
**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА БИООБРАСТАНИЯ
ЭКОЛОГИЧЕСКИ БЕЗОПАСНЫХ ЛАКОКРАСОЧНЫХ ПОКРЫТИЙ
В ЕСТЕСТВЕННЫХ УСЛОВИЯХ БЕЛОГО МОРЯ**

© 2021 г. О. А. Шилова^{1,2}, В. В. Халаман³, А. Ю. Комендантов³, Ю. А. Кондратенко^{1, *},
Л. Н. Ефимова¹, И. Н. Цветкова¹, Т. А. Кочина¹

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

²Санкт-Петербургский государственный электротехнический университет “ЛЭТИ”,
ул. Проф. Попова, 5, Санкт-Петербург, 197376 Россия

³Зоологический институт Российской академии наук,
Университетская наб., 1, Санкт-Петербург, 199034 Россия

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

Поступила в редакцию 17.04.2020 г.

После доработки 27.07.2020 г.

Принята к публикации 06.08.2020 г.

Разработаны лакокрасочные покрытия на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом с добавкой эпоксидно-диановой смолы шести различных составов. Покрытия отличаются природой наполнителей (анатаз, рутил, оксиды кобальта и лантана) и составом мягких биоцидных добавок атранового ряда (протатран салициловой кислоты и гидрометаллатраны на основе комплексов триэтаноламина с солями цинка(II) и меди(II)). Исследован процесс биообрастания в естественных условиях Белого моря. Проведен сравнительный анализ сообществ обрастания, сформировавшихся на исследуемых пластинах за 2.5 мес. экспозиции в море в зависимости от состава покрытий. Основу обрастания составили прикрепленные формы: сцифистомы (полипоидная стадия) медуз *Aurelia aurita* и *Cyanea* sp., мидии *Mytilus edulis* и гидроид *Obelia longissima*. Эффективность одного и того же лакокрасочного покрытия не одинакова по отношению к разным видам.

Ключевые слова: лакокрасочные композиции, противообрастающие покрытия, биообрастание, мягкие биоциды, атраны, триэтаноламин, скорость выщелачивания

DOI: 10.31857/S0132665120060244

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день существует высокая потребность в разработке экологически безопасных, эффективных и недорогих способов защиты плавательных средств от биообрастания. В морской среде обрастание приносит особенно сильный ущерб эксплуатируемым в ней объектам [1]. Как известно, биообрастание – это поселения живых организмов на искусственных и природных твердых поверхностях, в том числе на камнях, подводных поверхностях судов, портовых и других сооружениях. В результате обрастания судов повышается сопротивление их движению, возрастает требуемая мощность энергетических установок для сохранения первоначальной скорости [2]. Наиболее востребованным способом защиты плавсредств от морского обрастания остаются защитные лакокрасочные покрытия различной природы, стабильные по со-

ставу и саморазмывающиеся, как с гладкой, так и с супергидрофобной поверхностью [1–6]. Основным недостатком многих покрытий является их высокая стоимость.

Недорогие материалы на основе сополимеров винилхлорида с винилацетатом и с добавкой эпоксидных смол являются химически и коррозионностойкими лакокрасочными материалами и остаются востребованными для защиты от морского обрастания. Особый интерес представляет создание на поверхности таких покрытий высокой гидрофобности, вплоть до супергидрофобности. В работах [6–10] показано, что супергидрофобные покрытия обладают рядом уникальных функциональных свойств, таких как водонепроницаемость, стойкость к коррозии, устойчивость к биообрастанию и загрязнению неорганическими и, в ряде случаев, органическими соединениями. Эти качества позволяют использовать их в качестве антиобледенительных, самоочищающихся, противокоррозионных, противообрастающих покрытий. В работе [11] разработано противообрастающее покрытие на основе эффективного комплекса биоцидов, которое обеспечивает длительную защиту подводного корпуса судна в условиях тропиков. Сочетание растворов виниловых сополимеров с канифолью и новым комплексом биоцидов позволяет получать более эффективное противообрастающее покрытие за счет того, что происходят одновременно два процесса: медленное выщелачивание биоцида и растворение пленкообразователя.

В данной работе были разработаны лакокрасочные композиции на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом и с добавкой эпоксидно-диановой смолы шести различных составов, эффективность которых, как противообрастающих покрытий, была проверена в естественных условиях Белого моря. Для усиления противообрастающего эффекта была повышена степень гидрофобности покрытий (угол смачивания ~120–140 град), а также в их составы были введены мягкие биоцидные добавки. В качестве наполнителей были использованы оксиды кобальта и лантана в нетоксичных концентрациях, а также внутрикомплексные соединения триэтанолamina (ТЕА) атрановой структуры (атраны). Выбор последних был обусловлен тем, что атраны малотоксичны, обладают широким спектром биологической активности и находят применение в медицине, сельском хозяйстве, микробиологии и других областях [12–16]. Ранее был синтезирован ряд новых представителей класса атранов: протатранов – триэтаноламмониевых солей карбоновых кислот [17–21] и гидрометаллатранов – комплексов ТЕА с биоактивными солями металлов [22–26], обладающих противомикробным действием. Было показано, что введение мягкого биоцида на основе протатрана карбоновой кислоты (протатран А) в составы органосиликатных композиций повышает их биостойкость к воздействию микроорганизмов из различных таксономических и экологических групп [27]. Для усиления эффекта выщелачивания биоцида в состав покрытий было введено большое количество канифоли [28].

Цель данного исследования – оценка противообрастающей активности разработанных покрытий, обладающих особым рельефом поверхности и содержащих различные “мягкие” биоцидные добавки, по отношению к разным видам обрастателей при натурных испытаниях в Белом море.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Изготовление лакокрасочных композиций (ЛКК)

Лакокрасочные композиции были изготовлены на основе коммерческого сополимера винилхлорида с винилацетатом ВА 15, содержащего 85–87% винилхлорида и 13–15% винилацетата (ГОСТ 12099-75), и коммерческой неотвержденной эпоксидно-диановой смолы ЭД 20, с массовой долей эпоксидных групп ~20.0–20.5% (ГОСТ 10587-84). Эти компоненты традиционно используют в судовых покрытиях. В качестве наполнителей были использованы: высокодисперсные оксиды титана (рутил, анатаз), оксиды кобальта и лантана, модификатор и структурообразующий агент – аэросил марок А 300 и

Таблица 1. Описание экспериментальных составов лакокрасочных композиций на основе сополомера А 15 и эпоксидной смолы ЭД 20

Маркировка составов (№ пластин)	Наполнитель: состав/мас. %	Модификатор аэросил/мас. %	Добавки	Пластификатор канифоль, мас. %
Состав 1 (Контроль) (№ 1-7)	Рутил/100	А 300 / 0.5	—	9
Состав 2 (№ 8-14)	Рутил : анатаз = 20 : 80	R-974 / 10	—	15
Состав 3 (№ 15-21)	Co ₂ O ₃ : La ₂ O ₃ = 50 : 50	R-974 / 10	• Минеральная добавка: хлориды кобальта и лантана • Кремнезоль на основе тетраэтоксисилана	15
Состав 4 (№ 22-28)	Рутил : анатаз = 20 : 80	R-974 / 10	Комплексная добавка: протатран А (1 масс. %); Cu(II) гидрометаллатран (1 мас. %)	15
Состав 5 (№ 29-35)	Рутил : анатаз = 20 : 80	А 300 / 10	Комплексная добавка: протатран А (1 масс. %); Zn(II) гидрометаллатран (1 мас. %)	15
Состав 6 (№ 36-42)	Рутил : анатаз = 20 : 80	R-974 / 10	Комплексная добавка: протатран А (1 масс. %); Zn(II) гидрометаллатран (1 мас. %)	15

Примечание: мас. % указаны по отношению к сухому остатку.

гидрофобизированный R-974, кремнезоль на основе тетраэтоксисилана, гидролизованного в кислой водно-спиртовой среде; пластификатор — канифоль; минеральные легирующие биоцидные добавки — хлориды кобальта и лантана. В качестве мягких биоцидов были выбраны следующие соединения: протатран салициловой кислоты (протатран А) [19, 27] и гидрометаллатраны на основе комплексов ТЕА с солями цинка(II) и меди(II) [22, 26].

