

КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИЕ ЭПОКСИДНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ТЕХНОЛОГИИ СУДОВЫХ ПОКРЫТИЙ

© М. А. Ильина, Л. Н. Машляковский, А. С. Дринберг,
Е. В. Хомко, А. В. Гарабаджиу

Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)
E-mail: Iina_Masha@list.ru

Поступила в Редакцию 5 декабря 2018 г.

После доработки 21 февраля 2019 г.

Принята к публикации 21 февраля 2019 г.

Рассмотрено получение кремнийсодержащих эпоксидных композиционных материалов с использованием силанов, силоксанов, кремнезема, полиэдральных олигомерных силсесквиоксанов (POSS) с уникальными свойствами. На основании проведенного анализа показана перспективность применения олигомерных и полимерных силоксанов с терминальными или интернальными реакционноспособными функциональными группами для снижения поверхностной энергии, повышения угла смачивания водой, эластичности, термической стабильности, антикоррозионных и противообрастающих свойств покрытий. В системах многослойных покрытий для улучшения межслойной адгезии, совместимости (нано)микронаполнителей с полимерной матрицей и тем самым повышения их долговечности целесообразно использовать кремнийорганические промоторы адгезии с различными функциональными группами. Это открывает широкие возможности для использования кремнийсодержащих композиционных материалов нового поколения в технологии противокоррозионно-противообрастающих покрытий, а также в качестве материалов для электроники, с пониженной воспламеняемостью, полупроницающих мембран, космических покрытий и др.

Ключевые слова: кремнийсодержащие эпоксидные композиционные материалы; противокоррозионно-противообрастающие покрытия; силоксаны; кремнийорганические промоторы адгезии; эпоксинанокмозиты

DOI: 10.1134/S0044461819040091

Поверхности, находящиеся в морской среде, подвергаются биообрастанию — колонизации (заселению) морскими микро- и макроорганизмами (бактерии, морские водоросли, моллюски и др.), которых насчитывается многие тысячи. Биообрастание приводит к крайне негативным последствиям: значительному ускорению процессов коррозии металлов и преждевременному разрушению объектов (металлоконструкций, портовых и гидротехнических сооружений, нефтяных и газовых платформ). Особенно ощутимы эксплуатационные, экономические и экологические последствия биообрастания и коррозии для морских судов и кораблей [1–8]: ухудшается управляемость судна, значительно увеличивается вес, скорость снижается вплоть до 50%, расход топлива воз-

растает до 40%, повышается выделение в атмосферу вредных продуктов сгорания, увеличивается частота постановки судна в док для очистки подводного корпуса и ремонтной окраски. Стоимость же постановки судна в док оценивается свыше 1 млн евро в день. Только учтенные потери от биоповреждений составляют 5–7% стоимости мировой промышленной продукции, и они растут [9]. По прогнозам применение противообрастающих покрытий может обеспечить ежегодную экономию топлива до 60 млрд долларов, уменьшение выброса вредных газов CO₂ и SO₂ на 384 млн тонн и 3.6 млн тонн соответственно [10].

Биообрастание — сложный процесс молекулярных межфазных взаимодействий полимерных клеев, выделяемых морскими микроорганизмами, с субстра-

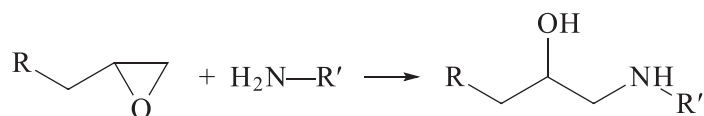
тами, к которым они прикрепляются. Адгезия (прикрепление) зависит от многих физико-химических характеристик субстрата, таких как поверхностная энергия, смачиваемость, топография (шероховатость), заряд, проводимость, пористость, способность к образованию физических и химических связей и др. [1, 2, 4, 5, 7, 8]. Общепринятый подход к защите от обрастания морских судов основан на применении противообрастающих покрытий, действие которых основано на выделении токсинов или других биоцидов за счет процессов эрозии или выщелачивания. Долгое время наиболее эффективными противообрастающими покрытиями были самополирующиеся покрытия с использованием оловоорганических соединений. Однако выделение токсинов и продуктов их разложения при эксплуатации судов привело к значительному загрязнению вредными для морской флоры и фауны соединениями. Поэтому применение в покрытиях оловоорганических соединений было запрещено с 1 января 2008 г. Международной морской организацией (ИМО), а токсичных соединений тяжелых металлов свинца, мышьяка и других — еще раньше [2, 4, 8].

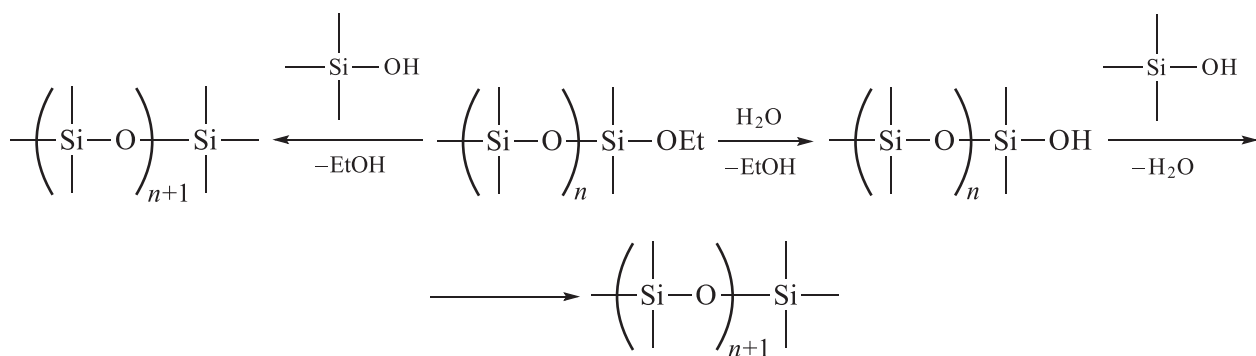
В связи с этим в последние годы весьма интенсивно ведутся поиски новых подходов к защите от биообрастания взамен существующих, таких, как разработка безбиоцидных покрытий с минимальной адгезией (прилипанием) обрастателей, механически прочных, с длительным сроком службы, легко наносимых, нетоксичных, способных удалять обрастание (самоочищающихся) за счет гидродинамических сил при движении судна [Fouling Release (FR) Coatings]. Считается, что главными факторами эффективности их действия против прикрепления микро- и макроорганизмов являются гидрофобность и низкая поверхностная энергия, а также механические свойства (эластичность и толщина полимерного покрытия). В связи с этим эластомеры с низкой поверхностной энергией и низким модулем Юнга, особенно такие, как кремнийорганические, а также фторированные пленкообразующие полимеры [1–6], рассматриваются как наиболее перспективные для разработки противообрастающих покрытий нового поколения. В настоящее время фирмами Dow Corning, Evonic Industries (Degussa AG), Hempel A/S и другими промышленно уже выпускаются силикон-эпоксидные гибридные пленкообразователи для получения противообрастающих покрытий [4, 11].

В настоящей работе рассмотрено получение различных кремнийсодержащих эпоксидных композиционных материалов с использованием силанов, силоксанов, полиэдральных октасилсесквиоксидов (POSS), кремнезема и их применение в технологии противокоррозионно-противообрастающих судовых покрытий, так как 50% всех судовых красок производятся на эпоксидных смолах [12].

Влияние природы кремнийорганических соединений на свойства эпоксидных покрытий. В кремнийсодержащих эпоксидных покрытиях используют широкий круг компонентов: мономерные алкоксисиланы, полисилоксаны с различной молекулярной массой, длиной цепей и с разнообразными функциональными группами (силанольными, аминными, эпоксидными и др.). Это открывает широкие возможности для создания на основе смол таких систем, которые отвечают конкретным требованиям к качественным характеристикам для совершенно разных областей применения. В качестве наиболее популярного кремнийорганического эластомера используют полидиметилсилоксан (PDMS) с функциональными группами. Фундаментальные свойства эластомеров PDMS связаны с особенностями силоксановых связей, т. е. сочетанием гибкой цепи и низкой поверхностной энергии боковых групп. Силоксановая цепь обладает уникальной гибкостью, которая обусловлена несколькими параметрами: длиной связи Si–O (1.65 Å), плоскими углами силоксановых связей (143 и 110° для Si–O–Si и O–Si–O соответственно), значительно более низкой ротационной энергией связей Si–O и Si–CH₃ (0.8 и 6.7 кДж·м⁻¹) по сравнению с углеродными связями C–O и C–CH₃ (11.3 и 15.1 кДж·м⁻¹) [2]. PDMS с температурой стеклования T_g –127°C имеет самую гибкую цепь среди наиболее часто используемых полимеров. В результате он может легко принимать конфигурацию с самыми низкими показателями поверхностной энергии благодаря плотному расположению боковых метильных групп в PDMS. Кроме того, молекулярная масса силоксанового прекурсора и плотность сшивки в эластомерной сетке влияют на модуль упругости получаемых судовых покрытий.

