

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕТОДАМИ ИНФРАКРАСНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ КОРАБЛЕЙ С БИМЕТАЛЛИЧЕСКИМИ НАНОЧАСТИЦАМИ

Мосунов А.А., Евстигнеев В.П., Сизова О.С., Головченко И.В., Завьялова О.С.,
Полупан Е.С., Дульчук Ю.Р.

Севастопольский государственный университет

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

Поступила в редакцию: 16.08.2020

Аннотация. В работе рассматривается состояние противообрастающих покрытий, модифицированных бикомпонентными наночастицами металлов. Данные покрытия могут быть эффективными средствами защиты кораблей и различных построек, имеющих прямое отношение к водоёмам, от прикрепления к ним различных микро-, а в последствии, и макрообрастателей. Их появление оказывает значительное негативное влияние на эксплуатационные характеристики плавсредств и гидротехнических сооружений вплоть до полной утери работоспособности. Существующие коммерчески доступные покрытия дают отличный результат, но не все из них сохраняют свои первоначальные показатели при длительной эксплуатации, тем самым приводя к необходимости периодической замены покрытия. В этой связи ключевым вопросом становится срок эксплуатации до утери полезных свойств. В дальнейших работах путём исследований методами инфракрасной Фурье спектроскопии планируется изучить состояние покрытия металлических пластин до их погружения в водную среду, а также после различных сроков экспонирования на специализированном полигоне в Севастопольской бухте. В качестве предварительного этапа проведено сравнение спектров до и после экспонирования, а также спектров «контрольных» образцов (без наночастиц) со спектрами «рабочих» покрытий. На основании сравнения данных спектров сделаны первичные выводы об изменениях, которые претерпели покрытия в ходе месяца экспонирования в морской среде. Исходя из полученных результатов, отмечены наночастицы металла, которые приводят к наименьшим структурным изменениям.

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

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 проблем 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. 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.

Основной механизм защитного действия всех противообрастающих красок – выделение (выщелачивание) токсичных или репеллентных соединений, препятствующих гидробионтам-обрастателям оседать и развиваться на окрашенной поверхности. В качестве таких соединений, как в зарубежных, так и отечественных красках используются составы на основе меди (в основном закись меди), металлоорганические соединения олова, мышьяка, кобальта, никеля, цинка, ртути, природные органические соединения, обладающие репеллентным, наркотизирующим действием на личинки обрастателей и современные альтернативные безбицидные компоненты.

Скорость выщелачивания различных токсикантов противообрастающими красками регулирует матрица состава, которая представлена разнообразными лакокрасочными материалами: дивинилацетиленовыми, виниловыми, перхлорвиниловыми полимерами, полимерами на основе акриловой кислоты (полиакрилаты), канифолью, парафином, латексами. Основная цель подбора компонентов для матрицы – обеспечить равномерное, достаточно эффективное выщелачивание биоцидов.

Противообрастающие покрытия с биоцидами являются наиболее надежным способом предотвращения биологического обрастания в настоящее время. Преимуществами таких покрытий является простота нанесения, относительно низкая стоимость, возможность применения в разнообразных условиях.

Однако многочисленные исследования показывают, что все имеющиеся на данный момент решения имеют недостаточную эффективность. В связи с этим до сих пор сохраняется актуальность разработок новых высокоэффективных покрытий, препятствующих морскому биообрастанию судов и гидротехнических сооружений с одной стороны, и малотоксичных для окружающей среды – с другой.