Покрyтия нанесли распылением с помощью аэрографа на подложки — пластины размером 150 × 150 × 2 мм, стеклотекстолит СТЭФ ГОСТ 12652; 1 слой — грунтовка (праймер 0263), 2-ой и 3-ий слои — экспериментальные составы 1–6. В качестве грунтовок использовали праймер “Эмлак” ЭП 0263 на основе эпоксидных смол и кислотного разбавителя (раствора ортофосфорной кислоты в органических растворителях). Для каждого состава было изготовлено по 7 пластин (всего 42 пластины). Описание экспериментальных составов 1–6 лакокрасочных композиций представлено в табл. 1.

Методика эксперимента

Пластины с нанесенными покрытиями были установлены на специально оборудованном полевоm полигоне, расположенном в бухте Круглая (губа Чупа, Кандалакшский залив Белого моря). Пластины были подвешены в толще воды на леске сечением 0.8 мм на глубине 3 м в горизонтальном по отношению к поверхности воды положении и не имели контакта с грунтом. Продолжительность экспозиции пластин в море составила 74–82 суток. Неодинаковая продолжительность экспозиции вызвана тем, что пластины изымали из воды последовательно по мере их обработки, а сама обработка заняла около недели. Для анализа использовали только нижнюю сторону пластин. После окончания экспонирования с нижних поверхностей пластин снимали все

живые организмы, определяли их видовую принадлежность, численность и массу. Все пластины тщательно просматривали под бинокулярным микроскопом МБС-1 или МБС-10. Взвешивание обнаруженных организмов производили после обсушивания на фильтровальной бумаге, биомассу организмов пересчитывали на 1 м².

Для математической обработки экспериментальных данных использовали двухфакторный дисперсионный анализ. Первый фактор – состав покрытия пластин (6 градаций), второй фактор – время извлечения пластин и их обработки (3 градации). Время съемки пластин было разбито на три интервала по три дня (3 градации фактора). Для попарного сравнения действия составов применяли *post-hoc* анализ с поправкой на множественность сравнения (LSD-test Фишера). Для визуализации различий между сообществами обрастания, сформировавшимися на пластинах с разным покрытием, применили метод многомерного шкалирования (MDS). Достоверность различий проверяли с помощью процедуры ANOSIM. Матрицу сходства вычисляли по индексу Брея–Кертиса. В качестве обилия видов использовали биомассы организмов, нормированные извлечением квадратного корня. Различия считали достоверными при уровне значимости $p < 0.05$. В тексте и на рисунках в качестве показателя варьирования признака указаны стандартные ошибки среднего. Для расчетов были использованы пакеты статистических программ Statistica 7 и Primer 6 (Clarke, Gorley, 2006).

Индекс противообрастающей эффективности покрытий ($I_{эф}$, %) был рассчитан по следующей формуле:

$$I_{эф} = (1 - B_{test}/B_{control}) \times 100,$$

где B_{test} – биомасса обрастания (группы видов или отдельного вида) на пластинах с тестируемым экспериментальным составом 2–6; $B_{control}$ – биомасса обрастания (группы видов или отдельного вида) на пластинах, покрытых контрольным составом 1.

Если биомасса обрастания на пластинах с тестируемым составом выше, чем на контрольных пластинах, тогда Индекс эффективности ($I_{эф}$, %) рассчитывали по формуле:

$$I_{эф} = -(1 - B_{control}/B_{test}) \times 100.$$

Определение скорости выщелачивания биоцидов. Скорость выделения (выщелачивания) биоцидов в окружающую среду является основной характеристикой эффективности покрытий. Кроме того, эффективность противообрастающих лакокрасочных покрытий определяется структурой покрытия и многими внешними факторами. Эффективность и срок службы противообрастающих покрытий зависят от концентрации биоцидов в покрытии, его толщины, а также от внешних факторов среды: температуры, pH, солености и скорости потока воды, воздействия бактерий. Эффективность защиты от обрастания определяется, в конечном счете, массоотдачей биоцида с поверхности покрытия. Поэтому для характеристики покрытия используют скорость выщелачивания – количество диффундирующего вещества, отнесенного к единице поверхности (мкг/см² сут.).

Для определения противообрастающей эффективности разработанных лакокрасочных покрытий было рассчитано количество выделяемого биоцида с его поверхности в моделированную морскую воду (искусственную морскую воду). Исследуемые образцы – подложки 100 × 100 мм² в количестве 9 шт. (3 шт. каждого вида покрытия) были помещены в искусственную морскую воду. В заданном временном интервале – каждые 7 сут проводили анализ воды в отобранных пробах модельных растворов на содержание ионов меди и цинка – составных элементов мягких биоцидов на основе Cu(II)- и Zn(II)-содержащих гидрометаллатранов, в расчете на 1 л. Для моделирования процесса выщелачивания биоцидов были созданы условия естественной морской среды, моделирующие высвобождение биоцидов в морскую воду (3.5% (0.6 моль/л) водный раствор хлорида натрия; температура 25 ± 4°C; периодическое перемешивание). Определение массовой концентрации мягких биоцидов, содержащихся в лако-

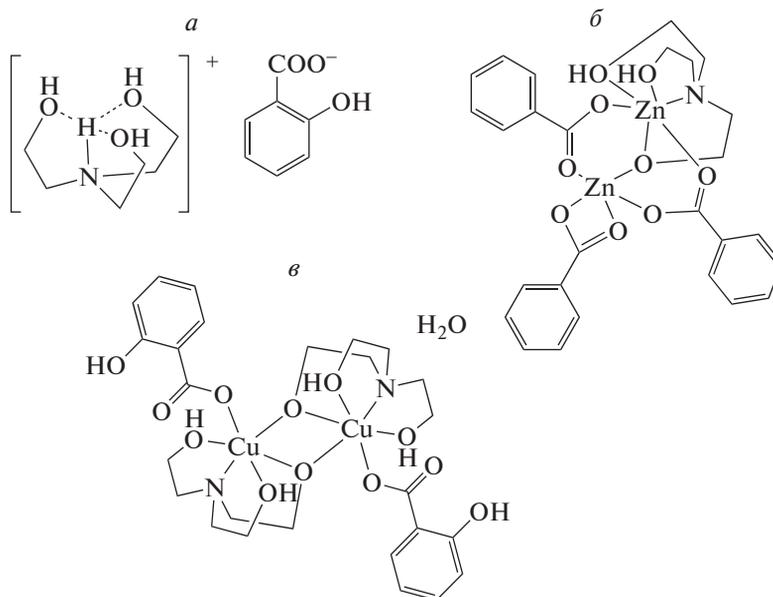


Рис. 1. Строение “мягких” биоцидов атранового ряда: Протатран А [19, 27] (а); Zn(II) гидрометаллатран [22] (б); Cu(II) гидрометаллатран [26] (в).

красочных покрытиях, изучали методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой (ГОСТ 22001) на приборе Shimadzu ICPE-9000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для проверки в естественных условиях способности разрабатываемых лакокрасочных покрытий сдерживать развитие биообрастания были изготовлены шесть различных композиций на полимерной основе. Как указывалось выше, в качестве полимерной основы во всех составах были использованы достаточно недорогие сополимеры винилхлорида с винилацетатом. В качестве наполнителя – нетоксичные оксиды переходных металлов (диоксид титана в форме рутила или анатаза или оксиды кобальта и лантана в нетоксичных концентрациях). Добавка эпоксидно-диановой смолы выполняла функцию сшивающего агента. Аэросил, как негидрофобизированный (А 300), так и гидрофобизированный (R-974), вводили в лакокрасочные композиции в существенно более высокой концентрации, чем обычно принято в лакокрасочной технологии (табл. 1). Введение в композицию покрытия аэросила, особенно гидрофобизированного, в совокупности с другими ее компонентами придает поверхности покрытий высокую степень гидрофобности, вплоть до супергидрофобности (120–140°) [7]. Предполагалось, что повышенная гидрофобность покрытий, эксплуатирующихся в водной среде, затруднит прикрепление личинок организмов-обрастателей, или они могут легко удаляться потоком воды при движении судна [3]. Для усиления противообрастающего действия покрытий в их составы были введены мягкие биоциды на основе биологически активных соединений триэтанолamina (атранов) (рис. 1), а для обеспечения лучшего эффекта выщелачивания была введена канифоль. В покрытия контрольного состава 1 не вводили избыточное количество гидрофобизированного аэросила R 974. Наоборот, введенный в небольших количествах негидрофобизирован-



Рис. 2. Краевой эффект на пластине № 23 состава 4.

