

ИССЛЕДОВАНИЕ СПЕКТРОСКОПИЧЕСКИМИ МЕТОДАМИ СУДОВЫХ ПОКРЫТИЙ, ОБОГАЩЕННЫХ НАНОЧАСТИЦАМИ ОКСИДОВ МЕТАЛЛОВ

Мосунов А.А.¹, Евстигнеев В.П.¹, Сизова О.С.^{1,2}, Лернер М.И.³

¹ Севастопольский государственный университет
ул. Университетская, 33, г. Севастополь, 299053, РФ; e-mail: aamosunov@sevsu.ru

² Институт природно-технических систем,
ул. Ленина, 28, г. Севастополь, 299011, РФ

³ Институт физики прочности и материаловедения СО РАН
пр. Академический, 8/2, г. Томск, 634055, РФ

Поступила в редакцию: 06.08.2020

Аннотация. В работе рассматривается спектрометрическая методика оценки устойчивости противообрастающих покрытий, содержащих наночастицы различных металлов, к биодеградации. Существуют основания полагать, что данный вариант биоцидного состава обладает пониженной токсичностью в сравнении с традиционными составами. Эффективность использованных в работе наночастиц показана ранее на модельных микроорганизмах. Дано краткое описание текущего состояния проблемы создания различных противообрастающих покрытий, указана перспективность использования покрытия, модифицированного наночастицами металлов. Описана методика проведения эксперимента по определению эффективности исследуемых покрытий на морских организмах *in vivo*. Во время исследований методами оптической и лазерной конфокальной сканирующей микроскопии, комбинационной и инфракрасной спектроскопии изучено состояние покрытия до его погружения в водную среду, а также после месяца экспонирования на специализированном полигоне в Севастопольской бухте. Проведено сравнение полученных спектров, а также спектров «контрольных» образцов (без наночастиц) со спектрами «рабочих» покрытий. Показано, что на первом этапе исследований не было обнаружено ярко выраженных изменений в состоянии органической матрицы покрытия.

Ключевые слова: наночастицы, комбинационная спектроскопия, инфракрасная спектроскопия, противообрастающие покрытия.

ВВЕДЕНИЕ

Морское биообрастание судов и гидротехнических сооружений является мировой проблемой, которая до сих пор эффективно не решена. Защита подводной части судов от морского обрастания является одной из актуальных задач современного судоремонта. Важность этой проблемы, в основном, определяется экономическими показателями доставки грузов судами и продолжительностью эксплуатации гидротехнических сооружений. Менее чем за шесть месяцев пребывания в море поверхность, не защищенная противообрастающими средствами, может собрать до 150 кг биозагрязнений на квадратный метр. Биообрастание судов приводит к снижению их ходовых качеств и повышенному расходу топлива.

В отечественном и зарубежном судостроении и судоремонте для защиты подводной поверхности различных плавсредств, морских платформ для газо- и нефтедобычи, доков используются многослойные защитные покрытия [1]. Противообрастающий состав (краска, эмаль) поверхностного слоя такого покрытия защищает окрашенную поверхность от оседания гидробионтов-обрастателей, оказывая отравляющее действие на расселительные, ювенильные и даже взрослые их формы [2].

Основной механизм защитного действия противообрастающих красок – выделение (выщелачивание) токсичных или репеллентных соединений. В качестве таких соединений используются соединения меди (в основном закись меди), металлоорганические соединения олова, мышьяка, кобальта, никеля, цинка, ртути, природные органические соединения, обладающие репеллентным, наркотирующим действием на личинки обрастателей [2] и современные альтернативные безбиоцидные компоненты [3, 4].

Вместе с тем, используемые покрытия по экологической безопасности и эффективности не отвечают всем запросам практики. Биоциды оказывают значительное побочное влияние на «нецелевые», сопутствующие морские организмы [5]. Кроме того, противообрастающие краски выделяют соединения тяжелых металлов, что, очевидно, загрязняет морскую среду особенно в районах стоянки судов [6].

На сегодняшний день основным трендом развития мировой науки в этом направлении является разработка новых, менее токсичных, но эффективных покрытий, основанных на применении наночастиц биологически активных металлов и их оксидов [7].

