

УДК 620.193.85:546.561-31+546.824

В. О. ШАБЛОВСКИЙ, А. В. ТУЧКОВСКАЯ,
В. А. РУХЛЯ, О. Г. ПАП

ПИГМЕНТЫ НА ОСНОВЕ ФОСФАТА ТИТАНА И СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ

*НИИ физико-химических проблем**Белорусского государственного университета, Минск, Беларусь*

Предложен метод получения пигментов на основе фосфата титана(IV) и соединений меди, обладающих токсичным действием по отношению к морским микроорганизмам, для использования в составе покрытий, препятствующих биообрастанию корпусов судов в морской воде. Показано, что, варьируя исходное соотношение $\text{Cu(II)} : \text{Ti(III)}$ в составе пигмента, порядок смешения растворов и температуру термообработки пигмента, можно изменять содержание различных соединений меди в полимерной матрице фосфата титана. Методом термического синхронного анализа в воздушной атмосфере и атмосфере азота изучены термические превращения образцов фосфата титана(IV), содержащих медь в разной степени окисления. Найдены условия получения пигмента с максимальным содержанием оксида меди(I), необходимые для пролонгированного торможения обрастания. Изучена способность композиций к выщелачиванию ионов меди и фосфат-ионов в дистиллированной воде и в воде, близкой по составу к морской в зависимости от условий термообработки. Проведены оценочные испытания биоцидной активности полученных пигментов по отношению к инфузориям *Tetrachimena piriformis* и тест-культурам бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*.

Synthesis of pigments based on titanium phosphate(IV) matrix incorporated with cuprous ions possessing toxic effect in relation to sea microorganisms have been developed on purpose to use them as antifouling coatings. It has been shown that by altering the original ratio of $\text{Cu(II)} : \text{Ti(III)}$, the order of mixing and temperature of thermal treatment, it is possible to change the ratio of different copper compounds in titanium phosphate polymer matrix. Method of synchronous thermal analysis in the air and nitrogen atmosphere was used to study thermal transformations in titanium phosphate(IV) samples containing copper in different degree of oxidation. Conditions for synthesis of pigment with maximum copper(I) oxide content necessary for the prolonged antifouling effect have been found. The capability of copper and phosphate ions leaching in distilled and sea water from the samples of pigments obtained by thermal treatment at different temperatures has been studied. Evaluation tests of the obtained pigments biocidal activity in relation to infusorium *Tetrachimena piriformis* and test cultures of the *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* bacteria have been fulfilled.

Ключевые слова: противообрастающие пигменты; биоцидные свойства; фосфат титана; соединения меди(I) и (II).

Keywords: antifouling pigment; biocidal properties; titanium phosphate; copper(I) and (II) compounds.

Для защиты корпуса судов от обрастания применяются специальные противообрастающие материалы, содержащие токсичные компоненты. Действие противообрастающих покрытий состоит в том, что при эксплуатации они постепенно растворяются и их ядовитые компоненты препятствуют прикреплению организмов к обшивке корпуса или убивают их. В качестве токсинов используют соединения меди, ртути, цинка, мышьяка, олова, свинца и некоторые органические соединения [1–4]. Растворимость токсинов должна быть такой, чтобы в слое воды, соприкасающейся с обработанной поверхностью корпуса, их концентрация была достаточной для защиты корпуса от обрастания.

Механизм защитного действия противообрастающих покрытий основан на выщелачивании биоцида (пигмента). Выщелачивание – это процесс перевода в раствор (вымывания) растворимых компонентов из защитного покрытия. Эффективность действия противообрастающего состава пропорциональна содержанию биоцида в покрытии. Для каждого биоцида существует критический уровень выщелачивания, когда оставшийся в пленке биоцид уже не обеспечивает защиту от обрастания. На скорость выщелачивания биоцида влияет также толщина слоя покрытия [5]. Традиционно противообрастающие материалы выпускаются в основном на виниловой и хлоркаучуковой основах, а также на основе канифоли. В качестве биоцидов в них ранее использовали соединения, содержащие свинец, ртуть, мышьяк и олово, которые в настоящее время запрещены к применению. Примеры таких покрытий представлены в патентах [6–11].

