

*А. К. Шилин¹, Д. А. Кусаковский¹, А. С. Глуценко¹, О. В. Коляганова¹, Duc Manh Le²
Т. Н. Nguyen³, В. В. Климов^{1,4}, Е. В. Брюзгин¹, А. В. Навроцкий¹*

ОДНОСТАДИЙНЫЙ СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ, СОДЕРЖАЩИХ ЧАСТИЦЫ НАПОЛНИТЕЛЯ*

¹Волгоградский государственный технический университет

²Южное отделение Совместного Российско-Вьетнамского
Тропического научно-исследовательского и технологического центра,
Вьетнам, Хошимин

³Hanoi Architectural University, Faculty of Urban Infrastructure
and Environmental Engineering, Vietnam, Hanoi

⁴Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова

E-mail: shilin_alex@mail.ru

В работе предлагается подход для получения композиционных покрытий на основе сополимеров алкилметакрилатов и глицидилметакрилата с аппретированными частицами каолина и аэросила. Формирование покрытий на поверхности осуществляется аэрозольным нанесением и последующим температурным отверждением. Изучено влияние аппретирования поверхности наполнителя, концентрации и формы частиц на формируемую топологию поверхностного слоя и устойчивость супергидрофобных свойств.

Ключевые слова: полимерные покрытия, метакриловые сополимеры, супергидрофобность, шероховатость, наночастицы.

Благодарность: авторы выражают благодарность Совместному Российско-Вьетнамскому Тропическому научно-исследовательскому и технологическому центру (Т-1.6 «Изучение устойчивости супергидрофобных и супергидрофильных покрытий на основе привитых полиметакрилатов на поверхности металлов и полимерных материалов в условиях тропического климата»).

© Шилин А. К., Кусаковский Д. А., Глуценко А. С., Коляганова О. В., Duc Manh Le, Nguyen Т. Н., Климов В. В., Брюзгин Е. В., Навроцкий А. В., 2023.

* Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования РФ (проект № FZUS-2023-0003 на основании соглашения № 075-03-2023-055 от 13.01.2023).

В естественных условиях окружающей среды контакт с влагой оказывает отрицательное воздействие на эксплуатируемые материалы, снижается срок службы металлических конструкций, бетонных и деревянных изделий и т. д. Одним из основных способов защиты от внешних воздействий среды в промышленности является изоляция поверхности материала лакокрасочными составами. Современное развитие защитных изоляционных полимерных композиционных покрытий основано на достижении эффекта супергидрофобности, характеризующегося статическим углом контакта с водой более 150° и углом скатывания менее 10° . Разработка супергидрофобных покрытий является важной областью передового материаловедения из-за широкого спектра областей практического применения, таких как коррозионная защита, самоочищение, антиобледенение, разделение водомасляных эмульсий и т. д. [1–8]. Однако сложный многостадийный процесс получения, высокая стоимость и низкая долговечность ограничивают их распространение.

Супергидрофобные свойства характерны только для субстратов, обладающих многомодальной топологией поверхностного слоя и низкой поверхностной энергией на границе раздела фаз. Такие поверхности характеризуются углами смачивания более 150° , капля воды взаимодействует с вершинами микроструктур, при этом в полостях рельефа образуется воздушная прослойка, вследствие чего уменьшается площадь контакта жидкость–твердое тело. Современные методы текстурирования поверхности (литография, электроосаждение, плазменная и лазерная обработка, золь-гель-процесс, травление) имеют общие ограничения, связанные со сложностью производственного процесса, требованиями к специальному оборудованию, реактивам и экологическим нормам, что существенно ограничивает область их применения [9–13]. Для снижения свободной энергии поверхности необходимо использовать гидрофобизирующие агенты, как правило, низко- или высокомолекулярные соединения с длинными алкильными или перфторалкильными радикалами [14]. Важно отметить, что высокомолекулярные модификаторы поверхности имеют несколько преимуществ ввиду вариативности химического строения, состава и архитектуры, а также возможности образования химических связей с функциональными группами субстрата.

Для решения проблем, связанных с предварительным текстурированием поверхности, может быть использован способ аэрозольного нанесения композиционных покрытий [15]. В научной литературе представлен подход двухэтапного производства покрытий путем предварительного нанесения адгезионного слоя и последующего аэрозольного нанесения модифицированных наночастиц различной природы. Коллективами авторов в работах [16–18] получены супергидрофобные покрытия на основе промышленно выпускаемой полиуретановой краски, полидофамина, поли(амид-имида). Покрытия характеризуются углами смачивания до 160° , показывают высокую устойчивость супергидрофобных свойств к агрессивным средам, УФ-излучению и истиранию. Однако актуальной задачей представляется разработка одностадийного аэрозольного нанесения на защищаемую поверхность композиционного полимерного состава, содержащего гидрофобизирующий агент и формирующего благодаря введенному наполнителю многоуровневую шероховатость, без предварительной стадии нанесения клеевого слоя или текстурирования.