Как показала серия работ, выполненная специалистами Института физики прочности и материаловедения СО РАН, повышенная антибактериальная активность, по сравнению с простыми оксидами и индивидуальными металлами, наблюдается у бикомпонентных наночастиц и их оксидов. Такие наночастицы содержат два несмешивающихся компонента на уровне отдельных наночастиц. Например, это пары, Al-Zn, CuO-ZnO, Ag-CuO, Ag-ZnO, ZnO-FeZnO, Ag-TiO₂, CuO-(FeCu)O. В институте была проведена серия экспериментов по выявлению оптимального содержания биоактивных компонентов в наночастицах с точки зрения токсичности по отношению

к живым клеткам. Потенциально эти же группы наночастиц могут быть использованы в качестве ключевого компонента противообрастающих покрытий.

Для оценки потенциала использования таких групп наночастиц в качестве биоцида в противообрастающем составе требуется адаптация существующей методологии оценки эффективности экспериментальных образцов. В частности, одним из важнейших элементов методологии является методика определения степени разрушения органической основы матрицы противообрастающего состава под действием морской воды и биодеструкции перифитонными микроорганизмами. В качестве таковой чаще всего рассматриваются спектрометрические методы.

Целью настоящей работы являлась апробация методов комбинационной и инфракрасной спектроскопии для оценки изменений в органической основе матрицы, содержащей бикомпонентные наночастицы оксидов металлов, при экспонировании образцов в естественных условиях морской среды. В работе использованы однокомпонентные наночастицы оксидов металлов ZnO, CuO и бикомпонентные – (Fe-Zn)O, (Fe-Cu)O.

МЕТОД ИССЛЕДОВАНИЯ

Бикомпонентные наноконпозиции, предварительно подготовленные в Институте физики прочности и материаловедения СО РАН, смешивались со связующими веществами для формирования матрицы покрытия. Использовались два варианта связующих веществ – на основе полиметилметакрилата (оргстекло, биологически инертный материал, применяется как добавка в краски) и эпоксидной смолы. В состав покрытий пластин вводились следующие концентрации: 10 вес %, 5 вес. % и 3 вес. % каждого из нанопорошков. В предыдущих исследованиях [8] было показано, что при 5 вес. % отмечается полное подавление жизнедеятельности микроорганизмов в течение 6-24 часов на всех порошках.

После покрытия стальных пластин составом экспериментальные образцы выставлялись на экспонирование в бухте Старосеверной, – одна из бухт на Северной стороне города Севастополя. Испытуемые образцы подвешивали на морском испытательном стенде (пирсе) и опускали на глубину 2,5 м при общей глубине моря в месте размещения – 5 м. С периодичностью раз в две недели проводилась качественная и количественная оценка состава обрастания образцов с разными составами покрытий. Одновременно с этим выполнялись соскобы поверхности для проведения спектроскопической съемки.

Исследование поверхностей проходило в несколько этапов. На первом из них происходило микрофотографирование каждого из исследуемых образцов двумя способами: при помощи оптического инвертированного микроскопа Nikon-Ti-S и лазерного конфокального микроскопа, входящего в комплекс конфокального рамановского спектрометра Confotec NR-500. Данное оборудование входит в Центр коллективного пользования «Молекулярная структура вещества» Ресурсного центра пользования высокотехнологичным оборудованием Севастопольского государственного университета.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Примеры микрофотографий поверхностей исследуемых пластин до их экспонирования на морском полигоне приведены на рисунке 1. Микрофотографии соскобов с экспонированных на морском полигоне образцов в работе не приводятся, т.к. при их получении велика вероятность механического повреждения поверхности. Кроме того, для некоторых образцов необходимо отметить достаточно хорошее связывание покрытия с пластиной, в результате чего не представляется возможным изготовить соскоб с достаточно большой площадью поверхности.

