مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (٨) العدد (٧) ٢٠٢٤
Tartous University Journal for Research and Scientific Studies - engineering Sciences Series Vol. (8) No. (7) 2024

دراسة تأثير نسبة الإضافات النانوية على جودة الطلاء المانع للحشف الحيوي البحري

أ.د.م يوسف جوهر *
أ.د.م يمن الأتاسي **
م. ناريمان الداوود ***

(تاريخ الإيداع ٢٠٢٤/٦/٢ . قُبِل للنشر في ٢٠٢٤/٧/١٤)

□ ملخّص □

تم تحضير ثلاثة تراكيب من طلاءات الإيبوكسي المضادة للحشف الحيوي البحري.رُمزت الطلاءات المحضّرة بـAF1 وAF2 وAF3، واحتوت على مواد نانوية بنسبة مئوية وزنية هي ٢٥wt% و ١٠wt% و٧,٥wt% بالترتيب، وهذه الإضافات هي مساحيق نانويةلكل من النحاس(Cu Nanoparticles: Cu NPs) حيث متوسط قطر الحبيبة Davr: 14 nm، وأكسيد النحاس(CuO NPs, Davr:41.28 nm)، وأكسيد الزنك(ZnONPs, Davr: 66.42). وصِفت الطلاءات المحضّرةAF1 وAF2 مورفولوجياً باستخدام المجهر الالكتروني الماسح SEM، لدراسة توزع الحبيبات النانوية ضمن بوليمير الإيبوكسي. طُبقت الطلاءات المحضرة على ركائز من الحديد الانشائي، وأجريت اختبارات تحديد قوة التصاقها بالسطح المعدني، وتحديد مقاومة الثني، وتحديد مقاومة الصدم. اختُبرت فعاليتها في مقاومة تشكل الحشف الحيوي البحري باجراء اختبار حقيقي بالغمر الساكن في مياه البحر الأبيض المتوسط لمدة عشرة شهور في الفترة من بداية شهر آب من عام ٢٠٢٣ وحتى نهاية شهر أيار من عام ٢٠٢٤، وتم تقييم فعاليتها بالفحص البصري برفعها من مياه البحر وتصويرها فوتوغرافياً مرة كل شهر.

كلمات مفتاحية: إيبوكسي ، طلاء مضاد للحشف الحيوي البحري، تكنولوجيا النانو، النحاس النانوي، اكسيد النحاس النانوي، اكسيد الزنك النانوي

*أستاذ في قسم الهندسة الكيميائية– كلية الهندسة الكيمائية والبترولية– جامعة البعث– حمص– سوريا
** أستاذ في الكيمياء– المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا– دمشق– سوريا.

*** طالبة دكتوراه في قسم الهندسة الكيميائية– كلية الهندسة الكيميائية والبترولية– جامعة البعث– حمص– سوريا..

مجلة جامعة طرطوس للبحوث والدراسات العلمية _ سلسلة العلوم الهندسية المجلد (٨) العدد (٧) ٢٠٢٤
Tartous University Journal for Research and Scientific Studies - engineering Sciences Series Vol. (8) No. (7) 2024

Study of the effect of the percentage of nano-additives on the quality of marine antifouling coating

* **Prof. YoussefJohar**
** **Prof. Yomen Atassi**
*** **Nariman Al-dawood**

(Received 2/6/2024 . Accepted 14/7/2024)

□ **ABSTRACT** □

Three compositions of antifouling coatings based epoxy were prepared.They were named AF1, AF2, and AF3, which contain weight percentage of nano-materials of 25wt%, 10wt%, and 7.5wt%, respectively. These nano−additions were copper Nanoparticles (Cu NPs), with an average grain diameter D_{avr}: 14 nm,and copper oxide (CuO NPs, D_{avr}: 41.28 nm), and zinc oxide (ZnONPs, D_{avr}: 66.42 nm).The prepared coatings AF1 and AF2 were morphologically characterized using a scanning electron microscope (SEM), for studying the distribution of nanoparticles within the epoxy matrix.The prepared coatings were applied to structural steel substrates, and tests were conducted to determine their adhesion strength to the metal surface, bend resistance, and impact resistance.Its effectiveness in resisting the formation of marine biofouling was tested by conducting a real test by static immersion in the sea water of Mediterranean Sea for a period of eight months in the period from the beginning of August 2023 until the end of March 2024. Its effectiveness was evaluated by visual inspection by removing it from the seawater and photographing it once per month.

Keywords: epoxy, Antifouling coatings, nanotechnology, nano-copper, nano-copper oxide, nano-zinc oxide, polymeric Nano composite marine coatings.

[1]Professor at Department of Chemical Engineering- Facutly of Chemical and Petroleum Engineering- Al-Baath University-Homs - Syria. dr.youssef.jihar@gmail.com

[2]Professor of Chemistry - Higher Institute of Applied Sciences and Technology - Damascus – Syria. yomen.atassi@gmail.com

[3]PhD student at Department of Chemical Engineering - Faculty of Chemical and Petroleum Engineering - Al-Baath University - Homs – Syria. naraldawood@gmail.com

