

Наноструктурированные композиции на основе полимерных лакокрасочных материалов и экологически безопасных биоцидов

© Т.Е. Суханова,¹ А.И. Косовских,^{2,3} М.Э. Вылегжанина,⁴ Ю.П. Белов,⁵ Н.В. Лебедев¹

¹ Научно-исследовательский институт синтетического каучука им. акад. С.В. Лебедева, 198035 Санкт-Петербург, Россия

² Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна, ВШТЭ, 198095 Санкт-Петербург, Россия

³ Всероссийский научно-исследовательский институт им. Д.И. Менделеева, 190005 Санкт-Петербург, Россия

⁴ Институт высокомолекулярных соединений РАН, 199004 Санкт-Петербург, Россия

⁵ АО НПО „Иодобром“, 296505 Саки, Крым, Россия
e-mail: tat_sukhanova@bk.ru

Поступило в Редакцию 13 января 2022 г.

В окончательной редакции 31 марта 2022 г.

Принято к публикации 31 марта 2022 г.

На основе промышленных лакокрасочных материалов получены композиционные покрытия, содержащие иод- и бромсодержащие соединения в качестве биоцидов. С использованием модифицированной методики оценки биологической активности и токсичности по определению выживаемости рачков *Artemia salina* проведен анализ ряда композиционных покрытий, содержащих биоциды — нитроксинил, иоксинил и 2,5-дибром-4-нитрофенол. Установлено, что наибольшую биоактивность проявляют композиции на основе лакокрасочных материалов с нитроксинилом. АСМ исследование морфологии поверхности разработанных покрытий показало, что введение биоцидов приводит к структурированию покрытий на наноуровне, при этом прочность наноструктурированных покрытий при ударе уменьшается в 2–3 раза, однако эти значения в 2 раза превышают показатели прочности для образца сравнения — промышленной медьсодержащей противообрастающей краски. Полученные результаты могут быть использованы при дальнейших разработках экологически безопасных защитных и противообрастающих полимерных покрытий и лакокрасочных материалов.

Ключевые слова: защитные и противообрастающие лакокрасочные материалы, иод- и бромсодержащие биоциды, атомно-силовая микроскопия, морфология композиционных покрытий, шероховатость поверхности, прочность при ударе.

DOI: 10.21883/JTF.2022.07.52644.10-22

Введение

Решение проблемы биоповреждений (биокоррозии) и биологического обрастания плавучих средств, гидротехнических сооружений и нефтегазопроводов является актуальной задачей как с научной, так экономической и экологической точек зрения. Биоповреждениям подвергаются все материалы, эксплуатация которых происходит в условиях повышенной влажности и благоприятной температуры [1]. Микроорганизмы, беспозвоночные животные и водоросли, обитающие в воде, называются гидробионтами. Обрастатели — это те виды гидробионтов, которые обитают на твердых субстратах [2]. Они заселяют поверхности технических объектов — судов, портовых сооружений, трубопроводов, нефтяных и газовых платформ. Основные виды обрастателей являются прикрепленно живущими организмами. Они используют различные механизмы прикрепления к твердым субстратам [2,3]. Прикрепляясь к поверхностям технических объектов, обрастатели вызывают серьезные эксплуата-

ционные проблемы. На металлических поверхностях судов увеличивается шероховатость, способствуя сопротивлению движения. Так, в результате биообрастания суда могут потерять до 40–50% скорости хода, что неизбежно приводит к перерасходу топлива. В трубопроводах обрастатели могут перекрывать внутреннее пространство труб, таким образом, нарушив охлаждение машин и механизмов, что в отдельных случаях может привести к повреждению оборудования и даже к остановке целого предприятия. Некоторые гидробионты, поселяясь на электрических кабелях, могут нарушать их изоляцию и повреждать металлические тросы [1,2,4].

Существует целый ряд методов борьбы с биокоррозией и биообрастанием подводных объектов. Помимо самого простого метода — механической очистки — применяют, например, следующие: создание около защищаемых объектов термической, электрической, ультразвуковой или радиоактивной защиты [5]. Различные методы борьбы с биокоррозией как химические, так и физические детально изложены в монографии [6].

К настоящему времени наиболее распространенным и доступным методом защиты от биоповреждений и морского обрастания является применение лакокрасочных материалов (ЛКМ), содержащих токсичные вещества — биоцидные добавки [3,6]. Выщелачиваясь в окружающую среду, биоциды препятствуют оседанию и/или прикреплению обрастателей.

В прошлом, в 50–60-е годы, в качестве биоцидов в противообрастающие покрытия вводили оксид ртути, мышьякорганические или медные соединения, которые относятся к первому и второму классам опасности и накапливаются в организмах гидробионтов, загрязняя акватории токсичными соединениями. Ртуть и мышьяк из-за высокой опасности при производстве и нанесении, а также экологической опасности для морской среды и ее обитателей были запрещены к использованию в судовых красках в конце 60-х годов. С 70-х годов в качестве биоцидов в покрытиях начали применять оловоорганические соединения, убивающие обрастателей, но вследствие их высокой токсичности в 2008 году международной организацией по защите морской среды они были запрещены для введения в судовые покрытия и последующей окраски судов [7].

В настоящее время для этих целей используют соединения меди в концентрациях от 25 до 50 mass.%, однако и они могут быть запрещены в ближайшее время из-за возникшей экологической опасности. Поэтому важной задачей является поиск экологически безопасных биоцидов и разработка защитных, в том числе противообрастающих ЛКМ на их основе.

В составе биоцидных ЛКМ, помимо полимерного пленкообразователя, всегда присутствуют биоциды различной природы, токсины или яды, губительно действующие на обрастателей. В качестве пленкообразователей используются различные олигомеры и полимеры природного или синтетического происхождения, например, канифоль, хлорированный поливинилхлорид, сополимеры винилхлорида, хлоркаучуки, хлорированный полиэтилен, полиизобутилен, эпоксидные олигомеры и др. [6].

Ранее в работе [7] для создания противообрастающих покрытий на основе каучуксодержащих пленкообразующих композиций было предложено использовать иод- и бромсодержащие соединения, синтезированные в АО НПО „Йодобром“ (г. Саки, Крым). С течением времени эти биоциды, выделяющиеся из покрытий, препятствовали оседанию обрастателей и разлагались в морской воде до экологически безопасных нейтральных иод- и бромсодержащих соединений, близких по составу к морской воде. Проведенные натурные морские испытания для определения эффективности покрытий показали, что они не накапливаются ни в представителях морской флоры и фауны, ни в донных отложениях.