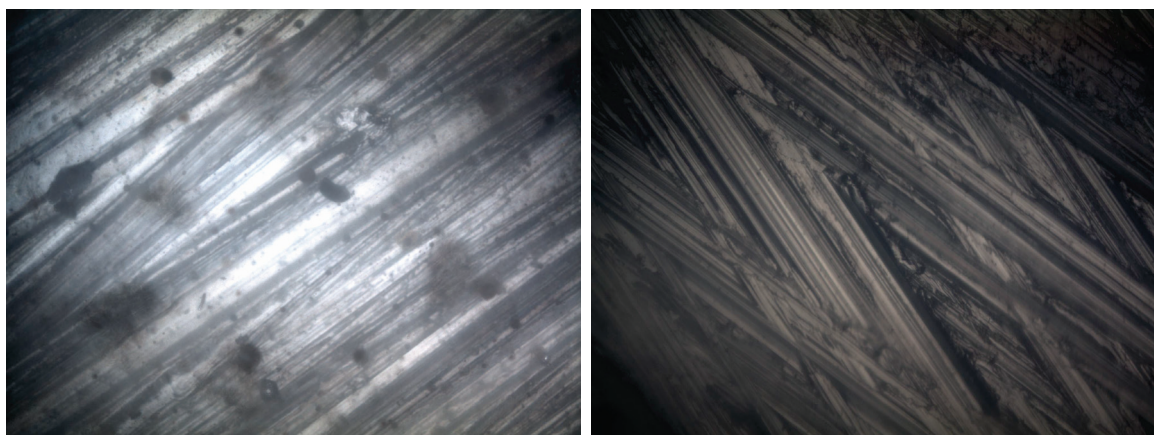


Рисунок 1. Оптическая микрофотография поверхности, покрытой эпоксидной смолой с добавлением 3% наночастиц (Fe-Zn)O (слева). Оптическая микрофотография поверхности, покрытой полиметилметакрилатом, растворенным в ацетоне с добавлением 3% наночастиц ZnO (справа)

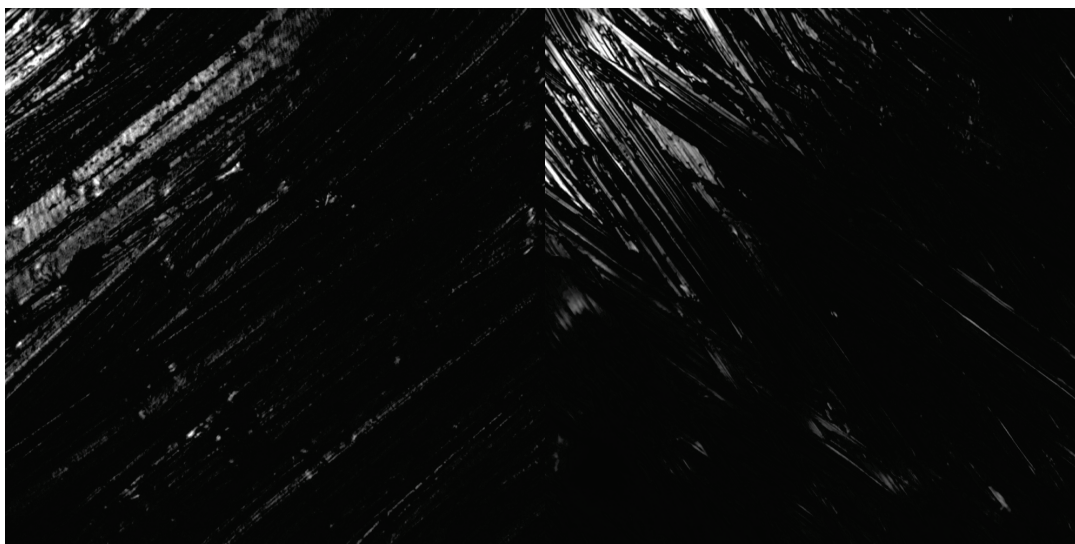


Рисунок 2. Микрофотографии поверхности, покрытой эпоксидной смолой с добавлением 3% наночастиц (Fe-Zn)O (слева) и полиметилметакрилатом, растворенным в ацетоне с добавлением 3% наночастиц ZnO (справа), полученные методом лазерной сканирующей конфокальной микроскопии

Микрофотографии образцов до экспонирования на полигоне, полученные методами лазерной сканирующей конфокальной микроскопии приведены на рисунке 2.

Данные фотографии были использованы для анализа качества нанесения противообрастающего покрытия на исследуемые образцы. На фото видно, что микросостояние поверхности характеризуется большим количеством микроскопических неровностей, облегчающих прикрепление микроорганизмов к поверхности образца и формированию биопленки. Также, возможно, данные изъяны на покрытии могут привести к механическому разрушению всего слоя экспериментального покрытия при взаимодействии с морской средой.

Также микрофотографии, сделанные методом лазерной сканирующей конфокальной микроскопии, нужны для того, чтобы выбрать точку на поверхности, с которой на следующем этапе будет регистрироваться спектр комбинационного рассеяния образца (рамановский спектр). Для доказательства однородности состава на каждой микрофотографии выбиралось несколько точек в разных местах образца, после чего полученные в них спектры накладывались друг на друга. Пример такого сравнения спектров приведен на рисунке 3.

