

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ $\text{SiO}_2$ , МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕМ, ДЛЯ ПОВЫШЕНИЯ ГИДРОФИЛЬНОСТИ ЭПОКСИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

© Е. Н. Евдокимова<sup>1,2</sup>, Ю. А. Кондратенко<sup>1,\*</sup>, В. Л. Уголков<sup>1</sup>, Т. А. Кочина<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
199034, г. Санкт-Петербург, наб. Макарова, д. 2

<sup>2</sup> Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет),  
190013, г. Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26

\* E-mail: kondratencko.iulia@yandex.ru

Поступила в Редакцию 9 июня 2023 г.

После доработки 27 сентября 2023 г.

Принята к публикации 13 октября 2023 г.

*Модифицированы полиэтиленгликолем с молекулярной массой 2000, 6000 и 10 000 г·моль<sup>-1</sup> наночастицы  $\text{SiO}_2$ . Для модификации использовали метод, основанный на последовательном взаимодействии полиэтиленгликоля с 3-(триэтоксисилил)пропилизотиоцианатом с дальнейшей обработкой продуктом реакции нанодисперсного  $\text{SiO}_2$ . Полученный продукт охарактеризован методами ИК-спектроскопии, термического анализа и сканирующей электронной микроскопии. Модифицированный нанодисперсный  $\text{SiO}_2$  был введен в эпоксидную смолу с целью получения покрытий, характеризующихся повышенной гидрофильностью. Для улучшения физико-механических характеристик в состав покрытия с 30 мас% модифицированных наночастиц  $\text{SiO}_2$  были введены наполнители: слюда-мусковит и  $\text{TiO}_2$ . Показано, что процесс биологического обрастания эпоксидных покрытий в Южно-Китайском море протекает медленнее в случае состава, содержащего наночастицы  $\text{SiO}_2$ , модифицированные полиэтиленгликолем 6000.*

Ключевые слова: эпоксидная смола; гидрофильные покрытия; наночастицы  $\text{SiO}_2$ ; полиэтиленгликоль; морское биообрастание

DOI: 10.31857/S0044461823030076; EDN: PICTKE

Биологическое обрастание, вызванное скоплением микроорганизмов, растений, водорослей, мелких животных, приводит к разрушению объектов, находящихся в длительном контакте с морской средой. Одним из методов предотвращения биообрастания является использование защитных покрытий. Однако органические полимерные покрытия (полиуретановые, полисилоксановые, эпоксидные) малоэффективны в борьбе с биообрастанием, поскольку их поверхность легко подвергается загрязнению и заселению микро- и макроорганизмами.

В отличие от традиционных полимерных покрытий гидрофильные органические покрытия обладают высокими противоположающимися характеристиками [1–3] благодаря формированию гидратного поверхностного слоя посредством образования водородных связей между молекулами воды и полярными группами полимера [4, 5].

Существует два основных подхода для придания поверхности гидрофильных свойств. Первый подход основан на использовании физических методов (например, плазменная обработка, ионизирующее

излучение), которые приводят к возникновению свободных радикалов, гидроксильных, amino- и пероксидных функциональных групп [6, 7]. К недостаткам данного подхода следует отнести необходимость использования сложного и дорогостоящего оборудования. Во втором случае полярные группы образуются в результате химической модификации поверхности.

Для повышения гидрофильных свойств могут использоваться наночастицы  $\text{SiO}_2$ , характеризующиеся наличием множества поверхностных гидроксильных групп [8]. Дополнительная модификация нанодисперсного  $\text{SiO}_2$  полярными группами способствует существенному повышению его гидрофильных свойств. Введение в полимерные покрытия модифицированных наночастиц  $\text{SiO}_2$  является перспективным методом для получения гидрофильных покрытий. Например, в работе [9] было получено гидрофильное покрытие путем введения наночастиц  $\text{SiO}_2$ , модифицированных (3-глицидилоксипропил)-триметоксисиланом и диметилпропионовой кислотой, в акриловую смолу.

В качестве модификатора поверхности  $\text{SiO}_2$  полярными группами может быть использован полиэтиленгликоль. Молекулы полиэтиленгликоля характеризуются высокой гидрофильностью благодаря наличию гидроксильных групп и способности образовывать водородные связи с молекулами воды [10, 11]. В. Lin с соавторами [1] показали, что введение наночастиц  $\text{SiO}_2$ , модифицированных полиэтиленгликолем с молекулярной массой 400 и 1000 г·моль<sup>-1</sup>, в акриловую матрицу позволяет повысить гидрофильность поверхности.

Цель работы — исследование гидрофильных свойств эпоксидных покрытий с добавками наночастиц  $\text{SiO}_2$ , модифицированных полиэтиленгликолем.

### Экспериментальная часть

Для получения модифицированных наночастиц  $\text{SiO}_2$  использовали реагенты без дополнительной очистки:  $\text{SiO}_2$  [AEROSIL® 300 с удельной поверхностью 300 м<sup>2</sup>·г<sup>-1</sup>, средний размер частиц 5–20 нм (Evonik Industries AG)], полиэтиленгликоль со средней молекулярной массой 2000 (Sigma-Aldrich, кат. номер 84797), 6000 (Sigma-Aldrich, кат. номер 81260) и 10 000 г·моль<sup>-1</sup> (Sigma-Aldrich, кат. номер 81280), 3-(триэтоксисил)пропилизотиоцианат (95%, Sigma-Aldrich, кат. номер 413364), аммиак водный (ч.д.а., АО «Вектон») и предварительно очищенные перегонкой растворители: ацетонитрил и тетрагидрофуран (оба х.ч., АО «Вектон»).