Основные направления создания новых форм противообрастающих покрытий лежат в области получения оптимального биоцида или смеси биоцидов и создания носителя с регулируемой степенью выделения биоцидов в течение пяти и более лет. Для этих целей пригодны только сильнодействующие биоциды. В качестве основного биоцида в таких составах в настоящее время используют оксид меди(II) и другие медьсодержащие соединения [12]. Оксид меди(II) имеет значение растворимости $5,4 \text{ мкг/см}^3$ в морской воде при pH 8,1, что обеспечивает длительный переход этого биоцида в морскую воду с концентрацией, смертельной для морских организмов. Такая растворимость оксида меди(II) в морской воде достигается после индукционного периода, который, в зависимости от окружающей температуры и pH морской воды, может длиться до трех месяцев.

Один из основных органических полимеров, используемых для получения противообрастающих покрытий с оксидом меди(II), – канифоль [12; 13]. Механизм действия такого покрытия основан на твердофазной реакции оксида меди с канифолью с образованием резинатов меди, хорошо растворимых в морской воде, которые далее взаимодействуют с растворенными в морской воде хлоридами, образуя токсичные соединения. Кроме канифоли в состав покрытия могут входить органические оксикислоты, анилиды органической кислоты, минеральные пигменты, пластификаторы и органические растворители. В качестве органических оксикислот в предлагаемых составах

используют салициловую, винную, яблочную кислоты, а в качестве пластификаторов – дибутилфталат, трикрезилфосфат, полиизобутилен, в качестве минеральных пигментов – оксид цинка, железный сурик, в качестве медьсодержащих биоцидов – монооксид меди, роданид меди, в качестве органических растворителей – сольвент, ксилол, уайт-спирит. Известны также составы, включающие кроме вышеперечисленных компонентов полимерные пленкообразователи – сополимер винилхлорида с винилацетатом, эпоксидную смолу и эпоксиэфирный лак, в качестве органических растворителей – ацетон, циклогексанон и др. [7; 13].

Для получения конкурентоспособных пигментов, содержащих Cu(I) , необходимо использовать относительно дешевые инертные наполнители. В качестве такого наполнителя нами был выбран ранее не использованный для этих целей рентгеноаморфный ортогидрофосфат титана $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, синтез которого в растворе фосфорной кислоты, сорбционные свойства и химическая стабильность хорошо известны [14; 15]. Выбор именно этого наполнителя обусловлен несколькими причинами. Во-первых, данный материал – хороший антикоррозионный пигмент, который широко применяется в мировой практике. Во-вторых, как известно, в мире накапливаются достаточно большие количества отходов металлического титана, которые традиционными методами металлургии переработать невозможно, но легко превратить их в соли этого металла. Поэтому перспективно использование отходов металлического титана как дешевого источника соединений трех- и четырехвалентного титана для получения дешевых пигментов на основе ортогидрофосфата титана.

Цель данной работы – разработка метода получения пигмента на основе фосфата титана с высоким содержанием оксида одновалентной меди и доказательство возможности его использования в противообрастающих композициях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Фосфат трехвалентного титана получали растворением металлического титана в 20 % ортофосфорной кислоте при 105 °С в течение 4 ч в присутствии катализатора по разработанной нами методике [15].

В данной работе было изучено взаимодействие $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ с TiPO_4 в различных мольных соотношениях. Предполагали, что Ti(III) будет проявлять восстановительные свойства и пигмент, таким образом, будет включать соединения одновалентной меди в матрице фосфата четырехвалентного титана. Для получения пигмента требуемого состава в процессе синтеза варьировали соотношение $\text{Cu(II)} : \text{Ti(III)}$, порядок смешивания компонентов, а также режимы сушки полученных образцов. Образцы получали смешиванием при нормальных условиях 1 М растворов CuCl_2 и TiPO_4 при мольном соотношении меди к титану от 1 : 2 до 1 : 5. Полученные растворы перемешивали магнитной мешалкой в течение 25 мин. Получившийся осадок отделяли от раствора де-

кантациям, отфильтровывали на воронке Бюхнера и сушили при температуре 70–80 °С. Полученные образцы пигментов прогревали на воздухе при температурах 160, 215 и 260 °С.

