

APPLICATION OF NANOMATERIALS FOR PREVENTION BIOFOULING AND THE CORROSION OF THE SHIP'S HULL

ЗАСТОСУВАННЯ НАНОМАТЕРІАЛІВ ДЛЯ ЗАПОБІГАННЯ БІОЛОГІЧНОМУ ОБРОСТАННЮ ТА КОРОЗІЇ КОРПУСУ СУДНА

S.V. Kozytskyi, Dr. Sci., professor

С.В. Козицький, д.ф.-м.н., професор

National University "Odesa Maritime Academy", Ukraine

Національний університет «Одеська морська академія», Україна

ABSTRACT

Biofouling increases fuel consumption, accelerates corrosion and reduces the buoyancy of ships. The advances in nanotechnology is significantly contributing to the development of ecofriendly marine coatings. The silver nanoparticle coating prevents the adhesion of marine and freshwater algae and prevented mussel settlement through modification of the structure of biofilms. Mechanisms is based on the ability of Ag⁺ ions to anchor to cell walls and interacts with thiol groups of most of the vital enzymes, leading to deactivation of the enzyme, which ultimately stops bacterial growth leading to the death of the bacterial cell. Metal oxide nanoparticles, such as ZnO, TiO₂, SnO₂, V₂O₅ are highly photoactive and used for antimicrobial, self-cleaning, selfhealing, anti-corrosion and anti-biofouling applications. The basic principle of metal oxide based photocatalytic disinfection however involves the generation of highly reactive intermediate species, and these species lead to the photocatalytic destruction of adsorbed micro-organisms. Carbon nanotube and graphene exhibit good antimicrobial activity towards bacteria as well as bacterial spores and can impact the recruitment of macro-fouling organisms. Additionally the reinforcement of the paint matrix with carbon nanotube improves mechanical properties in the coatings/paints due to carbon nanotube have high tensile strength. The arguments that explain the special behavior of nanoparticles are given.

Keywords: nanocoating, silver nanoparticles, metal oxide nanoparticles, carbon nanotubes

Постановка проблеми у загальному вигляді та її зв'язок із важливими науковими чи практичними завданнями

Підводна частина корпусів суден є однією з найскладніших з погляду захисту ділянок судна, оскільки у процесі експлуатації вона піддається як посиленому корозійному впливу агресивного середовища, та й обростанню тваринними і рослинними організмами. Обростання суден бактеріями, водоростями і тваринами знижує швидкість руху судна, погіршує експлуатаційні властивості, веде до руйнування конструкцій. Корозія та обростання корпусу завдає великої економічної та екологічної шкоди. Прямі економічні втрати від корозії та обростання сягають 440 мільярдів доларів США щороку [1].

Причиною корозії є хлорид натрію, що є у морській воді, а причиною обростання – морські мікроорганізми для яких присутність у воді кисню, вуглекислого газу та сірководню є живильним середовищем для шкідливих мікроорганізмів. М'які обростаючі організми збільшують опір тертя корпусу на 10%, а жорсткі обростаючі організми – на 40% [2]. Вплив брудного корпусу може становити близько 50% загального опору.

Крім того прикріплення до корпусу судна морських організмів, які ще й постійно ростуть, скорочує його термін служби та є причиною ризиків безпеки оскільки послаблюється гнучкість повороту, що призводить до значного зростання ризиків безпеки.

Аналіз останніх досліджень і публікацій в яких започатковано розв'язання даної проблеми і вирішення невіршених раніше частин загальної проблеми

У 1959 році Р. Ф. Фейнман, якого вважають засновником нанотехнологій, зазначив: “Я впевнений, що навчившись регулювати і контролювати структури на атомному рівні, ми отримаємо матеріали з абсолютно несподіваними властивостями і виявимо абсолютно незвичайні ефекти” [4].

Дійсно, фізичні та хімічні властивості нанорозмірних частинок (НЧ) суттєво відрізняються від відповідних для традиційних матеріалів, що зумовлено розмірними ефектами та особливостями їх поведінки [5]. Надлишкова поверхнева енергія приводять до суттєвої нерівноважності НЧ [6], що значно збільшує їх хімічну активність та коефіцієнт дифузії. Для усіх НЧ спостерігається зміна фундаментальних фізичних параметрів [7], а наноматеріали (НМ) характеризуються підвищеною твердістю в 2...7 разів, межею міцності в 1,5...8 разів, межею плинності в 2...3 рази у порівнянні з традиційними матеріалами.

Формулювання цілей статті (постановка завдання)

Раніше для захисту корпусу судна від корозії та обростання широко використовувалися фарби з олов'яними сполуки, такі як трибутилолово (ТВТ) і трифенілолово (ТРТ). Такі покриття корпусу позитивно вплинули на збільшення ресурсу судна, але приводили до забруднення довкілля, оскільки до їх складу входили отруйні хімічні сполуки. З липня 2010 року (Регламент Комісії ЄС, 2010) використання зазначених сполук заборонено через ризик вимивання у водне середовище та токсичність для водних організмів, а також ендокринні руйнівні ефекти. Тому пошук більш екологічних та водостійких матеріалів для захисного покриття є актуальною задачею.

У даній роботі розглядаються питання використання НЧ, які запобігають корозії та обростання корпусу судна і приводять до збільшення ресурсу корпусу судна та зменшення опору руху, а тому до зменшення споживання палива і забруднення довкілля. Наводяться аргументи, які пояснюють особливу поведінку НЧ.

Виклад матеріалу досліджень з обґрунтуванням отриманих наукових результатів

Для запобігання та обробки різних видів біообростань застосовуються наступні основні методи: покриття, що запобігають забрудненню; покриття, що стійкий до забруднень; покриття, що містить антимікробні компоненти в покритті. Оскільки останній вважається найбільш ефективним для захисту від обростання та корозії, він буде досліджений у роботі.

1. Застосування наночастинок срібла

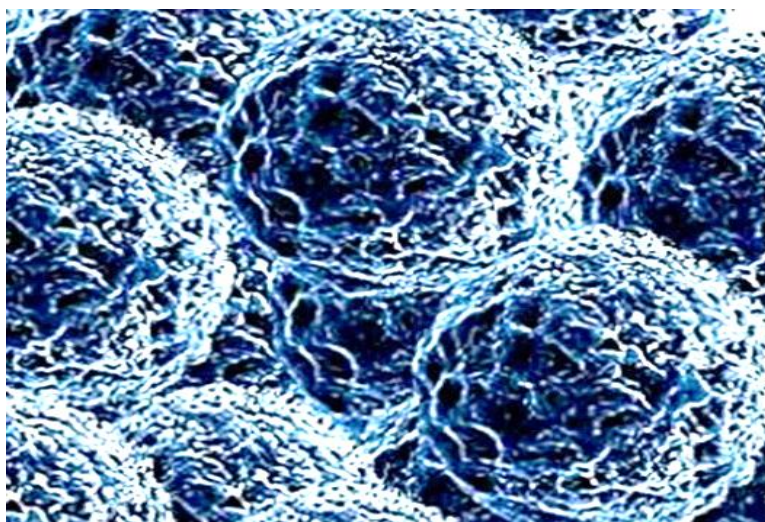


Рис. 1. Структура наносрібла

Покриття, що руйнують забруднення, містить антимікробні компоненти в покритті для руйнування осілих бактерій або мікроорганізмів шляхом окислення або інших бактерицидних функцій. Відомо, що покриття на основі срібла надають поверхням бактерицидні, фунгіцидні і альгіцидні властивості та пригнічувальну дію на різні види мікроорганізмів [8]. НЧ срібла розміром 10 - 50 нм мають значно більший антибактеріальний ефект у порівнянні з частинками мікронних розмірів [8], що зумовлено високим відношенням поверхні до об'єму (рис.1). Проведені досліджень щодо антимікробної активності НЧ срібла [9] та механізм їх дії показали, що вони вважається біологічно доброякісними і безпечнішими, ніж будь-які інші склади на основі важких металів.

