نانو و صنعت

مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری نانو • گزارش شماره ۲۱۱ صنعت رنگ

کاربرد نانورنگ‌ها در صنعت دریایی

ویرایش نخست

سال انتشار: ۱۳۹۹

شناسنامه

ستاد ویژه توسعه فناوری‌نانو

طراحی و اجرا: توسعه فناوری مهرویژن

نظارت: داود قرایلو

report@nano.ir

پست الکترونیک: ind@nano.ir

تلفن: ۰۲۱-۶۳۱۰۰

نمابر: ۰۲۱-۶۳۱۰۶۳۱۰

پایگاه اینترنتی: www.nano.ir

www.indnano.ir

صندوق پستی: ۱۴۵۶۵-۳۴۴

فهرست مطالب

مقدمه ۳

بازار رنگ دریایی ۴

بازار جهانی رنگ دریایی ۴

بازار رنگ دریایی در ایران ۵

وضعیت فعلی و چشم‌انداز بازار رنگ‌های دریایی نانو ۶

پوشش‌های دریایی ۶

رنگ‌های آنتی‌فولینگ ۶

مکانیزم عملکرد پوشش‌های آنتی‌فولینگ ۷

رنگ‌های مقاوم به خوردگی ۹

کاربرد فناوری‌نانو در رنگ‌های دریایی ۹

کاربرد فناوری‌نانو در رنگ‌های آنتی‌فولینگ ۹

کاربرد فناوری‌نانو در رنگ‌های مقاوم به خوردگی ۱۴

نمونه‌هایی از محصولات تجاری شرکت‌های بین‌المللی ۱۶

تولیدکننده‌های رنگ دریایی در ایران ۱۶

جمع‌بندی ۱۷

مراجع ۱۹

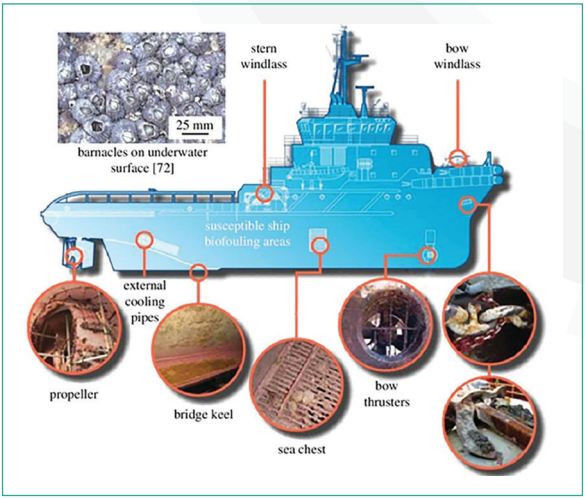
مقدمه

فناوری‌نانو رشته‌ای از دانش کاربردی و فناوری است که حوزه‌های گسترده‌ای را در بر می‌گیرد. موضوع اصلی آن نیز کنترل ماده یا تجهیزات در محدوده ۱ تا ۱۰۰ نانومتر است. در واقع فناوری‌نانو فهم و به‌کارگیری خواص جدیدی از مواد و سیستم‌هایی در این ابعاد است که اثرات فیزیکی جدیدی، عمدتاً متأثر از غلبه خواص کوانتومی بر خواص کلاسیک از خود نشان می‌دهند. فناوری‌نانو در تمامی گرایش‌های علمی راه‌یافته و از فناوری‌های نوینی است که با سرعت بالایی در حال توسعه است. پیش‌بینی شده است که فناوری‌نانو عامل اصلی در پیشبرد فناوری و کسب‌وکار در این قرن است و سبب ایجاد مواد با عملکرد بالاتر، سیستم‌های هوشمند و روش‌های تولیدی جدید با تأثیر قابل‌توجهی بر همه جنبه‌های جامعه می‌شود. یکی از جنبه‌هایی که استفاده از فناوری‌نانو اثر قابل‌توجهی بر عملکرد و بهره‌وری در آن خواهد داشت، صنعت حمل‌ونقل دریایی است.

حمل‌ونقل کالا از طریق دریا بیشترین شکل حمل‌ونقل در طول تاریخ بشر بوده است. گرچه سرعت حمل‌ونقل هوایی را ارائه نمی‌دهد، اما برای کالاهای بزرگ‌تر و سنگین‌تر مانند اتومبیل، به آن برتری دارد و ارزان‌تر نیز هست. به‌طور خلاصه، حمل‌ونقل دریایی نیروی محرکه اقتصاد جهانی کارآمد است و حفظ بهره‌وری کشتی‌ها بسیار مهم است. پوشش‌هایی که برای بازار حمل‌ونقل دریایی طراحی شده‌اند را به اصطلاح پوشش‌های دریایی می‌نامند. خوردگی و تشکیل رسوب‌های زیستی در حال حاضر از جدی‌ترین مشکلات پیش روی صنایع دریایی هستند و یافتن راه‌حلی برای این مشکلات ارزش اقتصادی و زیست‌محیطی فراوانی خواهد داشت. خوردگی موجب تخریب قطعات و تحمیل هزینه‌های مالی فراوانی می‌شود. به‌منظور مقابله با خوردگی راه‌کارهای مختلفی از جمله استفاده از پوشش‌های مقاوم به خوردگی مورداستفاده قرار می‌گیرند. رسوب زیستی نیز ناشی از تشکیل یک لایه حاوی میکروارگانیسم‌ها روی بدنه کشتی است که در اثر تماس آن با آب دریا ایجاد می‌شود (شکل ۱). در حالت کلی فرایند اتصال این جانداران از دو طریق، یکی فرو بردن مستقیم اندام‌های جاندار به درون سطوح نرم، (همانند سطح پوشش‌های کهنه و قدیمی) و دیگری از طریق ترشح یک ماده چسبناک (که همانند یک چسب دو جزئی از دو غده متفاوت از بدن رسوب‌گذار ترشح شده و برروی سطح باهم ترکیب و سخت می‌شوند) صورت می‌پذیرد، این میکروارگانیسم‌ها به‌سرعت رشد می‌کنند و سطحی کلونیزه‌شده از جلبک‌ها و بی‌مُهرگان را تشکیل می‌دهند که در نهایت باعث ایجاد خوردگی می‌شود. تشکیل این لایه زیستی با افزایش اصطکاک و وزن کشتی همراه است که منجر به کاهش سرعت، افزایش مصرف سوخت، افزایش آلودگی هوا و افزایش دفعات و زمان تعمیر و نگهداری کشتی‌ها در اسکله خشک می‌شود [۱]. سازمان بین‌المللی دریانوردی (IMO) اعلام کرده است که ناوگان حمل‌ونقل دریایی از سال ۲۰۲۰ هرساله حدود نیم میلیارد تن سوخت مصرف خواهد کرد. برآوردها نشان داده است که مصرف سوخت یک کشتی حاوی رسوب‌های زیستی بالا حدود ۷۰ درصد بیشتر از یک کشتی بدون رسوب است. شکل‌گیری تنها ۵ درصد رسوب زیستی برروی بدنه کشتی می‌تواند باعث افزایش ۱۴ درصدی انتشار گازهای NOx، CO_2 و SO_2 شود [۲].

تحولات رخ داده در مقررات و الزامات زیست‌محیطی نقش مهمی در نوآوری و پیشرفت‌های فناوری در بخش رنگ و پوشش‌های دریایی داشته است. این مقررات جدید خواستار استفاده از محصولات با VOC[1] پایین‌تر، نسبت مواد جامد بالاتر و مواد تشکیل‌دهنده با آسیب‌های زیست‌محیطی کمتر هستند که در عین حال عملکردی عالی ارائه می‌دهند [۳]

بیشتر مقررات زیست‌محیطی مربوط به انتشار ترکیبات آلی فرار از پوشش‌هاست. مقرراتی نظیر REACH مقدار ترکیبات آلی فرار را (گرم در لیتر) برای پوشش‌ها مشخص می‌کنند. این مقررات الزاماتی را مبنی بر کاهش میزان VOC و بهبود عملکرد و کیفیت پوشش برای تولیدکنندگان پوشش‌های دریایی ایجاد می‌کنند. این الزامات به‌دلیل تغییر فناوری تولید پوشش‌های دریایی، بر قیمت محصولات نیز تأثیر گذاشته است. تا پیش از اجرای این مقررات، پوشش‌های پایه حلال محتوی مقادیر متوسط تا زیاد مواد جامد رواج داشتند. با این حال، مقررات جدید تولیدکنندگان را وادار به تولید پوشش‌های با مقادیر کم حلال یا پوشش‌های پایه آب می‌کند. این تغییر فناوری مستلزم سرمایه‌گذاری بالایی است، زیرا فرایند تولید باید تغییر کند و این بر عملکرد محصول تأثیر می‌گذارد؛ بنابراین، این مقررات چالشی بزرگ برای رشد بازار است [۴].