ный аэросил А 300 и тонкодисперсный наполнитель рутил обеспечили покрытиям этого состава гладкую поверхность.

Биообрастание составов ЛКК 1–6

Внешний вид пластин после экспозиции в морской воде в течение 74–82 сут позволяет говорить о том, что обрастание имело приблизительно одну и ту же (или варьирующую в одних и тех же пределах) интенсивность на всех пластинах независимо от того, каким составом они покрыты. Визуальный осмотр показал, что среди пластин, покрытых одним и тем же составом, встречались как более, так и менее обросшие, что, вероятно, объясняется естественной стохастичностью заселения пластин организмами-обрастателями. Следует отметить, что при обрастании всех пластин в той или иной мере проявлялся “краевой эффект” (по краям пластин обрастание более интенсивное, чем в центре) (рис. 2).

В обрастании тестируемых пластин было обнаружено 13 таксонов прикрепленных макроорганизмов (9 видов животных и 4 вида водорослей) и 12 видов подвижных животных (табл. 2). Основу обрастания составляли прикрепленные формы. Наиболее массовыми из них оказались сцифистомы (полипоидная стадия) медуз *Aurelia aurita* и *Cyanea* sp., мидии *Mytilus edulis* и гидроид *Obelia longissima*. В заметных, но значительно меньших количествах были представлены асцидии *Molgula citrina* (рис. 3). Все остальные виды можно отнести к редким, значительных биомасс они не образовывали.

Вклад вагильных (подвижных) животных в общую биомассу обрастания невелик. На одной из пластин он достиг 10%, но в среднем составлял всего $2.7 \pm 0.36\%$ от общей биомассы обрастания. Наиболее многочисленными подвижными животными были морские звезды *Asterias rubens* и голожаберные моллюски *Coryphella verrucosa* и *Nudibranchus rupium*.

Таблица 2. Список макроорганизмов-обрастателей, обнаруженных на пластинах с составами 1–6

Организмы-обрастатели	Составы ЛКК					
	1	2	3	4	5	6
Прикрепленные животные						
<i>Aurelia aurita</i> + <i>Cyanea</i> sp. (сцифистомы)	+	+	+	+	+	+
<i>Balanus balanus</i> *					+	
<i>Balanus crenatus</i>	+		+	+		+
<i>Bryozoa</i> gen. sp.	+	+	+	+	+	+
<i>Hiatella arctica</i>	+	+	+	+	+	+
<i>Mytilus edulis</i>	+	+	+	+	+	+
<i>Molgula citrina</i>	+	+	+	+	+	+
<i>Spirorbis spirorbis</i>			+		+	+
Водоросли						
<i>Ceramium virgatum</i>	+	+	+	+	+	+
<i>Cladophora sericea</i>				+		+
<i>Ectocarpus</i> sp.	+	+	+	+	+	+
<i>Polysiphonia</i> sp.	+	+	+	+	+	+
Подвижные животные						
<i>Asterias rubens</i>	+	+	+	+	+	+
<i>Convoluta convoluta</i>					+	
<i>Caprella</i> sp.	+	+		+	+	
<i>Coryphella verrucosa</i>	+	+	+	+	+	+
<i>Cricotopus vitripennis</i> *			+			
<i>Dendronotus frondosus</i> *	+					
<i>Nudibranchus rupium</i>	+	+	+	+	+	+
<i>Gammarus oceanicus</i> *			+			
<i>Hyperia medusarum</i> *		+				
<i>Ischyrocerus anguipes</i>	+	+	+	+	+	
<i>Nereis pelagica</i>	+	+	+	+	+	+
<i>Nereimyra punctata</i>		+				+
Всего	16	16	17	16	17	16

Примечание: + – вид присутствовал; * – встречена единичная особь данного вида.

Сравнение сообществ обрастания, сформировавшихся на пластинах составов 1–6

На рис. 4 представлено взаимное положение обрастаний пластин составов 1–6 в двумерном пространстве, полученное в результате многомерного шкалирования (MDS). Обрастание ни одного из тестируемых составов не образовало обособленную от остальных группу. Отсутствие каких-либо значимых различий в сообществах обрастания экспериментальных и контрольных пластин было подтверждено процедурой ANOSIM (табл. 3).

Исходя из полученных результатов, можно утверждать, что абсолютно на всех пластинах независимо от состава покрытия сформировалось одно и то же сообщество обрастания.

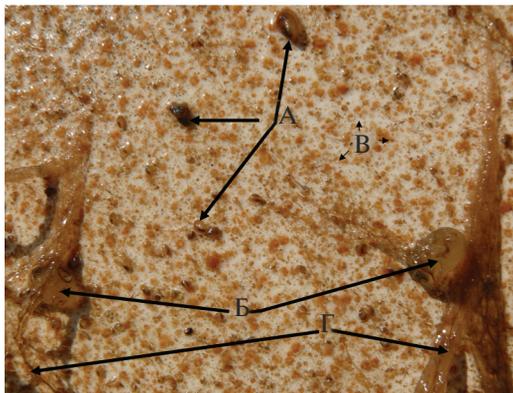


Рис. 3. Участок пластины № 8 (состав 2), покрытый обрастателями: А – мидии *Mytilus edulis*; Б – асцидии *Molgula citrina*; В – сцифистомы медуз *Aurelia aurita* и *Syanea* sp. (многочисленные рыжие “пятнышки”); Г – гидроид *Obelia longissima*.

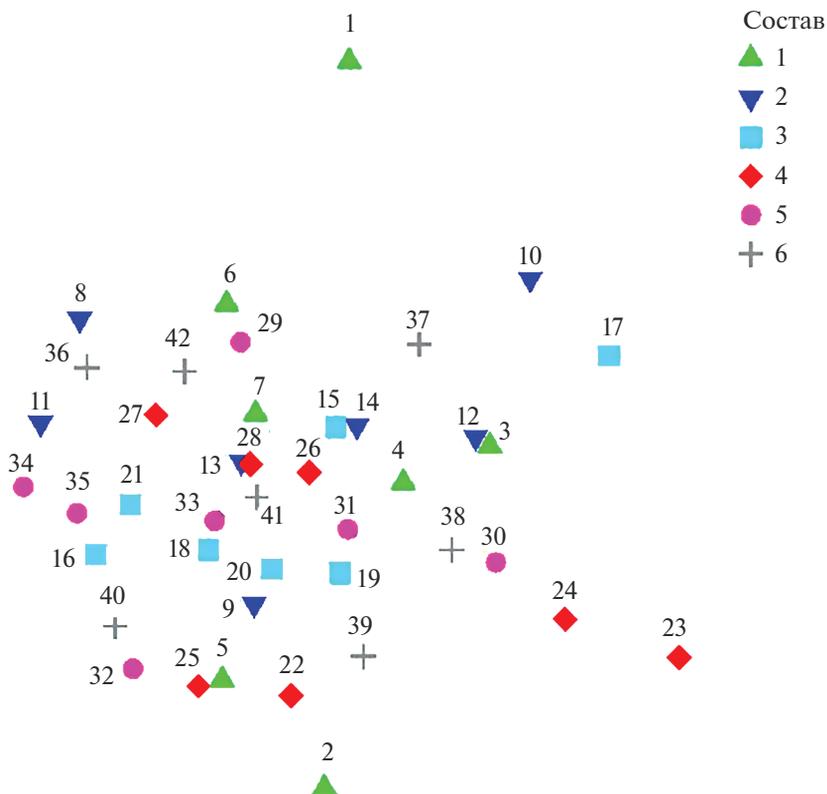


Рис. 4. Взаимное положение сообществ обрастания отдельных пластин, полученное в результате многомерного шкалирования. Цифры на рисунке соответствуют номерам пластин (№ 1–42), цветные фигуры – номеру состава покрытия (1–6).