Рентгенографические исследования полученных образцов выполняли, используя дифрактометр ДРОН-3 (CoK_α-излучение, Mn-фильтр). Скорость записи в интервале углов $2\theta = 3\text{--}60^\circ$ составляла 1 град/мин. Для расшифровки рентгенограмм и получения количественных характеристик синтезированных соединений данные вводились в специальную компьютерную программу MATH, на основе баз данных рентгенограмм PDF-2 компании ICCD. Содержание компонентов (%) определяли с помощью корундовых чисел по соотношению интенсивности максимальных пиков, характерных для выделенных фаз.

Термический анализ образцов проводили методом дифференциальной сканирующей калориметрии на синхронном термоанализаторе STA 449 C Jupiter (NETZSCH, Germany) на воздухе и в атмосфере азота.

Методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) была исследована морфология порошков пигментов (микроскоп LEO-1420). Рентгеновский энергодисперсионный микроанализ был выполнен на том же приборе с приставкой Roentec.

Выщелачивание ионов меди и фосфат-ионов проводили в дистиллированной воде и в растворе, имитирующем морскую воду состава (г/дм³): NaCl – 10,0; MgSO₄ – 1,0 по следующей методике. Образцы пигментов массой 100,0 мг помещали в 10,0 см³ дистиллированной воды или раствора имитата морской воды, выдерживали в течение 7 дней, после чего анализировали содержание ионов меди и ортофосфат-ионов в отстоявшихся растворах. Показатель pH полученных растворов определяли с помощью лабораторного иономера И-160МП. За результат испытаний принимали среднее арифметическое результатов трех параллельных определений, расхождение между которыми не должно превышать 0,1 единиц pH.

Определение меди проводили на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно связанной плазмой «ACTIVA M» (Франция).

Содержание фосфора определяли колориметрическим методом по желтой окраске фосфорнованадатомолибдатного комплекса на фотометре фотоэлектрическом КФК-3-01 при $\lambda = 460$ нм.

Токсичность исследуемых образцов определяли согласно «Методическим указаниям по токсико-биологической оценке мяса, мясных продуктов и молока с использованием инфузорий Тетрахимена пириформис» по наличию погибших и выживших инфузорий, изменению формы и угнетению роста *Tetrachimena piriformis* в РНИУП «Институт экспериментальной ветеринарии им. С. Н. Вышелесского НАН Беларуси» по следующей методике. В пробирки, содержащие питательную среду и определенное количество инфузорий, добавляли определенное количество пигментов, тщательно встряхивали и оставляли при комнатной температуре на 24 ч в затемненном месте. В течение суток

пробирки 3–4 раза встряхивали в целях аэрации среды и взмучивания осевших частиц исследуемого материала. Через 1, 6, 24 и 96 ч пробы посевов из каждой пробирки изучали в оптическом микроскопе. Наличие мертвых или деформированных клеток, замедление и изменение характера движения, угнетение роста и размножения инфузорий по сравнению с контролем свидетельствовало о токсичности исследуемого материала. Оценку токсичности по отношению к инфузориям *Tetrachimena piriformis* проводили по 4-балльной системе. Снижение степени размножения простейших на 20–30 % было признаком наличия слабой токсичности (1 балл). Угнетение размножения инфузорий до 30 % с одновременным уменьшением активности движения, нарушением его характера и наличием до 10 % измененных клеток указывало на умеренную степень токсичности (2 балла). По снижению степени размножения инфузорий на 30–50 % с одновременным наличием 10–20 % клеток с нарушением характера движения, формы и погибших инфузорий судили о выраженной токсичности продукта (3 балла). И наконец, снижение степени размножения инфузорий на 50 % и выше, наличие цист, деформированных клеток (в частности, в виде барабанных палочек и др.) свидетельствовало о сильной токсичности продукта (4 балла).