شکل ۱- بخش‌های مختلف کشتی که مستعد رشد رسوبات زیستی هستند.

بازار رنگ دریایی

بازار جهانی رنگ دریایی

در سال‌های اخیر به‌دلیل افزایش رقابت و کاهش تقاضا، بازار پوشش دریایی همچنان با چالش مواجه است. با وجود این چالش‌ها، تولیدکنندگان پوشش دریایی نسبت به رشد قابل توجه تقاضا در اکثر بازارها خوش‌بین هستند. در طولانی‌مدت، بهبود بازار کشتی‌سازی باعث افزایش تقاضا برای پوشش‌های دریایی خواهد شد. آسیا و اقیانوسیه بزرگ‌ترین بازار با بالاترین نرخ رشد است و تقریباً ۹۰ درصد از کل تقاضای پوشش دریایی را شامل می‌شود [۴].

بخش عمده‌ای از بازار جهانی رنگ و پوشش‌های نانو در اختیار شرکت‌های بزرگ و بین‌المللی همچون Evonik Industries AG، Henkel AG & Co. KGaA، PPG Industries، Nanovere Technologies LLC، NanoShine LTD، و چند شرکت بزرگ دیگر است. با این حال این بازار به‌هیچ‌عنوان در قبضه چند شرکت نیست و از نظر تجاری بازاری کاملاً رقابتی به حساب می‌آید [۵].

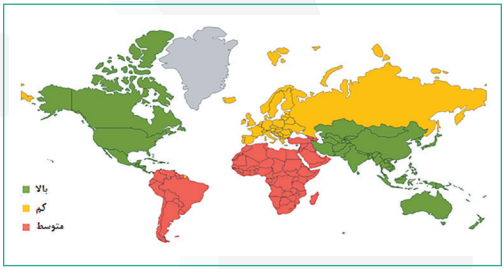
ارزش بازار پوشش‌های دریایی در سال ۲۰۱۸ حدود ۳ میلیارد دلار بود و پیش‌بینی می‌شود سال ۲۰۲۳ با نرخ حدود ۳ درصد رشد کند [۴]. در مناطق و کشورهای مختلف سهم رنگ‌های دریایی از کل بازار رنگ متفاوت است، برای مثال مطابق گزارش‌ها در بازار ترکیه که سرانه مصرف پوشش ۱۱ کیلوگرم به ازای هر نفر (جمعیت ۷۸٫۸ میلیون نفر) است، ۲ درصد از این بازار مربوط به رنگ‌های دریایی است. حدود ۱۷ درصد از کل بازار رنگ و پوشش کره جنوبی به رنگ‌های دریایی اختصاص دارد. کره جنوبی چندین سال یکی از بزرگ‌ترین بازارهای رنگ دریایی بوده که این امر از قدرت بالای صنعت کشتی‌سازی این کشور نشئت می‌گیرد [۶].

براساس یک مطالعه که در ماه اکتبر سال ۲۰۱۸ منتشر شد، پیش‌بینی می‌شود که به‌علت افزایش فعالیت‌های تعمیر و نگهداری کشتی‌ها در مناطق مختلف جهان، در چند سال آینده تقاضا برای پوشش‌های آنتی‌فولینگ افزایش یابد. علاوه بر این، انتظار می‌رود بازار پوشش‌های ضدخوردگی در این بازه زمانی پایدار باقی بماند. در این گزارش آمده است: پوشش‌های ضدخوردگی بیشتر در طی فعالیت‌های ساخت کشتی استفاده می‌شوند [۳].

گزارش دیگری نیز منتشر شده است که تحلیل کمی و کیفی بازار جهانی پوشش‌های ضدخزه را برای دوره زمانی ۲۰۱۶ تا ۲۰۲۴ بررسی می‌کند. در این گزارش پیش‌بینی شده است که بازار جهانی پوشش‌های آنتی‌فولینگ (به‌عنوان یکی از انواع از رنگ‌های دریایی) تا سال ۲۰۲۴ با نرخ ٪۷٫۹ رشد کند. در این تحقیق بازارهای پیشرو مانند آمریکای شمالی، اروپا و آسیا اقیانوسیه تحلیل شده‌اند [۷]. از طرفی گزارش مؤسسه Ample Market Research به این نکته اذعان می‌کند که شیوع ویروس کرونا در سال ۲۰۲۰ بر بازار رنگ‌های دریایی اثرگذار خواهد بود و ممکن است برخلاف پیش‌بینی‌های قبلی بازار رنگ‌های دریایی در سال ۲۰۲۰ نسبت به سال ۲۰۱۹ دچار افت شود؛ اما روند کلی رشد بازار همچنان پابرجا خواهد بود جهانی‌سازی همچنان یک روند کلان مثبت است که به نفع صنعت حمل‌ونقل نیز خواهد بود [۸].

بازار رنگ دریایی در ایران

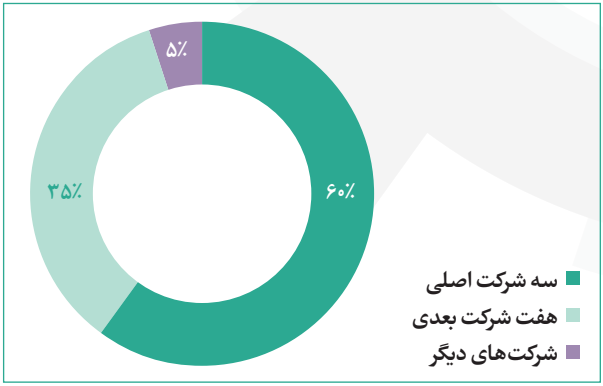
با توجه به رویکرد جدید شرکت‌های پیشرو بین‌المللی در به کار بستن فناوری نانو جهت بهبود خواص رنگ‌های دریایی، پیش‌بینی می‌شود همراه با گسترش بازار رنگ‌های دریایی توجه بیشتری به نانوپوشش‌ها صورت گیرد. در همین زمینه گزارش جدیدی منتشر شده است که در آن ضمن بررسی بازار جهانی نانوپوشش‌ها، مناطق مختلف جهان براساس پیش‌بینی میزان نرخ رشد بازار نانوپوشش‌ها دسته‌بندی شده‌اند. همان گونه که در شکل زیر مشاهده می‌شود کشور ایران در بین مناطق با بیشترین پیش‌بینی نرخ رشد قرارگرفته است [۵]



شکل ۲- پیش‌بینی رشد بازار رنگ‌های نانو تا سال ۲۰۲۴ در کشورهای مختلف

وضعیت فعلی و چشم‌انداز بازار رنگ‌های دریایی نانو

در بازه زمانی ۲۰۱۲ تا ۲۰۱۷ تغییرات بازار نانوپوشش‌ها قابل‌توجه بوده است و در سال‌های ۲۰۱۶ و ۲۰۱۷ کاهش رشد اقتصادی در مناطق مختلف جهان بر بازار نانوپوشش‌ها نیز اثرگذار بوده است که در این میان بازار پوشش‌های دریایی بیش از دیگر بازارها از این نوسانات تأثیرپذیرفته است. گزارش‌های تفکیک‌شده‌ای در مورد سهم شرکت‌های مختلف در بازارهای مختلف رنگ و پوشش منتشر شده است. در این گزارش‌ها به تولیدکنندگان کلیدی بازار و سهم هرکدام از آن‌ها در بازار جهانی پوشش‌های دریایی نیز اشاره شده است. برخلاف بازار جهانی پوشش‌های نانو که بازاری بسیار رقابتی به حساب می‌آید، بازار پوشش‌های دریایی تا حد زیادی در اختیار ده شرکت بزرگ چندملّیتی مثل BASF SE، DuPont، Kansai Paint، Akzo Nobel، Sherwin-Williams، Hempel، Chugoku Marine Paints Ltd.، Jotun، Nippon Paint، KCC Corporation، PPG Industries و MCU است [۹].



شکل ۳- تقسیم‌بندی بازار رنگ‌های دریایی نانو بین شرکت‌های مختلف

پوشش‌های دریایی

پوشش‌های دریایی لایه‌هایی ضدآب هستند که روی سطوح محافظت نشده در معرض یا غوطه‌ور در آب اعمال می‌شوند. آن‌ها عمدتاً برای پوشش کشتی‌ها، قایق‌ها و سازه‌های دریایی از قبیل سکوهای نفت و گاز فراساحلی کاربرد دارند. پوشش‌های دریایی، مشابه سایر انواع پوشش‌های محافظ، از نظر عملکرد، خواص و شیمیایی متنوع هستند. دو گروه اصلی رنگ‌های دریایی شامل پوشش‌های ضدخوردگی و آنتی‌فولینگ است.