Для получения покрытий были использованы: циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000 с эпоксидным эквивалентом 227.8 г·экв<sup>-1</sup> (KUKDO Chemical Co., Ltd), полиэфирамин T-403 с эквивалентной массой 81 г·экв<sup>-1</sup> (Huntsman Holland B.V.), толуол (х.ч., АО «Вектон»), слюда-мусковит (дисперсность <160 мкм, АО «ЛенРеактив») и  $\text{TiO}_2$  в кристаллической модификации рутила (дисперсность <200 мкм, АО «ЛенРеактив»). В качестве биоцидных добавок были использованы Co(II) и Cu(II) комплексы с триэтаноламином:  $[\text{Co}_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Cu}_2(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3)_2\text{Cl}_2]\text{Cl}_2$ ,  $[\text{Co}(\text{C}_6\text{H}_{15}\text{NO}_3)_2] \times (\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2$ ,  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_3)_2(\text{C}_9\text{H}_7\text{O}_2)_2]$  и  $[\text{Cu}(\text{C}_6\text{H}_{14}\text{NO}_3)_2(\text{C}_7\text{H}_5\text{O}_3)_2]$ , полученные в лаборатории кремнийорганических соединений и материалов Института химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН.

Модификацию наночастиц  $\text{SiO}_2$  полиэтиленгликолем проводили в две стадии. На первой стадии полиэтиленгликоль с молекулярной массой 2000, 6000 и 10 000 г·моль<sup>-1</sup> модифицировали 3-(триэтоксисил)пропилизотиоцианатом. К 15.00 г полиэтиленгликоля, растворенного в ацетонитриле, добавляли 3-(триэтоксисил)пропилизотиоцианат при мольном соотношении 1:1.5. Полученную смесь выдерживали при 75°C в течение 12 ч при постоянном перемешивании. После завершения реакции продукт использовали без дополнительной обработки. На втором этапе наночастицы  $\text{SiO}_2$  (2.00 г) диспергировали в ацетонитриле при постоянном перемешивании и нагревании при 65°C в течение 30 мин, добавляли полученный на первой стадии раствор модифицированного полиэтиленгликоля в ацетонитриле и 3 капли 27%-ного водного раствора аммиака. Полученную реакцию смесь выдерживали в течение 24 ч при 75°C. После завершения реакции модифицированные наночастицы  $\text{SiO}_2$  отделяли центрифугированием (4000 об·мин<sup>-1</sup>, 20 мин), промывали тетрагидрофураном и сушили при 55°C.

Для получения эпоксидных покрытий предварительно были изготовлены композиции, содержащие циклоалифатическую эпоксидную смолу и наполнители в толуоле. В барабан объемом 0.5 л загружали фарфоровые шары объемом 0.15–0.2 л, циклоалифатическую эпоксидную смолу (50–80 мас%), модифицированный  $\text{SiO}_2$  (20–40 мас%) и толуол (86 мас%) или циклоалифатическую эпоксидную смолу (50 мас%), модифицированный  $\text{SiO}_2$  (30 мас%), слюда-мусковит (15 мас%),  $\text{TiO}_2$  (5 мас%) и толуол (50 мас%). После 48 ч вращения шаровой мельницы полученную суспензию выгружали. Массовую

долю нелетучих компонентов определяли согласно методике.\*

Покрyтия получали введением в полученные композиции рассчитанного количества отвердителя полиэфирамина Т-403 (40 мас% в расчете на эпоксидную смолу) и наносили тонким слоем на предметное стекло (76 × 26 × 1 мм) для измерения твердости и краевого угла смачивания, алюминиевые пластины (100 × 100 × 1.5 мм, Амг2М, ООО «АПС») для измерения прочности при ударе и адгезии, алюминиевую ленту (20 × 150 × 0.2 мм, А5М, ООО «АПС») для измерения прочности при изгибе.

Краевой угол смачивания был измерен с использованием гониометра ЛК-1 (ООО «НПК Открытая наука»). Твердость покрытий определяли на маятниковом приборе 2124 ТМЛ (ООО «ЗИП»).\*\* Адгезию покрытия к металлу определяли методом решетчатых надрезов с помощью адгезиметра-решетка «Константа АР» (ООО «К-М»).\*\*\* Размер решетки составил 3 × 3 мм при толщине покрытий от 121 до 250 мкм. Прочность покрытия при ударе определяли с помощью измерителя прочности NOVOTEST Удар У1 (ООО НТЦ «Промтехнологии»).\*\*\*\* Прочность покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня определена с помощью прибора «Константа ШГ 1» (ООО «К-М»).\*\*\*\*\*

ИК-спектры были записаны с помощью ИК-Фурье-спектрометра ИнфраЛЮМ ФТ-08 (ООО «Люмэкс-маркетинг») с использованием приставки нарушенного полного внутреннего отражения в спектральном диапазоне 4000–400 см<sup>-1</sup>.

Электронные микрофотографии были получены с использованием сканирующих электронных микроскопов TESCAN VEGA 3 SBH (TESCAN) и Zeiss SUPRA 55-VP (Carl Zeiss AG). Микрофотографии поверхности покрытий получены с использованием цифрового тринокулярного микроскопа Levenhuk MED D25T (Levenhuk).

Данные термогравиметрического анализа и дифференциальной сканирующей калориметрии получены с использованием установки синхронного

\* ГОСТ 31939–2012. Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ.

\*\* ГОСТ Р 52166–2003. Материалы лакокрасочные. Определение твердости покрытия по времени уменьшения амплитуды колебаний маятника.

\*\*\* ГОСТ 31149–2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза.

\*\*\*\* ГОСТ 4765–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе.

\*\*\*\*\* ГОСТ 6806–73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.

термоанализатора Netzsch STA 449 С (Netzsch) в интервале температур 40–815°C со скоростью нагрева 20 град·мин<sup>-1</sup> в динамической атмосфере воздуха (поток воздуха 50 мл·мин<sup>-1</sup>).