Целью настоящей работы было получение композиционных покрытий (КП) на основе промышленных ЛКМ разного состава и иод- и бромсодержащих биоцидов,

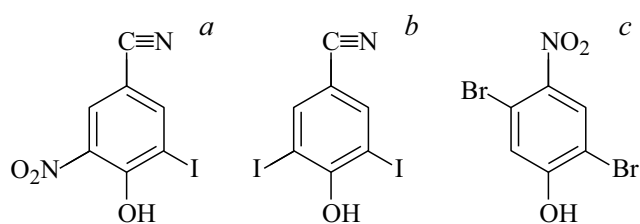


Рис. 1. Структурные формулы синтезированных биоцидов: *a* — нитроксинил (3-йод-4-гидрокси-5-нитробензонитрил) (Н), *b* — иоксинил (3,5-дйод-4-гидроксибензонитрил) (И), *c* — 2,5-дибром-4-нитрофенол (Ф).

исследование морфологии поверхности пленок КП методом атомно-силовой микроскопии (АСМ), и установление корреляции их структурно-морфологических характеристик с прочностными свойствами и биологической активностью.

1. Экспериментальная часть

1.1. Материалы

Синтез биоцидов проводили согласно методикам, изложенным в работах [8–10]. Структурные формулы синтезированных иод- и бромсодержащих биоцидов приведены на рис. 1.

Нитроксинил (Н) — желтый кристаллический порошок, плохо растворимый в воде, хорошо растворимый в органических растворителях, температура плавления $t_m = 137^\circ\text{C}$. Одним из применений нитроксинила является его использование в качестве лекарственного препарата, поскольку он нарушает процессы окислительного фосфорилирования у гельминтов. Это токсичный препарат, однако способный биотрансформироваться под действием бактериальной микрофлоры до неактивных метаболитов, что особенно важно для создания экологически безопасных биологически активных покрытий.

Иоксинил (И) и 2,5-дибром-4-нитрофенол (Ф) используются в качестве активных ингредиентов в различных гербицидных смесях и пестицидах. Иоксинил представляет собой горючее fotocувствительное бесцветное твердое вещество со слабым запахом фенола, которое практически нерастворимо в воде, $t_m = 112^\circ\text{C}$. 2,5-дибром-4-нитрофенол представляет собой твердое вещество, плохо растворимое в воде, $t_m = 144^\circ\text{C}$.

1.2. Приготовление биоцидсодержащих композиций

Биоцидные композиции получали путем введения биоцидов в промышленные ЛКМ—эмали, представляющие собой сополимеры винилхлорида с винилацетатом (эмаль ХС-720) и сополимеры винилового и эпоксидной смол (эмаль ХС-436) в различных концентрациях. Эмаль ХС-720 — одноупаковочный материал на основе

сополимера винилхлорида с винилацетатом. Эмаль ХС-720 предназначена для защиты от коррозии подводной и надводной частей судов. Покрытия на ее основе обладают высокими противокоррозионными свойствами и обеспечивают защиту металла в агрессивной морской среде [11]. Эмаль ХС-436 — двухупаковочный материал на основе виниловой и эпоксидной смол. Она предназначена для защиты от коррозии подводной части корпусов судов (включая суда ледового плавания), находящейся ниже переменной ватерлинии, а также противокоррозионной защиты стальных поверхностей, эксплуатирующихся в атмосферных условиях.

Биоциды вводили в эмали ХС-436 и ХС-720 в разных концентрациях (от 1 до 20 mass.%). Также проводили испытания контрольных образцов, не содержащих биоциды, и промышленной противообрастающей медьсодержащей краски ХС-5226. Эмаль ХС-5226 — одноупаковочный материал на основе винилового полимера, модифицированного эпоксидной смолой. Эмаль предназначена для защиты от обрастания подводной части корпусов судов неограниченного района плавания [11].

Навески биоцидов (1 g), растворяли в 10 ml смеси органических растворителей (P4). Полученные растворы (эмульсии) вводили в эмали и интенсивно перемешивали с помощью механической мешалки до гомогенизации краски в течение 2 h. Образом сравнения служил виниловый полимер, модифицированный эпоксидной смолой (промышленная противообрастающая краска ХС-5226, содержащая 52 mass.% закиси меди, канифоль и аэросил). Полученные композиции наносили на стеклянные поверхности чашек Петри с помощью кисти или стальные пластинки, затем сушили на воздухе при комнатной температуре в течение суток. Для определения морфологических характеристик полученные композиции снимали с подложек с помощью выдержки в муравьиной кислоте, затем пленки промывали в дистиллированной воде в течении 2 h, и сушили при комнатной температуре. После снятия с подложек пленки не програвались.

1.3. Методы исследования

1.3.1. Биологические испытания опытных образцов композиционных покрытий

Наиболее важным показателем ЛКМ, содержащих токсины, является их биологическая активность. В настоящей работе использовали методику оценки эффективности биоцидов и биоцидсодержащих покрытий на основании биологической активности в отношении ракообразных [3,12].

Для проведения биологического тестирования в настоящей работе были выбраны солоноватоводные рачки *Artemia salina*, показательные при оценке антиобрастающих свойств опытных образцов покрытий [3]. Яйца рачков *Artemia salina* помещали в сосуд для выращивания науплий (личинки), подводили компрессор и заполняли подсоленной водой в концентрации 5‰ (промилле).

На 1 литр воды добавляли 5 g яиц науплий. Вылупление наблюдали через сутки после включения установки. Биологические испытания проводили через 2–3 дня после вылупления науплий.

В чашки Петри с нанесенными безбиоцидными покрытиями добавляли 10 ml воды с науплиями. Оценку биологической активности проводили по характеру движения и выживаемости рачков. Выживаемость науплий *Artemia salina* оценивали в процентах, учет выживаемости проводили с интервалом в 30 min.

Исследования биологической активности биоцидсодержащих покрытий проводили в 2-х повторностях для 3-х биоцидов — Н, И и Ф. В чашки Петри помещали воду с науплиями *Artemia salina* (50 ml) и раствор биоцида (1 ml). Критерием для определения чувствительности науплий к токсическим веществам служило время от начала воздействия испытуемого вещества до их полной гибели на основании прекращения движения. В течение нескольких часов определяли жизнеспособность рачков по их подвижности и изменению характера движений. На основе полученных данных рассчитывали процент смертности личинок в чашках с покрытиями и сравнивали его с контрольными образцами (стерильными чашками). Учет состояния науплий проводили через 10, 30 и 60 min после введения раствора. На основании выживаемости (и изменению характера подвижности) рачков с учетом их чувствительности к биоцидам, введенным в покрытия, покрытия ранжировали по силе их биологической активности.

