ۲۰۰ روز، وضعیت سطح پوشش ضد خزه اصلاح شده آبدوست به طور قابل توجهی بهتر از پوشش ضد خزه تجاری بود. حباب‌هایی روی سطح دومی ظاهر شد و تعداد کمی از

EP فرار می‌گیرد. از سویی دیگر، مقدار ETAR با مقاومت چسبندگی ارتباط مستقیم دارد. بنابراین، استحکام برشی شدف ETAR/EP با افزایش مقدار ETAR افزایش می‌یابد. بنابراین، بهتر است مقدار ETAR در شدف ETAR/EP به گونه‌ای کنترل شود که مقدار آن بیش از ۴۵٪ نباشد تا ملاحظات استحکام کششی و استحکام برشی برآورده شود.

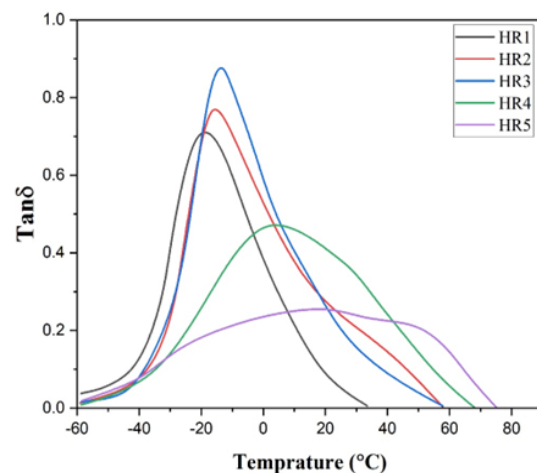


شکل ۶. خواص مکانیکی شدف ETAR/EP.

Figure 6. The mechanical properties of ETAR/EP.

#### ۴-۶- خواص مکانیکی دینامیکی شدف ETAR/EP

شکل ۷ طیف مکانیکی دینامیکی شدف ETAR/EP را با مقادیر مختلف ETAR نشان می‌دهد. جدول ۲ نیز داده‌های مکانیکی دینامیکی مربوطه را نشان می‌دهد. براساس این نتایج می‌توان دریافت که دمای انتقال شیشه‌ای شدف ETAR/EP به تدریج با کاهش مقدار ETAR افزایش می‌یابد. این پدیده به این دلیل



شکل ۷. خواص مکانیکی دینامیکی شدف ETAR/EP.

Figure 7. The dynamic mechanical properties of ETAR/EP.






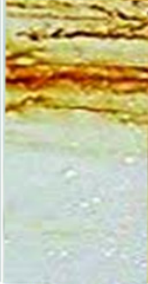



1- Marine hanging plate test

هنگامی که ETAR برای اصلاح آبدوستی مواد EP به کار می‌رود، مقدار ETAR باید بین ۴۰ تا ۵۰ درصد باشد. همچنین، اثر ضد خزه پوشش ضد خزه اصلاح شده آبدوست در شرایط تجربی بهتر از پوشش ضد خزه تجاری است. در مطالعات آتی بر روی پوشش‌های ضد خزه، می‌توان آبدوستی رزین تشکیل دهنده فیلم را برای ارتقای اثر ضد خزه پوشش‌های ضد خزه بهبود بخشید. با این حال، حالت آزمایشی صفحه رنگ شده غوطه ور در این مقاله ثابت بود. اثر ضد خزه پوشش‌های ضد خزه تحت شرایط دینامیکی را می‌توان به صورت گام و مرحله بعدی بررسی نمود.

ارگانسیم‌های رسوب‌کننده شروع به چسبیدن به لبه قالب کردند. به طور خلاصه، اثر ضد خزه پوشش‌های ضد خزه اصلاح شده آبدوست در شرایط تجربی بهتر از پوشش‌های ضد خزه تجاری بود.

جدول ۳. مقایسه اثر ضد خزه نشان داده شده در صفحه آویزان دریایی.

Table 3. Comparison of the anti-moss effect shown in the marine immersed panel.

	بدون پوشش	پوشش مطالعه	پوشش سنتی
0 day			
90 days			
200 days			

### ۵- نتیجه گیری

از طریق اصلاح آبدوستی رزین تشکیل دهنده فیلم برای پوشش‌های ضد خزه، شدف ETAR/EP با روش دو مرحله‌ای ارائه شده در این مقاله طراحی و ساخته شدند. علاوه بر این، محصولات هدف با طیف‌سنجی مادون قرمز تأیید شدند. همانطور که انتظار می‌رفت، نتایج آزمایش نشان داد که اصلاح آبدوستی رزین تشکیل دهنده فیلم هیچ اثر قابل توجهی بر روی خواص مکانیکی ندارد. با افزایش مقدار ETAR، خواص آبدوستی شدف ETAR/EP به طور قابل توجهی بهبود یافته است. از نتایج مربوط به خواص آبدوستی و مکانیکی مواد می‌توان نتیجه گرفت که خواص کلی شدف ETAR/EP زمانی بهترین حالت را دارد که مقدار ETAR نزدیک به ۴۵٪ باشد. بنابراین، افزودن بخش‌های آبدوست به پلیمرها یک راه عملی برای بهبود آبدوستی مواد می‌باشد. با توجه به خواص مکانیکی دینامیکی شدف ETAR/EP، سازگاری شدف ETAR/EP زمانی بدتر می‌شود که مقدار ETAR کمتر از ۴۰٪ باشد. هنگامی که اختلاط پلیمری انجام می‌شود، بایستی سازگاری فازی بین آنها در نظر گرفته شود. بنابراین،