Таблица 3. Результаты попарного сравнения (ANOSIM) сообществ обрастания, сформировавшихся на пластинах составов 1–6

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	R = -0.013 p = 0.495				
Состав 3	R = 0.014 p = 0.349	R = -0.015 p = 0.481			
Состав 4	R = -0.018 p = 0.525	R = 0.072 p = 0.175	R = 0.074 p = 0.177		
Состав 5	R = 0.077 p = 0.190	R = -0.039 p = 0.596	R = 0.032 p = 0.309	R = -0.053 p = 0.671	
Состав 6	R = -0.061 p = 0.738	R = -0.059 p = 0.658	R = -0.062 p = 0.746	R = -0.042 p = 0.633	R = 0.085 p = 0.205

Сравнение общих биомасс обрастания пластин составов 1–6

Обрастание с максимальной биомассой 397 г/м² было зафиксировано на пластинке № 10 (состав 2, высоко гидрофобная поверхность, без добавления биоцидов), а минимальное обрастание (биомасса 66 г/м²) было обнаружено на пластинке № 2 (гладкая поверхность, без добавления биоцидов, состав 1).

Дисперсионный анализ не выявил достоверного влияния состава покрытия ($F = 1.263$; $p = 0.31$) и времени гидробиологической обработки пластин (продолжительности экспозиции) ($F = 0.664$; $p = 0.52$) на общую биомассу обрастания. В результате попарных сравнений удалось установить, что общая биомасса обрастания пластин, покрытых составом 2 без добавления биоцида и с избыточным содержанием гидрофобизированного аэрозоля, обеспечивающего специфический рельеф поверхности и повышение степени гидрофобности, достоверно выше, чем на пластинах также с гидрофобной поверхностью, покрытых составами 3 и 5, в состав которых были введены мягкие биоциды. Общая биомасса обрастания пластин с гладким покрытием без биоцида (состав 1) достоверно не отличается от общей биомассы обрастания пластин, покрытых другими составами (рис. 5, табл. 4).

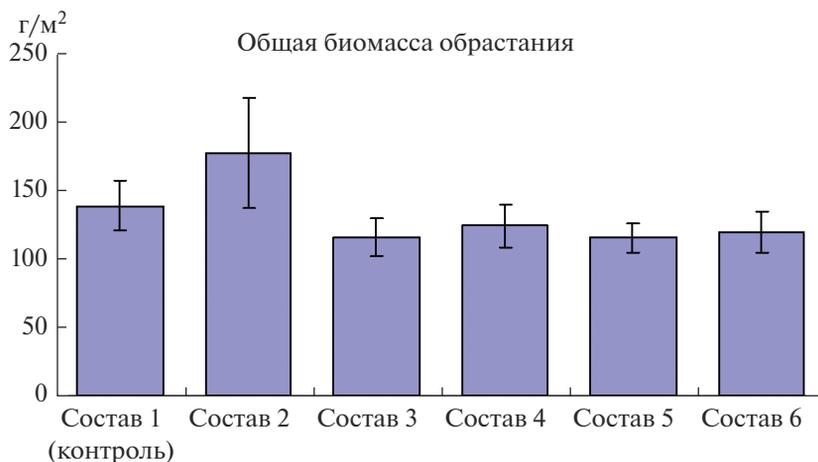
**Рис. 5.** Общая биомасса (г/м²) обрастания на пластинах покрытых составами 1–6.

Таблица 4. Результаты попарного сравнения общих биомасс обрастания пластин составов 1–6

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	$p = 0.210$				
Состав 3	$p = 0.452$	$p = 0.049$			
Состав 4	$p = 0.644$	$p = 0.900$	$p = 0.770$		
Состав 5	$p = 0.448$	$p = 0.048$	$p = 0.995$	$p = 0.765$	
Состав 6	$p = 0.532$	$p = 0.065$	$p = 0.897$	$p = 0.870$	$p = 0.892$

Сравнение биомасс прикрепленных форм в обрастании пластин составов 1–6

Поскольку более 90% биомассы сообщества создают именно прикрепленные организмы, то результаты анализа фактически совпали с таковыми для общей биомассы обрастания. Дисперсионный анализ не выявил достоверного влияния состава покрытия ($F = 0.922$; $p = 0.48$) и продолжительности экспозиции пластин ($F = 1.22$; $p = 0.31$) на биомассу прикрепленных форм. Биомасса прикрепленных организмов на пластинах, покрытых составом 2, оказалась несколько выше, чем на пластинах с составами 3 и 5. Отличий состава 1 (контроля) по биомассе прикрепленных форм от других пластин не выявлено (рис. 6, табл. 5).

Сравнение биомасс вагильных (подвижных) животных, обитающих среди обрастателей пластин составов 1–6

Дисперсионный анализ не выявил влияния состава покрытия пластин на биомассу подвижных животных, которые были обнаружены в обрастаниях пластин ($F = 0.595$; $p = 0.703$). Фактор продолжительности экспозиции оказался значимым ($F = 9.78$; $p = 0.001$). Следует отметить, что в последние три дня гидробиологической съемки было зафиксировано заметное увеличение размеров голожаберных моллюсков и морских звезд на всех пластинах независимо от состава покрытия (взаимодействие факторов состава покрытия и времени недостоверно). Наличие данного факта не сказалось на результатах сравнения пластин с разными покрытиями. Никаких достоверных разли-

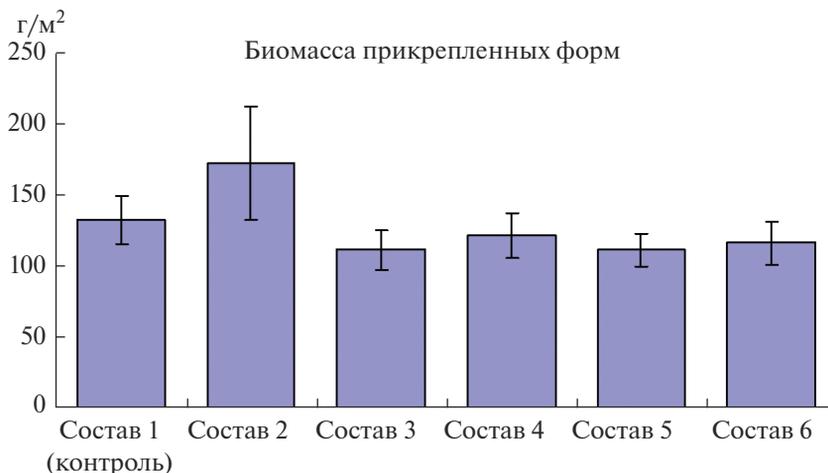
**Рис. 6.** Биомасса (г/м²) прикрепленных форм на пластинах составов 1–6.

