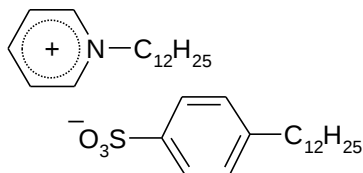


Патент на винахід належить до загальної органічної та полімерної хімії і стосується гідрофобного катіонного біоциду формули



як біоцидної домішки для корабельних фарб, призначених для отримання необростаючих захисних покриттів підводних металевих конструкцій.

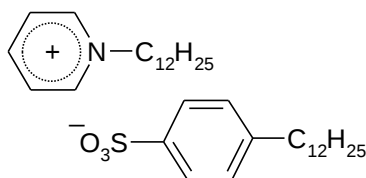
Біообростання металевих конструкцій і обладнання, які експлуатуються у річковій або морській воді, створює значні економічні та екологічні проблеми [1]. Зокрема, обростання підводної частини суден щільним шаром водних макроорганізмів спричиняє зменшення швидкості їх пересування і додаткових витрат палива (на 40-50 %) [2]. Механічне очищення днищ і корпусів суден в сухих доках вимагає великих затрат часу і коштів. Крім того, накопичення на звалищах відходів мертвих молюсків має вкрай негативні екологічні наслідки. У прісній воді утворення мікробних біоплівки і розвиток колоній молюска дрейсени на поверхні труб оборотних (циркуляційних) систем охолодження технологічних апаратів призводить до значного зниження ефективності їх роботи через погіршення умов теплопередачі і зменшення витрат охолоджуючої води [3].

Ефективним методом захисту підводних металевих конструкцій від біообростання є покриття їх поверхні необростаючими корабельними фарбами, які містять біоцидні домішки на основі сполук олова і міді [1]. Висока стійкість таких покриттів до обростання забезпечується виділенням токсичних іонів важких металів з їх поверхні у водне середовище, що запобігає прикріпленню водних мікро- і макроорганізмів. Однак тривале застосування олово- та мідьвмісних біоцидів у складі морських фарб несе значну загрозу водним екосистемам через їх накопичення в живих організмах і токсичний вплив на розвиток морських бактерій, водоростей, молюсків і риб [4-7]. В зв'язку з цим використання сполук олова в необростаючих морських фарбах заборонено Міжнародною морською організацією з 2008 року, а використання сполук міді як антифоулянтів домішок невинно скорочується. В даний час комерційне застосування мають морські фарби, які містять комбіновані антифоулянти на основі оксиду міді (I) і допоміжні органічні біоциди (піритіон цинку, хлороталоніл, дихлофлуанід, 1-(3,4-дихлорфеніл)-1,1-диметилсечовина, 4,5-дихлор-2-н-октил-4-ізотіазолін-3-он, 2-метилтіо-4-трет-бутил-аміно-6-циклопропіламіно-s-триазин) [8]. Однак загальний механізм необростаючої активності сучасних захисних покриттів залишається незмінним і полягає у постійному виділенні біоцидних домішок з їх поверхні у водне середовище. Результати багатьох досліджень також свідчать про шкідливий вплив допоміжних біоцидів на різні види водних рослин і тварин, а також їх накопичення в живих організмах [9].

Таким чином, в сучасній індустрії морських фарб існує гострий попит на нові екологічно безпечні антифоулянти, які забезпечують тривалий захист підводних покриттів від біообростання. Одним із рішень цієї проблеми може бути введення до складу комерційних фарб біоцидів, які не розчиняються у воді і відповідно не виділяються із захисних покриттів у воду. В літературі описано полімерні композити і захисні покриття, які містять нерозчинні у воді полімерні катіонні біоциди і мають контактний механізм антимікробної активності. Такі матеріали ефективно запобігають початковій стадії біообростання - утворенню мікробних біоплівки на своїй поверхні [10-12]. Однак слід зазначити, що таких властивостей можна досягти за умови достатньо високого вмісту полімерних біоцидів у полімерній матриці (30-50 %) [10, 11]. Крім того, катіонні полімерні біоциди не розчиняються в лакофарбових розчинниках і, відповідно, можуть бути введені до складу полімерних покриттів переробкою з розплаву [11, 12], або у вигляді дрібнодисперсної гетерогенної домішки [13].