Получение покрытий из кремнийсодержащих эпоксидных композиций основано преимущественно на двух реакциях отверждения: взаимодействии эпоксидных групп с аминными или конденсации с участием (алкокси-) силанольных групп [4, 13, 14]:





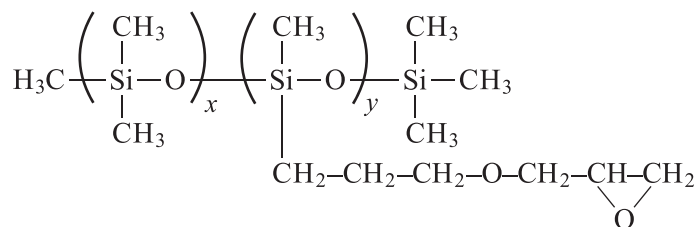
Отверждение оксидных групп протекает, как правило, при комнатной температуре, что важно для судовых покрытий. В качестве объектов выступают оксидные органические смолы, эпoxисиланы и эпoxисилоксаны, эпoxисиланоксиды, эпoxисиланоксиды, отверждаемые как органическими аминами, так и кремнийорганическими силанами или силоксанами, содержащими аминогруппу.

Среди наиболее часто используемых катализаторов конденсации значительное место занимают катализаторы на основе олова, например дибутилдилаурат олова, диоктилдилаурат олова или дибутилдиметоксисистаннат.

Полидиметилсилоксан, содержащий терминальные гидроксильные группы, и эпoxидная смола в присутствии фосфорной кислоты как катализатора образуют эпoxисилоксановый олигомер. Его отверждение 1,3-диаминопропаном или 1,6-диаминогекса-

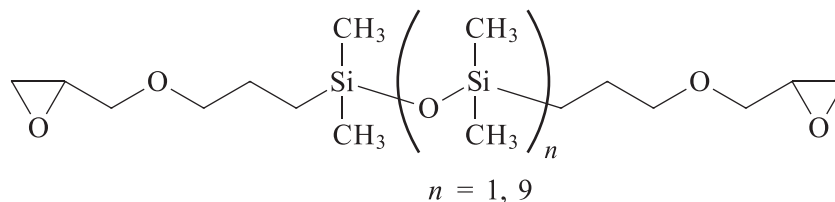
ном приводит к образованию гомогенных покрытий (через 24 мес ни разделения фаз, ни вымывания силоксана не было обнаружено) [15]. Эти покрытия демонстрируют высокие антикоррозионные свойства в среде кислот, солевых растворов и органических растворителей в целом и в щелочной среде, в частности [15, 16].

Введение силоксанового компонента позволяет снизить количество растущих трещин в оксидных покрытиях, повышая тем самым прочность при разрыве, подвижность сшитых полимерных цепей и термическую стабильность. Для повышения совместимости оксидных смол с силоксанами при комнатной температуре предложено вводить в силоксан интернальные оксидные группы по реакции гидросилилирования Si-H-групп аллилглицидиловым эфиром в присутствии катализатора Карстеда [17]:



Сравнительный анализ отвердителей (этилендиамина, 1,3-диаминопропана, 1,6-диаминогексана и

4,4'-диаминодифенилметана) для моно- и полисилоксанов как с терминальными,



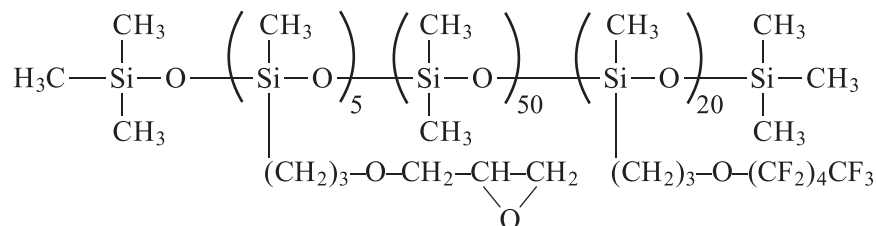
так и с интернальными оксидными группами показал, что наилучшие результаты наблюдаются при использовании 4,4'-диаминодифенилметана [18]. В его присутствии во всех случаях получали гладкие, прозрачные и гомогенные покрытия без разделения фаз.

Следует отметить, что значительное улучшение эластичности покрытий достигается при модификации коммерческой оксидной смолы на основе бисфенола А и 4,4'-диаминодифенилметана лишь при использовании полимерных эпoxисилоксанов [18–20].

Помимо органических отвердителей эпоксилоксаноновых олигомеров исследовано применение аминосиланов [21]. Было показано, что использование смеси γ -аминопропилтриэтоксисилана и γ -аминопропилтриметоксисилана значительно сокращает время отверждения. Полное высыхание покрытия на основе EF-1 (Silikoron EF + γ -аминопропилтриэтоксисилан) достигалось через 14 ч, а со смесью аминосиланов — через 9.5 ч. Однако избыток отвердителя или смеси

отвердителей приводит к снижению прозрачности, твердости и адгезионных свойств отвержденных покрытий. γ -Аминопропилтриэтоксисилан может также применяться и в комбинации с органическими отвердителями эпоксидных смол [22–24].

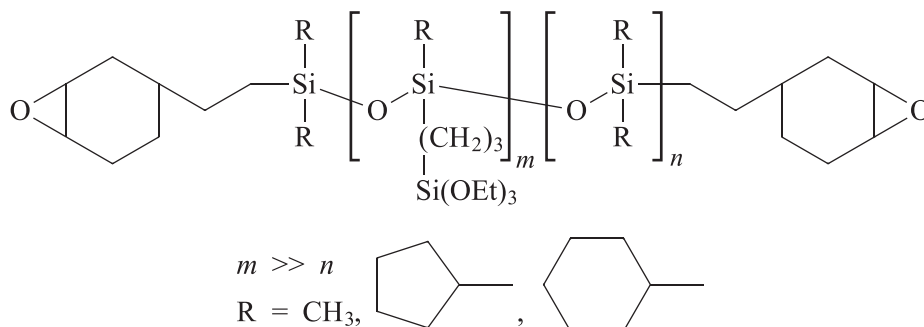
Для снижения поверхностной энергии покрытий в структуру полисилоксана с интернальными эпокси-группами дополнительно вводили фторсодержащие фрагменты:



При модификации эпоксиуретанового пленкообразователя этим фторсодержащим сополимером угол смачивания водой достигал значений 105–111° в зависимости от содержания сополимера [25].

В качестве альтернативных кремнийорганических модификаторов для снижения поверхностной энергии покрытий могут быть использованы метил-, циклопентил- и циклогексилзамещенные полиси-

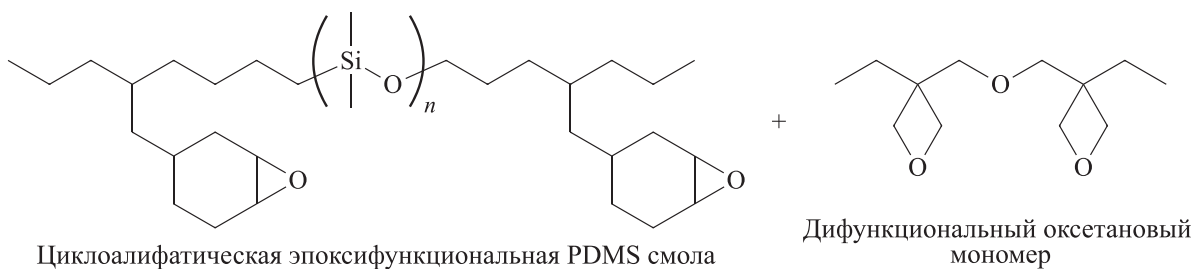
локсаны с различными функциональными группами, такими как эпокси-, amino- и алкоксигруппы [26–29], которые были разработаны для ряда различных условий отверждения: при комнатной температуре за счет реакции amino- и эпоксигрупп, катионного УФ-отверждения терминальных эпоксициклогексановых групп и конденсации алкоксисилановых групп в присутствии влаги:



Циклоалифатические заместители при атомах кремния были выбраны для увеличения температуры стеклования полисилоксана и стойкости к УФ-излучению [26]. Поверхностная энергия УФ-отвержденных циклоалифатических силиконовых покрытий составляет 11 мДж·м⁻², в то время как для эпоксидных покрытий она равна 47 мДж·м⁻² [28]. Собственная низкая поверхностная энергия делает

циклоалифатические силиконы эффективными добавками для получения гидрофобных покрытий.

