
ПОВЫШЕНИЕ БИОСТОЙКОСТИ ОРГАНОСИЛИКАТНЫХ ПОКРЫТИЙ ЗА СЧЕТ ВВЕДЕНИЯ МЯГКИХ БИОЦИДОВ НА ОСНОВЕ ВНУТРИКОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТРИЭТАНОЛАМИНА

© 2019 г. Ю. А. Кондратенко^{1, *}, Д. Ю. Власов², Г. С. Буслаев¹,
Т. А. Кочина¹, О. А. Шилова¹

¹*Институт химии силикатов им. И.В. Гребенщикова РАН,
Россия 199034, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2*

²*Санкт-Петербургский государственный университет,
Россия 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9*

**e-mail: kondratenko.iulia@yandex.ru*

Поступила в редакцию 09.04.19 г.

После доработки 21.05.19 г.

Принята к публикации 06.06.19 г.

Исследована биостойкость органосиликатных покрытий на основе силиконового каучука (ОС-16-01) и полидиметилфенилсилоксана (ОС-51-03М) с и без добавления мягкого биоцида на основе триэтаноламмониевой соли биологически активной карбоновой кислоты (биоцид А).

Ключевые слова: защитные покрытия, органосиликатные композиции, мягкие биоциды, биостойкость, триэтаноламин, атраны

DOI: 10.1134/S0132665119050081

ВВЕДЕНИЕ

Биоповреждения и защита от них являются глобальной проблемой, охватывающей широкий круг научных и практических задач, связанных с защитой зданий, сооружений и других объектов от действия различных агентов биологического разрушения. Объектами биологических повреждений в строительстве являются практически все материалы – древесина, кирпич, камень, бетон, металл, полимеры [1]. Одним из наиболее эффективных и длительно действующих способов защиты строительных материалов и конструкций от поражений микроорганизмами является применение биоцидных препаратов, которые вводят в состав лакокрасочных композиций. В качестве неорганических антимикробных систем часто используют соединения меди, хрома, цинка, серебра и олова. Из полимерных соединений широко используют соединения на основе гуанидина, хлорметильные производные ароматических углеродов с пиридином [2]. Высокая эффективность биоцида часто сопровождается высокой токсичностью, что негативно отражается на окружающей среде. В большинстве промышленных лакокрасочных материалов в качестве биоцидных добавок используют металлосодержащие композиции на основе таких металлов, как олово, свинец, ванадий [3], а также на основе мышьяка и хрома [4]. Однако целесообразность использования свинца, олова и других вышеуказанных металлов не оправдана из-за соображений токсичности, и особенно в отношении покрытий для обработки поверхностей подводной части судов, т.к. попадание названных металлов в организмы рыб и животных морской фауны приводит к отравляющему воздействию на организм человека [5].

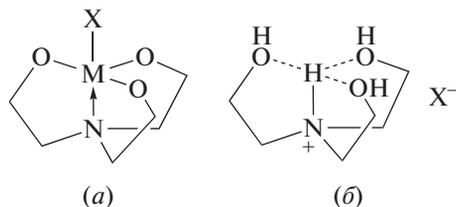


Рис. 1. Строение молекулы атрана на примере: металлатранов ($M = \text{Si}, \text{Ge}$ и др., $X = \text{Hal}, \text{Alk}, \text{OAlk}$, др.) (а) и протатранов (X – анион кислоты) (б).