Задачею даного винаходу є отримання нового біоциду для корабельних фарб, який має широкий спектр біологічної активності, має високу розчинність в лакофарбових розчинниках і не розчиняється у воді.

Поставлена задача вирішується тим, що як біоцид використовують гідрофобну онієву сіль - додецилбензолсульфонат 1-додецилпіридинію формули:



з масовою часткою у фарбі 10-20 %.

Наведений вище полімерний біоцид на відміну від прототипу (оксид міді (І)) розчиняється у лакофарбових розчинниках (етанолі, етилацетаті, ацетоні, толуолі, розчиннику Р-4) і, відповідно, може бути введений безпосередньо до складу комерційних лаків і фарб з наступним отриманням гомогенних захисних покриттів (див. приклади 2, 3).

Катіонний біоцид 1-додецилпіридиній додецилбензолсульфонат використовується як біоцидна домішка для корабельних фарб, призначених для отримання екологічно безпечних захисних покриттів підводних металевих конструкцій з високою стійкістю до біообростання.

Нижче наведено приклади реалізації винаходу.

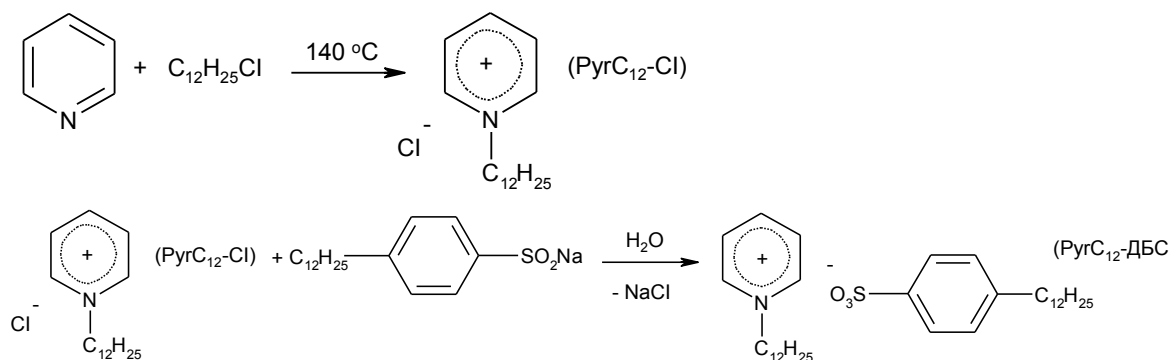
Приклад 1. Синтез 1-додецилпіридинію додецилбензолсульфонату (PyrC₁₂-ДБС)

Гідрофобний катіонний біоцид PyrC₁₂-ДБС синтезують за наступним методом.

Суміш 10 г (0,12 моль) піридину і 30 г (0,15 моль) 1-хлорододекану нагрівають до 140 °С і перемішують впродовж 24 год. Після охолодження реакційної суміші до кімнатної температури твердий продукт очищують перекристалізацією із суміші етилацетат-гексан (1:3). Отримують продукт білого кольору – 1-додецилпіридиній хлорид (PyrC₁₂-Cl) з температурою топлення 92-94 °С.

До розчину PyrC₁₂-Cl (20 г, 0,07 моль) в 300 мл води додають розчин додецилбензолсульфонату натрію (24,2 г, 0,07 моль) в 300 мл води і перемішують суміш 1 год. при кімнатній температурі. Утворений пастоподібний осад екстрагують метиленхлоридом (2×150 мл), розчин сушать над сульфатом натрію. Метиленхлорид відганяють, залишки розчинника видаляють у вакуумі. Отримують маслоподібний продукт світло-коричневого кольору - 1-додецилпіридиній додецилбензолсульфонат (PyrC₁₂-ДБС). Сполука розчиняється у лакофарбовому розчиннику Р-4, а також в полярних і неполярних органічних розчинниках (етанолі, ацетоні, етилацетаті, толуолі, ксилолі, гексані).

Схема синтезу катіонного біоциду PyrC₁₂-ДБС:



Будову синтезованих сполук досліджено методом спектроскопії ЯМР на приладі Varian Gemini-2000 NMR.

