

УДК [574.586:001.891.57] (282.247.32)

С. П. Рогальский¹, И. А. Морозовская², М. А. Борецкая³,
Т. В. Чернявская⁴, О. П. Тарасюк¹, О. В. Джужа¹,
Е. В. Шелудько¹, Ю. И. Богомолов¹, А. А. Протасов²

РАЗВИТИЕ ПЕРИФИТОНА НА ЗАЩИТНОМ ПОКРЫТИИ, МОДИФИЦИРОВАННОМ КАТИОННЫМ БИОЦИДОМ

Исследована стойкость к обрастанию в пресной воде защитных покрытий на основе корабельной эмали ХС-413, содержащей пять массовых процентов гидрофобного катионного биоцида тетрафторбората 1,3-дидодецилимидазолия (ДДИМ-ВF₄). Установлено, что биоцидная добавка имеет высокую устойчивость к вымыванию из покрытия и повышает его гидрофобность. После экспозиции в течение 227 сут в р. Днепр общий габитус обрастания определяла *Dreissena polymorpha* Pall. (92,5%). Биомасса организмов обрастания на покрытиях ХС-413/ДДИМ-ВF₄ была в 23 раза меньше по сравнению с контрольными покрытиями. Полученные результаты указывают на перспективность применения катионных биоцидов в качестве новых антифоулянтов для промышленных красок, предназначенных для защиты подводных сооружений и плавсредств.

Ключевые слова: перифитон, дрейссена, корабельная краска, антиобрастающие покрытия, катионные биоциды.

Известно, что процесс обрастания поверхностей в водной среде состоит из нескольких периодов: аккумуляции и формирования состава сообществ и увеличения показателей обилия. Формирование обрастания происходит через последовательные стадии возникновения и роста биопленки микроорганизмов (бактерий, грибов, водорослей), прикрепления и роста макрообрастателей, таких как личинки моллюсков и ракообразных, статобласты мшанок, геммулы губок, расселительных стадий других беспозвоночных. Многие организмы перифитона являются фильтраторами, прикрепленные формы образуют быстро растущие поселения и колонии, что создает благоприятные условия для развития подвижных форм [19, 23, 34].

Поселение и развитие организмов перифитона на искусственных субстратах в большинстве случаев является крайне нежелательным. Особенно агрессивными пресноводными обрастателями являются моллюски рода дрейссена, способные колонизировать различные поверхности и формировать поселения с большой биомассой [1, 11]. Обрастание макроформами металлических конструкций портовых и гидротехнических сооружений, систем

© С. П. Рогальский, И. А. Морозовская, М. А. Борецкая, Т. В. Чернявская, О. П. Тарасюк, О. В. Джужа, Е. В. Шелудько, Ю. И. Богомолов, А. А. Протасов, 2019

охлаждения и обратного водоснабжения в значительной мере снижает их эксплуатационные характеристики, а также становится причиной коррозии металла в водной среде и, соответственно, преждевременного разрушения объектов [4, 19, 23, 28]. При обрастании подводной части судов потребление топлива возрастает более чем на 40% в связи с увеличением сопротивления воды [22, 30].

Обычная практика предотвращения обрастания металлических поверхностей водорослями и морскими или пресноводными организмами состоит в нанесении на них защитных полимерных покрытий на основе модифицированных красок, содержащих биоциды различной природы. В течение длительного времени традиционные антиобрастающие краски содержали в качестве антифоулянтов трибутилолово и закись меди [34]. Покрытия на их основе выделяют на поверхности ионы тяжелых металлов, которые образуют тонкий токсичный слой, препятствующий прикреплению водных организмов. Однако было установлено, что оловоорганические биоциды опасны для жизнедеятельности многих гидробионтов [8] и аккумулируются в некоторых видах морских птиц, ракообразных и млекопитающих [12, 34]. В результате постепенного сокращения и в конечном итоге полного запрета на использование трибутилолова, соединения меди стали основными компонентами в антиобрастающих морских красках [16]. В то же время экспериментальные исследования показали, что медьсодержащие биоциды также имеют негативное влияние на водоросли, моллюсков и рыб и склонны к биоаккумуляции [13]. В связи с этим большинство стран существенно ограничило применение меди в производстве корабельных красок. За последние несколько десятилетий активное применение в лакокрасочных материалах нашли органические биоциды, среди которых производимые в промышленных масштабах пиритион цинка, диурон (1-(3,4-дихлорофенил)-1,1-диметилмочевина), Irgarol® 1051 (2-метилтио-4-трет-бутиламино-6-циклопропиламино-s-триазин), Sea-Nine 211 (4,5-дихлор-2-*n*-октил-4-изотиазолин-3-он) [5, 6]. Однако эти соединения имеют недостаточно широкий спектр биологической активности и могут обеспечить необходимый уровень защиты покрытий от биообрастания лишь при условии их совместного применения с соединениями меди. Кроме того, в ряде работ сообщается о потенциальной экологической опасности, вызванной постепенным накоплением коммерческих органических биоцидов в окружающей среде [26].

Современные экологические требования к разработке новых антикоррозионных антиобрастающих покрытий сводятся к применению малотоксичных антифоулянтов с замедленным выделением в окружающую среду [26, 34]. В последнее время наблюдается возрастающий интерес к катионным биоцидам, которые представляют собой соли 1,3-диалкилимидазолия, 1-алкилпиридиния, 1-алкилхинолиния, тетраалкилфосфония с длинными углеводородными радикалами [9, 14, 17, 21], или полимерные соли с катионами тетраалкиламмония, пиридиния, фосфония и гуанидиния в основной цепи [7, 31, 33, 35]. Для таких соединений установлен широкий спектр биологической активности против бактерий, грибов, водорослей. В некоторых работах сообщается об угнетении жизнедеятельности моллюска *D. polymorpha* катионными биоцидами различной природы [10, 24]. Важными преимуществами катионных биоцидов является невысокая стоимость и доступность сырья

для их получения, умеренная токсичность, а также возможность варьирования физико-химических свойств и биологической активности в широких пределах подбором катионов и анионов различного строения. В литературе описаны новые перспективные антимикробные полимерные материалы контактного действия, которые препятствуют образованию биопленок на поверхности без выделения биоцидов в водную среду [15, 18, 25, 29]. Высокая устойчивость активных соединений к выщелачиванию может быть обусловлена как их низкой водорастворимостью, так и физико-химическим взаимодействием с полимерной матрицей.

