



## ЗОНДОВАЯ МИКРОСКОПИЯ НАНО- И МИКРОСТРУКТУРИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ПРЕДОТВРАЩАЮЩИХ МОРСКОЕ БИООБРАСТАНИЕ

Т.Е. Суханова

*Федеральное государственное бюджетное учреждение «Ордена Ленина и ордена Трудового  
Красного Знамени научно-исследовательский институт синтетического каучука имени  
академика С. В. Лебедева»*

*ФГБУ «НИИСК», г. Санкт-Петербург, Россия*

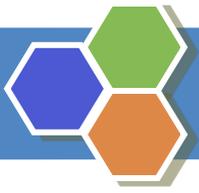
*[t.sukhanova@fgupniisk.ru](mailto:t.sukhanova@fgupniisk.ru)*

# План доклада

- 1) Введение: Сканирующая зондовая микроскопия в физике поверхности и бионанотехнологиях
- 2) Проблема биологического обрастания судов и гидротехнических сооружений
- 3) Развитие подходов к решению проблемы морского обрастания
  - ▶ «Биомиметический» подход к созданию противообрастающих материалов
- 4) Разработка противообрастающих полимерных покрытий в ФГБУ «НИИСК»
- 5) Заключение: Будущее за **безбиоцидными нетоксичными** стратегиями и покрытиями для защиты от обрастания

# 1) Сканирующая зондовая микроскопия в физике поверхности и бионанотехнологиях

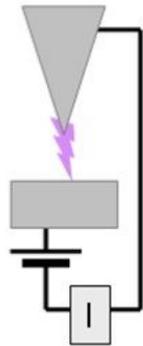
- ▶ Сканирующая зондовая микроскопия (СЗМ) - один из самых мощных современных методов исследования морфологии, локальных физико-химических и других свойств поверхности твердых тел с **нанометровым и/или атомарным** пространственным разрешением.
- ▶ К СЗМ относятся **сканирующая туннельная микроскопия (СТМ), атомно-силовая микроскопия (АСМ)**, Кельвин-зонд микроскопия (КЗМ), электросиловая микроскопия (ЭСМ), магнитно-силовая микроскопия (МСМ), **ближнепольная оптическая микроскопия (БОМ)**, и др.
- ▶ В комплексе с СЗМ обычно используют электронно-лучевые методы исследования - растровую и просвечивающую электронную микроскопию (РЭМ и ПЭМ).



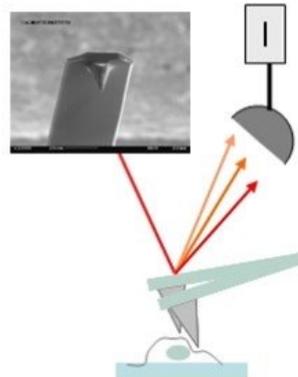
## Сканирующая зондовая микроскопия (Scanning Probe Microscope, SPM)

### Scanning Probe Microscopy (SPM)

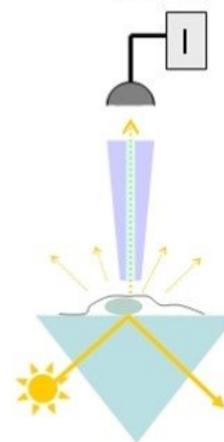
Scanning Tunneling  
Microscopy (STM)



Atomic Force  
Microscopy (AFM)



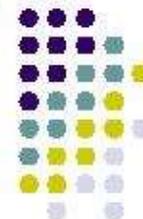
Scanning Near-field  
Optical Microscopy  
(SNOM)



Позволяет формировать трехмерное изображение поверхности образца



## Принципы сканирующей зондовой микроскопии



Сравнительная характеристика различных методов микроскопического исследования поверхности твердых тел

Метод	Увеличение	Рабочая среда	Размерность изображения	Воздействие на образец
Оптическая микроскопия	$10^3$	воздух жидкость	2D	неразрушающий
Лазерное сканирование	$10^4$	воздух жидкость	2D	неразрушающий
Сканирующий электронный микроскоп	$10^6$	вакуум	2D	разрушающий
Автоэлектронный и автоионный микроскопы	$10^7-10^8$	вакуум	2D	разрушающий
Просвечивающий электронный микроскоп	$10^7-10^8$	вакуум	2D	разрушающий
Ионный микроскоп	$10^9$	вакуум	2D	разрушающий
Сканирующий зондовый микроскоп	$10^9$	вакуум воздух жидкость	3D	неразрушающий

## Атомно-силовой микроскоп (АСМ)

- ❑ АСМ и СТМ — частные случаи сканирующей зондовой микроскопии
- ❑ Одно из важных преимуществ АСМ — возможность его применения при исследованиях биологических образцов: он не требует вакуума или тонких слоев (в отличие от электронного микроскопа).
- ❑ Принцип его работы заключается в том, что на малых расстояниях между зондом и образцом действует сила, величина и направление которой зависят от зазора. Эту силу измеряют, закрепляя иглу зонда на упругом консольном подвесе (кантилевере) и определяя ее отклонение.

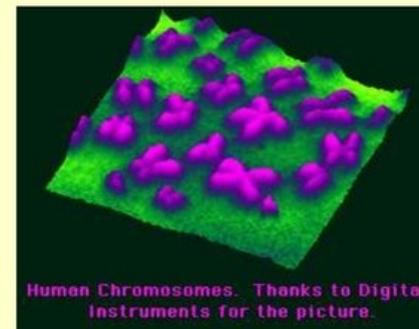


Бактерия из рода Pseudomonas



Разрешение таких микроскопов достигает доли нанометров, что позволяет наблюдать атомы!

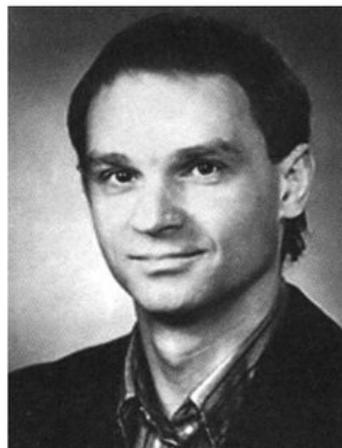
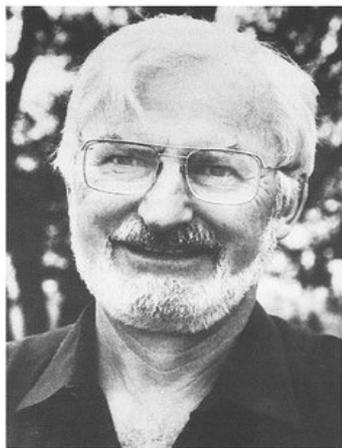
Атомно-силовой микроскоп MFP-3D-BIO™ для исследования биологических объектов





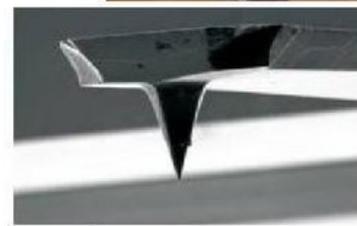
## 42-я годовщина создания СЗМ

### Сканирующая зондовая микроскопия



*Генрих Рорер      Герд Биннинг  
(Швейцарское отделение IBM)*

1981 г. – создание сканирующего туннельного микроскопа, получение атомарного разрешения.  
1986 г. - Нобелевская премия по физике.

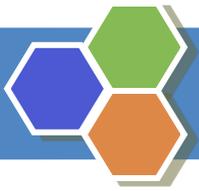


**атомы на подложке**

20

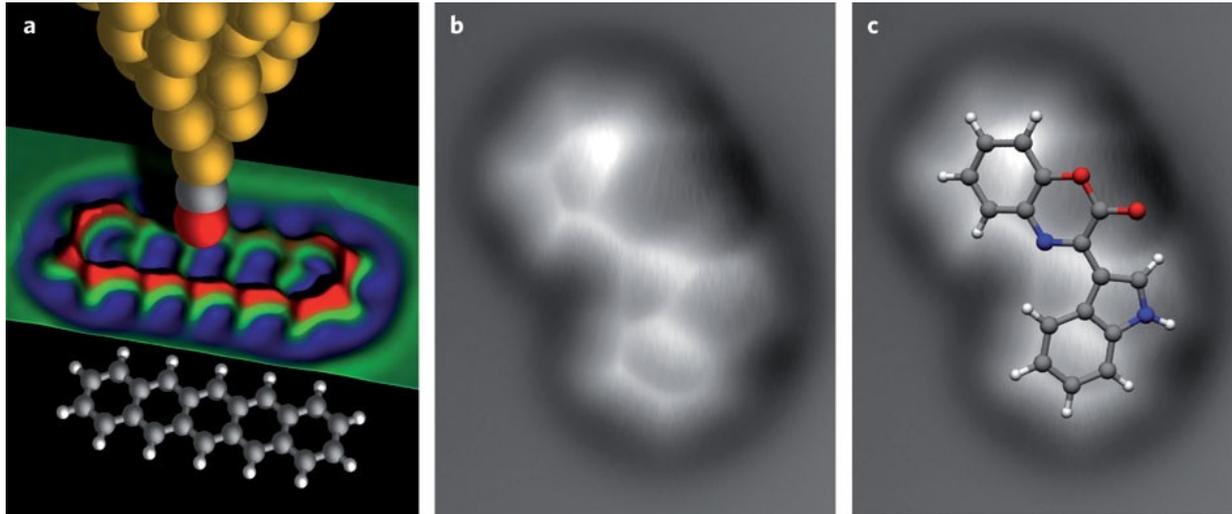
СТМ-изображение **атомов ксенона** - 3-D изображение логотипа IBM, расстояние между атомами ксенона – **1,3 нм**





## Бесконтактная атомно-силовая микроскопия (NC-AFM)

Измерения NC-AFM отдельных молекул пентацена и цефаландола А

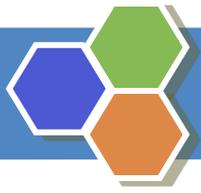


**а)** Модель кофункционального зонда (с молекулой монооксида углерода на острие зонда) над молекулой **пентацена**. Измеренные параметры АСМ показаны в виде карты с цветовой кодировкой ( $\Delta f$  = от -7 Гц (синий) до -2 Гц (красный); амплитуда колебаний  $A = 0,02$  нм).

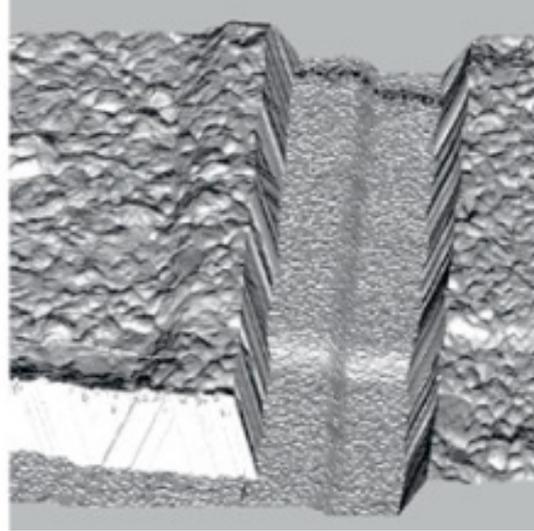
**б)** **Цефаландол А**. Размер изображения  $1,6$  нм  $\times$   $1,9$  нм;  $A = 0,05$  нм; серая шкала от -7 Гц (темная) до +2 Гц (яркая).

