

## ПРОТИВООБРАСТАЮЩИЕ СВОЙСТВА БИОЦИДСОДЕРЖАЩИХ СИСТЕМ, СОДЕРЖАЩИХ ТЕРМОРАСШИРЕННЫЙ ГРАФИТ

© Н. Н. Петров<sup>1,2</sup>, Д. В. Грицун<sup>2</sup>, Е. А. Дубровская<sup>2</sup>, Н. А. Шкабара<sup>2</sup>,  
Е. А. Чернявская<sup>2</sup>, Е. О. Ектова<sup>2</sup>, Т. Н. Мусорина<sup>2</sup>, Н. Н. Буков<sup>2</sup>

<sup>1</sup> ООО «Интеллектуальные композиционные решения»,  
350063, г. Краснодар, ул. Коммунаров, д. 31/1

<sup>2</sup> Кубанский государственный университет, факультет химии и высоких технологий,  
350040, г. Краснодар, ул. Ставропольская, д. 149  
E-mail: nikpetrov@intelcor.ru

Поступила в Редакцию 7 августа 2019 г.

После доработки 21 декабря 2021 г.

Принята к публикации 21 декабря 2021 г.

*Проведено изучение комплексных систем, содержащих биоцид (изотиозолон-3), введенный в носитель — терморасширенный графит. Показано, что при введении в связующее терморасширенного графита изменяется кинетика высвобождения биоцида из системы, в том числе увеличивается максимальная скорость высвобождения биоцида, скорость спада скорости высвобождения уменьшается. Оценены противообрастающие свойства полученных композиций. Показано, что длительность периода эффективной защиты образцов покрытиями, содержащими терморасширенный графит, увеличивается.*

Ключевые слова: пористый терморасширенный графит; биоцидсодержащие полимерные системы; изотиозолон-3, высвобождение; противообрастание

DOI: 10.31857/S004446182201008X

Широко применяемым средством для защиты против обрастания являются лакокрасочные покрытия, содержащие биоцидные добавки, которые, высвобождаясь в водную среду, препятствуют оседанию и прикреплению организмов обрастателей [1, 2]. Системообразующей основой материалов подобных покрытий являются носители действующего вещества — массообменные матрицы. Такие матрицы должны обеспечивать длительный срок сохранения противообрастающего воздействия и обеспечивать сохранение экологического баланса при применении биоцидсодержащих покрытий [3].

Как было показано в работах [4, 5], эффективность защиты от биологического обрастания и длительность противообрастающего эффекта зависят от критической скорости высвобождения применяемого биоцида и продуктивности массообмена между водной средой и высвобождающими биоцид матрицами. Выделяют покрытия растворимого типа, где высвобождение биоцида происходит одновременно

с растворением матрицы покрытия, и контактного (диффузионного) типа, где высвобождение происходит за счет процессов диффузии биоцида через имеющиеся в нерастворимой матрице капилляры. В случае использования растворимых матриц, как правило, биоцид высвобождается в количествах, намного превышающих необходимые для подавления биообрастания, при этом поверхностные воды загрязняются балластными полимерными компонентами защитных покрытий. Нерастворимые полимерные матрицы, являющиеся связующей основой систем контактного типа, более экологичны как в производстве, так и при применении вследствие отсутствия загрязнения вод продуктами растворения.

Несмотря на преимущества покрытий контактного типа, такие системы характеризуются низкой проницаемостью твердой фазы [6], вследствие чего высвобождение биоцида затруднено, и значительные его количества остаются в покрытии или высвобождаются со скоростями ниже критических значений,

что сказывается на длительности противообрастающего эффекта.

Таким образом, для реализации рационального высвобождения биоцида и обеспечения длительной эффективной защиты против организмов-обрастателей необходима модификация полимерных матриц, применимых для покрытий контактного типа.

Цель работы — изучение кинетики высвобождения биоцида — изотиозолона-3 из систем, содержащих пористый неорганический носитель — терморасширенный графит, и оценка противообрастающих свойств таких систем.