رنگ‌های آنتی‌فولینگ

هنگامی‌که یک جسم در آب دریا غوطه‌ور می‌شود، بلافاصله سطح آن با لایه‌ای از رسوبات به‌شکل لجن، باکتری‌ها و سایر میکروارگانیسم‌ها پوشیده می‌شود. پس از شکل‌گیری این لایه، سایر جانداران رسوب‌گذار به دلایل متفاوت و از جمله برای ادامه چرخه غذایی و یا تولید مثل و تکثیر و ادامه دگردیسی خود به‌سوی لایه مزبور جذب شده و در آنجا باقی می‌مانند و بدین طریق به‌طور مداوم بر ضخامت لایه رسوبی می‌افزایند. شدت

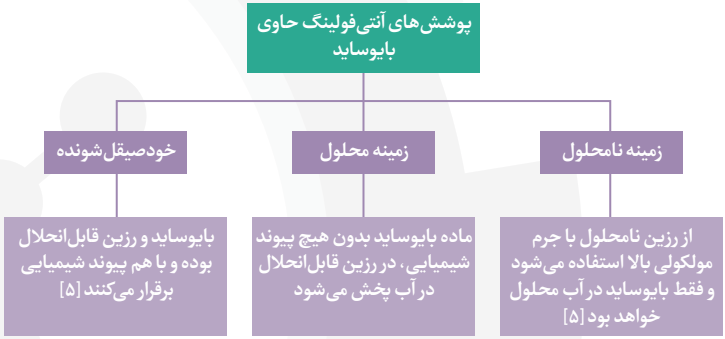
خزه‌بستن در هر محل بستگی به پارامترهای مختلف دارد. برخی از آن‌ها به شرایط آب و برخی دیگر به موقعیت جغرافیایی و منطقه عملیاتی کشتی دارد.

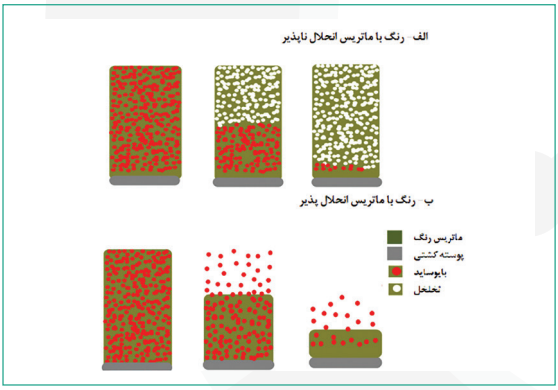
در حال حاضر استفاده از رنگ‌های آنتی‌فولینگ اصلی‌ترین راه مقابله با رسوبات زیستی به شمار می‌آید. انواع مختلفی از رنگ‌های آنتی‌فولینگ به بازار عرضه شده است که رنگ‌های حاوی زیست‌کش اصلی‌ترین آن‌ها هستند. زیست‌کش‌ها ترکیباتی هستند که با هدف از بین بردن عوامل ایجادکننده رسوبات زیستی به رنگ‌های ضدخزه اضافه می‌شوند.

بشر از سال‌ها قبل با اثر زیست‌کشی فلزات سنگین همچون سرب آشنا بود و در پوشش کشتی‌ها از آن‌ها استفاده می‌کرد؛ اما سمیت بالای این زیست‌کش‌ها سبب جایگزینی آن‌ها با مواد جدید شد. استفاده از زیست‌کش‌های مبتنی بر قلع همچون تریبوتیلین بسیار موفقیت‌آمیز بود. این ترکیبات در بررسی‌های آزمایشگاهی و میدانی اولیه هیچ‌گونه اثر نامطلوب و سمیت بالا علیه گونه‌های غیرهدف را نشان نمی‌دادند و در عین حال بازده آنتی‌فولینگ بالایی داشتند؛ اما سال‌ها بعد و بعد از گسترش استفاده از این ترکیبات، اثرات نامطلوب آن‌ها آشکار شد و مشخص شد که از نظر ژنتیکی بر روی گونه‌های غیرهدف به‌شدت اثرگذار هستند. لذا استفاده از رنگ‌های مبتنی بر تریبوتیلین، ممنوع اعلام شد. در این مرحله زیست‌کش مس به‌عنوان یک جایگزین مناسب مطرح شد و به‌سرعت در صنعت رنگ دریایی گسترش پیدا کرد. برای سال‌ها این زیست‌کش در حجم بالا مورداستفاده قرار گرفت و همین امر موجب افزایش شدید غلظت مس در آب‌های اطراف بندرها و اسکله‌ها شد. در ادامه تحقیقات برای توسعه رنگ‌های آنتی‌فولینگ در چند شاخه ادامه پیدا کردند. از یک طرف تلاش شد به کمک فناوری نانو و یا دستیابی به زیست‌کش‌های جدید، میزان رهایش مس به اکوسیستم‌های دریایی کاهش پیدا کند. از طرف دیگر تحقیقاتی به‌منظور دستیابی به رنگ‌های آنتی‌فولینگ با فناوری جدید که عاری از زیست‌کش باشند نیز صورت پذیرفت.

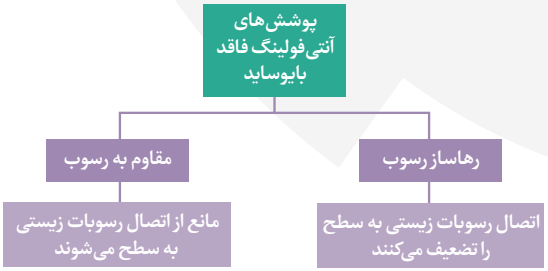
مکانیزم عملکرد پوشش‌های آنتی‌فولینگ

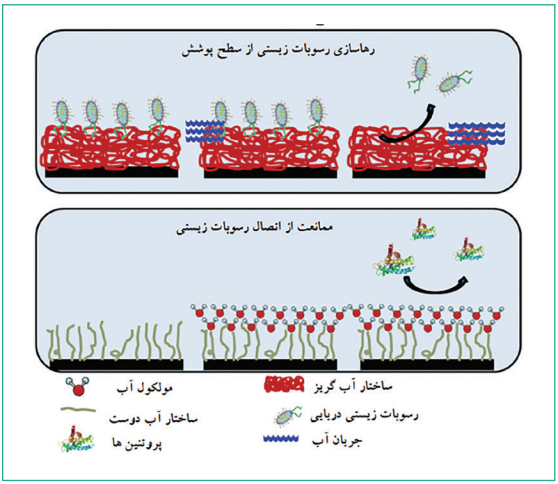
پوشش‌های حاوی زیست‌کش: در فرمولاسیون این پوشش‌ها از مواد زیست‌کش استفاده می‌شود. این پوشش‌ها در چند دسته اصلی قرار می‌گیرند. مکانیزم و انواع رنگ‌های آنتی‌فولینگ رایج در شکل‌های زیر قابل مشاهده است:





شکل ۴- پوشش‌های آنتی‌فولینگ با زمینه انحلال‌پذیر و انحلال‌ناپذیر





شکل ۵- عملکرد پوشش‌های آنتی‌فولینگ عاری از زیست‌کش

رنگ‌های مقاوم به خوردگی

به‌صورت کلی رنگ‌های مقاوم به خوردگی از چند مکانیزم برای جلوگیری از خوردگی استفاده می‌کنند. یکی از این روش‌ها ممانعت از رسیدن سیال حاوی عوامل خورنده به سطح موردنظر است. در اینجا لازم است که پوشش اعمالی متراکم، پیوسته و همراه با چسبندگی بالا باشد. در مکانیزم دوم ممانعت از خوردگی براساس تشکیل یک پیل گالوانیک صورت می‌گیرد به این صورت که به کمک رنگ‌های غنی از روی، سطح فلز از خوردگی محافظت می‌شود و در صورت ایجاد شرایط خوردگی، ذرات روی به‌عنوان یک عامل حفاظت کاتدی عمل کرده و مانع از خوردگی فلز اصلی می‌شوند. استفاده از نانوذرات فلز روی سال‌هاست که به‌صورت تجاری انجام می‌شود لذا در این بخش چندان به آن پرداخته نمی‌شود. رویکردهای جدید در ممانعت از خوردگی به کمک فناوری نانو بر اساس استفاده از پوشش‌های آب‌گریز، خودترمیم‌شونده، نانوکامپوزیت و... است که در ادامه به برخی از آن‌ها پرداخته می‌شود.