Там же проводили оценку биоцидной (антимикробной) активности методом серийных разведений по отношению к тест-культурам бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*. Устойчивость тест-микробов бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* к полученным образцам изучали методом диффузии в агар с применением лунок в толще агара (бактериостическая активность). Наличие зоны торможения микробного роста вокруг лунок и ее размер являлись показателями чувствительности испытуемой культуры к исследуемым образцам.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 представлен фазовый состав соединений меди в пигментах, полученных при разных мольных соотношениях Cu(II) : Ti(III) в исходных растворах и температурах термообработки. Как видно из таблицы, продуктами превращений соединений меди являются Cu, Cu₂O, CuO, CuCl, Cu₂(OH)₃Cl, Cu₂Cl(OH)₃ и т. д.

Проведенные исследования показали, что в результате окислительно-восстановительных реакций в системе CuCl₂ · 2H₂O : TiPO₄ происходит восстановление Cu(II) до Cu(I) и Cu(0). Схемы происходящих процессов можно представить в виде

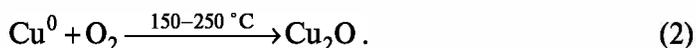
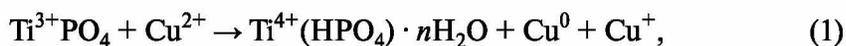


Таблица 1

**Фазовый состав соединений меди в зависимости от соотношения
Cu(II) : Ti(III) и температуры термообработки на воздухе**

Номер образца (соотношение Cu(II) : Ti(III))	Температура, °С	Фазовый состав	Содержание компонентов, %
№ 1 (1 : 2)	20	$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	54,1
		$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	45,9
	160	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	49,3
		$\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$	30,3
	260	$(\text{CuCl}_2)(\text{Cu}(\text{OH})_2)_3$	20,4
		$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	90,4
№ 2 (1 : 3)	20	Cu_2O	13,3
		CuCl	61,8
		Cu	24,9
	160	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	33,6
		Cu_2O	32,2
		CuCl	14,3
		Cu	19,9
	215	$\text{Cu}(\text{OH})_2$	19,7
		CuO	32,4
		$(\text{CuCl}_2)(\text{Cu}(\text{OH})_2)_3$	30,5
		CuCl	17,4
	260	$\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$	51,9
CuO		48,1	
№ 3 (1 : 3,5)	20	Cu_2O	3,8
		Cu	96,2
	160	Cu_2O	7,3
		Cu	92,7
	215	Cu_2O	25,5
		Cu	74,5
	260	Cu_2O	70,9
		CuO	21,6
		Cu	7,5

Окончание табл. 1

Номер образца (соотношение Cu(II) : Ti(III))	Температура, °С	Фазовый состав	Содержание компонентов, %
№ 4 (1 : 4)	20	Cu ₂ O	4,5
		Cu	95,5
	160	Cu ₂ O	5,7
		Cu	94,3
	215	Cu ₂ O	21,1
		Cu	78,9
	260	Cu ₂ O	58,2
		CuO	30,7
		Cu	11,0
№ 5 (1 : 4,5)	20	Cu ₂ O	56,4
		Cu	43,6
	160	Cu ₂ O	60,5
		Cu	39,5
	215	Cu ₂ O	81,4
		Cu	18,6
	260	Cu ₂ O	99,6
		CuO	0,4
	№ 6 (1 : 5)	20	Cu ₂ O
Cu			47,7
160		Cu ₂ O	60,3
		Cu	39,7
215		Cu ₂ O	78,8
		Cu	21,2
260		CuO	44,1
		Cu ₂ O	28,9
		Cu	27,0

В случае соотношения Cu(II) : Ti(III) 1 : 2 соединений меди (I) не образуется во всем испытанном температурном интервале. При увеличении соотношения от 1 : 3 до 1 : 4,5 количество Cu₂O возрастает. Наибольшее содержание Cu₂O (56,4 %) было отмечено при соотношении Cu(II) : Ti(III) 1 : 4,5 (обра-

зец № 5). При исследовании зависимости количества Cu_2O от температуры обработки было выявлено, что при росте указанного соотношения от 1 : 3,5 до 1 : 4,5 содержание Cu_2O в образцах увеличивается до 99,6 %.