### Экспериментальная часть

Для приготовления состава покрытия использовали: связующее — смесь эпоксидной смолы DER 3531 (Olin Ероху) и алифатического разбавителя DER 736 в соотношении 1:4; отвердитель — состав на базе оснований Манниха D.E.H. 614 (Olin Ероху) в стехиометрическом соотношении с эпоксидным связующим 44:100; биоцид — раствор изотиозолона-3 в *o*-ксилоле (Seanine 211, Rohm and Haas); пористый наполнитель — терморасширенный графит, полученный по методике [7].

Гранулы терморасширенного графита помещали в сетчатую емкость и окунали в раствор биоцида до насыщения на величину сорбционной емкости, определенной заранее гравиметрически. Затем полученную композицию помещали в нагреваемый ниже температуры кипения изотиозолона-3 (120°C) ротационный испаритель и удаляли растворитель путем упаривания (до постоянной массы), получая при этом продукт в твердой фазе. Полученный продукт вводили в эпоксидное связующее, добавляли отвердитель, гомогенизировали смесь ручным перемешиванием до равномерного визуального распределения гранул терморасширенного графита по объему и наливом формировали слой требуемой толщины, контролируя ее гребенчатым толщиномером. Отверждение покрытий проводили при температуре  $25 \pm 5^\circ\text{C}$  в течение 7 сут в помещении лаборатории, без попадания на поверхность прямых солнечных лучей, на воздухе при естественной влажности. В итоге получали как свободные пленки покрытий (без подложки), так и покрытия, нанесенные на подложку (низкоуглеродистая сталь Ст3, подготовленная до степени 02 по ГОСТ 9.402–80 «Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные. Подготовка металлических поверхностей перед окрашиванием»).

Для получения свободных твердых пленок отвержденный слой отслаивали от полипропиленового листа

и подрезали кромки для освобождения от материала формочки. В дальнейшем свободные пленки покрытий использовали для изучения высвобождения из них биоцида в лабораторных условиях, а покрытия на подложке из низкоуглеродистой стали — для натурных испытаний.

Были изучены системы: 1 — эпоксид/изотиозолон-3 (9 мас%), 2 — эпоксид/[терморасширенный графит + изотиозолон-3 (9 мас%)], 3 — эпоксид/[терморасширенный графит + изотиозолон-3 (18 мас%)]. Композиции системы 1 готовили с добавлением биоцида непосредственно в полимерное связующее, в композиции систем 2 и 3 биоцид вводили иммобилизованным на гранулах терморасширенного графита (биоцидную композицию получали пропиткой терморасширенного графита раствором биоцида с последующим удалением растворителя упариванием).

Характеризацию морфологии получаемых образцов проводили по микрофотографиям срезов. Микрофотографии получали с использованием электронного микроскопа JSM-7500F (JEOL).

Моделирование высвобождения (диффузии) биоцида проводили в 1.8 мас%-ном водно-солевом растворе [получаемом растворением NaCl (поваренная соль пищевая, высший сорт, ООО «Руссолю») в дистиллированной воде [получена на мембранном дистилляторе ДМ-1/Б (ЗАО «БМТ»)], имитирующей морскую среду Черного моря. Для этого изучаемые твердые пленки с удвоенной вследствие двустороннего контакта свободных пленок с раствором толщиной 1000 мкм помещали в закрытые и светонепропускающие стаканы, после двухнедельной экспозиции раствор обновляли, слитый раствор анализировали на содержание изотиозолона-3. Биоцид в растворе в условиях эксперимента оставался стабильным, его деструкции не наблюдалось.

Для определения концентрации биоцида использовали метод экстракционной газовой хроматографии–масс-спектрометрии (ГХ/МС) [8]. В качестве экстрагента использовали *n*-гексан (х.ч., АО «Криохром»). Условия ГХ/МС определения изотиозолона-3 в водном растворе: детектирование на газовом хроматографе Shimadzu GG-2010 с квадрупольным детектором GCMS-QP2010 PLUS; колонка капиллярная HP-ULTRA-1: длина 50 м, внутренний диаметр капилляра 0.20 мм, толщина неподвижной жидкой фазы 0.33 мкм; температура инжектора 290°C; температурная программа термостата  $55^\circ\text{C}/5 \text{ мин} \rightarrow 200^\circ\text{C}/1 \text{ мин} \rightarrow 210^\circ\text{C}/10 \text{ мин} \rightarrow 270^\circ\text{C}/3 \text{ мин}$ ; температура ионного источника 200°C; температура интерфейса 280°C; ионизация электронами с энергией 70 эВ; газ-носитель — гелий, 79 мм·мин<sup>-1</sup>.