کاربرد فناوری نانو در رنگ‌های دریایی

کاربرد فناوری نانو در رنگ‌های آنتی فولینگ

فناوری نانو به اشکال مختلف در تولید رنگ‌های دریایی به کار گرفته شده است. در اینجا به رویکردهای جدید ساخت رنگ‌های آنتی فولینگ بر پایهٔ فناوری نانو می‌پردازیم [۱۰].

نانوکامپوزیت‌های پلیمری آمفیفیلیک[۲]: پوشش‌های پلیمری مقاوم در برابر رسوب هستند. این مواد انرژی‌های سطحی پایینی در فصل مشترک پلیمر و آب دارند. درجه هیدراته‌شدن بالا موجب می‌شود سطح در برابر جذب پروتئین و اتصال موجودات رسوب‌ده مقاوم شود. چندین پوشش نانوکامپوزیت پلیمری آب‌گریز، مانند پلی‌اتیلن گلیکول (PEG)، هیدروژل، zwitterionic و پلیمرهای فوق‌ترکیبی، به‌عنوان پوشش‌های آنتی‌فولینگ دریایی توسعه یافته‌اند [۱۰].

نانوکامپوزیت‌های مقاوم به رسوب مبتنی بر PEG[۲]: به‌دلیل تمایل شدید آنتی‌فولینگ در برابر اتصال تک‌سلولی‌ها و پروتئین‌ها، از نانوکامپوزیت‌های ضدرسوب استفاده می‌شود. PEG غیرسمی است و بسیار آب‌گریز است. به حداکثر رساندن آب‌گریزی سطح و به حداقل رساندن نیروهای جذب (ناشی از تشکیل پیوندهای هیدروژن با آب) از ویژگی‌های بارز این ترکیب است [۱۰].

پوشش‌های مبتنی بر هیدروژل: هیدروژل‌ها از شبکه‌های پلیمری آب‌دوست تشکیل شده‌اند و به‌دلیل آب زیاد موجود ترکیب، از مواد جامد متمایز می‌شوند. هیدروژل‌ها ساختار شبکه سه‌بعدی متخلخل و حاوی ۸۰ درصد آب دارند. آن‌ها همچنین غیرسمی، بسیار الاستیک و مقاوم در برابر رسوبات زیستی هستند و می‌توانند در برابر رسوب پروتئین مقاومت کنند. اگرچه هیدروژل‌ها مزایای زیادی را ارائه می‌دهند، اما استفاده گسترده آن‌ها به‌دلیل خواص مکانیکی ضعیف و شکنندگی آن در هنگام کمبود آب در محیط نقطه ضعف بزرگی محسوب می‌شود. استراتژی‌های مختلفی نیز برای حل این اشکالات استفاده شده است. شکل‌گیری نانوکامپوزیت‌های هیدروژل، گزینه مطلوبی برای ایجاد هیدروژل‌های مکانیکی قوی است. Nanoclay که از نانوذرات سیلیکات معدنی تشکیل شده است، به دلیل داشتن زمینه پلیمری تقویت‌شده، دارای خاصیت مکانیکی و رئولوژیکی بهبود یافته است. نانوکامپوزیت هیدروژل متاکریل آمیدکربوکسی بیتا و متاکریلات ۲-هیدروکسی اتیل و نانوذرات خاک رس

خواص آنتی‌فولینگ دارند. علاوه براین، هیدروژل‌های نانوکامپوزیت با ساختارهای شبکه پلیمری متقاطع مبتنی بر PE حاوی نانوذرات اکسیدروی نیز عملکرد آنتی‌فولینگ عالی با سمیت ناچیز را نشان می‌دهند [۱۰]

نانوکامپوزیت‌های برپایهٔ zwitterionic: پلیمرهای zwitterionic به‌عنوان نسل جدیدی از مواد مقاوم در برابر رسوب مورد مطالعه قرارگرفته‌اند. این پلیمرها بارهای مثبت و منفی دارند که پیوندهای یونی قوی‌تر و تثبیت شده با مولکول‌های آب را ایجاد می‌کنند. نانوکامپوزیت‌های zwitterionic که از پراکندگی کنترل شده نانوذرات در زمینه پلیمری حاصل می‌شوند می‌توانند عملکرد آنتی‌فولینگ عالی با سمیت ناچیز را نشان دهند.

نانوکامپوزیت‌های برپایهٔ پلیمرهای Hyperbranched: زمینه‌هایی با پایانه‌های آب‌دوست به‌طور گسترده‌ای از نظر خواص آنتی‌فولینگ موردبررسی قرارگرفته‌اند. پلیمرهای Hyperbranched نیز به‌دلیل واحدهای ترمینال بی‌شمار، تراکم شاخه‌ها، حلالیت بالا، ویسکوزیته کم و میزان کم ترکیبات فرار آلی، برای کاربردهای رهاساز رسوب بسیار مناسب هستند. پلی‌اورتان hyperbranched همراه با نانوذرات نقره دارای ویژگی‌های آنتی‌فولینگ بسیار خوبی است. ذرات نقره از طریق تولید گونه‌های اکسیژن فعال باعث آسیب سلولی به عوامل رسوب‌زا می‌شوند. نانوکامپوزیت پلی‌گلیسرول با نانوذرات TiO_2 نیز توسعه داده شده‌اند که عملکرد آنتی‌فولینگ قابل‌توجهی را نشان می‌دهند [۱۰]

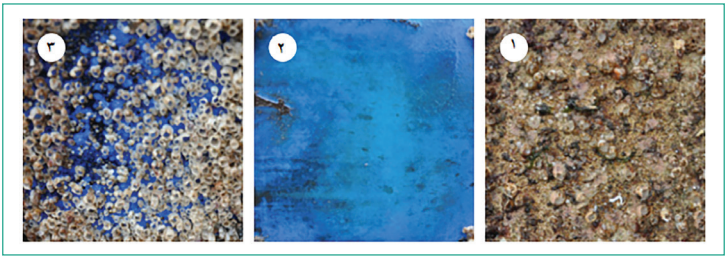
دانشمندان دانشگاه یوهانس گوتنبرگ (JGU) در آلمان دریافتند که نانوذرات کوچک پنتاکسید وانادیوم می‌توانند از رشد نانوذرات، باکتری‌ها و جلبک‌های روی سطوح در تماس با آب، مانند بدنه کشتی، شناورهای دریایی یا سکوهای دریایی جلوگیری کنند. آزمایش‌های آن‌ها نشان داد که صفحات فولادی که روی آن یک پوشش حاوی ذرات پنتاکسید وانادیوم پراکنده اعمال شده است، می‌تواند برای هفته‌ها بدون تشکیل رسوبات در معرض آب دریا باشد. در مقایسه با آن، صفحاتی که فقط بارنگ مرسوم و تجاری کشتی پوشانده شده بودند پس از قرار گرفتن در معرض آب دریا برای مدت‌زمان مشابه، رسوب زیادی را نشان دادند [۱۱].

استفاده از مواد زیست‌کش فعلی در ابعاد نانو: درحالی‌که مقدار اکسید مس مورداستفاده در رنگ‌های دریایی تجاری بین ۲۶ تا ۷۶ درصد وزنی است، آزمایش رنگ‌های تولید شده با استفاده از نانوحامل‌های اکسید مس نشان داد که در صورت به‌کارگیری نانومواد، می‌توان تنها با افزودن ۵ درصد وزنی نانوحامل‌های CuO به نتایجی بهتر از پوشش‌های مرسوم دست پیدا نمود که این امر باعث کاهش قابل‌توجه مقدار مس مورداستفاده در رنگ‌ها و کاهش آلایندگی ناشی از آن‌ها می‌شود. قابلیت خودترمیم‌شوندگی پوشش و افزایش زاویه تماس در نتیجه به‌کارگیری نانوحامل‌ها مزیت دیگر این فناوری جدید است.

شکل ۶- بدنه رنگ شده کشتی مسافربری Sea Anemos که دچار مشکل رسوبات زیستی نشده است.

این سیستم رنگ جدید برروی قسمتی از بدنه دو کشتی نیز آزمایش شده است. کشتی اول با نام Sea Anemos یک کشتی مسافربری بود که به مدت یک سال بین ایتالیا و یونان در حرکت بود. یک کشتی نروژی نیز با نام Berge Arzew با همین سیستم رنگ، رنگ‌آمیزی شد که نتایج این آزمایش نشان داد بعد از چند ماه تنها میزان ناچیزی، رسوب در بخش رنگ شده ایجاد شده است [۲].