**с)** то же изображение, что и **(б)** с наложением молекулярной модели цефаландола А. 2010).

**Первый в мире** успешный эксперимент применения АСМ для определения неизвестной молекулярной структуры химического соединения!



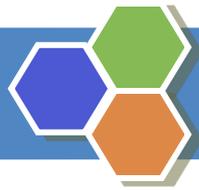
## СЗМ сегодня



*"Нанофаб" (слева) с модулем АСМ-литографии (справа) и изображением полученной микроструктуры (по центру)*



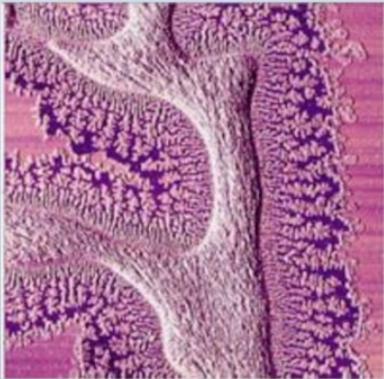
*Малый нанотехнологический комплекс «Нанофаб-25» объединяет несколько модулей*



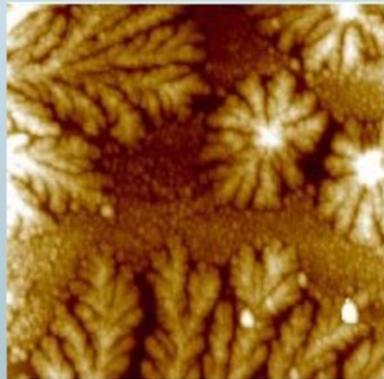
# Морфология и распределение фаз в тонких пленках полимеров и коллоидов (АСМ)

## Примеры АСМ изображений <sup>32</sup>

Топография  
(полуконтактная АСМ)



Кристаллизация монослоя  
оксида полиэтилена  
20 мкм x 20 мкм



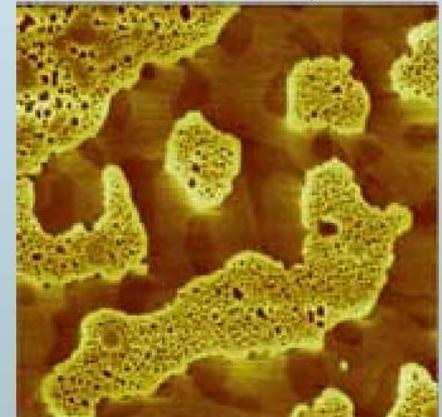
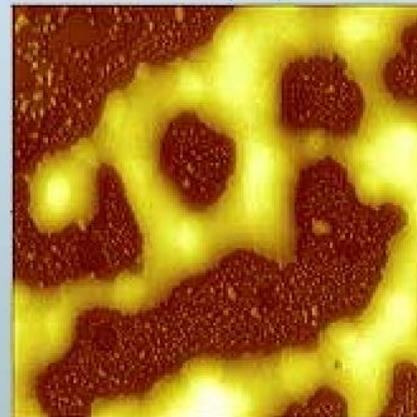
Коллоидное золото  
14 мкм x 14 мкм

## Примеры АСМ изображений <sup>33</sup>

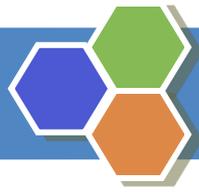
Полуконтактная мода

Топография

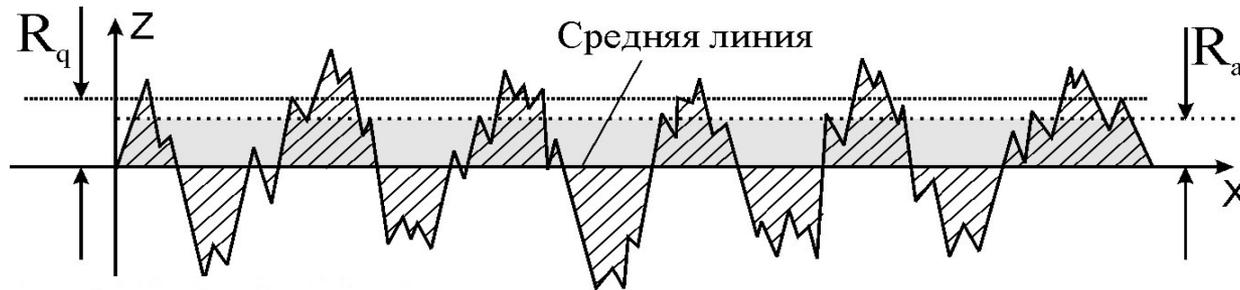
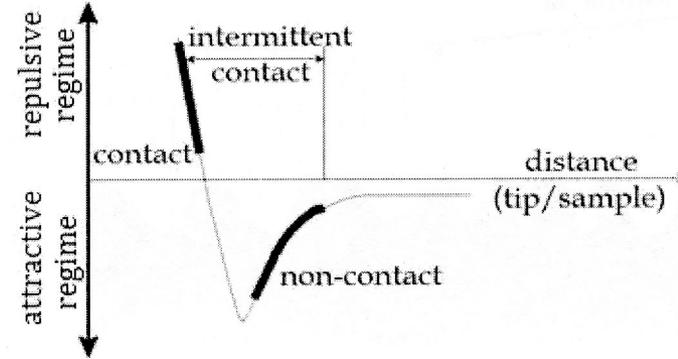
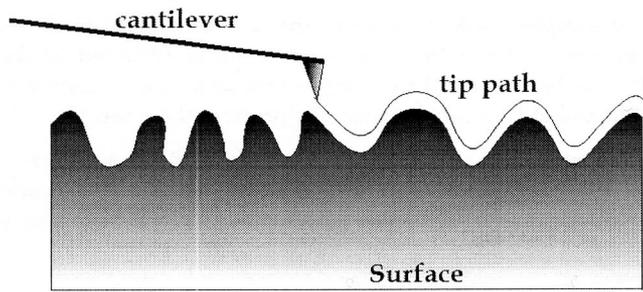
Фазовый контраст



Трехфазная полимерная пленка (PMMA)  
5 мкм x 5 мкм



# Важнейшая характеристика поверхности - шероховатость (определение с помощью АСМ)



$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |Z(x)| dx$$

среднее арифметическое отклонение высоты профиля

$$R_q = \sqrt{\frac{1}{L} \int_0^L |Z^2(x)| dx}$$

среднеквадратичное отклонение высоты профиля





## 2) Проблема биоповреждений и биообрастания судов, гидротехнических сооружений и конструкций



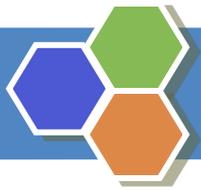


Обрастание днища  
корабля



Биоповреждения  
железобетона

- ❖ **Биообрастанием** называется **прикрепление микроорганизмов, грибов и гидробионтов** к поверхности твердых объектов, в результате которого снижается экономическая ценность материалов, сырья и изделий, нарушаются процессы их эксплуатации
- ❖ **Ущерб** от биообрастания достигает **150 млрд. долларов в год**, а суда, подверженные обрастанию, могут потерять до 40 – 50 % скорости хода, что приводит к **потере маневренности и перерасходу топлива**
- ❖ Можно выделить **3 группы организмов**, обеспечивающих **макрообрастание, микрообрастание и нанообрастание**



# Основные виды макрообрастателей



1. Баланусы (*Balanus balanus*)



2. Колония асцидии (*Botryllus schlosseri*)



3. Колония мшанок (*Flustrellidra hispida*)



4. Раковины черноморских мидий (*Mytilus galloprovincialis*)



5. Раковины большого спирорбиса (*Spirorbis validus Verrill*)

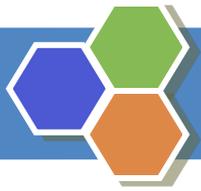


6. Морские уточки (*Lepas anatifera*)

Водоросли	Животные			
	С твёрдым панцирем			
	Беспозвоночные			

В Чёрном море

В Средиземном море



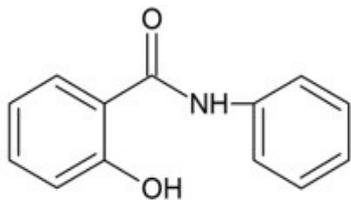
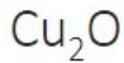
# Актуальность проблемы



**Биоповреждению и биообрастанию** подвергаются **все материалы**, эксплуатация которых происходит в воде или условиях повышенной влажности.

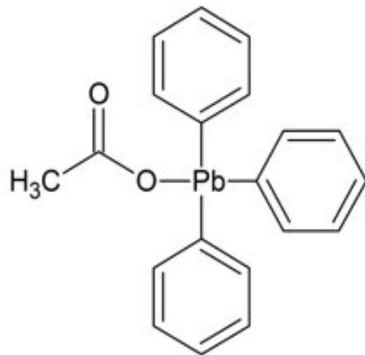
Больше всего из-за биообрастания и биокоррозии **страдают суда, плавучие средства, портовые сооружения, нефтегазопроводы и водоводы**, которые эксплуатируются непосредственно в водоемах или во влажной атмосфере

# Защита от биоповреждений и морского обрастания

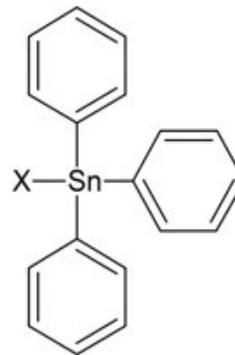


Оксид  
меди(I)