Таким образом, модификация лакокрасочных материалов биоцидами контактного действия может рассматриваться как один из эффективных методов получения защитных покрытий с долговременными антиобрастающими свойствами. Нами была исследована динамика формирования сообществ зооперифитона на поверхности стальных субстратов, окрашенных корабельной краской ХС-413, модифицированной полимерным биоцидом молибдатом полигексаметиленгуанидина (ПГМГ) [27]. После длительной экспозиции (в течение 7 мес) в одном из заливов Каневского водохранилища на р. Днепр биомасса на поверхности покрытий, содержащих 5% молибдата ПГМГ, была почти на два порядка меньше по сравнению с контрольными образцами, окрашенными чистой краской. Однако с технологической точки зрения введение молибдата ПГМГ в готовую промышленную краску является проблематичным ввиду его нерастворимости в лакокрасочных растворителях. С этой точки зрения гораздо более удобными могут быть низкомолекулярные катионные биоциды с длинными углеводородными радикалами, которые легко растворяются в большинстве органических растворителей.

Целью настоящей работы была оценка антиобрастающих свойств защитного покрытия на основе отечественной краски ХС-413, модифицированной гидрофобным катионным биоцидом тетрафторборатом 1,3-дидодецилимидазолия.

Материал и методика исследований. Катионный биоцид тетрафторборат 1,3-дидодецилимидазолия (ДДИМ-BF₄) синтезировали по методике, описанной в работе [17]. Вещество представляет собой аморфный белый порошок с температурой плавления 52-53°C, нерастворимый в воде.

Для получения защитных покрытий использовали промышленную эмаль ХС-413 (ООО «Пенталак», Шостка, Украина), которая используется для защиты от коррозии подводной части судов неограниченного района плавания. В качестве экспериментальных субстратов использовали пластины из нержавеющей стали размером 80×20×2 мм. В краску вводили 5 весовых процентов биоцида (10,5% в пересчете на сухое покрытие) в виде концентрированного раствора в ацетоне, смесь перетирали на воздушной мешалке с помощью циркониевых битц в течение 30 мин. Затем битцы отфильтровывались, а краску наносили на панели с помощью бара. После высыхания покрытия через 48 ч наносили второй слой. Массу покрытия определяли по весовой разнице между окрашенными и исходными пластинами. Для контроля использовали чистую краску ХС-413, нанесенную в два слоя.

Адгезию полученных покрытий к подложке определяли методом решетчатых надрезов согласно ГОСТ 15140-78 (ASTM D 3359, method B). Данный метод заключается в нанесении решетчатых надрезов на готовое покрытие и визуальной оценке состояния покрытия. Для всех покрытий адгезия составила 1 балл (5B). Края надрезов оставались полностью гладкими, признаки отслаивания отсутствовали на всех квадратах решетки.

Анализ топографии поверхности покрытий оценивали с помощью атомного силового микроскопа NT-206 фирмы «Микротестмашины» (г. Гомель, Беларусь) стандартным зондом CSC37 и жесткостью консоли 0,3—0,6 Н/м. Сканирование проводили в контактном статическом режиме со скоростью 10 мкм/с и шагом 0,3 нм.

Гидрофобность покрытий оценивали определением краевого угла смачивания на приборе Drop Shape Analyzer DSA25E (Krüss, Германия). Величину угла смачивания определяли по касательной к капле воды (3 мкл) в месте ее пересечения с поверхностью. Каждое значение является среднеарифметическим из пяти измерений, проведенных на различных участках поверхности покрытия.

Для исследований макроформ обрастания окрашенные стальные пластины (20 образцов для каждой серии, покрытие ХС-413/ДДИМ-ВF₄) крепили на рамочном стенде проволокой из некорродирующего материала. В качестве контроля использовали аналогичные пластины, покрытые только краской ХС-413. Стенды подвешивали в воде, закрепив к борту небольшой баржи. Экспериментальные субстраты экспонировались в воде с 25 марта по 7 ноября 2014 г. Глубина погружения была около 2 м, расстояние до берега — около 20 м. Осмотр стенда, отбор проб (пластины с обрастанием) проводили при кратковременном поднятии стенда из воды на 57-, 94- и 227-е сутки экспозиции. Пробы фиксировали 4%-ным р-ром формальдегида. Количество и биомассу гидробионтов определяли стандартными методами [32].

Для контроля вымывания биоцида из защитного покрытия окрашенные стальные пластины (3 образца) выдерживали в емкости с водой (каждая пластина в 1 л) при постоянном перемешивании с помощью магнитной мешалки при комнатной температуре. Через определенные интервалы времени брали пробу раствора (4 мл) и снимали электронный спектр поглощения на спектрофотометре Jenway 6850 (Великобритания) в области 190-400 нм. В связи с низкой водорастворимостью вещества ДДИМ-ВF₄, калибровочный график строили для водных растворов бромиды 1,3-дидодецидимидазолия в области концентраций $1 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ моль/л на длине волны 195 нм.

Бактериальные культуры *Pseudomonas pseudoalcaligenes* 109, *Bacillus subtilis* 138, *Rhodococcus erythropolis* 102, *Stenotrophomonas maltophilia* 142 выделяли из участков коррозии стальных трубопроводов [20]. Смесь этих штаммов использовали для тестирования антибактериальной активности защитных покрытий. Однодневную культуру каждого штамма промывали стерильным фосфатным буфером (рН 7) для исключения загрязнения старой среды и смешивали с равным количеством клеток в среде Гильтая без источника углерода.

