

Обзорная статья

УДК 667.637.2;620.197.6

DOI: 10.31857/S0869769824060059

EDN: HSUQAW

Противообрастающие покрытия на основе природоподобных технологий для применения в морских условиях

У. В. Харченко✉, В. С. Егоркин, И. Е. Вялый, С. Л. Синябрюхов,
С. В. Гнеденков

Ульяна Валерьевна Харченко

кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
ulyana-kchar@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5166-5609>

Владимир Сергеевич Егоркин

кандидат химических наук, старший научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
egorkin@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Игорь Евгеньевич Вялый

кандидат химических наук, научный сотрудник
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
igorvyal@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-3806-1709>

Сергей Леонидович Синябрюхов

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, заместитель директора
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
sls@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Сергей Васильевич Гнеденков

член-корреспондент РАН, доктор химических наук, директор
Институт химии ДВО РАН, Владивосток, Россия
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Аннотация. В морской индустрии защита от обрастания достигается в основном путем использования специальных противообрастающих покрытий, в полимерный матрикс которых заключены биоциды, высвобождающиеся с контролируемой скоростью в процессе эксплуатации объекта. Несмотря на признанную эффективность, данная стратегия борьбы обладает существенными недостатками, среди которых высокая экотоксичность используемых биоцидов. Ужесточение законодательства в области применения противообрастающих соединений активировало усилия по поиску альтернативных,

более безопасных технологий. Особый научный интерес вызывают стратегии защиты от обрастания, которыми обладают живые организмы. В данной работе представлен обзор в области природоподобных технологий, применимых для разработки противообрастающих покрытий в морской сфере.

Ключевые слова: противообрастающие покрытия, биообрастание, природные вещества, природоподобные технологии, морской транспорт, экологически безопасные покрытия

Для цитирования: Харченко У.В., Егоркин В.С., Вялый И.Е., Синебрюхов С.Л., Гнеденков С.В. Противообрастающие покрытия на основе природоподобных технологий для применения в морских условиях // Вестн. ДВО РАН. 2024. № 6. С. 56–72.
<http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060059>

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Института химии ДВО РАН (проект N FWFN (0205)-2022-0001).

Review article

Antifouling coatings on the base of bioinspired technologies for marine applications

U. V. Kharchenko, V. S. Egorkin, I. E. Vyalyi, S. L. Sinebryukhov,
S. V. Gnedenkov

Uliana V. Kharchenko

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
ulyana-kchar@mail.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5166-5609>

Vladimir S. Egorkin

Candidate of Sciences in Chemistry, Senior Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
egorkin@ich.dvo.ru
<https://orcid.org/0000-0001-5489-6832>

Igor E. Vyalyi

Candidate of Sciences in Chemistry, Researcher
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
igorvyal@gmail.com
<https://orcid.org/0000-0003-3806-1709>

Sergey L. Sinebryukhov

Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry, Deputy Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
sls@ich.dvo.ru
<http://orcid.org/0000-0002-0963-0557>

Sergey V. Gnedenkov

Corresponding Member of RAS, Doctor of Sciences in Chemistry, Director
Institute of Chemistry, FEB RAS, Vladivostok, Russia
svg21@hotmail.com
<http://orcid.org/0000-0003-1576-8680>

Abstract. In the offshore industry, antifouling protection is achieved mainly through the use of special antifouling coatings whose polymer matrix contains biocides releasing during the object

exploitation at a controlled rate. Despite its recognized efficiency, this strategy has significant drawbacks, among which is the high ecotoxicity of antifouling agents. The increasing legislation on the use of antifouling compounds has intensified efforts to find alternative ecologically friendly technologies. Antifouling strategies possessed by living organisms are of particular scientific interest. This paper presents an overview in the field of bioinspired technologies applicable to the development of antifouling coatings in the marine application.

Keywords: antifouling coatings, biofouling, natural antifoulants, bioinspired technology, marine vessels, ecologically friendly coatings

For citation: Kharchenko U.V., Egorkin V.S., Vyalyi I.E., Sinebryukhov S.L., Gnedenkov S.V. Antifouling coatings on the base of bioinspired technologies for marine applications. *Vestnik of the FEB RAS*. 2024;(6):56–72. (In Russ.). <http://dx.doi.org/10.31857/S0869769824060059>

Funding. The work was carried out within the framework of the state assignment of the Institute of Chemistry of the Far Eastern Branch of the Russian Academy of Sciences (project No. FWFN (0205)-2022-0001).

Введение

В морской среде биообрастание – это серьезная проблема мирового масштаба, ведущая к значительным экономическим проблемам. Биообрастание усиливает процессы коррозии конструкционных материалов и приводит к досрочному выведению из эксплуатации различного оборудования [1]. Повреждениям подвержены как подвижные, так и стационарные конструкции – суда, нефтяные и газовые платформы, океанографическое оборудование, конструкции марикультурных хозяйств и пр. На судах обрастание увеличивает трение между корпусом судна и водой, в результате чего возрастает расход топлива (до 40–50%), а также уменьшается маневренность. Корпус судна, не защищенный покрытием, может аккумулировать до 150 кг/м² обрастателей после 6 мес. эксплуатации в морской воде. Биообрастание создает не только технические и экономические трудности, но также является серьезной проблемой в области экологии из-за неконтролируемого распространения инвазивных видов морских организмов [2].

Вследствие этого управление процессами обрастания и коррозии в морской среде остается приоритетным направлением научно-исследовательской деятельности многих институтов и коммерческих организаций в течение последних лет. Самым распространенным методом защиты поверхностей в морской воде от обрастания является использование антиобрастающих покрытий, содержащих биоциды.

На протяжении XIX–XX вв. было разработано множество красок, основанных на идее диспергирования токсичного вещества в полимерном матриксе. Оксид меди, мышьяк, свинец и оксид ртути были популярными противообрастающими средствами вплоть до середины XX в. Прорывом в лакокрасочной промышленности стало создание в 1960-х годах самополирующихся покрытий с использованием органических соединений олова. Трибутилолово оказалось наиболее эффективным из всех антиобрастающих соединений, но также и наиболее токсичным, поскольку оно накапливалось в окружающей среде и оказывало воздействие не только на прикрепленные к защищаемой поверхности морские организмы, но и на всю окружающую среду. Это привело к тому, что с 2008 г. использование покрытий с оловоорганическими соединениями на судах было запрещено Международной морской организацией (ИМО).

Современные экологические требования обеспечили ужесточение контроля в области внедрения и эксплуатации антиобрастающих покрытий и биоцидных соединений, а интерес исследователей сосредоточился на выявлении механизмов биологической защиты от обрастания, на установлении природных продуктов с противообрастающими свойствами.

Целью данного обзора является анализ литературных источников, посвященных проблемам разработки новых экологически безопасных антиобрастающих покрытий с использованием «зеленых» биоцидов природного происхождения, а также технологий, учитывающих существующие механизмы биологической защиты.

Биомиметический подход к созданию антиобрастающих покрытий

Поиск эффективных методов защиты от обрастания без использования токсичных соединений, выделяющихся в водную среду, стимулировал развитие стратегий и исследование механизмов защиты от обрастателей, которыми обладают сами живые организмы. Анализ существующих в природе примеров показал, что стратегии защиты от обрастания, используемые живыми организмами и позволяющие им функционировать без оброста долгое время, условно можно подразделить на химические (выделение активных соединений) и физические (определенная микротопография поверхности, смачиваемость).

Известно, что многие растения и морские организмы обладают уникальной микро/нанотопографией поверхности, определяющей ее шероховатость и смачиваемость и защищающей организмы от обрастания (например, акулы, дельфины). Так, уникальная морфология кожи акулы обеспечивается наличием микродермальных зубчиков, покрытых гребнями. Такая морфология позволяет существенно уменьшить сопротивление водному потоку и предотвратить закрепление и развитие микроорганизмов на коже.

В работе [3] авторы применили метод мягкой литографии для создания ребристой поверхности, имитирующей кожу акулы. Поверхность оказалась эффективной и значительно снижала адгезию спор водоросли *Ulva linza*. Подобный принцип структурирования поверхности, аналогично дизайну акулей кожи, был адаптирован и применен в практике, в том числе при формировании поверхности фюзеляжа самолетов, что позволило снизить расходы топлива, а также для создания поверхностей, устойчивых к микробному загрязнению.