استفاده از نانوذرات اکسیدروی در کنار نانوذرات اکسید مس، می‌تواند اثرهم‌افزایی در ایجاد خاصیت آنتی‌فولینگ داشته باشد. میزان اثربخشی ایجاد شده ناشی از افزودن میزان بهینه این نانوذرات در شکل زیر نشان داده شده است. در شکل زیر نمونه شماره ۱ نمونه مرجع است که با رنگ معمولی پوشش داده شده است و نمونه شماره ۲ با رنگ آنتی‌فولینگ حاوی نانوذرات اکسیدروی و مس پوشش داده شده است و در نمونه شماره ۳ نیز از رنگ آنتی‌فولینگ تجاری استفاده شده است.



شکل ۷- نمونه‌های رنگ شده بعد از ۴ ماه غوطه‌وری در آب دریا

استحکام مکانیکی رنگ‌های آنتی‌فولینگ نیز موضوع مهمی برای عمر سرویس پوشش‌هاست. تأثیر نانولوله‌های کربنی (CNTs) در استحکام مکانیکی یک رنگ آنتی‌فولینگ خودجلاشونده توسط گروهی از محققان بررسی شد و مشاهده شد که افزودن مقدار بهینه‌ای از CNT منجربه افزایش قابل‌توجه استحکام مکانیکی رنگ‌های ضدرسوب خودپولیش‌شونده می‌شود [۱۲].

طراحی سطوح ضدرسوب براساس نانوکامپوزیت‌های عامل‌دار شده با آنزیم‌ها و به‌طور خاص فیلم‌های حاوی ترکیبات نانولوله پروتئاز[۴]-کربن، در جلوگیری از رسوب پروتئین‌ها برروی سطح (مرحله اول تشکیل رسوبات زیستی) بسیار کاربردی است. این فعالیت آنتی‌فولینگ می‌تواند از ایجاد بیوفیلم در بدنه کشتی، زیست‌راکتورها، خطوط لوله نفت و سایر سطوح در معرض آلودگی جلوگیری کند [۱۳].

پوشش‌های رهاساز رسوب یکی از معروف‌ترین پوشش‌های عاری از زیست‌کش هستند. این پوشش‌ها برای اولین بار در اوایل دهه ۱۹۹۰ روی کشتی‌ها مورداستفاده قرار گرفتند، اما باوجود هیجان زودهنگام در مورد این فناوری جدید، به‌دلیل هزینه بالا و عملکرد ضعیف‌تر در مقایسه با پوشش‌های دریایی حاوی زیست‌کش، در بلندمدت سهم متوسطی در بازار داشتند. اخیراً، این پوشش‌ها به کمک فناوری نانو رشد قابل‌توجهی یافته‌اند. پیشرفت سریع مبتنی بر نانوشیمی باعث شده است که امکان ساخت پوشش‌های زیست‌سازگار با عملکرد آنتی‌فولینگ بهتر فراهم شود. استفاده از نانوشیمی برای حل یکی از مسائل جدی زیست‌محیطی و توسعه نسل دوم پوشش‌های رهاساز رسوب، یکی از موفق‌ترین نمونه‌های تحقیقاتی شیمی معاصر است [۱۴].

پوشش‌های سل‌ژل نیز بستری برای توسعه پوشش‌های دریایی جدید هستند که هم برای جلوگیری از رسوبات زیستی و هم برای تقویت خاصیت هیدرودینامیکی قایق‌ها و کشتی‌ها مفید هستند. اولین نمونه موفقیت‌آمیز در این حوزه یک پوشش پایه آب با انرژی سطحی بحرانی کم با نام تجاری AquaFast بود که اعمال آن باعث کاهش رسوب جلبک‌ها و بارناکل‌ها برروی چندین قایق تفریحی شد. برروی بدنه فایبرگلاس یک قایق تفریحی که با یک

لایه از رنگ AquaFast (با ضخامت ۲۰ میکرومتر) پوشش داده شد پس از ۴ ماه غوطه‌وری در آب فقط یک لایه نازک و ضعیف از رسوبات زیستی جلبکی تشکیل شد، این رسوب زیستی بعد از اینکه یک روز در معرض تابش خورشید قرار داشت بدون نیاز به کار مکانیکی یا شست‌وشو با اسیدها به‌صورت خودبه‌خود از سطح جدا شد. در آب شیرین، برای سه قایق مختلف با پوسته‌های فایبرگلاس متفاوت از این پوشش استفاده شد که برای شش ماه کاملاً مؤثر بود و بعد از آن عملکرد پوشش دچار افت شد. این پوشش علاوه بر این‌که فاقد زیست‌کش‌های سمی است یک پوشش بی‌رنگ و شفاف است که می‌توان آن را در دمای محیط از طریق غلتک، برس یا اسپری به انواع سطوح اعمال کرد. مزیت دیگر این پوشش این است که برای اتصال به زیرلایه‌های مختلف نیازی به پوشش پرایمر ندارد و سطح نهایی پوشش نیز کاملاً یکنواخت و بدون ترک و چروکیدگی است [۱۵].

شکل ۸- شکل‌گیری رسوبات دریایی بسیار کم با چسبندگی ضعیف بعد از استفاده از پوشش AquaFast.

اساساً شکل‌گیری رسوب زیستی پدیدهٔ بیوشیمیایی پیچیده است. به‌عنوان مثال، دی اتم‌ها از طریق پروتئین‌های آب‌گریز به هم متصل می‌شوند، درحالی‌که بارناکل‌ها[۵] از طریق پروتئین‌های چسبنده آب‌گریز متصل می‌شوند. لذا هر پوشش آنتی‌فولینگ نسبت به برخی عوامل رسوب‌زا عملکرد ضعیف‌تری نشان می‌دهد. این پوشش AquaFast نیز در مقابل رسوبات ناشی از دی اتم‌ها عملکرد چندان مناسبی ندارد. در اینجا مجدداً از رویکرد نانوشیمی برای تنظیم تعادل HLB[۶] پوشش و زبری آن استفاده شد. در کنار انرژی سطح، مدول الاستیک و زبری سطح خواص اصلی تعیین‌کننده وضعیت اتصال یا حذف رسوبات زیستی است. به‌طور خلاصه، فرایند سل ژل پوشش‌های رهاساز رسوب زیستی با انرژی سطحی کم و سطحی صاف می‌دهد که در آن می‌توان هرکدام از سه پارامتر فوق را برای عملکرد بهینه تنظیم کرد. اضافه‌شدن تنها یک درصد مولی از سیلان اصلاح شده با C18 زنجیره بلند آلکیل، به فرمول اصلی AquaFast می‌تواند موجب شود سطح از نظر توپوگرافی و شیمیایی ناهمگن باشد [۱۴].

پوشش‌های ژلاتینی در مقایسه با سیستم‌های آنتی‌فولینگ پایه سیلیکونی نازک‌تر هستند و مدول الاستیک بالاتری دارند. این پوشش‌ها علی‌رغم ضخامت کمتر، مقاومت به سایش و مقاومت شیمیایی بهتری نیز دارند. برای مثال اعمال یک لایه ۵ میکرومتری از پوشش ژلاتینی جدید (با نام تجاری CORE) برای محافظت سازه‌های استخراج نفت در فراساحل کفایت می‌کند. این پوشش ویژگی‌هایی همچون سطح صاف آب‌گریز با انرژی سطحی پایین،

مقاومت شیمیایی، مقاومت به سایش و هدایت حرارتی بسیار خوبی را ارائه می‌دهد. مکانیزم جدایش رسوبات زیستی در این پوشش‌ها نیز متفاوت است. مدول الاستیک در مکانیزم جداشدن رسوبات زیستی تأثیرگذار است. در مورد پوشش‌های آنتی فولینگ سیلیکونی با مدول الاستیک کم، آزادشدن رسوبات زیستی براساس یک مکانیزم لایه‌برداری به کمک لغزش سطحی است و منجر به از بین بردن چسبندگی رسوبات زیستی در سطح می‌شود؛ اما آزادکردن رسوب از پوشش‌های ژلاتینی که بسیار سخت‌تر و نازک‌تر هستند و نمی‌توانند دچار تغییر شکل مشابه شوند، متفاوت و وابسته به برش است. علاوه بر این، سطح پوشش ژلاتینی دارای زبری بسیار کمی است که چند ده برابر کم‌تر از زبری پوشش‌های IS700 و IS900 است. اثر کاهش زبری بر قدرت چسبندگی دی اتم‌ها، به‌مراتب بیشتر از اثر انرژی سطحی است. با افزایش ناهمگن بودن سطح در مقیاس نانو، می‌توان رفتار آنتی فولینگ پوشش نسبت به رسوبات زیستی سخت مانند بارناکل‌ها و دی اتم‌ها را تقویت کرد [۱۴].