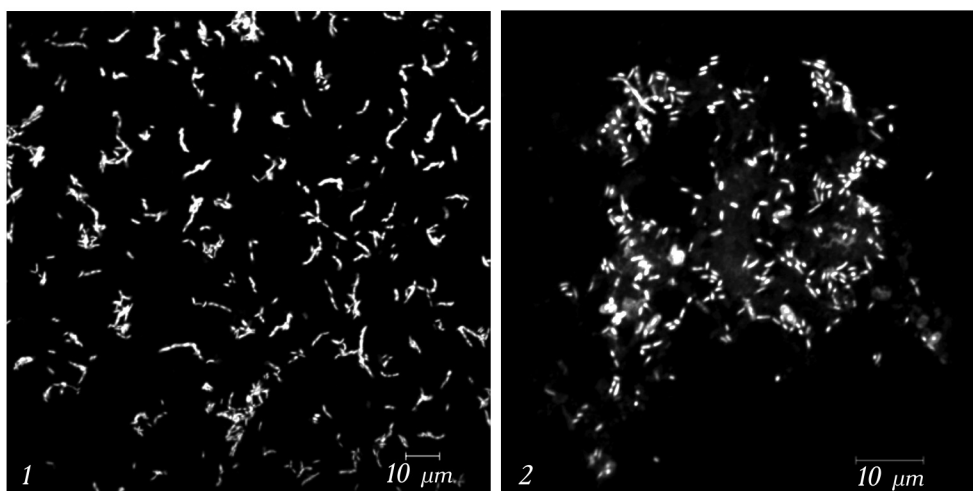
Исследование антибактериальной активности покрытий проводили в течение 28 сут при температуре культивирования 28°C. Окрашенные пластины стерилизовали ультрафиолетовым облучением в течение 20 мин и погружали в 30 мл среды Гильтая. Среду инокулировали смешанными культурами с общей концентрацией $5 \cdot 10^8$ колониеобразующих единиц в 1 мл. Количество планктонных клеток определяли с помощью камеры Тома через 7, 18 и 28 сут. Для определения прикрепленных бактериальных клеток на поверхности покрытий, каждую пластину, помещенную в стерильный фосфатный буфер, обрабатывали ультразвуком на частоте 22 кГц (4 раза по 1 мин) при охлаждении в ледяной бане. Оценка характера прикрепления клеток к поверхности была проведена методом конфокальной сканирующей лазерной микроскопии (КЛСМ) посредством окрашивания клеток бромистым этидием [4].

Результаты исследований и их обсуждение

Как показали исследования [23, 34], образование биопленки микроорганизмами на поверхности твердых субстратов является первичной стадией обрастания. Поэтому нами была проведена оценка антимикробной активности защитных покрытий. Через 28 сут культивирования количество бактериальных клеток, прикрепленных к поверхности образцов, составляло $5,2 \cdot 10^7$ кл/мл для покрытий, содержащих биоцид, и $1,5 \cdot 10^8$ кое/мл — для пластин, окрашенных чистой краской ХС-413. Анализ образцов с использованием конфокальной лазерной микроскопии показал, что бактериальные клетки на поверхности покрытия с катионным биоцидом формируют агрегированные структуры, что характерно при действии различных стресс-факторов на микроорганизмы. Для контрольных образцов образования агрегатов не наблюдалось (рис. 1). В целом, полученные данные свидетельствуют о негативном влиянии модифицированного покрытия на образование биопленки. С другой стороны, количество планктонных клеток в среде после 28 сут контакта с окрашенными пластинами было близким для контрольного и модифицированного покрытий: соответственно $1,7 \cdot 10^{10}$ кое/мл и $1,41 \cdot 10^{10}$ кл/мл. Очевидно, в условиях статического контакта покрытия с бактериальной средой планктонные культуры не уничтожаются вследствие отсутствия выделения биоцида в раствор.

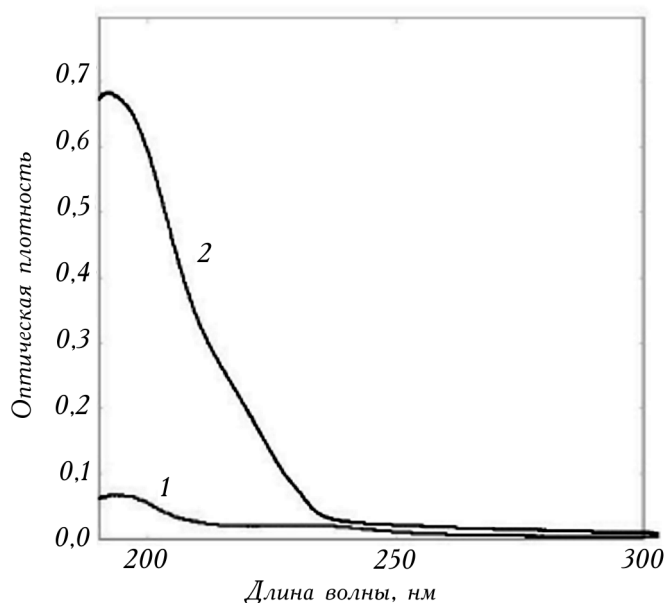
В пользу последнего предположения свидетельствуют результаты исследований вымывания соединения ДДИМ-ВF₄ из защитного покрытия. На рисунке 2 приведен спектр электронного поглощения водного раствора после 30 сут контакта с пластиной, покрытой эмалью ХС-413, модифицированной катионным биоцидом (кривая 1). Величина оптической плотности раствора на длине волны пика поглощения 195 нм дает возможность определить концентрацию биоцида, выделенного в раствор и, соответственно, его количество. Согласно полученным данным, вымывание добавки составило менее 1% от ее общего содержания в покрытии. Для сравнения приведен также спектр поглощения водного раствора бромиды 1,3-дидодецидимидазолия, который использовался для получения калибровочного графика (кривая 2).