Еще одним примером уникальной топографии служит лист лотоса, поверхность которого покрыта воском и имеет микро- и наноразмерную иерархическую структуру, обеспечивающую супергидрофобность и самоочищающиеся свойства («эффект лотоса») [4]. Поверхность листа состоит из плотных микровыступов диаметром 7–8 мкм со средним интервалом 10 мкм. При контакте с водой этот микрорельеф помогает улавливать воздух, образуя своеобразную прослойку между жидкостью и твердым телом (трехфазная граница раздела). Такая топография сводит к минимуму свободную энергию поверхности, увеличивая контактный угол (угол смачиваемости), что приводит к эффективному снижению адгезии биоорганизмов.

Свободная поверхностная энергия является одной из важнейших физико-химических характеристик материалов, которая влияет на развитие обрастания на твердых поверхностях. Взаимосвязь между свободной поверхностной энергией и адгезией биоорганизмов была проиллюстрирована кривой Байера, которая имеет минимум в пределах 22–24 мДж/м² [3].

В качестве меры смачиваемости поверхности используется контактный угол. Поверхности с контактным углом до 90° определяются как гидрофильные, в то время как гидрофобная поверхность имеет угол смачиваемости более 90°. Когда контактный угол поверхности с водой достигает значений больше 150°, поверхность называется супергидрофобной.

Смачиваемость покрытия водой оказывает существенное влияние на его противообрастающие свойства. При разработке антиобрастающих покрытий для получения биомиметически структурированных поверхностей используют материалы, характеризующиеся низкой свободной поверхностной энергией, поскольку адгезионная прочность организмов к таким материалам чрезвычайно мала, и поэтому они могут быть легко удалены с поверхности при воздействии сдвиговых сил, например во время движения судна или процедуры очистки. К таким материалам относятся (поли)силоксаны и фторполимеры.

Повышенный интерес влияния микрорельефа естественных поверхностей на биообрастание привел к развитию синтетических подходов создания искусственных покрытий с характеристиками, близкими к характеристикам природных необрастающих поверхностей. В результате были получены микротекстурированные поверхности на основе силиконов и других полимеров, повторяющие дизайн поверхности кожи акулы, листа лотоса, панциря краба и др. [5–8].

Формирование заданного рельефа поверхности достигают с использованием методов литографии, с помощью технологии микроформования и репликации материалов, электрохимического осаждения, лазерного текстурирования, а также распылением наночастиц на поверхности. Несмотря на то что исследователи добились большого прогресса в разработке материалов с необходимым рельефом поверхности, изготовление их является сложным и дорогостоящим процессом, что ограничивает его широкомасштабное коммерческое внедрение.

Также необходимо отметить, что антиобрастающая эффективность таких структурированных поверхностей была установлена в основном в лабораторных условиях по отношению к узкому кругу организмов. Эффективность таких поверхностей в сложных условиях морской среды нуждается в подтверждении при натурных испытаниях.

Экспериментальная оценка антиобрастающей эффективности покрытий на основе природных соединений

Исследования защитных механизмов различных морских организмов привели исследователей к выводу о том, что одного только микроструктурирования поверхности может быть недостаточно для долгосрочного предотвращения биообрастания в реальных условиях. Для получения желаемых свойств необходимо сочетание нескольких факторов. Так, авторы в статье [9] изучили механизм защиты от обрастания макроводорослей *Saccharina latissima* и *Fucus guiryi*, заключающийся в сочетании влияния уникального микрорельефа и выделения соединений с антиобрастающими свойствами. На основе полученных результатов были разработаны антиобрастающие поверхностные слои, которые воспроизводили топографию поверхности слоевищ макроводорослей. Формирование проводили методом репликации и смешивания бромированного фуранона в качестве противообрастающего агента с эпоксидным матриксом. Полученные результаты показали, что данная стратегия может эффективно уменьшить адгезию биомакромолекул и микроорганизмов.

В работе [10] были установлены защитные механизмы от обрастания, которыми обладают мангровые растения *Sonneratia apetala*. Как отмечают авторы, стратегия защиты *S. apetala* от обрастания баянусами определяется характерной топографией поверхности листьев, обуславливающей их низкую смачиваемость, а также выделением метаболита, препятствующего обрастанию баянусами, – олеаноловой кислоты.

В последнее время опубликовано несколько обзоров, описывающих природные соединения, выделенные из различных организмов и обладающие антиобрастающими свойствами [11–13]. Обзоры охватывают более 700 природных соединений и свыше 100 синтетических аналогов, выделенных и синтезированных в период с 2004 по 2020 г. Такое пристальное внимание к природным соединениям обусловлено тем, что благодаря своему натуральному происхождению, биоразлагаемости и способности не накапливаться в организмах и отложениях они считаются лучшими экологически безопасными заменителями используемых биоцидов.

Источником природных противообрастающих веществ являются различные обитатели морей и океанов – микроорганизмы, водоросли, беспозвоночные, а также наземные растения. На рисунке представлены диаграммы распределения по классам организмов, из которых были выделены природные соединения с антиобрастающими свойствами. Как показывают представленные данные, в начале 2000-х годов подавляющее количество активных соединений было выделено из морских организмов – губок, водорослей и кораллов. Через 14 лет основным источником соединений с антиобрастающими свойствами становятся микроорганизмы (бактерии и грибы). Существенное увеличение доли активных соединений, выделенных из микроорганизмов, связано прежде всего с детальным исследованием биосинтетических способов получения и механизмов действия антиобрастающих соединений, что привело к выявлению защитных соединений, которые продуцируются микроорганизмами, ассоциированными с макроорганизмом-хозяином.

Активные вещества выделены в чистом виде, идентифицированы и отнесены к различным классам химических соединений. Среди них встречаются жирные кислоты, терпены, терпеноиды, липопротеины, гликолипиды, фенолы, лактоны, пептиды, стероиды. Эти соединения отличаются большим структурным разнообразием – от простых мономерных молекул до более сложных молекулярных каркасов. Механизм противообрастающего действия выделенных соединений различен и охватывает разные стадии процесса обрастания, в зависимости от того, какие методы тестирования применялись в отношении конкретного соединения. При установлении эффективности антиобрастающего действия выделенного соединения и степени его токсичности очень важным является соотношение LC_{50}/EC_{50} , известное как «терапевтическое соотношение», где EC_{50} представляет собой концентрацию, подавляющую 50% биологической активности тест-организма, а LC_{50} – концентрацию, при

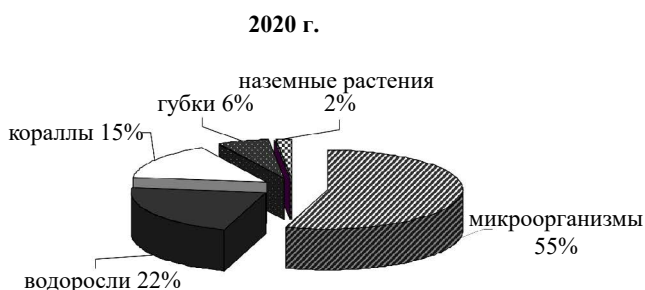
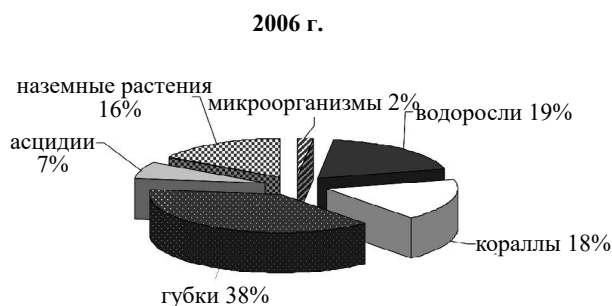


Рис. 1. Диаграммы классовой принадлежности организмов – источников выделения антиобрастающих соединений (данные представлены на основе обзоров [11–13])

которой погибает 50% тест-организмов по сравнению с контролем. Вещества с соотношением $LC_{50}/EC_{50} > 15$ мкг/мл и значением $EC_{50} < 5$ мкг/мл рассматриваются как нетоксичные и пригодные для дальнейшей разработки экологических антиобрастающих покрытий [12]. Чем выше это соотношение для исследуемого соединения, тем более перспективным считается вещество.