В работе [30] было показано, что циклоалифатические эпоксифункциональные PDMS смолы с дифункциональным оксетановым мономером, отверждаемые фотополимеризацией, образуют FR покрытия, способные к удалению обрастания морскими организмами:

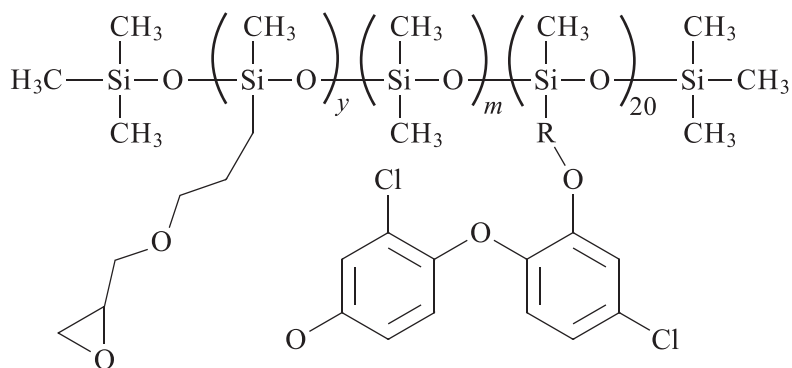


Такие покрытия обладали низкой поверхностной энергией ($<15 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$), высоким значением угла смачивания водой и были стабильными после погружения в морскую воду без изменения состава поверхности. При 10 и 20%-ном содержании оксетановых звеньев они продемонстрировали высокую эффективность по отношению к бактериям *H. pacifica*, водорослей *alga Ulva*, а также морских уточек *A. amphitritebarnacles* и др. По сравнению с коммерческими силиконовыми FR покрытиями их модуль упругости при растяжении (40–50 МПа) был значительно выше, т. е. они были более жесткими.

PDMS с изоцианатными концевыми группами использовали для модификации алифатических оксидных смол [31, 32]. При содержании 15 и 30 мас% PDMS пленки на основе полученных оксидных смол, отвержденные гибким полиэфирдиаминовым сшивающим агентом, характеризовались двухфазной морфологией с обогащением силиконовыми фрагментами приповерхностного слоя на границе раздела с воздухом. Покрытия обладали низкими значениями поверхностной энергии и модуля упругости. Их адгезия к оксидной грунтовке (1–2 МПа) снижалась примерно в 3 раза при сравнении с контрольным

образцом, не содержащим PMDS. Этого было достаточно, чтобы покрытие не отслаивалось от грунтовки при удалении с поверхности обрастателей в режиме движения судна, так как адгезия обрастателей составляла всего 0.58 МПа, что является характерным значением для FR покрытий. Однако при погружении покрытий в морскую воду наблюдалась миграция оксидных и уретановых фрагментов к поверхности раздела покрытие|вода и изменение химического состава поверхности. В результате эффективность данных покрытий уменьшалась со временем выдерживания в воде: наблюдалось увеличение обрастания после 90 дней эксплуатации.

Введение в силоксановую матрицу химически связанного биоцида позволяет создавать судовые покрытия, которые объединяют в себе характеристики биоцидных антиобрастающих покрытий с характеристиками FR покрытий [33–36]. Примером такого пленкообразователя является PDMS, содержащий ковалентно связанный алкенмодифицированный триклозан и глицидиловый эфир [37]. Триклозан является антимикробным/антибактериальным агентом широкого спектра действия и применяется во многих продуктах, таких как шампуни, дезодоранты, зубные пасты и т. д.



Отвержденные с его использованием покрытия характеризовались высоким углом смачивания водой ($>90^\circ$), низкой поверхностной энергией ($<30 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$) и модулем упругости в интервале 0.1–10 МПа. Это способствовало миграции биоцида к поверхности покрытия и обеспечению высокой степени снижения обрастания моллюсками (морскими уточками). В высокомолекулярных покрытиях биоцид оказывается заблокированным в сильносшитой матрице полимера и не способен мигрировать к поверхности и предотвращать обрастание моллюсками. В то же время покрытия с очень низким модулем ($<0.1 \text{ МПа}$) непрочные и легко разрушаются моллюсками, которые затем заселяются и растут на нижерасположенном слое покрытия.

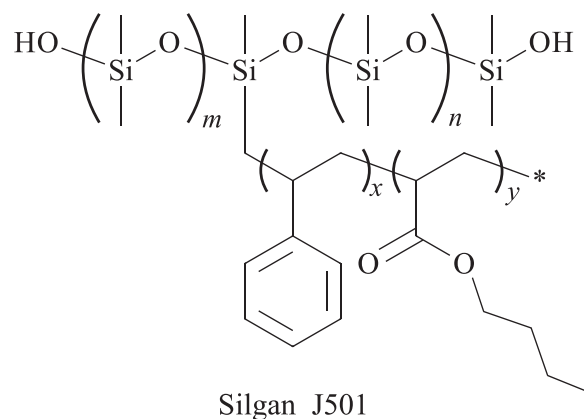
Кремнийорганические промотеры адгезии. Хотя кремнийорганические судовые покрытия признаны достаточно эффективными для защиты от обрастания, одним из их существенных недостатков является плохая адгезия к нижним грунтовочным антикоррозионным покрытиям, например, оксидным из-за значительного различия в их поверхностных энергиях [38]. Адгезия верхнего силиконового слоя к грунтовочному может быть улучшена различными способами: путем механического изменения структуры поверхности последнего, увеличения межслойных полярных взаимодействий с использованием специальных добавок, за счет химического связывания слоев с помощью промотеров адгезии или использования специального промежуточного слоя (tie-coat).

Промоторы адгезии могут быть введены непосредственно в антикоррозионную эпоксидную грунтовку, в верхнее силиконовое покрытие или в промежуточный слой [39–46]. Обычно промоторы адгезии содержат функциональные группы, в том числе алкокси-, эпокси- или аминогруппы, которые могут реагировать как с силиконом, так и с эпоксидной грунтовкой.

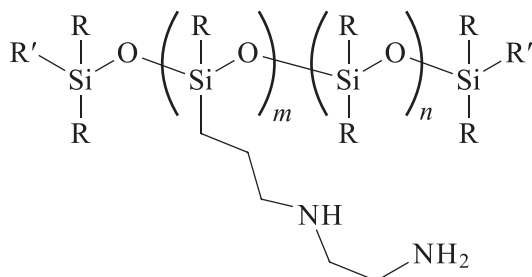
Esfandeh и др. [44] подробно исследовали влияние различных силанов с общей формулой $R-Si(OR')_3$ как промоторов адгезии верхнего кремнийорганического покрытия к эпоксидному покрытию. С этой целью они специально создавали промежуточный слой (tie-coat) толщиной ~30 мкм между верхним силиконовым и нижним эпоксидным покрытиями тремя методами: смешением промотора адгезии с эпоксидной смолой EP 662 и отвердителем (1-й метод), с кремнийорганическим эластомером RTV-4511 и отвердителем (2-й метод) или со смесью EP 662 и RTV-4511 с соответствующими отвердителями (3-й метод). Было показано, что создание промежуточного слоя с использованием 1 мас% промотора адгезии позволяет повысить межслойную адгезию в 3.5–5.0 раз в зависимости от типа промотора адгезии, состава промежуточного слоя и способа его приготовления. При этом после 7 мес выдерживания в морской воде не наблюдалось никакого отслаивания верхнего покрытия.