Таблица 5. Результаты попарного сравнения биомасс прикрепленных форм в обрастании пластин составов 1–6

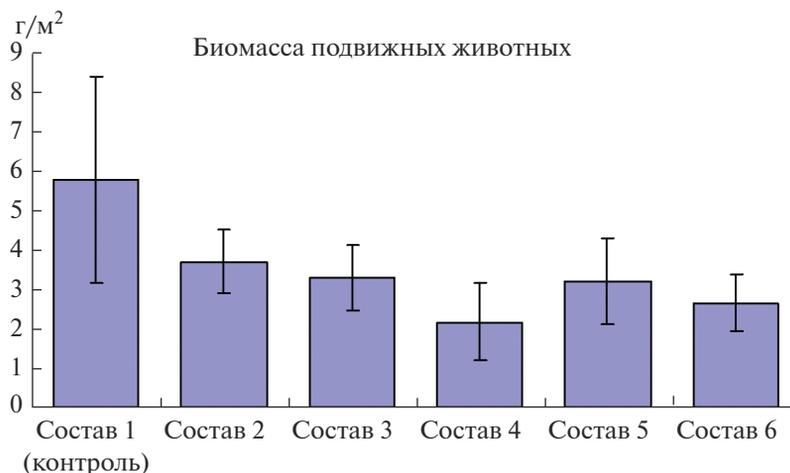
	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	$p = 0.184$				
Состав 3	$p = 0.499$	$p = 0.049$			
Состав 4	$p = 0.729$	$p = 0.970$	$p = 0.741$		
Состав 5	$p = 0.497$	$p = 0.048$	$p = 0.998$	$p = 0.738$	
Состав 6	$p = 0.599$	$p = 0.068$	$p = 0.880$	$p = 0.857$	$p = 0.878$

Таблица 6. Результат попарного сравнения биомасс подвижных животных в обрастании пластин составов 1–6

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	$p = 0.280$				
Состав 3	$p = 0.196$	$p = 0.828$			
Состав 4	$p = 0.065$	$p = 0.425$	$p = 0.561$		
Состав 5	$p = 0.181$	$p = 0.790$	$p = 0.961$	$p = 0.594$	
Состав 6	$p = 0.108$	$p = 0.583$	$p = 0.740$	$p = 0.802$	$p = 0.777$

чий в биомассе подвижных организмов между пластинами, покрытыми разными составами, обнаружить не удалось (рис. 7, табл. 6).

На представленной гистограмме (рис. 7), можно заметить тенденцию к тому, что биомасса вагильных (подвижных) форм на пластинах без добавления биоцидов, но с гладкой поверхностью (состав 1) несколько выше, чем на остальных. Однако данная тенденция не влияет на установленную закономерность, поскольку биомасса подвижных форм на порядок ниже биомассы прикрепленных форм, создающих основу обрастания. Кроме того, подвижные организмы относительно легко могут быть смыты с поверхностей интенсивным потоком воды или самостоятельно покинуть обрастание по тем или иным причинам.

**Рис. 7.** Биомасса (г/м²) подвижных животных, обитающих в обрастании пластин составов 1–6.

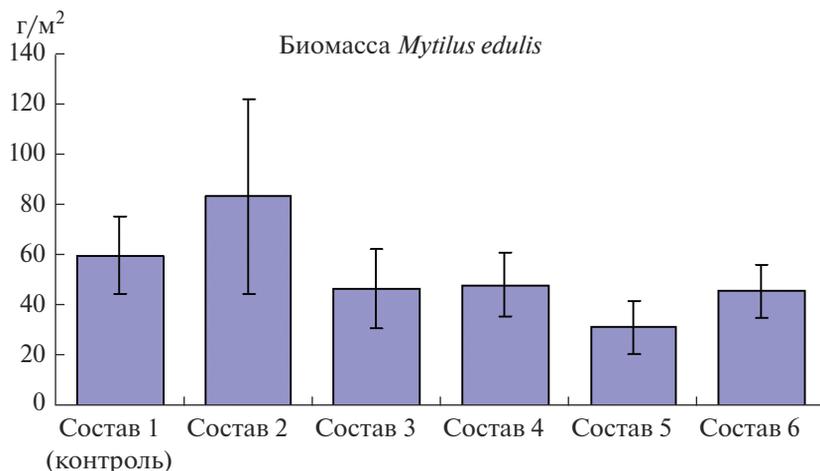


Рис. 8. Биомасса (г/м²) мидий *Mytilus edulis* в обрастании пластин составов 1–6.

Сравнение биомасс мидий *Mytilus edulis* в обрастании пластин составов 1–6

Мидии *Mytilus edulis* являются одним из самых распространенных и массовых организмов-обрастателей. В обрастании тестируемых пластин этот вид занимал заметное место. На пластинах мидии *Mytilus edulis* были представлены спатом — только что осевшими из планктона и претерпевшими метаморфоз особями. Несмотря на высокую численность этих животных (до 544000 экз./м²), их размеры и, соответственно, биомасса были относительно невелики. Дисперсионный анализ не выявил достоверного влияния ни состава покрытия ($F = 0.922$; $p = 0.48$), ни продолжительности экспозиции пластин ($F = 1.221$; $p = 0.312$) на биомассу мидий. Попарное сравнение биомасс мидий так же не показало достоверных различий, результаты представлены на рис. 8 и в табл. 7.

Сравнение биомасс сцифистом медуз *Aurelia aurita* и *Cyanea arctica* в обрастании пластин составов 1–6

Сцифистомы медуз *Aurelia aurita* и *Cyanea arctica* — организмы, обладающие весьма небольшими размерами — как правило, не более 1–2 мм. Все тестируемые пластины были густо усеяны сцифистомами самых разных размеров. Плотность поселения этих животных составляла от 400000 до 650000 экз./м². Дисперсионный анализ не выявил достоверного влияния состава покрытия на биомассу сцифистом ($F = 2.406$; $p = 0.066$).

Таблица 7. Результат попарного сравнения биомасс мидий *Mytilus edulis* в обрастании пластин составов 1–6

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	$p = 0.411$				
Состав 3	$p = 0.643$	$p = 0.202$			
Состав 4	$p = 0.682$	$p = 0.221$	$p = 0.957$		
Состав 5	$p = 0.317$	$p = 0.073$	$p = 0.587$	$p = 0.551$	
Состав 6	$p = 0.617$	$p = 0.190$	$p = 0.971$	$p = 0.928$	$p = 0.613$

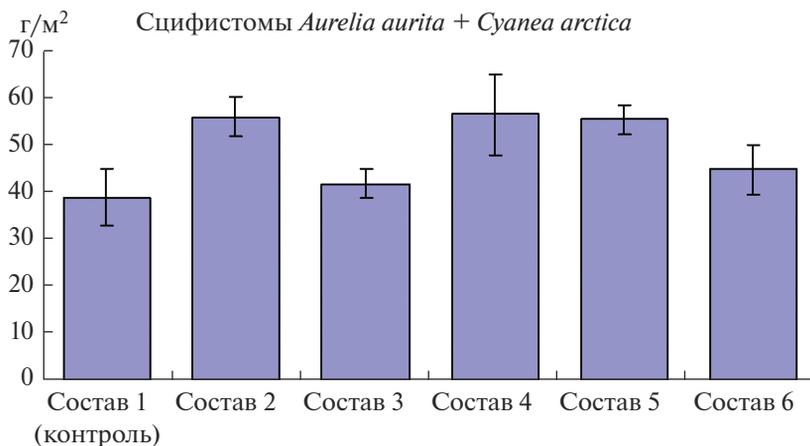


Рис. 9. Биомасса (г/м²) сцифистом *Aurelia aurita* и *Cyanea arctica* в обрастании пластин составов 1–6.

Однако значимость различий близко к критическому порогу, а попарное сравнение показывает, что на пластинах, покрытых составами 2, 4 и 5, биомасса сцифистом была достоверно выше, чем для покрытия с гладкой поверхностью и без добавления биоцидов (состав 1) (рис. 9, табл. 8).