В современных лакокрасочных материалах широкое применение находят минеральные наполнители, добавки которых позволяют улучшить характеристики составов и снизить стоимость. В работе, в качестве наполнителя полимерных композиций, для придания шероховатости использовали коммерчески доступный диоксид кремния, характеризующийся безвредностью для окружающей среды, низким классом пожаро- и взрывоопасности [19]. В качестве со-наполнителя к наночастицам диоксида кремния был выбран каолин, имеющий более крупный размер частиц и пластинчатую форму, введение которого в полимерные композиции способствует увеличению механической прочности [20]. Целью работы является одностадийное получение устойчивых высоко- и супергидрофобных покрытий на основе сополимеров глицидилметакрилата с (фтор)-алкилметакрилатами и исследование влияния концентрации, размера и формы частиц наполнителей на формируемую шероховатость и свойства покрытий.

Экспериментальная часть

Материалы. В работе использовали следующие материалы и реактивы: алюминий марки А5 ($\omega(\text{Al}) = 99,5\%$) в виде пластин прямоугольной формы размером 30×50 мм. Растворители:

метилэтилкетон (ч.) (МЭК); метанол (х.ч.); ацетон (х.ч.); этанол (96 %); дистиллированная вода; стеариновая кислота 97 % «Aldrich»; глицидилметакрилат (ГМА, 97 %, «Aldrich»); стеарилметакрилат (СМА, 96 %, «Aldrich»), 2,2,3,3,4,4,4-гептафторбутилметакрилат (ГФБМА, 98,5 %, «Aldrich»); азобисизобутиронитрил (ДАК), 98 %; фирмы «Aldrich»; аэросил марки А-175; каолин марки КР-1.

Синтез сополимеров. Синтез сополимеров поли-(СМА-со-ГМА) (мольное соотношение [СМА]:[ГМА] = 1 : 1,5) и поли-(ГФБМА-со-ГМА) (мольное соотношение [ГФБМА]:[ГМА] = 2,2 : 1) проводили по свободно-радикальному механизму аналогично ранее описанной методике [21].

Модификация частиц. Для улучшения диспергируемости частиц наполнителя в полимерной матрице проводили аппретирование поверхности. Частицы предварительно сушили в термошкафу при 140 °С в течение 5 часов для удаления влаги. Готовили суспензии на основе каолина и диоксида кремния с концентрациями 0,3 и 0,05 г/мл в этаноле, добавляли стеариновую кислоту в концентрации 0,05 моль/л и диспергировали ультразвуком в течение 5 минут. В случае модификации частиц сополимером поли-(ГФБМА-со-ГМА) готовили его раствор в метилэтилкетоне с концентрацией 3 масс. %. Модификацию проводили при 75 °С в течение 24 часов при постоянном перемешивании на магнитной мешалке со скоростью 400 об/мин. Затем полученную суспензию фильтровали и сушили при 140 °С до постоянной массы.

Формирование покрытий. Пластины алюминия обезжиривали ацетоном и выдерживали в ультразвуковой ванне в течение 20 минут, высушивали. Покрытия наносили с помощью аэрографа по методике, описанной в ГОСТ 8832-76. Далее пластины 10 минут сушили при комнатной температуре, затем помещали в термический шкаф и выдерживали в течение 1,5 часов при температуре 140 °С.

Методы исследования. Углы смачивания на поверхности композиционных покрытий определяли на приборе ОСА 15 ЕС фирмы Data-Physics (Германия). Измерение проводили путем нанесения капель деионизированной воды на поверхность подложки и вычисляли контактный угол сидящей капли по методу Юнга – Лапласа. Проводили 10–15 измерений и вычисляли среднеарифметическое значение контактного угла.

Динамические исследования поведения капли на поверхности модифицированных образцов при длительных временных интервалах проводили в ячейке, насыщенной водяными парами. В условиях высокой влажности и отсутствия контакта с внешней средой обеспечивается низкая скорость испарения капли на модифицированной поверхности, что позволяет проводить исследования изменения угла смачивания сидящей капли в длительных временных интервалах. Измерения контактного угла проводили в соответствии с методикой, описанной выше.

ИК-спектры модифицированных частиц получены на ИК-Фурье-спектрометре ФТ-801 фирмы SIMEX (Россия) в диапазоне от 450 до 4000 см⁻¹ с использованием методов однократного нарушенного полного внутреннего отражения и зеркально-диффузного отражения на универсальной приставке НПВО-ЗДО с элементом из селенида цинка и вкладышем ЗДО.

Исследование морфологии поверхности покрытий проводили с помощью сканирующей электронной микроскопии на приборе Versa 3D (FEI, США) в режиме низкого вакуума при давлении водяных паров в камере 10...80 Па, ускоряющем напряжении от 10 до 20 кВ, токе пучка от 13 пА до 4 нА.

Обсуждение результатов

Модификацию частиц каолина и диоксида кремния подтверждали ИК Фурье-спектральными исследованиями (рис. 1): наблюдаются сигналы 2916/2915/2921 см⁻¹, характерные для симметричных колебаний С-Н связей в метиленовых и метильных группах, указывающих на наличие алкильных фрагментов. Отмечаются колебания связи С=О, соответствующие карбонильной группе сложных эфиров (сигналы 1696/1702/1730 см⁻¹). При модификации аэросила сополимером поли-(ГФБМА-со-ГМА) дополнительно можно отметить валентные колебания связей С-F, соответствующие пику 1340 см⁻¹.

В образцах аэросила отмечают полосы поглощения 1093/1084/1099 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям связей Si-O. Для каолина характерны пики при 1033/1030 и 911/914 см⁻¹, соответствующие валентным колебаниям Si-O и деформационным Al-O, соответственно. Смещение данных пиков возможно вследствие наложения сигналов от валентных колебаний связи С-O.