Бактеріостатичні/бактерицидні властивості НЧ Ag є корисними для застосування проти мікро обростання. Було показано, що покриття з НЧ срібла запобігає злипанню морських і прісноводних водоростей, а також запобігає розселенню мідій шляхом модифікації структури біоплівки [9]. НЧ Ag можуть ефективно пригнічувати мікроби, руйнувати цілісність мембрани та спричинити загибель клітин, а також впливати на структуру мікробної спільноти (рис. 2). Бактерії не можуть виробляти стійкість до ліків оскільки НЧ Ag проявляють широкий спектр антибактеріальних властивостей. Тому НЧ Ag є перспективними для їх ефективно застосування по запобіганню біологічним пошкодженням суден.

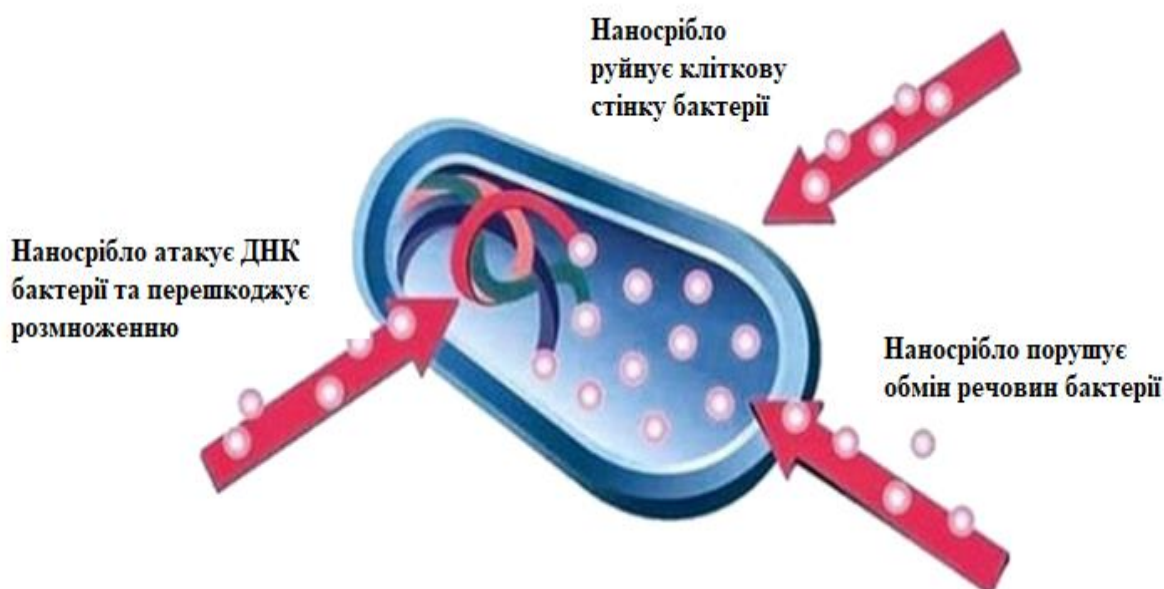


Рис. 2. Механізм впливу НЧ Ag на бактерії та його антибактеріальні властивості

Механізм протиобрастаючих властивостей НЧ Ag заснований на здатності іонів Ag^+ закріплюватися на клітинних стінках [10]. Показано, що іони Ag^+ проникають в бактеріальну клітину і взаємодіють з тиоловими групами більшості життєво важливих ферментів (рис.2), що призводить до дезактивації ферменту, припиняє ріст бактерій і зумовлює загибель бактеріальної клітини. Контактне знищення клітин іонами Ag^+ є основним механізмом запобігання обростання [11].

Дослідження спектроскопії електронного спінового резонансу [12] підтвердили вказаний механізм дії іонів НЧ срібла – вони пошкоджують клітинні мембрани, коли контактують з бактеріями, що призводить до розриву мембрани та, зрештою, загибелі клітин.

Аналізуючи антибактеріальну здатність НЧ Ag з різними розмірами частинок були розроблені та синтезовані композиційні матеріалів, наносрібло 50 нм з покриттям SiO_2 [13]. Результати дослідження показали, що такий матеріал має значно сильніший антибактеріальний ефект ніж НЧ а Ag .

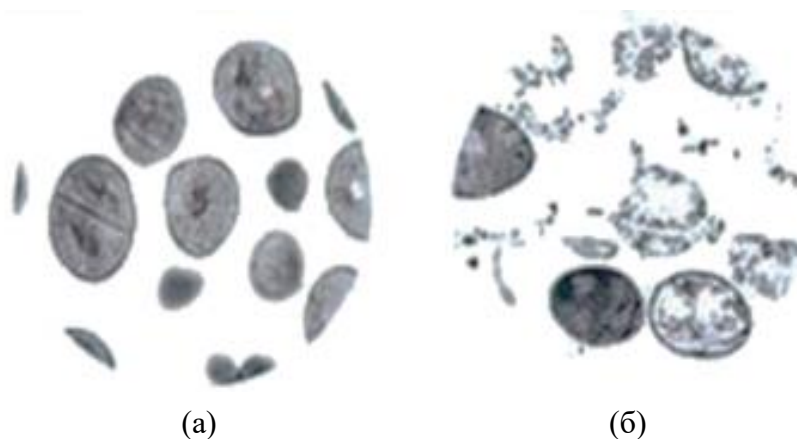


Рис. 3. Руйнування структури мікросередовища за допомогою частинок наносрібла: а) до контакту з наносріблом, б) після контакту з наносріблом [12]

Експериментально встановлені властивості НЧ срібла по пригніченню мікробної проліферації, антибактеріальний впливу на структуру мікробної спільноти, руйнування цілісності мембран та загибелі клітин, роблять їх основним антибактеріальним компонентом для виробництва нового наносрібного покриття тривалої дії та довговічності [14]. Тому у складах покриттів проти обростання [4] наносрібло як основний антибактеріальний компонент для захисту корпусу судна від обростання та корозії.