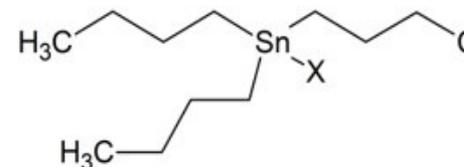
Аниlid салициловой  
кислоты



Трифенилацетат  
свинца



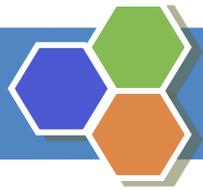
Галогениды  
трифенилолова



X = F, Cl, I

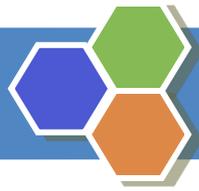
Галогениды  
трибутилолова

**Биоциды, применяемые в промышленных противобрастающих красках**

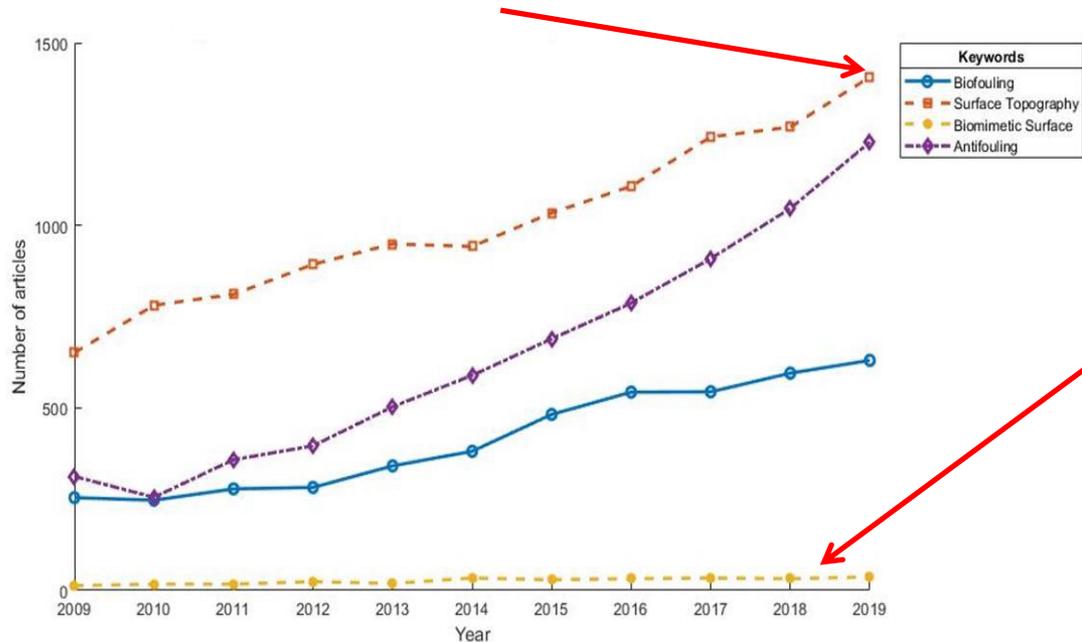


## Проблема биоповреждений и биообрастания судов, гидротехнических сооружений и конструкций приобретает планетарный масштаб

- ▶ В 2001 году была принята резолюция, ограничивающая использование оксида трибутил олова в противообрастающих красках и покрытиях.
- ▶ С 2008 года такие материалы запрещены к использованию.
- ▶ В настоящее время в противообрастающие краски вводят до 50 масс. % соединений меди, которые в скором времени будут запрещены из-за высокой токсичности.
- ▶ Ведется активный поиск альтернативных решений, обеспечивающих экологическую безопасность



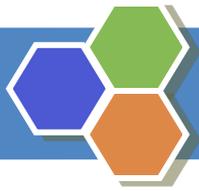
## Публикационная активность в области защиты от обрастания



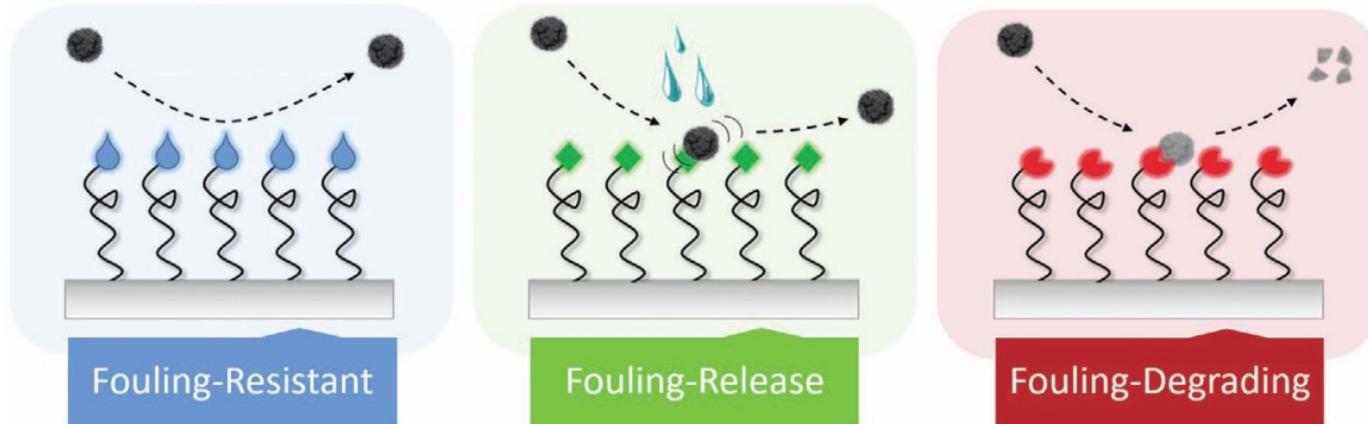
Comparison of the research trends of keyword selected articles from 2009–2019 indexed by Web of Science

Surprisingly, the subject area of «**biomimetic surfaces**» was among the least researched areas of interest during these 10 years

► A search for new **non-toxic marine coatings** meant that the opportunity to explore “**green**” **methods of antifouling** had arisen, with the consequence that developing non-biocidal methods of preventing fouling



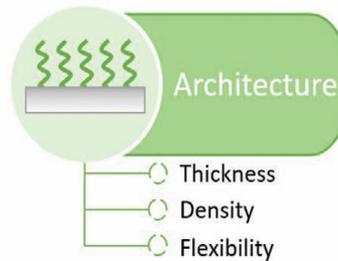
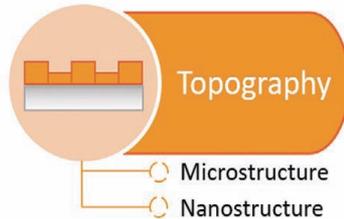
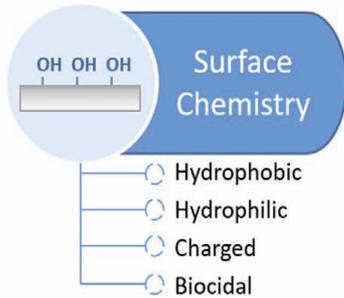
# The three principal antifouling strategies



- 1) **preventing** foulants (proteins, algae, bacteria) **from attaching** to the surface (**fouling-resistant**),
- 2) **weakening** the foulant -surface **adhesion** and **facilitates easy removal** of adsorbed foulants (**fouling-release**),
- 3) **degrading/killing** biofoulants by the action of bactericidal functionalities (**fouling-degrading**).

The existence of different types of fouling (about 4000 species) demands a **variety of antifouling coating strategies!**

# Три подхода к созданию поверхности с противообрастающими свойствами



- 1) modification of surface chemistry,
- 2) surface topography,
- 3) coating architecture

**1) Surface chemistry:** according to Whitesides, surfaces resisting fouling have **three common features**: they are **hydrophilic, hydrogen bond-forming and electrically neutral**

► the **tightly bound water layer** forms a physical and free energy barrier, preventing adsorption

A lower surface energy, such as a **hydrophobic** surface, provides the surface with a **higher self-cleaning potential**

► **surface charge** can also play an important role in preventing nonspecific adhesion.

► by incorporating (charged) **antimicrobial/biocidal moieties** inside the coating, microorganisms can be killed upon settlement

**2) Surface topography** can impede the settlement of microorganisms by imposing **size restrictions**.

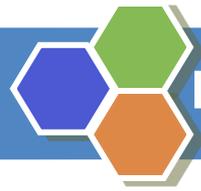
Microorganisms prefer to settle in areas that are slightly larger than themselves in order to achieve maximum protection and surface area contact.

**3) The architecture** involves **structuring** of the **coating interior**.

This strategy is most relevant when working with structured soft matter, such as **polymer brushes**

**Tuning of the brush architecture** (i.e., linear brush, bottlebrush, cyclic brush, etc.) may enhance control over the surface formation and coverage, provide better access to specific functional groups, enable the formation of structured surfaces, and limit the interaction between foulants and the underlying surface.

The **grafting density, thickness and flexibility** of the **polymer brush** are essential parameters that should always be taken into account when designing such coatings.

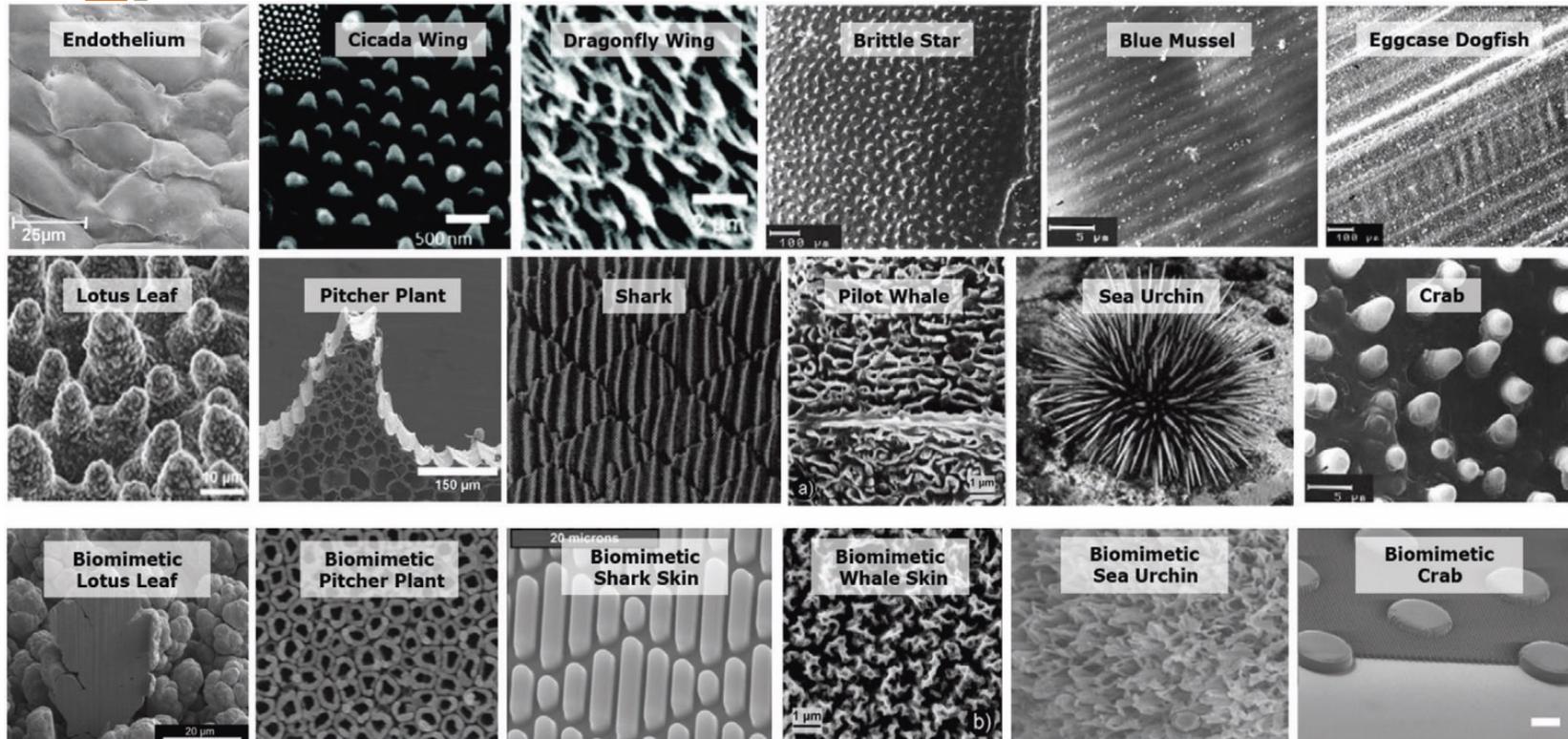


### 3) From natural to Biomimetic Surfaces and Polymeric Coatings

- ▶ **Micro- and nanotopography (STM, AFM, SEM, TEM)**
- ▶ **Water repellence and self-cleaning property (OM, AFM, SEM)**
  - ▶ **Wet and dry adhesion**
  - ▶ **Friction reduction**



# SEM images of natural and biomimetic microtextured surfaces

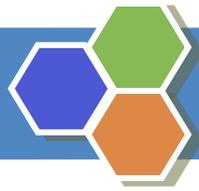


► The third row shows **artificial structured surfaces** inspired by the **microtopographies** of the row above.

