

*М. Д. Ле¹, В. В. Климов^{*2}, Е. В. Брюзгин², О. В. Коляганова²
А. В. Навроцкий², Ч. Х. Нгуен¹, Т. Л. Т. Чан¹, Т. Н. Фан¹, Б. Т. Нго¹*

**СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ
МОДИФИЦИРОВАННЫХ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ**

¹ Южное отделение Совместного Российско-Вьетнамского Тропического
научно-исследовательского и технологического центра, Вьетнам, Хошимин

² Волгоградский государственный технический университет

*E-mail: vicklimov@gmail.com

В данной работе обсуждаются вопросы модификации наночастиц диоксида кремния функциональными сополимерами (фтор)алкилметакрилатов. Показаны особенности формирования композиционных покрытий на основе полидиметилсилоксана, наполненных модифицированными наночастицами диоксида кремния. Покрытия с оптимальным соотношением [полимерное связующее]:[наполнитель] характеризуются супергидрофобными свойствами с углами смачивания до 167° и показывают сохранение свойств после 7 месяцев климатических испытаний в условиях тропического климата.

Ключевые слова: полимерные покрытия, метакриловые сополимеры, супергидрофобность, шероховатость, диоксид кремния

© Ле М. Д., Климов В. В., Брюзгин Е. В., Коляганова О. В., Навроцкий А. В., Нгуен Ч. Х., Чан Т. Л. Т., Фан Т. Н., Нго Б. Т., 2024.

* Исследование проводится при финансовой поддержке Совместного Российско-Вьетнамского Тропического научно-исследовательского и технологического центра по теме Т-1.6.

В последние годы супергидрофобные покрытия стали областью, привлекающей большое внимание исследователей [1; 2], ввиду огромного потенциала применения: защита от коррозии [3; 4]; снижение сопротивления межфазной границы [5–7]; самоочищение [8; 9]; защита от биологического загрязнения [10; 11] и обледенения [12]; разделение водомасляных смесей [13]. Как известно, супергидрофобные свойства достигаются благодаря комбинации микро-, наношероховатости поверхности и низкой поверхностной энергии [1; 2]. Для получения супергидрофобных покрытий из литературы известны несколько подходов [14–18]: плазменное и лазерное травление, электрохимическое осаждение, литография и композиционные покрытия. Электрохимические методы, плазменное и лазерное травление для обработки поверхности подложки энергозатратные процессы [19–21]. При использовании метода парового осаждения необходим тщательный подбор условий реализации процесса, который в основном используется для изготовления тонких пленок [22; 23]. Таким образом, большинство методов требуют специального оборудования и практически не реализуемы для обработки больших площадей. Следовательно, разработка технологически простых подходов к созданию супергидрофобных покрытий и возможностью широкого применения имеет большое практическое значение.

Один из простых способов создания супергидрофобных покрытий, который в настоящее время исследуется и разрабатывается, заключается в создании композиций на основе гидрофобных полимеров с модифицированными микро- и наночастицами наполнителя для аэрозольного нанесения. В качестве гидрофобизаторов используют фторированные полимеры, эпоксидные смолы, полиуретаны и полисилоксаны, а в качестве наполнителей SiO_2 , TiO_2 , ZnO [24–29].

Особенно стоит отметить широко используемый, экономически эффективный и нетоксичный материал – диоксид кремния (SiO_2). Данный материал обладает значительным потенциалом для разработки супергидрофобных покрытий, однако, наличие гидроксильных групп на поверхности частиц придает им гидрофильные свойства, что затрудняет равномерное распределение наполнителя в гидрофобных матрицах и снижает прочность супергидрофобных композитных покрытий. Для решения данной

проблемы и оптимизации использования SiO_2 в создании супергидрофобных композиционных покрытий возможно предварительно модифицировать его поверхность с применением гидрофобных агентов, способных изменить свойства поверхности с гидрофильных на гидрофобные. Наиболее известными в литературе гидрофобными агентами являются жирные кислоты, фторированные соединения и органосиланы. Кроме того, модификация поверхности способствует улучшению диспергирования частиц SiO_2 в органических растворителях и полимерных связующих, а также предотвращает агрегацию при формировании покрытия.

В этом исследовании для модификации SiO_2 предлагается использовать сополимеры глицидилметакрилата (ГМА) и ряда (фтор)алкилметакрилатов с алкильными и фторированными заместителями различного строения. Эпоксидные группы сополимера выполняют роль якоря, связываясь с гидроксильными группами на поверхности SiO_2 , а (фтор)алкильные группы полимера обеспечивают снижение свободной энергии поверхности модифицированных частиц.