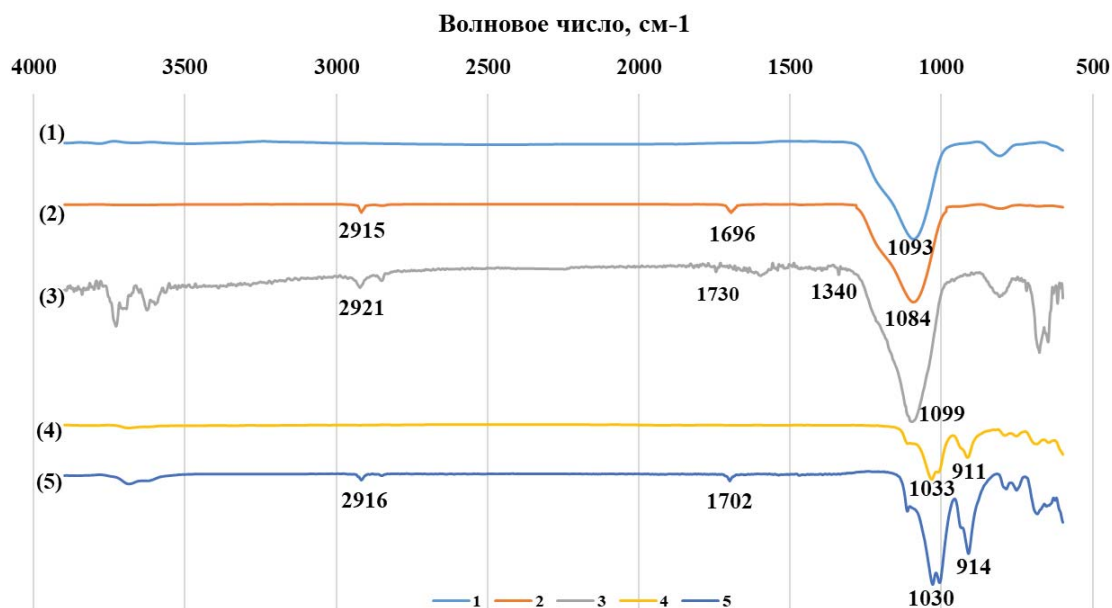


Рис. 1. ИК-спектры:

1 – аэросил исходный; 2 – аэросил, модифицированный стеариновой кислотой; 3 – аэросил, модифицированный поли-(ГФБМА-со-ГМА); 4 – каолин исходный; 5 – каолин, модифицированный стеариновой кислотой

Поскольку смачиваемость поверхности определяется как химическим составом функциональных групп, так и шероховатостью поверхности, создание многоуровневой текстуры покрытия является одним из ключевых факторов

для достижения супергидрофобных свойств. На рис. 2 представлены СЭМ-изображения алюминиевых пластин, покрытых составами, приведенными в таблице.

Рецептуры исследуемых композиционных составов

Наименование компонента	Массовое содержание компонента в смеси, %								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Поли-(СМА-со-ГМА)	6,5	6,2	5,9	6,5	6,3	6,2	6,5	6,2	5,9
Каолин аппрет.	1,1	5,5	10,4	0	0	0	0,8	3,6	6,9
Аэросил аппрет.	0	0	0	1,1	3,4	5,5	0,4	1,9	3,5
Метилэтилкетон	92,4	88,3	83,7	92,4	90,3	88,3	92,4	88,3	83,8

На рис. 2 (а, б) видно, что рельеф поверхности, формируемый покрытием с наполнением каолином, характеризуется иерархической структурой, содержащей агломераты частиц каолина с размерами от 2 до 20 мкм и более мелкие включения от 100 до 300 нм. При детальном рассмотрении отчетливо наблюдается пластинчатая структура каолина, которая способствует образованию многоуровневой шероховатости, что приведет к усилению гидрофобных свойств покрытия. Измерения равновесного угла смачивания покрытий водой показывают (рис. 3), что при увеличении содержания аппретированных частиц каолина в композиции до 10 % и массового соотношения наполнителя

к полимерному связующему до 1,8 наблюдается увеличение угла смачивания со 105° до 128° . Подобная закономерность прослеживается и для покрытий, содержащих частицы SiO_2 , у которых начальный угол смачивания резко возрастает со 107° до 163° в диапазоне концентрации от 1 до 3,4 масс. %, при соотношении наполнитель-связующее 0,5. Дальнейшее увеличение концентрации до 5,5 масс. % и соотношения наполнителя к связующему до 0,9 не приводит к существенному увеличению значений краевого угла смачивания, вероятно, по причине достижения предельной плотности упаковки иерархической структуры. Для данных покрытий (рис. 2, в, г) наблюдается регулярная и плот-