С использованием растворов изотиозолона-3 с концентрациями  $1.0\text{--}20.0\text{ мг}\cdot\text{см}^{-3}$  *n*-гексана была получена калибровочная зависимость концентрации изотиозолона-3 от полного ионного тока, определено время удерживания соединения и получен его масс-спектр. Проведенная проверка методом введено–найдено показала правильность подобранных условий для количественного определения биоцида. Относительная погрешность методики не превышала 10%.

Оценку длительности сохранения противообрастающих свойств полученных покрытий [система 3 — эпоксид/(терморасширенный графит + изотиозолон-3 (18 мас%)] проводили относительно системы 1 (с биоцидом, введенным непосредственно в эпоксидное связующее).

С целью верификации данных, характеризующих динамику высвобождения биоцида, проводили натурные испытания систем 1 и 3 с началом экспонирования в марте 2014 г. Кассета с испытуемыми образцами [изучаемые покрытия на стальной пластине [сталь Ст3 (АО ВМК «Красный октябрь», толщина покрытия  $500 \pm 50$  мкм, площадь пластины  $150\text{ см}^2$ )] была помещена в море на оборудованном стенде на стационарном пирсе (г. Геленджик, Черное море) на глубину 1.5 м. Для фиксации данных по обрастанию использовали фотосъемку. При наличии на образцах налипшей супесчаной взвеси перед фиксацией результатов проводили легкое (без нажима) обтирание образца поролоновой увлажненной губкой. Оценку результатов испытаний проводили по следующим критериям: физическое состояние поверхно-

сти (шелушение, растрескивание, вздутие); время, в течение которого покрытие теряет противообрастающие свойства; площадь обросшей и разрушенной поверхности образца.

### Обсуждение результатов

Отвержденная биоцидная композиция представляет собой структуры с ячеистой открытой пористостью (рис. 1). Распределение гранул по объему полимерной матрицы стохастично, в композите наблюдается формируемая сеть каналов, местами заполненная биоцидным составом.

Так как эффективность защиты от обрастания определяется массоотдачей биоцида с поверхности покрытия, то для ее характеристики используют скорость высвобождения биоцида (количество диффундирующего вещества, отнесенного к единице поверхности, в сутки,  $\text{мкг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ ). При этом важно установление скорости высвобождения, при которой покрытие теряет противообрастающие свойства (критической скорости), и периода, за который она достигается [5]. По определяемой скорости высвобождения может быть определен оптимальный состав покрытия и содержание биоцида.

Зависимость скорости высвобождения биоцида от времени экспозиции имеет экстремальный характер. Максимум высвобождения биоцида из системы, не содержащей терморасширенный графит, достигается на 15–20-е сутки экспозиции и составляет  $10\text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$ , при использовании системы с терморасширенным графитом максимум сдвинут