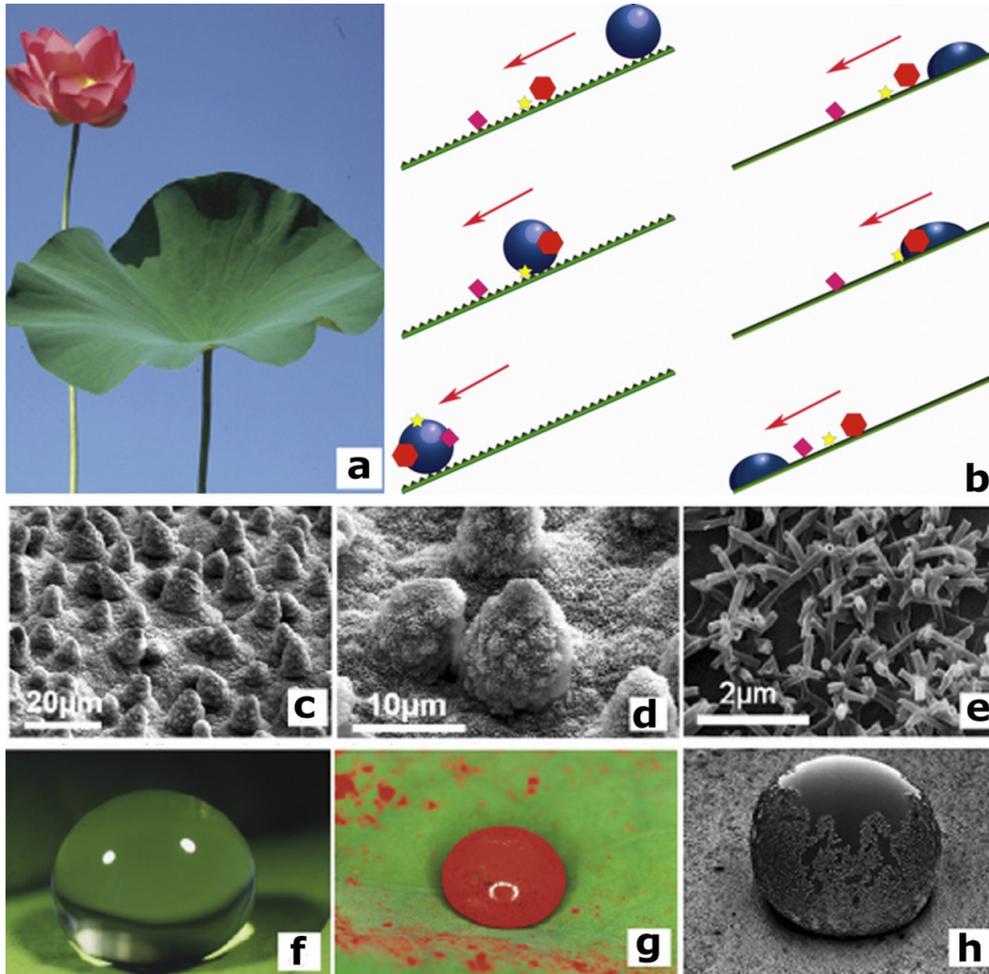
- 1) Endothelium . Cicada wing and dragonfly wing. Brittle star, blue mussel, eggcase dogfish.
- 2) Lotus leaf. Pitcher plant . Shark skin. Pilot whale. Sea urchin. Crab.
- 3) Biomimetic lotus leaf. Biomimetic Pitcher Plant. Biomimetic shark skin. Biomimetic whale skin. Biomimetic sea urchin. Biomimetic crab

**Эндотелий, крыло цикады и крыло стрекозы, морская звездочка, голубая мидия, икринка морской рыбы-собака.**

**Лист лотоса, кувшинное растение, акуляя кожа, кожа кита-лоцмана, морской еж, краб.**



# Water repellence and self-cleaning property of the Lotus surface



(a) A flowering plant of **Lotus** (*Nelumbo nucifera*)

(b) Schematic representation of the motion of a droplet on an inclined **nanostructured superhydrophobic surface** covered with contaminating particles (lotus effect): As the droplet rolls off the surface it picks up the particles and hence **cleans it** (left). On the contrary, in the case of a smooth surface the particles are only redistributed by the moving droplet (right).

(c–e) The SEM micrographs show **the Lotus leaf surface** in different magnifications:

(c) randomly distributed **micro-sized cell papilla** (**клеточные сосочки микронного размера**);

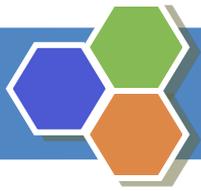
(d) a detail of the cell papilla

(e) the **epicuticular nanosized wax tubules** (**эпикуткулярные наноразмерные восковые трубочки**) on the cells.

(f) a **spherical water droplet** on a superhydrophobic leaf (OM),

(g) **lipophilic particles (Sudan-red)** adhere on the surface of a water droplet, rolling over the Lotus leaf.

(h) The SEM micrograph of a **droplet** illustrates the **superhydrophobic property** of the leaf surface



# Wet and dry adhesion

(1a): Close-up photograph of the **underside of a gecko's (*Gecko gecko*) foot** as it walks on vertical glass.

(1b)-(1d) SEM micrographs of the **hierarchical structures on the foot** of the gecko that provide its **supreme adhesion**.

(1b) and (1c) are different magnifications of **rows of setae**,

(1d) higher magnification SEM image where **spatulae** can be seen branching from the tip of each seta.

**ST: seta; SP: spatula; BR: branch.**

Image (1a) by Bjørn Christian Tørrissen;

SEM images:

(2c) **a frog toe pad**

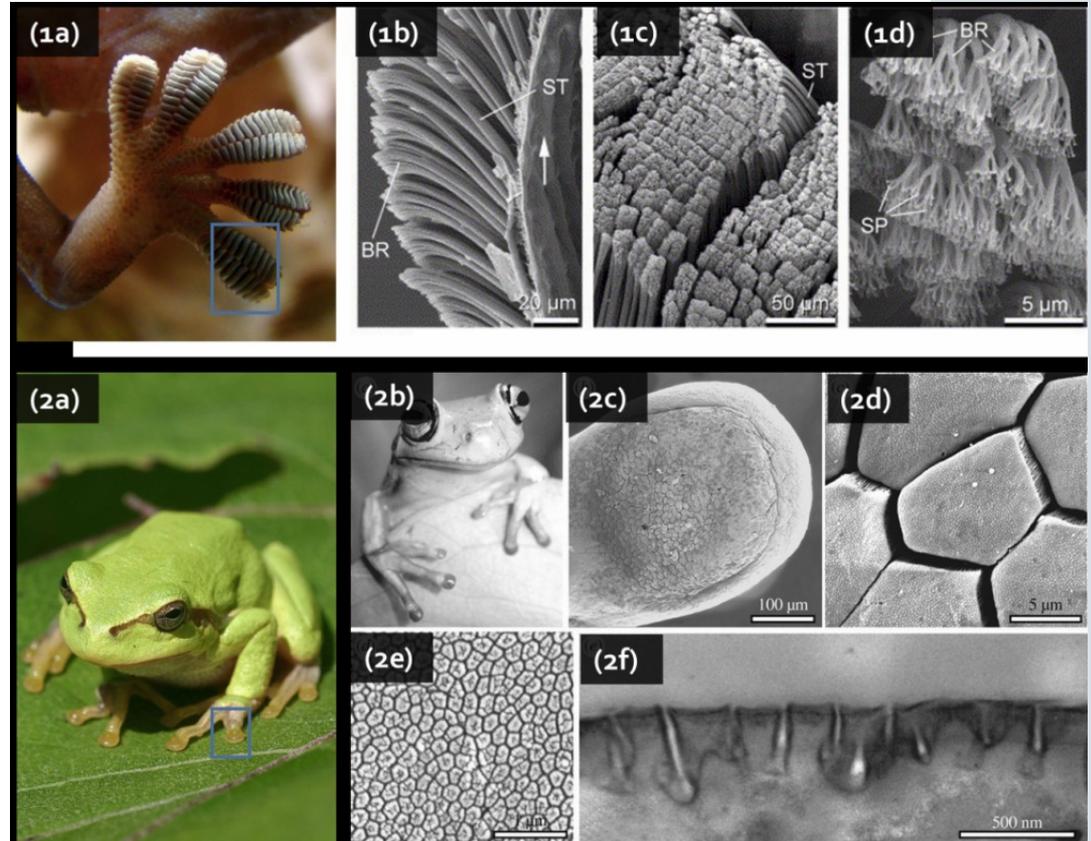
(2d) hexagonally aligned **epithelial cells**,

(2e) high magnification of a **single hexagonal cell** decorated with **nanocolumns**,

TEM image

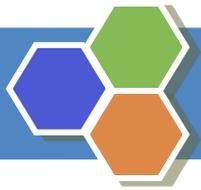
(2f) of cross-section through cell surface.