Для исследования процесса морского биообрастания была приготовлена композиция, содержащая циклоалифатическую эпоксидную смолу (50 мас%), наночастицы SiO<sub>2</sub>, модифицированные полиэтиленгликолем 6000 (30 мас%), биоциды (20 мас%) и толуол (50 мас%). В качестве образца сравнения был использован состав, содержащий циклоалифатическую эпоксидную смолу (70 мас%), биоциды (30 мас%) и толуол (50 мас%). Композиции были отверждены полиэфирамином Т-403 (40 мас% в расчете на эпоксидную смолу) и нанесены на пластины из стеклотекстолита (350 × 150 × 2 мм, ООО «АПС») с двух сторон. Испытание образцов покрытий проводилось в Приморском отделении Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра (г. Нячанг, Социалистическая Республика Вьетнам). Образцы покрытий погружали в море (бухта Дам Бай, Южно-Китайское море) на глубину 1.0–1.5 м согласно методике\*\*\*\*\* в кассетах на морском испытательном стенде. Период экспозиции составил 97 сут (14 декабря 2022 г.–21 марта 2023 г.).

## Обсуждение результатов

На первой стадии (I) модификации происходит функционализация полиэтиленгликоля триэтоксисилильной группой за счет взаимодействия между ОН-группой полиэтиленгликоля и изоцианатной группой (—N=C=O) 3-(триэтоксисил)пропил-изоцианата с образованием уретанового фрагмента [—NH—C(=O)—O—]. На второй стадии (II) образуются —Si—O—Si— связи в результате взаимодействия фрагмента —Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub> функционализированного полиэтиленгликоля и силанольных групп наночастиц SiO<sub>2</sub>. В результате были синтезированы три состава модифицированных полиэтиленгликолем (2000, 6000 и 10 000 г·моль<sup>-1</sup>) наночастиц SiO<sub>2</sub>.

Во всех ИК-спектрах (рис. 1) высокоинтенсивная полоса поглощения с максимумом при 1088 см<sup>-1</sup> связана с валентными колебаниями Si—O—Si связей. Полосы поглощения в области 810–800 см<sup>-1</sup> относятся к деформационным колебаниям δ(Si—O—Si)

\*\*\*\*\* ГОСТ РВ 9.412–2001. Единая система защиты от коррозии и старения. Покрытия лакокрасочные для военной техники. Метод натуральных климатических испытаний в морской воде.

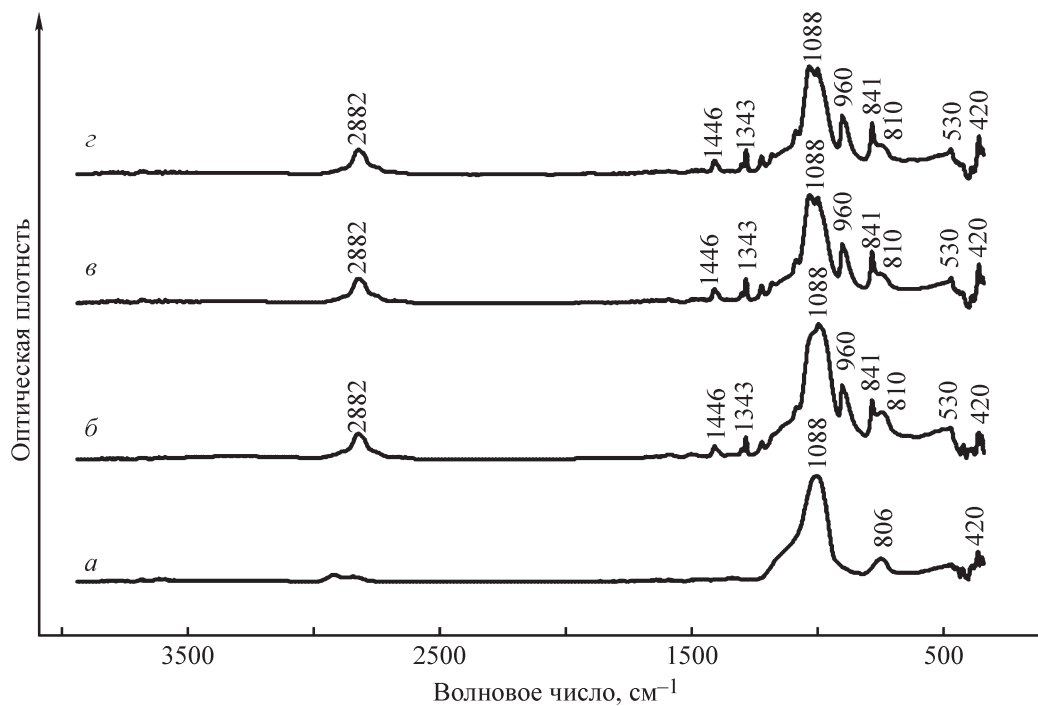
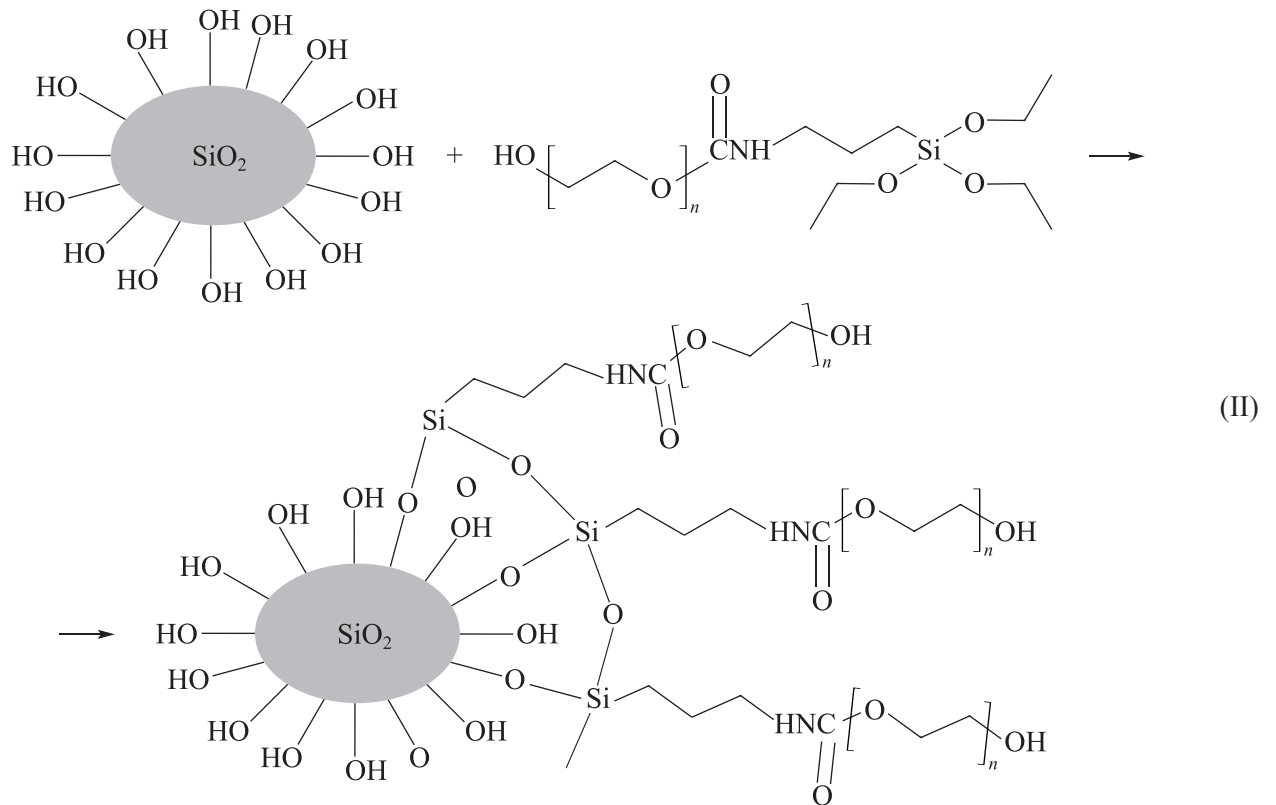
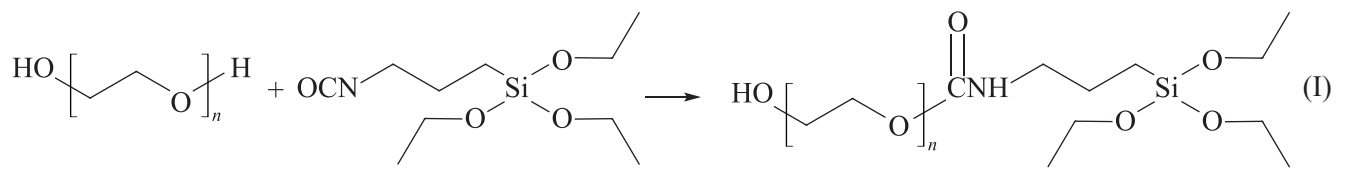