С целью получения экологически безопасных защитных материалов в данной работе была исследована биостойкость органосиликатных покрытий с добавлением и без добавления нового экологически безопасного биоцида на основе внутрикомплексного соединения триэтанолamina. Органосиликатные композиции (ОСК) представляют собой суспензии тонко диспергированных слоистых гидросиликатов (мусковита, хризотилового асбеста, талька и др.) и оксидов металлов в толуольных растворах полиорганосилоксанов с разветвленным строением молекул, как правило, полиметилфенилсилоксана [6]. Применение ОСК в различных отраслях техники разнообразно. Следует отметить возможность их применения в качестве антикоррозионного покрытия на металле, кирпиче и бетоне, которые подвергаются аэрозольному радиоактивному загрязнению, а также в электротехнике и радиоэлектронике [7]. В ряде ОСК, выпускаемых промышленностью, содержатся оксиды, обладающие антимикробным действием, например, Cr_2O_3 . Однако применение таких материалов нежелательно из-за их токсичности. Для увеличения биостойкости защитных материалов мы предлагаем вводить в их составы мягкие биоциды на основе внутрикомплексных соединений триэтанолamina (ТЕА). Внутрикомплексные соединения ТЕА или атраны – это органические (протатраны), координационные (гидрометаллатраны) или элементарорганические (металлатраны – силатраны, герматраны и др.) соединения уникального трициклического строения. Молекула атрана представляет собой каркасную конструкцию из трех ветвей, концы которых сходятся в двух трехлучевых узлах (рисунок) с образованием трех пятичленных циклов, что несколько напоминает трехлепестковый бутон [8]. Наиболее интересная деталь такой конструкции – смещение узлового атома азота из плоскости окружающих его трех атомов углерода по направлению к элементу, который находится в другом узле. Это результат так называемой трансаннулярной связи [8]. Атраны зарекомендовали себя как биологически активные соединения широкого спектра действия, находящие применение в медицине, косметологии, сельском хозяйстве и других областях [9–13]. Например, 1-хлорметилсилатран (мивал) является лекарственным средством и эффективно стимулирует рост волос и шерсти [9]. 1-Замещенные силатраны проявляют выраженный противоопухолевый эффект, *in vitro* ингибируя способность опухолевых клеток к инвазии, *in vivo* задерживая рост опухоли и продлевая жизнь животных [10]. Многолетние фармакологические и биохимические исследования протатранов на основе солей ароксиксусных кислот позволили рекомендовать триэтаноламмониевую соль 2-метилфеноксиксусной кислоты (трекрезан) в качестве адаптогена и иммуномодулятора, нормализующего состояние организма в экстремальных условиях [11, 12]. Гидрометаллатраны служат биодоступными донорами микроэлементов, прекурсорами металлоферментов. Они обладают более высокой проницаемостью через клеточные мембраны, чем неорганические соединения [13]. Выбор биоцидных добавок обусловлен низкой токсичностью и широким спектром полезного действия соединений ТЕА. Ранее нами был синтезирован целый

Таблица 1. Используемые составы органосиликатных композиций

Компоненты, мас. %	Состав				
	I	II	III	IV	V
Полидиметилфенилсилоксан в виде немодифицированного кремнийорганического лака в расчете на сухое вещество	65	65	65	—	—
Силиконовый каучук СКТН-А	—	—	—	52	52
Хризотилковый асбест	15	15	15	—	—
Этилсиликат-40	—	—	—	13	13
Слюда (мусковит)	15	15	15	30	30
TiO ₂	4.5	4.5	4.5	5	5
Пигмент фталоцианиновый голубой	0.5	0.5	0.5	—	—
Органический растворитель дополнительно к сумме сухих веществ (с учетом растворителя кремнийорганического лака для составов I–III)	90	90	90	67	67
Биоцид А в расчете на сухое вещество	3	1	—	—	1

ряд внутрикомплексных соединений ТЕА – протатранов [14–17] и гидрометаллатранов [18–20] и показано, что они обладают высоким ингибирующим действием по отношению к ряду грибов и бактерий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление органосиликатных композиций. В шаровую фарфоровую мельницу объемом 0.5 л с фарфоровыми шарами (объемом 0.15–0.2 л) загрузили все необходимые компоненты, представленные в табл. 1, кроме биоцида А. После 17 ч вращения шаровой мельницы материал выгружали. В полученную композицию вносили биоцид А в количестве 1 или 3% (в пересчете на сухой остаток). Холодное отверждение покрытия достигали добавлением в качестве отвердителя 3-аминопропилтриэтоксисилана (АГМ-9) (составы I–III, табл. 1) в количестве 1% на суспензию или оловоорганического катализатора (К-18) (составы IV и V, табл. 1) в количестве 8% (в пересчете на сухое вещество). После добавления отвердителя полученную композицию наносили на стеклянную подложку методом налива.