1.3.2. Определение теоретической биологической активности с помощью программы PASS Online

Спектр биологической активности (СБА) химического соединения — это совокупность различных активностей, которые являются результатом взаимодействия данного соединения с тест-организмами. СБА отражает свойства соединения в зависимости только от его структуры и физико-химических характеристик. В публикациях и статьях не дается полного описания СБА. Программа PASS (Prediction of Activity Spectra for Substances) [13] — это инструмент для предсказания биологического потенциала органических молекул. PASS производит предсказания различных типов биологической активности, основываясь на структуре органических соединений, так как содержит информацию из различных источников.

Для прогнозирования спектра биологической активности соединения в программе PASS Online необходимо нарисовать структурную формулу соединения во встроенном графическом редакторе. После обработки результатов программа формирует таблицу, в которой перечислены различные виды биологической активности и оценена вероятность каждого типа активности для данного соединения. Вероятность активности (P_a) или неактивности (P_i) каждого соединения представлена численным значением от 0 до 1.

Таблица 1. Смертность рачков (науплий) *Artemia salina* в водных растворах биоцидов

№	Наименование образца	Смертность науплий <i>Artemia salina</i> , %		
		10 min	30 min	60 min
1	Иоксинил	20	50	95
2	Нитроксинил	50	70	100
3	2,5-дибром-4-нитрофенол	85	100	100
4	Контроль (солончатая вода)	0	0	0

1.3.3. Определение прочностных свойств покрытий при ударе

Прочность композиционных пленок при ударе определялась на приборе „Константа У-1А“, предназначенном для определения прочности покрытий из ЛКМ при ударе методом, основанным на деформации металлической пластинки с нанесенным на нее покрытием при свободном падении груза на пластинку в соответствии с ГОСТ 4765-73 [14]. Масса груза составляет 1 kg.

На пластинки из холоднокатанной стали с магниево-фосфатным покрытием наносили биоцидосодержащие композиции на основе двух типов ЛКМ, а также без биоцидов, и оставляли высыхать на одни сутки. Пластинки помещали покрытием вверх на наковальню под боек. Согласно методике использования прибора, участок пластинки, подвергающийся удару, должен отстоять на расстоянии не менее 20 mm от краев пластинки или от центров других участков, подвергающихся ранее удару. Груз поднимали и с помощью стопорного винта устанавливали на определенной высоте. Затем нажатием на кнопку освобождали груз, который свободно падал на боек. После удара груз поднимали, вынимали пластинку и рассматривали покрытие в лупу на наличие трещин, снятия или отслаивания покрытия. При отсутствии дефектов испытание повторяли, увеличивая высоту сбрасывания груза на 20 mm до тех пор, пока разрушение пленки при ударе визуально обнаруживалось. Прочность покрытия оценивали по значению максимальной высоты, при которой получали 3 положительных результата (до начала разрушения покрытия).

Прочность пленки при ударе выражали числовым значением максимальной высоты в сантиметрах, при падении с которой груз не наносил механических повреждений покрытию. Толщину покрытий на пластинках определяли с помощью микрометра. За толщину пленки (в mm) принимали среднее арифметическое значение 10-и измерений.

1.3.4. Определение структурно-морфологических характеристик композиционных покрытий

Морфологические исследования разработанных покрытий проводили на атомно-силовом микроскопе

Nanotop NT-206 (ОДО „Микротестмашины“, Беларусь). Измерения выполняли в контактном режиме в атмосферных условиях с использованием кремниевых кантилеверов NSC11/A1BS с коэффициентом жесткости $k = 3.0 \text{ N/m}$ и радиусом кривизны кончика острия 10 nm. Экспериментальные данные обрабатывали с помощью программы Surface Explorer.

2. Результаты и обсуждение

Важными преимуществами применения биоцидосодержащих ЛКМ являются простота, доступность, технологичность (нет необходимости использования дорогостоящего оборудования), возможность применения в разнообразных климатических условиях. Из недостатков применения биоцидных ЛКМ можно выделить многослойность покрытия, длительность окраски и загрязнение окружающей среды токсичными веществами [6,15].

2.1. Определение выживаемости рачков *Artemia salina* в водных растворах биоцидов

Для экспериментов выбирали яйца артемий с высоким процентом выклева (порядка 100%). В табл. 1 приведены результаты испытаний активности трех биоцидов — Н, И и Ф, в отношении двухсуточных науплиусов *Artemia salina*.

На рис. 2 приведены фотографии чашек Петри с популяцией живых рачков в солончатой воде (рис. 2, а, контрольная среда) и через 30 min после введения 1 mass.-% раствора наиболее активного из ряда биоцидов — 2,5-дибром-4-нитрофенола (рис. 2, б, опытная среда). Видно, что в контрольной среде рачки распределяются равномерно по всей толще воды и активно движутся (рис. 2, а). После введения биоцида Ф в опытную среду науплии собираются у поверхности воды и через 30 min полностью теряют подвижность, при этом изменяется их внешний вид. На рис. 2, б видны погибшие организмы науплий, предварительно сконцентрированные в верхней четверти чашки Петри направленным источником света (одно- и двухдневные новорожденные науплиусы имеют положительный фототаксис). Смертность науплий составила 100% уже через

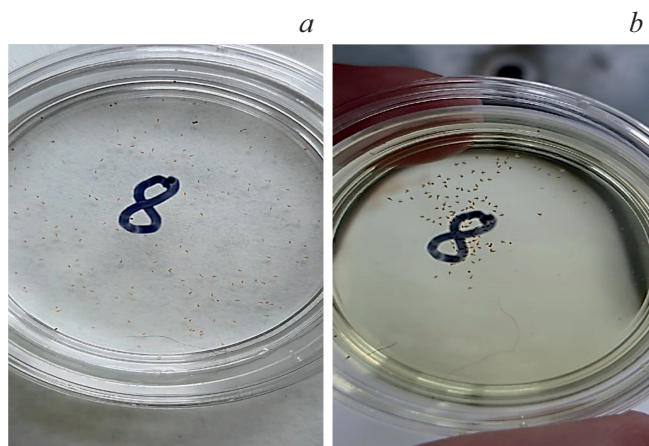


Рис. 2. Рачки (науплии) *Artemia salina* в контрольной среде до начала испытаний (а) и в опытной среде через 30 min после введения биоцида 2,5-дибром-4-нитрофенола (Ф) (b).