Эффективность антиобрастающей активности природных соединений установлена, как правило, в лабораторных условиях по отношению к очень узкому кругу тестируемых организмов, в качестве которых обычно используют споры зеленой водоросли *Ulva pertusa*, личинки баянусов *Balanus amphitrite* и мидий *Mytilus edulis*, иногда личинки мшанок *Bugula neritina* и трубчатых червей *Hydroides elegans*. Это обусловлено необходимым требованием к стандартизации экспериментальных данных в области биотестирования новых соединений и установления механизмов их воздействия. Однако следует иметь в виду, что для определения действительно эффективных соединений с антиобрастающей активностью лабораторные исследования должны сопровождаться дальнейшей верификацией противообрастающего эффекта в натурных морских условиях. Так, из 700 известных соединений с противообрастающими свойствами лишь единицы проверены в условиях полного погружения в составе покрытий в морской воде. В таблице представлены литературные источники, в которых приводятся данные по натурным испытаниям в морской воде антиобрастающего действия природных соединений (или экстрактов), инкорпорированных в покрытия.

Следует отметить, что вещества с антиобрастающей активностью содержатся в морских макроорганизмах (губках, кораллах, водорослях и др.) в экстремально малых концентрациях, и почти невозможно наладить их производство в коммерческих масштабах без значительного ущерба окружающей среде. Это обстоятельство существенно сдерживает

Морские испытания опытных покрытий с природными продуктами

Источники природных соединений	Тип антиобрастающего покрытия	Срок испытания, условия	Литературный источник
Бареттин и 8,9-дегидробареттин из морской губки	Коммерческое покрытие самополирующегося типа	2 мес., в природной морской воде вблизи Швеции	[14]
Танины из растительных экстрактов (каштана, мимозы, квебрахо)	Покрытие на основе канифоли	4 мес., в морской воде, Атлантический океан, вблизи Аргентины	[15]
Экстракты руты (<i>Ruta graveolens</i>) и имбиря (<i>Zingiber officinale</i>)	Покрытие на основе полидиметилсилоксана	6 мес., в морской воде вблизи Бразилии	[16]
Экстракт октокоралла <i>Renilla areniformis</i>	Покрытие самополирующегося типа на основе эпоксиды и винила	5 мес., в природной морской воде, Тихий океан, Гавайи	[17]
Экстракт водорослей <i>Chondrus crispus</i>	Покрытие самополирующегося типа с использованием канифоли	3,5 мес., в морской воде вблизи Великобритании	[18]
Бутенолид (синтезированный на основе соединений из <i>Streptomyces</i> sp.)	Покрытие самополирующегося типа на основе канифоли и акрилового сополимера	3–6 мес., Южно-Китайское море	[19]
Растительный алкалоид камптотецин из <i>Camptotheca acuminata</i>	Полиакриловая смола с добавлением канифоли	12 мес., Южно-Китайское море	[20]
Бактериальный экстракт <i>Pseudoalteromonas piscicida</i> 2202	Покрытие самополирующегося типа на основе акрилового сополимера	9 мес., Южно-Китайское море	[21]
Растительный экстракт <i>Nerium oleander</i>	Покрытие на основе канифоли и полиакрилата	1 мес., Южно-Китайское море	[22]
Органические экстракты морских губок и голотурии	Покрытие на основе канифоли	1,5–3 мес., в морской воде вблизи Колумбии и Аргентины	[23]
Модифицированный танин из черной акации	Покрытие на основе канифоли	7 мес., Средиземное море	[24]
Экстракты мягких кораллов	Покрытие на основе канифоли	6 мес., Средиземное море	[25]
Танины мангровых деревьев (<i>Rhizophora apiculata</i>)	Покрытие на эпоксидной основе	3 мес., Южно-Китайское море	[26]
Растительный экстракт <i>Nardophyllum bryoides</i>	Покрытие на основе канифоли	1,5 мес., в морской воде вблизи Аргентины	[27]
Экстракт водоросли <i>Gracilaria edulis</i>	Эпоксидное покрытие	12 мес., Индийский океан	[28]
Экстракты бактерий-эпифитов морских организмов	Покрытие на основе акрилового сополимера Revacryl 380	8 мес., Средиземное море	[29]
Капсаицин и его производные из <i>Capsicum annuum</i>	Покрытие на основе акриловой смолы	3 мес., Южно-Китайское море	[30]

внедрение активных природных соединений в покрытия, эксплуатируемые в морской инфраструктуре. Огромный интерес с точки зрения разработки новых антиобрастающих покрытий представляют микроорганизмы и наземные растения, поскольку они легко культивируются, что позволяет получить неограниченное количество требуемого продукта, не истощая при этом природную среду.

Для практического применения большие перспективы имеют синтетические аналоги соединений с антиобрастающими свойствами, особенно если их синтез легко воспроизводим в коммерческих масштабах. Наиболее удачно реализуемым примером является коммерциализация производства и использования медетомидина в современных противообрастающих системах. Медетомидин (4-[1-(2,3-диметилфенил)этил]-1H-имидазола гидрохлорид) представляет собой препарат, который используется в ветеринарии в качестве анестетика во время операций и для облегчения боли. Еще в 2000-х годах было обнаружено, что рецепторы личиночной стадии баянусов показывают высокую чувствительность к медетомидину, который проявляет репеллентные свойства по отношению к ним [31]. Кроме того, было установлено, что действие медетомидина обратимо и не вызывает последующих изменений в процессе метаморфоза личинок. Шведская компания I-Tech доработала синтез и коммерциализировала использование медетомидина в качестве активного противообрастающего ингредиента под торговым названием Selektope®, который предлагает ведущим производителям морских покрытий включать в рецептуру красок. Из шести ведущих производителей такие компании, как Chugoku Marine Paints, Hempel и Jotun, выпустили на рынок продукты, содержащие Selektope®.

Самополирующиеся покрытия

Анализ данных, представленных в таблице, показывает, что испытания в натуральных условиях в основном недолговременны, редко превышают срок экспозиции в 1 год. Основным типом покрытия, используемого для тестирования антиобрастающих свойств экстрактов или чистых соединений, является самополирующееся покрытие на основе акрилового сополимера с использованием канифоли. Показано, что такие покрытия наиболее совместимы с природными соединениями [2, 18].

Принцип «работы» самополируемых покрытий основан на контролируемом высвобождении противообрастающих агентов за счет деградации (эрозии) полимерной матрицы. При контакте с морской водой в полимерной матрице таких покрытий гидролизуются боковые цепи, содержащие обычно карбоксилатные фрагменты, что приводит впоследствии к разрушению и отделению внешнего слоя полимера под действием силы сдвига (например, при движении). В результате противообрастающие соединения медленно высвобождаются из полимерной матрицы с постоянной скоростью, а поверхность покрытия сглаживается за счет обновления. Первоначально самополирующиеся покрытия были разработаны для рецептур с оловоорганическими соединениями, а после их запрета принцип работы самополируемых покрытий был модифицирован под разработку покрытий, не содержащих токсичные органические соединения олова. В настоящее время такие «безоловянные» самополирующиеся покрытия обычно содержат (мет)акрилаты меди, цинка и/или силильные группы, а для усиления антиобрастающего эффекта в рецептуру покрытия вводят органический биоцид или природные соединения.

Между тем применение самополирующихся сополимеров в недалеком будущем может быть ограничено вследствие накопления микропластика в морской среде, что обусловлено образованием продуктов разложения с большой молекулярной массой из-за неразлагаемой основной полимерной цепи [32]. Поэтому в последние годы наблюдается растущий интерес к разлагаемым полимерам. В отличие от акриловых сополимеров основная цепь разлагаемых полимеров может подвергаться воздействию ферментов микроорганизмов, а также гидролизаться под действием морской воды. В последнее время исследования разлагаемых покрытий сосредоточены на сополимерах на основе полиуретана. Полиуретаны синтезируют с использованием диизоцианатов, диолов, удлинителей цепей и катализаторов. Требуемые свойства получают в результате использования различных диолов в синтезе полиуретанов с различной структурой и функциями, в том числе пригодных для морских условий.