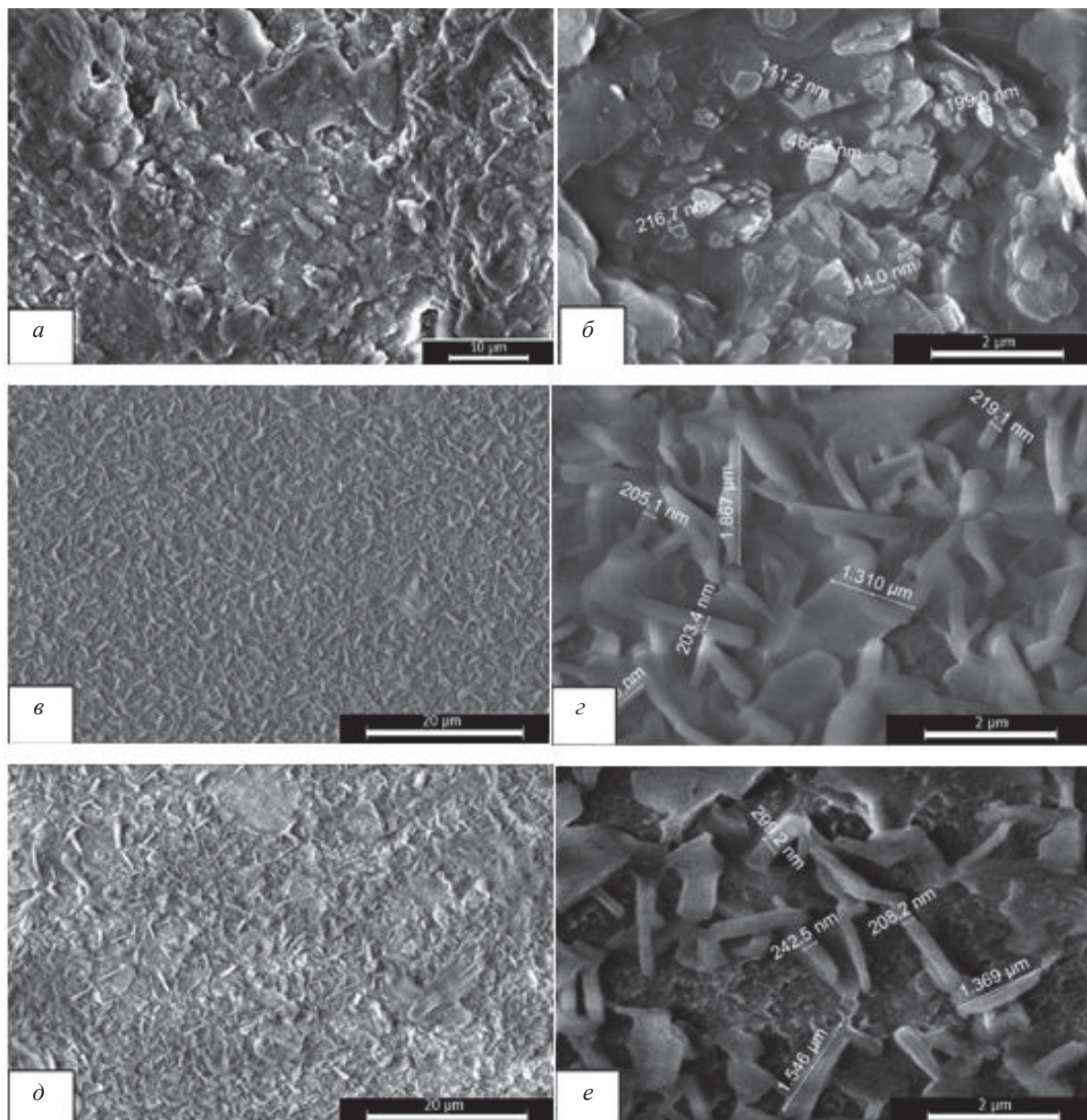


Рис. 2. СЭМ изображения композиционных полимерных покрытий на основе поли-(СМА-со-ГМА) и модифицированных стеариновой кислотой частиц наполнителя $\times 6000$, $\times 50000$:
 а, б – каолин; в, г – аэросил; д, е – каолин совместно с аэросилом

ная микро- и наноструктурная шероховатость, образуемая многочисленными выступами и впадинами из слоев частиц игольчатой и пластинчатой формы, в результате чего поверхность приобретает необходимую многомодальную структуру для достижения супергидрофобного состояния смачивания. Следует отметить, что получаемые покрытия при увеличении соотношения аэросилсвязующее до 1,8 механически неустойчивы, поэтому значения угла смачивания для этого состава не приводятся. Структура покрытия на рис. 2 (д, е), наблюдаемая для

поверхности, образованной комбинацией частиц каолина и аэросила, также имеет однородную и регулярную наноструктурную топографию. В сравнении с изображениями рис. 2, (в, г) можно отметить, что для покрытия на основе комбинации частиц наблюдается увеличенное расстояние между выступами за счет разных размеров частиц наполнителей, а в формируемых пространствах впадин наблюдается дополнительный нанорельеф, способствующий достижению наивысших значений начального угла смачивания до 167° (рис. 3).

