

Научная статья
УДК 62-757.73
doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.050

ПОЛУЧЕНИЕ ГИБРИДНЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТРИЦ ДЛЯ СОЗДАНИЯ ПРОТИВООБРАСТАЮЩИХ ПОКРЫТИЙ И ИЗУЧЕНИЕ ИХ ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ

**Андрей Алексеевич Мосунов¹, Павел Андреевич Мутовкин²,
Юрий Олегович Веляев³, Алексей Дмитриевич Дегтяр⁴**

^{1–4}Севастопольский государственный университет, Севастополь, Россия

¹aamosunov@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1390-5832>

²pasha.mutovkin2001@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-1225-7577>

³velyaevyo@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

⁴addegtyar@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8994-7185>

Аннотация

Разработаны полимерные составы на основе акрилатной и эпоксидной смол, канифоли, полиуретановых связующих и др., а также органической основы эмали РК-Marine с добавлением наночастиц металлов и их оксидов для создания противообрастающих покрытий для кораблей, судов и гидротехнических сооружений. Проведены исследования физико-механических свойств полученных покрытий, а именно получены коэффициенты трения как этап общего исследования эффективности составов. Приведены результаты полученных статического и динамического коэффициентов трения образцов, показывающие, что составы с добавлением наночастиц могут быть конкурентоспособными по сравнению с уже успешно использующимися коммерческими антиобрастающими красками.

Ключевые слова:

противообрастающее покрытие, наночастицы, динамический и статический коэффициенты трения

Благодарности:

научно-исследовательской лаборатории «Молекулярная и клеточная биофизика» Института перспективных исследований Севастопольского государственного университета за предоставленный доступ к оборудованию для проведения измерений.

Для цитирования:

Получение гибридных полимерных матриц для создания противообрастающих покрытий и изучение их физико-механических свойств / А. А. Мосунов [и др.] // Труды Кольского научного центра РАН. Серия: Технические науки. 2024. Т. 15, № 1. С. 302–307. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.050.

Original article

OBTAINING HYBRID POLYMER MATRIXES FOR THE CREATION OF ANTIFOULING COATINGS AND STUDYING THEIR PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

Andrey A. Mosunov¹, Pavel A. Mutovkin², Yuri O. Velyaev³, Alexey D. Degtyar⁴

^{1–4}Sevastopol State University, Sevastopol, Russia

¹aamosunov@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0002-1390-5832>

²pasha.mutovkin2001@mail.ru, <https://orcid.org/0009-0006-1225-7577>

³velyaevyo@yandex.ru, <https://orcid.org/0000-0003-0372-2458>

⁴addegtyar@sevsu.ru, <https://orcid.org/0000-0001-8994-7185>

Abstract

Polymer compositions have been developed based on acrylate and epoxy resins, rosin, polyurethane binders, etc., as well as the organic base of PK-Marine enamel with the addition of metal nanoparticles and their oxides to create anti-fouling coatings for ships, vessels and hydraulic structures. Studies of the physical and mechanical properties of the resulting coatings were carried out, namely, friction coefficients were obtained as a stage in a general study of the effectiveness of the compositions. The results of the obtained static and dynamic coefficients of friction of the samples are presented, showing that compositions with the addition of nanoparticles can be competitive in comparison with commercial antifouling paints already successfully used.

Keywords:

antifouling coating, nanoparticles, dynamic and static coefficients of friction

Acknowledgements:

the Scientific Research Laboratory "Molecular and Cellular Biophysics" of the Institute for Advanced Studies of Sevastopol State University for providing access to measurement equipment.

For citation:

Obtaining hybrid polymer matrixes for the creation of antifouling coatings and studying their physical and mechanical properties / A. A. Mosunov [et al.] // Transactions of the Kola Science Centre of RAS. Series: Engineering Sciences. 2024. Vol. 15, No. 1. P. 302–307. doi:10.37614/2949-1215.2024.15.1.050.