Особые промежуточные слои (tie-coat) были созданы на основе отверждаемого конденсацией PDMS

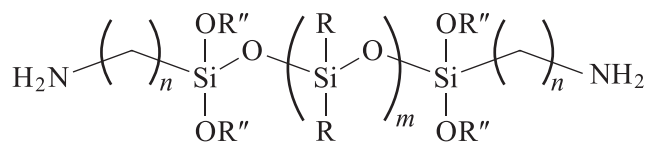
с привитым сополимером, содержащим бутилакрилат и стирольные звенья, известного под торговым названием Silgan J501:



Этот сополимер может быть введен в антикоррозионное эпоксидное [39] или верхнее кремнийорганическое покрытие [46] или может выступать в качестве эластомера для создания самостоятельного промежуточного слоя. Для увеличения адгезии промежуточного слоя к эпоксидному покрытию в последнее в качестве промоторов адгезии вводили как низкомолекулярные силаны с различными функциональными группами, так и полисилоксаны с терминальными или интернальными аминифункциональными группами [39, 46]:



Аминофункциональный полисилоксан



α,ω -Диаминофункциональный полисилоксан

$R = \text{Alkyl}_{C1-C3}, \text{Aryl}$

$R' = \text{OH}, \text{Akoxy}, \text{Aryloxy}$

$R'' = \text{Alkyl}_{C1-C2}, \text{Aryl}$

При введении Silgan J501 в верхнее кремнийорганическое покрытие, например RTV11, образуется покрытие, не имеющее четко различимых межфазных слоев и при этом сохраняющее все свойства FR покрытий.

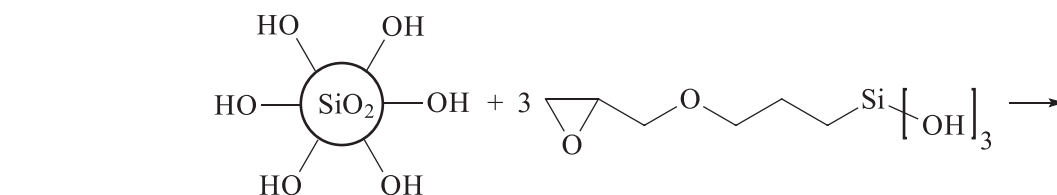
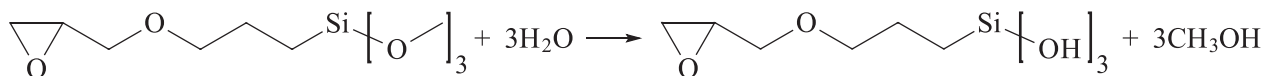
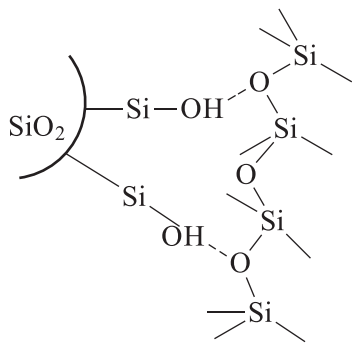
Влияние состава эпоксидных композиционных материалов на свойства противокоррозионно-противообрастающих покрытий. Кремнийсодержащие ЛКМ и покрытия аналогично известным органическим покрытиям могут содержать наполнители [например, карбонат кальция (CaCO_3) и диоксид кремния (SiO_2)],

пигменты [например, диоксид титана (TiO_2), оксиды железа, сажа и т. д.], а также другие добавки, которые могут значительно влиять на свойства покрытий. Поэтому при их использовании необходимо уделять внимание сохранению особых свойств силиконовой матрицы (т. е. низкой поверхностной энергии и модуля упругости) на протяжении всего срока службы покрытий. В частности, было показано, что в покрытиях, содержащих наполнитель CaCO_3 , наблюдалась потеря массы при погружении в воду из-за растворения CaCO_3 в поверхностном слое. Слои с вымытым

CaCO_3 обладали более низкими значениями модуля упругости, чем исходные наполненные покрытия, что может улучшить способность к очищению от обрастания. Однако при этом могла возрастать шероховатость покрытия [4]. Dalton и др. [47] предположили, что такое поведение CaCO_3 будет способствовать бактериальной колонизации с последующим увеличением степени обрастания.

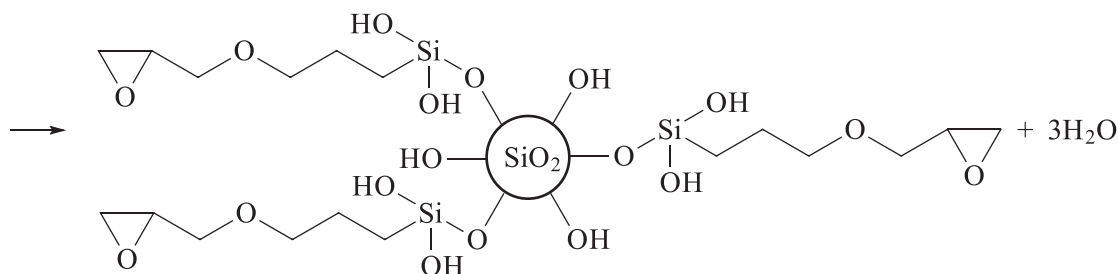
Пигменты, такие как TiO_2 , влияют на механические свойства и адгезию покрытий на основе силиконовых эластомеров, отверждаемых конденсацией [48]. При этом улучшение механических свойств покрытий, таких как предел прочности при растяжении, модуль упругости, износостойкость, наблюдалось при содержании TiO_2 лишь до 15 мас%. Кроме того, адгезия покрытий к нижнему промежуточному слою, а также к оксидному грунтовочному слою возрастала с увеличением содержания пигмента вплоть до 10 мас%. Это обусловлено увеличением когезионной прочности и модуля упругости кремнийорганического покрытия. При дальнейшем увеличении содержания TiO_2 адгезия ухудшалась из-за агрегации пигмента и трудности его диспергирования.

Немодифицированный диоксид кремния является широко используемым наполнителем с высокой развитой поверхностью в FR покрытиях для обеспечения прочности и улучшения свойств оксидных покрытий [4]. В данной работе предполагается, что это обусловлено взаимодействием поверхностных силанольных групп диоксида кремния с силосановыми связями за счет водородных связей:



Кроме того, в PDMS, отверждаемых конденсацией, они также могут образовывать ковалентные связи. За счет этого прочность на растяжение ненаполненного отвержденного PDMS (0.14 МПа) при добавлении 15 мас% SiO_2 увеличивается в 30 раз (более 4 МПа). Увеличение жесткости покрытия может отрицательно сказываться на его способности к удалению обрастателей. Так, в работе [49] было показано, что при увеличении содержания наполнителей (SiO_2 или CaCO_3) от 0 до 29 мас% поверхностная энергия покрытия и его шероховатость практически не изменились, однако адгезия обрастателей возросла от 0.09 до 0.21 МПа из-за увеличения жесткости.

Сравнение нано- и микроразмерных наполнителей в оксидных композитах показало, что коррозионная стойкость и термическая стабильность покрытий в случае наноразмерного кремнезема выше, чем микроразмерного [50–52]. Однако уменьшение размера неорганических добавок до наноразмерного масштаба из-за склонности к агрегации затрудняет их равномерное распределение при диспергировании в полимерной матрице. Поэтому для повышения совместимости между наночастицами и полимером используют модификацию поверхности кремнезема органическими фрагментами с помощью алкоксисиланов с функциональными группами [53]. Выбор алкоксисилана в значительной мере влияет на свойства покрытий. Применение γ -глицидоксипропилтриметоксисилана при модификации кремнезема существенно улучшает его распределение в оксидных смолах, повышает совместимость органических и неорганических компонентов благодаря образованию ковалентных связей, улучшает адгезию, а также ингибирует макроскопические разделения фаз [52–62]:



При сравнении коррозионной стойкости эпоксидных покрытий, содержащих функционализированный γ -глицидоксипропилтриметоксисиланом или γ -аминопропилтриэтоксисиланом нанокремнезем, первые из них обладали более высокими показателями [63]. В свою очередь модификация нанокремнезема γ -аминопропилтриэтоксисиланом и 1H,1H,2H,2H-перфтордецилтриэтоксисиланом с последующим введением в эпоксидную смолу позволяет получить супергидрофобные покрытия с прекрасными механическими свойствами [64].