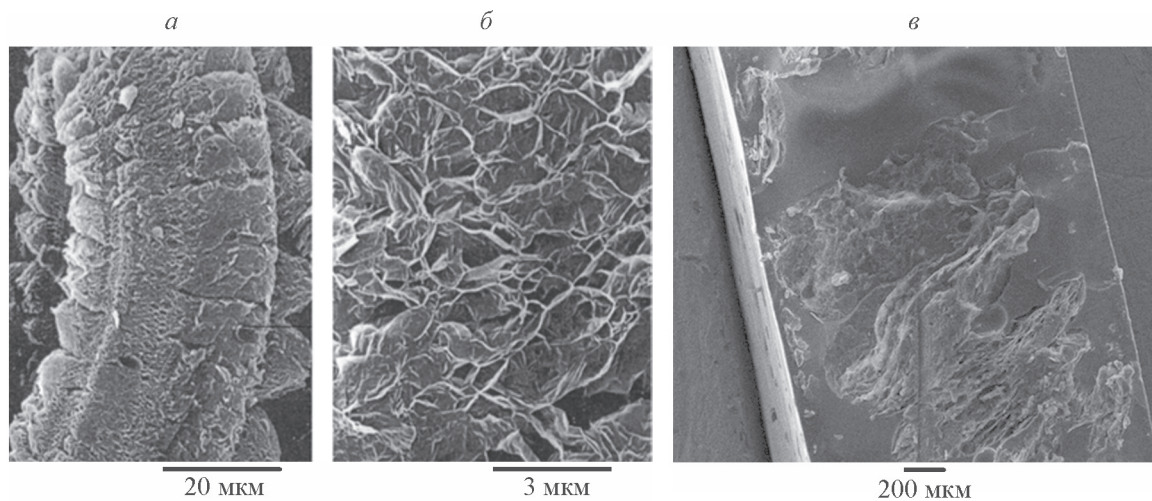


Рис. 1. Микрофотографии гранул терморасширенного графита и среза получаемого контактного слоя на их основе. *a* — гранула терморасширенного графита, *б* — структура пор гранулы терморасширенного графита, *в* — срез полимерного контактного слоя с иммобилизованным на терморасширенном графите изотиозолоном-3.

по времени до 70–90 сут, и максимальные скорости высвобождения составляют 13 и 15.5  $\text{мкг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$  (рис. 2). Такой эффект считается «неклассическим» поведением [5], но достаточно характерным для противообрастающих систем контактного типа.

Начальный рост скорости высвобождения биоцида определяется как факторами, зависящими от характеристик внешней среды (соленость, бактериальная заселенность, pH раствора), так и факторами, связанными с морфологией покрытия. К сожалению, при помощи большинства известных математических моделей (кинетических, расходных) высвобождения соединений из полимерных материалов [9] невозможно оценить значение и время достижения максимума высвобождения, от величины которого зависит период дальнейшей стабильной диффузии применяемого биоцида. Вследствие увеличения концентрационного градиента, возникающего на поверхности раздела, при более высоких значениях максимальных скоростей высвобождения в системах с нерастворимой массообменной матрицей, как правило, наблюдается более длительный противообрастающий эффект при условии достаточного запаса биоцида. Однако на практике при создании противообрастающих рецептур с оптимальной длительностью защиты необходимо находить баланс между получаемым значением высоты максимума высвобождения и средней скоростью расходования запаса биоцида.

Влияние введения терморасширенного графита в биоцидные композиции на кинетику высвобождения биоцида проявляется повышением максимального

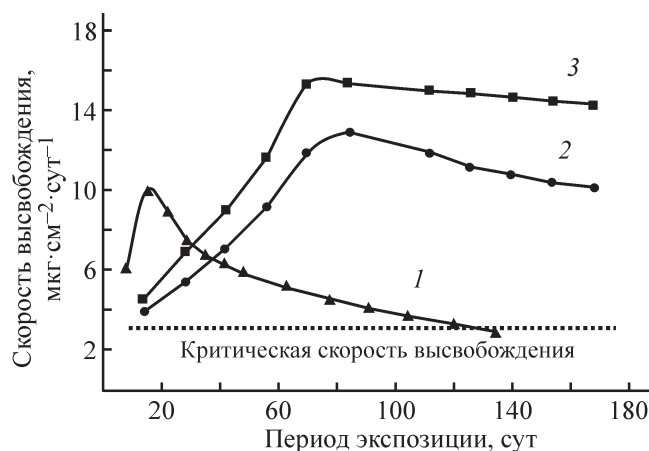


Рис. 2. Скорость высвобождения биоцида в 1.8 мас% водно-солевом растворе NaCl из изучаемых систем ( $n = 3$ ,  $P = 0.95$ ).

1 — эпоксид/изотиозолон-3 (9 мас%), 2 — эпоксид/[терморасширенный графит + изотиозолон-3 (9 мас%)], 3 — эпоксид/[терморасширенный графит + изотиозолон-3 (18 мас%)].