Так, в работе [33] представлено полиуретановое покрытие с разлагаемыми полиэфирными сегментами, состоящими из поли(этиленадипината) или поли(1,4-бутиленадипината) с 4,5-дихлор-2-п-октил-4-изотриазолин-3-оном (DCOIT) в качестве противообрастающего агента. Разработанное покрытие продемонстрировало отличную адгезию к подложке, приемлемую скорость растворения и превосходные антиобрастающие свойства, подтвержденные в натурных испытаниях в морской воде в течение 6 мес.

В статье [34] авторы представили разработку нового противообрастающего покрытия, полученного путем включения природного соединения из морских грибов *Streptomyces* sp. бутенолида в биоразлагаемый полиуретан на основе поли(ε-капролактона). Натурные испытания в течение 3 летних месяцев показали, что система обладает превосходными противообрастающими свойствами.

Разработки в области (супер-)гидрофильных технологий

Еще одним биологическим прототипом для разработки антиобрастающих покрытий является целый ряд организмов, поверхность тела которых покрыта своеобразной смазкой – слизью [35]. Примером таких организмов служат обыкновенные гринды (*Globicephala melas*, млекопитающие из семейства дельфиновых), а также вьюны (*Misgurnus ossilis*) и другие рыбы, выделяющие слизь для защиты своих мягких тканей и уменьшения сопротивления движению. Противообрастающие свойства таких гидрофильных полимеров обусловлены сильной гидратационной способностью и низким модулем упругости, что затрудняет прикрепление морских организмов [36].

Гидрофильные полимеры, доказавшие свою эффективность в устойчивости к прикреплению морских организмов, в основном включают полимеры на основе полиэтиленгликоля, полиакрилата и цвиттерионные материалы. Противообрастающие свойства и многообразие применений гидрофильных материалов были обобщены в работе [37]. Несмотря на их огромные перспективы, слабая адгезия к субстрату и низкая долговечность значительно затрудняют их практическое применение в морских условиях. Для увеличения адгезии гидрофильных материалов к разным субстратам было разработано несколько химических подходов, включая использование ковалентно привитых полимерных щеток и встраивание в эластомерные сети. Однако до последнего времени отсутствовала методика удобного способа нанесения гидрофильных покрытий, пригодного для применения на морских объектах. В работе [38] предлагается новое гидрогелевое покрытие для морских условий, которое может наноситься методом распыления. Покрытие имеет высокую адгезию к различным субстратам, поскольку включает промежуточный эпоксидный слой. В эпоксидный отвердитель внедряют акриловые группы, которые затем служат точкой прикрепления для гидрогелевого слоя посредством последующей фотоинициированной свободнорадикальной полимеризации. Гидрогель состоит из полиакриламида, сшитого акрилат-терминированным полиэтиленгликолем, который обладает высокой гидрофильностью. Полиакриламид инертен в морской воде, в то время как полиэтиленгликоль подвержен разложению морскими микроорганизмами. Механические свойства гидрогеля можно регулировать путем изменения массового соотношения полиэтиленгликоля и акриламида. Результаты лабораторных экспериментов показали, что даже в статических условиях такое гидрогелевое покрытие может успешно предотвращать прикрепление микроводорослей. В настоящее время проводятся натурные испытания в морской воде.

Некоторые современные противообрастающие покрытия разработаны с использованием принципа супергидрофильных поверхностей. Так, у датской компании – производителя антиобрастающих покрытий Nemprel есть несколько продуктов, основанных на гидрогелевой технологии защиты от обрастания. Один из таких продуктов – система покрытия Nempasil X3, основу которого согласно рекламному буклету составляет силикон, а на поверхности образуется «гидрогель из сети нерастворимых в воде суперабсорбирующих полимерных цепей», что существенно снижает поверхностную энергию и не позволяет организмам прикрепляться. Гибридная система Nempaguard представляет собой более усовершенствованное покрытие для защиты от обрастания на основе запатентованной технологии ActiGuard®, использующей совокупное действие усовершенствованного силикон-гидрогеля и эффективного биоцида, предупреждающего обрастание.

(Супер-)гидрофобные покрытия

Строгие экологические требования, налагаемые в области производства и использования новых биоцидных продуктов, в том числе антиобрастающих покрытий, вынуждают производителей противообрастающих красок интенсифицировать свои исследования в области развития безбиоцидных технологий. Значительное развитие и быструю коммерциализацию в последнее время получили антиадгезионные полимерные покрытия, поскольку для их внедрения не требуется строгий регулирующий контроль, как для внедрения новых биоцидов, в том числе природного происхождения. В соответствии с Директивой ЕС о биоцидных веществах для вывода новых продуктов на рынок теперь необходимо четкое описание способа действия, биологических мишеней, на которые нацелен продукт, и его влияния на экологию, что не требуется при внедрении новых покрытий безбиоцидного действия, к каковым относятся покрытия с низкой свободной поверхностной энергией на основе полисилоксанов или фторполимеров.

Полидиметилсилоксан (ПДМС) является наиболее известным гидрофобным материалом, обладающим низкой свободной поверхностной энергией, а также низким модулем упругости, необходимым для снижения адгезии обрастателей. Однако эти свойства также приводят к тому, что покрытия на основе ПДМС демонстрируют плохую адгезию к подложкам и низкую стойкость к механическим повреждениям, что ограничивает их применение в морском секторе. Поэтому были проведены обширные исследования по модификации ПДМС путем изготовления сополимеров на его основе, композитов и добавок с целью повышения прочности сцепления с подложкой, механической стабильности, а также для оптимизации свойств поверхности, позволяющих долгосрочное применение в морских условиях. В результате многочисленных исследований были получены покрытия на основе полисилоксанов, модифицированных углеродными нанотрубками [39], иглами природного сепиолита [40], органомодифицированными листами монтмориллонита [41], а также различными наночастицами [42–44]. Результаты показали, что такая модификация полимерного матрикса значительно улучшает гидрофобность поверхности, инертность, стойкость к биообрастанию и легкость очистки без влияния на объемные механические свойства материала по сравнению с немодифицированным ПДМС.

Модификация полидиметилсилоксаном других сополимеров с более высокой механической прочностью, например полиуретанов и эпоксидных смол, позволила получить новые системы сополимеров, совмещающие гидрофобные свойства ПДМС и механическую стабильность второго компонента, что открыло возможность использования новых полимерных систем в жестких морских условиях. Например, в [45] разработали композиты ПДМС-полиэтиленгликоля, армированные микрочастицами ZnO в форме тетрапода. За счет разделения фаз между ПДМС и полиэтиленгликолем в процессе полимеризации на поверхности композита образовались микроразмерные домены ПДМС, в связи с чем гидрофобные свойства ПДМС были перенесены на механически стабильную полимерную матрицу, что способствовало увеличению стойкости к биообрастанию.

Еще один интересный подход продемонстрирован в [46], где было разработано новое гибридное покрытие на основе ПДМС с нанокompозитным гидрогелем, содержащим наночастицы серебра (AgNPs). Включение AgNPs, действующих в качестве сшивающего агента, улучшило межфазную совместимость между гидрофильным гидрогелем и гидрофобным ПДМС, благодаря чему гидрофильный гидрогель был хорошо диспергирован в матрице полидиметилсилоксана. Гибридные покрытия продемонстрировали хорошие антибактериальные и альгицидные свойства. Два года экспозиции в морской воде показали, что гибридные покрытия с нанокompозитным гидрогелем обладают хорошими противообрастающими свойствами. Применение этих гибридных амфифильных материалов весьма многообещающе в качестве морских противообрастающих покрытий.

Фторполимеры также широко используются для создания так называемых fouling-release покрытий. По сравнению с покрытиями на основе полисилоксанов фторполимерные покрытия имеют более низкие значения свободной поверхностной энергии. Однако из-за высокого модуля упругости для отрыва биообрастающих организмов от их поверхности сдвиговые силы должны быть больше, чем у силиконовых покрытий. С целью достижения эффективного отторжения обрастателей от поверхности фторполимерных покрытий необ-

ходимо добиться получения высокоорганизованной поверхности с плотно упакованными $-\text{CF}_3$ группами, а в объеме покрытия должно содержаться достаточное количество фторсодержащих групп для эффективного управления его количеством на поверхности [47].