Рис. 1. ИК-спектры наночастиц SiO<sub>2</sub> до (а) и после модификации полиэтиленгликолем 2000 (б), 6000 (в) и 10 000 (г).

групп. При переходе от SiO<sub>2</sub> к модифицированным полиэтиленгликолем SiO<sub>2</sub> в ИК-спектрах появляется заметная полоса поглощения при 2882 см<sup>-1</sup>, связанная с валентными колебаниями ν(CH<sub>2</sub>) групп функционализированного полиэтиленгликоля. Ряд полос поглощения в области 1500–1250 см<sup>-1</sup>, идентифицированных в спектрах нанодисперсного SiO<sub>2</sub> после модификации, относится к деформационным колебаниям групп δ(NH), δ(OH), δ(CO) и δ(CH). Таким образом, регистрация полос поглощения при 2882 см<sup>-1</sup> и в спектральной области 1500–1250 см<sup>-1</sup> в спектрах образцов SiO<sub>2</sub> подтверждает его модификацию молекулами полиэтиленгликоля 2000, 6000 и 10 000.

В интервале температур 40–815°C на термогравиметрической кривой частиц SiO<sub>2</sub> до модификации отсутствуют заметные участки потери массы (рис. 2, а). Общие потери массы при 815°C составили 7.6%. На кривой дифференциальной сканирующей калориметрии также отсутствуют заметные эндо- и экзотермические эффекты в исследуемом интервале температур. Характер термической деструкции существенно изменяется при переходе к модифицированным наночастицам SiO<sub>2</sub>. При 147°C в случае частиц SiO<sub>2</sub>, модифицированных полиэтиленгликолем 2000, и при 200°C в случае двух других составов начинается процесс активной потери массы, который, вероятно, связан с термическим разложением привитого полиэтиленгликоля. На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии модифицированных наночастиц SiO<sub>2</sub> до начала термической деструкции проявляются эндотермические эффекты в области 61–75°C, вероятно связанные с полиморфными пре-

вращениями, протекающими без потери массы. На термогравиметрической кривой частиц SiO<sub>2</sub>, модифицированных полиэтиленгликолем 2000, две стадии термической деструкции в интервале температур 147–265 (–45.4%) и 265–436°C (–13.6%) сопровождаются экзотермическими эффектами при 195°C на первой стадии и при 333°C на второй. Термическая деструкция наночастиц SiO<sub>2</sub>, модифицированных полиэтиленгликолем 6000 и 10 000, довольно схожа и представляет собой одностадийный процесс с потерей массы более 80% при 800°C (рис. 2, а). На кривых дифференциальной сканирующей калориметрии (рис. 2, б) также наблюдаются два экзотермических эффекта высокой (324 и 359°C) и низкой (501 и 498°C) интенсивности. Следует отметить, что с увеличением молекулярной массы полиэтиленгликоля максимумы экзотермических эффектов (195, 324 и 359°C, рис. 2, б) смещаются в область более высоких температур. Таким образом, различный характер термической деструкции SiO<sub>2</sub> до и после модификации подтверждает присутствие органических фрагментов полиэтиленгликоля в наночастицах SiO<sub>2</sub>. Кроме того, после модификации полиэтиленгликолем существенно изменяется морфология частиц SiO<sub>2</sub>, формируется более плотная и однородная структура (рис. 3).