مقدمة

يُعرّف الحشف الحيوي البحري biofouling بأنه التصاق غير مرغوب به للمتعضيات البحرية على أي سطح مغمور في مياه البحر مثل هياكل السفن والسطوح الاصطناعية الأخرى. يُعتبر الحشف الحيوي البحري مشكلة عالمية لها تأثيرات اقتصادية وبيئية كثيرة، وتكلف معالجتها ملايين الدولارات سنوياً، وخصوصاً في مجال النقل البحري، نتيجة تضرر هياكل السفن المغمورة في المياه بسبب زيادة وزنها وزيادة خشونة سطحها مما يؤدي إلى تناقص سرعة السفينة، وبالتالي زيادة استهلاك الوقود، الذي يؤدي بدوره إلى زيادة كلفة التشغيل وزيادة في انبعاث الغازات الناتجة عن احتراق الوقود مثل غاز CO_2 وغاز SO_2 مما يزيد في تلوث البيئة.لقد تنوعت أساليب وطرق مكافحة الحشف الحيوي البحري منذ أن بدأ الإنسان ببناء المراكب والابحار وحتى اليوم، وتُعتبر الطلاءات البوليميرية أسهل هذه الطرق وأرخصها وأفضلها من حيث الفعالية [٤-١]. إن أكثر أنواع الطلاءات المضادة للحشف استخداماً، هي تلك التي تعتمد على تحرر المواد السامة المدمجة ضمن الحاضنة البوليميرية للطلاء، وذلك عند تماسها مع مياه البحر، حيث تم تطوير هذا النوع من الطلاءات منذ منتصف القرن العشرين، وقد أثبتت الطلاءات البوليميرية المضادة للحشف المعتمدة على ثلاثي بوتيل القصدير Tributyltin: TBT، فعاليتها على مدى عقود طويلة، ولكنها سببت أضراراً بيئية وحيوية جسيمة، مما أدى إلى حظر استخدامها بشكلٍ نهائي مع بداية عام ٢٠٠٨ ميلادي، ومع دخول قرارات الحظر موضع التنفيذ عادت الأنظار لتتجه من جديد نحو النحاس وأكاسيده ومركباته ومعقداته العضوية بالإضافة إلى المعادن الأخرى، ولكن زيادة تراكيز شوارد النحاس المتحررة من الطلاءات المستخدمة، ضمن البيئة البحرية ترك آثاراً ضارة بالبيئة وبالحياة البحرية [٢-٥]. يتمثل التحدي الآن في تطوير طلاءات مضادة للحشف الحيوي البحري تتضمن الحد الأدنى من المبيدات الحيوية ولكنها توفر حماية فعالة لهياكل السفن المغمورة في مياه البحر ولفترات زمنية طويلة. أثبتت تقنية النانو تفوقها في مجال الطلاءات البحرية من خلال دمج المواد المعدنية النانوية Nanoparticles materiales: NPsمثل(Au,Ag,Cu,CuO,ZnO,Cu2O..)، ضمن الحاضنة البوليميريةلهذه الطلاءات، وذلك لما تمتع به من خصائص مميزة مثل الاستقرار العالي والقدرة على تحمل ظروف العمل القاسية [٦،٧،٨]، بالإضافة إلى أنها تعمل على تعديل خواص الطلاء الريولوجية وقوة التصاقه بالسطوح بشكل يزيد من فعاليته، ويسمح تأثيرها المضاد للبكتيريا باعتبارها بديلاً واعداً فعّالاً كمبيدات حيوية واسعة الطيف، لقدرتها على اختراق الغشاء الخلوي بسبب صغر حجمها مما يؤدي إلى أذية خلوية بسبب تعطيل الـDNAوالبروتينات والأنزيمات بالإضافة إلى عملها بآلية تحرر الشواردالسّامة [٦]، وتُعد آثارها السميّة على البيئة البحرية أقل ضرراً من المبيدات الحيوية التقليدية المستخدمة في الطلاءات المانعة للحشف بسبب استخدامها بكميات قليلة [٩،١٠].تتعلّق درجة سميّة المعادن بنوع المعدن المستخدم،حيث يأتي معدن الفضة بالدرجة الأولى من حيث السميّة يليه النحاس وأكاسيده ثم الزنك وأكاسيده [١١]. يُعتبر أكسيد النحاس النانوي CuO NPs الأكثر فعالية والأوسع تأثيراً من ناحية السميّة الخلوية [١٢]، ويلعب أكسيد الزنك النانوي ZnO NPs دوراً هاماً في تعزيز فعالية الـ CuO NPs المضادة للبكتريا [١١]. ضمن هذا السياق،نُشرت العديد من الدراسات التي تناولت موضوع المواد النانوية المدمجة ضمن الطلاءات البوليميرية المضادة للحشف الحيوي البحري، وذلك في السنوات العشر الأولى من القرن الحادي والعشرين منها ما قام به سمردزيجا وفريقه M. Samardzija et al عام ٢٠٢٣، حيث حضّر طلاءات نانوية مركبة حاضنتها البوليميرية هي بوليمير الإيبوكسي Epoxy:EP وتحوي مساحيق نانوية بنسبة (١wt.%) من الألمنيوم والنيكل والفضة كلٍ على حدى، ووجد أن لهذه المواد النانوية نشاطاً في مقاومة التآكل والبكتيريا مما يفتح المجال أمام تطبيقها في مجالات متعددة [١٣]. ودرس موسونوف وفريقهA. A Mosunov

et al عام ٢٠٢١ تأثير استبدال ٪١٠وزناً من كتلة المبيدات الحيوية التي تشكل مانسبته ٣٥% وزناً من الطلاء، بمزيج من المواد النانوية Fe-ZnO, ZnO, CuO، وذلك في ثلاثة طلاءات مضادة للحشف تجاريةأساسها الورنيش، وقارن فعاليتها مع طلاء لا يحوي هذه الاضافات، عبر غمر ركائز من زجاج البلكسي مطلية بالطلاءات المحضّرة في مياه البحر لمدة سنة ووجد أنه في أول شهرين أبدى الطلاء الذي يحوي CuO NPs أفضل فعالية ولكن في الشهور اللاحقة من زمن اختبار الغمر في مياه البحر، كان الأداء الأفضل للطلاء المدعم بـ ZnO NPs [١١]. وشكّل تشانغ وفريقه w.Chang et al عام ٢٠٢١ مادة مركبة من الإيبوكسي وأكسيد النحاس النانوي ودرس خصائصها من حيث القساوة والشد عند تبريد المادة المركبة إلى درجات حرارة منخفضة ووجد أن دمج الـ CuO NPs ضمن بوليمير الإيبوكسي قد حسّن من هذه الخصائص [١٤]. كما قام فيرما وفريقه Verma et al عام ٢٠١٩بتحضير طلاءً نانوياً مركباًمقاوماً للحشف ومانعاً للتآكلفي البيئة البحرية معتمداً على بوليميرالايبوكسي

(diglycidal etherbisphenol-A,EP: DGEBA)، ودمج ضمنه مسحوق الـZnO NPs بنسب وزنية مختلفة، ووجد أن الطلاء الذي يحوي (١wt.%) من ZnO NPs قد كان فعالاً في منع الحشف الحيوي لأكثر من ٨ أشهر، على الرغم من وجود بعض أنواع الحشف القاسي الملتصقة بالسطح المختبر[١٥]. من جهةٍ أخرى، قام بالانيفيلو وفريقه Palanivelu et al عام٢٠١٧ بتحضير طلاءً مانعاً للحشف أساسه بوليمير الإيبوكسي EP:DGEBAويحوي ZnO NPs بنسب وزنية مختلفة، واختبر فعاليته تجاه الحشف البحري بالغمر في مياه البحر وبيّن أن الطلاء الذي يحوي (٢,٥ (wt% ZnO NPs)) قد أبدى أفضل مقاومة للحشف[١٦]. وعمل زابيهي وفريقه Zabihi et al عام ٢٠١٣ على تحضير طلاءً نانوياً مركباً أساسه بوليمير الإيبوكسي وأضاف CuO NPs بنسبة (٥wt%)، ووجد أن إضافة CuO NPs بهذه النسبة قد زاد من كثافة تفاعلات التصالب التي نتج عنها شبكة ثلاثية الأبعاد ذات مقاومة حرارية عالية [١٧].

هدف البحث

يهدف هذا البحث إلى تحضير ثلاثة تراكيب من الطلاءات البوليميرية المضادة للحشف، تختلف فيما بينها بكمية الإضافات النانوية المكونة من النحاس Cu NPs وأكسيد النحاس CuO NPs وأكسيد الزنكZnO NPs، والمدمجة ضمن الحاضنة البوليميرية المشكّلة من بوليمير الإيبوكسي،وتقييم فعاليتها في مقاومة تشكل الحشف من خلال اجراء اختبار الغمر في مياه البحر لركائز من الحديد الانشائي مطلية بالطلاءات المحضرة وذلك ضمن بيئة حقيقية لمدة ثمانية أشهر لتحديد تركيب الطلاء الأكثر فعالية. تمت الاعمال المخبرية والاختبارات في كلٍ من: المعهد العالي للعلوم التطبيقية والتكنولوجيا -دمشق، والحوض العائم في ميناء اللاذقية، وجمهورية إيران الاسلامية.