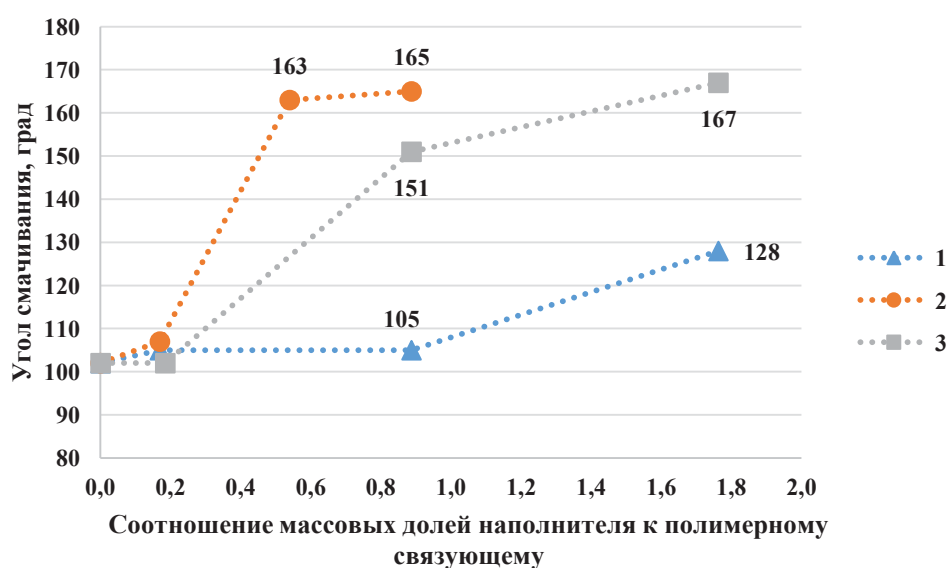


Рис. 3. Зависимость начальных углов смачивания от соотношения массовых долей наполнителя, аппретированного стеариновой кислотой, к связующему в полимерных покрытиях на основе поли-(СМА-со-ГМА):
1 – каолин; 2 – аэросил; 3 – каолин совместно с аэросилом

При длительном контакте супергидрофобных поверхностей с водой и агрессивными средами возможно изменение режима смачивания и переход в метастабильное состояние, сопровождающееся резким снижением контактных углов. В ряде случаев возможна необратимая деградация полимерных покрытий, связанная с проникновением смачивающей жидкости вглубь шероховатости, под пленку покрытия, и гидролизом якорных связей.

Ранее в работах авторов по созданию супергидрофобных поверхностей [22; 23] была успешно проведена прививка сополимеров (фтор)-

алкилметакрилатов на поверхность текстурированного алюминия. На рис. 4 приведены СЭМ-изображения текстуры поверхностного слоя текстурированного алюминия, модифицированного составом поли-(СМА-со-ГМА). Как видно, травление алюминия приводит к образованию ячеистой структуры с регулярной развитой микро- и наноуровневой шероховатостью, а последующее закрепление сополимера не изменяет полученную текстуру. Покрытия, сформированные по двухстадийной методике, обладали начальными углами смачивания до 168° .

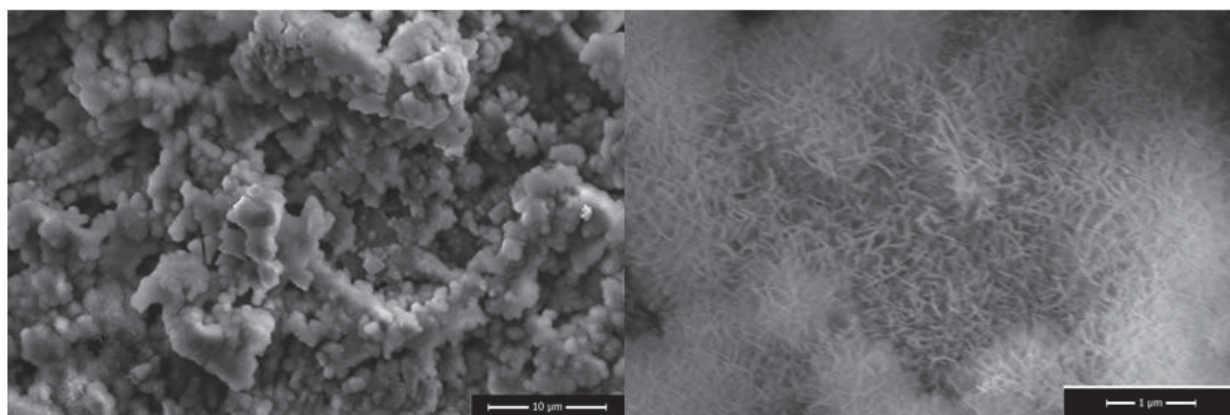


Рис. 4. СЭМ-изображения полимерных покрытий на основе поли-(СМА-со-ГМА) на поверхности травленой пластины алюминия $\times 8000$, $\times 60000$

Для сравнения подходов аэрозольно нанесенные составы № 5, № 9, наилучшие по значениям начального угла смачивания, и покрытия

на травленном алюминии исследовали на устойчивость супергидрофобных свойств при длительном контакте капли воды с поверхностью

в условиях насыщенного пара. Наилучшую стабильность супергидрофобных свойств проявляет покрытие на поверхности травленого алюминия, которое сохранило наибольшие углы в течение 24 часов контакта. Как видно на рис. 5 (кривая 3) краевой угол смачивания не изменялся в течение первых 8 часов во влажной атмосфере, и спустя 24 часа составил 158° . Стоит отметить, что покрытия, полученные аэрозольным нанесением полимерной дисперсии, проявляют меньшую устойчивость. Покрытие на основе комбинации наполнителей проявляет устойчивое супергидрофобное состояние в течение 4 часов измерения, с дальнейшим постепенным снижением КУ до 125° за

20 часов (кривая 1), а на основе только аппретированных частиц диоксида кремния наблюдается снижение угла смачивания в течение всего интервала наблюдения с достижением 133° (кривая 2). Низкая стабильность супергидрофобного состояния и наблюдаемый переход от режима смачивания Кэсси-Бэкстера к режиму Венцеля для покрытий, содержащих аппретированные частицы аэросила и каолина, вероятно, является следствием наличия дефектных гидрофильных участков в поверхностной структуре, не подвергшихся модификации стеариновой кислотой, либо ее частичной десорбции при контакте с каплей воды.