значения скорости высвобождения на кривой зависимости скорость высвобождения/время экспозиции и более плавным спадом скорости во времени по сравнению с кинетическими закономерностями высвобождения биоцида из системы, не содержащей графит (рис. 2). Достижение критических скоростей высвобождения в системах 2, 3 сдвигается по времени с увеличением периода противообрастающей активности данных покрытий. Критическая скорость высвобождения изотиозолон-3 составляет  $2.9 \text{ мкг}\cdot\text{см}^{-2}\cdot\text{сут}^{-1}$  [10]. При использовании систем 2 и 3 период, в течение которого скорости высвобождения выше критической, длительнее, чем в случае использования системы 1.

Существующие математические модели расходования позволяют оценить значение периода эффективного высвобождения биоцида по экспериментально-расчетным алгоритмам. При наличии интерполяционной выборки возможно установление закономерностей высвобождения экстраполяцией от значения максимума выхода биоцида до значений критической скорости высвобождения [5, 9].

Как показано в работах [11, 12], для прогнозирования продолжительности противообрастающего эффекта возможно применение параметрической модели Вейбула, отражающей зависимость скорости высвобождения ( $\vartheta_{\text{release}}$ ) от продолжительности экспонирования покрытия ( $T$ ). Решение получаемого экстраполяционного логарифмического уравнения при известной критической скорости высвобождения позволяет получить искомый период эффективного высвобождения.

Установленные закономерности высвобождения биоцида из систем 1–3 выражаются следующими уравнениями, полученными нами с использованием описанного выше подхода (соответственно):  $\vartheta_{\text{release}} = -3.142 \ln T + 18.24$ ,  $\vartheta_{\text{release}} = -5.749 \ln T + 39.29$ ,  $\vartheta_{\text{release}} = -1.274 \ln T + 20.96$ , значения периода эффективности высвобождения для систем 1 и 2 составляют 0.25 и 1.9 года соответственно, а для системы 3 этот период превышает 5 лет, так как критическая скорость за это время не достигается.

Длительность эффективной работы систем 2 и 3 возрастает не менее чем в 8 раз по сравнению с использованием системы 1. В течение периода наблюдения (пять лет) критическая скорость биоцида либо вообще не достигается, либо достигается (два года для системы 2) за очень длительный промежуток времени, что говорит о повышении эффективности действия создаваемых с использованием пористого носителя защитных систем.

Натурным испытаниям подвергали системы 1 и 3 (рис. 3). После трехмесячной экспозиции на поверх-