## ۶- مراجع

- [1] Moghaddam, Parisa Naghadian, et al. "Epoxy-ester coating reinforced with cerium (III)-tannic acid-based hybrid pigment for effective mild-steel substrate corrosion protection." *Progress in Organic Coatings* 161 (2021): 106485.
- [2] Singhal, Akshay V., et al. "Antimicrobial and antibiofilm activity of GNP-Tannic Acid-Ag nanocomposite and their epoxy-based coatings." *Progress in Organic Coatings* 159 (2021): 106421.
- [3] Zhang, Mengjie, et al. "Co-depositing bio-inspired tannic acid-aminopropyltriethoxysilane coating onto carbon fiber for excellent interfacial adhesion of epoxy composites." *Composites Science and Technology* 204 (2021): 108639.
- [4] Pan, Duo, et al. "Thermally conductive anticorrosive epoxy nanocomposites with tannic acid-modified boron nitride nanosheets." *Industrial & Engineering Chemistry Research* 59.46 (2020): 20371-20381.
- [5] Pokharkar, Kunal A., et al. "Impact of VTMS on coating performance of optimized CNSL and tannic acid-biomodified epoxy resin." *Biomass Conversion and Biorefinery* (2024): 1-20.
- [6] Babu, Noel, Puxuan Zhang, and Guijun Xian. "Improving epoxy adhesion with steel adherends using a tannic acid-based additive: Impact on resin properties and interfacial bonding." *Journal of Applied Polymer Science* 140.18 (2023): e53803.
- [7] Pokharkar, Kunal A., et al. "Impact of VTMS on coating performance of optimized CNSL and tannic acid-biomodified epoxy resin." *Biomass Conversion and Biorefinery* (2024): 1-20.
- [8] Wan, Peng, et al. "Tannic Acid/Polyethyleneimine Functionalized Boron Nitride Nanosheets: Enhancing Tribological Performance of Epoxy Resin Coatings." Available at SSRN 4751179.
- [9] Feng, Luyao, et al. "A comparative study of grafting modification on tannic acid pre-adsorbed cellulose nanocrystals by alkyl chains with different lengths to obtain epoxy resin nanocomposite films with high performance." *Progress in Organic Coatings* 188 (2024): 108275.
- [10] Singhal, Akshay V., et al. "Antimicrobial and antibiofilm activity of GNP-Tannic Acid-Ag nanocomposite and their epoxy-based coatings." *Progress in Organic Coatings* 159 (2021): 106421.
- [11] Zhang, Mengjie, et al. "Co-depositing bio-inspired tannic acid-aminopropyltriethoxysilane coating onto carbon fiber for excellent interfacial adhesion of epoxy composites." *Composites Science and Technology* 204 (2021): 108639.
- [12] Chang, Junwei, et al. "Corrosion resistance of tannic acid, d-limonene and nano-ZrO<sub>2</sub> modified epoxy coatings in acid corrosion environments." *Journal of Materials Science & Technology* 65 (2021): 137-150.
- [13] Wang, Jinke, et al. "Towards weathering and corrosion resistant, self-warming and self-healing epoxy coatings with tannic acid loaded nanocontainers." *npj Materials Degradation* 7.1 (2023): 39.
- [14] Cheng, Li, Peimin Hou, and Chengbao Liu. "Tannic acid-copper metal-organic frameworks decorated graphene oxide for reinforcement of the corrosion protection of waterborne epoxy coatings." *Materials and Corrosion* 73.10 (2022): 1666-1675.
- [15] Wang, Xiaoyu, et al. "Synthesis of acrylated tannic acid as bio-based adhesion promoter in UV-curable coating with improved corrosion resistance." *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 644 (2022): 128834.
- [16] Tomić, Nataša Z., et al. "Synthesis and characterization of novel eco-epoxy adhesives based on the modified tannic acid for self-healing joints." *Polymer Testing* 106 (2022): 107444.
- [17] Pokharkar, Kunal A., et al. "Impact of VTMS on coating performance of optimized CNSL and tannic acid-biomodified epoxy resin." *Biomass Conversion and Biorefinery* (2024): 1-20.
- [18] Wan, Peng, et al. "Tannic Acid/Polyethyleneimine Functionalized Boron Nitride Nanosheets: Enhancing Tribological Performance of Epoxy Resin Coatings." Available at SSRN 4751179.
- [19] Haddadi, Seyyed Arash, et al. "Cerium-doped tannic acid-reduced graphene oxide nanoplateform/epoxy nanocomposite coatings with enhanced mechanical and Bi-functional corrosion protection properties." *Composites Part B: Engineering* 239 (2022): 109969.
- [20] Wang, Jinke, et al. "Towards weathering and corrosion resistant, self-warming and self-healing epoxy coatings with tannic acid loaded nanocontainers." *npj Materials Degradation* 7.1 (2023): 39.
- [21] Cheng, Li, Peimin Hou, and Chengbao Liu. "Tannic acid-copper metal-organic frameworks decorated graphene oxide for reinforcement of the corrosion protection of waterborne epoxy coatings." *Materials and Corrosion* 73.10 (2022): 1666-1675.
- [22] Pokharkar, Kunal A., et al. "Impact of VTMS on coating performance of optimized CNSL and tannic acid-biomodified epoxy resin." *Biomass Conversion and Biorefinery* (2024): 1-20.