2. Застосування наночастинок оксидів металів

НЧ оксиду металу (НЧОМ), такі як ZnO , TiO_2 та V_2O_5 мають високу фотоактивність і використовуються для антимікробних, самоочищувальних, самовідновлювальних, антикорозійних і біообростаючих застосувань.

Механізми запобігання обростання наноструктурованих оксидів металів (рис.4) засновані на вивільненні іонів металів, таких як іони Ti^{+} та Zn^{2+} , з відповідних наноматеріалів [15], а також на утворенні активної форми кисню (АФК) (англійською ROS – reactive oxygen species).

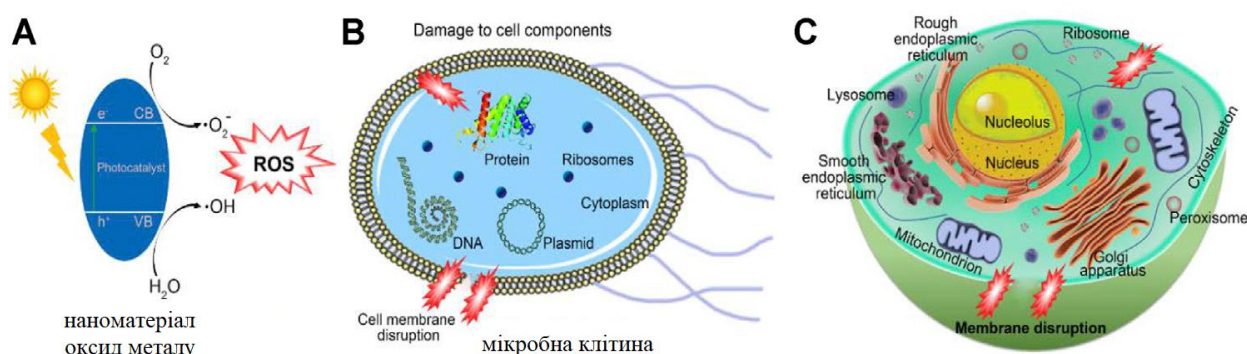


Рис. 4. Схематичне зображення можливих механізмів захисту від обростання металооксидних НМ: (А) генерації АФК; (В) вплив утворених АФК на прокариотичну клітину, (С) вплив утворених АФК на еукариотичну клітину

Опромінення оксидів металів світлом призводить до перенесення електронів із валентної зони в зону провідності, утворюючи електронно-діркові пари, які можуть ефективно відновити та/або окислити сполуку, адсорбовану на їхній поверхні, утворюючи радикали $\bullet OH$ та/або утворюючи аніони O^{2-} (рис. 4). Тобто під дією опромінення відбувається утворення іонів

кисню, вільних радикалів та перекисі, які запобігають забрудненню мікро- та макроорганізмами.

Утворення АФК призводить до різкого окислювального процесу, який спричиняє пошкодження ДНК і РНК, окислення ліпідів, зміну білка, інгібування ферментів тощо (рис. 4). Обсяг поглинання збільшується при зменшенні розміру частинок, тому НМ можуть легко проникати через клітинні мембрани та інші бар'єри живих організмів. Створені АФК є короткочасними і впливають лише на ті організми, які безпосередньо контактують з ними.

Використання TiO_2 або ZnO обмежується ультрафіолетовим опроміненням через їхню широку заборонену зону. Щоб зробити ZnO , TiO_2 , SnO_2 придатними для фотокаталізу у видимому світлі, було розроблено легування атомів. Атоми легуючі створюють домішкові рівні у забороненій зоні, що змінює фотоелектричні властивості матеріалу та приводить до фотокаталізу у видимій області і зумовлює поглинання НЧ TiO_2 та ZnO у видимій області [16, 17]. Наночастинки ZnO привернули більше уваги порівняно з іншими оксидами металів через їх низьку вартість і доступність.

Інший механізм [18] проявляють НЧ пентаоксиду ванадію. Були синтезовані НЧ V_2O_5 у вигляді трубчастих нанотрубок довжиною 300 нм та діаметром 5-10 нм, товщина стінок трубок 1,1 нм [18]. Дисперговані у воді НЧ пентаоксиду ванадію з додаванням Br та H_2O_2 (рН = 8,3) утворюють HOBr та синглетний молекулярний кисень $^1\text{O}_2$, які володіють антибактеріальною активністю (рис. 5), але набагато менш токсичними для морської флори і фауни, ніж дозволені до застосування оксиди Zn та Cu .

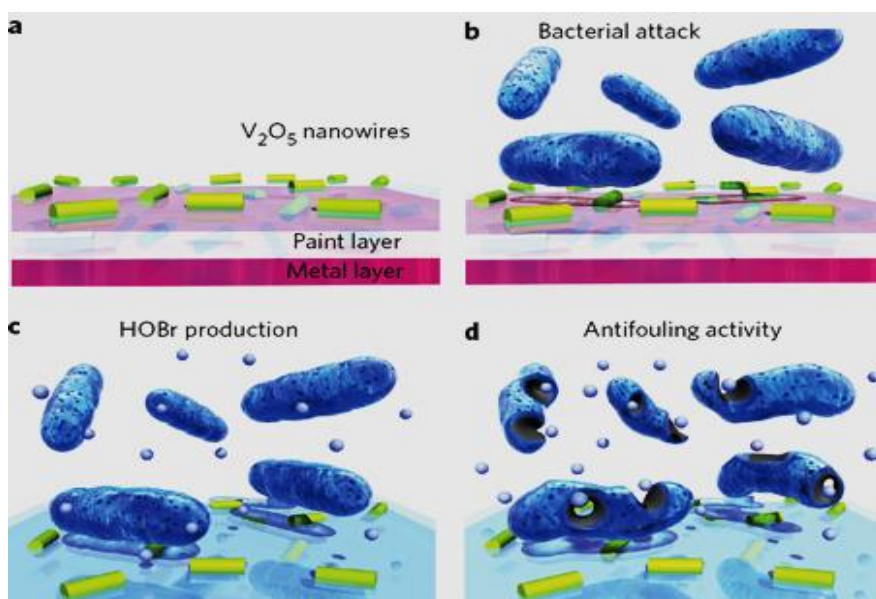


Рис.5. Механізм дії синтезованих НЧ з Br - і H_2O_2 : а - фарбу з добавками наночастинок (жовто-зелений колір) нанесли на металеву поверхню; б - атака бактерій; с - в присутності Br - і H_2O_2 постійно утворюється кислота HOBr (дрібні блакитні сфери); д - HOBr пошкоджує бактерії

Лослідження показали, що присутність НЧ V_2O_5 (0.075 мг/мл), Br - (1 мМоль) і H_2O_2 (10мкМоль) знизил рiст бактерій в на 78% для грам негативних бактерій *E. coli* і на 96% - для грампозитивних бактерій *S. Aureus*, а з НЧ V_2O_5 (0.075 мг/ мл), але без Br - і H_2O_2 рiст бактерій знизився лише на 5% та 8%, відповідно.

Корозійну стійкість нержавіючої сталі у морській воді [19] можна збільшити на 88% після нанесення наноструктурованого плівкового TiO_2 . Нанокремнезем (НЧ Al_2O_3) має хороші властивості проти старіння металу [20].