Методика исследования биостойкости покрытий. В качестве тест-объектов были использованы следующие микроорганизмы: микромицеты (*Aspergillus niger*, *A. versicolor*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium brevicompactum*, *P. chrysogenum*) и бактерии (*Bacillus subtilis*, *Psychrobacter* sp.). Перечисленные виды поддерживаются в коллекции чистых культур микромицетов в СПбГУ и регулярно проходят испытания на агрессивность в отношении материалов и изделий.

Образцы с покрытиями первоначально выдерживали в течение 10 дней в каждом из приготовленных растворов: в воде, растворе NaCl (7%) и растворе щавелевой кислоты (5%). Через 10 дней образцы извлекали, промывали и просматривали с целью выявления изменений качества покрытий. После этого образцы помещали на 10 дней в водную бактериальную суспензию, состоящую из смеси бактериальных культур *Bacillus subtilis*, *Psychrobacter* sp. Через 10 дней экспонирования образцы извлекали и помещали в чашки Петри (20 × 20 см) на среду голодный агар. Далее на образцы наносили суспензию грибов, состоящую из следующих видов: *Aspergillus niger*, *Aspergillus versicolor*, *Cladosporium cladosporioides*, *Penicillium brevicompactum* и *Penicillium chrysogenum*. Продолжительность экспонирования инокулированных покрытий при комнатной температуре (18–22°C) составила 60 сут. Интенсивность развития микроорганизмов на те-

стируемых покрытиях оценивали по рекомендованной бальной шкале, представленной в ГОСТ 9.048-89.

Получение инокулюма. Для искусственного заражения покрытий использовали свежеприготовленную водную суспензию из спор грибов и клеток бактерий. Для грибов концентрация спор (для всех видов) составила 10^6 на 1 мл суспензии, а для бактерий она превышала 10^7 на 1 мл суспензии.

Инокуляция образцов. Заражение покрытий в жидкой среде производили путем внесения инокулюма бактерий в жидкую среду с последующим внесением в нее тестируемого покрытия. При заражении покрытий суспензией спор грибов на поверхность покрытия наносили не менее 5 капель (повторность 5-кратная) суспензии спор грибов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В качестве биоцидной добавки для введения в исследуемые составы ОСК было выбрано соединение – триэтаноламмониевая соль биологически активной карбоновой кислоты (протатран с условным обозначением биоцид А). Исследуемый биоцид вводили в составы ОСК в количестве 1 и 3% в пересчете на сухое вещество. В качестве ОСК были выбраны композиции ОС-51-03М и ОС-16-01 (составы ОСК представлены в табл. 1), разработанные в Институте химии силикатов РАН.

Испытания биостойкости исследуемых покрытий (составы I–V, табл. 1), нанесенных на стеклянную подложку, были проведены внесением на поверхность покрытия микроорганизмов в трех вариантах: в водной среде, соленой среде (7% раствор NaCl) и среде с добавлением щавелевой кислоты (5%). Выбор условий испытания обусловлен тем, что в дальнейшем исследуемые покрытия будут эксплуатироваться в условиях высокой влажности (водная среда, зоны заплеска, переменного увлажнения) с различным содержанием органического и минерального веществ. При этом они могут быть подвержены воздействию солей (морская вода, зоны заплеска), а также органических кислот, продуцируемых микроорганизмами (наиболее обильно микробы продуцируют щавелевую кислоту). При выборе тест-культур микроорганизмов учитывали рекомендации, описанные в нормативных документах (РВСН 20-01-2006, ГОСТ 9.048-89, ГОСТ 9.052-88, ГОСТ 9-049-91, СП 28.13330.2012). Предпочтение отдавали тем микроорганизмам, которые регулярно отмечаются на типовых материалах в различных экологических условиях (в особенности, встречаются в арктической зоне), а также представляют собой наиболее агрессивные (оказывают биохимическое и биофизическое воздействие на материал) и устойчивые формы.