30 min после введения раствора биоцида Ф. Нитроксинил и иоксинил проявили более низкую активность (табл. 1).

Следует отметить, что синтезированные биоциды являются малорастворимыми в воде. Согласно литературным данным [2,6], низкая растворимость в воде биоцидов, которые вводят в ЛКМ, является необходимой характеристикой для снижения их вымывания (выщелачивания) из покрытий.

2.2. Оценка биологической активности композиционных покрытий

Сравнение биологической активности трех биоцидов — иоксинила, нитроксинила и 2,5-дибром-4-нитрофенола проводили на основании скринингового анализа количества погибших рачков, введенных в чашки Петри с покрытиями, в двух повторностях.

В табл. 2 представлены результаты испытаний покрытий на основе эмали ХС-720, содержащей биоциды, на рачках *Artemia salina*.

Анализ результатов этих исследований показал, что биоциды И, Н, и Ф проявили высокую активность — уже через 10 min наблюдалась гибель от 50 до 85% рачков *Artemia salina*. Поэтому концентрацию биоцидов для биологических испытаний покрытий на основе эмали ХС-436 уменьшили до 1, 3 и 5 mass.%. Результаты испытаний покрытий на биоактивность на основе эмали ХС-436 на рачках *Artemia salina* приведены в табл. 3. Также выживаемость рачков зафиксировали через сутки после начала испытаний. Эффективность покрытий рассчитывали по результатам выживаемости через 5 h.

Из табл. 3 видно, что наибольшую биологическую активность проявили покрытия с нитроксинилом (Н). В минимальной концентрации в 1% смертность рачков

Таблица 2. Смертность рачков *Artemia salina* на покрытиях на основе эмали ХС-720, содержащих 5, 10 или 20 mass.% биоцидов — нитроксинила (Н), иоксинила (И) и 2,5-дибром-4-нитрофенола (Ф), а также на поверхности безбиоцидного покрытия (К) и покрытия на основе противобрастающей медьсодержащей краски ХС-5226 (М)

№ образца	Время от начала опыта, h			Среднее	Эффективность, %
	1	3	5		
Н 5.1	17	40	50		
Н 5.2	26	60	75	62.5	60.53
Н 10.1	85	100	100		
Н 10.2	79	97	100	100	100
Н 20.1	90	100	100		
Н 20.2	75	95	100	100	100
И 5.1	70	95	100		
И 5.2	80	100	100	100	100
И 10.1	75	90	100		
И 10.2	80	100	100	100	100
И 20.1	60	80	95		
И 20.2	65	95	100	97.5	97.37
Ф 5.1	70	90	100		
Ф 5.2	65	87	100	100	100
Ф 10.1	50	70	90		
Ф 10.2	55	83	95	92.5	92.11
Ф 20.1	75	95	100		
Ф 20.2	78	98	100	100	100
К 1	5	10	20		
К 2	10	15	20	20	15.79
М 1	10	20	40		
М 2	0	10	30	35	31.58
Контроль	0	0	5	5	

составила 60%. Эффективность покрытий с Н в диапазоне 1–5 mass.% составляет 65–87%.

Покрытия с иоксинилом проявили сравнительно более низкую биологическую активность, эффективность порядка 18–45%. При сравнении табл. 2 и 3 видно, что покрытия на основе эмалей различного состава с 5%-ой концентрацией проявляют разную эффективность. Смертность науплий, находящихся в среде биоцидных композиций на основе эмали ХС-720, достигла 100% через 5 h, в то время как для эмали ХС-436 этот параметр оказался значительно ниже — от 40 до 80%. Это может

Таблица 3. Смертность рачков *Artemia salina* на покрытиях на основе эмали ХС-436, содержащей биоциды Н, И или Ф в концентрациях 1, 3 или 5 mass.%, а также на поверхности безбиоцидного покрытия (К) и покрытия на основе противообрастающей медьсодержащей краски ХС-5226 (М)

№ образца	Время от начала опыта, h				Среднее	Эффективность, %
	1	3	5	Сутки		
Н 1.1	3	20	65	65		
Н 1.2	5	15	60	60	62.5	60.53
Н 3.1	5	15	60	95		
Н 3.2	10	15	65	80	62.5	60.53
Н 5.1	10	60	85	97		
Н 5.2	15	60	90	98	87.5	86.84
И 1.1	5	20	25	50		
И 1.2	10	15	20	40	22.5	18.42
И 3.1	20	20	20	85		
И 3.2	20	20	25	90	22.5	18.42
И 5.1	25	40	50	97		
И 5.2	30	40	45	98	47.5	44.74
Ф 1.1	5	20	40	65		
Ф 1.2	5	15	35	50	37.5	34.21
Ф 3.1	5	25	45	60		
Ф 3.2	10	20	40	60	42.5	39.47
Ф 5.1	10	30	45	90		
Ф 5.2	15	30	45	95	45	42.11
К 1	0	0	0	0		
К 2	0	0	0	0	0	0
М 1	0	0	0	0		
М 2	0	0	0	0	0	0
Контроль	0	0	5	10	7.5	

быть обусловлено различной скоростью выщелачивания биоцидов из композиционных покрытий разного состава.

2.3. Прогнозирование спектра биологической активности в программе PASS Online

Теоретический спектр биологической активности биоцидов прогнозировали в программе PASS Online. Данная программа оценивает вероятность активности химического соединения, основываясь на обширных литературных данных. Полученные значения биоактивности синтезированных биоцидов приведены в табл. 4.

Из табл. 4 видно, что все три биоцида теоретически проявляют широкий спектр биологической активности. Они могут нарушать обмен веществ, процессы переноса энергии в клетках организмов, а также нарушать процесс деления клеток. Судя по численным значениям вероятности активности соединений (Pa^*), наиболее эффективным ингибитором является Иоксинил. Например, он будет ингибировать НАДФН-цитохром-с2-редуктазу с вероятностью, близкой к единице, тогда как для Н и Ф вероятность активности в этом процессе ниже и составляет 0.781 и 0.663 соответственно. Таким образом, теоретическая оценка биологической активности синтезированного ряда биоцидов показала, что наиболее активным соединением является иоксинил (является ингибитором с вероятностью, близкой к единице). Также известно, что эффект ингибирования иоксинилом может быть обусловлен: „... среди прочего ингибированием реакции Хилла и разобщением окислительного фосфорилирования, через ингибирование фотосистемы“ [9,10].