Сравнение биомасс гидроидного полипа *Obelia longissima* в обрастании пластин составов 1–6

Гидроид *Obelia longissima* – широко распространенный вид, часто образующий густые заросли в обрастаниях судов, буев и различных гидротехнических сооружений [29, 30]. Развитие этого организма носит сезонный характер. Гидроид *Obelia longissima* характерен для ранних стадий развития сообществ обрастания и, как правило, служит вторичным субстратом для других организмов-обрастателей, особенно для мидий и асцидий. Дисперсионный анализ показал, что влияние состава покрытия на биомассу обелии недостоверно. Достоверным оказалось влияние времени сбора пластинок и взаимодействие факторов (состава и времени) (табл. 9). Это означает, что хотя биомасса обелии связана со временем сбора пластинок, но для пластин, покрытых разными составами, эта зависимость неодинакова. На пластинах с гладкой поверхностью и без добавления биоцидов (состав 1), собранных в последние три дня, наблюдалось повышенное обилие гидроида. Такая же тенденция, но статистически не достоверная, характерна для пластин, покрытых составами 2 и 4. Пластины, покрытые составами 3

Таблица 8. Результат попарного сравнения биомасс сцифистом *Aurelia aurita* и *Cyanea arctica* в обрастании пластин составов 1–6

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	$p = 0.031$				
Состав 3	$p = 0.703$	$p = 0.070$			
Состав 4	$p = 0.026$	$p = 0.940$	$p = 0.060$		
Состав 5	$p = 0.037$	$p = 0.936$	$p = 0.083$	$p = 0.876$	
Состав 6	$p = 0.440$	$p = 0.151$	$p = 0.695$	$p = 0.131$	$p = 0.174$

Таблица 9. Результаты дисперсионного анализа влияния состава покрытия пластин и продолжительности их экспозиции на биомассу гидроида *Obelia longissima*

	SS	Степени свободы	MS	F	p
Состав покрытия	868.63	5	173.73	1.0602	0.406531
Время	1582.82	2	791.41	4.8298	<u>0.017267</u>
Состав покрытия × Время	4024.49	10	402.45	2.4561	<u>0.034712</u>
Остаточная	3932.63	24	163.86		

и 6, не продемонстрировали никаких изменений в биомассе *Obelia longissima*. В случае состава 5 биомасса этого вида имела тенденцию к некоторому снижению.

Несмотря на некоторое повышенное обилие гидроида на контрольных пластинах (рис. 10), собранных в последние дни гидробиологической съемки, никаких достоверных различий в биомассе этого вида между пластинами, покрытыми разными составами выявить не удалось (табл. 10).

Сравнение биомасс асцидии *Molgula citrina* в обрастании пластин составов 1–6

Одиночная асцидия *Molgula citrina* — один из типичных организмов-обрастателей в Белом море. Охотно поселяется как на плоских, так и на расчлененных поверхностях. Этот вид асцидий характерен для ранних стадий развития сообществ обрастания. В старых обрастаниях встречается в эпибиозе [30, 31]. На всех тестируемых пластинах асцидия *Molgula citrina* оказалась крайне немногочисленной. Ее плотность поселения не превышала 530 экз./м². Дисперсионный анализ не выявил достоверного влияния состава покрытия ($F = 1.399$; $p = 0.26$) и времени изъятия пластинок на биомассу данного вида ($F = 2.152$; $p = 0.14$). Несмотря на то, что на пластинах, покрытых составами 1 и 4, биомасса асцидий имела заметную тенденцию быть меньшей, попарное сравнение не показало достоверных различий (рис. 11, табл. 11).

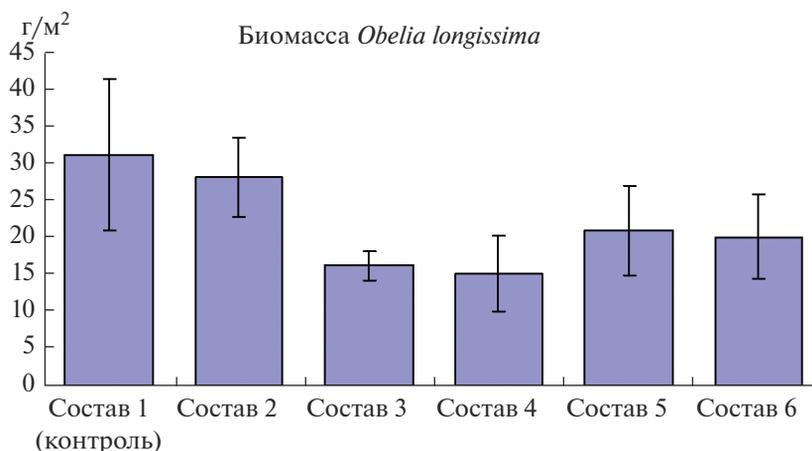
**Рис. 10.** Биомасса (г/м²) гидроида *Obelia longissima* в обрастании пластин составов 1–6.

Таблица 10. Результат попарного сравнения биомасс гидроида *Obelia longissima* в обрастании пластин составов 1–6

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	$p = 0.737$				
Состав 3	$p = 0.100$	$p = 0.186$			
Состав 4	$p = 0.078$	$p = 0.148$	$p = 0.899$		
Состав 5	$p = 0.258$	$p = 0.423$	$p = 0.594$	$p = 0.510$	
Состав 6	$p = 0.218$	$p = 0.367$	$p = 0.666$	$p = 0.576$	$p = 0.918$

Таблица 11. Результат попарного сравнения биомасс асцидии *Molgula citrina* в обрастании пластин составов 1–6

	Состав 1	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5
Состав 2	$p = 0.112$				
Состав 3	$p = 0.127$	$p = 0.946$			
Состав 4	$p = 0.899$	$p = 0.088$	$p = 0.100$		
Состав 5	$p = 0.231$	$p = 0.684$	$p = 0.734$	$p = 0.187$	
Состав 6	$p = 0.193$	$p = 0.764$	$p = 0.815$	$p = 0.155$	$p = 0.915$

Другие организмы-обрастатели

Следует отметить, что такие массовые и распространенные для Белого моря обрастатели, как усонogie раки, мшанки, полихеты семейства *Spirorbidae*, двустворчатые моллюски *Hiatella arctica* и асцидии *Molgula citrina*, в обрастаниях всех тестируемых пластин (в том числе и контрольных) присутствовали в крайне небольших количествах. Ни один экземпляр двустворчатого моллюска *Heteranomia squamula*, который весьма характерен для сообществ обрастания, не был зафиксирован на поверхностях исследуемых пластин. Данный факт может быть интерпретирован следующим образом. Гидрологические, климатические и другие особенности летнего периода 2018 г., кото-

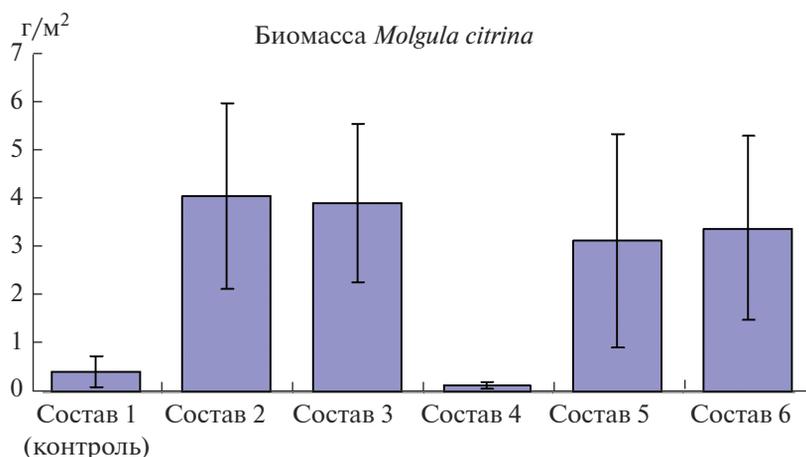
**Рис. 11.** Биомасса (г/м²) асцидии *Molgula citrina* в обрастании пластин составов 1–6.

Таблица 12. Эффективность (значение индекса $I_{эф}$) тестируемых составов, %

Показатель	Состав 2	Состав 3	Состав 4	Состав 5	Состав 6
Общая биомасса обрастания	-21.8	16.6	10.2	16.8	13.8
Биомасса прикрепленных форм	-23.5	15.5	7.9	15.5	12.0
Биомасса подвижных животных	36.2	43.4	62.7	45.0	54.4
Биомасса <i>Mytilus edulis</i>	-28.1	21.9	19.4	47.6	23.7
Биомасса сцифистом	-30.6	-7.0	-31.3	-29.8	-13.2
Биомасса <i>Obelia longissima</i>	9.6	47.8	51.3	32.5	35.4
Биомасса <i>Molgula citrina</i>	-89.6	-89.2	67.0	-86.6	-87.5

рые повлекли за собой угнетение всех вышеупомянутых форм. В бухте Круглая на глубине 2–3 м вода прогревалась до 18°C, что является аномально высоким значением для Белого моря и приводило к гибели некоторых субарктических и арктических видов. Особенности составов (в том числе и контрольного), которые эффективно защищают поверхность покрытия от заселения вышеперечисленными видами обрастателей.