Для создания высокоэффективных фторированных противообрастающих покрытий с низкой поверхностной энергией на основе органических фторуглеродных смол были разработаны три различных подхода к модификации поверхности. Эти стратегии предполагают введение в полимер фторидов в качестве наполнителя в сочетании со смолами для получения высокоэффективных покрытий, а именно включение фторидсодержащих поверхностно-активных веществ в полимеры, использование сплавления фторполимеров и выбор полимеров с большими мономерными звеньями для создания покрытий из фторсодержащих смол.

Однако несмотря на отличные эксплуатационные характеристики фторуглеродных противообрастающих покрытий, сложный процесс подготовки и относительно высокая стоимость ограничивают широкое внедрение таких покрытий в реальный сектор экономики, в результате чего в настоящее время существует мало коммерческих продуктов на основе фторполимеров. Одним из таких продуктов является добавка на основе ультрадисперсного политетрафторэтилена (УПТФЭ) ФОРУМ (разработка ИХ ДВО РАН), сочетающая технологическую легкость внедрения в противообрастающие покрытия и высокую эффективность в сдерживании биообрастания. Морские испытания большого ракетного катера проекта 1241 (ТОФ), покрашенного противообрастающей краской с добавлением УПТФЭ ФОРУМ, показали двукратное увеличение срока службы краски и, как следствие, существенное снижение затрат на докование и ремонт [48].

Сложность и разнообразие факторов, влияющих на закрепление и развитие биообрастателей, не позволяют вывести универсальную стратегию предотвращения биообрастания в морской среде, поэтому считается, что многофункциональные покрытия занимают особую нишу в области будущего развития и разработки противообрастающих технологий. Разработка многофункциональных покрытий строится на идее совмещения и реализации нескольких стратегий в одном продукте. Природным примером такого совмещения являются, например, мягкие кораллы *Sarcophyton trocheliophorum* [49, 50], у которых для борьбы с биообрастанием есть целый арсенал методов – выделение антиобрастающих соединений, микротекстурированные поверхности с низкой поверхностной энергией, а также возможность самоочищения своей поверхности при неблагоприятных условиях. В целом ни одна стратегия не является универсальной, обеспечивающей полную защиту поверхности в различных условиях среды, но сочетание стратегий позволяет достичь наибольшей эффективности в борьбе с обрастанием.

Заключение

Накопленный многолетний опыт применения технологий антиобрастающих покрытий привел к выработке четких требований к вновь разрабатываемым материалам. Покрытия должны обладать антикоррозионными и антиобрастающими свойствами, быть экономически целесообразными и экологически безопасными, с долгим сроком защиты, удовлетворять требованиям безопасной эксплуатации объектов, устойчивыми к эрозии и биоповреждениям, обладать химической стабильностью. Сочетание долговременной стабильности, хорошей адгезии к подложкам и технологичность нанесения является неотъемлемым условием для разработки новых функциональных покрытий для эксплуатации в жестких условиях морской среды. Последние ужесточения в области контроля за экологической безопасностью при эксплуатации материалов и покрытий привели к необходимости развития альтернативных нетоксичных для окружающей среды технологий формирования антиобрастающих покрытий.

Разработка новых экологически безопасных технологий защиты от обрастания стала фокусироваться на более глубоком понимании биологических принципов процесса обрастания и методов защиты, существующих в природе. При этом баланс между экологической безопасностью и эффективностью действия стал не только желательным, но и необходимым

фактором. Достижения в области материаловедения и нанотехнологий открыли новые возможности для разработки противообрастающих материалов, соответствующих новым экологическим требованиям.

Можно выделить несколько направлений, существующих в области разработки экологически безопасных антиобрастающих покрытий: поиск природных соединений с антиобрастающими свойствами и невысокой токсичностью для нецелевых организмов и развитие наукоемких подходов для их синтеза; усовершенствование полимерных матриц; развитие методов микроструктурирования поверхности с целью создания определенной микро- и нанотопографии.

Несмотря на то что новые противообрастающие материалы, предлагаемые научными коллективами, демонстрируют исключительные характеристики в лабораторных условиях, их применение на практике часто сталкивается со значительными трудностями. К ним относятся: масштабируемость производства материалов, экономическая эффективность и стабильность эксплуатационных свойств в сложных морских условиях. Лабораторные испытания не могут полностью смоделировать физические, химические и биологические факторы морской среды, что приводит к снижению характеристик материалов в реальных условиях по сравнению с лабораторными. Никакие модельные методы испытаний в данном случае не заменят натурные исследования по установлению эффективности противообрастающих покрытий и стойкости к разрушениям в естественных морских условиях. Мировая практика показывает необходимость проведения таких работ на специально оборудованных климатических испытательных станциях в натуральных условиях.

СПИСОК ИСТОЧНИКОВ

1. Schultz M.P., Bendick J.A., Holm E.R., Hertel W.M. Economic impact of biofouling on a naval surface ship // *Biofouling*. 2011. Vol. 27. P. 87–98. <http://dx.doi.org/10.1080/08927014.2010.542809>.
2. Yebra D.M., Kiil S., Dam-Johansen K. Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings // *Prog. Org. Coat.* 2004. Vol. 50. P. 75–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001>.
3. Carman M.L., Estes T.G., Feinberg A.W., Schumacher J.F., Wilkerson W., Wilson L.H., Callow M.E., Callow J.A., Brennan A.B. Engineered antifouling microtopographies – correlating wettability with cell attachment // *Biofouling*. 2006. Vol. 22. P. 11–21. <https://doi.org/10.1080/08927010500484854>.
4. Liu K., Yao X., Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability // *Chemical Society Reviews*. 2010. Vol. 39 (8). P. 3240. <https://doi.org/10.1039/b917112f>.
5. Liu Y., Li G. A new method for producing “Lotus Effect” on a biomimetic shark skin // *J. Colloid Interface Sci.* 2012. Vol. 388 (1). P. 235–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.033>.
6. Chen H., Zhang X., Ma L., Che D., Zhang D., Sudarshan T.S. Investigation on large-area fabrication of vivid shark skin with superior surface functions // *Appl. Surf. Sci.* 2014. Vol. 316. P. 124–131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.145>.
7. Chen Z., Zhao W., Xu J. et al. Designing environmentally benign modified silica resin coatings with biomimetic textures for antibiofouling // *RSC Advances*. 2015. Vol. 5 (46). P. 36874–36881. <https://doi.org/10.1039/C5RA04658K>.
8. Chen Z., Zhao W., Mo M., Zhou C., Liu G., Zeng Z., Wu X., Xue Q. Architecture of modified silica resin coatings with various micro/nano patterns for fouling resistance: Microstructure and antifouling performance // *RSC Advances*. 2015. Vol. 118. P. 97862–97873. <https://doi.org/10.1039/C5RA17179B>.
9. Chapman J., Hellio C., Sullivan T., Brown R., Russell S., Kitteringham E., Le Nor L., Regan F. Bioinspired synthetic macroalgae: Examples from nature for antifouling applications // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2014. Vol. 86. P. 6–13. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.036>.
10. Feng D.-Q., Wang W., Wang X., Qiu Y., Ke C.-H. Low barnacle fouling on leaves of the mangrove plant *Sonneratia apetala* and possible anti-barnacle defense strategies // *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2016. Vol. 544. P. 169–182. <http://dx.doi.org/10.3354/meps11585>.
11. Qian P.-Y., Li Z., Xu Y., Li Y., Fusetani N. Mini-review: marine natural products and their synthetic analogs as antifouling compounds: 2009–2014 // *Biofouling*. 2015. Vol. 31 (1). P. 101–122. <https://doi.org/10.1080/08927014.2014.997226>.