Данные поверхностно-модифицированные частицы будут использованы для создания композиционных составов на основе коммерческого связующего полидиметилсилоксана (ПДМС) для аэрозольного нанесения при формировании супергидрофобных покрытий. Таким образом, цель данного исследования заключается в поверхностной модификации частиц наполнителя гидрофобными сополимерами глицидилметакрилата, создании супергидрофобных композиционных покрытий на основе полидиметилсилоксана и исследовании их лиофильных свойств.

Экспериментальная часть

Материалы и реактивы. В работе были использованы мономеры глицидилметакрилат (ГМА, 98 %, Sigma Aldrich), лаурилметакрилат (ЛМА, 98 %, Sigma Aldrich), гексилметакрилат, стеарилметакрилат, 2,2,2-трифторэтилметакрилат (3F), азобисизобутиронитрил (ДАК, 99 %, Aladdin), изопропанол (99 %, Scharlau), метилэтилкетон (МЭК, 99 %, Scharlau), ацетон (99 %, Scharlau), метанол (99 %, Scharlau), хлороформ (99 %, Duksan), SiO_2 (15 нм, $300 \pm 5 \text{ м}^2/\text{г}$, Mac-lin), полидиметилсилоксан марки SYLGARD 184.

Синтез сополимеров. Соплимеры ГМА и ФМА синтезировали методом радикальной полимеризации в растворе [30; 31]. Инициато-

ром реакции является ДАК, а растворителем – МЭК. Концентрация мономера составляет 1 моль/литр, мольное соотношение мономеров ГМА и алкилметакрилатов (АлМА) – 2,3:1, соотношение ГМА и ФМА – 1:1. Реакция сополимеризации проходит при 70 °С в течение 24 часов. Затем полимеры высаживали в холодный изопропанол и сушили при комнатной температуре и давлении 5 мБар до постоянной массы.

Модификация частиц диоксида кремния. Процесс модификации частиц SiO_2 осуществляли следующим образом: 1 г частиц диспергировали в 20 мл МЭК на магнитной мешалке, после чего подвергали ультразвуковой обработке в течение двух минут. Сополимер глицидилметакрилата растворяли в 10 мл МЭК и добавляли в суспензию SiO_2 , полученную смесь перемешивали в течение 15 минут и дополнительно подвергали диспергированию ультразвуком в течение двух минут. После этого смесь сушили при температуре 90 °С в течение четырех часов для полного испарения растворителя МЭК, затем повышали температуру до 140 °С на 5 часов. В результате образовался белый твердый остаток. Для удаления избыточного полимера и агломерированных частиц продукт диспергировали в 200 мл МЭК с магнитным перемешиванием в течение двух часов. После этого раствор оставляли для осаждения в течение пяти минут и удаляли крупные частицы. Взвешенные частицы в жидкой фазе отделяли методом центрифугирования при скорости 3000 об/мин. Процесс отмывки продукта повторяли трижды, после чего полученный продукт высушивали при температуре 90 °С.

Создание супергидрофобных композиционных покрытий из модифицированных наночастиц SiO_2 и Sylgard-184. Sylgard-184 является двухкомпонентным материалом на основе полидиметилсилоксана и отвердителя с массовым соотношением 10:1. Смесь модифицированных частиц SiO_2 и Sylgard-184 подготавливали с заранее рассчитанным массовым соотношением в хлороформе с общей массовой концентрацией 10 масс. %. Смесь тщательно перемешивали на магнитной мешалке в течение 30 минут и диспергировали в ультразвуке в течение двух минут.

Формирование композиционных покрытий. Металлические образцы (нержавеющая сталь) размером 50×50×1 мм предварительно шлифовали до гладкой поверхности, отмывали в ацетоне, а затем сушили. Предварительно подготовленный композиционный состав наносили

на поверхность металлических образцов с помощью аэрографа по методике, описанной в ГОСТ 8832-76. Отверждение покрытия проводили при температуре 150 °С в течение двух часов.

Методы исследования. Изучение морфологии поверхности частиц диоксида кремния проводили методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на микроскопе «S-4800» (Hitachi). Изучение поверхности композиционных покрытий проводили с использованием инвертированного металлографического микроскопа «Leica DMi8M» (Германия).

Дифференциальный термogravиметрический анализ (TG-DSC) проводили с использованием прибора «LabSys Evo TG-DSC 1600 Setaram», при скорости нагрева 10 °С/мин в диапазоне температур от 25 °С до 550 °С.