Было определено [15], что в полученных пигментах титан находится в виде кристаллогидрата гидрофосфата титана(IV) $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, который образуется в результате окисления фосфата Ti(III) до Ti(IV). Согласно литературным данным [16] кристаллогидрат $\text{Ti}(\text{HPO}_4)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ является рентгеноаморфным вплоть до 600 °С и теряет кристаллизационную воду при 160 °С, что подтверждено результатами проведенного рентгенофазового анализа. На полученных нами рентгенограммах образцов № 1–6 как до, так и после прогрева дифракционных пиков соединений титана не наблюдали. В качестве примера на рис. 1 представлена штрих-рентгенограмма образца № 5, полученного при комнатной температуре, из которой следует, что в образцах пигментов присутствуют только кристаллические фазы соединений меди.

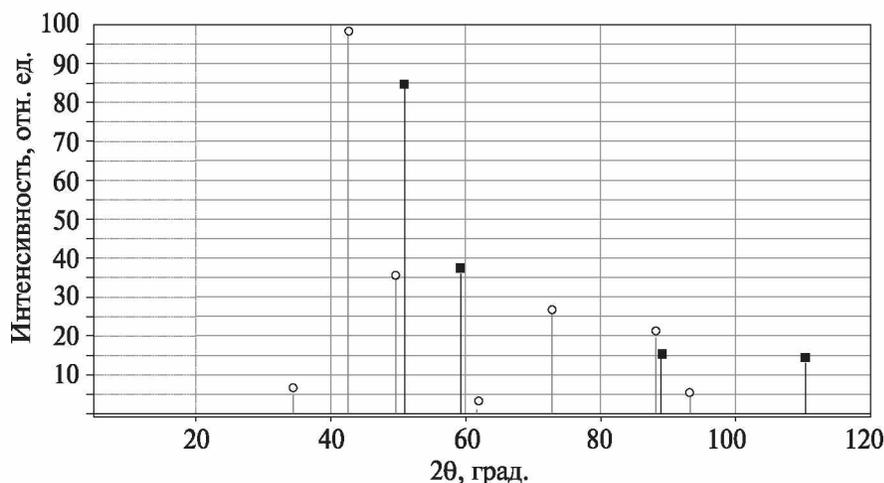


Рис. 1. Штрих-рентгенограмма образца № 5: ○ – Cu_2O , ■ – Cu^0

Все полученные образцы были изучены методом синхронного термического анализа при нагревании до 800 °С.

На рис. 2 представлены данные термического анализа высушенного, но непрогретого пигмента (№ 5), полученного при соотношении $\text{Cu(II)} : \text{Ti(III)}$ 1 : 4,5, которое, судя по данным табл. 1, обеспечивает образование соединений Cu (I) в максимальном количестве в воздушной атмосфере.

Кривая ТГ указывает на отсутствие изменения массы в интервале температур ~ 80–160 °С, малое увеличение массы в интервале 160–360 °С и несколько более интенсивное увеличение – при 360–560 °С.

Оно может быть обусловлено окислением Cu и Cu_2O до CuO. Пики, наблюдаемые на ДСК-кривой, могут свидетельствовать о ступенчатом протека-