12. Wang K-L., Wu Z-H., Wang Y., Wang C-Y., Xu Y. Mini-review: antifouling natural products from marine microorganisms and their synthetic analogs // *Marine Drugs*. 2017. Vol. 15. P. 266. <https://doi.org/10.3390/md15090266>.
13. Liu L.L., Wu C.H., Qian P.Y. Marine natural products as antifouling molecules – a mini-review (2014–2020) // *Biofouling*. 2020. Vol. 36 (10). P. 1210–1226. <https://doi.org/10.1080/08927014.2020.1864343>
14. Sjögren M., Dahlström M., Göransson U., Jonsson P.R., Bohlin L. Recruitment in the field of *Balanus improvisus* and *Mytilus edulis* in response to the antifouling cyclopeptides baretin and 8,9-dihydrobaretin from the marine sponge *Geodia barretti* // *Biofouling*. 2004. Vol. 20 (6). P. 291–297. <https://doi.org/10.1080/08927010400027027>.
15. Stupak M.E., Garcia M.T., Perez M.C. Non-toxic alternative compounds for marine antifouling paints // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2003. Vol. 52. P. 49–52. [http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00035-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00035-0).
16. Zmozinski A.V., Peres R.S., Brust F.R. et al. The effect of rue (*Ruta graveolens*) and ginger (*Zingiber officinale*) extracts as antifouling agents in silicone matrix coatings // *J. Coat. Technol. Res.* 2021. Vol. 18. P. 1013–1025. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00454-w>.
17. Price R.R., Patchan M., Clare A., Rittschof D., Bonaventura J. Performance enhancement of natural antifouling compounds and their analogs through microencapsulation and controlled release // *Biofouling*. 1992. Vol. 6. P. 207–216. <https://doi.org/10.1080/08927019209386223>.
18. Chambers L.D., Wharton J.A., Wood R.J.K., Walsh F.C., Stokes K.R. Techniques for the measurement of natural product incorporation into an antifouling coating // *Prog. Org. Coat.* 2014. Vol. 77. P. 473–484. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.11.013>.
19. Chen L., Xia C., Qian P-Y. Optimization of antifouling coatings incorporating butenolide, a potent antifouling agent via field and laboratory tests // *Prog. Org. Coat.* 2017. Vol. 109. P. 22–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.014>.
20. Feng D.Q., He J., Chen S.Y., Su P., Ke C.H., Wang W. The plant alkaloid camptothecin as a novel antifouling compound for marine paints: Laboratory bioassays and field trials // *Mar. Biotechnol.* 2018. Vol. 20. P. 623–638. <https://doi.org/10.1007/s10126-018-9834-4>.
21. Kharchenko U., Beleneva I., Egorkin V., Vyalyi I., Izotov N., Tsvetnikov A., Karpenko A., Nguyễn V. Chi Preparation of PEO/polymer coatings on aluminum alloy with antifouling properties // *J. Coat. Technol. Res.* 2023. Vol. 20. P. 763–779. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00706-x>.
22. Liu H., Chen S.Y., Guo J-Y., Su P., Qiu Y-K., Ke C-H., Feng D-Q. Effective natural antifouling compounds from the plant *Nerium oleander* and testing // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2018. Vol. 127. P. 170–177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.11.022>.
23. Acevedo M.S., Puentes C., Carreño K., León J.G., Stupak M., García M., Pérez M., Blustein G. Antifouling paints based on marine natural products from Colombian Caribbean // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2013. Vol. 83. P. 97–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.002>.
24. Peres R.S., Armelin E., Alemán C., Ferreira C.A. Modified tannin extracted from black wattle tree as an environmentally friendly antifouling pigment // *Industrial Crops and Products*. 2015. Vol. 65. P. 506–514. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.033>.
25. Soliman Y.A.A., Brahim A.M., Moustafa A.H., Hamed M.A.F. Antifouling evaluation of extracts from Red Sea soft corals against primary biofilm and biofouling // *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2017. Vol. 7 (11). P. 991–997. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apjtb.2017.09.016>.
26. Noor Idora M.S., Ferry M., Wan Nik W.B., Jasnizat S. Evaluation of tannin from *Rhizophora apiculata* as natural antifouling agents in epoxy paint for marine application // *Prog. Org. Coat.* 2015. Vol. 81. P. 125–131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.12.012>.
27. Pérez M., García M., Sánchez M., Stupak M., Mazzuca M., Palermo J.A., Blustein G. Effect of secochiliolide acid isolated from the Patagonian shrub *Nardophyllum bryoides* as active component in antifouling paints // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2014. Vol. 89. P. 37–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.009>.
28. Rajana R., Selvaraj M., Palraj S., Subramanian G. Studies on the anticorrosive and antifouling properties of the *Gracilaria edulis* extract incorporated epoxy paint in the Gulf of Mannar Coast, Mandapam, India // *Prog. Org. Coat.* 2016. Vol. 90. P. 448–454. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.008>.
29. Eguia E., Trueba A. Application of marine biotechnology in biocides for testing on environmentally coatings the production of natural innocuous antifouling // *J. Coat. Technol. Res.* 2007. Vol. 4. P. 191–202. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-007-9022-3>.

30. Wang X., Yu L., Liu Y., Jiang X. Synthesis and fouling resistance of capsaicin derivatives containing amide groups // *Sci. Total Environ.* 2020. Vol. 710. P. 136361. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136361>.
31. Dahlstrom M., Elwing H. Adrenoceptor and other pharmacoeactive compounds as putative antifoulants // *Progress in Molecular and Subcellular Biology.* 2006. Vol. 42. P. 171–202. https://doi.org/10.1007/3-540-30016-3_7.
32. Qiu H., Feng K., Gapeeva A., Meurisch K., Kaps S., Li X., Yu L., Mishra Y., Adelung R., Baum M. Functional polymer materials for modern marine biofouling control // *Prog. Polymer Sci.* 2022. Vol. 127. P. 101516. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101516>.
33. Chen S., Ma C., Zhang G. Biodegradable polymer as controlled release system of organic antifoulant to prevent marine biofouling // *Prog. Org. Coat.* 2017. Vol. 104. P. 58. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.12.011>.
34. Ma C., Zhang W., Zhang G., Qian P.-Y. Environmentally Friendly Antifouling Coatings Based on Biodegradable Polymer and Natural Antifoulant // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering.* 2017. Vol. 5 (7). P. 6304–6309. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01385>.
35. Liu M., Gan Z., Jia B., Hou Y., Zheng H., Wu Y., Li S., Guo Z. Mucilage-inspired robust antifouling coatings under liquid mediums // *Chem. Eng. J.* 2022. Vol. 446 (2). P. 136949. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136949>.
36. Zhang H., Wang F., Guo Z. The antifouling mechanism and application of bio-inspired superwetting surfaces with effective antifouling performance // *Advances in Colloid and Interface Science.* 2024. Vol. 325. P. 103097. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103097>.
37. Cui J., Liu L., Chen B., Hu J., Song M., Dai H., Wang X., Geng H. A comprehensive review on the inherent and enhanced antifouling mechanisms of hydrogels and their applications // *Int. J. Biol. Macromol.* 2024. Vol. 265 (2). P. 130994. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130994>.
38. Yang J., Xue B., Zhou Y., Qin M., Wang W., Cao Y. Spray-Painted Hydrogel Coating for Marine Antifouling // *Advanced Materials Technologies.* 2021. Vol. 6 (3). P. 2000911. <https://doi.org/10.1002/admt.202000911>.
39. Yuan Sun, Yubin Ji, Yanhe Lang, Lei Wang, Bing Liu, Zhizhou Zhang. A comparative study on the impact of the carbon nanotubes-modified polydimethylsiloxane nanocomposites on the colonization dynamics of the pioneer biofilm communities // *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2018. Vol. 129. P. 195–201. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.02.011>.
40. Beigbeder A., Degee P., Conlan S.L., Mutton R.J., Clare A.S., Pettitt M.E., Callow M.E., Callow J.A., Dubois P. Preparation and characterisation of silicone-based coatings filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling-release coatings // *Biofouling.* 2008. Vol. 24 (4). P. 291–302. <https://doi.org/10.1080/08927010802162885>.
41. Beigbeder A., Labruyère C., Viville P. et al. Surface and Fouling-Release Properties of Silicone/Organomodified Montmorillonite Coatings // *J. Adhes. Sci. Technol.* 2011. Vol. 25 (14). P. 1689–1700. <https://doi.org/10.1163/016942410X524129>.
42. Mohamed S. Selim, Ahmed Elmarakbi, Ahmed M. Azzam, Mohamed A. Shenashen, Ashraf M. EL-Saeed, Sherif A. El-Safty. Eco-friendly design of superhydrophobic nano-magnetite/silicone composites for marine foul-release paints // *Prog. Org. Coat.* 2018. Vol. 116. P. 21–34. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.12.008>.
43. Mohamed S. Selim, Hui Yang, Feng Q. Wang, Nesreen A. Fatthallah, Yong Huang, Shigenori Kuga. Silicone/ZnO nanorod composite coating as a marine antifouling surface // *Appl. Surf. Sci.* 2019. Vol. 466. P. 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.004>.
44. Selim M.S., El-Safty S.A., El-Sockary M.A., Hashem A.I., Elenien O.M.A., El-Saeed A.M., Fatthallah N.A. Modeling of spherical silver nanoparticles in silicone-based nanocomposites for marine antifouling // *RSC Advances.* 2015. N 5 (78). P. 63175–63185. <https://doi.org/10.1039/C5RA07400B>.
45. Qiu H., Hölken I., Gapeeva A., Filiz V., Adelung R., Baum M. Development and Characterization of Mechanically Durable Silicone-Polythiourethane Composites Modified with Tetrapodal Shaped ZnO Particles for the Potential Application as Fouling-Release Coating in the Marine Sector // *Materials.* 2018. Vol. 11 (12). P. 2413. <https://doi.org/10.3390/ma11122413>.
46. Tian S., Jiang D., Pu J., Sun X., Li Z., Wu B., Zheng W., Liu W., Liu Z. A new hybrid silicone-based antifouling coating with nanocomposite hydrogel for durable antifouling properties // *Chem. Eng. J.* 2019. Vol. 370. P. 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.185>.