الجزء العملي

المواد والتجهيزات

مساحيق نانوية محضّرة في المخبر لكل من النحاسCu NPs(حضِّر بالطريقة الكهروكيميائية [١٨]) وأكسيد النحاس CuO NPsوأكسيد الزنكZnO NPs (حضِّرت بطريقة الترسيب الكيميائي [١٩-٢١])، ووصفّت المساحيق المحضرة باستخدام جهاز الأشعة السينية XRD لحساب متوسط أقطار الحبيبات النانوية المحضّرة بالاستناد إلى مخططات انعراج الأشعة السنينية ومعادلة Debye-Scherrer:

$$D = \frac{٠.٩\square}{\beta \cos \theta}$$

حيث كان متوسط أقطار حبيباتها nm (١٤, ٤١,٢٨, ٦٦,١١) بالترتيب، تعمل هذه المساحيق كمبيدات حيوية أساسية.

محلول بوليمير الإيبوكسي (RazeenP SR 5184،EP:DGEBA)، وهو الحاضنة البوليميرية للطلاء، مع عامل التقسية بولي أميدو أمين polyamidoamine: PAA(ARADUR105-1) من انتاج شركة JANA السعودية. والمبيدات المساعدة وهي بولي الإيتلن غليكول سائل Polyethylene glycol: PEG, Mw=400 من انتاج شركة (chem Lab) بلجيكا وقد نشرت أبحاث كثيرة تتناول خواص الغليكولات المضادة للبكتريا ولاسيّما بولي الأيتلين غليكول [٢٩]، وبيريثيون الزنك Zinc pyrithion: Zn Pt إيطالي المصدر، أما المواد المالئة فهي أكسيد التيتانيوم TiO_2وأكسيد السيليسيوم SiO_2والتالك، والمحل المستخدم هو التولوين والاضافات مثل طارد هواء ومبعثر ومبلل استخدمت كإضافات تحسّن من خواص الطلاء، وجميعها من منشأ صيني.

أُستخدمت التجهيزات التالية في تحضير الطلاءات: محرك–مبعثر كهربائي بسرعة rpm ٢٦٥٠ من طراز (HOTECHE) صيني الصنع. مطحنة طلاء ألمانية الصنع طراز (FRWEKA). المجهر الماسح الالكتروني SEM من طراز Tescan Vega-II XMU566 من تصنيع شركة (TESCAN (EI-Segundo CA,USA، والمجهر الماسح الالكتروني ZEISSألماني الصنع. أجهزة تحديد المواصفات الفنية للطلاء (تحديد قوة الالتصاق ومقاومة الثني ومقاومة الصدم) جمعيها من شركة (TQC sheen, Netherland) [الشكل (١)].

الشكل (١) الاجهزة المستخدمة في تحضير الطلاءات وتحديد مواصفاتها الفنية

طرائق التحضير والقياس

تحضير الطلاءات المانعة للحشف الحيوي البحري

ما سيتم عرضه في هذا البحث هو خلاصة مئات التجارب العملية على مدى ثلاث سنوات.

تم تحضير ثلاثة تراكيب من الطلاءات المانعة للحشف، تختلف عن بعضها بكمية المواد النانوية المدمجة ضمن الحاضنة البوليميرية، ورُمزت هذه التراكيب بـ (AF1,AF2,AF3).

لتحضير الطلاء AF1، أُضيف إلىg ٣٠ من محلول الإيبوكسي، المواد التالية: gمن البولي ايتلن غليكول والإضافات (طارد هواء ومبلل ومبعثر) بالنسب الوزنية المطلوبة و g ١٠ من كلٍ من Cu NPs وCuO NPs و gمن ZnO NPs وg ٣ من Zn Pt،حُرّك المزيج الناتج لمدةmin ١٥، باستخدام محرك – مبعثرعند سرعة rpm ١٥٠٠، ثم أُضيفت المواد المالئة (التالك وأكسيد التيتانيوم وأكسيد السيليسيوم) بالكمية المطلوبة،مع g ٢٠ من التولوين إلى المزيج السابق بالتدريج مع الاستمرار بالتحريك لمدة min ١٠، بعد انتهاء التحريك تم طحن الطلاء المحضّر باستخدام مطحنة الطلاء للحصول على طلاء ناعم وخالٍ من التكتلات. حُضرت الطلاءات (AF2) و(AF3) بنفس الطريقة،ويبين الجدول (١) تراكيب الطلاءات المحضّرة.

الجدول (١) تراكيب الطلاءات المحضّرة

(g)	EP	Cu NPs	CuO NPs	ZnO NPs	Znpt	PEG	TiO_2	SiO_2	Talc	Toluene	sum
AF1	30	10	10	5	3	5	1	1	35	20	120
AF2	30	4	4	2	3	5	1	1	50	20	120
AF3	30	2.5	2.5	2.5	3	5	1	1	52.5	20	120

تحضير ركائز الحديد الانشائي

تم تجهيز ركائز من الحديد الانشائي cm (١٥*٧,٥)، بتنظيف سطحها بالفرشاة والورق الزجاجي الناعم (البرداغ) لإزالة طبقة الصدأ ولزيادة خشونة السطح لتحسين التصاق الطلاء على السطح المعدني، ثم بالماء والصابون وبالأسيتون لإزالة آثار المواد الدهنية عنه، وبعد جفاف الركائز تماماً، طليت على الوجهين بواسطة الفرشاة بطبقة من الإيبوكسي، وتركت لتجف تماماً عند درجة حرارة المخبر لمدة (٤٨h).تم مزج الطلاءات المحضرة مع المقسيPAA بنسبة wt.%١٥ من وزن الإيبوكسي مع التحريك لمدة min ١٠، ثم طُليت الركائز المعدنية باستخدام الفرشاة بطبقة من الطلاءات المحضّرة، وبعد ٤٨ ساعة، طُليت بطبقة ثانية، وتُرك الطلاء ليجف ويتصلّب تماماً عند درجة حرارة المخبر لمدة ٧ أيام.

طرائق الاختبار والقياس

تم في هذا البحث اجراء التوصيف المورفولوجي وتحديد المواصفات الفنية للطلاءات المحضّرة واختبار غمر الركائز المطلية بالطلاءات المحضّرة في مياه البحر.

التوصيف المورفولوجي

دُرست البنية المورفولوجية للطلاءات المحضّرةAF1 وAF2 باستخدام المجهر الماسح الالكتروني SEM، وذلك على طبقة رقيقة صلبة من الطلاءات المحضرة لدراسة توزع الحبيبات النانوية ضمن مصفوفة بوليمير الإيبوكسي.