С целью получения покрытий полученные наночастицы SiO<sub>2</sub> были введены в циклоалифатическую эпоксидную матрицу в количестве 20–40 мас% (табл. 1). Массовая доля нелетучих компонентов во всех составах составила 14%. Все покрытия, содержащие модифицированные частицы SiO<sub>2</sub>, после

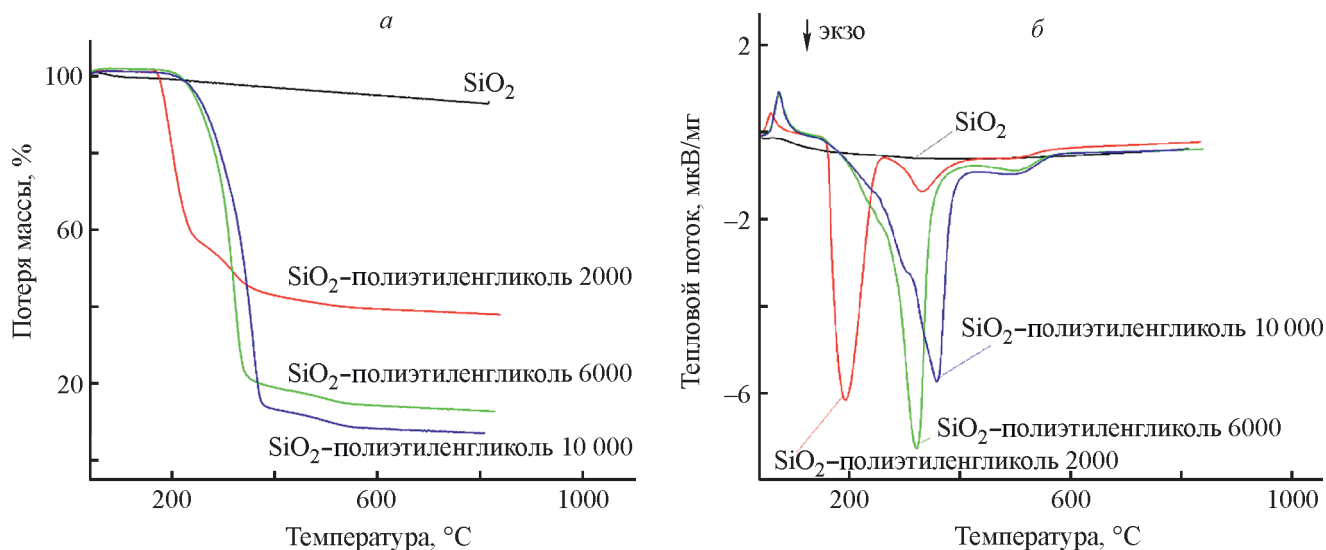


Рис. 2. Кривые термогравиметрического анализа (а) и дифференциальной сканирующей калориметрии (б) наночастиц SiO<sub>2</sub> до и после модификации полиэтиленгликолем 2000, 6000 и 10 000.



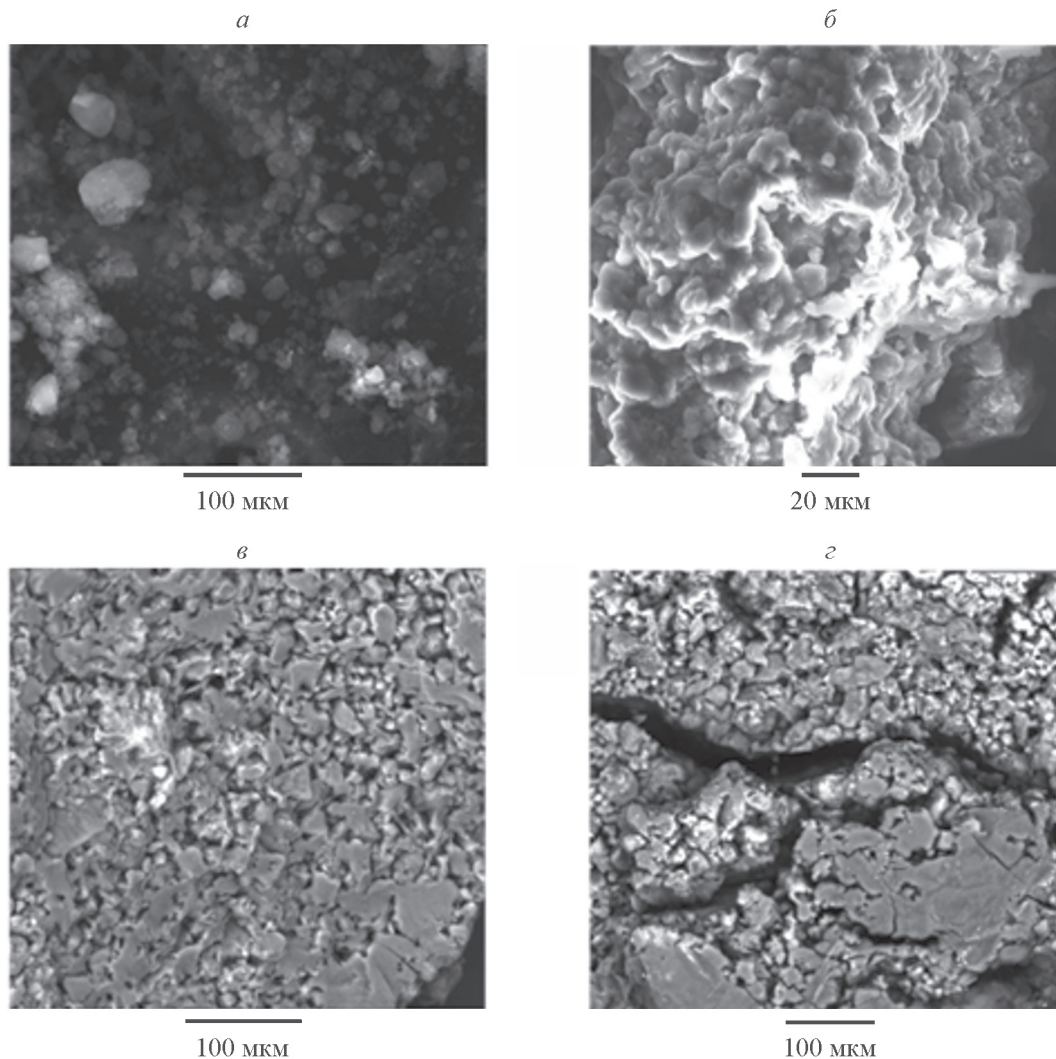


Рис. 3. Электронные микрофотографии частиц  $\text{SiO}_2$  до (а) и после (б–г) модификации полиэтиленгликолем 2000 (б), 6000 (в) и 10 000 (г).