Анализ данных спектров позволяет обоснованно говорить об однородности органической «матрицы», которая содержит наночастицы. К сожалению, конфигурация имеющегося в нашем распоряжении спектрометра комбинационного рассеяния не позволяет получать в спектрах пики, соответствующие наночастицам, и, следовательно, контролировать однородность их распределения по поверхности экспериментальных пластин.

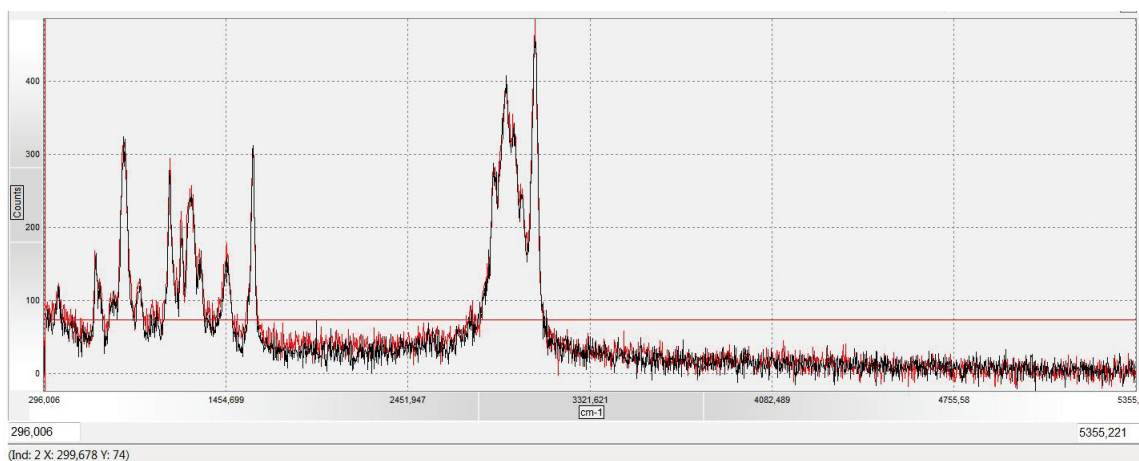


Рисунок 3. Сравнение рамановских спектров эпоксидной смолы, полученных в разных точках образца

Таблица 1. Основные характеристические длины волн эпоксидной смолы

Длина волны, см ⁻¹	Функциональная группа
930,045	Эпоксидная группа
1120,133	Упругая ароматическая C-H связь в кольце
1198,721	CH ₃ /диметил деформационная связь и C ₆ -C _{7/8}
1244,176	C-O упругая связь (эфирная группа) и C-C упругая связь (от эпоксидной группы)

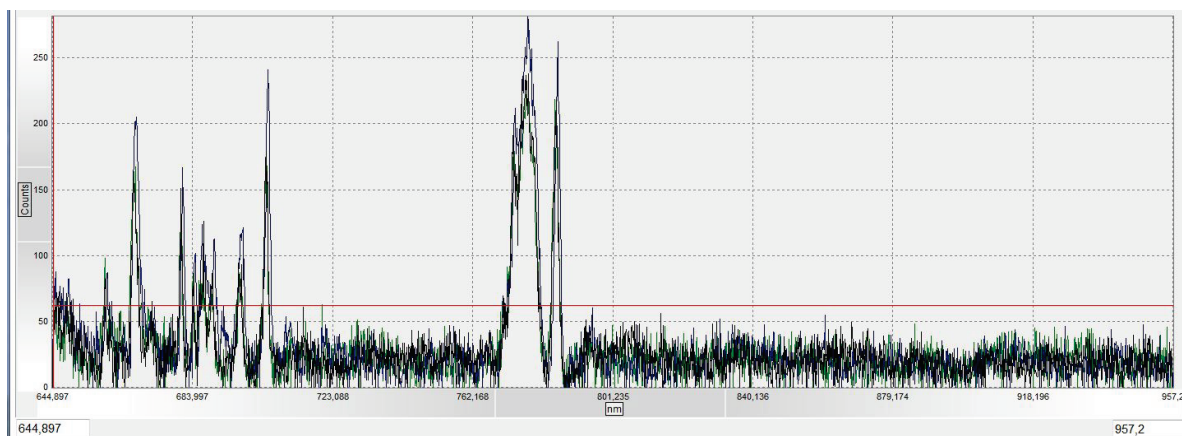


Рисунок 4. Сравнение рамановских спектров покрытия модифицированного наночастицами (Fe-Zn)O (3%) до их погружения в морскую среду и после месяца экспонирования