Таким образом, на основании результатов микробиологических исследований и спектрофотометрического контроля выделения биоцида в раствор



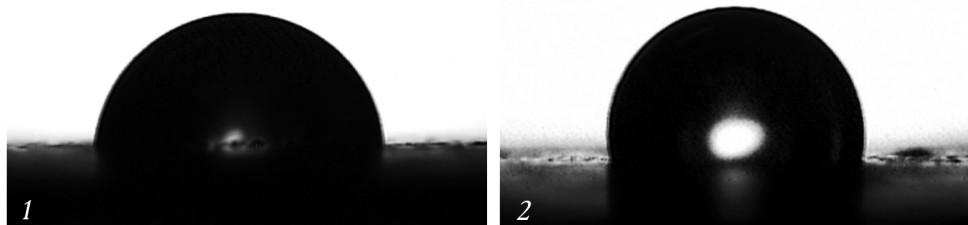
1. Изображение поверхности покрытий (КЛСМ) после 28 сут контакта с бактериальной средой: 1 — ХС-413 (контроль); 2 — ХС-413/ДДИМ-ВF₄.

можно заключить, что покрытие ХС-413/ДДИМ-ВF₄ проявляет антибактериальную активность через контактный механизм действия. Согласно общепринятой точке зрения, антимикробные материалы контактного действия способны эффективно уничтожить лишь те микроорганизмы, которые непосредственно контактируют с их поверхностью [18, 25, 29, 31]. Далее может происходить процесс дезактивации поверхности в связи с образованием на ней тонкого слоя погибших микроорганизмов [31].



2. Электронные спектры поглощения: 1 — водный раствор после 30 сут контакта с покрытием ХС-413/ДДИМ-ВF₄; 2 — бромид 1,3-додecilимидазолия ($C = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л).

Результаты измерений краевого угла смачивания указывают на повышение гидрофобности покрытия на основе эмали ХС-413 при добавлении био-



3. Краевые углы смачивания поверхности покрытий: 1 — ХС-413 (контроль); 2 — ХС-413/ДДИМ-ВF₄.

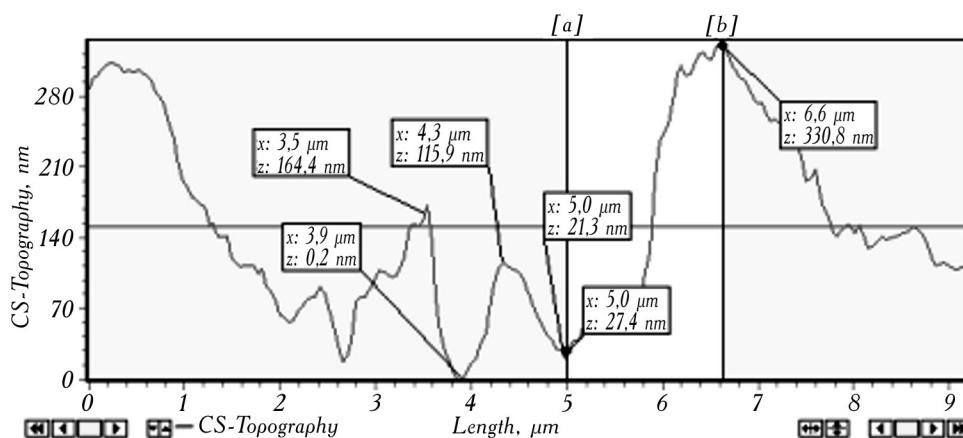
цида ДДИМ-ВF₄. Для контрольного образца (чистая эмаль ХС-413) величина угла смачивания составляла 90,4°, а для покрытия ХС-413/ДДИМ-ВF₄ — 101,6° (рис. 3).

Известно, что увеличение гидрофобности полимерных материалов способствует адгезии к ним как микроорганизмов [2], так и макрообрастателей [3]. С другой стороны, гидрофобные защитные покрытия значительно более устойчивы к химической деструкции в процессе эксплуатации [3]. Следует также отметить, что водопоглощение полимеров и покрытий на их основе является одним из ключевых факторов, определяющих скорость вымывания биоцидных добавок [29]. Таким образом, крайне низкое выделение катионного биоцида из покрытия может быть обусловлено как незначительной водорастворимостью этого вещества, так и низким водопоглощением покрытия ХС-413/ДДИМ-ВF₄.

На рисунке 4 представлено изображение топографии поверхности контрольного покрытия ХС-413 с линией сечения 1—2 и профилем поверхности. На фоне агрегированной поверхности наблюдаются отдельные глобулы. Перепад высот по линии сканирования составляет 164,2, 94,6 и 303,2 нм. Общая шероховатость поверхности $R_a = 88,3$ нм. Поверхность покрытия ХС-413/ДДИМ-ВF₄ более однородная, с меньшими перепадами высот: 11,4, 9,9 и 13,2 (сечение 1—2), а общая шероховатость R_a составляет 9,2 нм (рис. 5).

Таким образом, введение катионного биоцида в эмаль ХС-413 способствовало получению покрытий с более гладкой поверхностью. Известно, что снижение шероховатости защитных покрытий приводит к значительному возрастанию их стойкости к биообрастанию, что обусловлено низкой адгезией водных организмов к гладкой поверхности [22].