Следует отметить, что механизм действия биоцидов на гидробионты требует дальнейшего изучения как с теоретической, так и с практической точек зрения.

2.4. Оценка прочностных свойств покрытий

Значения средней (по 10 измерениям) толщины композиционных покрытий на основе эмали ХС-436 приведены в табл. 5. Видно, что средняя толщина покрытий практически не изменяется при увеличении содержания биоцидов в композиции, при этом она в два раза меньше, чем у контрольного образца, что свидетельствует о значительном уменьшении вязкости и улучшению укрупности композиционных покрытий, содержащих биоциды, по сравнению с исходными эмалями.

Значения прочности композиционных покрытий на основе сополимера винилового и эпоксидной смол при ударе приведены в табл. 6.

Контрольный образец (покрытие без биоцида) показал высокую прочность, не проявив деформаций при сбрасывании груза с высоты 50 см. С другой стороны, введение биоцидов снижает прочностные свойства покрытий в 2–3 раза. Установлено, что введение 1 mass.% нитроксинила приводит к уменьшению прочности покрытия в два раза с 50 до 25 см (табл. 6). Дальнейшее увеличение концентрации Н приводило к снижению прочности покрытия еще в два раза с 25 до 11–12 см.

Интересно отметить, что введение иоксинила снижает прочность покрытия примерно в 4 раза уже при 1 mass.% с 50 до 12 см, а 2,5-дибром-4-нитрофенола с 50 до 14 см. При этом содержание Ф в композиции в диапазоне концентраций 1–5 mass.% не влияет на прочность покрытий (в пределах погрешности измерений), а 5 mass.% нитроксинила даже несколько увеличивает значение прочности покрытия (18 см). Испытания покрытия на основе медьсодержащей противообрастающей краски (М) показали

Таблица 4. Прогнозирование вероятности проявления биологической активности биоцидов (максимальное значение вероятности — единица)

Биоцид	Активность	P_a^*	P_i^{**}
Нитроксинил (Н)	Агонист Ваниллоида 1	0.890	0.001
	Антиангинальный	0.800	0.005
	Ингибитор НАДФН-цитохром-с2-редуктазы	0.781	0.008
	Субстрат СУР2С12	0.784	0.040
	Противовоспалительное средство	0.715	0.014
	Ингибитор 5-деиодиназы тироксина	0.683	0.001
	Ингибитор белка, ассоциированного с центромерой	0.661	0.011
	Ингибитор никотинамидазы	0.560	0.004
Иоксинил (И)	Ингибитор НАДФН-цитохром-с2-редуктазы	0.926	0.002
	Субстрат СУР2С12	0.913	0.009
	Ингибитор никотинамидазы	0.897	0.002
	Ингибитор декстраназы	0.897	0.003
	Ингибитор белка, ассоциированного с центромерой	0.886	0.003
	Ингибитор 5-деиодиназы тироксина	0.823	0
	Ингибитор ацилфосфатазы	0.751	0.003
	Ингибитор пероксидазы НАДФН	0.741	0.021
2,5-дибром-4-нитрофенол (Ф)	Ингибитор ферулоилэстеразы	0.868	0.006
	Ингибитор фосфатидилсериндекарбоксилазы	0.855	0.003
	Ингибитор пектат-лиазы	0.793	0.003
	Антиангинальный	0.748	0.006
	Ингибитор пероксидазы НАДФН	0.741	0.021
	Ингибитор жирнокислотной синтазы СоА	0.698	0.012
	Стимулятор функции почек	0.660	0.019

Примечание. P_a^* (probability „to be active“) — вероятность, что соединение является активным; P_i^{**} (probability „to be inactive“) — вероятность, что соединение является неактивным.

Таблица 5. Толщина композиционных покрытий на основе эмали ХС-436, содержащей биоциды Н, И или Ф в концентрациях 1, 3 или 5 mass.%, противообрастающей медьсодержащей краски ХС-5226 (М) и безбиоцидного образца (Контроль)

Образец	Толщина, mm	Образец	Толщина, mm	Образец	Толщина, mm	Образец	Толщина, mm
Н1	0.13	И1	0.13	Ф1	0.14	М	0.17
Н3	0.11	И3	0.17	Ф3	0.15	Контроль	0.33
Н5	0.11	И5	0.12	Ф5	0.15		

Таблица 6. Значения прочности (высота в сантиметрах) композиционных покрытий на основе эмали ХС-436 при ударе (испытания на приборе „Константа У-1А“), содержащей биоциды Н, И или Ф в концентрациях 1, 3 или 5 mass.%, противообрастающей медьсодержащей краски ХС-5226 (М) и безбиоцидного образца (Контроль)

Образец	Высота, cm	Образец	Высота, cm	Образец	Высота, cm	Образец	Высота, cm
Н1	25	И1	12	Ф1	14	М	7
Н3	11	И3	13	Ф3	15	Контроль	50
Н5	10	И5	18	Ф5	15		