3. Застосування наноматеріалів на основі вуглецю

Вуглецеві наночастинки мають різну розмірність [3], а їх токсична дія на мікроорганізми широко досліджується.

0D - мірні: нанокластери $r \sim 1 - 10$ нм – фулерени, їх форма – порожнистий сфероїд, грані якого утворюють 12 пентагональних (п'ятикутних) і 20 гексагональних (шестикутних) симетрично розташованих граней. Найчастіше використовують фулерен C_{60} , де 60 – число атомів вуглецю (рис.6, а).

1D - мірні: нанострижні - це нанотрубки (рис.6,б), які являють собою порожнисту, концентричну циліндричну структуру. Вуглецеві нанотрубки (ВНТ) класифікуються на три категорії; одностінні вуглецеві нанотрубки (ОВНТ), двостінні вуглецеві нанотрубки (ДВНТ) і багат шарові вуглецеві нанотрубки (БВНТ). Діаметр ОВНТ та БВНТ лежить в межах від одного до декількох нанометрів, а довжина досягає кількох міліметрів. Вуглецеві нанотрубки дуже міцні. Модуль Юнга вуглецевих нанотрубок змінюється від 1280 до 1800 ГПа, для сталі він 210 ГПа. .

2D - мірні: графен - двовимірний атомний кристал з атомів вуглецю вбудованих в гексагональну решітку (рис.6,в), що є плоскою сіткою з правильними однаковими шестикутними осередками з характерним розміром 10 - 100 нм. Це один з найміцніших у світі матеріалів, який у 100 разів перевершує міцність сталі.

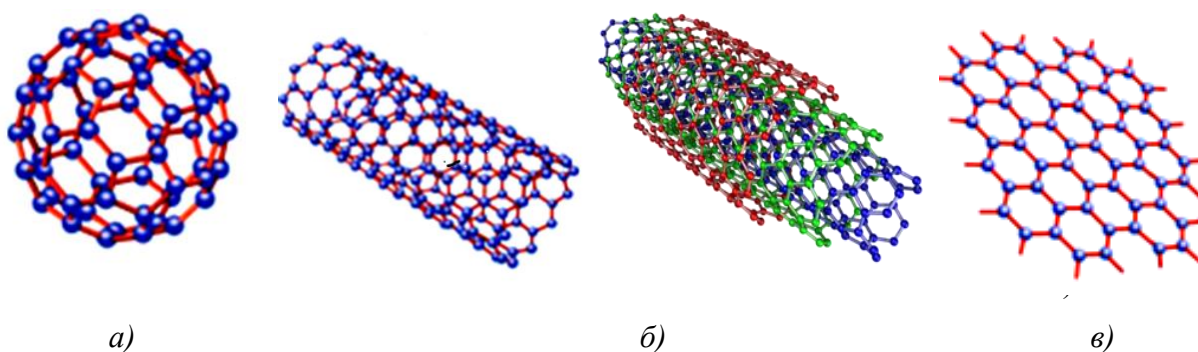
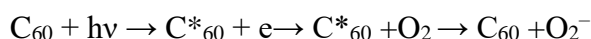


Рис. 6. Три форми існування наноматеріалів різної розмірності: (а) фулерени C_{60} , (б) вуглецеві нанотрубки одношарові і багат шарові та (в) листи графену [3]

Досліджено механізм продукування АФК фулеренами C_{60} після фотозбудження [21]. Він зводиться до передачі електронів від фотозбудженої молекули C_{60} на молекулу O_2 та здійснюється за схемою



Згідно з даним механізмом за наявності у середовищі донорної домішки (наприклад, амінних груп), під дією світла генеруються електрони і збуджена молекула фулерена стає сильнішим акцептором електронів, що приводить до передачі електронів на молекулярний кисень. Утворена АФК після фотозбудження молекули C_{60} приводить до ушкодження структури ДНК. Крім того, завдяки гідрофобним властивостям молекула C_{60} може вбудовуватись у біологічні мембрани та локалізуватись у мембранних структурах [22].

Присутність фулерену C_{60} у фарбах ініціює продукування АФК на поверхнях захисної фулерено-полімерної плівки товщиною 100 нм [23]. Утворена плівка захищає від термічної та окисної деструкції, збільшує несуча здатність поверхні в 2-3 рази та час експлуатації в 3-8 разів, що може бути використана для знищення мікроорганізмів на підводній частині судна.

ВНТ і графен виявляють хорошу антимікробну активність щодо грамозитивних і грамнегативних бактерій, а також бактеріальних спор [24]. Крім того, ВНТ можуть впливати на залучення мікроорганізмів, що обростають. Всього 0,5% вагового відсотка ВНТ впливало на склад біоплівки [25] зменшуючи чисельність бактерій, що, у свою чергу, зменшувало осідання мідій з твердим панциром, тому запобігає обростанню корпусу судна [26] та використовуються в якості необростаючих і антикорозійних суднових покриттів.

Було показано [27], що ВНТ, особливо ОВНТ, мають значно більшу антибактеріальну активність ніж БВНТ (рис.7), ймовірно, через їхні менші розміри, що спричиняє збурення мембрани.

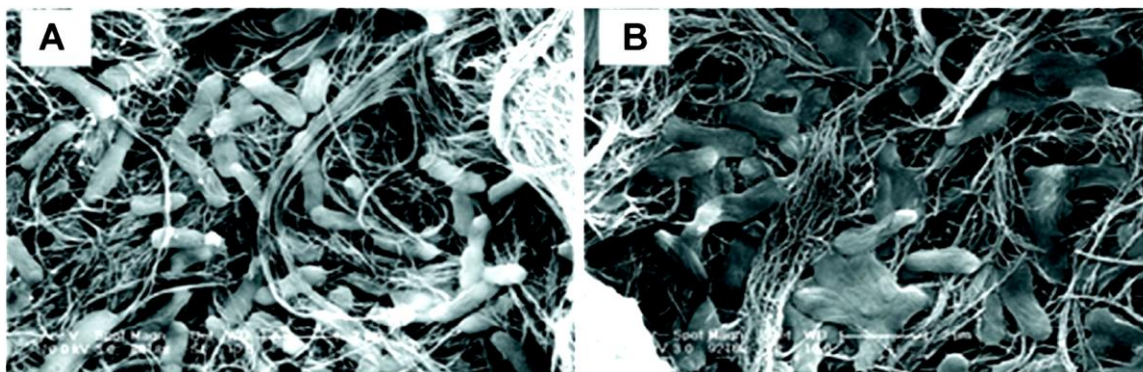


Рис. 7. SEM мікрофотографії впливу ВНТ протягом 60 хв на бактерії:
(А) багатошарові ВНТ та (В) одношарові ВНТ

Фізичний розмір – довжина та діаметр, площа поверхні, концентрація, час обробки тощо відіграють важливу роль у дії ВНТ проти обростання. Довші ОВНТ виявляють сильнішу антимікробну активність [28] шляхом більш ефективної агрегації бактеріальних клітин (рис.8). Діаметр трубки також відіграє важливу роль в інактивації мікроорганізмів. ВНТ меншого діаметру (<10 нм) можуть пошкодити клітинні мембрани шляхом взаємодії з поверхнею клітини, тоді як ВНТ великого діаметру (15–30 нм) здебільшого взаємодіють з бактеріями своїми бічними стінками.