Получить покрытия, содержащие наноразмерные кремнеземы, можно также золь-гель процессом из композиций эпоксидной смолы с функциональными силанами, например, γ -глицидокси- и γ -аминопропилтриалкоксисиланами, TEOS и др. [65–81].

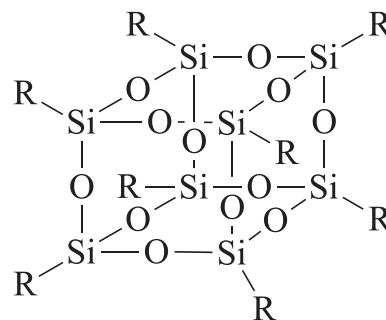
Алкоксисиланы могут быть успешно использованы не только для модификации кремнезема, но и для модификации углеродных нанотрубок [82–84] и оксида графена [85–87]. В случае оксида графена при модификации использовали как γ -глицидоксипропилтриметоксисилан, так и γ -аминопропилтриэтоксисилан. При этом эпоксидные покрытия, содержащие функционализированный γ -аминопропилтриэтоксисиланом оксид графена, показали лучшие результаты (угол смачивания водой составил 88° против 83° для функционализированного γ -глицидоксипропилтриметоксисиланом оксида графена при 0.1 мас% наполнителя) [88].

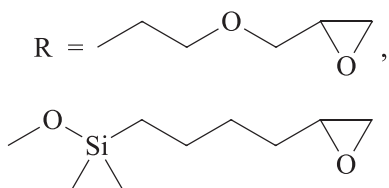
Модификация стеклянных чешуек [89, 90] или наночастиц алюминия [91] γ -аминопропилтриэтоксисиланом [89, 91] или γ -аминопропилдиэтоксиметилсиланом [90] также в значительной степени улучшает диспергирование функционализированного наполнителя в полимерной матрице и степень их взаимодействия, что приводит к повышению противокоррозионных свойств и термической стабильности [89].

Достаточно много исследований посвящено применению в качестве нанонаполнителей полиэдральных олигомерных силесквиоксанов (Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes, POSS). POSS эмпирической формулы $(\text{RSiO}_{1.5})_n$ ($n = 4, 6, 8, \dots$) благодаря присутствию оргонофункциональных заместителей спо-

собны образовывать ковалентные связи с матрицей полимера. Октасилсесквиоксаны привлекают наибольшее внимание [92–94]. Их молекулы состоят из основного трехмерного каркаса (ядра), включающего $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ связи и восемь одинаковых или разных органических заместителей. Средний размер молекул POSS в зависимости от заместителей составляет 1.0–1.5 нм. При введении в полимерную матрицу они могут образовывать кластеры кристаллической или аморфной структуры размером 10 нм и более или распределяться в виде отдельных молекул в зависимости от условий приготовления нанокомпозита. При этом наблюдается значительное улучшение различных свойств (снижение поверхностной энергии, улучшение механических свойств, термической стабильности, снижение горючести, диэлектрической проницаемости, повышение износостойкости, газопроницаемости и др.), зависящее от структуры оргоно-неоргоногического гибридного нанокомпозита. Как и в случае других наполнителей, выбор функциональных групп POSS имеет большое влияние на свойства получаемых покрытий.

В работах [95–115] рассматривается применение коммерчески доступных POSS с функциональными эпоксидными группами, производимыми компанией Hybrid Plastics, для приготовления эпоксидных кремнийсодержащих нанокомпозитов. Полученные эпоксидные покрытия продемонстрировали хорошие показатели предела прочности при разрыве, сопротивления образованию трещин и отличную термическую стабильность по сравнению с эпоксидными покрытиями на основе эпоксидной смолы и 4,4'-диаминодифенилметана [116]:



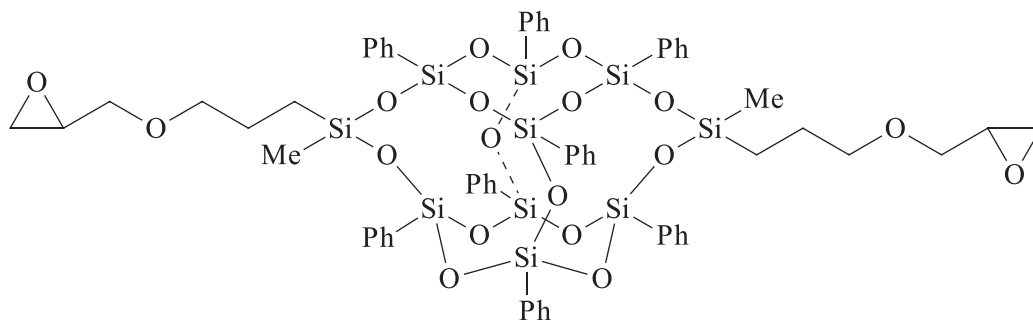


Помимо превосходных механических свойств оксидные нанокompозиты отличаются простотой получения и обработки [101]. Показано, что использование окта-(глицидоксипропил)-POSS значительно повышает модуль упругости эпоксинанокompозитов по сравнению с немодифицированными покрытиями, стойкость к окислению и термостойкость [96].

В работах [117, 118] установлено, что модификация эпоксидной смолы аминопропилотасилсе-

скиквиоксаном (POSS-NH₂) приводит к существенному повышению показателей стойкости к обрастанию, коррозионной стойкости покрытий. Это обусловлено низкой поверхностной энергией POSS-NH₂, а также тем, что этот наноструктурированный сшивающий агент обеспечивает увеличение жесткости пленок [117].

Кроме кубических силсесквиоксанов исследовались также «сэндвичевые» (double-decker) силсесквиоксаны [119, 120]. Так, в работе [120] была успешно проведена модификация эпоксидной смолы 3,13-диглицидилоксипропилоктафенил «сэндвичевым» силсесквиоксаном [3,13-diglycidyoxypropyloctaphenyl double-decker silsesquioxane (DDSQ)]:



3,13-Диглицидилоксипропилоктафенил «сэндвичевый» силсесквиоксан

Были получены покрытия с разным соотношением эпоксидной смолы и DDSQ, при этом угол смачивания водой увеличился с 80 для чистого эпоксидного покрытия до 102° при 50%-ном содержании DDSQ.

Покрытия, способные удалять обрастание, могут также содержать масла (1–20 мас%) в качестве пластификаторов (снижают трение, повышают гибкость) и поэтому улучшают эффективность очищения от обрастателей. В качестве таких масел были предложены полиметилфенилсилоксан или полидиметилсилоксан с разными молекулярными массами и вязкостью [121–127], кремнийорганические полимеры с карбоксильными группами [128], а также перфторированные полимеры или олигомеры [129, 130]. Эти масла не участвуют в образовании трехмерной сетки и способны мигрировать к поверхности отвержденного покрытия [131]. Их диффузии способствуют объемная усадка при отверждении покрытия, несовместимость масла с кремнийорганической трехмерной сеткой и ее высокая гибкость. Силиконовые масла на поверхности покрытия могут влиять на процесс ферментативного отверждения секретлируемых морскими организмами адгезивов (клеев, «цементов»), снижая их адгезию. Так, в случае обрастания моллюсками

было установлено, что силиконовые масла значительно снижают активность ферментов (трансглутаминазы) и сшивание белков клея [126]. В работе [122] показано, что адгезия моллюсков (морских уток) к PDMS покрытиям RTV11 уменьшается от 0.069 до 0.041 МПа при введении в состав покрытия 10 мас% инертных полидиметилфенилсилоксановых масел. При этом модуль упругости покрытия уменьшается незначительно. Однако в случае других морских организмов и слизей подобного эффекта не наблюдалось. Stein и др. [132] исследовали совместное влияние двух факторов — типа масла и наполнителей CaCO₃ или SiO₂ на эффективность удаления обрастателей покрытиями на основе PDMS эластомера, отвержденными конденсацией. Они показали, что эффективность масел в повышении защитного действия покрытия неодинакова и зависит от типа масла, типа покрытия и взаимодействия масла с полимерной матрицей. Введение в рецептуру кремнийорганических FR покрытий 10–20 мас% силиконовых масел повышает их эффективность вследствие образования поверхностных пленок [133]. В более жестких кремнийорганических покрытиях масла увеличивают их эффективность и срок службы [49, 121]. Диффузию

масел можно регулировать, используя масла, более совместимые с кремнийорганическим эластомером [134], или реакционноспособные масла [135], вследствие чего они могут вымываться водой постоянно из шпательной матрицы в течение многих месяцев.