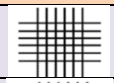
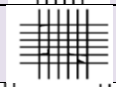
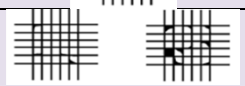
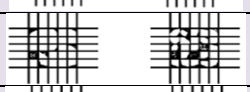
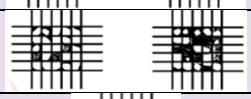
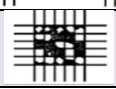
المواصفات الفنية للطلاءات المحضّرة

لتحديد المواصفات الفنية لطبقة الطلاء الجافة بعد تطبيق الطلاءات المحضّرة على ركائز الحديد الإنشائي، أُنجزت الاختبارات التالية:

تحديد قوة الالتصاق

أُختبرت قوة التصاق الطلاءات المحضّرة على السطح المعدني وفقاً للمواصفة القياسيةASTM D3139-22 Method B، عن طريق تشكيل شبكة مربعات عددها ٢٥ مربعاً على طبقة الطلاء باستخدام جهاز تحديد قوة الالتصاق واجراء ست اختبارات لنزعها باستخدام شريط لاصق. وتقيَّم جودة الالتصاق حسب عدد المربعات المنزوعة بوساطة الشريط اللاصق وفق ماورد في المواصفة القياسية المتبعة [٢٢]، [الجدول (٢)].

الجدول (٢) تقييم اختبار قوة الالتصاق حسب المواصفة القياسية ASTM D3139-22 Method B

تقييم نتيجة اختبار قوة الالتصاق		
التصنيف	**نسبة المساحة المنزوعة**	**سطح المنطقة التي حدث عليها التقشر بعد تطبيق الشريط اللاصق ست مرات**
5B	٠٪ (لايوجد)	
4B	< 5 %	
3B	5–13 %	
2B	13–13 %	
1B	13–65 %	
0B	> 65 %	

تحديد مقاومة الثني

أُجري الاختبار طبقاً للمواصفة القياسية ASTM D522 [٢٣]، باستخدام جهاز الثني، حيث يتم تطبيق الطلاء على صفيحة من الألمنيوم وثني هذه الصفيحة على اسطوانة قطرها mm ٣. تُفحص المنطقة التي تعرضت للثني باستخدام عدسة مكبرة لتحديد فيما إذا تعرضت للتشوه والتشقق، وتُقيَم نتائج الاختبار حسب قطر الأسطوانة التي تم ثني العينة عليها، كما هو وارد في الجدول (٣).

الجدول (٣) تقييم نتائج اختبار مقاومة الثني

قطر الإسطوانةmm	النتيجة
1–3	مقاومة كبيرة للثني
4–6	مقاومة جيدة للثني
7–20	مقاومة مقبولة للثني

تحديد مقاومة الصدم

تم الاختبار وفق المواصفة القياسية ASTM D2794-93 [٢٤]،بتثبيت العينة المعدنية المطلية بالطلاء المختبر على قاعدة الجهاز واسقاط كرة معدنية وزنهاkg١ عليهامن ارتفاع cm ٥٠، تُفحص منطقة الصدم بالعدسة المكبرة، في حال عدم ظهور تشوه أو تشقق في منطقة الصدم تُعتبر مقاومة الطلاء للصدم جيدة.

اختبار الغمر في مياه البحر

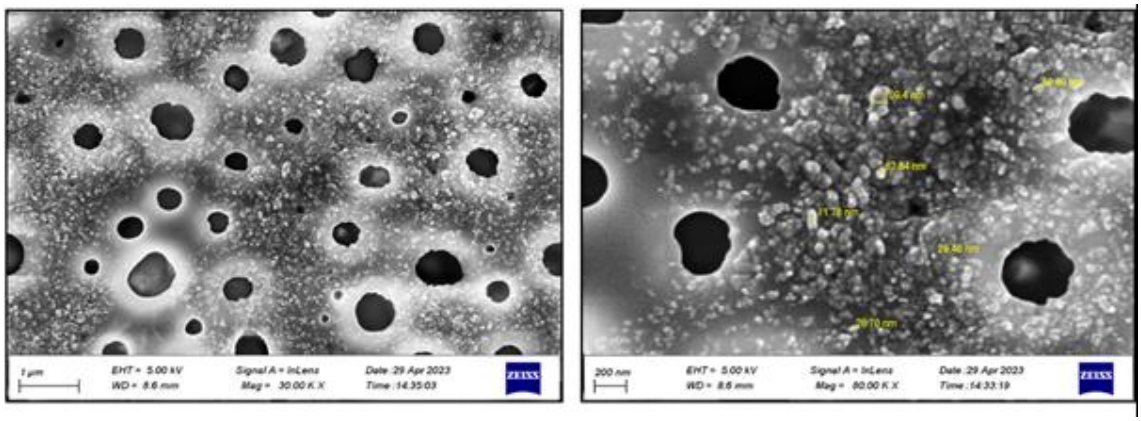
تم هذا الاختبار في شروط حقيقة عبر غمر ركائز الحديد الانشائي المطلية بالطلاءات المحضرة (ثلاث ركائز لكل طلاء) في مياه البحر الأبيض المتوسط، وذلك في موقع الحوض العائم في ميناء اللاذقية، والذي يبعد عن الشاطئ مسافة (m٦٠٠-٥٥٠)تم الاختبار في الفترة الممتدة من بداية شهر آب عام ٢٠٢٣ وحتى نهاية شهر آذار من عام٢٠٢٤ تشمل فترات فورة في نمو المتعضيات البحرية. لإجراء الاختبار تم تعليق الركائز المطلية إلى عوارض معدنية وأخرى بلاستيكية باستخدام خيوطنايلون وغُمرت في مياه البحر على عمق m (٢-١,٥)، [الشكل (٢)]. تم الكشف عن الركائز مرة كل شهر،برفعها من مياه البحر وتُصويرها فوتوغرافياً باستخدام كاميرا دقيقة، وإعادتها ثانية إلى مياه البحر. ودُرست الصور المأخوذة من خلال المشاهدة البصرية والمقارنة مع الوجه الخلفي للركائز غير المطلي بالطلاءات المحضرة.

الشكل (٤)صور للركائز المطلية والمغمورة في مياه البحر الأبيض المتوسط في ميناء اللاذقية