Image (2f) by Christoph Leeb

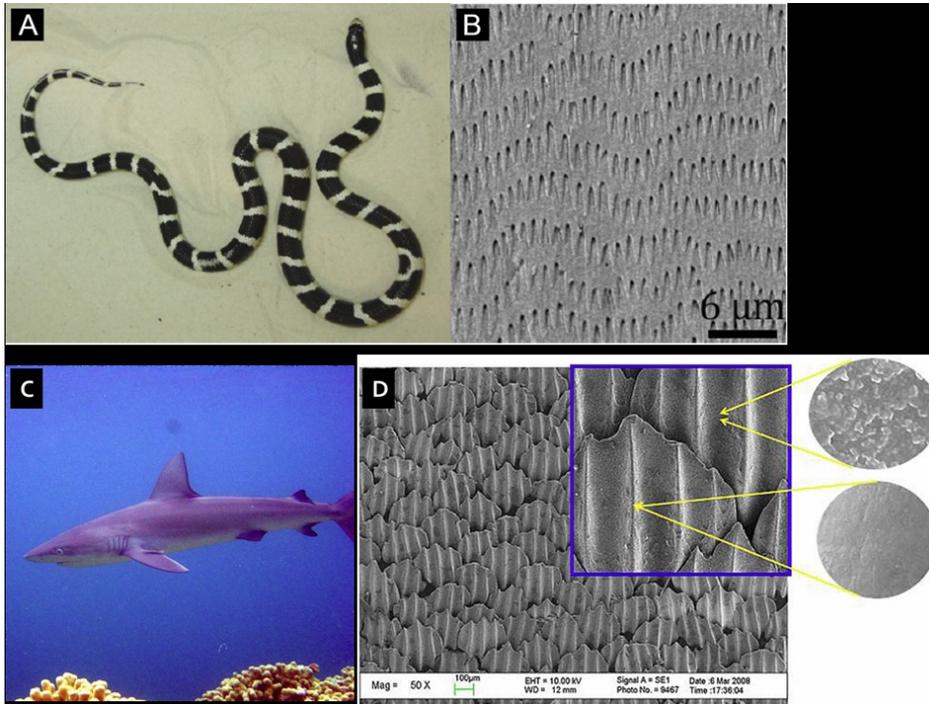


(2a): *European tree frog (*Hyla arborea*)*.

(2b): *White's tree frog (*Litoria caerulea*)*.



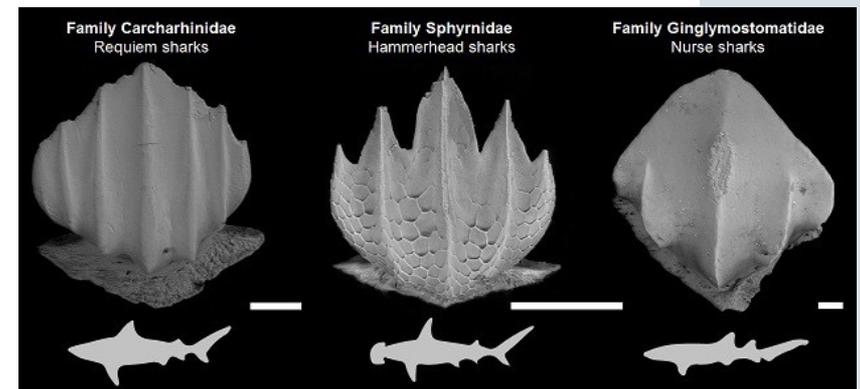
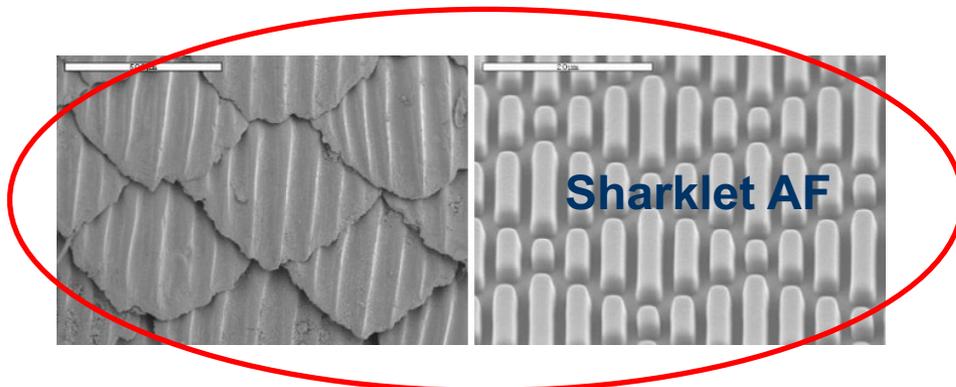
# Friction reduction



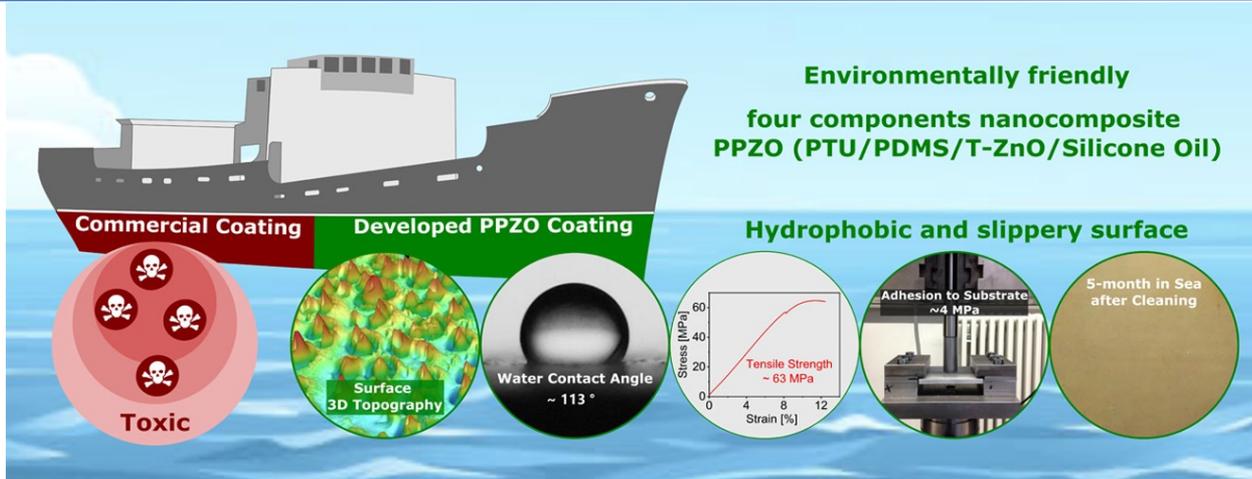
- (A) California King Snake (*Lampropeltis getula californica*, and
- (B) SEM-image of the ventral scales of its skin
- (C) Galapagos shark (*Carcharhinus galapagensis*).
- (D) Scale patterns on various fast-swimming sharks (the scale bar is 0.5 mm).

Images (A) and (B) were taken from [114] licensed under Creative Commons 2.0 from *Beilstein Journal of Nanotechnology*.

Image (D) was adopted from “X. Pu, G. Li, and H. Huang, “Preparation, anti-biofouling and drag-reduction properties of a biomimetic shark skin surface,” *Biol. Open*, vol. 5, no. 4, pp. 389–396, Apr. 2016.”



# An environmentally friendly fouling-release coating



Coatings with high mechanical strength, good adhesion to substrates, and **long-term biofouling control property**.

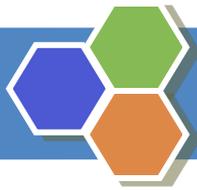
▶ A **four-component nanocomposite** from mechanically stable matrix **polythiourethane (PTU)**, 1 wt% low surface free energy and rubber-like **polydimethylsiloxane (PDMS)**, 1 wt% lubricant **silicone oil**, and 1 wt% tetrapodal shaped **micro-nano ZnO (t-ZnO) filler particles**, named **PPZO**.

▶ The rubber-like PDMS formed microdomains at the PTU/air interface, while silicone oil was distributed between the PDMS microdomains.

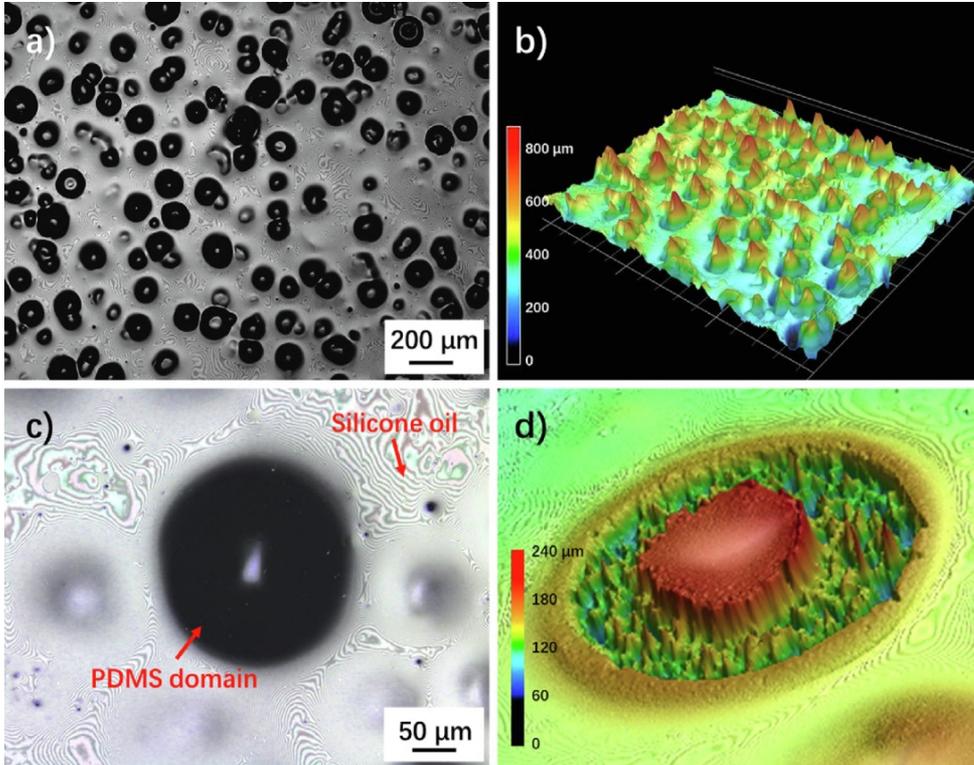
▶ The adhesion strength of PPZO to the substrate was 30 times higher than that of pure PDMS.

▶ After a five-month dynamic field test, the PPZO surface revealed much less biofouling than the references (AlMg3 and PTU), confirming its long-term biofouling control property. The attached algae on PPZO could easily and completely be removed by gentle brush cleaning.

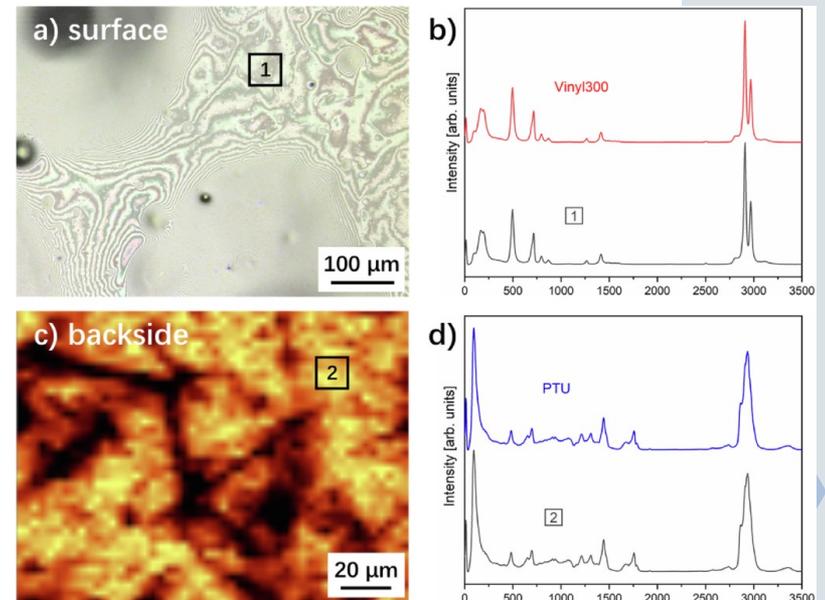
▶ The good biofouling control property of PPZO can be attributed to the increased water repellency (signified by the increased water contact angle) and the surface slippage by silicone oil incorporation.