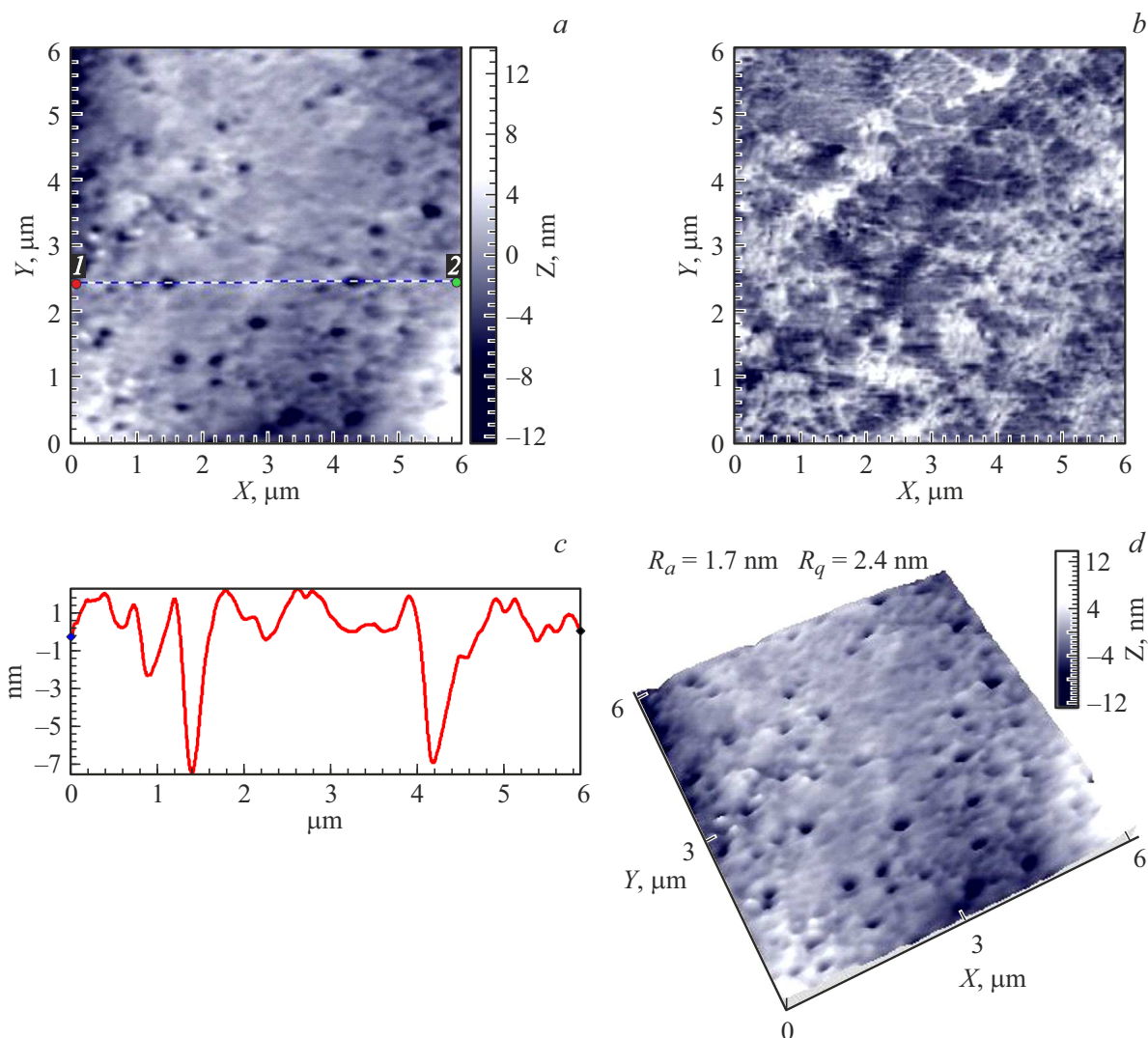


Рис. 3. АСМ изображения поверхности пленки полимерной основы сополимера винилхлорида с винилацетатом (эмаль ХС-720) без биоцидов (контрольный образец), свободная поверхность (верх): *a* — топография, *b* — контраст латеральных сил, *c* — профиль выделенного участка поверхности, *d* — 3D-изображение.

ее низкую прочность — 7 см, по сравнению со всеми исследованными композициями.

Таким образом, контрольный безбиоцидный образец проявил высокую прочность. Введение биоцидов снизило прочностные свойства при ударе покрытий в 2–3 раза. При этом увеличение процентного содержания нитроксинила в покрытии снижало прочностные свойства, а иоксинила — незначительно увеличивало. Для композиций с 2-5-дибром-4-нитрофенолом значения оставались одинаковыми в пределах погрешности эксперимента. Медьсодержащая противообрастающая краска ХС-5226 показала низкие значения прочности.

Такие результаты дают основание полагать, что механизм взаимодействия синтезированных в работе биоцидов с полимерными матрицами различной природы существенно разный. Возможно структурирующее влияние некоторых биоцидов на надмолекулярную структуру

формирующихся композиционных покрытий, поскольку использованные биоциды являются высоко кристаллическими веществами, которые способны к кристаллизации с полимерной матрицей, а также к формированию нано- и микрокристаллов, которые могут служить нуклеантами — зародышами кристаллизации, при высыхивании пленочной композиции. Для ответа на этот вопрос было проведено исследование поверхности композиционных покрытий с использованием метода АСМ.

2.5. Определение структурно-морфологических параметров покрытий

На рис. 3 приведены АСМ изображения фрагмента поверхности исходного покрытия на основе сополимера