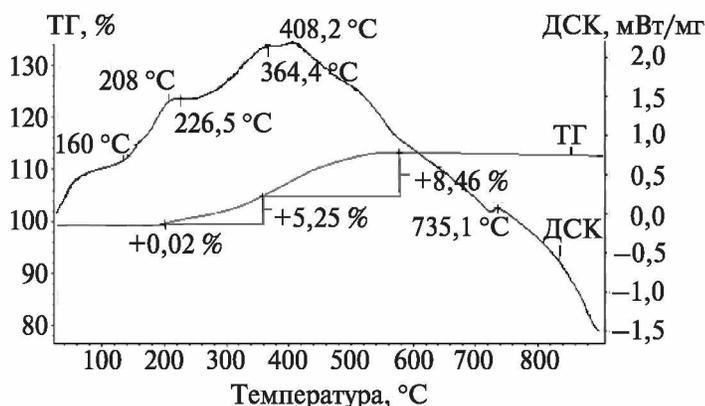


Рис. 2. Кривые ТГ и ДСК образца № 5 в воздушной атмосфере

нии окисления. Вид кривой ДСК помог обосновать выбор температур прогрева образцов (см. табл. 1). Так интервал 160–215 °С соответствует интенсивному окислению меди в образце пигмента, а 260 °С – началу второго пика интенсивного окисления.

На кривой ДСК в атмосфере азота не отмечено явных экзо- и эндоэффектов, а на кривой ТГ наблюдается небольшая (~3,0 %) потеря массы образца, в результате удаления кристаллизационной воды из фосфата титана. Окисления соединений меди не происходит.

По результатам проведенных экспериментов для дальнейших исследований был выбран образец пигмента, прогретый при температуре 260 °С, с максимальным содержанием оксида меди (I) Cu_2O (99,6 %) (образец № 5).

Важнейшие характеристики пигментов – их однородность и степень дисперсности. Поэтому была проведена оценка морфологии полученных порошков. Судя по данным СЭМ образца № 5 (см. табл. 1), прогретого при 260 °С, его поверхность однородна, с размерами частиц порядка 0,5–1 мкм (рис. 3). Подобная дисперсность пигментов является важной характеристикой, указывающей, что материал не требует дальнейшего измельчения.

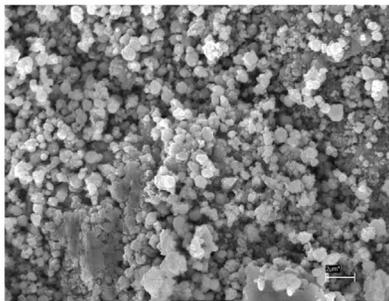


Рис. 3. СЭМ-фотографии образца № 5, прогретого при температуре 260 °С с содержанием оксида меди(I) 99,6 %

Для дальнейшего изучения свойств пигментов были проведены эксперименты по выщелачиванию ионов меди и фосфат-ионов в дистиллированной воде и воде, близкой по составу к морской, из образцов пигментов, полученных при комнатной температуре (образец № 5А) и с термообработкой при температурах: 160 °С (образец № 5Б), 215 °С (образец № 5В) и 260 °С (образец № 5Г).

Таблица 2

Концентрация ионов меди и фосфат-ионов после выщелачивания в течение 7 дней

№ образца, растворитель	Температура обработки, °С	Исходный состав пигмента	Содержание компонентов в пигменте, %	Концентрация ионов Cu(II) в растворе (мг/дм ³)	Концентрация ионов PO ₄ ³⁻ (мг/дм ³)	pH раствора
№ 5А, дист. вода	20	Cu ₂ O Cu	56,4 43,6	89,1	28,0	4,5
№ 5Б, дист. вода	160	Cu ₂ O Cu	60,5 39,5	94,8	24,0	4,7
№ 5В, дист. вода	215	Cu ₂ O Cu	81,4 18,6	111,3	19,5	4,7
№ 5Г, дист. вода	260	Cu ₂ O CuO	99,6 0,4	118,0	0,1	4,8
№ 5А, сол. вода	20	Cu ₂ O Cu	56,4 43,6	155,6	33,0	4,4
№ 5Б, сол. вода	160	Cu ₂ O Cu	60,5 39,5	184,0	28,5	4,7
№ 5В, сол. вода	215	Cu ₂ O Cu	81,4 18,6	205,6	23,5	4,5
№ 5Г, сол. вода	260	Cu ₂ O CuO	99,6 0,4	210,0	0,0	4,3