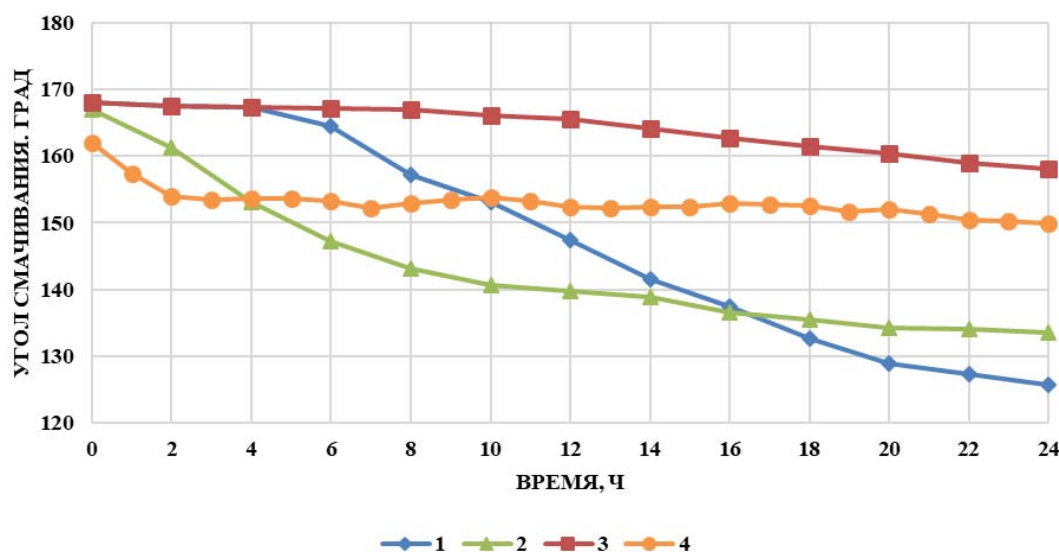


Рис. 5. Зависимость углов смачивания от времени контакта капли воды с поверхностью полимерных покрытий:
1 – рецептура № 5; 2 – рецептура № 9; 3 – покрытие на поверхности травленого алюминия;
4 – рецептура № 5* (основа поли-(ЛМА-со-ГМА), наполнитель аэросил, модифицированный поли-(ГФБМА-со-ГМА))

Одним из преимуществ исследуемых полимерных гидрофобизирующих агентов на основе сополимеров ГМА и (фтор)алкилметакрилатов перед низкомолекулярным гидрофобизатором стеариновой кислотой является наличие реакционноспособных оксиановых групп, способных реагировать с функциональными группами на поверхности субстрата и наполнителя, тем самым предотвращать десорбцию модификатора. Для сравнительной оценки устойчивости супергидрофобных свойств получено покрытие, аналогичное составу № 5, с использованием сополимера поли-(ЛМА-со-ГМА) и частиц аэросила, модифицированных полимерным гидрофобизатором поли-(ГФБМА-со-ГМА). Испытуемый состав продемонстрировал снижение угла смачивания в первые 2 часа испытания (кривая 4) и дальнейшую стабилизацию в области $150\text{--}152^\circ$ без потери супергидрофобного

состояния на протяжении 22 часов контакта в насыщенной атмосфере. Таким образом, использование высокомолекулярных модификаторов обеспечивает создание целостного покрытия на поверхности частиц, позволяющего достигнуть устойчивого гетерогенного режима смачивания. Дальнейшие исследования будут направлены на изучение особенностей формирования супергидрофобных композиционных полимерных покрытий, полученных одностадийным способом, наполненных микро- и наночастицами, аппретированными полимерными гидрофобными агентами, и их лиофильных свойств.

Выводы

Методом одностадийного аэрозольного нанесения получены стабильные супергидрофобные покрытия на основе сополимеров поли-(СМА-со-ГМА) и поли-(ЛМА-со-ГМА) с ап-