Индекс эффективности составов 1–6

Статистически достоверных различий между обрастаниями покрытий (контрольный состав 1) без биоцидов, но с гладкой поверхностью и покрытий с повышенной гидрофобностью (составы 2–6), обусловленной особым рельефом поверхности, найдено не было. Для дальнейшей работы над новыми составами противообрастающих ЛКК необходимо иметь представление о показателях эффективности.

Отрицательный $I_{эф}$ показывает насколько новый состав обрастает более интенсивно, чем лакокрасочное покрытие без добавления биоцидов. Эффективность тестируемых составов, вычисленных по разным показателям, приведена в табл. 12.

Представленные в табл. 12 результаты показывают, что общая эффективность тестируемых составов, обеспечивающих повышенную гидрофобность покрытий (угол смачивания ~120–140°), с добавками оксидов кобальта и лантана в виде наполнителей и мягких биоцидов (1–2 мас. %) не превышает 17%. В ряду убывания эффективности (по общей биомассе обрастания) составы можно расположить в следующем порядке: состав 5 (с добавками мягких биоцидов (протатран А + Zn(II) гидрометаллатран) и с негидрофобизированным аэросилом), состав 3 (с добавками CoO/La₂O₃ и с гидрофобизированным аэросилом), состав 6 (с добавками мягких биоцидов (протатран А + Zn(II) гидрометаллатран) и с гидрофобизированным аэросилом), состав 4 (с добавками мягких биоцидов (протатран А + Cu(II) гидрометаллатран) и с гидрофобизированным аэросилом) и состав 2 (без биоцидов и с гидрофобизированным аэросилом).

Эффективность одного и того же состава по отношению к разным видам обрастателей не одинакова. Один состав наиболее эффективен по отношению к одному виду организма-обрастателя, когда другой состав – к другому.

Скорость выщелачивания биоцидов

Известно, что скорость выделения биоцида в морскую среду, при которой начинается макрообрастание, различная у разных противокоррозионных лакокрасочных покрытий и зависит от условий их испытаний [32, 33]. Скорость выщелачивания до появления макрообрастания, как правило, соответствует установленным закономерностям и довольно резко снижается перед самым появлением обрастания или при его развитии. Скорость процесса оседания и развития макроорганизмов не одинакова: на

Таблица 13. Изменение средней массовой концентрации (мг/дм^3) ионов меди и цинка во времени по мере экспонирования пластин с покрытиями в искусственной морской воде

Время, сут.	Состав 4 $C(\text{Cu}^{2+})$	Состав 5 $C(\text{Zn}^{2+})$	Состав 6 $C(\text{Zn}^{2+})$
1	0.18	3.30	2.50
14	0.16	3.76	3.00
28	0.16	3.76	2.80

Таблица 14. Изменение скорости выщелачивания мягких биоцидов, рассчитанное из средней массовой концентрации показателей (v , $\text{мкг/см}^2 \cdot \text{сут}$)

Время, сут.	Состав 4 $C(\text{Cu}^{2+})$	Состав 5 $C(\text{Zn}^{2+})$	Состав 6 $C(\text{Zn}^{2+})$
1	0.90	16.50	12.50
14	0.80	1.34	1.07
28	0.85	0.67	0.50

первом этапе оно происходит медленно, а затем, по мере снижения скорости выщелачивания, обрастание ускоряется.

Результаты, полученные при экспериментальных исследованиях процесса выщелачивания мягких биоцидов атранового ряда из покрытий составов 4, 5 и 6, приведены в табл. 13.

Скорость выделения (выщелачивания) биоцидов в окружающую морскую среду служит характеристикой эффективности покрытий, которая позволила с заданной погрешностью до 0.05% определить скорость выщелачивания Cu(II) - и Zn(II) -содержащих гидрометаллатранов. Эффективность защиты от обрастания определяется, в конечном счете, массоотдачей с поверхности покрытия, поэтому для характеристики покрытия рассчитывалась скорость выщелачивания – количество диффундирующего вещества, отнесенного к единице поверхности ($\text{мкг/см}^2 \cdot \text{сут}$). Вычисление скорости выщелачивания (v) проводилось по формуле [33, 34]:

$$v(t) = m/St,$$

где $v(t)$ – скорость высвобождения биоцида, $\text{мкг/см}^2 \cdot \text{сут}$; m – масса выделившегося активного соединения, мкг ; S – площадь контактирующей с раствором поверхности, см^2 ; t – время накопления активного соединения в растворе, сут .

Результаты изменения скорости выщелачивания меди и цинка для изучаемых покрытий приведены в табл. 14.

Как видно из табл. 14, скорость выщелачивания ионов цинка в первые две недели в покрытиях составов 5 и 6 существенно выше по сравнению со скоростью выщелачивания ионов меди из покрытия состава 4. Затем скорость выщелачивания устанавливается на уровне $0.5\text{--}0.7 \text{ мкг/см}^2 \cdot \text{сут}$. Выщелачивание ионов цинка из покрытия состава 6 с добавками гидрофобизированного аэросила (то есть с более гидрофобной поверхностью) по сравнению с покрытием состава 5 (где был использован негидрофобизированный аэросил) происходит медленнее в первые две недели, а затем скорости выщелачивания практически уравниваются. Скорость выщелачивания ионов меди из покрытия состава 5 мало изменяется в течение 28 сут и сохраняется на уровне $0.85\text{--}0.90 \text{ мкг/см}^2 \cdot \text{сут}$. Полученные экспериментальные данные необходимы для сопоставления с экспериментальными данными формирования обрастания в естественных условиях. Известно, что обычно для противообрастающих покрытий

коммерческих судовых, в которых содержится оксид меди(I) в качестве биоцида, скорость выщелачивания меди, обеспечивающая полную защиту судов от морского обрастания, должна быть равна 4 мкг/см² в сутки [1, 11, 30, 35]. Количество биоцидов, которое выщелачивается с поверхности экспериментальных покрытий существенно меньше, чем требуется для подавления биообрастания. С другой стороны, биоцид не должен навредить живым организмам. При меньших концентрациях он должен лишь препятствовать осаждению прикрепленных форм или отпугивать животных подвижных форм-обрастателей. Следует отметить, что в составы лакокрасочных покрытий 4, 5 и 6 кроме металлосодержащих биоцидов (Cu(II)- и Zn(II)-содержащих гидрометаллатранов) для улучшения противообрастающего эффекта был введен протатран карбоновой кислоты (протатран А, рис. 1а). Однако из-за отсутствия металлов в составе протатрана процесс его выщелачивания из покрытий исследовать не удалось.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе сополимеров винилхлорида с винилацетатом и с добавкой эпоксидно-диановой смолы разработаны лакокрасочные композиции шести различных составов. В качестве высокодисперсных наполнителей использованы рутил, смесь рутила и анатаза, смесь оксидов кобальта и лантана, а также структурирующие добавки аэросила негидрофобизированного и гидрофобизированного. Функции экологически безопасных биоцидных добавок выполняли наполнители – оксиды кобальта и лантана, а также внутриклеточные соединения триэаноламина атранового ряда (протатран А и гидрометаллатраны на основе комплексов Zn(II) и Cu(II)). На основе этих композиций были получены защитные покрытия, эффективность которых против морского обрастания была исследована в естественных условиях Белого моря. Биообрастание было зафиксировано на всех исследуемых пластинах. Это может быть связано с недостаточной (низкой) концентрацией выщелачиваемых биоцидов в экспериментальных покрытиях. Результаты проведенных испытаний не выявили существенного положительного влияния высокой гидрофобности покрытий (угол смачивания ~120°–140°) на ингибирование процесса биообрастания. Возможно, это связано с использованием пластин больших размеров, на которых не удалось достигнуть угла смачивания более 150°. Среди покрытий без добавления биоцидов лучшее противодействие обрастанию, наоборот, обнаружено для покрытия с более гладкой поверхностью. Наполнитель – высокодисперсный анатаз не оказал положительного влияния на ингибирование прикрепления обрастателей, возможно, потому, что не являлся нанодисперсным и не обладал фотокаталитическими свойствами.