Исследования формирования группировок зооперифитна показали, что после 57 сут экспозиции (съемка 21 мая) на всех субстратах было отмечено от двух до семи низших определяемых таксонов (НОТ). На всех покрытиях не было отмечено дрейссены. На контрольных пластинах, покрытых краской ХС-413, было отмечено всего четыре НОТ из трех групп: олигохеты, гидры, личинки хирономид. Общая численность была 6800 экз/м², биомасса —



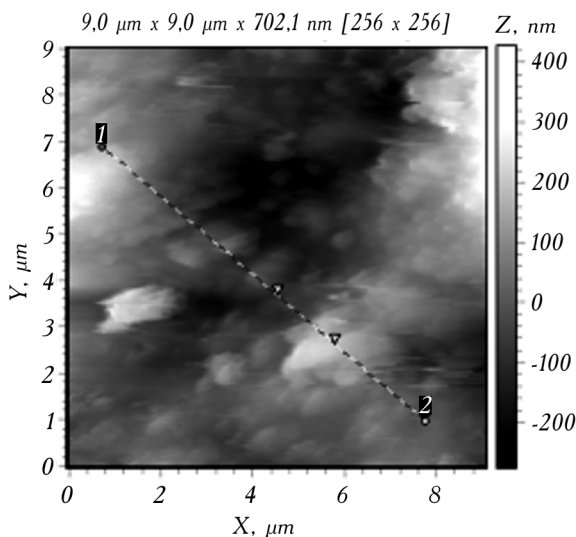
Absolute values: [a] -> x = 5,0 μm; z(1) = 27,4 nm; [b] -> x = 6,6 μm; z(1) = 330,8 nm;

Difference between markers: dx = 1,6 μm; dz(1) = 303,3 nm;

Difference between first two lines: x[a] = 5,0 μm, dz[a] = 0,0 nm; x[b] = 6,6 μm, dz[b] = 0,0 nm

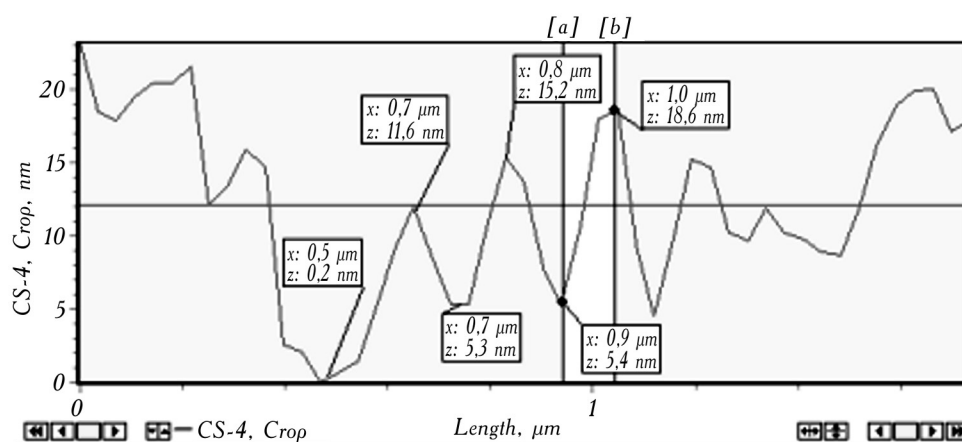
4. Профиль сечения поверхности покрытия ХС-413 и 2D изображение с линией сканирования профиля 1—2.

2,57 г/м². По численности доминировали гидры и хирономиды — по 3000 экз/м² (44,1%), по биомассе на первом месте были хирономиды — 1,52 г/м² (59,2%), на втором — гидры — 0,90 г/м² (35,0%).

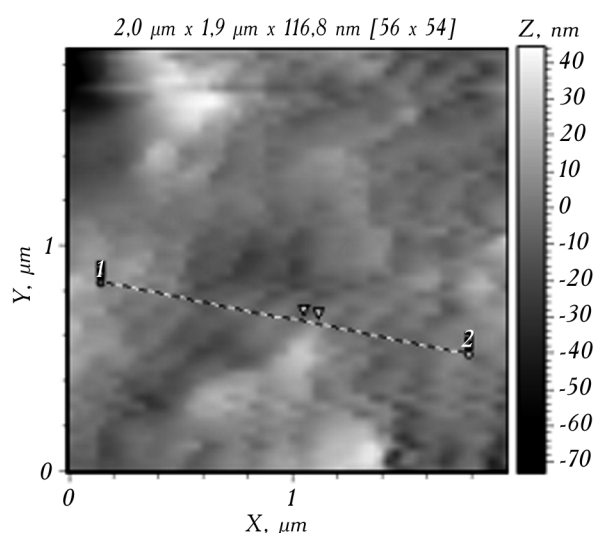


На покрытии ХС-413/ДДИМ-ВF₄ было отмечено четыре НОТ. Общая численность была 3500 экз/м², биомасса — 0,74 г/м². По численности доминировали гидры — 1750 экз/м² (50%), Naididae и Chironominae sp. juv. — по 750 экз/м² (21,4%), по биомассе — гидры (0,53 г/м², 70,6%), Gammaridae — 0,18 г/м² (23,5%).

После 94 сут экспозиции на всех субстратах отмечено от 9 до 16 НОТ, что в 2 раза больше, чем при предыдущей. На контрольных покрытиях было 16 НОТ. Отмечены гидры, из других прикрепленных организмов — дрейссена и мшанка, но не была отмечена губка. Численность на контрольных субстратах была 11 300 экз/м², биомасса — 277,20 г/м². По численности преобладали Naididae sp. — 1600 экз/м² (14,2%), *Parachironomus pararostratus* Harnisch — 1500 экз/м² (13,3%), *Dreissena bugensis* Andr. — 2000 экз/м² (17,7%). По биомассе доминировала мшанка *Plumatella fungosa* Pall. — 272,00 г/м²



Absolute values: [a] -> $x = 938,5 \text{ nm}$; $z(1) = 5,4 \text{ nm}$; [b] -> $x = 1,0 \text{ }\mu\text{m}$; $z(1) = 18,6 \text{ nm}$;
 Difference between markers: $dx = 104,3 \text{ nm}$; $dz(1) = 13,2 \text{ nm}$;
 Difference between first two lines: $x[a] = 938,5 \text{ nm}$, $dz[a] = 0,0 \text{ nm}$; $x[b] = 1,0 \text{ }\mu\text{m}$, $dz[b] = 0,0 \text{ nm}$



5. Профиль сечения поверхности покрытия ХС-413/ДММ-ВF₄ и 2D изображение с линией сканирования профиля 1—2.