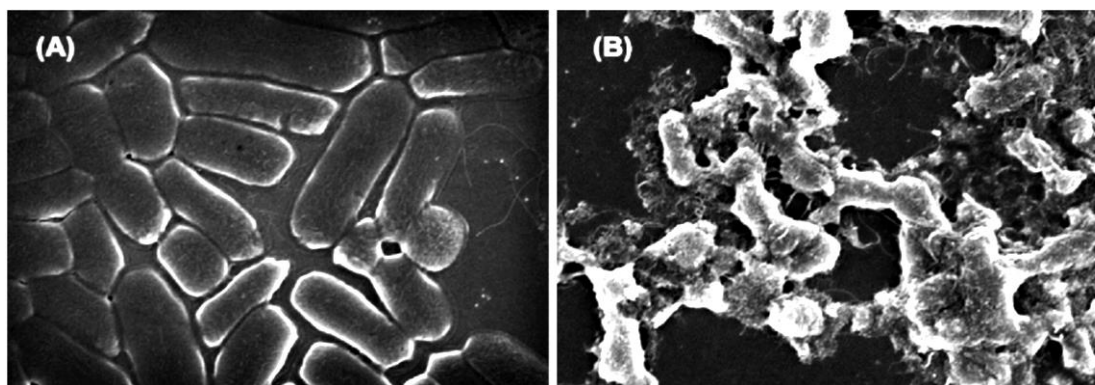


Рис. 8. SEM-зображення *Salmonella*: (А) без дії ОВНТ та
(В) оброблених довгими ОВНТ доажиною ~ 1 мкм

Було розроблено покриття на основі ВНТ в якості необростаючих і антикорозійних суднових покриттів [29], шляхом завантаження ВНТ у полімерну матрицю. ВНТ діють як ефективний адсорбент завдяки своїй великій площі поверхні, створюючи більше хімічно активних центрів на ВНТ.

Крім запобігання обростання, ВНТ зміцнюють матриці фарби ВНТ та покращують механічні властивості покриттів/фарб [29,30]. Фарби проти обростання з 0,5% (мас.) і 0,7% (мас./мас.) БВНТ показали як значне покращення ударостійкості, так і відсоток подовження морських покриттів у порівнянні з полідиметилсилоксану [30].

4. Особливості поведінки наночастинок

Для пояснення унікальних властивостей НЧ необхідно враховувати їх розміри та особливості поведінки [5, 31], які зумовлені тим, що вони знаходяться у нерівноважному стані [32], та на межі класичних та квантових частинок [33].

Роль поверхні. Оцінимо [5] надлишкову поверхневу енергію металічного зразка Al масою $m = 1$ г утвореного сферичними наночастинами розміром $r = 10$ нм. Об'єм НЧ

$V_o = 4\pi r^3/3 = 4,2 \cdot 10^{-24} \text{ м}^3$, її поверхня $S_o = 4\pi r^2 = 1,26 \cdot 10^{-15} \text{ м}^2$. Значення густини $\rho = 2,7 \cdot 10^3 \text{ кг/м}^3$, тоді маса одної НЧ $m_o = 1,13 \cdot 10^{-20}$, отже загальна кількість частинок $N = m/m_o = 8,8 \cdot 10^{16}$, а їх сумарна площа поверхні $S = S_o N = 110 \text{ м}^2$. Оскільки питома поверхневої енергії для НЧ Al $s = 0,13 \text{ Дж/м}^2$, то сумарна поверхнева енергія $W = \sigma S = 14,3 \text{ Дж}$.

Щоб, досягнути отримане значення, знайдемо висоту на яку підніметься даної маса у полі тяжіння Землі за рахунок надлишкової поверхневої енергії $\Delta h = \frac{W}{mg} = 1460 \text{ м}$.

Нерівноважний стан. НЧ знаходяться у нерівноважному стані, як при їх синтезі [31] оскільки застосовуються методи, які запобігання росту НЧ при їх утворення так і за рахунок малих розмірів.

Щоб описати процеси, які протікають в нерівноважних системах вводять поняття відкритої системи, де зміна ентропії складається з двох внесків [32]

$$dS = dS_V + dS_S,$$

де $dS_V > 0$ є приріст ентропії в системі за рахунок процесів, які протікають, та dS_S – потік ентропії, обумовлений обміном енергією або речовиною з оточуючим середовищем і цей доданок не має певного знаку. В такій відкритій системі, яку називають "активним елементом", можливий такий перерозподіл енергії між її елементами, при якому система переходить в стан з меншою ентропією, тобто

$$dS = dS_V + dS_S < 0.$$

Тобто, у відкритих термодинамічних системах при по мірі збільшення відхилення від рівноважного стану, як показав Пригожин [32], термодинамічна система губить стійкість, а малі флуктуації можуть привести до процесів *самоорганізації* – у результаті якого відбувається перехід від хаотичного руху до впорядкованого.

Прикладами самоорганізації хаотичного руху є доріжка Кармана за рухом судна та течія Бернара. В нашому випадку при виристанні НЧ їх нерівноважний стан суттєво впливе на ефективність дії НЧ [34].

Поверхневі атоми. Доля атомів (молекул), що знаходяться на поверхні сферичної частинки діаметром d до загальної кількості атомів у об'ємі :

$$\frac{\Delta V}{V} = \left[\frac{\pi}{6} d^3 - \frac{\pi}{6} (d - 2\delta)^3 \right] \left(\frac{\pi}{6} d^3 \right)^{-1} \approx \frac{6\delta}{d}$$

де δ товщина поверхневого шару частинки. Товщина поверхневого шару наночастинок δ визначається 3-4 моношарами часток і має величину $\sim 0,5 \text{ нм}$. Тоді при розмірі сферичної частинки 50, 20 та 10 нм, частка поверхневих атомів складає 6%, 15% та 30%, відповідно. Збільшення долі поверхневих атомів (молекул) приводить до активної взаємодії наночастинок із зовнішнім середовищем, що відіграє визначальну роль у формуванні їх незвичайних фізико-хімічних властивостей [5]. Положення поверхневих атомів відмінні від об'ємних за рахунок ненасичених електронних зв'язків у порівнянні з атомами в об'ємі НЧ. Тому у разі контакту НЧ з оточенням орбіталі можуть виступати за межі об'єкта та здійснювати перехід електронів між об'єктами.

Квантовомеханічна поведінка електронів наночастинок. З рухом квантової частинки пов'язане поширення плоскої хвилі де Бройля, довжина якої λ визначається через величини, що характеризують частинку [33]

$$\lambda = \frac{h}{P} = \frac{h}{\sqrt{2mkT}}$$

Де P – імпульс частинки, h – стала Планка, m та T маса частинки та її абсолютна температура, відповідно.