претерпевшими частицами каолина и аэросила, продемонстрировавшие начальные углы смачивания в диапазоне от 151° до 167° . Исследования морфологии покрытий методом сканирующей электронной микроскопии подтверждают, что добавка модифицированного аэросила в концентрации от 50 % от массы сополимера позволяет сформировать микро- и наноструктуру поверхности, необходимую для перехода к режиму смачивания Касси – Бакстера. Проведена оценка устойчивости супергидрофобных свойств исследуемых покрытий при длительном контакте капли воды с поверхностью в условиях насыщенного пара. Составы с аппретированными стеариновой кислотой частицами продемонстрировали стабильность свойств в течение 2–4 часов непрерывного контакта с последующим снижением углов смачивания до 125° за 20 часов, вызванным десорбцией низкомолекулярного модификатора, переходом к состоянию Венцеля и потерей супергидрофобного состояния. Покрытие с аэросилом, аппретированным фторсодержащим сополимером поли-(ГФБМА-со-ГМА) благодаря ковалентному закреплению на поверхности частиц, сохраняло супергидрофобные свойства на протяжении 24 часов испытания в насыщенной паром атмосфере.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Zhang, D. et al. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2016. Vol. 13, № 1. P. 11–29.
2. Ren, T., He J. Substrate-Versatile Approach to Robust Antireflective and Superhydrophobic Coatings with Excellent Self-Cleaning Property in Varied Environments // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 39. P. 34367–34376.
3. He, H., Guo Z. Superhydrophobic materials used for anti-icing Theory, application, and development // *iScience*. 2021. Vol. 24, № 11. P. 103357.
4. Cheng, X. Q. et al. Constructing Scalable Superhydrophobic Membranes for Ultrafast Water–Oil Separation // *ACS Nano*. 2021. Vol. 15, № 2. P. 3500–3508.
5. Miljkovic, N., Wang E.N. Condensation heat transfer on superhydrophobic surfaces // *MRS Bulletin*. 2013. Vol. 38, № 5. P. 397–406.
6. Wang, D. et al. Design of robust superhydrophobic surfaces // *Nature*. 2020. Vol. 582, № 7810. P. 55–59.
7. Pan, S. et al. Coatings super-repellent to ultralow surface tension liquids // *Nature Materials*. 2018. Vol. 17, № 11. P. 1040–1047.
8. Kang, C. et al. A novel surface modification of Sb 2 O 3 nanoparticles with a combination of cationic surfactant and silane coupling agent // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2021. Vol. 42, № 14. P. 2116–2132.
9. Toledano, R., Mandler D. Electrochemical Codeposition of Thin Gold Nanoparticles/Sol–Gel Nanocomposite Films // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22, № 13. P. 3943–3951.
10. Gupta, N. et al. Superhydrophobicity on transparent fluorinated ethylene propylene films with nano-protrusion morphology by Ar + O₂ plasma etching: Study of the degradation in hydrophobicity after exposure to the environment // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 114, № 16.
11. Liu, Y. et al. A review on applications of functional superhydrophobic surfaces prepared by laser biomimetic manufacturing // *Journal of Materials Science*. 2023. Vol. 58, № 8. P. 3421–3459.
12. Xu, Q. F., Wang J.N., Sanderson K.D. Organic–Inorganic Composite Nanocoatings with Superhydrophobicity, Good Transparency, and Thermal Stability // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, № 4. P. 2201–2209.
13. Wen, Q., Guo Z. Recent Advances in the Fabrication of Superhydrophobic Surfaces // *Chemistry Letters*. 2016. Vol. 45, № 10. P. 1134–1149.
14. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77, № 7. – С. 619–638.
15. Huang, Z. et al. One-Step Preparation of Durable Super-Hydrophobic MSR/SiO₂ Coatings by Suspension Air Spraying // *Micromachines*. 2018. Vol. 9, № 12. P. 677.
16. Yu, X. et al. SiO₂ nanoparticle-containing superhydrophobic materials with enhanced durability via facile and scalable spray method // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 626. P. 127014.
17. Carreño, F. et al. Synthesis and characterization of superhydrophobic surfaces prepared from silica and alumina nanoparticles on a polyurethane polymer matrix // *Progress in Organic Coatings*. 2019. Vol. 135. P. 205–212.
18. Hou, S. et al. Facile fabrication of flexible superhydrophobic surfaces with high durability and good mechanical strength through embedding silica nanoparticle into polymer substrate by spraying method // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023. Vol. 664. P. 131181.
19. Ogihara, H. et al. Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray-Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and Transparency // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, № 10. P. 4605–4608.
20. Qu, M. et al. Colorful superhydrophobic materials with durability and chemical stability based on kaolin // *Surface and Interface Analysis*. 2021. Vol. 53, № 3. P. 365–373.
21. Bryuzgin, E. V et al. Superhydrophobic behavior of lauryl methacrylate copolymers on the cotton fabric surface // *Surface Innovations*. 2017. Vol. 5, № 3. P. 147–153.
22. Bryuzgin, E. V. et al. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 2017. Vol. 419. P. 454–459.
23. Klimov, V. V. et al. Superhydrophobic behavior of coatings based on fluoroalkyl methacrylate copolymers on a textured aluminum surface // *Surfaces and Interfaces*. 2021. Vol. 25. P. 101255.

REFERENCES

1. Zhang, D. et al. Superhydrophobic surfaces for corrosion protection: a review of recent progresses and future directions // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2016. Vol. 13, № 1. P. 11–29.
2. Ren, T., He J. Substrate-Versatile Approach to Robust Antireflective and Superhydrophobic Coatings with Excellent Self-Cleaning Property in Varied Environments // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9, № 39. P. 34367–34376.