Результаты проведенных испытаний биостойкости исследуемых покрытий представлены в табл. 2.

Результаты испытаний, представленные в табл. 2, свидетельствуют о том, что в водной среде покрытия подверглись наименьшим изменениям. Покрытия I–III на основе полидиметилфенилсилоксана проявили высокую биостойкость (развитие микроорганизмов было минимальным и приурочено, преимущественно, к местам сохранения капельной влаги, попадающей на поверхность в момент инокуляции). Биостойкость покрытий (согласно ГОСТ 9.048-89) с биоцидной добавкой (I и II) оказалась лучше, чем без нее, о чем свидетельствует начало развития биопленки по краю пластины (состав III). В случае покрытий на основе силиконового каучука СКТН-А (IV и V) наблюдалось развитие биопленки. На поверхности покрытия наблюдались хорошо заметные биопленки темного цвета, которые фиксировались даже невооруженным глазом (балл 4).

В соленой среде (7% раствор NaCl) картина практически не изменилась в сравнении с водной средой. Наибольшее развитие биопленки наблюдалось на поверхности покрытий на основе силиконового каучука СКТН-А (IV и V). В этих вариантах рост биопленок на начальном этапе мог происходить за счет развития галлотолерантной

Таблица 2. Результаты испытания экспериментальных защитных покрытий на биостойкость в условиях агрессивной среды

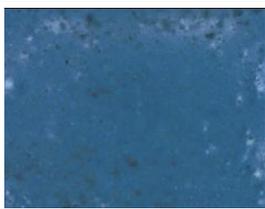
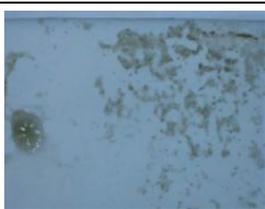
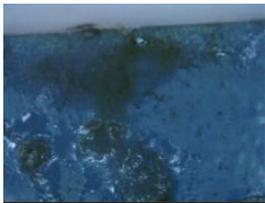
Обозначение покрытия (табл. 1)	Микросъемка	Описание результата	Оценка* по ГОСТ 9.048-89	ГФ**
Водная среда				
I		Слабый рост только по краю покрытия. Рост точечный	1	+++
II		Слабый рост только по краю покрытия. Рост точечный	1	+++
III		Начало развития биопленки по краю пластины	1–2	+++
IV		Локально формируется биопленка различной плотности. По краю покрытия биопленка более плотная и темная.	4	+++
V		Формируется биопленка темного цвета. Заметна невооруженным глазом.	4	+++
С добавлением соли NaCl (7%)				
I		Рост наблюдается только в каплях, которые сохраняются на поверхности. На остальных участках роста нет.	1	+++

Таблица 2. Продолжение

Обозначение покрытия (табл. 1)	Микросъемка	Описание результата	Оценка* по ГОСТ 9.048-89	ГФ**
II		Рост очень слабый	1	+++
III		Слабый точечный рост только по краю покрытия	1	+++
IV		Темные колонии видны невооруженным глазом.	4	+++
V		Рост темных колоний точечный, преимущественно по краю пластины.	3	+++
С добавлением щавелевой кислоты (5%)				
I		Точечный рост, сосредоточен в сохраняющихся каплях	1	++
II		Развитие бактериальной биопленки в местах сохранения влаги	2-3	+++

Таблица 2. Окончание

Обозначение покрытия (табл. 1)	Микросъемка	Описание результата	Оценка* по ГОСТ 9.048-89	ГФ**
III		Биопленка развивается по краю покрытия.	2	+++
IV		Обильный рост колоний грибов и бактерий. Формируется биопленка.	4	+++
V		Бактериально-грибная биопленка. Хорошо заметна в краевой зоне.	4	++

* Бальная оценка обрастаний грибами тестируемых материалов (по ГОСТ 9.048–89): 0 – Под микроскопом прорастания спор и конидий не обнаружено; 1 – под микроскопом видны проросшие споры и незначительно развитый мицелий; 2 – под микроскопом виден развитый мицелий, возможно спороношение; 3 – невооруженным глазом мицелий и (или) спороношение едва видны, но отчетливо видны под микроскопом; 4 – невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих менее 25% испытываемой поверхности; 5 – невооруженным глазом отчетливо видно развитие грибов, покрывающих более 25% испытываемой поверхности. ** ГФ – гидрофобность: + – слабая; ++ средняя; +++ – высокая.