Заключение

Рассмотрены основные способы получения и свойства кремнийсодержащих эпоксидных композиционных материалов. Применение в эпоксидных покрытиях олигомерных и полимерных силоксанов с терминальными или интернальными реакционноспособными функциональными группами позволяет снизить поверхностную энергию покрытий, повысить угол смачивания водой, эластичность, термическую стабильность, антикоррозионные и противообрастающие свойства. Для улучшения межслойной адгезии в системах многослойных противокоррозионно-противообрастающих покрытий и их долговечности, а также для модификации нанонаполнителей при создании эпоксинанокмпозитов широко используются кремнийорганические промотеры адгезии с различными функциональными группами. Среди нанокмпозитов особое место занимают POSS благодаря их уникальным свойствам. Это открывает широкие возможности для разработки полимерных материалов нового поколения и их использования не только в технологии судовых покрытий, но и в качестве материалов для электроники, полупроницающих мембран, материалов с пониженной воспламеняемостью, космических покрытий и др. [136].

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке государственного задания Минобрнауки РФ (11.5362.2017/8.9) и комплексного проекта по созданию высокотехнологичного производства Минобрнауки РФ (договор № 03.G25.31.0237).

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Ильина Мария Александровна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-7119-9964>; Scopus ID: 36720759700

Машиляковский Леонид Николаевич, д.х.н., профессор, ORCID: <http://orcid.org/0000-0002-2600-7556>; Scopus ID: 36559860900, 6602430084

Дринберг Андрей Сергеевич, д.т.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-9127-7392>; Scopus ID: 7801315909

Хомко Елена Васильевна, к.х.н., ORCID: <http://orcid.org/0000-0003-4536-3481>; Scopus ID: 6506585451

Гарабаджю Александр Васильевич, д.х.н., профессор, ORCID: <http://orcid.org/0000-0001-9972-8517>; Scopus ID: 6602355372.

Список литературы

- [1] Barletta M., Aversa C., Pizzi E., Puopolo M., Vesco S. // Prog. Org. Coat. 2018. V. 123. P. 267–281.
- [2] Selima M. S., Shenashen M. A., El-Safty Sh. A., Higazy S. A., Selim M. M., Isago H., Elmarakbi A. // Prog. Mater. Sci. 2017. V. 87. P. 1–32.
- [3] Akuzov D., Vladkova T., Zamfirova G., Gaydarov V., Nascimentob M. V., Szeglat N., Grunwald I. // Prog. Org. Coat. 2016. V. 103. P. 123–134.
- [4] Lejars M., Margailan A., Bressy Ch. // Chem. Rev. 2012. V. 112. N 8. P. 4347–4390.
- [5] Wang Y., Betts D. E., Finlay J. A., Brewer L., Callow M. E., Callow J. A., Wendt D. E., DeSimone J. M. // Macromolecules. 2011. V. 44. N 4. P. 878–885.
- [6] Rasulev B., Jabeen F., Stafslie S. J., Chisholm B. J., Bahr J., Ossowski M., Boudjouk Ph. // ACS Appl. Mater. Interfaces. 2017. V. 9. N 2. P. 1781–1792.
- [7] Карнов В. А., Ковальчук Ю. Л., Полтаруха О. П., Ильин И. Н. Комплексный подход к защите от морского обрастания и коррозии. М.: Т-во науч. изданий КМК, 2007. 156 с.
- [8] Дринберг А. С., Калинин Т. В., Уденко И. А. Технология судовых покрытий. М.: ООО «ЛКМ-пресс», 2016. 672 с.
- [9] Миронова Г. А., Ильдарханова Ф. И., Контева В. В., Богословский К. Г. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2010. № 1–2. С. 84–86.
- [10] Salta M., Wharton J. A., Stoodley J. A., Dennington S. P., Goodes L. R., Werwinski S., Mart U., Wood R. J. K., Stokes K. R. // Philos. Trans. R. Soc. 2010. V. 368. N 1929. P. 4729–4754.
- [11] Миронова Г. А., Ильдарханова Ф. И., Богословский К. Г., Вечерский И. В., Аверин Е. В. // Лакокрасоч. материалы и их применение. 2009. № 12. С. 23–25.
- [12] Gagro D. // Farbe und Lack. 2018. V. 124. N 8. P. 12–15.
- [13] Pouget E., Tonnar J., Lucas P., Lacroix-Desmazes P., Ganachaud F., Boutevin B. // Chem. Rev. 2010. V. 110. N 3. P. 1233–1277.
- [14] Yebra D. M., Weinell C. E. Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologie. Cambridge: Woodshead Publ., 2009. 308 p.