Введение

Во время эксплуатации гидротехнические сооружения [1], корабли и суда [2–5] подвергаются воздействию различных факторов окружающей среды: механическому и химическому воздействию воды, ветра, взаимодействию между собой при стоянке и швартовке [6]. В этой связи необходимы меры по защите корпусов и сооружений. Одной из таких мер является нанесение на поверхность специальных красок, к которым предъявляется ряд требований по части адгезии к окрашенной поверхности, упругости, прочности к внешнему воздействию, износостойкости, эффективности против процессов обрастания [7].

Существует несколько типов таких красок:

- SMT (Soluble Matrix Type Paints) — основаны на использовании в качестве плёнкообразователя канифоли;
- TBT-free (Selfpolishing) — системы на основе акрилатов меди, кремния или цинка, без канифоли, без трибутилолова (TBT);
- Non-Stick — противообрастающие покрытия на основе кремний- или фторсодержащих полимеров с низким модулем упругости [8].

В качестве органической матрицы в нашей работе использовались составы, изготовленные на основе акрилатной и эпоксидной смол, канифоли, полиуретановых связующих и др., а также органической основы эмали РК-Marine с заменой стандартных антиобрастающих компонентов на исследуемые наночастицы. Широкий ассортимент органических связующих создал определённые сложности при проведении экспериментов и анализе полученных результатов. В качестве противообрастающих агентов использовались следующие наночастицы: ZnO-FeZnO, CuO-FeCuO, ZnTi₂O₄-ZnO, ZnTi₂O₄-TiO₂ и Ag-TiO₂. Процентное содержание антиобрастающего агента составляло 10–20 % по массе. Выбор массовой доли наночастиц в краске обусловлен тем, что добавление менее 10 % наночастиц не создаёт значимого антиобрастающего эффекта на поверхности, что приводит к уменьшению эффективности краски. С другой стороны, добавление более 20 % наночастиц может привести к их агломерации, которая увеличивает шероховатость поверхности и способствует росту биообрастания [9]. Высокое содержание наночастиц в составе также приводит к повышению скорости его отверждения вплоть до невозможности нанесения на защищаемую поверхность. Синтез наночастиц проводился нашими коллегами из Института физики прочности и материаловедения СО РАН, г. Томск [10–14].

Цель данной работы — определение коэффициентов трения противообрастающих покрытий с добавлением различных наночастиц, так как шероховатость поверхности, влияющая на коэффициент трения, является одним из факторов, стимулирующим на процессы развития плёнки обрастания.

Методы исследования

Для сравнения физико-механических свойств различных составов с наночастицами, противообрастающей эмалью «Биопласт-52» (Эмаль «Биопласт-52». 2017. Технические условия. ТУ 20.30.12.130-002-03218320-2017. Дата введения 05.09.2017 г.), а также контрольными образцами были получены статический и динамический коэффициенты трения пластин. В качестве контрольного образца использовались пластины с органической матрицей без наночастиц. Размер пластин составлял 5,5×2,0×0,3 см.

Изучение физико-механических свойств покрытия проводилось с использованием машины трения Labthink MXD-02. Метод измерений — ASTM D1894 — международный стандарт для определения коэффициента трения пластиковых плёнок и листового материала [15].

Результаты исследований

На первом этапе работы были изготовлены образцы, покрытые составом, имеющим в качестве органической матрицы акрилатную и эпоксидную смолы, канифоль, полиуретановые связующие, а в качестве антиобрастающего агента — весь набор исследуемых наночастиц. Значения динамического и статического коэффициента трения этих образцов представлены в табл. 1.