При регистрации спектров использовались следующие параметры: в качестве возбуждающего был использован красный лазер с длиной волны 632,8 нм, мощностью 10 мВт на предметном столике. Для всех экспериментальных кривых были использованы идентичные условия снятия спектров: режим съемки – накопление, 20 повторений с задержкой 0,01 мс между сканами, продолжительность каждого скана – 1 с, полученные сканы после усреднялись. Размер пинхола – 70 нм, без ослабления мощности входного лазерного излучения. Дифракционная решетка имеет 150 штрихов на мм. К спектрам применялся фильтр «RollingBall» с размером 100 единиц.

Основная идея контроля эффективности испытываемых противообрастающих покрытий заключается в косвенной ее оценке по степени изменения органической структуры матрицы покрытия при формировании био пленки на поверхности субстрата. В процессе биодegradации верхнего слоя покрытия разрушение существующих химических связей и образование новых должно проявляться в изменении соответствующих ИК и рамановских спектров.

Применение указанных спектрометрических методов в течение длительного экспонирования образцов в морской воде позволяет сравнить спектры и выявлять особенности деградационных процессов. На рисунке 4 представлены результаты такого сравнения для наночастиц (Fe-Zn)O с содержанием 3 массовых %. Очевидно, что на спектре не появилось новых пиков, а также не произошло изменений положения существующих. Из этого можно сделать вывод, что новых связей в органической «матрице» поверхности не образовалось, а также не произошло разрушения ранее детектированных связей. Этот установленный факт является косвенным свидетельством устойчивости слоя покрытия к биодegradационным процессам спустя месяц после начала экспонирования.

Параллельно с изучением состояния поверхности методами оптической и лазерной конфокальной микроскопии, рамановской спектроскопии для дополнительного анализа состояния покрытия был применен метод инфракрасной Фурье спектроскопии. Анализ также проводился на оборудовании ЦКП «Молекулярная структура вещества» РЦ СевГУ. Для исследования использовался Фурье-ИК спектрометр Simex FT-801. Примеры спектров покрытия, полученных на приставке многократного нарушенного полного внутреннего отражения с элементом из селенида цинка приведены ниже.

В настоящий момент осуществляется соотнесение полученных ИК спектров, а также сравнение их со спектрами комбинационного рассеяния.

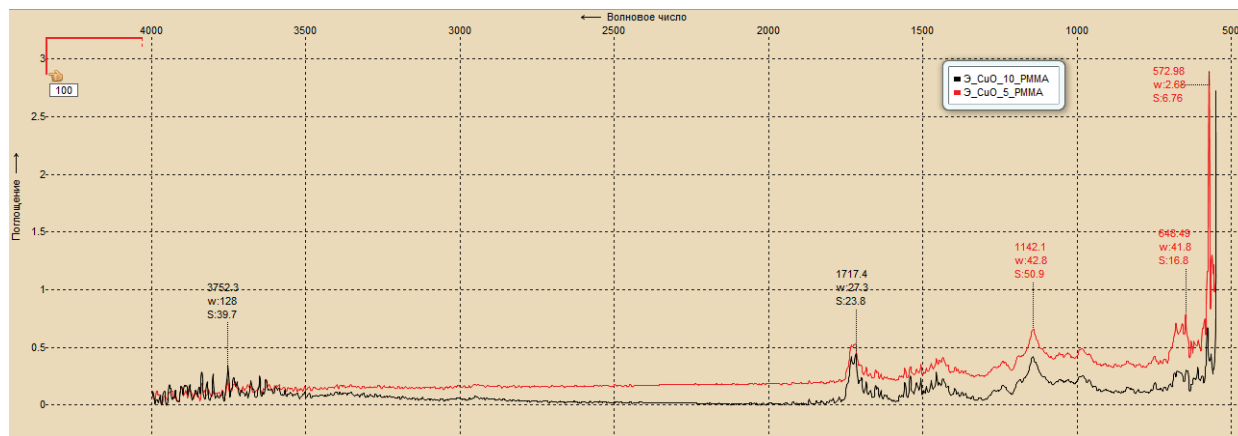


Рисунок 5. Сравнение ИК-спектров ПММА, модифицированного наночастицами CuO. Красная кривая – 5 % наночастиц, черная – 10%

В ходе дальнейшей работы планируется регистрация спектров поверхностей пластин с частотой один раз в месяц, их сравнение с исходными спектрами и анализ возможных изменений состояния поверхности вышеописанными спектрометрическими методами для установления наиболее эффективных составов противообрастающих покрытий, модифицированных наночастицами оксидов металлов.