Основу обрастания составляли прикрепленные формы, наиболее массовыми из них оказались сцифистомы (полипоидная стадия) медуз *Aurelia aurita* и *Cyanea* sp., мидии *Mytilus edulis* и гидроид *Obelia longissima*. Проведен сравнительный анализ биомасс прикрепленных форм. Обнаружено, что общая эффективность покрытий с биоцидными добавками и высокой гидрофобностью не превышает 17% по сравнению с покрытием с гладкой поверхностью и без добавления биоцидов. Среди исследуемых лакокрасочных покрытий составы 3 и 5, содержащие в качестве добавок хлориды кобальта и лантана (состав 3), а также смесь протатрана А и Zn(II) гидрометаллатрана (состав 5), наиболее перспективны для дальнейшей разработки противообрастающих защитных покрытий.

Работа выполнена в рамках государственных заданий Федерального государственного бюджетного учреждения науки Зоологического института Российской академии наук (№ гос. рег. НИР АААА-А19-119022690122-5), Федерального государственного бюджетного учреждения науки Ордена Трудового Красного Знамени Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (№ гос. рег.: АААА-А19-119022290091-8 и АААА-А19-119022290090-1) а также при финансовой

поддержке программы фундаментальных исследований Президиума РАН “Перспективные физико-химические технологии специального назначения”, проект “Научные основы новых технологий экологически безопасных защитных покрытий от обледенения и биодеградации в условиях Арктики”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дринберг А.С. Технология судовых покрытий. Изд-во: ЛКМ-пресс, 2016, 670 с.
2. Коробков В.А., Левин В.С., Лукошков А.В., Серебrenицкий П.П. Подводная технология. Л.: Судостроение, 1981, 240 с.
3. Cao S., Wang J.D., Chen H.S., Chen D.R. Progress of marine biofouling and antifouling technologies // Chin. Sci. Bull. 2011. V. 56. № 7. P. 598–612.
4. Liu C., Ma C., Xie Q., Zhang G. Self-repairing silicone coatings for marine anti-biofouling // J. Mater. Chem. A. 2017. V. 5. P. 15855–15861.
5. Hu P., Xie Q., Ma C., Zhang G. Silicone-based fouling-release coatings for marine antifouling // Langmuir. 2020. V. 36. P. 2170–2183.
6. Шевченко В.Я., Шилова О.А., Кочина Т.А., Барнинова Л.Д., Белый О.В. Ресурсосбережение и безопасность на транспорте за счет внедрения экологически безопасных защитных покрытий // Физ. и хим. стекла. 2019. Т. 45. № 1. С. 3–5.
7. Шилова О.А., Ефимова Л.Н., Кручинина И.Ю. Лакокрасочное супергидрофобное покрытие // Патент РФ № 2650135. Заявл.: 2016138887, 03.10.2016; Опубл. 09.04.2018 Бюл. № 10.
8. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Усп. хим. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
9. Бойнович Л.Б., Домантовский А.Г., Емельяненко А.М., Миллер А.Б., Потапов Ю.Ф., Ходан А.Н. Противообледенительные свойства супергидрофобных покрытий на алюминии и нержавеющей стали // Изв. АН. Сер. Хим. 2013. № 2. С. 383–390.
10. Бойнович Л.Б. Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов // Вест. Росс. акад. наук. 2013. Т. 83. № 1. С. 10–22.
11. Дринберг А.С., Козлов Г.В., Машляковский Л.Н., Хомко Е.В., Тарасова И.Н., Карнов В.А. Разработка современных противообрастающих покрытий на основе эффективного комплекса биоцидов // Известия Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета). 2018. № 46(72). С. 76–80.
12. 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.
13. Воронков М.Г., Расулов М.М. Трекрезан – родоначальник нового класса адаптогенов и иммуномодуляторов // ХФЖ. 2007. Т. 41. № 1. С. 3–7.
14. Колесникова О.П., Мирскова А.Н., Адамович С.Н., Кузнецова Г.А., Кудалева О.Т., Гольдина И.А., Сафронова И.В., Мирсков Р.Г., Гайдурь К.В., Воронков М.Г. Скрининг иммуноактивных свойств комплексов триэтанолamina с солями биомикроэлементов // Бюл. СО РАМН. 2009. Т. 29. № 6(140). С. 73–79.
15. Воронков М. Г., Барышок В.П. Противоопухольевая активность силатранов (обзор) // ХФЖ. 2004. Т. 38. № 1. С. 5–10.
16. Шмаков В.Н., Константинов Ю.М., Кузнецова Г.А., Воронков М.Г. Влияние *o*-гидрометаллатранов на рост растительных клеток в культуре // Докл. АН. 2006. Т. 410. № 5. С. 716–717.
17. 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.
18. 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.
19. 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.
20. 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.
21. Кондратенко Ю.А., Няникова Г.Г., Молчанова К.В., Кочина Т.А. Характеристика протонных ионных жидкостей на основе триэтаноламмониевых солей биологически активных карбоновых кислот и их влияние на ростовые свойства гриба *Rhizopus oryzae* // Физ. и хим. стекла. 2017. Т. 43. Вып. 5. С. 496–503.
22. Kondratenko Y., Fundamensky V., Ignatyev I., Zolotarev A., Kochina T., Ugolgov V. Synthesis and crystal structure of two zinc-containing complexes of triethanolamine // Polyhedron. 2017. V. 130. P. 176–183.

23. *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.
24. *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.
25. *Кондратенко Ю.А., Борисова А.А., Уголков В.Л., Фундаменский В.С., Кочина Т.А.* Взаимодействие трис(2-гидроксиэтил)амин с солями железа(III) и марганца(II). кристаллическая структура циннамата марганца(II) // *Журн. общей химии*. 2019. Т. 89. № 4. С. 591–596.
26. *Kondratenko Y., Zolotarev A. A., Ignatyev I., Ugolkov V., Kochina T.* Synthesis, crystal structure and properties of copper(II) complexes with triethanolamine and carboxylic acids (succinic, salicylic, cinnamic) // *Transition Metal Chemistry*. 2020. V. 45. P. 71–81.
27. *Кондратенко Ю.А., Власов Д.Ю., Буслаев Г.С., Кочина Т.А., Шилова О.А.* Повышение биостойкости органосиликатных покрытий за счет введения мягких биоцидов на основе внутрикмоплексных соединений триэтанолamina // *Физ. и хим. стекла*. 2019. Т. 45. № 5. С. 469–477.
28. *Шилова О.А., Раилкин А.И., Ефимова Л.Н., Шевченко В.Я.* Лакокрасочная композиция для защиты подводных поверхностей от биообрастателей // Патент РФ № 2606777. Заявл.: 2015113420, 10.04.2015; Оpubл. 10.01.2017 Бюл. № 1.
29. *Зевина Г.Б.* Обрастание на Белом море // *Труды ИОАН СССР*. 1963. Т. 70. С. 52–71.
30. *Раилкин А.И., Бесядовский А.Р., Примаков И.М., Колдунов А.В.* Взаимодействие прибрежных бентосных сообществ Белого моря с придонным слоем. СПб: Изд-во СПбГУ, 2012. 406 с.
31. *Халаман В.В.* Сообщества обрастания мидиевых установок в Белом море // *Биология моря*. 2001. Т. 27. № 4. С. 268–278.
32. *Карпов 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, 156 с.
33. *Карпов В.А., Ковальчук Ю.Л.* Разработка методологии испытаний защитных средств от коррозии и обрастания / В кн.: *Климатическая и биологическая стойкость материалов*. М., Ханой: ГЕОС. 2003. С. 12–16.
34. *Thouvenina M., Perona J.-J., Charreteurb C., Guerinc P., Langloisd J.-Y., Vallee-Rehel K.* A study of the biocide release from antifouling paints // *Progress in Organic Coatings*. 2002. V. 44. № 2. P. 75–83.
35. *Раилкин А.И.* Колонизация твердых тел бентоносными организмами. СПб.: Изд-во С.-Петербург. Ун-та, 2008. 427 с.