ИК-спектры с поверхности образцов снимали на ИК-Фурье-спектрометре «Spectrum Two» фирмы Perkin Elmer в диапазоне от 450 до 4000 cm^{-1} .

Углы смачивания на поверхности композиционных покрытий определяли на приборе «OCA-20ES» фирмы DataPhysics (Германия). Измерение проводили путем нанесения капель деионизированной воды объемом 9 мкл на поверхность подложки и вычисляли контактный угол сидячей капли по методу Юнга – Лапласа. Проводили 10–15 измерений и вычисляли среднеарифметическое значение контактного угла.

Обсуждение результатов

Для гидрофобизации поверхности частиц диоксида кремния использовали предварительно синтезированные сополимеры (фтор)алкилметакрилатов с глицидилметакрилатом, которые за счет эпоксидных групп ГМА способны образовывать физические и химические связи с функциональными группами на поверхности частиц SiO_2 .

Важным условием при модификации частиц наполнителя полимерными связующими является сохранение дисперсности частиц без образования крупных агломератов. Согласно паспорту, исходные частицы имеют нанометровые размеры, что подтверждается микрофотографиями СЭМ (рис. 1). После модификации характерно незначительное укрупнение размеров частиц и появление агломератов, вызванное приливкой полимерного связующего. Однако, в основном, частицы наполнителя остаются наноразмерными.

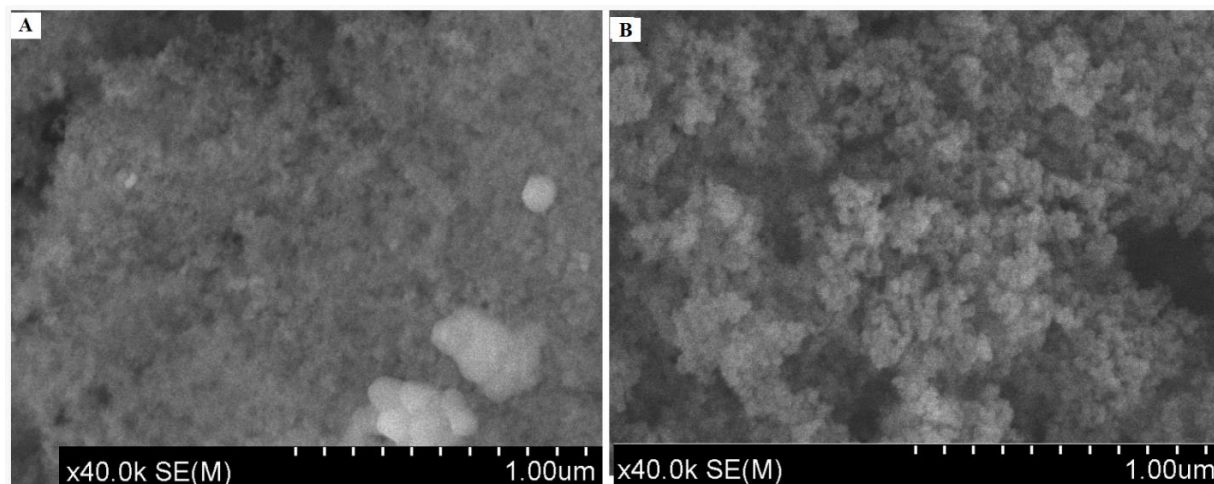


Рис. 1. СЭМ-изображения частиц SiO_2 :
(А) исходные; (В) модифицированные сополимером поли-(ГМА-со-ЛМА)

На рис. 2 представлены данные ИК-Фурье спектроскопии в области $50\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ исходных и модифицированных сополимерами частиц диоксида кремния. В спектре исходных частиц наблюдается широкий диапазон поглощения в области $3200\text{--}3600\text{ см}^{-1}$, связанный с асимметричными колебаниями связей О-Н гидроксильных групп на поверхности частиц. Характерные пики поглощения при 1079 , 811 и 456 см^{-1} соответствуют симметричным, асимметричным и деформационным валентным ко-

лебаниям связей Si-O-Si. В результате модификации сополимерами в спектрах наблюдаются характерные полосы колебаний карбонильной группы $1720\text{--}1740\text{ см}^{-1}$, валентные колебания С-Н связей метиленовой и метильной групп алкильных заместителей в области $2860\text{--}2925\text{ см}^{-1}$, и колебания при 1287 см^{-1} , соответствующие связи С-Ф. Таким образом, в результате модификации на поверхности частиц наполнителя формируется покрытие на основе функциональных сополимеров ГМА и АлМА/ФМА.