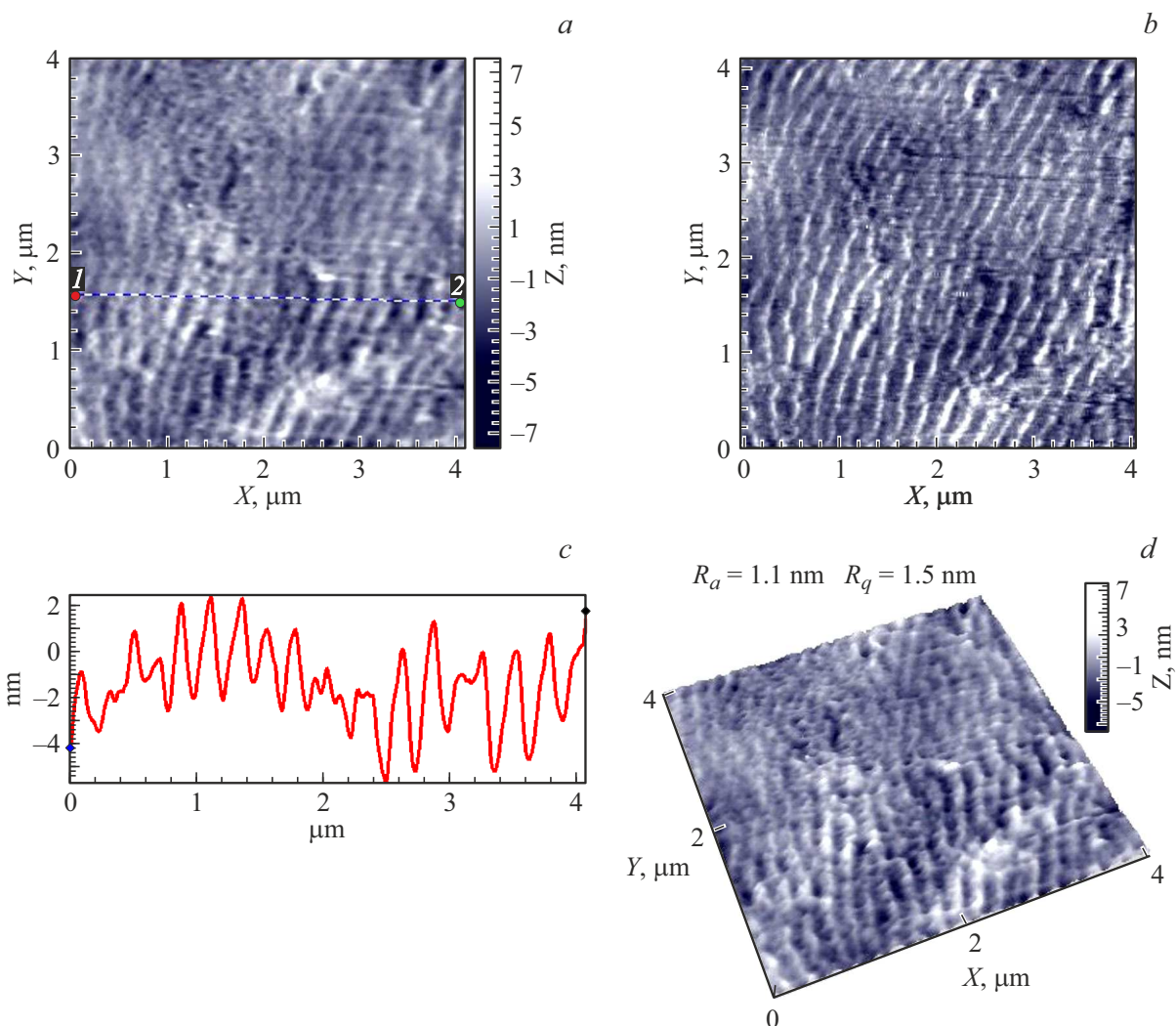


Рис. 4. АСМ изображения поверхности пленки сополимера винилхлорида с винилацетатом (эмаль XC-720) + 5 mass.% иоксинила (наноструктурированная композиция), свободная поверхность (верх): *a* — топография, *b* — контраст латеральных сил, *c* — профиль выделенного участка поверхности, *d* — 3D-изображение.

винилхлорида с винилацетатом (эмали XC-720). Видно, что на поверхности покрытия имеются поры, равномерно распределенные по всей поверхности. На 3D-изображении видно, что глубина пор составляет примерно 10 nm, а диаметр 100–250 nm. Показатели среднеарифметической и среднеквадратичной шероховатости поверхности (R_a и R_q) составляют 1.7 и 2.4 nm соответственно.

При введении иоксинила в полимерную матрицу XC-720 происходит изменение рельефа поверхности на наноуровне (рис. 4). Обнаружена система регулярных полос — бороздок (так называемая „морщинистая“ поверхность) шириной порядка 200–300 nm, протяженность которых составляет несколько десятков μm . Высота этих полос достигает 5–7 nm. Показатели шероховатости поверхности в данном случае имеют значения $R_a = 1.1$ и $R_q = 1.5$ nm. Таким образом, введение иоксинила при-

водит к наноструктурированию поверхностных слоев покрытия и их сглаживанию. Следует отметить, что поры в этом покрытии не обнаружены.

В случае введения нитроксинила в полимерную основу наблюдается значительное изменение морфологии образца. На АСМ изображении топографии поверхности (рис. 5) видно зернистое строение пленки, размер зерен составляет 300–600 nm. Можно предположить, что зерна образованы нанокристаллами этого биоцида, покрытыми полимерной матрицей, т. е. формируется зернистая морфология покрытия. При этом шероховатость поверхности существенно возрастает (примерно на порядок) и составляет $R_a = 9$ и $R_q = 11$ nm соответственно.

На основании анализа полученных АСМ изображений можно сделать вывод, что введение биоцидов в различные полимерные матрицы оказывает существенное влияние на морфологию формирующегося покрытия и