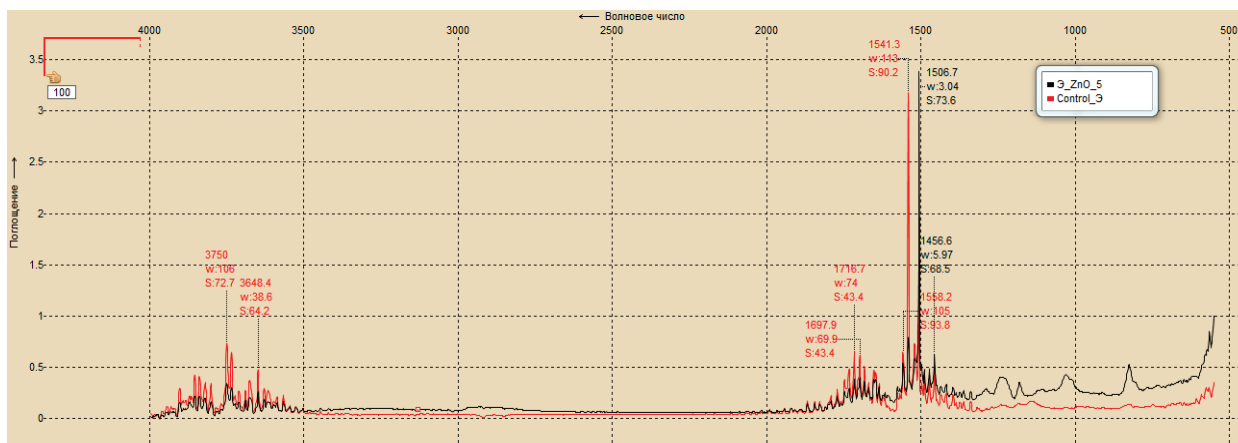


Рисунок 1. ИК-спектр ЭС и Э-ZnO_5 композита

Одним из основных трендов развития мировой науки в этом направлении является разработка новых, менее токсичных, но эффективных покрытий для профилактики биологического обрастания, основанных на применении наночастиц биологически активных металлов и их оксидов.

В текущей работе исследовались покрытия из эпоксидной смолы (в дальнейшем ЭС), а также её комплексов с наночастицами цинка, железа и меди в отсутствии и наличии полиметилметакрилата аммония (PMMA).

Спектр покрытия, содержащего чистую ЭС, приведен на рисунке 1 (красный). Наличие интенсивной полосы при 1541 см⁻¹, и менее интенсивного набора полос в диапазоне 1300-1500 см⁻¹ относятся к колебаниям ароматического кольца олигомера [1]. Кроме того, серии полос в диапазоне 1300-1500 см⁻¹ относятся к деформационным колебаниям метильной и метиленовой групп. Колебания при 3500-3700 см⁻¹ соответствуют колебаниям гидроксильных групп. Слабая полоса симметричных колебаний эпоксидных групп (1250 см⁻¹) перекрывается полосой симметричных колебаний связи =C–O–C (1255 см⁻¹) [2]. Спектр композита Э-ZnO_5 (где 5-процентное содержание наночастиц в растворе; аналогично для других комплексов) (рис. 1) содержит те же полосы. Интенсивный пик ЭС при 1541 см⁻¹ сдвигается на 1506 см⁻¹ в композите, что может быть обусловлено образованием водородных связей между полимерной матрицей и наночастицами. Пики Zn–O наблюдаются в области 450-600 см⁻¹, вероятно в данном спектре они не попали в исследуемую область [3].

На рисунке 2 приведены ИК-спектры Э_PMMA (полиметилметакрилат аммония) и композита Э-FeZnO_PMMA. Спектры полностью идентичны друг другу. Полученный спектр Э-ZnO_5 композита практически идентичен спектру композита Э-FeZnO_5. На нем также идентифицируются полосы, характерные для ЭС и небольшое смещение при 1506 см⁻¹.

Полоса поглощения при 1143 см⁻¹ соответствует устойчивой цис-конформации эфирной группы ПММА [4]. Интенсивная полоса при 1718 см⁻¹ подтверждает наличие сложно-эфирной группы C=O [5]. Кроме того, в образце присутствует небольшое количество воды в виде колебаний гидроксильных групп при 3500-3700 см⁻¹. Колебаний, характерных для ЭС в образце не обнаруживается. Аналогичная картина наблюдается для композита Э-ZnO_5_PMMA. На ИК-спектре отображаются только полосы, соответствующие PMMA (рис. 3).