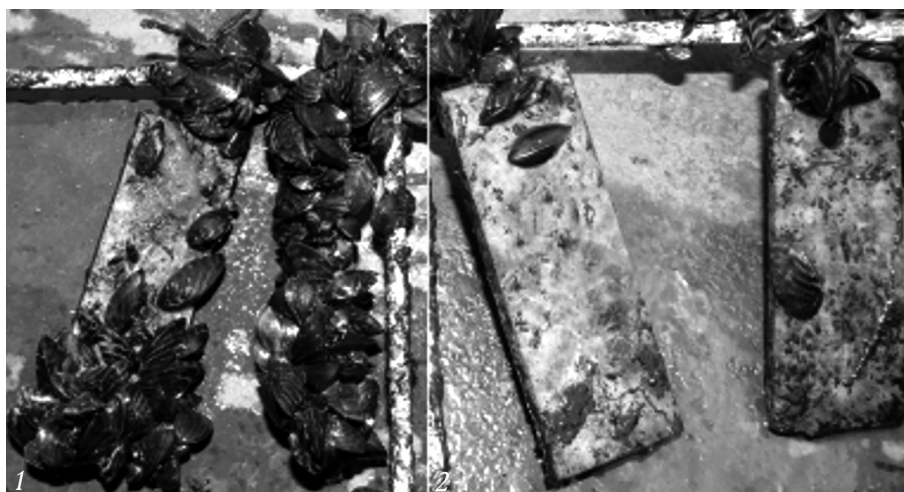
(98,1%). Таким образом, биомасса на контрольных субстратах возросла по сравнению с предыдущей экспозицией более чем в 100 раз.

На покрытии ХС-413/ДММ-ВF₄ отмечено 10 НОТ из шести таксономических групп. Общая численность была 12 375 экз/м², биомасса —

2,88 г/м². По биомассе доминировала *D. bugensis* — 1,23 г/м² (41,8%), губка *Spongilla lacustris* L. и мшанка *P. fungosa* — по 0,38 г/м² (13%). По численности доминировала *D. bugensis* — 2875 экз/м² (23,2%) и велигеры дрейссенид — 65,7%.

После завершающей экспозиции 227 сут общий габитус обрастания определяла дрейссена (рис. 6). Мощные колонии мшанки в основном отмерли, их фрагменты в виде темных комков в некоторых местах остались на субстрате.

На контрольных субстратах (ХС-413) было обнаружено 10 НОТ. Общая численность в контроле составила 21 133 экз/м², общая биомасса —



6. Экспериментальные субстраты после экспозиции 227 сут в р. Днепр: 1 — ХС-413 (контроль); 2 — ХС-413/ДДИМ-ВF₄.

2220,34 г/м². Отмечена дрейссена двух видов, преобладала *D. polymorpha*, биомасса которой была в 3 раза больше, чем *D. bugensis*.

На субстратах с покрытием ХС-413/ДДИМ-ВF₄ отмечено также 10 НОТ, среди таксономических групп — Spongia, Oligochaeta, Gammaridae, Trichoptera, Chironomidae, Dreissenidae двух видов. Общая численность составляла $19\,250 \pm 4250$ экз/м², общая биомасса — $95,23 \pm 29,23$ г/м². По численности из олигохет доминировали Naididae (1250 экз/м²), Chironominae sp. juv. (4000 экз/м²) и *Limnochironomus nervosus* Staeg. (875 экз/м²). По биомассе доминировала *D. polymorpha* (89,2 г/м², 92,5% общей биомассы). Различия меж-

1. Численность (экз/м²) таксономических групп зооперифитона на экспериментальных субстратах

Таксономические группы	ХС-413 (контроль)			ХС-413/ДДИМ-ВF ₄		
	экспозиция, сут			экспозиция, сут		
	57	94	227	57	94	227
Oligochaetae	800	1700	666	750	500	1250
Hydrozoa (Hydra)	3000	100	—	1750	125	—
Gammaridae	—	200	3666	250	—	500
Trichoptera	—	100	600	—	—	500
Chironomidae	3000	3000	2333	750	375	5500
Dreissenidae	—	6000	13800	—	11125	11500
Vcero	6800	11100	21065	3500	12125	19250

2. Биомасса (г/м²) таксономических групп зооперифитона на экспериментальных субстратах

Таксономические группы	ХС-413 (контроль)			ХС-413/ДДИМ-ВF ₄		
	Экспозиция, сут			Экспозиция, сут		
	57	94	227	57	94	227
Oligochaetae	0,15	0,03	0,04	0,03	0,19	0,18
Hydrozoa (Hydra)	0,90	0,03	—	0,52	0,04	—
Gammaridae	—	0,85	5,76	0,17	—	0,69
Trichoptera	—	0,80	0,83	—	—	0,94
Chironomidae	1,52	1,85	2,17	—	0,06	3,22
Bryozoa	—	272,90	0,13	—	0,62	—
Dreissenidae	—	0,67	2182,00	—	1,59	89,20
Spongia	—	—	28,80	—	0,37	1,00
Vcero	2,57	277,10	2220,00	0,72	2,87	95,20

ду показателями обилия организмов различных таксономических групп были довольно значительными (табл. 1, 2).

Таким образом, после экспозиции более 7 мес биомасса организмов обрастания на покрытиях ХС-413, содержащих катионный биоцид ДДИМ-ВF₄, была в 23 раза меньше по сравнению с контрольными покрытиями на основе чистой краски ХС-413. Полученные результаты указывают на достаточно высокую эффективность этой добавки в качестве антифоулянта для промышленной корабельной краски.