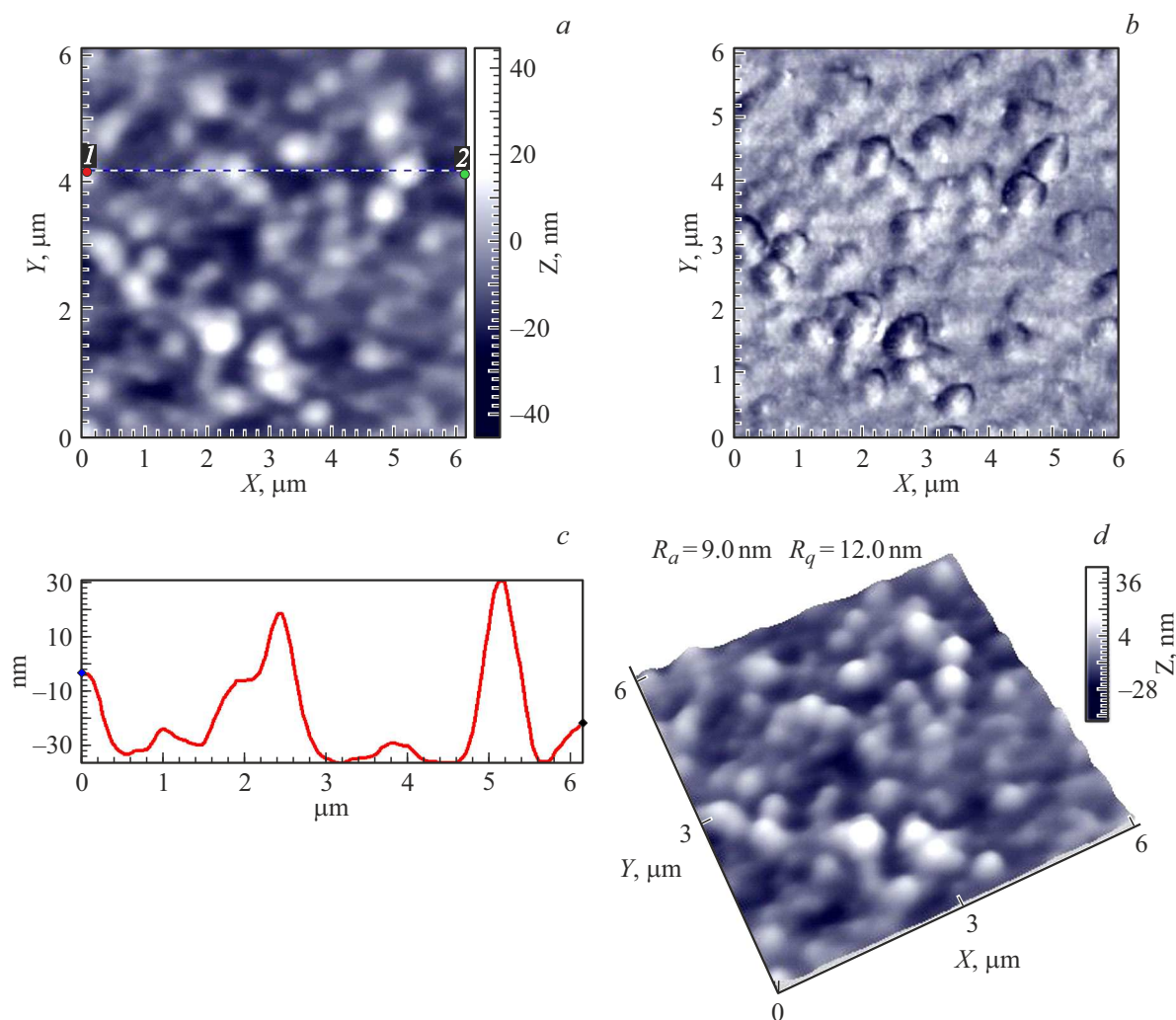


Рис. 5. АСМ изображения поверхности пленки сополимера винилхлорида с винилацетатом (эмаль ХС-720) + 5 mass.% нитроксинила (наноструктурированная композиция), свободная поверхность (верх): *a* — топография, *b* — контраст латеральных сил, *c* — профиль выделенного участка поверхности, *d* — 3D-изображение.

приводит к наноструктурированию и изменению рельефа поверхностных слоев покрытий.

Заключение

Анализ ряда иод- и бромсодержащих соединений, синтезированных в АО НПО «Йодобром» (г.Саки, Крым) и оценка их растворимости в воде показали, что они малорастворимы, поэтому могут быть использованы в качестве биоцидов, которые вводят в защитные и противообрастающие покрытия. В работе получены композиционные покрытия путем введения трех типов биоцидов: нитроксинила (Н), иоксинила (И) и 2,5-дибром-4-нитрофенола (Ф) в противокоррозионные ЛКМ разной химической природы — противокоррозионные эмали ХС-720 и ХС-436. На основании испытаний на биологическую активность на рачках *Artemia salina* проведена скрининговая оценка биологической активности

разработанных покрытий по критерию выживаемости рачков. Образцом сравнения в экспериментах служила промышленная медьсодержащая противообрастающая краска ХС-5226.

Показано, что покрытия на основе эмали ХС-720, содержащие биоциды Нитроксинил и 2,5-дибром-4-нитрофенол в концентрациях от 5 до 20 mass.%, проявили максимальную биологическую активность (эффективность покрытий составила 100%), менее эффективными оказались покрытия с иоксинилом: гибель науплий достигала 60% при минимальной концентрации этого биоцида в композиционном покрытии.

В эмаль ХС-436 биоциды вводили в концентрациях от 1 до 5 mass.%. Покрытия с Н в этом случае также проявили наибольшую эффективность от 60 до 86%. Напротив, эффективность покрытий с И и Ф в биологических испытаниях не превышала 40%. Таким образом, нитроксинил проявил наибольшую биологическую

активность во всех испытаниях в отношении рачков *Artemia salina*.

Сопоставление значений прочностных свойств композиционных покрытий с различным содержанием биоцидов (от 1 до 5 mass.%) при ударе показала снижение их прочности по сравнению с безбиоцидным покрытием. АСМ исследование морфологии разработанных покрытий и сравнение их прочностных свойств показало, что введение биоцидов приводит к структурированию покрытий на наноуровне, при этом прочность биоцидсодержащих покрытий уменьшается в 2–3 раза, однако эти значения в 2 раза превышают показатели прочности для образца сравнения — покрытия на основе промышленной медьсодержащей противообрастающей краски.

Благодарности

Авторы выражают благодарность С.И. Короткову (ФГУП „НИИСК“) за техническую помощь в работе и обсуждение результатов.

Финансирование работы

Исследования проводились частично при финансовой поддержке в рамках Договора № 6266Н от 15.01.2019 г.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] Е.Л. Пехташева, А.Н. Неверов, Г.Е. Заиков, О.В. Стоянов. Вестник Казанского технологического ун-та, **15**, 222 (2012).
- [2] А.И. Раилкин. *Колонизация твердых тел бентосными организмами* (Изд-во СПбГУ, СПб., 2008)
- [3] А.И. Раилкин. *Морское биологическое обрастание, или двуликий Янус* (Культинформпресс, СПб., 2020)
- [4] Ch. Bressy, M. Lejars. J. Ocean Techn., **9**(4), 20 (2014). <https://www.researchgate.net/publication/271179593>
- [5] В.А. Карпов, Ю.Л. Ковальчук, О.П. Полтаруха, И.Н. Ильин. *Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии* (Т-во научных изданий КМК, М., 2007), 152 с.
- [6] А.Д. Яковлев, С.А. Яковлев. *Лакокрасочные покрытия функционального назначения* (Химиздат, СПб., 2016)
- [7] Ж.А. Отвалко, А.И. Раилкин, С.Е. Фомин, Н.В. Кулева, С.И. Коротков, С.В. Кузьмин, С.З. Чикадзе, Е.В. Горелова, Т.Е. Суханова. В сб. статей Всеросс. Научн. конф. с междун. участием, посвященной 125-летию проф. В.А. Водяницкого. *Загрязнение морской среды: экологический мониторинг, биоиндикация, нормирование* (Колорит, Севастополь, Россия, 2018)
- [8] Пат. SU952103A3 СССР, МПК C07C79/12 (2000-01-01). Способ получения 3-йод-4-окси-5-нитробензонитрила Й. Швартц, Г. Хорват, Я. Шаги, заявл. 20.12.1974; опубл. 15.08.1982.
- [9] K. Carpenter, H.J. Cottrell, W.H. De Silva, B.J. Heywood, W.G. Leeds, F. Rivett, M.L. Soundy. Nature, **200** (4901), 28 (1964). <https://doi.org/10.1111/j.1365-3180.1964.tb00288.x>
- [10] *Синтезы органических препаратов*, Сб. 2., Под ред. акад. Б.А. Казанского (ИИЛ, М., 1949)
- [11] Эспада [Электронный ресурс]: (2016–2021). Режим доступа: <https://espadaspb.ru>
- [12] М.И. Карякина. *Испытание лакокрасочных материалов и покрытий* (Химия, М., 1988)
- [13] Way2Drug [Электронный ресурс]: Predictive services, 2011–2021. Режим доступа: <http://way2drug.com/passonline/>
- [14] ГОСТ 4765–73. *Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе*. (Изд-во стандартов, М., 1973)
- [15] Е.В. Искра. *Лакокрасочные материалы и покрытия в судостроении. Справочник* (Судостроение, Л., 1984)