1-додецилпіридиній хлорид (PyrC₁₂-Cl)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 0,75 (t, J=6,8 Hz, 3H, CH₃), 1,14–1,41 (m, 18H, CH₃(CH₂)₉), 1,91 (p, J=7,4 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 4,87 (t, J=7,4 Hz, 2H, NCH₂), 8,06 (t, J=6,9 Hz, 2H, C₃-H, C₅-H), 8,39 (t, J=7,8 Hz, 1H, C₄-H), 9,56 (d, J=5,9 Hz, 2H, C₂-H, C₆-H).

1-додецилпіридиній додецилбензолсульфонат (PyrC₁₂-ДБС)

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ=0,68-0,91 (m, 9H, CH₃); 0,96–1,34 (m, 32H, CH₂); 1,39–1,69 (m, 4H, CH₂); 1,89 (p, J=7,2 Hz, 2H, NCH₂CH₂); 4,76 (t, J=7,4 Hz, 2H, NCH₂); 7,08–7,12 (m, 2H, C₃-Ar-H, C₅-Ar-H); 7,77 (dd, J=8,3, 1,9 Hz, 2H, C₂-Ar-H, C₆-Ar-H,); 8,0 (dd, J=7,8; 6,4 Hz, 2H, C₃-H, C₅-H); 8,36 (t, J=7,8 Hz, 1H, C₄-H); 9,08-9,16 (m, 2H, C₂-H, C₆-H).

Приклад 2. Отримання захисного покриття на основі алкідної емалі, модифікованої PyrC₁₂-ДБС

До комерційної алкідної емалі ПФ-115 (ТОВ "Сорбі", Україна) додають 10 масових відсотків біоцидної домішки - PyrC₁₂-ДБС. Суміш гомогенізують за допомогою змішувача Dispermat® (Німеччина) впродовж 30 хв. Фарба наноситься на пластини з нержавіючої сталі розмірами 80×20×0,2 мм. Після висихання покриття через 48 год наносять другий шар. Загальна товщина покриття становить 300±10 мкм. Контрольні покриття отримують нанесенням чистої фарби ПФ-115 у два шари.

Приклад 3. Дослідження фізико-хімічних властивостей захисних покриттів

Поверхневі властивості полімерних покриттів досліджують визначенням контактного кута змочування (θ_w) на приладі Drop Shape Analyzer DSA25E (Krüss, Німеччина) з використанням програмного забезпечення CAM. Результати вимірювань представляють як середнє арифметичне для 5 значень, отриманих на різних ділянках покриття.

3D-поверхневу топографію покриттів досліджують за допомогою конфокального оптичного

профілометра S-NEOX (Sensofar-Tech S. L., Іспанія). Поверхню із площею 340×284 мкм² знімають за допомогою об'єктиву 50 X DI Nikon. Отримані результати аналізують за допомогою програмного забезпечення Gwyddion (версія 2.60).

Теплофізичні дослідження зразків полімерних покриттів проводять методом диференційної сканувальної калориметрії на приладі Q2000 TA Instrument в інтервалі температур -90 – 150 °C за швидкості нагрівання 10 °C/хв.

Для вивчення стійкості біоциду до вимивання із захисного покриття пластини (по 3 зразки для кожного покриття) поміщають в 1 л дистильованої води або 3,5 % розчин хлориду натрію (аналог морської води). Періодично відбирають проби (3 мл) і проводять запис електронних спектрів поглинання на спектрофотометрі Jenway 6850 (Великобританія). Калібрувальні графіки отримують для водних розчинів 1-додецилпіридинію ($\text{PyC}_{12}\text{-Cl}$) в області концентрацій $1 \cdot 10^{-5}$ – $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л на довжині хвилі 260 нм [14]. Ступінь виділення біоциду із полімерного покриття визначають відношенням кількості сполуки у розчині, зареєстрованої спектрофотометрично, до її загальної кількості у вихідному зразку.