Заключение

Исследована стойкость к обрастанию защитных покрытий на основе промышленной корабельной эмали ХС-413. В качестве антиобрастающей добавки использован синтезированный гидрофобный катионный биоцид тетрафторборат 1,3-дидодецилимидазолия (ДДИМ-ВF₄). Высокая растворимость вещества в лакокрасочных растворителях и химическая инертность дает возможность вводить его непосредственно в готовую краску и получать покрытия удовлетворительно-го качества. Экспериментальные образцы получены окрашиванием стальных пластин модифицированной эмалью ХС-413, содержащей пять массовых процентов биоцида.

Физико-химическими методами анализа установлено, что покрытие ХС-413/ДДИМ-ВF₄ является более гладким и более гидрофобным по сравнению с контрольным образцом на основе чистой эмали. Результаты спектрофотометрических исследований указывают на высокую стойкость биоцидной добавки к выделению в водную среду (менее 1% за 30 сут).

Микробиологические тесты показали, что модифицированные покрытия являются неблагоприятными для развития биопленок на их поверхности и проявляют антибактериальную активность через контактный механизм действия.

Исследование динамики зооперифитона на поверхности экспериментальных субстратов показало, что после экспозиции 227 сут на экспериментальных субстратах общий габитус обрастания определяла *D. polymorpha* (75,1% — в контроле и 92,5% — на покрытии с биоцидом). Однако общая биомасса обрастания в контроле была в 23 раза выше. Полученные результаты указывают на высокую биологическую активность используемого вещества против обрастания, в том числе и моллюсков-дрейссенид.

Таким образом, введение гидрофобных катионных биоцидов в корабельную краску может быть одним из эффективных методов получения покрытий с антиобрастающими свойствами, предназначенных для защиты различных подводных конструкций. Высокая стойкость таких антифоулянтов к вымыванию может значительно продлить сроки эксплуатации защитных покрытий, а также иметь важное экологическое значение.

**

*У статті обговорюються результати робіт щодо стійкості до обростання у прісній воді захисних покриттів на основі корабельної емалі ХС-413, яка містить п'ять масових відсотків гідрофобного катіонного біоциду тетрафторборату 1,3-дідодецилімідазолію (ДДІМ-ВF₄). Встановлено, що біоцидна домішка має високу стійкість до вимивання з покриття і підвищує його гідрофобність. Після експозиції впродовж 227 діб загальний габітус обростання визначала *Dreissena polymorpha* Pall. (92,5%). Біомаса організмів обростання на покриттях ХС-413/ДДІМ-ВF₄ була у 23 рази меншою порівняно з контрольними покриттями. Отримані результати вказують на перспективність застосування катіонних біоцидів у якості нових антифоулянтів для промислових фарб, призначених для захисту підводних споруд і плавзасобів.*

**

*In this article, the antifouling resistance in fresh water of protective coatings based on the ship paint ХС-413 containing 5 weight percent of hydrophobic cationic biocide 1,3-didodecylimidazolium tetrafluoroborate (DDIM-BF₄) has been investigated. The biocidal additive was found to have high leaching resistance from the coating, as well as improve its hydrophobicity. After complete exposure in the Dnipro River for 227 days, the fouling biomass was found to be formed mainly by the *Dreissena polymorpha* (92,5%). The surface of DDIM-BF₄ modified coatings showed more than twenty-fold reduction of total biomass, comparatively to control substrates. Overall, the obtained results allow us to assume that cationic biocides could be promising antifouling additives for industrial ship paints that are used for the protection of underwater constructions.*

**

1. Ackerman J. D., Cottrell C. M., Ethier C. R. et al Attachment strength of zebra mussels on natural, polymeric and metallic materials // J. Environ. Eng. — 1996. — Vol. 122. — P. 141—148.

2. An Y. H., Friedman R. J. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterial surfaces // *J. Biomed. Mater. Res.* — 1998. — Vol. 43. — P. 338—348.
3. Banerjee I., Pangule R. C., Kane R. S. Antifouling coatings: Recent developments in the design of surfaces that prevent fouling by proteins, bacteria, and marine organisms // *Adv. Mater.* — 2011. — Vol. 23. — P. 690—718.
4. Borets'ka M. O., Kozlova I. P. Biofilm on a metal surface as a factor of microbial corrosion // *Microbiol. Z.* — 2010. — Vol. 72, N 3. — P. 57—65.
5. Boxall A. B. A., Comber S. D., Conrad A. U. et al. Inputs, monitoring and fate modeling of antifouling biocides in UK estuaries // *Mar. Pollut. Bull.* — 2000. — Vol. 40. — P. 898—905.
6. Boxall A., Conrad A., Reed S. Environmental problems from antifouling agents: survey of manufacturers, chandlers (suppliers) and treatment sites // *R&D Technical Report P215*, 1998. — Environment Agency, Bristol. — P. 17—21.
7. Carmona-Ribeiro A. M., de Melo Carrasco L. D. Cationic antimicrobial polymers and their assemblies // *Intern. J. Mol. Sci.* — 2013. — Vol. 14. — P. 9906—9946.
8. Champ M. A. Economic and environmental impacts on port and harbors from the convention to ban harmful marine anti-fouling systems // *Mar. Pollut. Bull.* — 2003. — Vol. 46. — P. 935—940.
9. Cornellias A., Perez L., Comelles F. et al. Self-aggregation and antimicrobial activity of imidazolium and pyridinium based ionic liquids in water solutions // *J. Colloid. Interface Sci.* — 2011. — Vol. 355. — P. 164—171.
10. Costello D. M., Brown L. M., Lamberti G. A. Acute toxic effects of ionic liquids on zebra mussel (*Dreissena polymorpha*) survival and feeding // *Green Chem.* — 2009. — Vol. 11. — P. 548—553.
11. Cover E., Harrel R. Sequences of colonization, diversity, biomass, and productivity of macroinvertebrates on artificial substrates in freshwater canal // *Hydrobiologia.* — 1978. — Vol. 59. — P. 81—95.
12. Evans S. M., Leksono T., McKinnell P. D. Tributyltin pollution: a diminishing problem following legislation limiting the use of TBT-based anti-fouling paints // *Mar. Pollut. Bull.* — 1995. — Vol. 30. — P. 14—21.
13. Fitridge I., Dempster T., Guenther J., de Nys R. The impact and control of biofouling in marine aquaculture: a review // *Biofouling.* — 2012. — Vol. 28. — P. 649—669.
14. Gilmore B. F., Earle M. J. Development of ionic liquid biocides against microbial biofilm // *Chimica Oggi/Chemistry Today.* — 2011. — Vol. 29. — P. 50—53.
15. Ghamrawi S., Bouchara J.-P., Tarasyuk O. et al. Promising silicones modified with cationic biocides for the development of antimicrobial medical devices // *Mater. Sci. Eng. C.* — 2017. — Vol. 75. — P. 969—979.
16. Guardiola F. A., Cuesta A., Meseguer J., Esteban M. A. Risks of using antifouling biocides in aquaculture // *Intern. J. Mol. Sci.* — 2012. — Vol. 13. — P. 1541—1560.