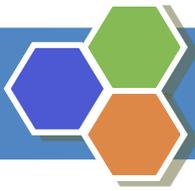
# 2D and 3D confocal microscopy images of the PPZO surface



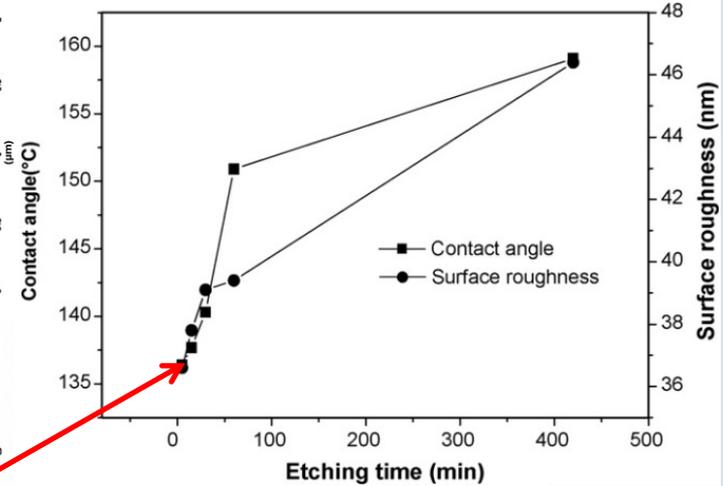
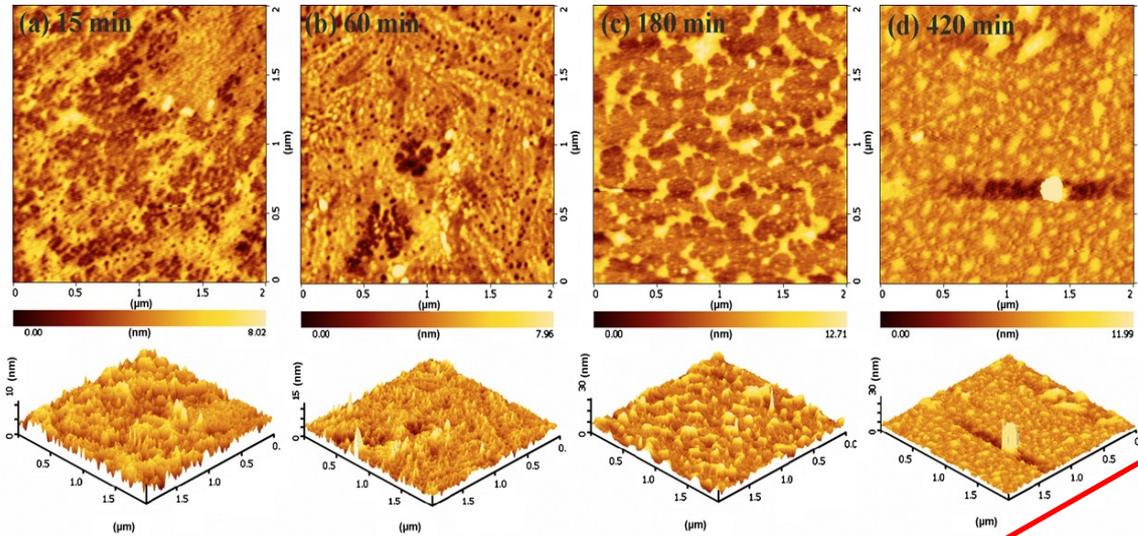
Characterization of the surface and backside of the PPZO by Raman spectroscopy. a) Visualization of silicone oil on the PPZO surface (topside, i.e., the polymer/air interface), b) Raman spectra of pure vinyl300, as a reference, and the silicone oil (marked with 1) on the PPZO surface. c) Filtered Raman-images of PTU and t-ZnO on the backside of PPZO. The PTU appears in yellow with respect to the C = O bonding at 1750 cm<sup>-1</sup>, whereas the t-ZnO appears in dark red. d) Raman spectra of pure PTU, as a reference, and PTU area (marked with 2) on the backside of the PPZO.



Rubber-like PDMS microdomains surrounded by the PTU matrix and silicone oil: a, b) 25x; c, d) 100x.



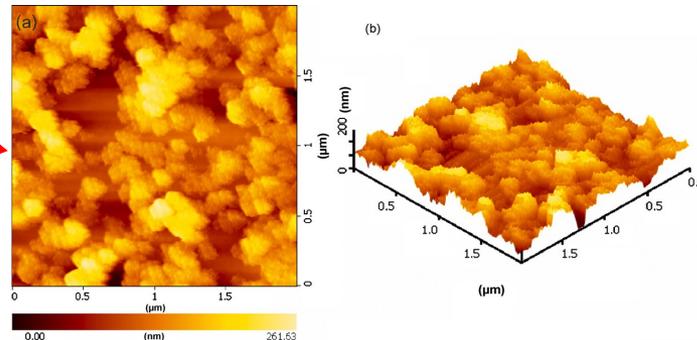
# AFM topographical images of the polyelectrolyte film etched during different times

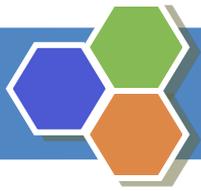


A plot of water contact angle and surface roughness of the silane-coated films vs. etching time of the polyelectrolyte bilayer.

$R_a = 36.5 - 46.3 \text{ nm}$

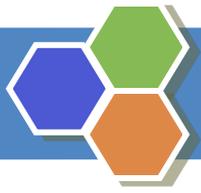
AFM topographical images of the hydrophobic films prepared by etching the polyelectrolyte bilayer for 420 min. This film exhibited water contact angle of  $152^\circ$ .





## Conclusion

- ▶ **Surface** having **super-hydrophobic** and **self-cleaning property** is generally found in nature such as **lotus leaf** and **butterfly's wing**.
- ▶ Such surfaces consist of **protrusions** in micrometer scale **covered with waxy nanoparticles**, giving the surface self-cleaning property.
- ▶ **Synthetic super-hydrophobic films** having similar feature have been fabricated for specific functions as **water-repellence, self-cleaning and anti-fouling**.
- ▶ The attempts to mimic such natural surface feature by **controlling surface roughness** by AFM of the underlying organic layer simply by chemical etching, followed by deposition of oxide nanoparticles and finally thin layer of organic molecules to further lower surface energy.



## 4) Разработка противообрастающих покрытий в ФГБУ «НИИСК»

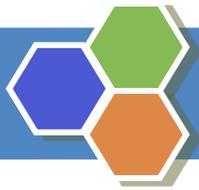


## Идея

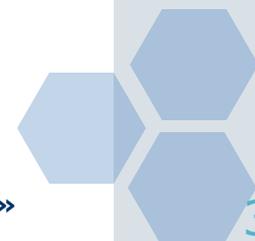
- ▶ создание покрытий, содержащих **малотоксичные** противообрастающие вещества - **биоциды и репелленты**
  - ▶ **противоадгезионных** покрытий **небиоцидного** типа

Разработка высокотехнологичной и экологически безопасной защиты от морского обрастания, обладающей комплексом физико-химических характеристик:

- высокой **прочностью и относительным удлинением при разрыве;**
- высокой стойкостью к **тепловому старению;**
- высокой **адгезией** к большинству используемых материалов;
- высокой стойкостью к **истиранию;**
- работоспособностью в интервале температур от **-50 °С до +100 °С;**
- высокими **электрическим сопротивлением и прочностью;**
- устойчивостью при воздействии **гидростатического давления**



- ▶ Суханова Т.Е., Косовских А.И., Вылегжанина М.Э., Белов Ю.П., Лебедев Н.В. **Наноструктурированные композиции на основе полимерных лакокрасочных материалов и экологически безопасных биоцидов // Журн. техн. физики, 2022, том 92, вып. 7, с. 913– 923**
  
- ▶ Ж.А. Отвалко, А.И. Раилкин, С.Е. Фомин, Н.В. Кулева, С.И. Коротков, С.В. Кузьмин, С.З. Чикадзе, Е.В. Горелова, Т.Е. Суханова. **В сб. статей Всеросс. Научн. конф. с межд. уч., посв. 125-летию проф. В.А. Водяницкого «Загрязнение морской среды: экологический мониторинг, биоиндикация, нормирование» («Колорит», Севастополь, Россия, 2018)**
  
- ▶ Отвалко Ж.А., Раилкин А.И., Коротков С.И., Фомин С. Е., Другов М.В., Чикадзе С.З. **Технологии разработки, испытания и изготовления инновационных покрытий для защиты гидротехнических сооружений от обрастания. Гидротехника, № 7, 2016, с. 66-70**
  
- ▶ **Патент RU 2588253 (2015): Способ защиты от биообрастания**
- ▶ **Патент RU 2588225 (2015): Способ защиты от биообрастания**
  
- ▶ **ТУ 2257-198-00151963-2013. Покрытие каучук-эпоксидное антиобрастающее защитное КЭЛТ-2**



## Образцы покрытий после испытаний (Белое море, бухта Круглая губы Чупа)

А) Алюминиевая пластина без покрытия (контрольный образец)

Б) Каучук-эпоксидное противобрастающее покрытие (КЭЛТ)