Работа выполнена при поддержке гранта СевГУ № 47/06-31 «Биологически активные бикомпонентные наночастицы оксидов металлов как основа альтернативных композиций противообрастающих покрытий судов и гидротехнических сооружений».

Список литературы / References:

1. Chambers L.D., Stokes K.R., Walsh F.C., Wood R.J.K. Modern approaches to marine antifouling coatings. *Surface and Coatings Technology*, 2006, vol. 201, iss. 6, DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.08.129.
2. Dobretsov S., Teplitski M., Bayer M., Gunasekera S., Chaidir C., Paul V. Inhibition of marine biofouling by bacterial quorum sensing inhibitors. *Biofouling*, 2011, vol. 27. DOI: 10.1080/08927014.2011.609616.
3. Hellio C., Yebra D. *Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies 1st Edition* Woodhead Publishing, 2009, 784 p.
4. S. Dobretsov J.C. Thomason The development of marine biofilms on two commercial non-biocidal coatings: A comparison between silicone and fluoropolymer technologies, *Biofouling*, 2011, vol. 27, no. 8, DOI: 10.1080/08927014.2011.607233
5. Thomas K.V., Brooks S. The environmental fate and effects of antifouling paint biocides. *Biofouling*, 2010, vol. 26, no. 1, DOI: 10.1080/08927010903216564
6. Inbakandan D., Chandrasekaran K., Stanley S., Kirubakaran R., Venkatesan R., Khan S. Silver nanoparticles with anti microfouling effect: A study against marine biofilm forming bacteria. *Colloids and surfaces. B, Biointerfaces*. 2013, vol. 111, DOI: 10.1016/j.colsurfb.2013.06.048.
7. Callow J., Callow M. Trends in the development of environmentally friendly fouling-resistant marine coatings. *Nat. Commun.*, 2011, vol. 2, DOI: 10.1038/ncomms1251.
8. F. Tepper, M. Lerner, D. Ginley Metallic Nanopowders: An Overview. Encyclopedia Entry. *Dekker Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology*, 2004, vol. 3. DOI: 10.1081/E-ENN-120009110.

STUDY OF SHIPBOARD COATINGS ENRICHED WITH METAL OXIDE NANOPARTICLES BY SPECTROSCOPIC METHODS

Mosunov A.A.¹, Evstigneev V.P.¹, Sizova O.S.^{1,2}, Lerner M.I.³

¹ Sevastopol State University

Universitetskaya str., 33, Sevastopol, 299053, Russia; e-mail: aamosunov@sevsu.ru

² Institute of Natural and Technical Systems

Lenin St., 28, Sevastopol, 299011, Russia

³ Institute of Strength Physics and Materials Science of Siberian Branch Russian Academy of Sciences
pr. Akademicheskii, 2/4, Tomsk, 634055, Russia

Abstract. The paper deals with the spectrometric methodology for estimating the biodegradation resistance of anti-fouling coatings containing nanoparticles of various metals. There are reasons to believe that this variant of biocide composition has lower toxicity in comparison with traditional compositions. The effectiveness of the coatings used in this work was shown earlier on model microorganisms. A state-of-the-art of the problem of antifouling coatings is briefly described as well as prospects of application of its modification with metal and bi-metal oxide nanoparticles. The technique of the experiment to determine the effectiveness of the studied coatings on marine organisms in vivo is described. During investigations by methods of optical and laser confocal scanning microscopy, Raman and infrared spectroscopy, the state of the coating was studied before it was immersed in an aqueous medium, as well as after a month of exposure at a specialized test site in the Sevastopol Bay. The obtained spectra were compared as well as the spectra of "control" samples (without nanoparticles) with the spectra of "working" coatings. It is shown that at the first stage of the research no pronounced changes in the state of the organic matrix of the coating were found.

Key words: nanoparticles, Raman spectroscopy, infrared spectroscopy, antifouling coatings.