17. Hodyna D., Kovalishyn V., Rogalsky S. et al. Antibacterial activity of imidazolium-based ionic liquids investigated by QSAR modeling and experimental studies // Chem. Biol. Drug Design. — 2016. — Vol. 88. — P. 422—433.
18. Izmaylov B., Di Gioia D., Markova G. et al. Imidazolium salts grafted on cotton fibres for long-term antimicrobial activity // React. Funct. Polym. — 2015. — Vol. 87. — P. 22—28.
19. Jenner H. A., Whitehouse J. W., Taylor C. J. L., Khalanski M. Cooling water management in European power stations: biology and control of fouling // Hydroécol. Appl. — 1998. — Vol. 10. — P. 1—225.
20. Kopteva Zh. P., Zanina V. V., Kozlova I. A., Andreyuk K. I. Soil aggressiveness influence on the deterioration of protective insulating coatings // Materials and Corrosion. — 2002. — Vol. 53. — P. 98—102.
21. Latała A., Nędzi M., Stepnowski P. Toxicity of imidazolium and pyridinium ionic liquids towards algae // Green Chem. — 2009. — Vol. 11. — P. 580—588.
22. Lindholdt A., Dam-Johansen K., Olsen S. M. et al. Effects of biofouling development on drag forces of hull coatings for ocean-going ships: a review // J. Coat. Technol. Res. — 2015. — Vol. 12, № 3. — P. 415—444.
23. Melo L. F., Bott T. R. Biofouling in water systems // Exp. Therm. Fluid. Sci. — 1997. — Vol. 14. — P. 375—381.
24. Muia R. A., Donlan R. M. Method for controlling zebra mussels using didecyl dimethyl ammonium halides. US Patent 5062967. — 1991.
25. Nigmatullin R., Gao F., Konovalova V. Polymer-layered silicate nanocomposites in the design of antimicrobial materials // J. Mater. Sci. — 2008. — Vol. 43. — P. 5728—5733.
26. Omae T. General aspects of tin-free antifouling paints // Chem. Rev. — 2003. — Vol. 103. — P. 3431—3448.
27. Protasov A. A., Afanas'yev S. A. Principal types of *Dreissena* communities in peryphyton // Hydrobiol. J. — 1990. — Vol. 26, N 4. — P. 15—22.
28. Protasov A., Bardeau J.-F., Morozovskaya I. et al. New promising antifouling agent based on polymeric biocide polyhexamethylene guanidine molybdate // Environ. Toxicol. Chem. — 2016. — Vol. 36. — P. 2543—2551.
29. Protasov A. A., Guryanova G. A., Sylayeva A. A., Laskovenko N. N. Zooperiphyton dynamics on the experimental substrata in the near-dam section of the Kiev Reservoir // Hydrobiol. J. — 2015. — Vol. 51, N 5. — P. 80—90.
30. Rogalsky S., Bardeau J.-F., Wu H. et al. Structural, thermal and antibacterial properties of polyamide 11/polymeric biocide polyhexamethylene guanidine dodecylbenzenesulfonate composites // J. Mater. Sci. — 2016. — Vol. 51. — P. 7716—7730.
31. Schultz M. P., Bendick J. A., Holm E. R., Herte W. M. Economic impact of biofouling on a naval surface ship // Biofouling. — 2011. — Vol. 27. — P. 87—98.
32. Siedenbiedel F., Tiller J. C. Antimicrobial polymers in solution and on surfaces: overview and functional principles // Polymers. — 2012. — Vol. 4. — P. 46—71.

33. *Sylayeva A. A., Protasov A. A., Morozovskaya I. A.* Interrelation between Unionids and their epibionts in the cooling pond of the Khmelnytsky nuclear power plant (Ukraine) // *Vestn. Zoologii.* — 2012. — Vol. 46, N 6. — P. 49—54.
34. *Xue Y., Xiao H., Zhang Y.* Antimicrobial polymeric materials with quaternary ammonium and phosphonium salts // *Intern. J. Mol. Sci.* — 2015. — Vol. 16. — P. 3626—3655.
35. *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.
36. *Zhou Z., Wei D., Guan Y. et al.* Extensive *in vitro* activity of guanidine hydrochloride polymer analogs against antibiotics-resistant clinically isolated strains // *Mater. Sci. Eng.* — 2011. — Vol. 31. — P. 1836—1843.

¹ Институт биоорганической химии и нефтехимии,
Киев, Украина

² Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

³ Университет Дуйсбург-Эссен, Центр биопленок,
Эссен, Германия

⁴ Институт химии поверхности НАН Украины,
Киев

Поступила 12.10.18