В) Промышленная импортная судовая краска Trilux 33



А



Б

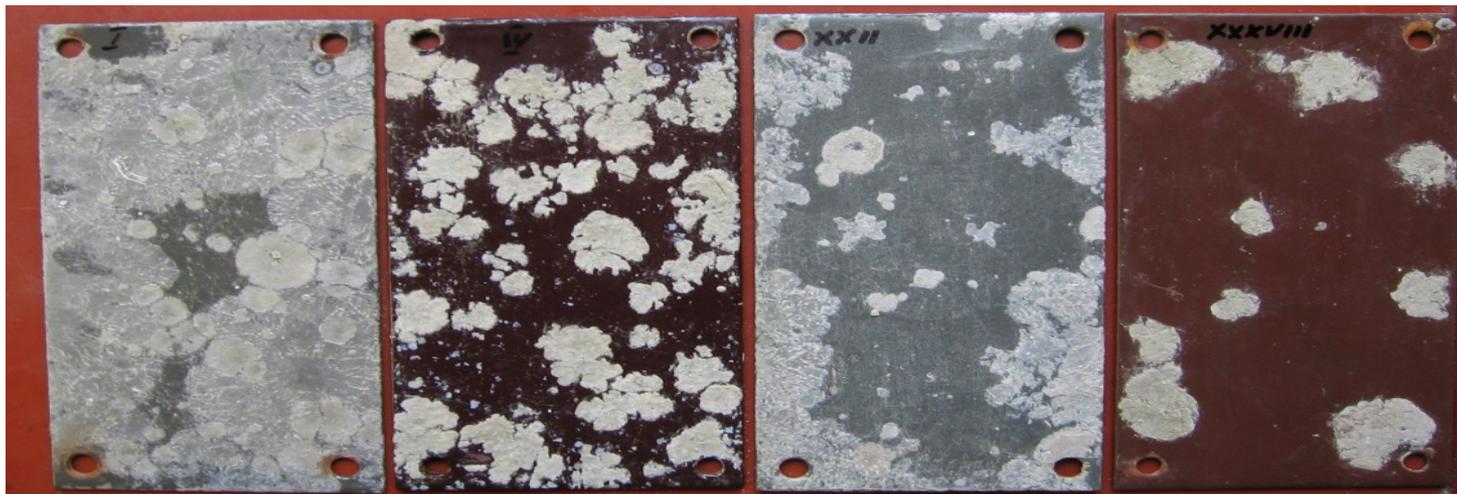


В

**Патент RU 2588253 (2015): Способ защиты от биообрастания**

## Образцы противообрастающих покрытий после испытаний (Черное море, Голубая бухта)

- 1) Пластина без покрытия (контрольный образец)
- 2) Противообрастающее каучук-эпоксидное покрытие КЭЛТ-2
- 3 и 4) Противообрастающие покрытия с низкотоксичными видами биодобавок



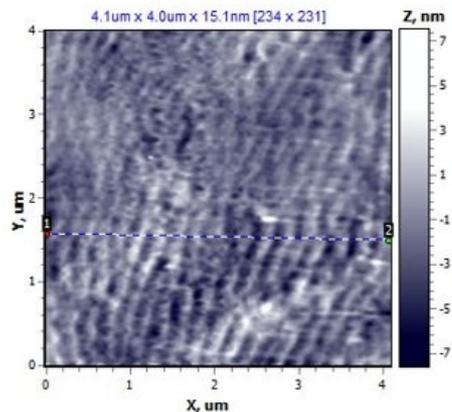
1

2

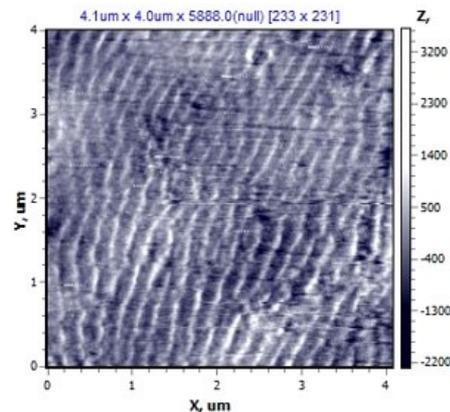
3

4

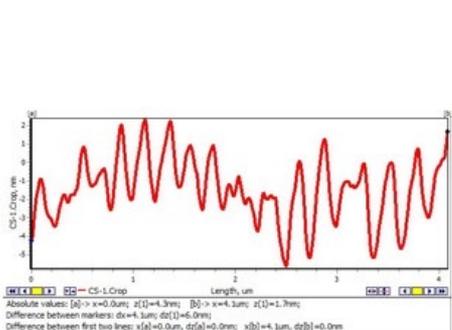
# Морщинистый рельеф + биоцид



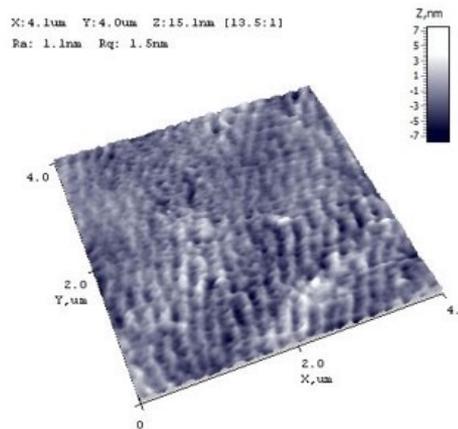
а



б



в



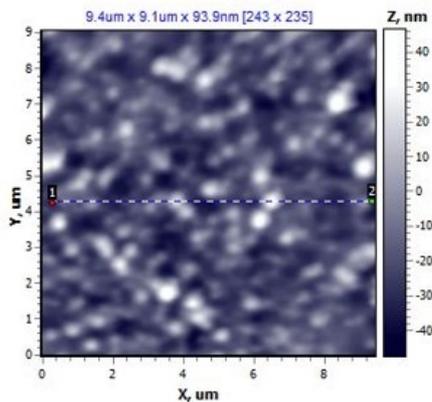
г

**АСМ-изображения**  
**поверхности пленки**  
**сополимера**  
**винилхлорида с**  
**винилацетатом + 5 мас.%**  
**Иоксинила**  
**(наноструктурированная**  
**композиция)**

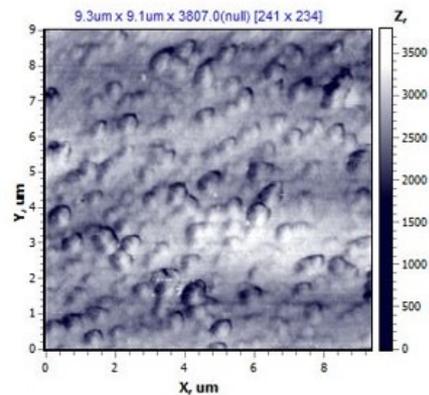
Свободная поверхность  
(верх): а – топография, б –  
контраст латеральных сил,  
в – профиль выделенного  
участка поверхности, г – 3D-  
изображение



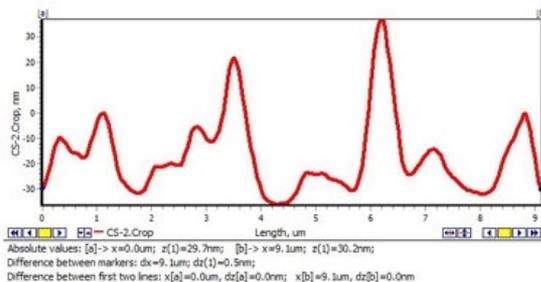
# Рельеф «Листа лотоса» + биоцид



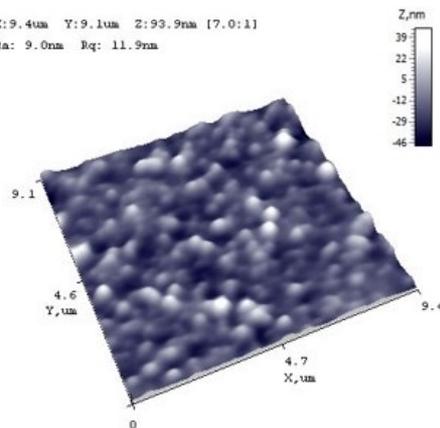
а



б



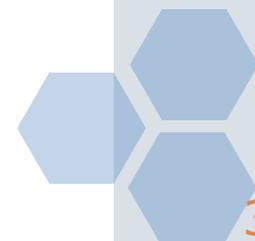
в

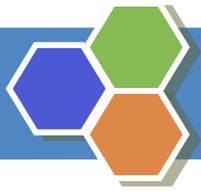


г

АСМ-изображения  
поверхности пленки  
сополимера  
винилхлорида с  
винилацетатом + 5 мас.%  
Нитроксинила  
(наноструктурированная  
композиция)

Свободная поверхность  
(верх): а – топография, б –  
контраст латеральных сил,  
в – профиль выделенного  
участка поверхности, г – 3D-  
изображение

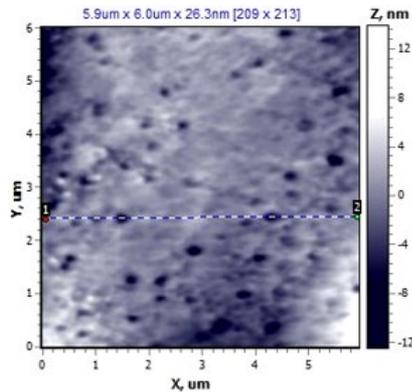




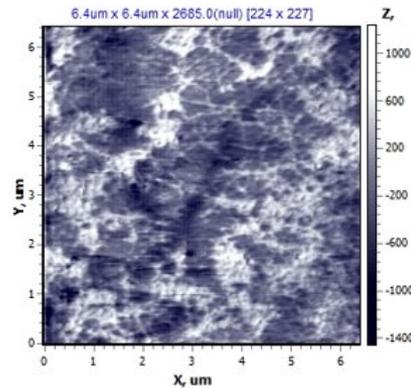
# Безбиоцидное покрытие

АСМ-изображения  
поверхности пленки  
полимерной основы  
**сополимера  
винилхлорида с  
винилацетатом без  
наполнителей**  
(контрольный образец)

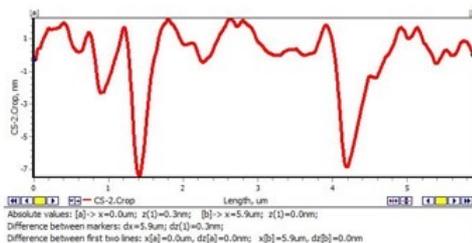
Свободная поверхность  
(верх): а – топография, б –  
контраст латеральных сил,  
в – профиль выделенного  
участка поверхности, г – 3D-  
изображение.