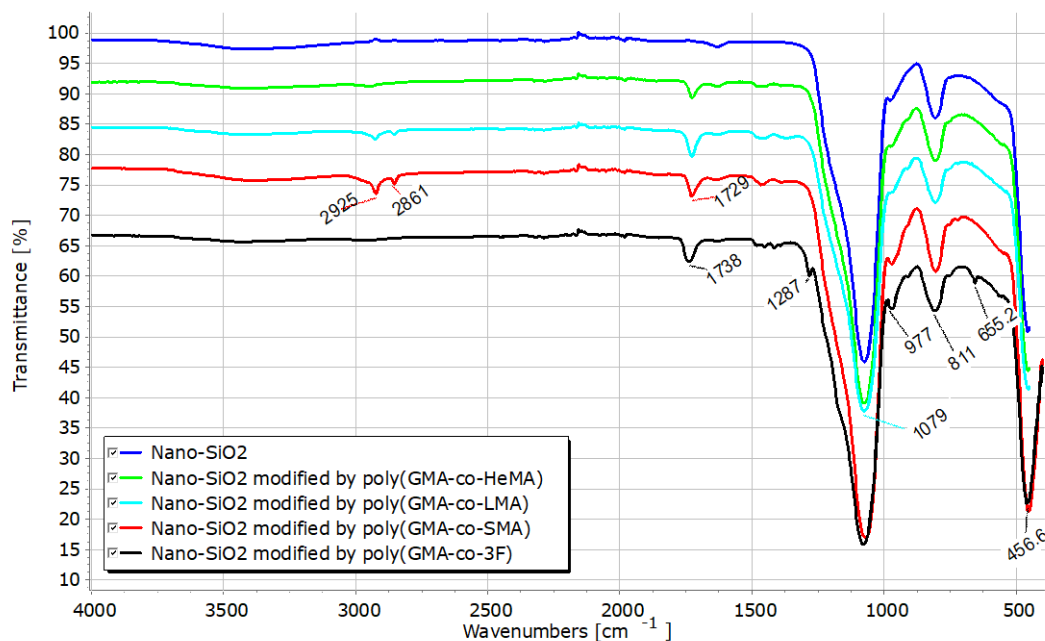


Рис. 2. ИК-спектры поверхности частиц SiO_2 до и после модификации сополимерами на основе глицидилметакрилата

Для оценки эффективности модификации поверхности наночастиц и определения темпе-

ратуры деструкции полимерных покрытий был проведен термогравиметрический анализ.

Из термограмм, представленных на рис. 3, видно, что для исходных частиц наполнителя наблюдается потеря массы (около 1,3 %) только в диапазоне температур от 40 °С до 110 °С, связанная с удалением адсорбированной на поверхности частиц воды. В результате моди-

фикации поверхности частиц сополимерами поли-(ГМА-со-СМА) и поли-(ГМА-со-3F) характерно изменение вида термограмм: наблюдается термическое разложение полимерных покрытий в области температур от 250 °С до 470 °С.

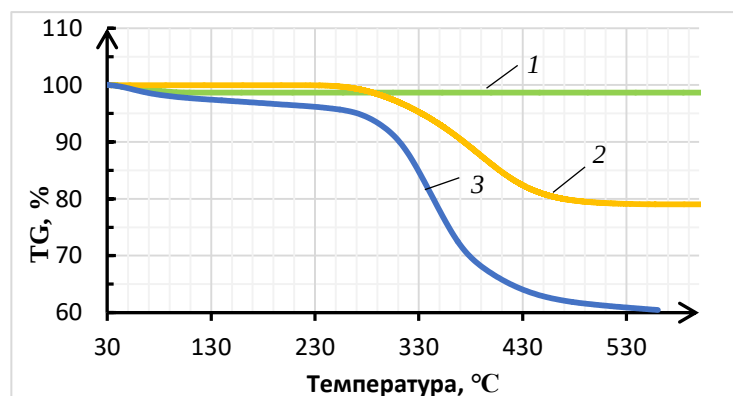


Рис. 3. Термограммы частиц SiO_2 :
1 – исходные; 2 – модифицированные поли-(ГМА-со-СМА);
3 – модифицированные поли-(ГМА-со-3F)