47. Cao Z., Cao P. Research Progress on Low-Surface-Energy Antifouling Coatings for Ship Hulls: A Review // *Biomimetics*. 2023. Vol. 8. P. 502. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8060502>.
48. Цветников А.К., Матвеев Л.А., Машталер Д.В., Егоркин В.С., Голуб А.В., Масленников С.И., Павлов А.Д., Гнеденков С.В. Функциональные материалы и покрытия на основе нанодисперсного политетрафторэтилена // *Вестн. ДВО РАН*. 2018. № 5. С. 77–85.
DOI: 10.25808/08697698.2018.201.5.011.
49. Tian L., Jin E., Yu B., Sun H., Shang Y., Bing W. Novel anti-fouling strategies of live and dead soft corals (*Sarcophyton trocheliophorum*): combined physical and chemical mechanisms // *J. Bionic Eng.* 2020. Vol. 17. P. 677–685. <https://doi.org/10.1007/s42235-020-0072-x>.
50. Tian L., Yin Y., Jin H., Bing W., Jin E., Zhao J., Ren L. Novel marine antifouling coatings inspired by corals // *Materials Today Chemistry*. 2020. Vol. 17. P. 100294.
<https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100294>.

REFERENCES

1. Schultz M.P., Bendick J.A., Holm E.R., Hertel W.M. Economic impact of biofouling on a naval surface ship. *Biofouling*. 2011;27:87–98. <http://dx.doi.org/10.1080/08927014.2010.542809>.
2. Yebra D.M., Kiil S., Dam-Johansen K. Antifouling technology – past, present and future steps towards efficient and environmentally friendly antifouling coatings. *Prog. Org. Coat.* 2004;50:75–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2003.06.001>.
3. Carman M.L., Estes T.G., Feinberg A.W., Schumacher J.F., Wilkerson W., Wilson L.H., Callow M.E., Callow J.A., Brennan A.B. Engineered antifouling microtopographies – correlating wettability with cell attachment. *Biofouling*. 2006;22:11–21. <https://doi.org/10.1080/08927010500484854>.
4. Liu K., Yao X., Jiang L. Recent developments in bio-inspired special wettability. *Chemical Society Reviews*. 2010;39(8):3240. <https://doi.org/10.1039/b917112f>.
5. Liu Y., Li G. A new method for producing “Lotus Effect” on a biomimetic shark skin. *J. Colloid Interface Sci.* 2012;388(1):235–242. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.08.033>.
6. Chen H., Zhang X., Ma L., Che D., Zhang D., Sudarshan T.S. Investigation on large-area fabrication of vivid shark skin with superior surface functions. *Appl. Surf. Sci.* 2014;316:124–131.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.07.145>.
7. Chen Z., Zhao W., Xu J. et al. Designing environmentally benign modified silica resin coatings with biomimetic textures for antibiofouling. *RSC Advances*. 2015;5(46):36874–36881.
<https://doi.org/10.1039/C5RA04658K>.
8. Chen Z., Zhao W., Mo M., Zhou C., Liu G., Zeng Z., Wu X., Xue Q. Architecture of modified silica resin coatings with various micro/nano patterns for fouling resistance: Microstructure and antifouling performance. *RSC Advances*. 2015;118:97862–97873. <https://doi.org/10.1039/C5RA17179B>.
9. Chapman J., Hellio C., Sullivan T., Brown R., Russell S., Kitteringham E., Le Nor L., Regan F. Bioinspired synthetic macroalgae: Examples from nature for antifouling applications. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2014;86:6–13. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.03.036>.
10. Feng D.-Q., Wang W., Wang X., Qiu Y., Ke C.-H. Low barnacle fouling on leaves of the mangrove plant *Sonneratia apetala* and possible anti-barnacle defense strategies. *Mar. Ecol. Prog. Ser.* 2016;544:169–182.
<http://dx.doi.org/10.3354/meps11585>.
11. Qian P.-Y., Li Z., Xu Y., Li Y., Fusetani N. Mini-review: marine natural products and their synthetic analogs as antifouling compounds: 2009–2014. *Biofouling*. 2015;31(1):101–122.
<https://doi.org/10.1080/08927014.2014.997226>.
12. Wang K.-L., Wu Z.-H., Wang Y., Wang C.-Y., Xu Y. Mini-review: antifouling natural products from marine microorganisms and their synthetic analogs. *Marine Drugs*. 2017;15:266.
<https://doi.org/10.3390/md15090266>.
13. Liu L.-L., Wu C.H., Qian P.Y. Marine natural products as antifouling molecules – a mini-review (2014–2020). *Biofouling*. 2020;36(10):1210–1226. <https://doi.org/10.1080/08927014.2020.1864343>.
14. Sjögren M., Dahlström M., Göransson U., Jonsson P.R., Bohlin L. Recruitment in the field of *Balanus improvisus* and *Mytilus edulis* in response to the antifouling cyclopeptides baretin and 8,9-dihydrobaretin from the marine sponge *Geodia barretti*. *Biofouling*. 2004;20(6):291–297.
<https://doi.org/10.1080/08927010400027027>.