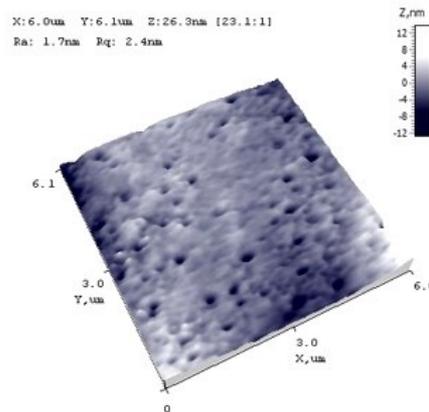
а



б

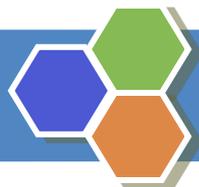


в



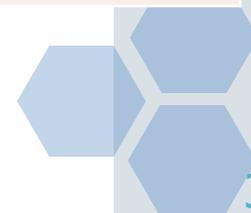
г

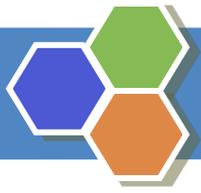




## Определение эффективности покрытий на основе сополимера винилхлорида с винилацетатом

Биоцид или краска	Концентрация биоцида	Средняя смертность <i>Artemia salina</i> , %	Эффективность, %
Нитроксинил	5	62.5	60.53
	<b>10</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
	20	100	100
<b>Иоксинил</b>	<b>5</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
	10	100	100
	20	97.5	97.37
<b>2,5-дибром-4-нитрофенол</b>	<b>5</b>	<b>100</b>	<b>100</b>
	10	92.5	92.11
	20	100	100
Без биоцида	-	20	15.79
<b>XC-5226</b>	-	<b>35</b>	<b>31.58</b>



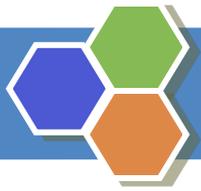


## Заключение

- ▶ С помощью методов СЗМ развиваются новые альтернативные **экологически безопасные технологии и материалы** для защиты от обрастания.
- ▶ Установлено, что основными факторами, влияющими на противообрастающие свойства являются **химический состав и топография поверхности: рельеф, геометрия, шероховатость, размеры элементов.**
- ▶ Исследования влияние топографических особенностей на морское биообрастание показало, что эффективное покрытие должно иметь **топографические элементы, которые меньше минимальных размеров морских организмов или частей организмов, которые прикрепляются к поверхности.**
- ▶ Покрытия с **иерархически организованной морщинистой топографией, имеющие узоры различных масштабов длины** от десятков нанометров до долей миллиметра (топография Sharklet AF) показали свою эффективность в качестве противообрастающих покрытий.

Спасибо за внимание!





# Заключение

- Показано, что использование методов АСМ, СЭМ и ОМ позволяет **оценить перспективность использования биоцидов** для наполнения полимерных ЛКМ
- Наиболее эффективными оказались **композиционные покрытия на основе сополимера винилацетата с винилхлоридом**, содержащее **предварительно перетертые 2,5 мас. % ДБНФ, 2,5 мас. % Иоксинила и 1 мас. % БАД**
- Содержание биоцидов в композиции может быть увеличено **до 20 мас. %** с сохранением свойств материала
- Такие покрытия являются **экологичными, прочными, стабильными, обеспечивающими длительный процесс «выщелачивания»**



# Определение биоактивности и эффективности покрытий

- ❖ Наиболее важными показателями красок, содержащих токсины, является их биологическая активность
- ❖ Нами была разработана методика оценки эффективности биоцидов и покрытий на основании биологической активности в отношении рачков *Artemia salina*
- ❖ Для определения эффективности необрастающих покрытий необходимо проводить натурные морские испытания



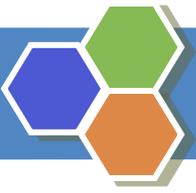
Рачки *Artemia salina*



Рачки *Daphnia pulex*

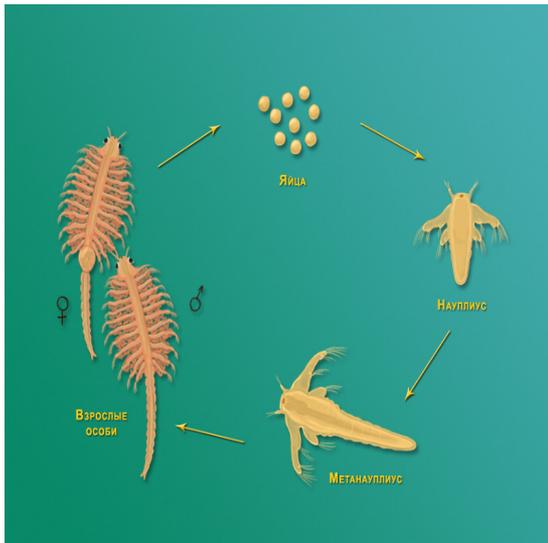


Образцы покрытий после натурных испытаний

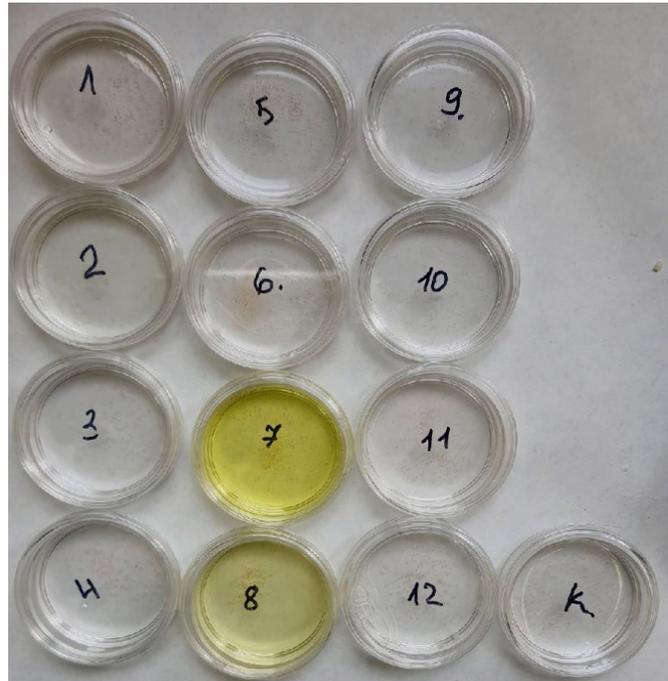


# Тест-организмы для определения биологической активности

## Солоноватоводные рачки *Artemia salina*



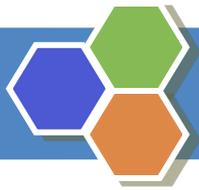
Жизненный цикл  
*Artemia salina*



Чашки Петри  
с водными  
растворами биоцидов



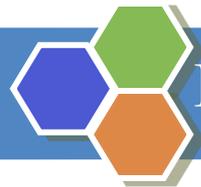
Науплии *Artemia salina* в процессе испытаний



## Объекты и методы исследований

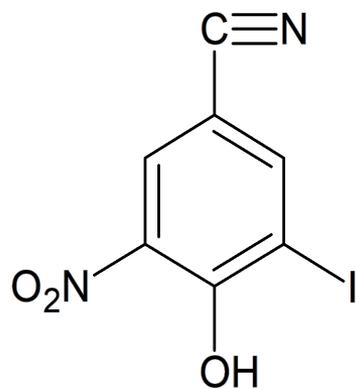
- ❖ **Биоцидные композиции** создавали путём введения различных биоцидов в промышленные эмали в концентрациях от 1 до 20 мас.%
- ❖ **Эмали:**
  - ❖ **Сополимер винилхлорида с винилацетатом;**
  - ❖ **Сополимер виниловой и эпоксидной смол;**
  - ❖ **Образец сравнения - виниловый полимер, модифицированный эпоксидной смолой (промышленная противообрастающая краска, содержащая 52 мас.% закиси меди)**
- ❖ **Биоциды:**
  - ❖ **Йод- и бромсодержащие биоциды, разработанные АО НПО «Йодобром» (г. Саки, Крым), являются экологически безопасными**
  - ❖ **Покрyтия наносили на стеклянные чашки Петри и стальные пластинки**



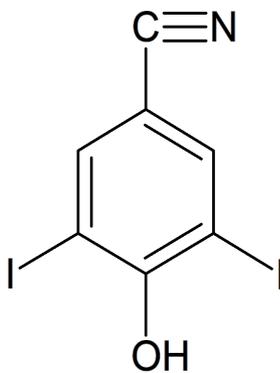


## Биоциды, проявившие наибольшую эффективность

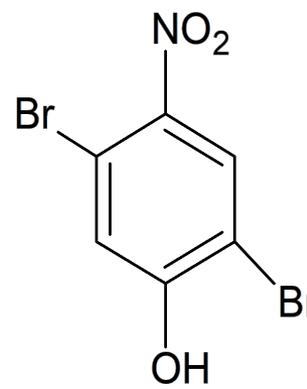
- ❖ На основании анализа **выживаемости рачков *Artemia salina*** были выбраны **три соединения, проявившие наибольшую биоактивность**



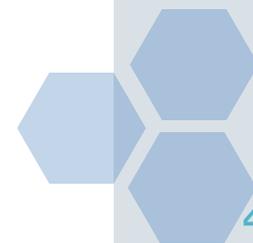
**Нитроксинил**  
(4-гидрокси-5-нитробензонитрил)

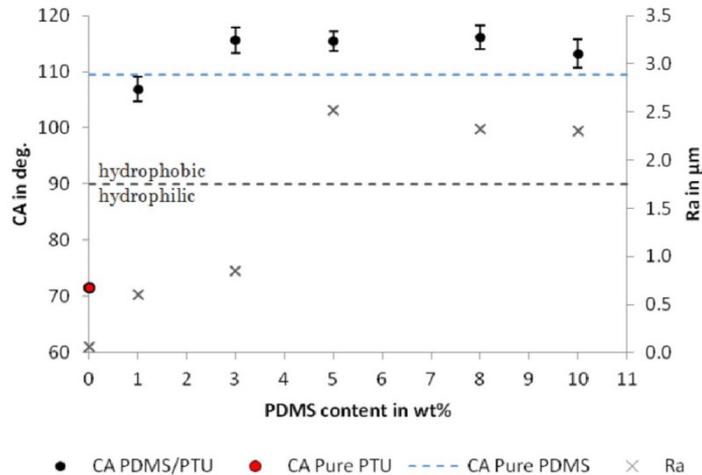


**Иоксинил**  
(4-гидрокси-3,5-дйодбензонитрил)



2,5-дибром-4-нитрофенол





## Contact angle and roughness values as a function of PDMS content

The wetting properties of PDMS/PTU surfaces were evaluated by contact angle and surface roughness measurements (Fig. 3). To explore the effect of PDMS addition to the PTU matrix, first, the contact angle of pure PTU ( $72^{\circ}\pm 1^{\circ}$ ) and pure PDMS ( $109^{\circ}\pm 2^{\circ}$ ) were measured. All PDMS/PTU composites revealed hydrophobic properties. The addition of only 1 wt% PDMS increased the contact angle of pure PTU from  $72^{\circ}\pm 1^{\circ}$  to  $107^{\circ}\pm 2^{\circ}$ . The contact angle of pure PDMS was exceeded by PDMS/PTU composite containing 3 wt% PDMS ( $109^{\circ}\pm 2^{\circ}$  and  $116^{\circ}\pm 2^{\circ}$ , respectively). However, PDMS content higher than 3 wt% did not cause further increase in contact angle despite higher surface roughness.



PDMS



1 wt%



PTU



3 wt%

AlMg<sub>3</sub>

5 wt%



Evaluation of biofouling behaviour by marine immersion for 14 weeks (Baltic Sea, Germany) and investigation of the fouling-release properties by high-pressure water-blaster treatment (a common used method for ship cleaning).

To conclude, the PDMS/PTU composite containing up to 3 wt% PDMS showed most robust material properties. Best fouling-release properties were found on PDMS/PTU composite material containing 1 wt% PDMS. Thus, we were able to combine the preferable mechanical properties of the PTU matrix with the desirable fouling-release properties of PDMS.