3. He, H., Guo Z. Superhydrophobic materials used for anti-icing Theory, application, and development // *iScience*. 2021. Vol. 24, № 11. P. 103357.
4. Cheng, X. Q. et al. Constructing Scalable Superhydrophobic Membranes for Ultrafast Water–Oil Separation // *ACS Nano*. 2021. Vol. 15, № 2. P. 3500–3508.
5. Miljkovic, N., Wang E.N. Condensation heat transfer on superhydrophobic surfaces // *MRS Bulletin*. 2013. Vol. 38, № 5. P. 397–406.
6. Wang, D. et al. Design of robust superhydrophobic surfaces // *Nature*. 2020. Vol. 582, № 7810. P. 55–59.
7. Pan, S. et al. Coatings super-repellent to ultralow surface tension liquids // *Nature Materials*. 2018. Vol. 17, № 11. P. 1040–1047.
8. Kang, C. et al. A novel surface modification of Sb 2 O 3 nanoparticles with a combination of cationic surfactant and silane coupling agent // *Journal of Dispersion Science and Technology*. 2021. Vol. 42, № 14. P. 2116–2132.
9. Toledano, R., Mandler D. Electrochemical Codeposition of Thin Gold Nanoparticles/Sol–Gel Nanocomposite Films // *Chemistry of Materials*. 2010. Vol. 22, № 13. P. 3943–3951.
10. Gupta, N. et al. Superhydrophobicity on transparent fluorinated ethylene propylene films with nano-protrusion morphology by Ar + O₂ plasma etching: Study of the degradation in hydrophobicity after exposure to the environment // *Journal of Applied Physics*. 2013. Vol. 114, № 16.
11. Liu, Y. et al. A review on applications of functional superhydrophobic surfaces prepared by laser biomimetic manufacturing // *Journal of Materials Science*. 2023. Vol. 58, № 8. P. 3421–3459.
12. Xu, Q. F., Wang J.N., Sanderson K.D. Organic–Inorganic Composite Nanocoatings with Superhydrophobicity, Good Transparency, and Thermal Stability // *ACS Nano*. 2010. Vol. 4, № 4. P. 2201–2209.
13. Wen, Q., Guo Z. Recent Advances in the Fabrication of Superhydrophobic Surfaces // *Chemistry Letters*. 2016. Vol. 45, № 10. P. 1134–1149.
14. Boinovich, L. B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // *Russian Chemical Reviews*. 2008. Vol. 77, № 7. P. 583–600.
15. Huang, Z. et al. One-Step Preparation of Durable Super-Hydrophobic MSR/SiO₂ Coatings by Suspension Air Spraying // *Micromachines*. 2018. Vol. 9, № 12. P. 677.
16. Yu, X. et al. SiO₂ nanoparticle-containing superhydrophobic materials with enhanced durability via facile and scalable spray method // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2021. Vol. 626. P. 127014.
17. Carreño, F. et al. Synthesis and characterization of superhydrophobic surfaces prepared from silica and alumina nanoparticles on a polyurethane polymer matrix // *Progress in Organic Coatings*. 2019. Vol. 135. P. 205–212.
18. Hou, S. et al. Facile fabrication of flexible superhydrophobic surfaces with high durability and good mechanical strength through embedding silica nanoparticle into polymer substrate by spraying method // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2023. Vol. 664. P. 131181.
19. Ogihara, H. et al. Simple Method for Preparing Superhydrophobic Paper: Spray-Deposited Hydrophobic Silica Nanoparticle Coatings Exhibit High Water-Repellency and Transparency // *Langmuir*. 2012. Vol. 28, № 10. P. 4605–4608.
20. Qu, M. et al. Colorful superhydrophobic materials with durability and chemical stability based on kaolin // *Surface and Interface Analysis*. 2021. Vol. 53, № 3. P. 365–373.
21. Bryuzgin, E. V. et al. Superhydrophobic behavior of lauryl methacrylate copolymers on the cotton fabric surface // *Surface Innovations*. 2017. Vol. 5, № 3. P. 147–153.
22. Bryuzgin, E. V. et al. Aluminum surface modification with fluoroalkyl methacrylate-based copolymers to attain superhydrophobic properties // *Applied Surface Science*. Elsevier B.V., 2017. Vol. 419. P. 454–459.
23. Klimov, V. V. et al. Superhydrophobic behavior of coatings based on fluoroalkyl methacrylate copolymers on a textured aluminum surface // *Surfaces and Interfaces*. 2021. Vol. 25. P. 101255.

A. K. Shilin¹, D. A. Kusakovsky¹, A. S. Glushchenko¹, O. V. Kolyaganova¹
Duc Manh Le², T. H. Nguyen³, V. V. Klimov^{1,4}, E. V. Bryuzgin¹, A. V. Navrotsky¹

ONE-STAGE METHOD FOR OBTAINING SUPERHYDROPHOBIC COATINGS CONTAINING FILLER PARTICLES

¹ Volgograd State Technical University

² Southern Branch of the Joint Vietnam-Russia Tropical Science and Technology Research Center,
Vietnam, Ho Chi Minh City

³ Hanoi Architectural University, Faculty of Urban Infrastructure
and Environmental Engineering, Vietnam, Hanoi

⁴ Lomonosov Moscow State University

Abstract. The paper proposes an approach for obtaining composite coatings based on copolymers of alkylmethacrylates and glycidylmethacrylate with appreted kaolin and aerosil particles. The formation of coatings on the surface is carried out by aerosol application and subsequent temperature curing. The influence of the filler surface dressing, concentration and particle shape on the formed topology of the surface layer and the stability of superhydrophobic properties has been studied.

Keywords: polymer coatings, methacrylic copolymers, superhydrophobicity, roughness, nanoparticles.