Определены значения pH полученных растворов в процессе выщелачивания. Из табл. 2 следует, что концентрация ионов меди после выщелачивания в воде, близкой по составу к морской (сол. вода), значительно выше, чем в дистиллированной, и составляет для образцов пигментов, прогретых при температурах 160 и 260 °С, соответственно 184,0 и 210,0 мг/дм³. Следует отметить, что выщелачиваемость ионов меди достаточно высокая. Концентрация фосфат-ионов в растворах выщелачивания для непрогретого образца и образцов, полученных при прогреве, уменьшается с увеличением температуры обработки в интервале 20–260 °С от 33,0 до 0,0 мг/дм³. Полученные растворы выщелачивания слабокислые с близкими значениями pH в пределах 4,3–4,8.

Проведены оценочные испытания биоцидной активности полученных пигментов по отношению к инфузориям *Tetrachimena piriformis* и тест-культурам бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*.

В табл. 3 отмечено количество размножившихся простейших инфузорий *Tetrachimena piriformis* в пробе при добавлении пигментов № 5А, 5Б, 5В, 5Г в среду для культивирования. Контролем при анализе служили пробы, содержащие среду с инфузориями без внесения навески пигмента.

Таблица 3

Токсичность образцов пигментов по отношению к инфузории *Tetrachimena piriformis*

Исследуемый образец	Количество инфузорий			
	1 ч	6 ч	24 ч	96 ч
№ 5А	—	—	—	40
№ 5Б	—	—	—	60
№ 5В	—	—	1	80
№ 5Г	—	—	6	120
Контрольный образец	15	40	60	140

Как видно из табл. 3, в течение суток рост инфузорий в среде с образцами № 5А и № 5Б отсутствовал, в среде с образцом № 5В в поле зрения наблюдалась 1 инфузория, с образцом № 5Г — 6 инфузорий. При культивировании инфузорий при температуре 25 °С в течение 96 ч рост инфузорий наблюдался во всех пробах. Однако в пробах с образцами № 5А и № 5Б степень размножения инфузорий меньше, чем в контрольном образце на 71,4 % и 57,1 % соответственно, что указывает на сильную токсичность (4 балла). В пробе с образцом № 5В снижение степени размножения инфузорий по отношению к контрольному образцу составило 42,9 %, что соответствует выраженной токсичности (3 балла). Снижение степени размножения инфузорий в пробе с образцом № 5Г по отношению к контрольному образцу на 14,3 % указывает на слабую токсичность (1 балл).

Таблица 4

Результаты изучения бактериостатических свойств образцов пигментов по отношению к тест-культурам бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*

Исследуемый образец	Размеры зоны лизиса для бактерий, мм	
	<i>Staphylococcus aureus</i>	<i>Bacillus subtilis</i>
№ 5А	13	23
№ 5Б	20	16
№ 5В	18	22
№ 5Г	19	17
Контроль среды	Рост отсутствует	

При изучении устойчивости тест-микробов *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis* к полученным образцам пигментов методом диффузии в агар с применением лунок в толще агара было установлено, что все образцы образывали зону торможения микробного роста (лизиса) как на культуре *Bacillus subtilis*, так и на культуре *Staphylococcus aureus* (искл. образец № 5А) выше 15 мм, что свидетельствует о хорошей бактериостатической активности образцов к данным тест-культурам (табл. 4).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложен метод получения пигментов, обладающих токсичным действием по отношению к морским микроорганизмам, на основе фосфата титана(IV) и оксида одновалентной меди с использованием окислительно-восстановительных превращений в растворах, содержащих CuCl_2 и фосфат трехвалентного титана, для использования в составе покрытий, препятствующих биообрастанию корпусов судов в морской воде.

Показано, что, варьируя исходное мольное соотношение $\text{Cu(II)} : \text{Ti(III)}$ в составе пигмента, порядок смешения растворов и температуру термообработки пигмента, можно изменять соотношение различных соединений меди в полимерной матрице фосфата титана. Установлено, что с увеличением указанного соотношения в получаемых образцах увеличивается массовая доля оксида меди(I) и уменьшается доля элементарной меди.