отверждения характеризовались гладкой однородной поверхностью (рис. 4, а), в то время как введение немодифицированного  $\text{SiO}_2$  приводит к получению покрытия низкого качества, на поверхности которого наблюдаются локальные зоны неоднородности, что приводит к разрушению покрытия с дальнейшим отслоением (рис. 4, б).

Наибольшая твердость была отмечена для образца с содержанием наночастиц  $\text{SiO}_2$ –полиэтиленгликоль 6000 в количестве 20 мас%. В составах, содержащих  $\text{SiO}_2$  с полиэтиленгликолем 10 000, наблюдалась корреляция: с увеличением количества наночастиц твердость покрытий существенно уменьшалась.

Введение 40 мас% немодифицированного  $\text{SiO}_2$  в циклоалифатическую эпоксидную матрицу приводит к получению покрытий с краевым углом смачивания, равным  $61^\circ$ . Введение модифицированного  $\text{SiO}_2$

позволяет существенно повысить гидрофильность эпоксидного покрытия. Наименьший угол смачивания ( $26^\circ$ ) был достигнут в случае состава с содержанием частиц  $\text{SiO}_2$ –полиэтиленгликоль 10 000 в количестве 40 мас%. Данный результат, вероятно, связан с высокой молекулярной массой полиэтиленгликоля и высоким содержанием наночастиц в составе покрытия. Следует отметить, что во всех случаях капля после нанесения на поверхность покрытия в течение 15 мин равномерно растекалась без эффекта впитывания.

Для улучшения физико-механических характеристик покрытий в составы, содержащие 30 мас% модифицированных  $\text{SiO}_2$ , были дополнительно введены наполнители:  $\text{TiO}_2$  (5 мас%) и слюда-мусковит (15 мас%). Введение наполнителей не привело к существенному изменению гидрофильности (табл. 2).

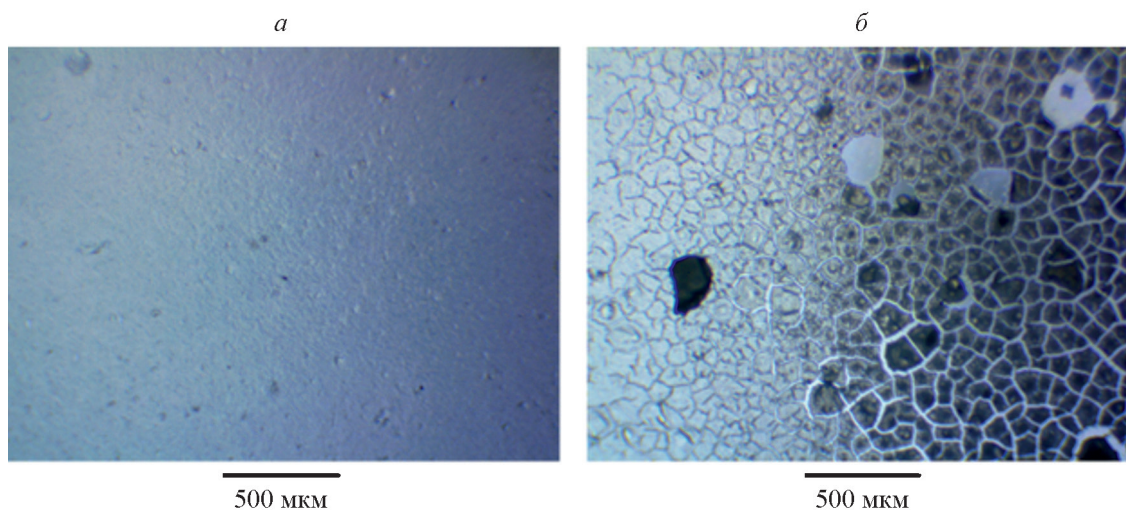


Рис. 4. Микрофотографии поверхности эпоксидного покрытия, содержащего 40 мас% частиц SiO<sub>2</sub>: *a* — модифицированных полиэтиленгликолем 2000, *б* — без модифицирования.

**Таблица 1**

Физико-химические характеристики эпоксидных покрытий, содержащих модифицированные полиэтиленгликолем частицы SiO<sub>2</sub>

SiO <sub>2</sub> , мас%	Модификатор SiO <sub>2</sub>	Эпоксидная смола, мас%	Твердость, усл. ед.	Краевой угол смачивания, град
20	Полиэтиленгликоль 2000	80	0.41	51
30		70	0.38	40
40		60	0.42	43
20	Полиэтиленгликоль 6000	80	0.62	50
30		70	0.38	55
40		60	0.46	45
20	Полиэтиленгликоль 10 000	80	0.53	38
30		70	0.46	41
40		60	0.24	26

**Таблица 2**

Физико-механические характеристики эпоксидных покрытий (50 мас% эпоксидной смолы) с наполнителями слюда-мусковит (15 мас%), TiO<sub>2</sub> (5 мас%) и модифицированными полиэтиленгликолем частицами SiO<sub>2</sub> (30 мас%)

Модификатор SiO <sub>2</sub>	Твердость, усл. ед.	Адгезия, балл	Прочность при ударе, см	Прочность при изгибе, мм	Краевой угол смачивания, град
Полиэтиленгликоль 2000	0.15	2	20	1	33
Полиэтиленгликоль 6000	0.30	1	35	>20	36
Полиэтиленгликоль 10 000	0.15	5	—	>20	30

В случае состава, содержащего частицы SiO<sub>2</sub>, модифицированные полиэтиленгликолем 10 000, удалось достичь минимального значения краевого угла смачивания, но покрытие характеризовалось крайне

низкими значениями твердости, адгезии, прочности при ударе и изгибе.