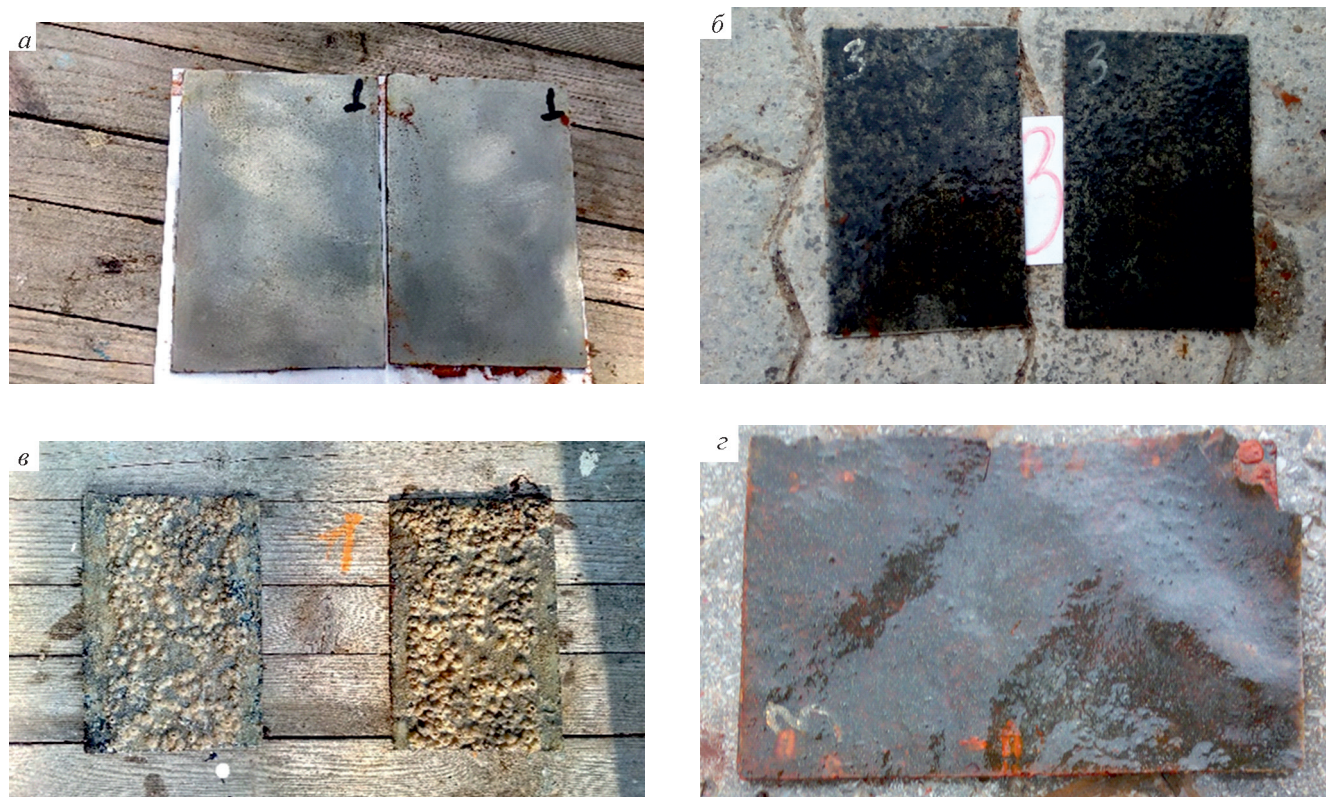


Рис. 3. Экспозиция противобрастающих систем 1, 3.

1 — эпоксид/изотиозолон-3 (9 мас%), а — начало экспозиции (апрель 2014 г.), в — период экспозиции 5 мес (август 2014 г.); 3 — эпоксид/[терморасширенный графит + изотиозолон-3 (18 мас%)], б — начало экспозиции (апрель 2014 г.), г — период экспозиции 4 года (апрель 2019 г.).

ности образцов системы 1 фиксировалось начало роста одиночных домиков панцирных организмов и водорослей (доля обросшей поверхности около 1%), а с четвертого месяца — расселение панцирных организмов по всей их поверхности (доля обросшей поверхности 5–10%) с полным их зарастанием баянусами к шестому месяцу наблюдения. Наблюдение за поверхностью образцов системы 3 показало отсутствие обрастания за весь период наблюдения.

Длительность противобрастающего эффекта, оцененная по результатам натурных испытаний, коррелирует с кинетическими характеристиками высвобождения биоцида, оцененными в лабораторных условиях, и свидетельствует об эффективности решения о структурировании массообменной матрицы путем ввода пористого неорганического компонента в состав материала носителя. Длительность противобрастающего эффекта систем, содержащих терморасширенный графит, существенно возрастает, что связано с повышением эффективности массообмена в модифицированных системах и более полным расходом запаса биоцида, распределенного в объеме полимерного связующего.

## Выводы

Установлено повышение скоростей высвобождения биоцида и их более плавный спад во времени при введении неорганического пористого материала — терморасширенного графита в комплексные полимерные системы, содержащие биоцид. Предложенный подход к формированию защитных противобрастающих покрытий с введением в композицию биоцида, иммобилизованного на пористом носителе, может быть использован в практике контроля над обрастанием конструкционных элементов биологическими организмами при эксплуатации конструкций в условиях морских акваторий.

## Благодарности

Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ № 19-43-230008 р\_а и Администрации Краснодарского края с использованием оборудования ЦКП «Эколого-аналитический центр» Кубанского государственного университета, уникальный идентификатор RFMEF159317X0008.

### Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

### Информация о вкладе авторов

Н. Н. Петров, Н. Н. Буков — литературный обзор и формулировка цели исследования, планирование эксперимента; Т. Н. Мусорина, Е. А. Дубровская, Д. В. Грицун — постановка методики количественного определения изотиозолона-3 в водно-солевых растворах; Д. В. Грицун, Е. А. Дубровская — приготовление биоцидсодержащих композиций и покрытий на их основе; Е. А. Чернявская, Е. О. Ектова — изучение кинетики высвобождения биоцида (экстракция растворов); Т. Н. Мусорина, Е. А. Дубровская — ГХ/МС анализ; Н. Н. Петров, Е. А. Дубровская — построение модели высвобождения; Н. А. Шкабара, Е. А. Чернявская, Е. О. Ектова — натурные испытания.

### Информация об авторах

Петров Николай Николаевич, к.х.н., доцент,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2574-2695>

Грицун Дарья Валерьевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2481-2957>

Дубровская Екатерина Андреевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-2719-3856>

Шкабара Наталья Александровна, к.т.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-7364-5924>

Чернявская Екатерина Андреевна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-3603-0896>

Ектова Елизавета Олеговна,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-4808-5915>

Мусорина Татьяна Николаевна, к.х.н.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9561-9708>

Буков Николай Николаевич, д.х.н., проф.,  
ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8559-110X>

### Список литературы

- [1] Olsen S. M., Kiil S., Dam-Johansen K., Pedersen L. T., Hermann M. H. Controlled release of environmentally friendly antifouling agents from marine coatings. Kgs. Lyngby, Denmark: Technical University of Denmark (DTU), 2009. P. 36–38.
- [2] Elisabete Almeida, Teresa C. Diamantino, Orlando de Sousa. Marine paints: The particular case of antifouling paints // Progress in Organic Coatings. 2007. V. 59. P. 2–20.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2007.01.017>
- [3] Миронова Г. Л., Ильдарханова Ф. И., Контева В. В., Богословский К. Г. Пути совершенствования противокоррозионно-противообрастающих покрытий // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2010. № 1–2. С. 84–86.
- [4] Pat. US 20070045192 A1 (publ. 2007). Biocide management arrangement.
- [5] Карнов В. А., Ковальчук Ю. Л., Полтаруха О. П., Ильин И. Н. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. М.: Т-во научных знаний КМК, 2007. С. 49–68.
- [6] Петров Н. Н., Мусорина Т. Н., Шкабара Н. А., Горохов Р. В., Буков Н. Н., Ревенко В. В. Экспериментальное моделирование высвобождения альтернативных биоцидов из эпоксидсодержащих материалов // Перспектив. материалы. 2011. № 5. С. 37–41.
- [7] Авдеев В. В., Сорокина Н. Е., Тверезовская О. А., Мартынова И. Ю., Сеземин А. В. Синтез соединений внедрения графита с HNO<sub>3</sub> // Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия. 1999. Т. 40. № 6. С. 422–425.
- [8] Dimitra A. Lambropoulou, Vasilios A. Sakkas, Triantafyllos A. Albanis. Analysis of antifouling biocides Irgarol 1051 and Sea Nine 211 in environmental water samples using solid-phase microextraction and gas chromatography // J. Chromatogr. A. 2002. V. 952. P. 215–227.
- [9] Goodesa L. R., Whartona J. A., Denningtona S. P., Stokesa K. R. Estimation of organic biocide leaching rate using a modified cavity jump diffusion model // Progress in Organic Coatings. 2014. V. 77. N 9. P. 1499–1505.  
<https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.04.016>
- [10] Iwao O. General aspects of tin-free antifouling paints // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 3431–3448.  
<https://doi.org/10.1021/cr030669z>
- [11] Карнов В. А., Калинина Э. В., Лапица А. Г., Ковальчук Ю. Л., Полтаруха О. П., Неуен Д. Ч. Оценка возможности использования моделей работы противообрастающих покрытий для прогноза их свойств // Климатическая и биологическая стойкость материалов. 2003. С. 41–50.
- [12] Petrov N. N., Gorokhov R. V., Musorina T. N., Kasatkina T. B., Shkabara N. A., Bukov N. N. The methodological way to diagnostic of efficiency active leaching materials // Mater. Sci. Applications. 2012. V. 3. N 2. P. 116–119.  
<https://doi.org/10.4236/msa.2012.32018>