Таблица 1

Динамический и статический коэффициент трения образцов (1-й этап)

Образец	Статический коэффициент	Динамический коэффициент
Биопласт-52	$0,128 \pm 0,009$	$0,073 \pm 0,004$
Контроль	$0,132 \pm 0,004$	$0,141 \pm 0,001$
ZnO-FeZnO	$0,170 \pm 0,011$	$0,128 \pm 0,007$
CuO-FeCuO	$0,154 \pm 0,021$	$0,144 \pm 0,017$
ZnTi ₂ O ₄ -ZnO	$0,183 \pm 0,010$	$0,170 \pm 0,008$
ZnTi ₂ O ₄ -TiO ₂	$0,169 \pm 0,006$	$0,153 \pm 0,005$
Ag-TiO ₂	$0,147 \pm 0,002$	$0,122 \pm 0,005$

Наименьшие значения статического и динамического коэффициентов трения (см. табл. 1) получены для образца, покрытого краской Биопласт-52 ($0,128 \pm 0,009$; $0,073 \pm 0,004$ соответственно), в то время как наибольшие — зарегистрированы для образца с добавлением наночастиц ZnTi₂O₄-ZnO ($0,183 \pm 0,010$; $0,170 \pm 0,008$). Наиболее близкие результаты к покрытию Биопласт-52 среди созданных нами продемонстрировали составы, содержащие наночастицы CuO-FeCuO и Ag-TiO₂. Если учесть, что коэффициент трения имеет корреляцию с микроскопической морфологией поверхности, можно высказать гипотезу о том, что покрытия, имеющие наименьшие коэффициенты трения, будут лучше противостоять процессу возникновения плёнки обрастания за счёт своей гладкости, которая может препятствовать прикреплению организмов-обрастателей.

Результаты натурного биологического эксперимента, поставленного в Севастопольской бухте Чёрного моря (данные готовятся к публикации в профильном журнале), показывают, что коммерческая эмаль «Биопласт-52» демонстрирует высокую эффективность в борьбе с организмами-обрастателями, что свидетельствует о её потенциальной прочности и устойчивости к биологическим организмам в реальных условиях эксплуатации. Поскольку краски с использованием наночастиц CuO-FeCuO и Ag-TiO₂ показали сопоставимые с эмалью «Биопласт-52» результаты в эксперименте на машине трения, это дало нам основание ожидать сопоставимого эффекта и в натурном эксперименте.

На втором этапе эксперимента отобранные наночастицы были помещены в концентрации 10 % по массе в органические матрицы, используемые при изготовлении коммерческих красок РК-Marine и Биопласт-52. В качестве контрольных образцов были использованы пластины, покрытые этими основами без добавления наночастиц. Также были определены статические и динамические коэффициенты трения для приготовленных таким образом образцов. Полученные результаты эксперимента для покрытия на основе эмали РК-Marine, в силу их нестабильности при наборе статистики, нельзя использовать для анализа. Данные по остальным образцам собраны в табл. 2, её анализ позволяет сделать вывод о том, что введение в основу, используемую для приготовления эмали «Биопласт-52», наночастиц Ag-TiO₂ и CuO-FeCuO повышает коэффициент трения по сравнению с контролем и самой эмалью. Таким образом, можно сделать предположение, что необходимо дополнительно отработать технологию введения наночастиц в органическую основу для снижения коэффициента трения и повышения гладкости покрытия.

Таблица 2

Динамический и статический коэффициент трения образцов (2-й этап)

Образец	Статический коэффициент	Динамический коэффициент
(Биопласт основа) Контроль	$0,217 \pm 0,004$	$0,212 \pm 0,001$
Биопласт основа + Ag-TiO ₂	$0,281 \pm 0,008$	$0,297 \pm 0,001$
Биопласт основа + CuO-FeCuO	$0,331 \pm 0,074$	$0,390 \pm 0,034$
Биопласт-52	$0,216 \pm 0,013$	$0,206 \pm 0,001$

Выводы

Были получены полимерные составы на основе акрилатной и эпоксидной смол, канифоли, полиуретановых связующих и др., а также органической основы эмали РК-Marine с добавлением наночастиц для создания противообрастающих покрытий для кораблей, судов и гидротехнических сооружений. Согласно результатам исследования статических и динамических коэффициентов трения образцов, наименьшие значения у образца, покрытого эмалью «Биопласт-52», наивысшие — у образца с добавлением наночастиц ZnTi₂O₄-ZnO в органической основе эмали «Биопласт-52» без антиобрастающего агента. Из проведённых исследований следует, что покрытия, содержащие наночастицы CuO-FeCuO и Ag-TiO₂, обладают схожими физико-механическими параметрами с покрытием «Биопласт-52». Связь между коэффициентом трения покрытия и его морфологией позволяет предположить, что покрытия с более гладкой поверхностью могут эффективнее предотвращать возникновение обрастания, что делает целесообразным дальнейшее исследование именно этих композитных составов.