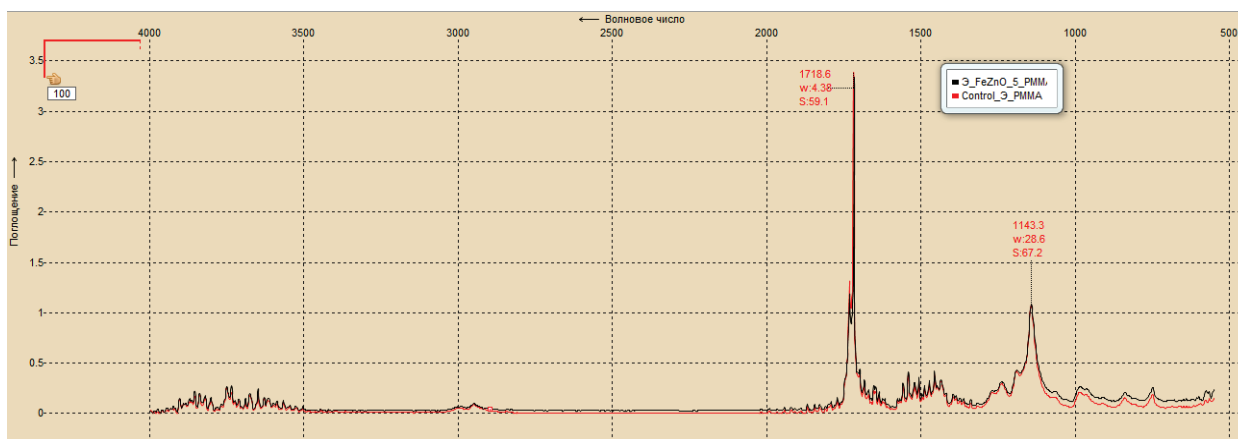


Рисунок 2. ИК-спектры Э-FeZnO_5_PMMA композита и полимерной матрицы Control_Э_PMMA