бактерии *Psychrobacter* sp., которая способна развиваться и при низких температурах. В целом усиления деструктивных процессов в сравнении с водной средой практически не наблюдалось.

В случае дополнительного введения 5% раствора щавелевой кислоты картина существенно отличается. Использование кислоты, как фактора агрессивности среды, привело к изменению свойств некоторых покрытий и к усилению их обрастания микроорганизмами. Степень обрастания покрытий IV и V практически по всем вариантам выросла, наблюдался обильный рост колоний грибов и бактерий, формирование биопленок. Покрытия II и III, которые характеризовались наибольшей биостойкостью в предыдущих вариантах (1–2 балла), локально покрывались краевыми биопленками (2–3 балла). Такой результат может быть связан с тем, что щавелевая кислота повреждает покрытия, и может служить дополнительным источником питания для микроорганизмов. В случае покрытия I с содержанием биоцида А в количестве 3% степень обрастания практически не изменилась (1 балл).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования биостойкости защитных покрытий показали, что в большинстве случаев изученные материалы являются нейтральными в отношении микро-

организмов (бактерий и микроскопических грибов), не впитывают влагу, не подвергаются биохимическому и биофизическому воздействию микроорганизмов из различных таксономических и экологических групп, т.е. обладают определенной стойкостью в условиях воздушной и водной среды. Покрытия на основе силиконового каучука СКТН-А (IV и V) в наибольшей степени колонизировались микроорганизмами во всех проведенных экспериментах. Высокую биостойкость проявили покрытия на основе полидиметилфенилсилоксана (составы I–III), причем как с биоцидной добавкой, так и без нее. Развитие микроорганизмов на их поверхности было ограничено только каплями инокулята и локальными зонами по краю пластин. Однако покрытие I с биоцидной добавкой (3%) показало наиболее высокую биостойкость. Согласно ГОСТ 9.048-89 покрытия I–III можно считать относительно биостойкими. При введении в тест-систему хлорида натрия (7% раствор) показатели биостойкости и свойства покрытий мало изменились по сравнению с водной средой. В то же время, введение в тест-систему щавелевой кислоты усилило процесс обрастания поверхности покрытия. В природных условиях столь высокое содержание щавелевой кислоты в водной среде маловероятно, но в микроразнообразиях на поверхности материалов, где могут развиваться кислотопродуцирующие бактерии и микромицеты, данный фактор может сказываться на процессах инициации и протекания биохимической коррозии.