Найдены условия получения пигмента с максимальным содержанием оксида меди(I), необходимые для пролонгированного торможения обрастания. Такой пигмент получают при исходном соотношении компонентов $\text{Cu(II)} : \text{Ti(III)}$, равном 4,5, и температуре термообработки 260 °С. Содержание Cu_2O в нем составляет 99,6 %, частицы имеют размеры порядка 0,5–1 мкм. Материал не требует дальнейшего измельчения.

Изучена способность композиций к выщелачиванию ионов меди и фосфат-ионов в дистиллированной воде и в воде, близкой по составу к морской, в зависимости от условий термообработки. Показано, что концентрация ионов меди в воде, близкой по составу к морской, значительно выше, чем в дистиллированной, и составляет для образцов пигментов, прогретых при температурах 160 и 260 °С, соответственно 184,0 и 210,0 мг/дм³.

Проведены оценочные испытания биоцидной активности полученных пигментов по отношению к инфузориям *Tetrachimena piriformis* и тест-культурам бактерий *Staphylococcus aureus*, *Bacillus subtilis*. Показано, что образцы, полученные предлагаемым методом, обладают высокой биоцидной активностью.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЕ ССЫЛКИ

1. Раилкин А. М. Процессы колонизации и защиты от биообрастания. СПб. : Изд-во С.-петерб. ун-та. 1998.
2. Гуревич Е. С. Рухадзе Е. Г., Фрост А. Е. [и др.]. Защита от обрастания. М. : Наука, 1989.

3. *Шешуков А. В., Симанович М. Б., Ицко Э. Ф.* [и др.] // Лакокрасочные материалы и их применение. 1992. № 5. С. 47–51.
4. *Копылов Н. И., Каминский Ю. Д., Ляхов Н. З.* Бицид для противообрастающего покрытия / Патент RU 2433154. 10.11.2011.
5. *Зобачев Д. Е., Соминский Э. В.* Защита судов от коррозии и обрастания. М. : Транспорт, 1984.
6. *Гуревич Е. С., Израйльяни Е. Д.* Необрастающая краска / Патент SU 273905. 15.04.1983.
7. *Карпов В. А., Дринберг А. С., Ицко Э. Ф.* Способ получения противообрастающей эмали / Патент RU 2394864. 20.07.2010.
8. ЗАО «ХИМЕКО-ГАНГ». Противообрастающая и антикоррозионная краска / Патент RU 2115680. 20.07.1998.
9. *Braeken J., Dererk J. P., Poel H. van der* [et al.]. Self polishing anti-fouling paints / Patent US 4962135. 09.10.1990.
10. *Matsuo T., Doi H.* Antifouling paint containing polymer of ethylenically unsaturated organotin monomer / Patent US 4914141. 03.04.1990.
11. *Camp D., Zawacky S.* Anti-fouling coatings containing silica-coated copper / Patent US 7147921. 07.10.2004.
12. *Baxter K. F.* Marine anti-fouling paint / Patent US 4675051. 23.07.1987.
13. *Безносков В. Н., Суздалева А. Л., Минин Д. В.* [и др.]. Многослойное комбинированное противообрастающее покрытие, обеспечивающее репеллентно-хемобиоцидную защиту / Патент РФ 2478114. 27.03.2013.
14. *Маслова М. В., Герасимова Л. Г., Охрименко Р. Ф.* [и др.]. Изучение состава ионообменных материалов на основе фосфата титана // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79, № 11. С. 1813–1817.
15. *Шабловский В. О.* Влияние гидротермальной обработки на физико-химические свойства сорбентов на основе фосфатов металлов IV В группы : автореф. дис. ... канд. хим. наук. Минск : БГУ, 1983.
16. *Sarawadekar R. G., Kulkarni S. B.* Physico-chemical properties of metal phosphates // *Thermochimica Acta*. 1983. Vol. 67. P. 341–349.

Поступила в редакцию 10.05.2017