النتائج والمناقشة

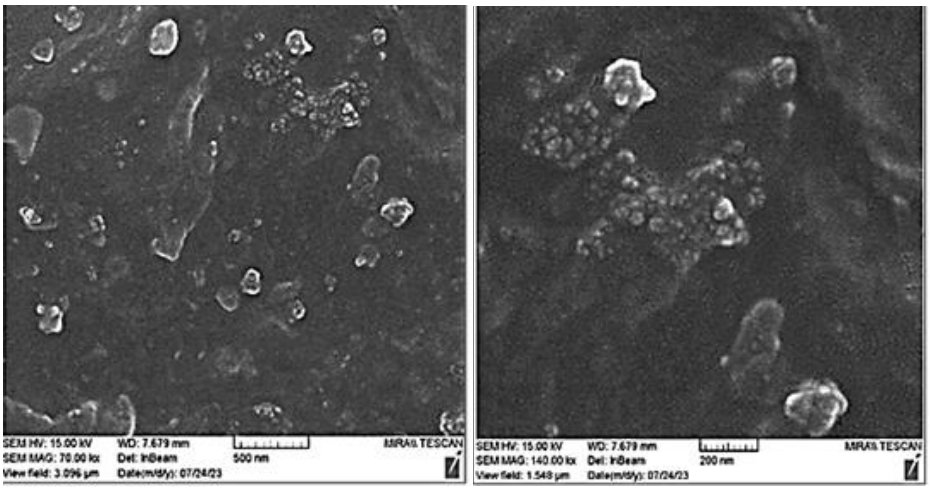
التوصيف المورفولوجي

يُظهر الشكل (٥) صور الـ SEM للطلاء المحضّر AF1 عند مقاييس مختلفة، حيث يُلاحظ أن الحبيبات النانوية موزعة بشكل غير متجانس ضمن المصفوفة البوليميرية للإيبوكسي مع ملاحظة مناطق تجمعات للحبيبات النانوية على سطح البوليمير [٢٥]. كما يُلاحظ وجود ثقوب ضمن بنية الطلاء ويُعزى السبب إلى عملية التخلص من الطاقة الناتجة عن تفاعل تصلّب الإيبوكسي بعد إضافة عامل التقسية PAA[٢٦]،



الشكل (٥) صور الـ SEM للطلاء المحضر AF1

في حين يبين الشكل (٦) صور الـ SEM للطلاء المحضّر AF2، وتظهر الحبيبات النانوية موزعة بشكل أكثر انتظاماً ضمن الحاضنة البوليميرية EP مقارنة مع الطلاء المحضّر AF1، إضافةً إلى ندرة الثقوب المتشكلة ضمن البنية، مع ملاحظة وجود بعض التكتلات الصغيرة للحبيبات النانوية ضمن المصفوفة البوليميرية [١٤].



الشكل (٦) صور الـ SEM للطلاء المحضر AF2

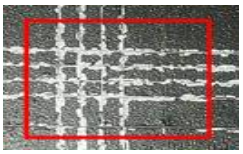
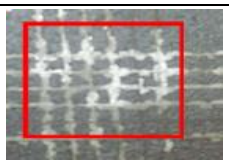
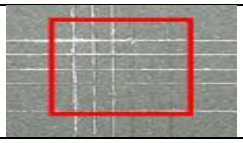
المواصفات الفنية للطلاءات المحضّرة

قوة الالتصاق

يبين الجدول (٤) نتائج اختبار قوة التصاق الطلاءات المحضرة بالسطح المعدني، حيث تم تصنيف التصاق الطلاء المحضّر AF3 بالسطح المعدني 5B وهو أعلى تصنيف، في حين صُنّف التصاق كلاً من الطلاءين AF1 و AF2 بـ 2B و 3B بالترتيب وذلك بالمقارنة مع ماورد في المواصفة المتبعة في تقييم النتائج [الجدول (٢)] . علماً أنه لم يُنتزع أي من المربعات المتشكلة بالنسبة للطلاءين المحضرين AF١ وAF2، وإنما تقشر الطلاء على حدود المربعات المتشكلة فقط.

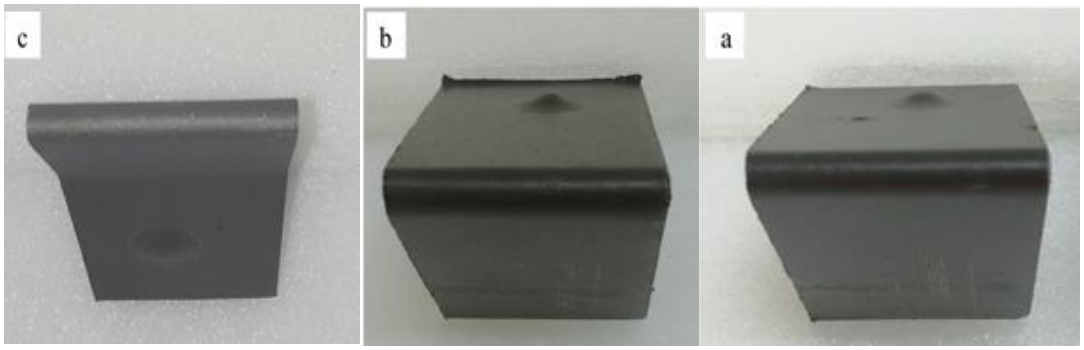
الجدول (٤) نتائج اختبار تحديد قوة التصاق الطلاءات المحضّرة بالسطح المعدني

التصنيف	الصور المرجعية الواردة في المواصفة ASTM D3139 – 22 Method B	صور نتيجة اختبار تحديد قوة الالتصاق	الطلاءات المحضّرة

AF1		2B
AF2		3B
AF3		5B

مقاومة الثني

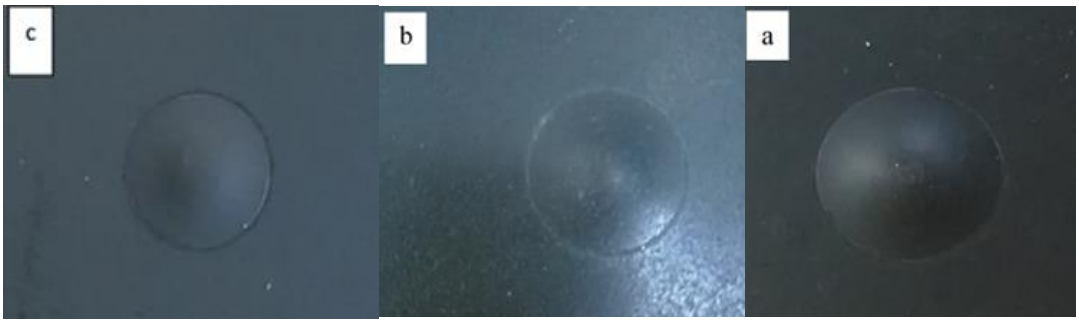
يوضح الشكل (٧) صور الركائز المطلية بالطلاءات المحضّرة بعد اجراء اختبار مقاومة الثني على اسطوانة قطرها٣mm، وبملاحظة الصور وجِد أن المنطقة التي تعرضت للثني من عينات الاختبارلم تعان من أي تشققات أو تشوهات، مما يفيد بأن تراكيب الطلاءات المحضّرة تتمتع بمرونة جيدة [٢٧].



الشكل (٧)صور اختبار مقاومة الثني للطلاءات المحضّرة: (a) الطلاء AF1، (b) الطلاء AF2، (c) الطلاء AF3

مقاومة الصدم

يبين الشكل (٨) الأثر الناتج عن سقوط الكرة التي تزن ١Kg من مسافة ٥٠ cm على سطوح الركائز المطلية بالطلاءات المحضّرة، ولم يُلاحظ أي تشوهات أو تشققات للطلاءات على حدوده.