15. Stupak M.E., Garcia M.T., Perez M.C. Non-toxic alternative compounds for marine antifouling paints. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2003;52:49–52. [http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305\(03\)00035-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0964-8305(03)00035-0).
16. Zmozinski A.V., Peres R.S., Brust F.R. et al. The effect of rue (*Ruta graveolens*) and ginger (*Zingiber officinale*) extracts as antifouling agents in silicone matrix coatings. *J. Coat. Technol. Res.* 2021;18:1013–1025. <https://doi.org/10.1007/s11998-020-00454-w>.
17. Price R.R., Patchan M., Clare A., Rittschof D., Bonaventura J. Performance enhancement of natural antifouling compounds and their analogs through microencapsulation and controlled release. *Biofouling.* 1992;6:207–216. <https://doi.org/10.1080/08927019209386223>.
18. Chambers L.D., Wharton J.A., Wood R.J.K., Walsh F.C., Stokes K.R. Techniques for the measurement of natural product incorporation into an antifouling coating. *Prog. Org. Coat.* 2014;77:473–484. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2013.11.013>.
19. Chen L., Xia C., Qian P-Y. Optimization of antifouling coatings incorporating butenolide, a potent antifouling agent via field and laboratory tests. *Prog. Org. Coat.* 2017;109:22–29. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.04.014>.
20. Feng D.Q., He J., Chen S.Y., Su P., Ke C.H., Wang W. The plant alkaloid camptothecin as a novel antifouling compound for marine paints: Laboratory bioassays and field trials. *Mar. Biotechnol.* 2018;20:623–638. <https://doi.org/10.1007/s10126-018-9834-4>.
21. Kharchenko U., Beleneva I., Egorkin V., Vyalyi I., Izotov N., Tsvetnikov A., Karpenko A., Nguyễn V. Chi Preparation of PEO/polymer coatings on aluminum alloy with antifouling properties. *J. Coat. Technol. Res.* 2023;20:763–779. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11998-022-00706-x>.
22. Liu H., Chen S.Y., Guo J-Y., Su P., Qiu Y-K., Ke C-H., Feng D-Q. Effective natural antifouling compounds from the plant *Nerium oleander* and testing. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2018;127:170–177. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2017.11.022>.
23. Acevedo M.S., Puentes C., Carreño K., León J.G., Stupak M., García M., Pérez M., Blustein G. Antifouling paints based on marine natural products from Colombian Caribbean. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2013;83:97–104. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.05.002>.
24. Peres R.S., Armelin E., Alemán C., Ferreira C.A. Modified tannin extracted from black wattle tree as an environmentally friendly antifouling pigment. *Industrial Crops and Products.* 2015;65:506–514. <http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.10.033>.
25. Soliman Y.A.A., Brahim A.M., Moustafa A.H., Hamed M.A.F. Antifouling evaluation of extracts from Red Sea soft corals against primary biofilm and biofouling. *Asian Pac. J. Trop. Biomed.* 2017;7(11):991–997. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apjtb.2017.09.016>.
26. Noor Idora M.S., Ferry M., Wan Nik W.B., Jasnizat S. Evaluation of tannin from *Rhizophora apiculata* as natural antifouling agents in epoxy paint for marine application. *Prog. Org. Coat.* 2015;81:125–131. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2014.12.012>.
27. Pérez M., García M., Sánchez M., Stupak M., Mazzuca M., Palermo J.A., Blustein G. Effect of secochililide acid isolated from the Patagonian shrub *Nardophyllum bryoides* as active component in antifouling paints. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2014;89:37–44. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ibiod.2014.01.009>.
28. Rajana R., Selvaraj M., Palraj S., Subramanian G. Studies on the anticorrosive and antifouling properties of the *Gracilaria edulis* extract incorporated epoxy paint in the Gulf of Mannar Coast, Mandapam, India. *Prog. Org. Coat.* 2016;90:448–454. <http://dx.doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.11.008>.
29. Eguia E., Trueba A. Application of marine biotechnology in biocides for testing on environmentally coatings the production of natural innocuous antifouling. *J. Coat. Technol. Res.* 2007;4:191–202. <http://dx.doi.org/10.1007/s11998-007-9022-3>.
30. Wang X., Yu L., Liu Y., Jiang X. Synthesis and fouling resistance of capsaicin derivatives containing amide groups. *Sci. Total Environ.* 2020;710:136361. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.136361>.
31. Dahlstrom M., Elwing H. Adrenoceptor and other pharmacoeactive compounds as putative antifoulants. *Progress in Molecular and Subcellular Biology.* 2006;42:171–202. https://doi.org/10.1007/3-540-30016-3_7.
32. Qiu H., Feng K., Gapeeva A., Meurisch K., Kaps S., Li X., Yu L., Mishra Y., Adelung R., Baum M. Functional polymer materials for modern marine biofouling control. *Prog. Polymer Sci.* 2022;127:101516. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2022.101516>.
33. Chen S., Ma C., Zhang G. Biodegradable polymer as controlled release system of organic antifoulant to prevent marine biofouling. *Prog. Org. Coat.* 2017;104:58. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2016.12.011>.

34. Ma C., Zhang W., Zhang, G., Qian, P.-Y. Environmentally Friendly Antifouling Coatings Based on Biodegradable Polymer and Natural Antifoulant. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2017;5(7):6304–6309. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.7b01385>.
35. Liu M., Gan Z., Jia B., Hou Y., Zheng H., Wu Y., Li S., Guo Z. Mucilage-inspired robust antifouling coatings under liquid mediums. *Chem. Eng. J.* 2022;446(2):136949. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.136949>.
36. Zhang H., Wang F., Guo Z. The antifouling mechanism and application of bio-inspired superwetting surfaces with effective antifouling performance. *Advances in Colloid and Interface Science*. 2024;325:103097. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2024.103097>.
37. Cui J., Liu L., Chen B., Hu J., Song M., Dai H., Wang X., Geng H. A comprehensive review on the inherent and enhanced antifouling mechanisms of hydrogels and their applications. *Int. J. Biol. Macromol.* 2024;265(2):130994. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2024.130994>.
38. Yang J., Xue B., Zhou Y., Qin M., Wang W., Cao Y. Spray-Painted Hydrogel Coating for Marine Antifouling. *Advanced Materials Technologies*. 2021;6(3):2000911. <https://doi.org/10.1002/admt.202000911>.
39. Sun Y., Ji Y., Lang Y., Wang L., Liu B., Zhang Z. A comparative study on the impact of the carbon nanotubes-modified polydimethylsiloxane nanocomposites on the colonization dynamics of the pioneer bio-film communities. *Int. Biodeter. Biodegrad.* 2018;129:195–201. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2018.02.011>.
40. Beigbeder A., Degee P., Conlan S.L., Mutton R.J., Clare A.S., Pettitt M.E., Callow M.E., Callow J.A., Dubois P. Preparation and characterisation of silicone-based coatings filled with carbon nanotubes and natural sepiolite and their application as marine fouling-release coatings. *Biofouling*. 2008;24(4):291–302. <https://doi.org/10.1080/08927010802162885>.
41. Beigbeder A., Labruyère C., Viville P., Pettitt M.E., Callow M.E., Callow J.A., Dubois P. Surface and Fouling-Release Properties of Silicone/Organomodified Montmorillonite Coatings. *J. Adhes. Sci. Technol.* 2011;25(14):1689–1700. <https://doi.org/10.1163/016942410X524129>.
42. Selim M.S., Elmarakbi A., Azzam A.M., Shenashen M.A., El-Saeed A.M., El-Safty S.A. Eco-friendly design of superhydrophobic nano-magnetite/silicone composites for marine foul-release paints. *Prog. Org. Coat.* 2018;116:21–34. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.12.008>.
43. Selim M.S., Yang H., Wang F.Q., Fatthallah N.A., Huang Y., Kuga S., Silicone/ZnO nanorod composite coating as a marine antifouling surface. *Appl. Surf. Sci.* 2019;466:40–50. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.10.004>.
44. Selim M.S., El-Safty S.A., El-Sockary M.A., Hashem A.I., Elenien O.M.A., El-Saeed A.M., Fatthallah N.A. Modeling of spherical silver nanoparticles in silicone-based nanocomposites for marine antifouling. *RSC Advances*. 2015;5(78):63175–63185. <https://doi.org/10.1039/C5RA07400B>.
45. Qiu H., Hölken I., Gapeeva A., Filiz V., Adelung R., Baum M. Development and Characterization of Mechanically Durable Silicone-Polythiourethane Composites Modified with Tetrapodal Shaped ZnO Particles for the Potential Application as Fouling-Release Coating in the Marine Sector. *Materials*. 2018;11(12):2413. <https://doi.org/10.3390/ma11122413>.
46. Tian S., Jiang D., Pu J., Sun X., Li Z., Wu B., Zheng W., Liu W., Liu Z. A new hybrid silicone-based antifouling coating with nanocomposite hydrogel for durable antifouling properties. *Chem. Eng. J.* 2019;370:1–9. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.03.185>.
47. Cao Z., Cao P. Research Progress on Low-Surface-Energy Antifouling Coatings for Ship Hulls: A Review. *Biomimetics*. 2023;8:502. <https://doi.org/10.3390/biomimetics8060502>.
48. Tsvetnikov A.K., Matveenko L.A., Mashtalyar D.V., Egorkin V.S., Golub A.V., Maslennikov S.I., Pavlov A.D., Gnedenkov S.V. Functional materials and coatings based on nanodispersed polytetrafluoroethylene of different temperature fractions. *Vestnik of the FEB RAS*. 2018;5:77–85. (In Russ.). DOI: 10.25808/08697698.2018.201.5.011.
49. Tian L., Jin E., Yu B., Sun H., Shang Y., Bing W. Novel anti-fouling strategies of live and dead soft corals (*Sarcophyton trocheliophorum*): combined physical and chemical mechanisms. *J. Bionic Eng.* 2020;17:677–685. <https://doi.org/10.1007/s42235-020-0072-x>.
50. Tian L., Yin Y., Jin H., Bing W., Jin E., Zhao J., Ren L. Novel marine antifouling coatings inspired by corals. *Materials Today Chemistry*. 2020;17:100294. <https://doi.org/10.1016/j.mtchem.2020.100294>.