Список источников

1. Dafforn K. A., Lewis J. A., Johnston E. L. Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation // Mar. Pollut. Bull. 2011. Vol. 62. P. 453–465.
2. Lejars M., Margaillan A., Bressy C. Fouling release coatings: A nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings // Chem. Rev. 2012. Vol. 112. P. 4347–4390.
3. Schultz M. P. Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering // Biofouling. 2007. Vol. 23. P. 331–341.
4. Research progress on the collaborative drag reduction effect of polymers and surfactants / Y. Q. Gu [et al.] // Materials. 2020. Vol. 13. P. 444.
5. Characteristics on drag reduction of bionic jet surface based on earthworm's back orifice jet / Y. Q. Gu [et al.] // Acta Phys. Sin. 2015. Vol. 64.
6. Callow M. E., Callow J. E. Marine biofouling: A sticky problem // Biologist. 2002. Vol. 49, No. 1. P. 10–14.
7. Antifouling evaluation of extracts from Red Sea soft corals against primary biofilm and biofouling / Y. A. A. Soliman [et al.] // Asian Pacific J. Tropical Biomedicine. 2017. Vol. 7, No. 11. P. 991–997.
8. Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings / A. M. Maan [et al.] // Adv. Funct. Mater. 2020. Vol. 30. P. 1–30.
9. Lehaitre M., Compere C. Biofouling and underwater measurements // Real-Time Coastal Observing Systems for Marine Ecosystem Dynamics and Harmful Algal Blooms: Theory, Instrumentation and Modelling. Paris: UNESCO Publishing, 2008. P. 1–24.
10. New PMMA-Based Hydroxyapatite/ZnFe₂O₄/ZnO Composite with Antibacterial Performance and Low Toxicity / O. V. Bakina [et al.] // Biomimetics. 2023. Vol. 8, No. 6. P. 1–15.
11. Electroexplosive synthesis of composite ZnO/ZnFe₂O₄/Zn nanoparticles with photocatalytic and antibacterial activity / O. V. Bakina [et al.] // Materials Science in Semiconductor Processing. 2022. Vol. 152. P. 1–8.
12. Antibacterial Properties of PMMA Functionalized with CuFe₂O₄/Cu₂O/CuO Nanoparticles / E. A. Glazkova [et al.] // Coatings. 2022. Vol. 12, No. 7. P. 1–13.

13. Copper ferrite/copper oxides (I, II) nanoparticles synthesized by electric explosion of wires for high performance photocatalytic and antibacterial applications / E. A. Glazkova [et al.] // *Materials Science and Engineering B*. 2022. Vol. 283. P. 1–7.
14. Silver-Containing Bicomponent Nanoparticles: Relationship between Morphology and Electrokinetic Potential / M. I. Lerner [et al.] // *Colloid J*. 2023. Vol. 85. P. 520–530.
15. Campo E. A. Selection of polymeric materials: how to select design properties from different standards. 2007.