Для електронів у металах довжина хвилі де Бройля має характерне значення 1,0 нм, тобто квантовий характер поведінки електронів може проявлятися для малих частинок чи у тонких плівках. Для НЧ напівпровідників ефективна маса електронів $m \sim 0,01m_0$, енергії носіїв $E \sim 0,1$ еВ, тому значення довжина хвилі де Бройля складає біля 10 нм, тобто прояв квантових ефектів для електронів у напівпровідникових матеріалах цілком ймовірний. і може пояснювати їх ефективну дію.

Ймовірність електрона, енергія якого E , проникнути в область $[x_1, x_2]$, де значення потенціальної енергії $u_{(x)} > E$, визначається з виразу [34]

$$w = D = D_0 \cdot \exp \left[-\frac{2}{h} \int_{x_1}^{x_2} \sqrt{2m(u_{(x)} - E)} \cdot dx \right],$$

де вісь x спрямована по нормалі до поверхні.

Оскільки при $E < u$ отримуємо $w > 0$, тобто електрон має шанс пройти через бар'єр при взаємодії наночастинки з оточенням [5] навіть тоді, коли його енергія менша максимальної потенціальної, що неможливо для класичної частинки. Тому процеси тунелювання електронів з НЧ напівпровідникових матеріалів до частинок, з якими НЧ контактують, цілком ймовірні та пояснюють утворення іонів, що проявляють біологічну активність.

Висновки і перспектива подальшої роботи по даному напрямку

Досліджені унікальні властивості НЧ срібла, оксидів металів та вуглецевих НЧ різної розмірності стали основою для можливості створення надійного захисту підводної частини корпусу судна оскільки проявляють:

- деградацію обростання – містять антимікробні компоненти в покритті для руйнування осілих бактерій або мікроорганізмів шляхом окислення або інших бактерицидних функцій;
- не забруднюють довкілля – оскільки задовольняють вимогам ІМО по запобіганню забруднення довкілля.

Нерівноважність НЧ, велика доля поверхневих атомів та прояв квантових властивостей дає підстави пояснити їх ефективність.

Є надія, що наукові розробки найближчим часом будуть широко впроваджені у морську промисловість для захисту корпусу суден від корозії та обростання.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] Aghajani, M., and Esmaeili, F. (2021). Anti-biofouling Assembly Strategies for Protein & Cell Repellent Surfaces: a Mini-Review. J. Biomater. Sci. Polym. Edition 32, 1770–1789. doi:10.1080/09205063.2021.1932357
- [2] Xin Mao, Xin Cui and Shuiping Chen Research Progress of Nanomaterials in the Prevention of Biological Fouling on Ships Journal of Physics: Conference Series 2002 (2021) 012013 IOP doi:10.1088/1742-6596/2002/1/012013
- [3] Kumar Phany. Principles of Nanotechnology / Ph. Kumar / 2Nd. Edish, Scitech Publications, 2020. – 115 p.
- [4] Feynman, Richard P. An Invitation to Enter a New Field of Physics // Miniaturization / Gilbert, Horace D. — Reinhold, 1961. — p. 282—296
- [5] Kozytskyi S. V. Properties and behavior of nanoparticles / S. V. Kozytskyi, S. V. Kiriian. // Фізика аеродисперсних систем. – 2022. – №44. – С. 17–30. DOI: 10.18524/0367-1631.2022.60.265983
- [6] Kozytskyi S. V. Effectiveness of nanomaterial utilization in ship's mechanisms / S. V. Kozytskyi, S. V. Kiriian. // Суднові енергетичні установки. – 2019. – №39. – С. 101–106
- [7] Valiulis A. A history of materials and technologies development / A. Valiulis. – Technika, 2014. – 444 p.

- [8] Kumar S., Singh M., Halder D. and Mitra A. (2014). Mechanistic Study of Antibacterial Activity of Biologically Synthesized Silver Nanocolloids. *Colloids Surf. A: Physicochemical Eng. Aspects* 449, 82–86. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.027
- [9] Rasheed, T., Bilal, M., Iqbal, H. M. N., and Li, C. (2017). Green Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Leaves Extract of *Artemisia Vulgaris* and Their Potential Biomedical Applications. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 158, 2017. p. 408–415. doi:10.1016/j.colsurfb.2017.07.020
- [10] Yang, J.-L., Li, Y.-F., Liang, X., Guo, X.-P., Ding, D.-W., Zhang, D., et al. (2016b). Silver Nanoparticles Impact Biofilm Communities and Mussel Settlement. *Sci. Rep.* 6, 2016. 37406. doi:10.1038/srep37406
- [11] Pareek, V., Gupta, R., and Panwar, J. (2018). Do physico-chemical Properties of Silver Nanoparticles Decide Their Interaction with Biological media and Bactericidal Action? A Review. *Mater. Sci. Eng. C* 90, 2018. p.739–749. doi:10.1016/j.msec.2018.04.093
- [12] Kailasa, S. K., Park, T.-J., Rohit, J. V., and Koduru, J. R. (2019). Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles. *William Andrew Publishing* 2019, 461–484. doi:10.1016/b978-0-12-816504-1.00009-0).
- [13] Cui J X, Zhang H P, Zhang H, Shao Y Y, Zhu J X Preparation and properties of novel antibacterial silver powder coatings with long effect / *Coatings and Protection* 41(01): 41(01): 2020 p.22-26.
- [14] Haiping Zhang, Jixing Cui, Jiayuan Tang at.all. Effect of carrier materials for active silver in antibacterial powder. *Coatings* 2024 14 (3) 297 doi.org/10.3390/coatings14030297
- [15] Youssef, Z., Colombeau, L., Yesmurzayeva, N., et al. (2018). Dye-sensitized Nanoparticles for Heterogeneous Photocatalysis: Cases Studies with TiO₂, ZnO, Fullerene and Graphene for Water Purification. *Dyes Pigm.* 159, 49–71. doi:10.1016/j.dyepig.2018.06.002
- [16] Raizada, P., Sudhaik, A., and Singh, P. Photocatalytic Water Decontamination Using Graphene and ZnO Coupled Photocatalysts: A Review. *Mater. Sci. Energ. Tech.* 2, (2019). p. 509–525. doi:10.1016/j.mset.2019.04.0).
- [17] Youssef, Z., Colombeau, L., Yesmurzayeva, N., Baros, F., Vanderesse, R., Hamieh, T., et al. (2018). Dye-sensitized Nanoparticles for Heterogeneous Photocatalysis: Cases Studies with TiO₂, ZnO, Fullerene and Graphene for Water Purification. *Dyes Pigm.* 159, 49–71. doi:10.1016/j.dyepig.2018.06.002.
- [18] Callow, J. A., and Callow, M. E. Trends in the Development of Environmentally Friendly Fouling-Resistant marine Coatings. *Nat. Commun.* 2, 244. (2011). doi:10.1038/ncomms 1251.
- [19] Yadav, R.; Naebe, M.; Wang, X.; Kandasubramanian, B. Aramid Polycarbonate Resin Film Engineered Composite for Ballistic Protection. *Engineered Layered Mater.* 2021, 49–66. DOI: [10.1007/978-981-33-4550-8_3](https://doi.org/10.1007/978-981-33-4550-8_3)
- [20] Sarath, M. Gharde; V.; Ojjela, S. S.; Kandasubramanian, O. Fiber-Reinforced Composites, B. for Restituting Automobile Leaf System. *Spring Suspension In Recent Advances in Materials Layered and Structures*; Sahoo Sarmila, Ed.; Springer Nature, 2021; pp 67–105. https://doi.org/10.1007/978-981-33-4550-8_4
- [21] Матишевська О. П., Прилуцька С. В., Гринюк І. І. Фулерени C₆₀ — біологічно активні молекули. 1. Фізико-хімічні властивості та біодоступність. *БІОТЕХНОЛОГІЯ*, Т. 3, №1, 2010. С. 18- 26
- [22] Щур Д.Д., Матусіна З.З., Загінайченко С.Ю., Боцька Н.П. Єліна О. В. Фулерени: перспектива практичного застосування у медицині, біології та екології. *Вісник*

Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія. т. 20, №1, 2012. с. 139-145
DOI:15421/011220

- [23] Summerscales, J. Materials Selection for Marine Composites. In Marine Composites: Design and Performance; Pemberton Richard, John Summerscales, J. G. J., Ed.; Elsevier, 2019; pp 3–30. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102264-1.00001-7>
- [24] Sun, Y., Lang, Y., Yan, Z., Wang, L., and Zhang, Z. (2020). High-throughput Sequencing Analysis of marine pioneer Surface-Biofilm Bacteria Communities on Different PDMS-Based Coatings. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 185, 110538. doi:10.1016/j.colsurfb.2019.110538
- [25] Yang, J.-L., Li, Y.-F., Guo, X.-P., Liang, X., Xu, Y.-F., Ding, D.-W., et al. (2016a). The Effect of Carbon Nanotubes and Titanium Dioxide Incorporated in PDMS on Biofilm Community Composition and Subsequent Mussel Plantigrade Settlement. *Biofouling* 32, 763–777. doi:10.1080/08927014.2016.1197210
- [26] Gaiotti, M.; Rizzo, C. M. Recent Industrial Developments of Marine Composites Limit States and Design Approaches on Strength. *J. Mar. Sci. Appl.* 2020, 19(4), 553–566. DOI: 10.1007/s11804-020-00171-1.
- [27] Francis, A. P., and Devasena, T. Toxicity of Carbon Nanotubes: A Review. *Toxicol. Ind. Health* 34, 2018. p. 200–210. doi:10.1177/0748233717747472
- [28] Yang, J., Xue, B., Zhou, Y., Qin, M., Wang, W., and Cao, Y. (2021). Spray-Painted Hydrogel Coating for Marine Antifouling. *Adv. Mater. Technol.* 6, 2000911, doi:10.1002/admt.202000911
- [29] Dustebek, J., Kandemir-Cavas, C., Nitodas, S. F., and Cavas, L.). Effects of Carbon Nanotubes on the Mechanical Strength of Self-Polishing Antifouling Paints. *Prog. Org. Coat.* 98, (2016). P.18–27. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.020
- [30] Raghul, K. S.; Logesh, M.; Kisshore, R. K.; Ramanan, P. M.; Muralitharan, G. Mechanical Behaviour of Sisal Palm Glass Fiber Reinforced Composite with Addition of Nano Silica. *Mater. Today Proc.* 2021, 37(Part 2), 1427–1431. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.07.063.
- [31] Козицький С. В. Мікро- та нанорозмірні кристали сульфїду цинку отримані методом високотемпературного синтезу, що самопоширюється. Фізика аеродисперсних систем. Т.61, 2023. с. 32-42 DOI: <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2023.61.290948>
- [32] Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах / Г. Николис, И. Пригожин. - Мир, 1979. – 512 с.
- [33] Глауберман А. Ю. Квантова механїка. -2 -е видання, –Одеса: Астропринт, 2017. –526 с.
- [34] Kozyskyi S.V., Kiriian S.V. Self-organization of nano-sized metal-containing lubricant additives / Суднові енергетичні установки, науково-технічний збірник. 2022, №44, с.42-49. doi 10.31653/smf44.2022. 42-49.

REFERENCES

- [1] Aghajani, M., and Esmaili, F. (2021). Anti-biofouling Assembly Strategies for Protein & Cell Repellent Surfaces: a Mini-Review. *J. Biomater. Sci. Polym.* Edition 32, 1770–1789. doi:10.1080/09205063.2021.1932357
- [2] Xin Mao , Xin Cui and Shuiping Chen Research Progress of Nanomaterials in the Prevention of Biological Fouling on Ships *Journal of Physics: Conference Series* 2002 (2021) 012013 IOP doi:10.1088/1742-6596/2002/1/012013
- [3] Kumar Phany. Principles of Nanotechnology /Ph. Kumar / /2Nd.Edish, Scitech Publications, 2020. – 115 p.