- [15] Ahmad S., Ashraf S. M., Sharmin E., Mohomad A., Alam M. // J. Appl. Polym. Sci. 2006. V. 100. N 6. P. 4981–4991.
- [16] Ahmad S., Gupta A. P., Sharmin E., Alam M., Pandey S. K. // Prog. Org. Coat. 2005. V. 54. N 3. P. 248–255.
- [17] Hou Sh.-Sh., Chung Y.-P., Chan Ch.-K., Kuo P.-L. // Polymer. 2000. V. 41. N 9. P. 3263–3272.
- [18] Maciejewski H., Dabek I., Fiedorow R., Dutkiewicz M., Majchrzak M. // J. Therm. Anal. Calorim. 2012. V. 110. N 3. P. 1415–1424.
- [19] Murias P., Maciejewski H., Galina H. // Eur. Polym. J. 2012. V. 48. N 4. P. 769–773.
- [20] Park S.-J., Jin F.-L., Park J.-H., Kim K.-S. // Mater. Sci. Eng. A. 2005. V. 399. N 1–2. P. 377–381.
- [21] Karamanolevski P., Buzarovska Al., Bogoeva-Gaceva G. // Silicon. 2017. P. 1–11.
- [22] Bera S., Rout T. K., Udayabhanua G., Narayan R. // Prog. Org. Coat. 2016. V. 101. P. 24–44.
- [23] Hussinaiah D., Prasad M., Mohanaraju K., Samui A. B. // IOSR J. Eng. 2014. V 4. N 1. P. 49–60.
- [24] Kumar S. A., Narayanan T. S. N. S. // Prog. Org. Coat. 2002. V. 45. N 4. P. 323–330.
- [25] Byczynski L., Dutkiewicz M., Maciejewski H. // Prog. Org. Coat. 2017. V. 112. P. 118–126.
- [26] Dworak D. P., Soucek M. D. // Prog. Org. Coat. 2003. V. 47. N 3–4. P. 448–457.
- [27] Dworak D. P., Soucek M. D. // Macromolecules. 2004. V. 37. N 25. P. 9402–9417.
- [28] Soucek M. D., Dworak D. P., Chakraborty R. // J. Coat. Technol. Res. 2007. V. 4. N 3. P. 263–274.
- [29] Pat US WO2009017651 (publ. 2009). Synthesis and characterization of amine terminated cycloaliphatic substituted polysiloxanes.
- [30] Chen Z., Chisholm B., Kim J., Stafslie S., Wagner R., Patel S., Daniels J., Wal L. V., Li J., Ward K., Callow M., Thompson S., Siripiom C. // Polym. Int. 2008. V. 57. N 6. P. 879–886.
- [31] Rath S. K., Chavan J. G., Sasane S., Srivastava A., Patri M., Samui A. B., Chakraborty B. C., Sawant S. N. // Prog. Org. Coat. 2009. V. 65. N 3. P. 366–374.
- [32] Rath S. K., Chavan J. G., Sasane S., Jagannath, Patri M., Samui A. B., Chakraborty B. C. // Appl. Surf. Sci. 2010. V. 256. N 8. P. 2440–2446.
- [33] Thomas K.-S. // Biofouling. 2001. V. 17. N 1. P. 73–86.
- [34] Choi S.-B., Jepperson J., Jarabek L., Thomas J., Chisholm B., Boudjouk Ph. // Macromol. Symp. 2007. V. 249–250. N 1. P. 660–667.
- [35] Pat. US 7771833 (publ. 2010). Anti-fouling materials containing cationic polysiloxanes.
- [36] Pat. US WO2005/030405 (publ. 2005). Anti-fouling materials.
- [37] Thomas J., Choi S.-B., Fjeldheim R., Boudjouk P. // Biofouling. 2004. V. 20. N 4/5. P. 227–236.
- [38] Svendsen J. R., Kontogeorgis G. M., Kiil S., Wejnell C. E., Grunlund M. // J. Colloid Interf. Sci. 2007. V. 316. N 2. P. 678–686.
- [39] Pat. GB 2300370 (publ. 1996). Anti-fouling coating with anti-corrosive layer.
- [40] Gupta P., Bajpai M. // Adv. Chem. Eng. Sci. 2011. V. 1. N 3. P. 133–139.
- [41] Ma S., Liu W., Li H., Tang Ch., Wei Zh. // J. Macromol. Sci. Part B: Phys. 2011. V. 50. N 5. P. 975–987.
- [42] Pat. DK WO/2005/033219 (publ. 2005). A tie-coat composition comprising at least two types of functional polysiloxane compounds and a method for using the same for establishing a coating on a substrate.
- [43] Pat. US 6391464 (publ. 2002). Epoxy coatings and surfaces therewith.
- [44] Esfandeh M., Mirabedini S. M., Pazokifard S., Tari M. // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. 2007. V. 302. N 1–3. P. 11–16.
- [45] Montemor M. F. // Surf. Coat. Technol. 2014. V. 258. P. 17–37.
- [46] Pat. USA WO/2008/013825 (publ. 2008). Polysiloxane based in situ polymer blends-compositions, articles and methods of preparation thereof.
- [47] Dalton H. M., Stein J., March P. E. // Biofouling. 2000. V. 15. N 1–3. P. 83–94.
- [48] Mirabedini S. M., Mohseni M., PazokiFard S., Esfandeh M. // Colloids Surf. A. 2008. V. 317. N 1–3. P. 80–86.
- [49] Stein J., Truby K., Wood C. D., Takemori M., Vallance M., Swain G., Kavanagh C., Kovach B., Schultz M., Wiebe D., Holm E., Montemarano J., Wendt D., Smith C., Meyer A. // Biofouling. 2003. V. 19. N 2. P. 87–94.
- [50] Palraj S., Selvaraj M., Maruthan K., Rajagopal G. // Prog. Org. Coat. 2015. V. 81. P. 132–139.
- [51] Li H. Y., Zhang Z. S., Ma X. F., Hu M., Wang X. Y., Fan P. F. // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 201. N 9–11. P. 5269–5272.
- [52] Vivar Mora L., Taylor A., Sh. Paul, Dawson R., Wang Ch., Taleb W., Owen J., Neville A., Barker R. // Surf. Coat. Technol. 2018. V. 342. P. 48–56.
- [53] Sun Y., Zhang Z., Moon K., Wong C. P. // J. Polym. Sci. B: Polym. Phys. 2004. V. 42. N 21. P. 3849–3858.
- [54] Vivar Mora L., Naik S., Paul S., Dawson R., Neville A., Barker R. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 324. P. 368–375.
- [55] Jia L. Y., Zhang C., Du Z. J., Li C. J., Li H. Q. // J. Appl. Polym. Sci. 2007. V. 105. N 5. P. 2663–2669.
- [56] Eslami-Farsani R., Khosravi H., Fayazzadeh S. // Int. J. Chem. Mol. Nucl. Mater. Metall. Eng. 2015. V. 9. N 12. P. 1455–1458.
- [57] Spirkova M., Brus J., Brozova L., Strachota A., Baldrian J., Urbanova M., Kotek J., Strachotov B., Slouf M. // Prog. Org. Coat. 2008. V. 61. N 2–4. P. 145–155.
- [58] Afzal A., Siddiqi H. M. // Polymer. 2011. V. 52. N 6. P. 1345–1355.

- [59] Chakraborty R., Soucek M. D. // *Eur. Polym. J.* 2008. V. 44. N 10. P. 3326–3334.
- [60] Ochi M., Takahashi R. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2001. V. 39. N 11. P. 1071–1084.
- [61] Cardiano P., Mineo P., Sergi S., Ponterio R. C., Triscari M., Piraino P. // *Polymer*. 2003. V. 44. N 16. P. 4435–4441.
- [62] Cardiano P., Ponterio R. C., Sergi S., Lo Schiavo S., Piraino P. // *Polymer*. 2005. V. 46. N 6. P. 1857–1864.
- [63] Kongparakul S., Kornprasert S., Suriya P., Le D., Samart Ch., Chantarasiri N., Prasassarakich P., Guan G. // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 104. P. 173–179.
- [64] Zhang J., Zhang W., Lu J., Zhu Ch., Lin W., Feng J. // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 121. P. 201–208.
- [65] Figueira R. B., Silva C. J. R., Pereira E. V. // *J. Coat. Technol. Res.* 2015. V. 12. N 1. P. 1–35.
- [66] Lu S. R., Zhang H. L., Zhao C. X., Wang X. Y. // *J. Mater. Sci.* 2005. V. 40. N 5. P. 1079–1085.
- [67] Ochi M., Matura T. // *J. Polym. Sci. B: Polym. Phys.* 2005. V. 43. N 13. P. 1631–1639.
- [68] Innocenzi P., Kidchob T. // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2005. V. 35. N 3. P. 225–235.
- [69] Chiang C. L., Chang R. C., Chiu Y. C. // *Thermochim. Acta.* 2007. V. 453. N 2. P. 97–104.
- [70] Prezzi L., Mascia L. // *Adv. Polym. Technol.* 2005. V. 24. N 2. P. 91–102.
- [71] Li W., Huang D., Xing X. Y., Tang J., Xing Y., Li X., Zhang J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2014. V. 131. N 21. P. 41010–41018.
- [72] Bakhshandeh E., Jannesari A., Ranjbar Z., Sobhani S., Saeb M. R. // *Prog. Org. Coat.* 2014. V. 77. N 7. P. 1169–1183.
- [73] Rami S., Hatim D., Al-Ali B., Novel // *RSC Adv.* 2015. V. 49 (5). P. 39155–39167.
- [74] Okamatsu T., Ochi M. // *Polymer*. 2002. V. 43. N 3. P. 721–730.
- [75] Nazir T., Afzal A., Siddiqi H.M., Ahmad Z., Dumon M. // *Prog. Org. Coat.* 2010. V. 69. N 1. P. 100–106.
- [76] Brusciotti F., Snihirova D. V., Xue H., Montemor M. F., Lamaka S. V., Ferreira M. G. S. // *Corros. Sci.* 2013. V. 67. P. 82–90.
- [77] Chattopahyay D. K., Webster D. C. // *Prog. Org. Coat.* 2009. V. 66. N 1. P. 73–85.
- [78] Ge Ch., Guo Y., Ma X., Hou B. // *E-Polymers*. 2017. V. 17. N 2. P. 137–148.
- [79] Malucelli G., Amerio E., Minelli M., de Angelis M. G. // *Adv. Polym. Technol.* 2009. V. 28. N 2. P. 77–85.
- [80] Ahmad Z., Al-Sagheer F. // *Prog. Org. Coat.* 2015. V. 80. P. 65–70.
- [81] Karimi A. A., Ahmad Z. // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 106. P. 137–144.
- [82] Noparvar-Qarebagh A., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M. // *Micropor. Mesopor. Mater.* 2016. V. 224. P. 58–67.
- [83] Abdollahi A., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., Mousavi A., Razavi B., Shahi S. // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 117. P. 154–165.
- [84] Najafi-Shoa S., Roghani-Mamaqani H., Salami-Kalajahi M., Azimi R., Gholipour-Mahmoudalilou M. // *J. Mater. Sci.* 2016. V. 51. N 19. P. 9057–9073.
- [85] Hu H., Zhao Sh., Sun G., Zhong Y., You B. // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 117. P. 118–129.
- [86] Wan Y. J., Gong L. X., Tang L. C., Wu L. B., Jiang J. X. // *Compos. Part A: Appl. Sci. Manuf.* 2014. V. 64. P. 79–89.
- [87] Haeri S. Z., Asghari M., Ramezanzadeh B. // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 111. P. 1–12.
- [88] Pourhashem S., Vaezi M. R., Rashidi A., Bagherzadeh M. R. // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 111. P. 47–56.
- [89] Alhumade H., Nogueira R. P., Yu A., Elkamel A., Simon L., Abdala A. // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 122. P. 180–188.
- [90] Arimitsu K., Sugioka S., Watanabe K., Furutani M. // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 113. P. 185–188.
- [91] Ramezanzadeh B., Rostami M., Niroumandrad S. // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 112. P. 244–253.
- [92] Lickiss P. D., Rataboul F. // *Advan. Organometal. Chem.* 2008. V. 57. P. 1–116.
- [93] Applications of Polyhedral Oligomeric Silsesquioxanes / Ed. C. Hartmann-Thompson. New York: Springer Science + Business Media B.V., 2011. 440 p.
- [94] Cordes D. B., Lickiss P. D., Rataboul F. // *Chem. Rev.* 2010. V. 110. N 4. P. 2081–2173.
- [95] Grunlan M. A., Lee N. S., Mansfeld F., Kus E., Finlay J. A., Callow J. A., Callow M. E., Weber W. P. // *J. Polym. Sci. A: Polym. Chem.* 2006. V. 44. N 8. P. 2551–2566.
- [96] Liu Y., Zheng S., Nie K. // *Polymer*. 2005. V. 46. N 25. P. 12016–12025.
- [97] Huang J.-M., Huang H.-J., Wang Y.-X., Chen W.-Y., Chang F.-C. // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2009. V. 47. N 19. P. 1927–1934.
- [98] Xiao F., Sun Y., Xiu Y., Wong C. P. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 104. N 4. P. 2113–2121.
- [99] Mya K. Y., He Ch., Huang J., Xiao Y., Dai J., Siow Y.-P. // *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem.* 2004. V. 42. N 14. P. 3490–3503.
- [100] Choi J., Harcup J., Yee A. F., Zhu Q., Laine R. M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. N 46. P. 11420–11430.
- [101] Choi J., Kim S. G., Laine R. M. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. N 1. P. 99–109.
- [102] Chen Sh., Gao J., Han H., Wang Ch. // *Iran. Polym. J.* 2014. V. 23. N 8. P. 609–617.
- [103] Dias Filho N. L., de Aquino H. A., Pires G., Caetano L. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V. 17. N 3. P. 533–541.
- [104] Dias Filho N. L., de Aquino H. A., Pereira D. S., Rosa A. H. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2007. V. 106. N 1. P. 205–213.