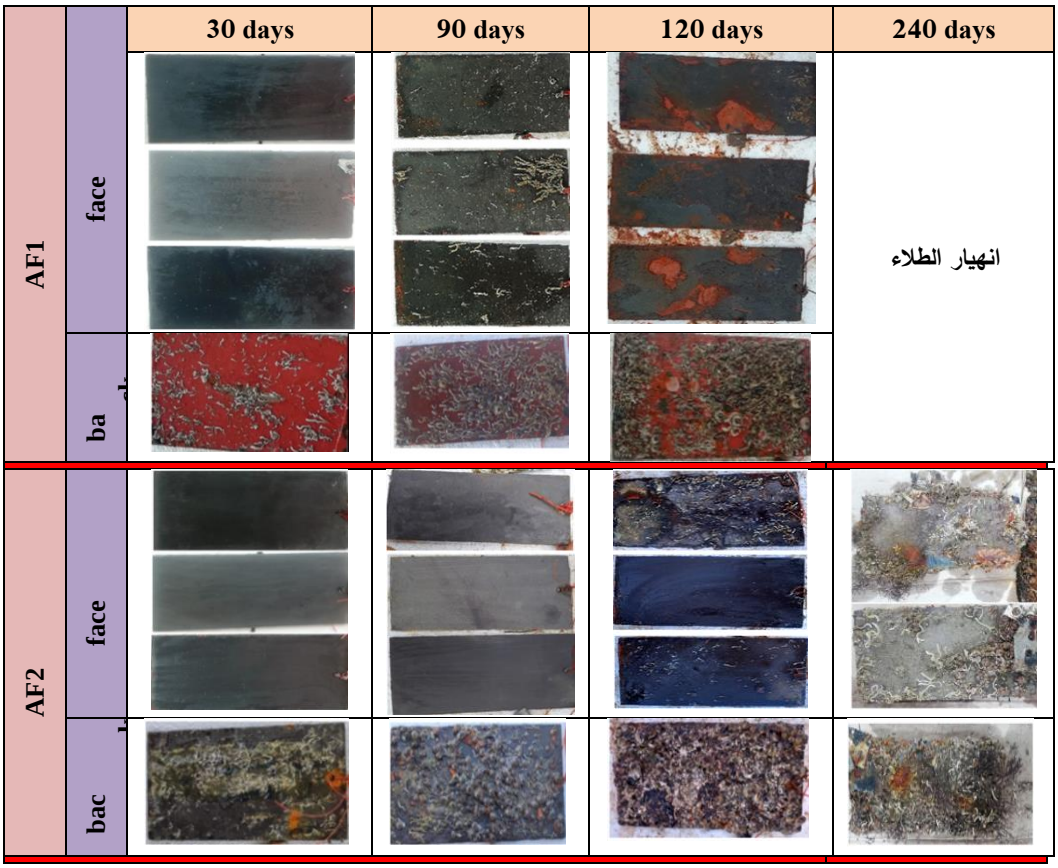
الشكل(٨)صور اختبار مقاومة الصدم للطلاءات المحضّرة: (a) الطلاء AF1،

(b) الطلاء AF2، (c) الطلاء AF3

اختبار الغمر في مياه البحر

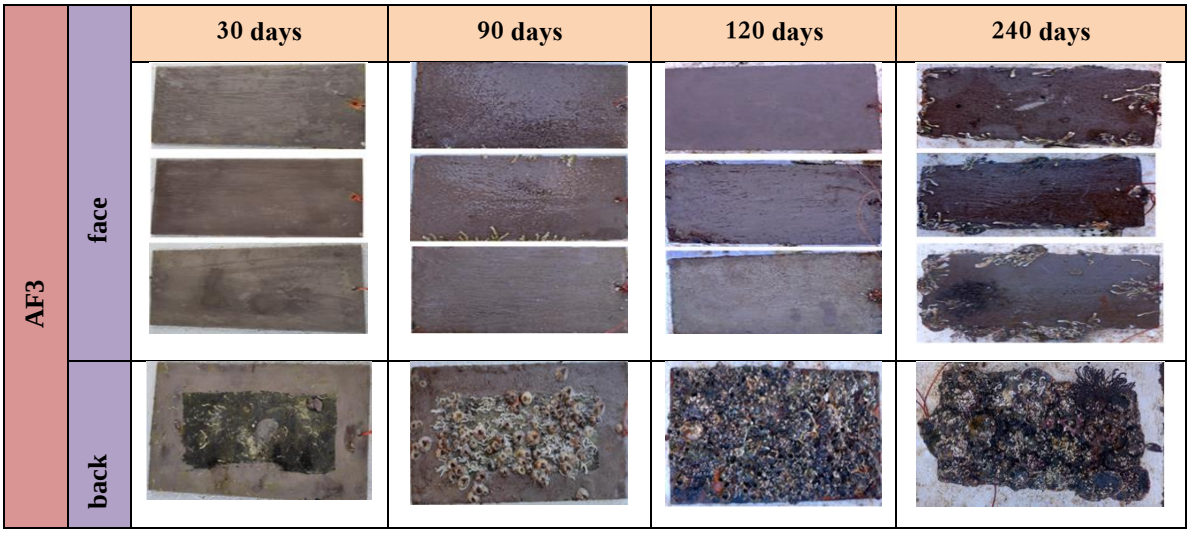
يبين الشكلان (٩,١٠) صور العينات المغمورة في مياه البحر خلال فترة الغمر الممتدة من بداية شهر آب من عام ٢٠٢٣ وحتى نهاية شهر آذار من عام ٢٠٢٤.

أظهر الفحص البصري للركائز المطلية بالطلاء AF1 [الشكل (٩)]، نظافة السطوح بشكل عاممن أنواع الحشف بعد شهر من الغمر، في حين استقرت أفراد بالغة من الدودة الأنبوبية على الوجه الخلفي للركائز، ويُعتبر هذا النوع من كائنات الحشف بالإضافة إلى البرنقيل الأكثر شيوعاً والأكثر مقاومة لأنواع المبيدات الحيوية المستخدمة، وبعد خمسة شهور من الغمر، لوحظ انهيار الطلاء AF1 بشكل كامل، وهذه النتيجة تتطابق مع اختبار قوة الالتصاق إذ كان الطلاء AF1 ضعيف الالتصاق بالسطح المعدني نتيجة عدم تجانس سطحه والتوزع غير المتجانس للحبيبات النانوية ضمن المصفوفة البوليميرية. أما الركائز المطلية بالطلاء المحضّر AF2 [الشكل (٩)] فقد أبدت مقاومة أكبر لتشكل الحشف حتى نهاية زمن الاختبار، إذ بقيت السطوح المطلية نظيفة حتى ٩٠ يوم من الغمر لتبدأ بعدها أفراداً من الحشف القاسي (الدودة الأنبوبية والبرنقيل) بالنمو والاستقرار على هذه السطوح ولكن تبقى قليلة بالمقارنة مع الوجه الخلفي لعينات الاختبار والذي تغطى بالكامل بطبقات من كائنات الحشف المتنوعة من الحشف الطري (أعشاب ورخويات وطحالب بنية وخضراء) وأنواع من الحشف القاسي (ديدان انبوبية وبرنقيل وقواقع بحرية..الخ).