در یک پژوهش دیگر، رنگ جدیدی با استفاده از رزین و پلیمر رسانای پلی انیلین (PANI[۷]) ایجاد شد. در این رنگ با افزودن نانولوله‌های ZnO یک نوع نانوکامپوزیت ایجاد می‌شود. رفتار آنتی فولینگ پوشش به مدت ۹ ماه در دریای خزر و خلیج فارس مورد بررسی قرار گرفت. نتایج نشان داد که این پوشش می‌تواند از تجمع ارگانیزم‌های دریایی در سطوح پوشش داده شده جلوگیری کند. علاوه بر این از ویژگی‌های ضدباکتریایی قابل توجهی نیز برخوردار است. رفتار آنتی فولینگ و ضدباکتریایی رنگ با استناد به وجود ساختار نمک زمردین در PANI تفسیر می‌شود که یک pH بین ۴ تا ۵ در روی سطح ایجاد نموده و از چسبندگی میکروارگانیسم‌ها جلوگیری می‌کند. علاوه بر این ثابت شده است که نانولوله‌های اکسیدروی منجر به تولید پراکسید هیدروژن بر روی سطح پوشش می‌شوند. این ترکیب خاصیت ضدباکتریایی و آنتی فولینگ بسیار زیادی دارد و مزیت بزرگ آن این است که به‌علت تجزیه‌شدن سریع هیدروژن پراکسید، هیچ اثر سوء و مخربی بر محیط زیست و گونه‌های غیرهدف نیز نخواهد داشت [۱۶].

پوشش ایجاد شده از رزین اپوکسی دوپ شده با نانوذرات رس[۸] طبیعی و زیست‌کش نقره، امکان محافظت گسترده در برابر تکثیر میکروارگانیسم‌های دریایی، بر روی سطح را فراهم می‌کند. پوشش آنتی فولینگ تهیه شده از ترکیب مستقیم DCOIT[۹] در رزین اپوکسی (که به‌صورت تجاری استفاده می‌شود) برای زمان دو تا سه ماه اثرات ضدرسوب خود را حفظ می‌کند در حالی که وقتی DCOIT به‌همراه نانورس (هالوسیت[۱۰]) محتوی زیست‌کش به زمینه پلیمر اضافه شود، بازه زمانی اثربخشی پوشش به ۱۰ تا ۱۲ ماه افزایش پیدا می‌کند. مشاهده شد میزان چسبندگی و تکثیر باکتری‌های دریایی بر روی سطح پوشش داده شده با نانوکامپوزیت‌های اپوکسی-هالوسیت کمتر از فرمولاسیون‌های حاوی DCOIT کپسوله نشده است. اثربخشی حفاظتی این پوشش بعدها با بررسی بیشتر طی دوازده ماه آزمایش میدانی در آب‌های کم‌عمق دریای چین جنوبی تأیید شد. همچنین ثابت شده است که خاصیت آنتی فولینگ رزین اپوکسی حاوی ذرات نقره سنتز شده بر روی نانولوله‌های هالوسیت تا حد قابل توجهی افزایش پیدا می‌کند [۱۷].

مواد مبتنی بر لاستیک کلرینه شده کاربردهای تجاری و صنعتی مهمی دارند. با این حال این مواد مستعد ابتلا به رسوبات زیستی گوناگون هستند. در یک فعالیت تحقیقاتی، مقادیر مختلفی از نانولوله‌های کربنی چند دیواره به زمینه این پلیمر اضافه شدند تا کامپوزیتی با خواص آنتی فولینگ بهبودیافته ایجاد شود. این نانوکامپوزیت‌های اصلاح شده به‌دلیل تغییرات ساختار سطحی، در بررسی‌های آزمایشگاهی و میدانی، خواص آنتی فولینگ بسیار خوبی از خود نشان دادند [۱۸].

یکی دیگر از مشکلات پوشش‌های دریایی مرسوم، سمیت بالای آن‌هاست. این مشکل نیز بیشتر در پوشش‌های آنتی‌فولینگ مشاهده می‌شود. اخیراً از نانومواد مهندسی شده مانند نانوکپسول‌های حفره‌ای سیلیس (SiNCs) برای کپسوله‌کردن زیست‌کش DCOIT و Ag (که یک عامل آنتی‌باکتریال است) استفاده شده است تا بتوان کنترل بهتری بر رهایش آن‌ها در طی زمان داشت. بررسی‌هایی به‌منظور ارزیابی خطرات زیست‌محیطی سه نوع نانوذره SiNC-Ag، SiNC-DCOIT و SiNC-DCOIT-Ag و ترکیبات تجاری مرسوم آن‌ها (Ag، DCOIT و SiNCs) در اکوسیستم‌های دریایی صورت پذیرفت. نتایج نشان داد که در تمامی حالات، زیست‌کش‌های کپسوله شده از اشکال آزاد آن‌ها سمیت کمتری دارند. شکل زیر نتایج بررسی‌ها را نشان می‌دهد؛ بنابراین، به نظر می‌رسد کپسوله‌کردن یک راه‌حل امیدوارکننده در توسعه نسل جدیدی از افزودنی‌های آنتی‌فولینگ کارآمد با مخاطرات زیست‌محیطی پایین‌تر از زیست‌کش‌های رایج امروزی است [۱۹].

شکل ۹- مقایسه میزان سمیت زیست‌کش‌های مختلف

کاربرد فناوری نانو در رنگ‌های مقاوم به خوردگی

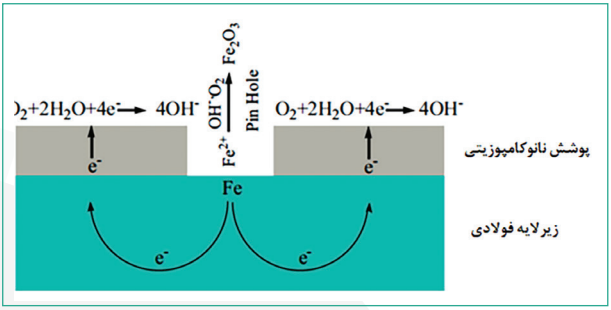
افزودن نانوذرات به ساختار رنگ موجب می‌شود که نانوکامپوزیت‌های پلیمری ایجاد شوند. پوشش‌های نانوکامپوزیت پلیمری به‌دلیل خواص مهمی که ارائه می‌دهند در کاربردهای محافظت در برابر خوردگی بسیار محبوب هستند. در این پوشش‌ها نانومواد در زمینه پلیمر به‌عنوان پرکننده یا رنگ‌دانه استفاده می‌شوند. در مقالات مربوط به نانوکامپوزیت‌های پلیمری که به‌عنوان پوشش رنگ بر روی فولاد زنگ‌نزن استفاده می‌شوند، پرکننده‌های مختلف مثل Al_2O_3، MWCNT، اکسید گرافن، ZrO و SiO_2 استفاده شده‌اند. افزودن ۰٫۱ درصد وزنی MWCNT در پوشش‌های حاوی رزین‌های اپوکسی و VYHH مقاومت به خوردگی پوشش در آب دریا را بهبود می‌دهد. این بهبود می‌تواند ناشی از افزایش خاصیت چسبندگی و هم چسبی نانوساختار نسبت به پوشش‌های معمولی باشد. هنگامی‌که نانوذرات Al_2O_3 به پلیمر اضافه می‌شوند، ضمن حفظ مقاومت در برابر خوردگی پلیمر، خواص مکانیکی نیز تقویت می‌شود [۲۰].

خاصیت دیگری که با افزودن نانوفیلرها می‌توان آن را افزایش داد، آب‌گریز بودن است که می‌تواند باعث افزایش مقاومت در برابر خوردگی شود. افزودن GA و اسید اولئیک (OA) به کیتوزان برای تولید پوشش نانوکامپوزیت، باعث بهبود مقاومت به خوردگی فولاد کربنی در آب دریا می‌شود. گروه بزرگ آلکیل OA منجر به آب‌گریزی بیشتر سطح پوشش می‌شود [۲۰].