Натурные испытания были проведены с использованием покрытий, не содержащих и содержащих

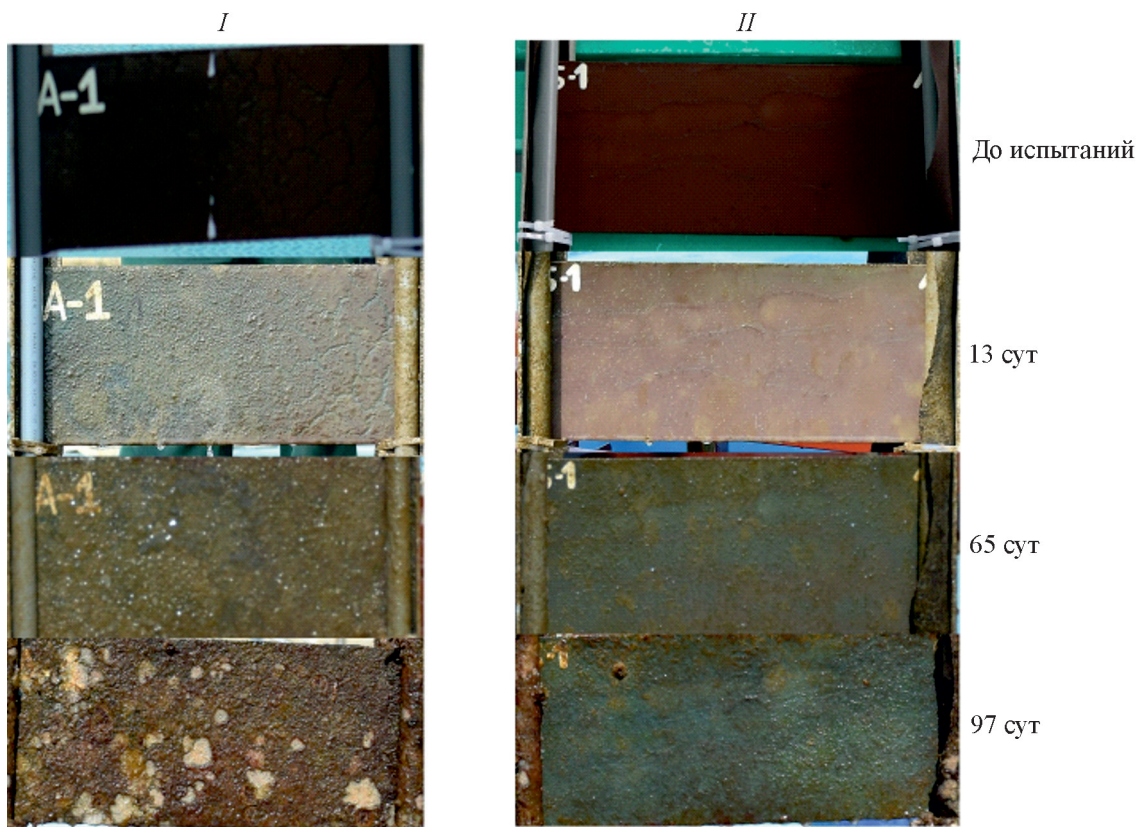


Рис. 5. Внешний вид образцов эпоксидных покрытий в процессе экспозиции в Южно-Китайском море, содержащих модифицированные полиэтиленгликолем 6000 наночастицы  $\text{SiO}_2$  в количестве: *I* — 0 мас%, *II* — 30 мас%.

модифицированные наночастицы  $\text{SiO}_2$ . До испытаний покрытия характеризовались гладкой поверхностью, окрашенной в темно-коричневый цвет ввиду содержания биоцидов [комплексов  $\text{Cu(II)}$  и  $\text{Co(II)}$ ]. Внешний вид покрытий существенно изменился уже после 13 сут экспозиции (рис. 5). В случае состава, содержащего модифицированные полиэтиленгликолем наночастицы  $\text{SiO}_2$ , наблюдалось изменение цвета покрытия, вероятно, вследствие частичного растворения биоцидных добавок в морской воде и было зафиксировано начало процесса формирования биопленки. После экспозиции в течение 97 сут площадь биопленки существенно возросла. На поверхности эпоксидного покрытия без добавок  $\text{SiO}_2$  процесс формирования биопленки протекал более активно: биопленка покрывала всю поверхность покрытия уже спустя 13 сут экспозиции. Спустя 65 сут на поверхности покрытия было зафиксировано начало процесса макрообрастания, которое после 97 сут экспозиции существенно увеличилось (рис. 5). Несмотря на повышенное содержание биоцидных добавок в составе эпоксидного покрытия, не содержащего  $\text{SiO}_2$ , процесс формирования биопленки и ее роста протекал актив-

нее по сравнению с составом, содержащим модифицированные наночастицы  $\text{SiO}_2$ . Вероятно, подобный эффект можно связать с большей гидрофильностью поверхности покрытия, содержащего наночастицы  $\text{SiO}_2$ , модифицированные полиэтиленгликолем 6000. Следует отметить, что по эффективности разработанный состав не уступает широко применяемым противобрастающим биоцидным покрытиям, содержащим  $\text{Cu}_2\text{O}$  [12, 13], при использовании которых процесс макрообрастания был зафиксирован уже через 500 ч экспозиции [12].

### Выводы

На основании полученных результатов можно заключить, что модифицированные полиэтиленгликолем с молекулярной массой 2000, 6000 и 10 000 г·моль<sup>-1</sup> наночастицы  $\text{SiO}_2$  являются эффективными гидрофильными добавками для эпоксидных покрытий. Повышенная гидрофильность поверхности за счет введения модифицированных наночастиц  $\text{SiO}_2$  способствовала повышению устойчивости эпоксидного покрытия к биообрастанию. Данный



эффект, вероятно, связан с образованием гидратного поверхностного слоя в результате взаимодействия гидроксильных групп полиэтиленгликоля с молекулами воды.