الشكل (٩) العينات المطلية بالطلاءات المحضّرة AF1 وAF2 المغمورة في مياه البحر في الفترة من بداية شهر آب عام ٢٠٢٣ وحتى نهاية شهر آذار من عام ٢٠٢٤، حيث يظهر الطلاء والوجه الخلفي غير المطلي بالطلاء المانع للحشف وذلك للمقارنة

في حين بيّن الشكل (١٠) الصور المأخوذة للركائز المطلية بالطلاء المحضّر AF3 والذي كانت فعاليته في مقاومة تشكل الحشف كبيرة إذ بقيت السطوح المطلية نظيفة تماماً حتى ١٥٠ يوم من الغمر مقارنةً بالوجه الخلفي للركائز حيث تراكم الحشف الملتصق بالسطح المعدني غير المطلي بالطلاء المحضّر AF3، وبعد ٢٤٠ يوم لوحظ التصاق أفراداً قليلة فتية من كلٍ من الدودة الانبوبية وعدد أقل من البرنقيل الفتي على حدود الركائز المختبرة، في حين بيّن الشكل كثافة كبيرة لأنواع كائنات الحشف الحيوي البحري الملتصقة بالوجه الخلفي للعينات، إذ استقرت وازداد نموها وعددها مما جعل العينة أثقل وزناً.



الشكل (١٠) العينات المطلية بالطلاءات المحضّرة AF3 المغمورة في مياه البحر في الفترة من بداية شهر آب عام ٢٠٢٣ وحتى نهاية شهر آذار من عام ٢٠٢٤، حيث يظهر الطلاء والوجه الخلفي غير المطلي بالطلاء المانع للحشف وذلك للمقارنة

المناقشة

بشكل عام، تميزت الطلاءات المحضّرة بواصفات فنية جيدة مقارنةً مع النتائج الواردة في المرجعين [٢٧،٢٨] من حيث المرونة ومقاومة الصدم، أما قوة الالتصاق فقد كانت مقبولة نسبياً بالنسبة للطلاءات المحضّرة AF1 وAF2، في حين أبدى الطلاء المحضّر AF3 قوة التصاق كبيرة حيث أثبت الباحث أن تضمين الحاضنة البوليميرية (٥wt%) من CuO NPs قد حسّن من خواصه الميكانيكية، إضافةً إلى مرونة كافية جعلت من مقاومته للثني والصدم جيدة، وهذه النتيجة تتطابق مع ما ورد في المرجع [١٤]. من جهةٍ أخرى، أظهرت تراكيب الطلاءات المانعة للحشف المحضّرة فعالية جيدة في مقاومة التصاق المتعضيات البحرية على سطوح الركائز المطلية والمغمورة في مياه البحر الأبيض المتوسط في الوضع الساكن والذي يعتبر من أقسى أنواع الاختبارات الحقيقية. حيث استطاعت هذه الطلاءات مقاومة تشكل الأغشية الحيوية الرقيقة التي تتشكل عادةً بعد الدقائق والساعات الأولى من الغمر والتي تعتبر الأساس الذي ستبنى عليه مستعمرات الحشف. ولكن بعد ثلاثة شهور من الغمر، انهار الطلاء AF1 والذي يحوي (٢٥ wt%)

من الإضافات النانوية، وذلك بسبب التوزع غير المتجانس للإضافات النانوية ضمن المصفوفة البوليميرية ووجودها بشكل تكتلات أدت إلى إضعاف قوة التصاق الطلاء بالسطح المعدني [١٧]، الأمر الذي سبب قصر عمر الطلاء التخديمي. أما الطلاء المحضّر AF2 والذي يحوي (١٠ wt%) من الإضافات النانوية فقد تبين بدراسة البنية المورفولوجية له، وكما ذكرنا سابقاً، أن الحبيبات النانوية موزعة بشكل متجانس ضمن المصفوفة البوليميرية وهذا ما أدى إلى إطالة زمنه التخديمي نسبياً. مما يمكننا القول، وبالاستناد إلى نتائج دراسة البنية المورفولوجية لتراكيب الطلاءين المحضرين AF1 و AF2، أنه كلما قلت نسبة المواد النانوية المدمجة ضمن المصفوفة البوليميرية، كلما كان توزعها أكثر انتظاماً وقلت امكانية وجودها بشكل تكتلات ضمن الحاضنة البوليميرية، مما يسمح بتحسين قوة التصاق الطلاء بالسطح المعدني ويضبط معدل تحررى المبيدات الحيوية من الطلاء عند تماسه مع مياه البحر [١٤،١٥]، وهذه نتيجة منطقية نظراً للسطح النوعي الكبير للحبيبات النانوية مقارنةً بحجمها. في حين، كان الطلاء المحضّر AF3 والذي يحوي أقل كمية من الحبيبات النانوية(٧,٥ wt%)، الأفضل من حيث قوة الالتصاق بالسطح المعدني والفعالية في منع تشكل الحشف الحيوي البحري خلال فترة الاختبار الممتدة على ثمانية أشهر وتُعتبر هذه النتيجة جيدة إن لم تكن الأفضل مقارنةً بنتائج الاختبارات المماثلة الواردة في المرجعين [١٥،١٦].

الاستنتاجات والتوصيات

استطعنا من خلال هذا العمل البحثي الوصول إلى أفضل تركيب للطلاء المانع للحشف في البيئة البحرية، والتي تُعد من أقسى البيئات وأكثرها عدائيةً وهو الطلاء المحضّر AF3والذي يحوي (٧,٥ wt%) من الحبيبات النانوية. كما تمكنا من خلال هذا البحث، كخطوة أولية، من فتح آفاق جديدة للدراسة والبحث في مجال الطلاءات المركبة الذكية بشكل عام، والطلاءات البحرية بشكل خاص، مع الرغبة والتحفّز إلى توسيع دراسة هذا النوع من الطلاءات مستقبلاً عبر تطوير وتحسين التركيب الذي تم اعتماده في نهاية هذا العمل والارتقاء بمواصفاته الفنية والوظيفية لتعزيز فعاليته ضمن البيئة البحرية، بما يلبي حاجة السوق المحلية لهذا النوع من الطلاءات، ثم الانتقال إلى توطين تقانة تصنيع الطلاءات البحرية محلياً بجودة عالية وبسعر اقتصادي منافس.

المراجع

1. LEJARS, M.; MARGAILLAN, A; BRESSY, C. 2013, Fouling release *coatings: a nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings.Chemical reviews,* USA,112(8), 4347-4390.

2. QIU, H.; FENG, K; GAPEEVA, A; MEURISCH, K; KAPS, S; LI, X; YU, L; MISHRA, Y.K; ADELUNG, R; BAUM, M. 2022, *Functional polymer materials for modern marine biofouling control., Progress in Polymer Science,*Taylor & Francis, United Kingdom, 127, 101516.

3. CAO, S; WANG, J; CHEN, H; CHEN, D. 2010, Progress of marine biofouling *and antifouling technologies.Chinese Science Bulletin*, China, 56, 598-612.

4. TIAN, L.; YIN, Y; BING, W; JIN, E. 2021, Antifouling technology trends in *marine environmental protection.Journal of Bionic Engineering*, Elsevier, United Kingdom, 18, 239-263.