- [105] Florea N. M., Lungu A., Badica P., Craciun L., Enculescu M., Ghita D. G., Ionescu C., Zgirian R. G., Iovu H. // *Composites. Part B*. 2015. V. 75. P. 226–234.
- [106] Dias Filho N. L., Cardoso C. X., de Aquino H. A. // *J. Braz. Chem. Soc.* 2006. V. 17. N 5. P. 935–943.
- [107] Choi J., Yee A. F., Laine R. M. // *Macromolecules*. 2003. V. 36. N 15. P. 5666–5682.
- [108] Sogukkanli S., Yilmazoglu M., Tasdelen M. A., Er-ciyes A. T. // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 124. P. 175–184.
- [109] Zucchi I. A., Galante M. J., Williams R. J., Franchi-ni E., Galy J., Gerard J.-F. // *Macromolecules*. 2007. V. 40. N 4. P. 1274–1282.
- [110] Li Q., Hutcheson S. A., McKenna G. B., Simon S. L. // *J. Polym. Sci. Part B: Polym. Phys.* 2008. V. 46. N 24. P. 2719–2732.
- [111] Strachota A., Whelan P., Kriz J., Brus J., Urbano-va M., Slouf M., Matejka L. // *Polymer*. 2007. V. 48. N 11. P. 3041–3058.
- [112] Ramirez C., Abad M. J., Barral L., Cano J., Diez F. J., Lopez J., Montes R., Polo J. // *J. Therm. Anal. Calorim.* 2003. V. 72. N 2. P. 421–429.
- [113] Ramirez C., Vilarino J. M. L., Abad M. J., Barral L., Bouza R., Cano J., Diez F. J., Garcia-Garabal S., Lopez J. // *J. Appl. Polym. Sci.* 2004. V. 92. N 3. P. 1576–1583.
- [114] Strachota A., Kroutilova I., Kovarova J., Matejka L. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. N 25. P. 9457–9464.
- [115] Matejka L., Strachota A., Plestil J., Whelan P., Stein-hart M., Slouf M. // *Macromolecules*. 2004. V. 37. N 25. P. 9449–9456.
- [116] Choi J., Harcup J., Yee A. F., Zhu Q., Laine R. M. // *J. Am. Chem. Soc.* 2001. V. 123. N 46. P. 11420–11430.
- [117] Kumar S. A., Sasikumar A. // *Prog. Org. Coat.* 2010. V. 68. N 3. P. 189–200.
- [118] Sethuraman K., Prabunathan P., Alagar M. // *RSC Advances*. 2014. V. 4. N 85. P. 45433–45441.
- [119] Cao J., Fan H., Li B.-G., Zhu Sh. // *Polymer*. 2017. V. 124. P. 157–167.
- [120] Wang L., Zhang Ch., Zheng S. // *J. Mater. Chem.* 2011. V. 21. P. 19344–19352.
- [121] Kavanagh C. J., Swain G. W., Kovach B. S., Stein J., Darkangelo-Wood C., Truby K., Holm E., Montemarano J., Meyer A., Wiebe D. // *Biofouling*. 2003. V. 19. N 6. P. 381–390.
- [122] Truby K., Wood C., Stein J., Cella J., Carpenter J., Kavanagh C., Swain G., Wiebe D., Lapota D., Meyer A., Holm E., Wendt D., Smith C., Montemarano J. // *Biofouling*. 2000. V. 15. N 1–3. P. 141–150.
- [123] Hoipkemeier-Wilson L., Schumacher J. F., Car-man M. L., Gibson A. L., Feinberg A. W., Cal-low M. E., Finlay J. A., Callow J. A., Brennan A. B. // *Biofouling*. 2004. V. 20. N 1. P. 53–63.
- [124] Ba M., Zhang Zh., Qi Y. // *Coatings*. 2018. V. 8. N 5. P. 153–164.
- [125] Shivapooja Ph., Cao Ch., Orihuela B., Levering V., Zhao X., Rittschof D., López G. P. // *Biofouling*. 2016. V. 32. N 9. P. 1017–1028.
- [126] Rittschof D., Orihuela B., Harder T., Stafslie-n Sh., Chisholm B., Dickinson G. H. // *PLoS ONE*. 2011. V. 6. N 2. P. 1–12.
- [127] Galhenage T. P., Hoffman D., Silbert S. D., Stafslie-n Sh. J., Daniels J., T. Miljkovic, Finlay J. A., Fran-co S. C., Clare A. S., Nedved B. T., Hadfield M. G., Wendt D. E., Waltz G., Brewer L., Lay-Ming Teo S., Lim Ch.-S., Webster D. C. // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2016. V. 8. N 42. P. 29025–29036.
- [128] Pat. US 20100183886 (publ. 2010). Anti-fouling coating compositions containing a carboxyl-function-al organosilicone.
- [129] Xiao L., Li J., Mieszkin S., Di Fino A., Clare A. S., Callow M. E., Callow J. A., Grunze M., Rosen-hahn A., Levkin P. A. // *ACS Appl. Mater. Interf.* 2013. V. 5. N 20. P. 10074–10080.
- [130] Pat. NL WO/2002/074870 (publ. 2002). Anti-fouling compositions with fluorinated alkyl-or alkoxy-con-taining polymer or oligomer.
- [131] Pat. US WO/2000/014166 (publ. 2000). Curable silicone foul release coatings and articles.
- [132] Stein J., Truby K., Wood C. D., Stein J., Gardner M., Swain G., Kavanagh C., Kovach B., Schultz M., Wie-be D., Holm E., Montemarano J., Wendt D., Smith C., Meyer A. // *Biofouling*. 2003. V. 19. N 1. P. 71–82.
- [133] Edwards D. P., Nevell T. G., Plunkett B. A., Ochil-tree B. C. // *Int. Biodeterior. Biodegrad.* 1994. V. 34. P. 349–359.
- [134] Pat. US EP0563939 (publ. 1993). Antifouling sili-cone composition.
- [135] Pat. US 20100272910 (publ. 2010). Antifouling coa-ting composition and method.
- [136] Chrusciel J. J., Lesniak E. // *Prog. Polym. Sci.* 2015. V. 41. P. 67–121.