چالش اصلی در افزودن نانوذرات به زمینه پلیمری توزیع یکنواخت نانوذرات و جلوگیری از کلوخه‌شدن ذرات

است. در این زمینه از آماده‌سازی‌ها و عامل‌دارکردن جهت رفع مشکل استفاده می‌شود و برای مثال افزودن نانوذرات سیلیس در زمینه فلوروپلیمر تا ۵٪ وزنی نیز امکان‌پذیر شده است. پوشش‌های نانوکامپوزیت می‌توانند با چند مکانیزم، خوردگی را کاهش دهند. یک مکانیزم ایجاد مانع با تشکیل یک فیلم غیرفعال برروی سطح پوشش است، علاوه بر این نانوکامپوزیت‌ها توزیع خوبی از هدایت الکتریکی در داخل زمینه پلیمری ایجاد می‌کنند که امکان محافظت در برابر خوردگی را فراهم می‌کند. علاوه بر این احیای اکسیژن برروی سطح پلیمر می‌تواند نواحی با پتانسیل خوردگی پایین را فراهم کند و واکنش‌های خوردگی روی سطح فلز را کاهش دهد. شکل زیر یک تصویر شماتیک از مکانیزم پیشنهادی برای خوردگی روی سطح یک نانوپوشش را نشان می‌دهد [۲۰].

پوشش‌های نانوکامپوزیتی با پلیمر رسانا؛ پلیمرهای رسانا به‌دلیل خاصیت الکتروشیمیایی خود در سال‌های اخیر بسیار موردتوجه قرار گرفته‌اند. از آن‌ها به‌عنوان زمینه در پوشش‌های کامپوزیتی مختلف استفاده شده است. پلیمرهای رسانای متداول عبارت از پلی‌انیلین (پانی)، پلی‌اتیوفن و پلی‌پیرول هستند، نشان داده شده است که وجود این پلیمرهای رسانا مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت را تقویت می‌کند [۲۰].



شکل ۱۰- سازوکار مقاومت به خوردگی پوشش نانوکامپوزیت

نانوکامپوزیت PANI به‌دلیل رفتار اکسایش-کاهشی و اثر خودترمیمی که در مقابل آسیب‌هایی همچون خراش نشان می‌دهد برای کاربرد مقاومت به خوردگی مناسب است. علاوه براین، یک پوشش PANI اصلاح‌شده با نانوذرات $CaCO_3$، ZnO، TiO_2 و گرافن، مقاومت به خوردگی بسیار بهتری نیز نشان می‌دهد. برای مثال پوشش نانوکامپوزیت اصلاح شده PANI-TiO_2 بیش از ۱۰۰ برابر مقاومت به خوردگی بهتری را نشان می‌دهد، نتایج مشابهی برای یک پوشش هیبریدی PANI حاوی نانوذرات ZnO در یک زمینه پلی‌وینیل استات (PVAC) به دست آمد. نانوذرات موجب افزایش مقاومت در برابر نفوذ، جلوگیری از انتقال بار و افزایش سطح موجود برای آزادسازی آنیون‌های اضافه شده به ساختار پلیمری پوشش می‌شوند. این آنیون‌ها در اینجا شبیه به یک ممانعت‌کننده خوردگی عمل می‌کنند و حتی در صورت آسیب دیدن پوشش، به غیرفعال شدن[11] سطوح فولاد زنگ‌نزن کمک می‌کنند [۲۰].

یکی دیگر از نانوکامپوزیت‌های موردبررسی برای خواص خوردگی، کامپوزیت‌های نانوساختار شده گرافن کاملاً کریستالی (PaniGn) هستند. نتایج نشان داد که افزودن ۱٫۹۲ درصد وزنی گرافن جریان خوردگی را تا حد بسیار زیادی کاهش می‌دهد. علاوه بر این، پوشش نانوکامپوزیت PaniGn جریان خوردگی برروی زیرلایه مس را نیز

کاهش می‌دهد که این کاهش به‌دلیل قابلیت ایجاد یک لایه متراکم و فشرده به‌عنوان مانعی در برابر نفوذ الکترولیت بود. علاوه بر این، پوشش نانوکامپوزیت PaniGn آب‌گریزی سطح را نیز بهبود می‌بخشد [۲۰].

پوشش‌های نانوکامپوزیت پایه آب: یکی از گزینه‌های بالقوه برای جایگزینی VOC[۱]، استفاده از پوشش پلیمری پایه آب است که در آن آب به‌عنوان حلال عمل می‌کند. در مقایسه با خطرات سلامتی و مشکلات سمیت ناشی از VOCها، پوشش‌های پلیمری پایه آب دارای خواص مطلوبی از جمله سازگاری با محیط زیست و ویسکوزیته پایین هستند. پوشش‌های پایه آب همراه با نانوذراتی مانند Fe_2O_3، Fe_3O_4 و ZnO مورد مطالعه قرارگرفته‌اند که نتایج نشان از بهبود خواص مقاومت به خوردگی در حضور نانوذرات داشته است. یکی از جذاب‌ترین پوشش‌های ضدآب، پوشش آلکیدی پایه آب است که از ارزان‌ترین پوشش‌ها به حساب می‌آید. البته زمان خشک‌شدن آن نسبت به پوشش‌های معمولی پایه حلال بیشتر است. مشخص شد که افزودن غلظت کمی از نانوذرات اکسید مس و اکسید آهن می‌تواند باعث کاهش میزان خوردگی شود، در حالی که مقاومت در برابر اشعه فرابنفش، مقاومت در برابر خراش و مقاومت در برابر سایش پوشش را نیز بهبود می‌دهد. افزودن نانوذرات فریت به رزین پایه آب Ep-Ac-BMF یک مانع فیزیکی قوی در برابر نفوذ مواد خورنده ایجاد می‌کند. در اینجا نانوذرات اضافه شده به‌عنوان قفل عمل کرده و با پرکردن تمامی فضاهای خالی، مقاومت پوشش را به‌شدت افزایش می‌دهند [۲۰].

نمونه‌هایی از محصولات تجاری شرکت‌های بین‌المللی

همان طور که در بخش‌های قبل اشاره شد یک محصول موفق دیگر در این حوزه AquaFast است که یک نانوسل هیبریدی ORMOSIL است که از ترکیب نوکتیل تریتوکسی سیلان (C8) و تترا اتوکسی سیلان (TEOS) - با نسبت مولی برابر- در ایزوپروپیل آبی به دست می‌آید و از سال ۲۰۱۵ توسط شرکت Hempel تولید می‌شود [۱۵].

می‌توان فناوری پوشش‌های حاوی زیست‌کش را با پوشش‌های جدید رهاساز رسوب ترکیب نمود و به‌صورت هم‌زمان از مزایای هر دو سیستم استفاده کرد. به‌عنوان مثال، شرکت Hempel در سال ۲۰۱۳ رنگ Hempa-guard را تجاری‌سازی کرد. این رنگ در برابر تشکیل رسوبات زیستی در دوره‌های توقف شناورها (حداکثر ۱۲۰ روز) مقاومت بالایی داشت، علاوه بر این محافظت قابل‌توجهی در برابر رسوب‌گذاری روی بدنه کشتی‌هایی با فواصل بین سرویس طولانی (حداکثر ۹۰ ماه) ارائه می‌دهد که مورد دوم محدودیت اصلی پوشش‌های رهاساز رسوب نسل اول به شمار می‌رفت. این فناوری که توسط Yebra و همکارانش توسعه داده شد به کمک میکرو کپسوله‌کردن زیست‌کش‌ها، آن‌ها را با ترکیب زمینه سیلیکون-هیدروژلی که در سال ۲۰۰۸ معرفی شده بود سازگار می‌ساخت تا بتوان یکپارچگی مکانیکی و صافی سطح پوشش را نیز حفظ نمود [۲۱,۱۴].

تولیدکننده‌های رنگ دریایی نانو در ایران

محصولات ایرانی معدودی در زمینه نانورنگ‌های دریایی وجود دارد. با این‌وجود می‌توان به محصولات شرکت اقیانوس آبی اشاره نمود. شرکت نانورنگ‌ها و پوشش‌های اقیانوس آبی (شرکت دانش‌بنیان) تولیدکننده انواع رنگ‌ها و پوشش‌های صنعتی و پرایمرهای ضدخوردگی نظیر نانوپوشش‌های دریایی رهاساز رسوب، پوشش‌های ضدخوردگی نانوکریستال، پوشش‌های نانوهیبریدی دریایی، پوشش‌های فوق‌آب‌گریز، پوشش‌های

برپایهٔ نانوکوانتوم و نانوپوشش‌های ضدخوردگی با نام تجاری گالواسیلور است. این شرکت پس از ارزیابی‌های فنی و عملکردی توانست برای پوشش‌های دریایی خود برای اولین بار در سطح خاورمیانه، گواهینامه بین‌المللی مطابقت پوشش‌های دریایی با ضوابط IMO و محیط‌زیست دریایی از مؤسسه بین‌المللی رده‌بندی بیروووریتاس (BV) فرانسه را دریافت نماید [۲۲].