### Благодарности

Авторы благодарят сотрудников Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра за фотофиксацию образцов покрытий.

### Финансирование работы

Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии силикатов РАН при поддержке Минобрнауки России (тема № 0081-2022-0005).

Натурные испытания покрытий выполнены в Совместном Российско-Вьетнамском Тропическом научно-исследовательском и технологическом центре в рамках проекта Эколан Т-1.14-2020.

### Конфликт интересов

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

### Информация о вкладе авторов

Е. Н. Евдокимова — синтез модифицированных наночастиц, изготовление композиций, нанесение покрытий, исследование физико-механических свойств покрытий; Ю. А. Кондратенко — анализ всех экспериментальных данных, обобщение результатов; В. Л. Уголков — исследование термической устойчивости покрытий; Т. А. Кочина — обсуждение результатов натурных испытаний.

### Информация об авторах

Евдокимова Екатерина Николаевна, ст. лаборант ИХС РАН

ORCID: <http://orcid.org/0009-0000-1376-9183>

Кондратенко Юлия Андреевна, к.х.н., с.н.с. ИХС РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5032-8977>

Уголков Валерий Леонидович, к.т.н., с.н.с. ИХС РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2895-0625>

Кочина Татьяна Александровна, д.х.н., проф., г.н.с. ИХС РАН

ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7056-9310>

### Список литературы

- [1] Lin B., Zhou S. Poly(ethylene glycol)-grafted silica nanoparticles for highly hydrophilic acrylic-based polyurethane coatings // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 106. P. 145–154.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.02.008>
- [2] Thompson C. S., Fleming R. A., Zou M. Transparent self-cleaning and antifogging silica nanoparticle films // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 2013. V. 115. P. 108–113.  
<https://doi.org/10.1016/j.solmat.2013.03.030>
- [3] Patel P., Choi C. K., Meng D. D. Superhydrophilic surfaces for antifogging and antifouling microfluidic devices // *JALA-J. Assoc. Lab Aut.* 2010. V. 15. N 2. P. 114–119. <https://doi.org/10.1016/j.jala.2009.10.012>
- [4] Jiménez-Pardo I., Van der Ven L. G. J., Van Benthem R. A. T. M., De With G., Esteves A. C. C. Hydrophilic self-replenishing coatings with long-term water stability for anti-fouling applications // *Coatings.* 2018. V. 8. ID 184.  
<https://doi.org/10.3390/coatings8050184>
- [5] Wang X. T., Deng X., Zhang T. D., Zhang J., Chen L. L., Wang Y. F., Cao X., Zhang Y. Z., Zheng X., Yin D. C. A versatile hydrophilic and antifouling coating based on dopamine modified four-arm polyethylene glycol by one-step synthesis method // *ACS Macro Lett.* 2022. V. 11. P. 805–812.  
<https://doi.org/10.1021/acsmacrolett.2c00277>
- [6] Tsougeni K., Papageorgiou D., Tseripi A., Gogolides E. «Smart» polymeric microfluidics fabricated by plasma processing: Controlled wetting, capillary filling and hydrophobic valving // *Lab Chip.* 2010. V. 10. N 4. P. 462–469. <https://doi.org/10.1039/B916566E>
- [7] Кочина Т. А., Кондратенко Ю. А., Шилова О. А., Власов Д. Ю. Биокоррозия, биообрастание и современные методы борьбы с ними // *Физикохимия поверхности и защита материалов.* 2022. Т. 58. № 1. С. 86–112.  
<https://doi.org/10.31857/S0044185622010120>  
[Kochina T. A., Kondratenko Y. A., Shilova O. A., Vlasov D. Yu. Biocorrosion, biofouling, and advanced methods of controlling them // *Prot. Met. Phys. Chem. Surf.* 2022. V. 58. P. 129.  
<https://doi.org/10.1134/S2070205122010129>]
- [8] Li N., Kuang J., Ren Y., Li X., Li C. Fabrication of transparent super-hydrophilic coatings with self-cleaning and anti-fogging properties by using dendritic nano-silica // *Ceram. Int.* 2021. V. 47. N 13. P. 18743–18750. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2021.03.209>
- [9] Bamane P. B., Jagtap R. N. Synthesis of the hydrophilic additive by grafting glycidyoxypropyl trimethoxysilane on hydrophilic nanosilica and its modification by using dimethyl propionic acid for self-cleaning coatings // *Colloids Interface Sci. Commun.* 2021. V. 43. ID 100444.  
<https://doi.org/10.1016/j.colcom.2021.100444>

- [10] *Zhang H., Chiao M.* Anti-fouling coatings of poly(dimethylsiloxane) devices for biological and biomedical applications // *J. Med. Biol. Eng.* 2015. V. 35 P. 143–155.  
<https://doi.org/10.1007/s40846-015-0029-4>
- [11] *Liu C., Zhao Q.* The CQ ratio of surface energy components influences adhesion and removal of fouling bacteria // *Biofouling*. 2011. V. 27. N 3. P. 275–285.  
<https://doi.org/10.1080/08927014.2011.563842>
- [12] *Дринберг А. С., Козлов Г. В., Машляковкий Л. Н., Хомко Е. В., Тарасова И. Н., Карпов В. А.* Разработка современных противообрастающих покрытий на основе эффективного комплекса биоцидов // *Изв. СПбГИ (ТУ)*. 2018. № 46 (72). С. 76–80.  
<https://elibrary.ru/ytdyax>
- [13] *Lagerström M., Ytreberg E., Wiklund A. K. E., Granhag L.* Antifouling paints leach copper in excess-study of metal release rates and efficacy along a salinity gradient // *Water Research*. 2020. V. 186. ID 116383.  
<https://doi.org/10.1016/j.watres.2020.116383>
-