References

1. Dafforn K. A., Lewis J. A., Johnston E. L. Antifouling strategies: History and regulation, ecological impacts and mitigation. *Marine Pollution Bulletin*, 2011, Vol. 62, pp. 453–465.
2. Lejars M., Margaillan A., Bressy C. Fouling release coatings: A nontoxic alternative to biocidal antifouling coatings. *Chemical Reviews*, 2012, Vol. 112, pp. 4347–4390.
3. Schultz M. P. Effects of coating roughness and biofouling on ship resistance and powering. *Biofouling*, 2007, Vol. 23, pp. 331–341.
4. Gu Y. Q., Yu S. W., Mou J. G., Wu D. H., Zheng S. H. Research progress on the collaborative drag reduction effect of polymers and surfactants. *Materials*, 2020, Vol. 13, pp. 444.
5. Gu Y. Q., Mou J. G., Dai D. S., Zheng S. H., Jiang L. F., Wu D. H., Ren Y., Liu F. Q. Characteristics on drag reduction of bionic jet surface based on earthworm's back orifice jet. *Acta Physica Sinica*, 2015, Vol. 64.
6. Callow M. E., Callow J. E. Marine biofouling: A sticky problem. *Biologist*, 2002, Vol. 49, No. 1, pp. 10–14.
7. Soliman Y. A. A., Brahim A. M., Moustafa A. H., Hamed M. A. F. Antifouling evaluation of extracts from Red Sea soft corals against primary biofilm and biofouling. *Asian Pacific Journal of Tropical Biomedicine*, 2017, Vol. 7, No. 11, pp. 991–997.
8. Maan A. M. C., Hofman A. H., de Vos W. M., Kamperman M. Recent Developments and Practical Feasibility of Polymer-Based Antifouling Coatings. *Advanced Functional Materials*, 2020, Vol. 30, pp. 1–30.
9. Lehaitre M., Compere C. Biofouling and underwater measurements. *Real-Time Coastal Observing Systems for Marine Ecosystem Dynamics and Harmful Algal Blooms: Theory, Instrumentation and Modelling*. Paris, UNESCO Publishing, 2008, pp. 1–24.
10. Bakina O. V., Svarovskaya N., Ivanova L., Glazkova E. A., Rodkevich N., Evstigneev V. P., Evstigneev M. P., Mosunov A. A., Lerner M. I. New PMMA-Based Hydroxyapatite/ZnFe₂O₄/ZnO Composite with Antibacterial Performance and Low Toxicity. *Biomimetics*, 2023, Vol. 8, No. 6, pp. 1–15.
11. Bakina O. V., Glazkova E. A., Rodkevich N., Mosunov A. A., Chzhou V. R., Lerner M. I. Electroexplosive synthesis of composite ZnO/ZnFe₂O₄/Zn nanoparticles with photocatalytic and antibacterial activity. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2022, Vol. 152, pp. 1–8.
12. Glazkova E. A., Bakina O. V., Rodkevich N. G., Mosunov A. A., Evstigneev M. P., Evstigneev V. P., Klimenko V., Lerner M. I. Antibacterial Properties of PMMA Functionalized with CuFe₂O₄/Cu₂O/CuO Nanoparticles. *Coatings*, 2022, Vol. 12, No. 7, pp. 1–13.
13. Glazkova E. A., Bakina O. V., Rodkevich N. G., Mosunov A. A., Vornakova E. A., Chzhou V. R., Lerner M. I. Copper ferrite/copper oxides (I, II) nanoparticles synthesized by electric explosion of wires for high performance photocatalytic and antibacterial applications. *Materials Science and Engineering B*, 2022, Vol. 283, pp. 1–7.
14. Lerner M. I., Bakina O. V., Kazantsev S. O., Glazkova E. A., Svarovskaya N. V. Silver-Containing Bicomponent Nanoparticles: Relationship between Morphology and Electrokinetic Potential. *Colloid Journal*, 2023, Vol. 85, pp. 520–530.
15. Campo E. A. Selection of polymeric materials: how to select design properties from different standards. 2007.

Информация об авторах

А. А. Мосунов — кандидат физико-математических наук, ведущий научный сотрудник;
П. А. Мутовкин — магистрант;
Ю. О. Веляев — кандидат технических наук, старший научный сотрудник;
А. Д. Дегтяр — старший преподаватель.

Information about the authors

A. A. Mosunov — PhD (Physics and Mathematics), Leading Researcher;
P. A. Mutovkin — Master's Degree Student;
Y. O. Velyaev — PhD (Engineering), Senior Researcher;
A. D. Degtyar — Senior Lecturer.

Статья поступила в редакцию 15.03.2024; одобрена после рецензирования 10.04.2024; принята к публикации 12.04.2024.
The article was submitted 15.03.2024; approved after reviewing 10.04.2024; accepted for publication 12.04.2024.