جمع‌بندی

فناوری نانو به‌شکل‌های مختلف در توسعه رنگ‌های دریایی به کار گرفته شده است. نانوذرات در ساخت رنگ‌های آنتی‌فولینگ و مقاوم به خوردگی با عملکرد بهتر و سمیت پایین‌تر استفاده می‌شوند. در رنگ‌های آنتی‌فولینگ نانوذرات مورداستفاده می‌توانند به‌عنوان زیست‌کش استفاده شوند یا اینکه با ایجاد ویژگی‌هایی همچون آب‌گریزی و صافی سطح بالا، مانع از شکل‌گیری لایه‌های سنگین رسوبات زیستی شوند. برای رنگ‌های مقاوم به خوردگی نیز نانوذرات می‌توانند موجب بهبود چسبندگی[۱۳] و پیوستگی پوشش شوند. از طرفی بهبود ویژگی‌های خودترمیم‌شوندگی و کمک به پسیوشدن مجدد سطح زیرلایه (در فولادهای زنگ نزن) نیز از دیگر خواص قابل‌بهبود توسط فناوری نانو به شمار می‌روند. در جدول زیر نمونه‌هایی از نانوذرات مورداستفاده در رنگ‌های دریایی ارائه شده است.

جدول ۱- برخی از نانوذرات مورداستفاده در رنگ‌های دریایی

نانوذره	کاربرد	نانوذره	کاربرد
نانورس[۱۴]	بهبود خواص مکانیکی پوشش ایجاد خاصیت آنتی‌فولینگ	اکسید مس	عملکرد به‌عنوان زیست‌کش
اکسیدروی	• ایجاد خاصیت آنتی‌فولینگ به‌عنوان زیست‌کش کمکی • مقاومت به خوردگی با افزایش پیوستگی[۱۵] پوشش • بهبود مقاومت به UV • بهبود مقاومت به خراش و سایش	اکسید آلومینیوم	بهبود خواص مکانیکی پوشش‌های مقاوم به خوردگی
		نانوکپسول‌های حفره‌ای سیلیس (SiNCs)	کپسوله‌کردن زیست‌کش‌ها و بهبود خواص آنتی‌فولینگ
دی‌اکسید تیتانیوم	ایجاد خاصیت آنتی‌فولینگ	سیلیسیوم	بهبود مقاومت به خوردگی فولاد زنگ‌نزن

ادامه جدول ۱- برخی از نانوذرات مورداستفاده در رنگ‌های دریایی

نانوذره	کاربرد	نانوذره	کاربرد
نقره	ایجاد خاصیت آنتی‌فولینگ به‌دلیل خواص آنتی‌باکتریال	پنتاکسید وانادیوم	ایجاد خاصیت آنتی‌فولینگ
گرافن	بهبود مقاومت به خوردگی	کربنات کلسیوم	بهبود مقاومت به خوردگی
نانولوله‌های کربنی	• بهبود خواص مکانیکی پوشش • ایجاد خاصیت آنتی‌فولینگ به کمک ایجاد خواص رهاساز رسوب	اکسیدهای آهن فرو یا فریت	• مقاومت به خوردگی پوشش‌های پایه آب از طریق بهبود چسبندگی و پیوستگی پوشش و حذف فضاهای خالی در ساختار پوشش • بهبود مقاومت به UV • بهبود مقاومت به خراش و سایش

پی‌نوشت‌ها

۱ ترکیبات آلی فرار

۲ Amphiphilic

۳ Polyethylene Glycol

۴ به آنزیم‌هایی گفته می‌شود که باعث هیدرولیز پروتئین‌ها می‌شوند. پروتئازها شامل سرین پروتئازها، متالوپروتئازها، آسپارتیک پروتئازها، سیستئین پروتئازها و ترئونین پروتئازها.

۵ گونه‌ای از سخت‌پوستان دریایی که از اصلی‌ترین عوامل ایجاد رسوبات زیستی به شمار می‌روند.

۶ Hydrophilic-Lipophilic Balance

۷ POLYANILINE

۸ CLAY

۹ DICHLOROCTYLISOTHIAZOLINONE

۱۰ HALLOYSITE

۱۱ Passivation

۱۲ Volatile organic compounds

۱۳ Adhesion

۱۴ Nanoclay

۱۵ Cohesion

مراجع

۱ Phillip, A., Modern trends in marine antifouling paints research. Progress in Organic Coatings, 1973. 2(2): p. 159-192.

۲ Kordas, G., Nanotechnology to improve the biofouling and corrosion performance of marine paints: from lab experiments to real tests in sea. Nano Trends-A Journal of Nano Technology & Its Applications, 2019. 21(2): p. 41-47.

۳ https://www.coatingsworld.com/issues/2016-08-01/view_features/marine-coatings-594140/.

۴ https://www.pcimag.com/articles/105890-slow-growth-of-shipbuilding-industry-hampering-the-demand-for-marine-coatings.

۵ https://www.mordorintelligence.com/industry-reports/nano-paints-and-coatings-market.

۶ https://www.coatingsworld.com/issues/2018-05-01/view_china-reports/overview-of-south-korean-paint-coatings-industry/.

۷ https: //www.researchandmarkets.com/research/gpdllv/global?w=4.

۸ https://thecantonsentinel.com/news/65093/marine-thinner-market-2020-covid-19-impact-analysis-with-top-countries-data-market-size-growth-factors-and-regional-forecast-2025/.

۹ https://www.openpr.com/news/1361849/middle-east-africa-marine-coatings-market-trends-2018-2024-key-industry-players-are-akzo-nobel-limited-kansai-paint-me-dupont-basf-sherwin-williams-hempel-a-s-chugoku-marine-paints-ltd-jotun-nippon-paint-pakistan-pvt-ltd-kcc-corporation-a.html#prid-1361849.

۱۰ Selim, M.S., et al., Recent progress in marine foul-release polymeric nanocomposite coatings. Progress in Materials Science, 2017. 87: p. 1-32.

۱۱ https://www.chemeurope.com/en/news/138829/inspired-by-nature-paints-and-coatings-containing-bactericidal-agent-nanoparticles-combat-marine-fouling.html.

۱۲ Dustebek, J., et al., Effects of carbon nanotubes on the mechanical strength of self-polishing antifouling paints. Progress in Organic Coatings, 2016. 98: p. 18-27.

۱۳ Asuri, P., et al., Polymer–Nanotube–Enzyme Composites as Active Antifouling Films. Small, 2007. 3(1): p. 50-53.

۱۴ Ciriminna, R., F.V. Bright, and M. Pagliaro, Ecofriendly antifouling marine coatings. 2015, ACS Publications.

۱۵ Tang, Y., et al., Hybrid xerogel films as novel coatings for antifouling and fouling release. Biofouling, 2005. 21(1): p. 59-71.

۱۶ Mostafaei, A. and F. Nasirpouri, Preparation and characterization of a novel conducting nanocomposite blended with epoxy coating for antifouling and antibacterial applications. Journal of Coatings Technology and Research, 2013. 10(5): p. 679-694.

۱۷ Fu, Y., et al., Development of Marine Antifouling Epoxy Coating Enhanced with Clay Nanotubes. Materials, 2019. 12(24): p. 4195.

۱۸ Sun, Y., et al., Antifouling potential of multi-walled carbon nanotubes-modified chlorinated rubber-based composites on the colonization dynamics of pioneer biofilm-forming eukaryotic microbes. International Biodeterioration & Biodegradation, 2020. 149: p. 104921.

۱۹ Figueiredo, J., S. Loureiro, and R. Martins, Hazard of novel anti-fouling nanomaterials and the biocides DCOIT and silver to marine organisms. Environmental Science: Nano, 2020.

۲۰ Abdeen, D.H., et al., A review on the corrosion behaviour of nanocoatings on metallic substrates. Materials, 2019. 12(2): p. 210.

۲۱ Thorlaksen, P.C.W., A. Blom, and U. Bork, Fouling control coating compositions. 2017, Google Patents.

۲۲ nanoproduct.ir/company

از مجموعه گزارش‌های صنعتی فناوری نانو در صنعت رنگ منتشر شده است

- نانوافزودنی‌های رنگ
- کاربرد فناوری نانو در رنگ‌های کوره‌ای
- کاربردهای فناوری نانو در رنگ‌های ضدحریق
- کاربردهای فناوری نانو در رنگ‌های آنتی‌فولینگ
- کاربرد فناوری نانو در رنگ‌ها و پوشش‌های آب‌گریز
- رنگ‌های محافظ در برابر امواج الکترومغناطیس
- کاربرد فناوری نانو در رنگ‌های آنتی‌باکتریال
- رنگ‌های ضدخش
- کاربرد فناوری نانو در رنگ‌های خودتمیزشونده
- بررسی فنی و اقتصادی رنگ‌های دریایی