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта РФФИ (проект № 18-29-05031мк).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Сабадаха Е.Н., Прокончук Н.Р., ШUTOVA А.Л.* Повышение биозащитных свойств лакокрасочного покрытия за счет биостойкости и фунгитоксичности входящих в него компонентов (Обзор литературы. Часть I) // Труды БГТУ. 2017. Сер. 2. № 2. С. 120–126.
2. *Токач Ю.Е., Рубанов Ю.К., Василенко М.И., Гончарова Е.Н.* К решению вопроса о создании строительных композиционных материалов с высокой активной защитой от микробиологического воздействия. Глава в монографии: *Фундаментальные и прикладные аспекты современных эколого-биологических исследований* / [авт.кол.: Фатеева Н.М., Карпенко П.А., Шутко А.П. и др.]. Одесса: КУПРИЕНКО СВ, 2015. 226 с.
3. *Yamatori N., Matsuda M., Higo K., Ishikura S.* Preparation of metal containing resin composition and antifouling paint containing said composition // Patent US No. 4918147. Date of Patent: Apr. 17, 1990.
4. *Бабкин О.Э., Аристова Л.И.* Защита древесины от биоразрушений // ЛКМ. 1996. № 12. С. 21–23.
5. *Беклемышев В.И., Махонин И.И., Афанасьев М.М., Абрамян А.А., Солодовников В.В., Вартанов Р.В.* Состав для покрытий с биоцидными свойствами (варианты) и способ получения наноструктурной добавки с биоцидными свойствами // Патент РФ № 2338765. Заявл.: 2007112815/04, 06.04.2007; Оpubл.: 20.11.2008 Бюл. 32.
6. *Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Проскурина О.И.* Органосиликатные покрытия, содержащие двузамещенный алюмофосфат, для теплостойкой электроизоляции // Физ. и хим. стекла. 2016. Т. 42. № 3. С. 395–399.
7. *Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Красильникова Л.Н., Шилова О.А.* Теплостойкое защитное органосиликатное покрытие для АЭС // Патент РФ (заявка). Заявл. 04.05.2018, рег. № 2018116779.
8. *Леменовский Д.А., Зайцева Г.С., Карлов С.С.* Атраны – молекулярные бутены // Природа. 2008. № 3. С. 28–33.
9. *Воронков М.Г., Барышок В.П.* Атраны – новое поколение биологически активных веществ, используемых в медицине и сельском хозяйстве // Вест. Росс. акад. наук. 2010. Т. 80. № 11. С. 985–992.
10. *Воронков М. Г., Барышок В.П.* Противоопухолевая активность силатранов (обзор) // ХФЖ. 2004. Т. 38. № 1. С. 5–10.
11. *Воронков М.Г., Расулов М.М.* Трекрезан – родоначальник нового класса адаптогенов и иммуномодуляторов // ХФЖ. 2007. Т. 41. № 1. С. 3–7.

12. Воронков М.Г., Колесникова О.П., Расулов М.М., Мирскова А.Н. Фармакологические свойства и клинические эффекты трекрезана // ХФЖ. 2007. Т. 41. № 5. С. 13–17.
13. Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Кузнецова Г.А., Кудаева О.Т., Гольдина И.А., Сафронова И.В., Мирсков Р.Г., Гайдуль К.В., Воронков М.Г. Скрининг иммуноактивных свойств комплексов триэтаноламина с солями биомикроэлементов // Бюл. СО РАМН. 2009. Т. 29. № 6(140). С. 73–79.
14. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С., Власов Ю.Г. Триэтаноламмониевые соли биологически активных карбоновых кислот // Журн. общей химии. 2015. Т. 85. № 12. С. 1978–1982.
15. Кондратенко Ю.А., Кочина Т.А., Фундаменский В.С. Протонные алканоламмониевые ионные жидкости на основе триэтаноламмониевых солей карбоновых кислот // Физ. и хим. стекла. 2016. Т. 42. № 6. С. 807–814.
16. Kondratenko Y., Kochina T., Fundamensky V., Ignatyev I., Panikorovskii T., Nyanikova G. Triethanolammonium salicylate – protic alkanolammonium ionic liquid // J. Mol. Liq. 2016. V. 221. P. 1218–1224.
17. Fundamensky V.S., Kochina T.A., Kondratenko Y.A., Zolotarev A.A., Vlasov Yu.G., Ignatyev I.S. Ionic liquids based on triethanolammonium salts of dicarboxylic acids (oxalic, malonic, succinic). Crystal structure and cation-anion interaction // J. Mol. Liq. 2017. V. 230. P. 113–120.
18. Kondratenko Y., Fundamensky V., Ignatyev I., Zolotarev A., Kochina T., Ugol'kov V. Synthesis and crystal structure of two zinc-containing complexes of triethanolamine // Polyhedron. 2017. V. 130. P. 176–183.
19. Ignatyev I., Kondratenko Y., Fundamensky V., Kochina T. Synthesis and characterization of cobalt(II) complexes with triethanolamine and succinate and/or nitrate anions // Transition Metal Chemistry. 2018. V. 43. P. 127–136.
20. Кондратенко Ю.А. Синтез, строение и термическое поведение комплекса $\{Co_2[N(CH_2CH_2OH)_3]_2Cl_2\}Cl_2$ // Журн. общей химии. 2017. Т. 87. № 4. С. 698–700.