Величина контактного кута змочування поверхні (θ_w) контрольного покриття на основі емалі ПФ-115 становить 100° , що свідчить про його високу гідрофобність. Для зразків покриттів на основі емалі ПФ-115, які містять 5 і 10 масових відсотків біоциду $\text{PyC}_{12}\text{-ДБС}$, величина θ_w становить 71° і 60° , відповідно. Таким чином, введення до складу захисних покриттів біоцидної домішки значно посилює їх гідрофільні властивості. Згідно з літературними даними, збільшення гідрофільності поверхні захисних покриттів значно посилює їх стійкість до біообростання [15].

Відомо, що шорсткість поверхні твердих субстратів значною мірою сприяє прикріпленню водних організмів завдяки утворенню численних центрів біоадгезії [16]. Таким чином, гладкі поверхні вважаються значно стійкішими до біообростання [2, 16]. Середньоквадратична шорсткість S_q , визначена на однаковому розмірі поверхні (340×284 мкм²), становить 142 нм для контрольного покриття на основі емалі ПФ-115, 103 нм для покриття ПФ-115/ $\text{PyC}_{12}\text{-ДБС}$ (5 %) і 101 нм для покриття ПФ-115/ $\text{PyC}_{12}\text{-ДБС}$ (10 %). Таким чином, модифіковані покриття мають високу гладкість, близьку до комерційних силіконових морських покриттів [16].

Згідно з результатами теплофізичних досліджень зразків захисних покриттів методом ДСК, температура склування (T_g) контрольного покриття на основі алкідної емалі ПФ-115 становить 3 °C. Зразки покриттів, отриманих на основі модифікованої алкідної емалі із вмістом біоцидної домішки 5 і 10 %, мають величину T_g -10 °C і -17 °C, відповідно. Зниження температури склування алкідної смоли під впливом катіонного біоциду $\text{PyC}_{12}\text{-ДБС}$ свідчить про пластифікаційний ефект біоцидної домішки на полімерне зв'язуюче фарби, а присутність одного переходу склування на кривих ДСК модифікованих покриттів - про їх гомогенність.

Результати спектрофотометричних досліджень свідчать про відсутність катіонного біоциду $\text{PyC}_{12}\text{-ДБС}$ у водних розчинах, які контактували із зразками модифікованих покриттів ПФ-115/ $\text{PyC}_{12}\text{-ДБС}$ впродовж 40 діб. Таким чином, катіонний біоцид $\text{PyC}_{12}\text{-ДБС}$ має високу стійкість до виділення у воду, що може забезпечити високу екологічність необростаючих захисних покриттів.

Приклад 4. Дослідження стійкості захисних покриттів до біообростання

Для дослідження необростаючих властивостей захисних покриттів зразки пофарбованих сталей пластин (12 зразків для кожної серії) закріплювали на рамковому стенді дротом з некородуючого металу. Як контроль використовували покриття на основі чистої фарби ПФ-115. Стенди занурювали у воду р. Дніпро на глибину близько 2 метрів. Після витримки впродовж 140 діб зразки вилучали і фіксували 4 %-вим розчином формаліну. Кількість і масу прикріплених гідробіонтів визначали стандартним методом [17].

Після 140 діб витримки біомаса на поверхні контрольних зразків ПФ-115 утворена переважно молюсками дрейсени (54 % за кількістю і 93 % за масою) і становить 5891 ± 613 г/м². Поверхня пластин, покритих модифікованою фарбою ПФ-115/ $\text{PyC}_{12}\text{-ДБС}$, яка містить 10 % катіонного біоциду, містить кількість прикріпленої біомаси 430 ± 51 г/м². Подібно до контрольних зразків, біомаса на поверхні модифікованих покриттів складається переважно з молюсків дрейсени (59 % за кількістю і 98 % за масою). Таким чином, введення до складу алкідної емалі ПФ-115 катіонного біоциду $\text{PyC}_{12}\text{-ДБС}$ у кількості 10 % суттєво підвищує стійкість захисного покриття до біообростання, що проявляється у зменшенні кількості прикріпленої біомаси більше ніж на 90 % у порівнянні з контрольними покриттями.