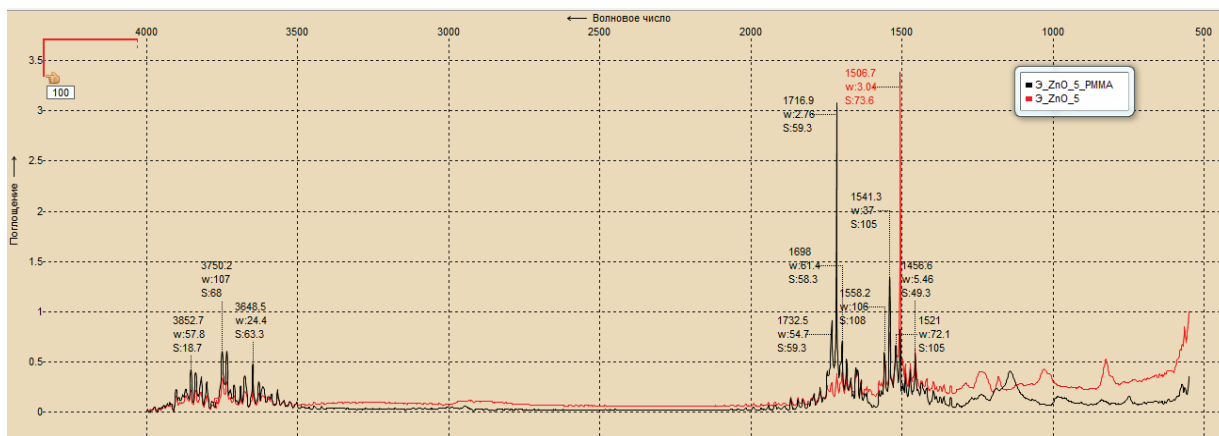


Рисунок 3. ИК-спектры композита Э-ZnO₅-PMMA

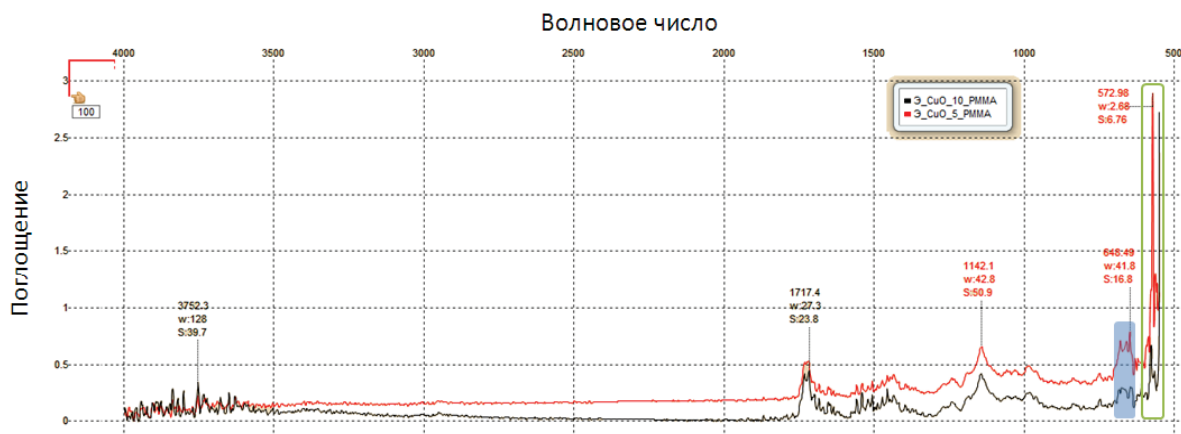


Рисунок 4. ИК-спектры композита Э_CuO₁₀-PMMA и Э_CuO₅-PMMA

В присутствии наночастиц CuO в композитах Э_CuO₁₀-PMMA и Э_CuO₅-PMMA (рис. 5), помимо основных полос, соответствующих PMMA, присутствуют дополнительные полосы при 570 см⁻¹ и 648 см⁻¹. Основная полоса при 570 см⁻¹ обусловлена наличием связи Cu-O в CuO (область в зелёной рамке на рис. 4) в моноклинной фазе. Наличие полосы в диапазоне от 605 до 660 см⁻¹ (при 648 см⁻¹) указывает на присутствие, помимо CuO, другой фазы, то есть Cu₂O (область выделена синим на рис. 4) [6]. Примечательным является тот факт, что увеличение концентрации наночастиц меди в растворе приводит к ослаблению отклика Cu₂O на ИК спектре, т.е. к уменьшению удельной концентрации данной фазы (на общем фоне).

Работа выполнена при поддержке Внутреннего гранта СевГУ «Биологически активные бикомпонентные наночастицы оксидов металлов как основа альтернативных композиций противообрастающих покрытий судов и гидротехнических сооружений», 47/06-31.

Список литературы / References:

1. Guo J. et al. Reinforced magnetic epoxy nanocomposites with conductive polypyrrole nanocoating on nanomagnetite as a coupling agent. *RSC advances*, 2014, vol. 4, no. 69, pp. 36560-36572.
2. Чашкин М.А. и др. ИК спектроскопическое исследование структуры эпоксидной композиции, модифицированной медь/углеродным наноккомпозитом, и процессов, связанных с ее модификацией. *Химическая физика и мезоскопия*, 2012, т. 14, № 2. [Chashkin M.A. et al. IR spectroscopic study of structure of epoxy composition modified by copper/carbon nanocomposite and processes related to its modification. *Chemical physics and mesoscopy*, 2012, vol. 14, no. 2. (In Russ.)]
3. Othman N.H. et al. Highly dispersed graphene oxide-zinc oxide nanohybrids in epoxy coating with improved water barrier properties and corrosion resistance. *Journal of Coatings Technology and Research*, 2020, vol. 17, no. 1, pp. 101-114.
4. Абдуллаев Х.М., Шаимов Э.Д., Табаров Ф.С. ИК-спектроскопическое исследование спектров поглощения исходных и фуллеренсодержащих плёнок полиметилметакрилата, полученных из растворов в толуоле, бромбензоле и ортоксилоле. *Доклады Академии наук Республики Таджикистан*, 2013, т. 56, № 3. [Abdullaev H.M., Shaimov E.D., Tabarov F.S. IR-spectroscopic study of absorption spectra of initial and fullerene-containing films of polymethylmethacrylate obtained from solutions in toluene, brombenzene and orthoxylyene. *Reports of the Academy of Sciences of the Republic of Tajikistan*, 2013, vol. 56, no. 3. (In Russ.)]

5. Sugumaran D., Karim K.J.A. Removal of copper (II) ion using chitosan-graft-poly (methyl methacrylate) as adsorbent. *Eproc. Chem.*, 2017, vol. 2, pp. 1-11.
6. Ethiraj A.S., Kang D.J. Synthesis and characterization of CuO nanowires by a simple wet chemical method. *Nanoscale research letters*, 2012, vol. 7, no. 1, p. 70.

INFRARED SPECTROSCOPY OF PROTECTIVE COVERINGS OF SHIPS WITH BIMETALLIC NANOPARTICLES

Mosunov A.A., Evstigneyev V.P., Sizova O.S., Golovchenko I.V., Polupan E.C., Dulchuk Yu.

Sevastopol State University

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

Abstract. The paper considers the condition of anti-fouling coatings modified by biocomponent metal nanoparticles. These coatings can be effective means of protection of ships and various structures directly related to water bodies from the attachment of various micro- and, subsequently, macro-fouling to them. Their appearance has a significant negative impact on the performance of watercraft and hydraulic structures up to complete loss of serviceability. Many offered coverings yield excellent result. But far not all of them keep the initial indicators at long-term operation, thus leading to necessity of periodic replacement of the covering. And from this point of view the term of operation before the loss of useful properties becomes a key issue. The condition of metal plates covering before their immersion in water environment, and also after one month of exposure on a specialized polygon in the Sevastopol bay was studied by methods of IR Fourier spectroscopy. Spectra before and after exposure, as well as spectra of "control" samples (without nanoparticles) with spectra of "working" coatings are going to be compared. The first step of this research is the comparison of pure and modified epoxy resin IR specters. Based on the obtained results, metal nanoparticles that lead to the smallest structural changes were selected.

Key words: *nanoparticles, infrared Fourier spectroscopy, anti-fouling coverings.*