- [4] Feynman, Richard P. An Invitation to Enter a New Field of Physics // Miniaturization / Gilbert, Horace D. — Reinhold, 1961. — p. 282—296
- [5] Kozytskyi S. V. Properties and behavior of nanoparticles / S. V. Kozytskyi, S. V. Kiriian. // *Fizyka aerodypersnyh system.* — 2022. — №44. — С. 17–30. DOI: 10.18524/0367-1631.2022.60.265983
- [6] Kozytskyi S. V. Effectiveness of nanomaterial utilization in ship's mechanisms / S. V. Kozytskyi, S. V. Kiriian. // *Sudnovi energetychni ustanovky.* — 2019. — №39. — С. 101–106
- [7] Valiulis A. A history of materials and technologies development / A. Valiulis. — Technika, 2014. — 444 p.
- [8] Kumar S., Singh M., Halder D. and Mitra A. (2014). Mechanistic Study of Antibacterial Activity of Biologically Synthesized Silver Nanocolloids. *Colloids Surf. A: Physicochemical Eng. Aspects* 449, 82–86. doi:10.1016/j.colsurfa.2014.02.027
- [9] Rasheed, T., Bilal, M., Iqbal, H. M. N., and Li, C. (2017). Green Biosynthesis of Silver Nanoparticles Using Leaves Extract of *Artemisia Vulgaris* and Their Potential Biomedical Applications. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 158, 2017. p. 408–415. doi:10.1016/j.colsurfb.2017.07.020
- [10] Yang, J.-L., Li, Y.-F., Liang, X., Guo, X.-P., Ding, D.-W., Zhang, D., et al. (2016b). Silver Nanoparticles Impact Biofilm Communities and Mussel Settlement. *Sci. Rep.* 6, 2016. 37406. doi:10.1038/srep37406
- [11] Pareek, V., Gupta, R., and Panwar, J. (2018). Do physico-chemical Properties of Silver Nanoparticles Decide Their Interaction with Biological media and Bactericidal Action? A Review. *Mater. Sci. Eng. C* 90, 2018. p.739–749. doi:10.1016/j.msec.2018.04.093
- [12] Kailasa, S. K., Park, T.-J., Rohit, J. V., and Koduru, J. R. (2019). Antimicrobial Activity of Silver Nanoparticles. *William Andrew Publishing* 2019, 461–484. doi:10.1016/b978-0-12-816504-1.00009-0).
- [13] Cui J X, Zhang H P, Zhang H, Shao Y Y, Zhu J X Preparation and properties of novel antibacterial silver powder coatings with long effect / *Coatings and Protection* 41(01): 41(01): 2020 p.22-26.
- [14] Haiping Zhang, Jixing Cui, Jiayuan Tang et al. Effect of carrier materials for active silver in antibacterial powder. *Coatings* 2024 14 (3) 297 doi.org/10.3390/coatings14030297
- [15] Youssef, Z., Colombeau, L., Yesmurzayeva, N., et al. (2018). Dye-sensitized Nanoparticles for Heterogeneous Photocatalysis: Cases Studies with TiO₂, ZnO, Fullerene and Graphene for Water Purification. *Dyes Pigm.* 159, 49–71. doi:10.1016/j.dyepig.2018.06.002
- [16] Raizada, P., Sudhaik, A., and Singh, P. Photocatalytic Water Decontamination Using Graphene and ZnO Coupled Photocatalysts: A Review. *Mater. Sci. Energ. Tech.* 2, (2019). p. 509–525. doi:10.1016/j.mset.2019.04.0).
- [17] Youssef, Z., Colombeau, L., Yesmurzayeva, N., Baros, F., Vanderesse, R., Hamieh, T., et al. (2018). Dye-sensitized Nanoparticles for Heterogeneous Photocatalysis: Cases Studies with TiO₂, ZnO, Fullerene and Graphene for Water Purification. *Dyes Pigm.* 159, 49–71. doi:10.1016/j.dyepig.2018.06.002).
- [18] Callow, J. A., and Callow, M. E. Trends in the Development of Environmentally Friendly Fouling-Resistant marine Coatings. *Nat. Commun.* 2, 244. (2011). doi:10.1038/ncomms 1251.
- [19] Yadav, R.; Naebe, M.; Wang, X.; Kandasubramanian, B. Aramid Polycarbonate Resin Film Engineered Composite for Ballistic Protection. *Engineered Layered Mater.* 2021, 49–66. DOI: [10.1007/978-981-33-4550-8_3](https://doi.org/10.1007/978-981-33-4550-8_3)

- [20] Sarath, M. Gharde; V.; Ojjela, S. S.; Kandasubramanian, O. Fiber-Reinforced Composites, B. for Restituting Automobile Leaf System. Spring Suspension In Recent Advances in Materials Layered and Structures; Sahoo Sarmila, Ed.; Springer Nature, 2021; pp 67–105. https://doi.org/10.1007/978-981-33-4550-8_4
- [21] Matyshevska O.P., Prylutska S.V., Gryniuk I. I. Fulereny C₆₀ — biologichno aktivni molekuly. Fyzyko-himichni vlastuvosti ta biodostupnist. BIOTECHNOLOGIA, T. 3, №1, 2010. C. 18- 26
- [22] Tchur D.D., Matusina Z.Z. Zaginaichenko S. Iu, Botska N.N., Elina O.V.. Fulereny: Perspektyvy praktychnogo zastosuvannya v medytsuni, biologii ta ekologii. Visnyk Dnipropetrovskogo universytetu. Biologia. Ekologia. т. 20, №1, 2012. с. 139-145 DOI:15421/011220
- [23] Summerscales, J. Materials Selection for Marine Composites. In Marine Composites: Design and Performance; Pemberton Richard, John Summerscales, J. G. J., Ed.; Elsevier, 2019; pp 3–30. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-08-102264-1.00001-7>
- [24] Sun, Y., Lang, Y., Yan, Z., Wang, L., and Zhang, Z. (2020). High-throughput Sequencing Analysis of marine pioneer Surface-Biofilm Bacteria Communities on Different PDMS-Based Coatings. *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 185, 110538. doi:10.1016/j.colsurfb.2019.110538
- [25] Yang, J.-L., Li, Y.-F., Guo, X.-P., Liang, X., Xu, Y.-F., Ding, D.-W., et al. (2016a). The Effect of Carbon Nanotubes and Titanium Dioxide Incorporated in PDMS on Biofilm Community Composition and Subsequent Mussel Plantigrade Settlement. *Biofouling* 32, 763–777. doi:10.1080/08927014.2016.1197210
- [26] Gaiotti, M.; Rizzo, C. M. Recent Industrial Developments of Marine Composites Limit States and Design Approaches on Strength. *J. Mar. Sci. Appl.* 2020, 19(4), 553–566. DOI: 10.1007/s11804-020-00171-1.
- [27] Francis, A. P., and Devasena, T. Toxicity of Carbon Nanotubes: A Review. *Toxicol. Ind. Health* 34, 2018. p. 200–210. doi:10.1177/0748233717747472
- [28] Yang, J., Xue, B., Zhou, Y., Qin, M., Wang, W., and Cao, Y. (2021). Spray-Painted Hydrogel Coating for Marine Antifouling. *Adv. Mater. Technol.* 6, 2000911. doi:10.1002/admt.202000911
- [29] Dustebek, J., Kandemir-Cavas, C., Nitodas, S. F., and Cavas, L.). Effects of Carbon Nanotubes on the Mechanical Strength of Self-Polishing Antifouling Paints. *Prog. Org. Coat.* 98, (2016). P.18–27. doi:10.1016/j.porgcoat.2016.04.020
- [30] Raghul, K. S.; Logesh, M.; Kisshore, R. K.; Ramanan, P. M.; Muralitharan, G. Mechanical Behaviour of Sisal Palm Glass Fiber Reinforced Composite with Addition of Nano Silica. *Mater. Today Proc.* 2021, 37(Part 2), 1427–1431. DOI: 10.1016/j.matpr.2020.07.063.
- [31] Kozytskyi S.V. Mikro- ta nanorozmirmi krystaly sulfidy tzunku otrymani metodom vysokotemperaturnogo syntezu sho samoposhuruetsia. *Fyzyka aerolyticheskyykh system.* T.61, 2023. с. 32-42 DOI: <https://doi.org/10.18524/0367-1631.2023.61.290948>
- [32] Nikolis G. Samoorganizatsia v nerivnovanykh systemakh / G. Nikolis, I. Prigojin. - Mir, 1979. – 512 с.
- [33] Glauber A. Iy. Kvantova mekhanika. -2 -vudania. –Odesa: Astroprynt, 2017. –526 с.
- [34] Kozytskyi S.V., Kiriian S.V. Self-organization of nano-sized metal-containing lubricant additives / *Sudnovi energetychni ustanovky, naukovy-technichniy zbirnyk.* 2022, №44, с.42-49. doi 10.31653/smf44.2022. 42-49.