ДЖЕРЕЛА ІНФОРМАЦІЇ:

1. Yebra D. M., Kiil S., Dam-Johansen K. Antifouling technology-past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. Prog. Org. Coat. 2004. Vol. 50. P. 75-104.
2. Lindholdt A., Dam-Johansen K., Olsen S.M., Yebra D.M., Kiil S. Effects of biofouling development on drag forces of hull coatings for ocean-going ships: a review. J. Coat. Technol. 2 Res. 2015. Vol. 12. P. 415-444.
3. Melo L.F., Bott T.R. Biofouling in water systems. Exp. Therm. Fluid. Sci. 1997. Vol. 14. P. 375-381.
4. Katranitsas A., Castritsi-Catharios J., Persoone J. The effects of a copper-based antifouling paint on mortality and enzymatic activity of a non-target marine organism. Marine Poll. Bul. 2003. Vol. 46. P. 1491-

5. Kiaune L., Singhasemanon N. Pesticidal copper (I) oxide: environmental fate and aquatic toxicity. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.* 2011. Vol. 213. P. 1-26.
6. Guardiola F.A., Cuesta A., Meseguer J., Esteban M.A. Risks of using antifouling biocides in aquaculture. *Int. J. Mol. Sci.* 2012. Vol. 13. P. 1541-1560.
7. Ytreberg E., Lagerström M., Nöu S., Wiklund A.-K. Environmental risk assessment of using antifouling paints on pleasure crafts in European Union waters. *J. Environ. Manage.* 2021. Vol. 281. P. 111846.
8. Fay F., Linossier I., Carteau D., Dheilly A., Silkina A., Vallée-Rééhel K. Booster biocides and microfouling. *Biofouling.* 2010. Vol. 26. P. 787-798.
9. Devilla R.A., Brown M.T., Donkin M., Tarran G.A., Aiken J., Readman J. W. Impact of antifouling booster biocides on single microalgal species and on a natural marine phytoplankton community. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2005. Vol. 286. P. 1-12.
10. Nigmatullin R., Gao F., Konovalova V. Permanent, non-leaching antimicrobial polyamide nanocomposites based on organoclays modified with a cationic polymer. *Macromol. Mater. Eng.* 2009. Vol. 294. P. 795-805.
11. Cuervo-Rodríguez R, López-Fabal F., Gómez-Garcés J.L., Muñoz-Bonilla A., Fernández-García M. Contact active antimicrobial coatings prepared by polymer blending. *Macromol. Biosci.* 2017. Vol. 17. P. 1700258.
12. Moshynets O., Bardeau J.-F., Tarasyuk O., Makhno S., Cherniavska T., Dzhuzha O., Potters G., Rogalsky S. Antibiofilm activity of polyamide 11 modified with thermally stable polymeric biocide polyhexamethylene guanidine 2-naphtalenesulfonate. *Int. J. Mol. Sci.* 2019. Vol. 20. P. 348.
13. Полімерний біоцид для корабельних фарб з антиобростаючими властивостями: пат. № 122352 Україна. МПК C08G 73/00, C07C 279/00, A01N 47/40. № а201806527; заявл. 11.06.2018; опубл. 26.10.2020, Бюл. № 20.
14. Cao Y., Cen Y., Sun X., Mu. T. Quantification of ionic liquids concentration in water and qualification of conjugated and inductive effects of ionic liquids by UV spectroscopy. *Clean – Soil Air Water.* 2014. Vol. 42. P. 1162-1169.
15. Pardo I.J., van der Ven L.G.J., van Benthem R.A.T.M., de With G., Esteves A.C.C. Hydrophilic self-replenishing coatings with long-term water stability for anti-fouling applications. *Coatings.* 2018. Vol. 8. P. 184.
16. Faria S.I., Teixeira-Santos R., Gomes L.C., Silva E.R., Morais J., Vasconcelos V., Mergulhão F.J.M. Experimental assessment of the performance of two marine coatings to curb biofilm formation of microfoulers. *Coatings.* 2020. Vol. 10. P. 893.
17. Protasov A., Bardeau J.-F., Morozovskaya I., Boretska M., Cherniavska T., Petrus L., Tarasyuk O., Metelytsia L., Kopernyk I., Kalashnikova L., Dzhuzha O., Rogalsky S. New promising antifouling agent based on polymeric biocide polyhexamethylene guanidine molybdate. *Environ. Toxicol. Chem.* 2017. Vol. 36. P. 2543-2551.