5. LIU, D; SHU, H; ZHOU, J; BAI, X; CAO, P. 2023, Research Progress *on New Environmentally Friendly Antifouling Coatings in Marine Settings: A Review.Biomimetics*,MDPI,Switzerland, 8(2), 200.

6. POURHASHEM, S; SEIF, A; SABA, F; NEZHAD, E.G; JI, X; ZHOU, Z; ZHAI, X; MIRZAEE, M; DUAN, J; RASHIDI, A; HOU, B. 2022, *Antifouling nanocomposite polymer coatings for marine applications: A review on experiments, mechanisms, and theoretical studies. Journal of Materials Science & Technology,* China, 118, 73-113.

7. SLAVIN, Y.N; ASNIS, J; HNFELI, U.O; BACH, H. 2017, Metal *nanoparticles: understanding the mechanisms behind antibacterial activity.Journal of nanobiotechnology*, BioMed Central Ltd,United Kingdom, 13, 1-20.

8. PALZA, H. 2013, Antimicrobial polymers with metal *nanoparticles.International journal of molecular sciences*,MDPI,Switzerland,13(1), p. 2099-2116.

9. CHENG, H; CHENG, H; GUAN, Q; VILLALOBOS, L.F; PEINEMANN, K.V; PAIN, A; HONG, P.Y. 2019, *Understanding the antifouling mechanisms related to copper oxide and zinc oxide nanoparticles in anaerobic membrane bioreactors.Environmental Science: Nano,* United Kingdom, 6(10), 3467-3479.

10. LEONARDI, A.K; OBER, C.K. 2019, Polymer-*based marine antifouling and fouling release surfaces: Strategies for synthesis and modification*. *Annual review of chemical and biomolecular engineering*,Elsevier, United Kingdom, 10 (1) 241-264.

11. MOSUNOV, A; EVSTIGNEEV, V. 2021, Nanoparticles in marine *antifouling coatings: a case study*. *Conference Series, Journal of Physics*2094(2), *022041, IOP Publishing.*

12. PADMAVATHI, A.R.; SRIYUTHA, M. P; DAS, A; NISHAD, P.A; PANDIAN, R; RAO, T.S. 2019, *Copper oxide nanoparticles as an effective anti-biofilm agent against a copper tolerant marine bacterium, Staphylococcus lentus.*Biofouling, England 13 (9), 1007-1025.

13. SAMSRDZIJA, M; STOJANOVIC, I; VUKOVIC,D, M; ALAR, V. 2023. *Coatings, Epoxy Coating Modification with Metal Nanoparticles to Improve the Anticorrosion, Migration, and Antibacterial Properties*. *Coatings*,Germany,13(7), 1201.

14. CHANG, W; ROSE, L.F; ISLAM, M.S; WU, S; PENG, S; HUANG, F;KINLOCH, A.J; WANG, C.H. 2021. *Strengthening and toughening epoxy polymer at cryogenic temperature using cupric oxide nanorods*. *Composites Science and Technology,* Elsevier,United Kingdom *208*, 108762,

15. VERMA, S; DAS, S; MOHANTY, S; NAYAK, S.K. 2019, *Development of multifunctional polydimethylsiloxane (PDMS)-epoxy-zinc oxide nanocomposite coatings for marine applications.Polymers for Advanced Technologies,* John Wiley and Sons Ltd,United Kingdom, *30*(9), 2275-2300.

16. PALANIVELU, S; DHANAPAL, D; SRINIVASAN, A.K, 2017, Studies on *silicon containing nano-hybrid epoxy coatings for the protection of corrosion and bio-fouling on mild steel.Silicon*,Springer,The Netherlands 9(3), 447-458.

17. ZABIHI, O; GHASEMLOU, S. 2013, *Nano-CuO/epoxy composites: thermal characterization and thermo-oxidative degradation*. *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*,Taylor & Francis, United Kindom 17(2), 108-131.

18. RAJAM, M. 2008, *Production of copper nanoparticles by electrochemical process. Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, Springer, New York 47, 402-405.

19. RANGEL, W; SANTA, R.A.B; RIELLA, H.G. 2020, *A facile method for synthesis of nanostructured copper (II) oxide by coprecipitation. Journal of Materials Research and Technology,* Elsevier, Netherlands, 9(1), 994-1004

20. JOHATI, N; ZOHARI, F; RAFATI, F. 2021, *ZnO and CuO nanoparticles prepared via the co-precipitation method: the evaluation of morphology and formation mechanism.Research Square*,Durham, North Carolina,1.

21. ROMADHAN, M.F; SUYATMA, N.E; TAQI, F.M. 2016, *Synthesis of ZnO nanoparticles by precipitation method with their antibacterial effect. Indonesian Journal of Chemistry*, 16(2):117-123.

22. ASTM D3359 – 22 (2022) Standard Test Methods for Rating Adhesion by Tape Test. ASTM International West Conshohocken United States: PA 19428-2959.

23. ASTM D522 (2001) Standard Test Methods for Mandrel Bend Test of Attached Organic Coatings. ASTM International West Conshohocken United States: PA 19428-2959.

24. ASTM D2794-93 (2019), Standard Test Methods for Resistance of Organic Coatings to the Effects of Rapid Deformation (Impact). ASTM International West Conshohocken United States: PA 19428-2959.

25. TAVAKOLI,S; NEMATI,S; KHARAZIHA,M; AKBARI,A.S. 2019, *Embedding CuO nanoparticles in PDMS-SiO2 coating to improve antibacterial characteristic and corrosion resistance. Colloid and Interface Science Communications*,Netherlands, 28, 20-28.

26. VILCAKOVA, J; KUTEJOVA, L; JURCA, M; MOUCKA, R; VICHA, R; SEDLACIK, M; KOVALCIK, A; MACHOVSKY, M; KAZANTSEVA, N. 2018,*Enhanced Charpy impact strength of epoxy resin modified with vinyl-terminated polydimethylsiloxane. Journal of Applied Polymer Science*,John Wiley & Sons Inc,New York & London, 65(4), 45720.

27. JALAIE, A; AFSHAAR, A; MOUSAVI, S.B; HEIDARI, M. 2023, *Investigation of the Release Rate of Biocide and Corrosion Resistance of Vinyl-, Acrylic-, and Epoxy-Based Antifouling Paints on Steel in Marine Infrastructures. Polymers,* Switzerland 13(19), 3948.

28. SILVA, E.R; FERREIRA, O; RAMALHA, P.A; AZEVEDO, N.F; BAUON, R. IGARTUA, A; BORDADO,J.C; CALHORDA,M.J.2019, *Eco-friendly non-biocide-release coatings for marine biofouling prevention. Science of the Total Environment,* Elsevier, Netherlands, 650,2499-2510.

29. DUGGAN, K; IJAZ, M.K; MCKINNEY, J; MAILLARD, J.Y. 2024*, Reviewing the evidence of antimicrobial activity of glycols. Journal of Applied Microbiology*,uk, 135(4):lxae071.