Для оптимизации процесса модификации поверхности частиц варьировали массовое соотношение $[\text{SiO}_2]:[\text{сополимер}] = 2:1, 1:1, 1:2$ (рис. 4, а). Оценку формирования покрытий на поверхности частиц проводили по изменению лиофильных свойств. Для этого SiO_2 до и после модификации насыпали тонким слоем на предметные стекла и измеряли угол смачивания. Из рис. 4 видно, что исходные частицы SiO_2 обладают гидрофильными свойствами: капли воды смачивают поверхность и практически мгновенно растекаются. При модификации наночастиц сополимером с массовым соотношением $[\text{SiO}_2]:[\text{сополимер}] = 2:1$ контактный угол возрастает до 125° . Увеличение содержания сополимера до соотношения 1:1 приводит к увеличению контактного угла до 165° . Однако при дальнейшем увеличении содержания сополимера до соотношения $[\text{SiO}_2]:[\text{сополимер}] 1:2$

контактный угол остается практически неизменным. По-видимому, при небольшом содержании $[\text{SiO}_2]:[\text{сополимер}]$ характерна неполная модификация поверхности частиц с сохранением участков с кислородсодержащими группами, а избыток сополимера при модификации может приводить к сглаживанию поверхности за счет образования агломератов и слипания частиц. Поэтому для дальнейших исследований использовали соотношение $[\text{SiO}_2]:[\text{сополимер}] = 1:1$. Из рис. 4, б видно, что структура сополимера (варьирование длины алкильного заместителя или использование фторсодержащего метакрилата) при выбранном соотношении $[\text{SiO}_2]:[\text{сополимер}]$ не приводит к значительному изменению смачивания поверхности частиц наполнителя, все модифицированные материалы характеризуются выраженными водоотталкивающими свойствами.

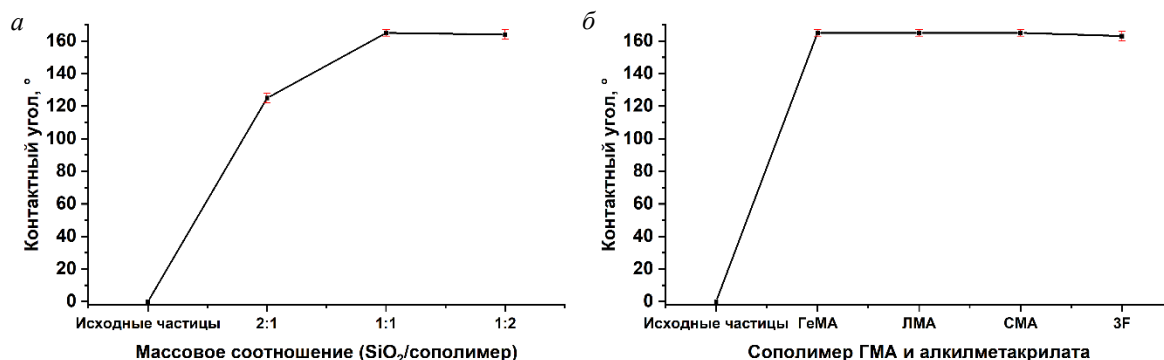


Рис. 4. Контактные углы на поверхности наполнителя:
а – модифицированного сополимером поли-(ГМА-со-ЛМА) при варьировании соотношения $[\text{SiO}_2]:[\text{сополимер}]$;
б – модифицированного сополимерами АлМА/ФМА при соотношении $[\text{SiO}_2]:[\text{сополимер}] = 1:1$

Известно, что супергидрофобные свойства покрытия определяются двумя основными факторами: низкой энергией поверхности модификатора и микротекстурой поверхности. В работе исследовали влияние состава композиционных покрытий на основе модифицированных частиц диоксида кремния и коммерческого связующего (полидиметилсилоксан (ПДМС) торговой марки Sylgard-184) на гидрофобные свойства поверхности. Покрытия на основе ПДМС на поверхности нержавеющей стали характеризуются гидрофобными свойствами с углами смачивания до 118° (рис. 5).

Введение в состав композиции модифицированных частиц наполнителя необходимо для формирования многоуровневой шероховатости. Из рис. 5 видно, что введение до 20 масс. % наполнителя обеспечивает переход в высокогидрофобное состояние с углами смачивания до 137° . Увеличение содержания наполнителя до 25 масс. % обеспечивает достижение супергидрофобного состояния смачивания, характеризуемого контактными углами $167 \pm 2^\circ$, при этом, дальнейшее увеличение содержания наполнителя не приводит к значимым изменениям угла смачивания.

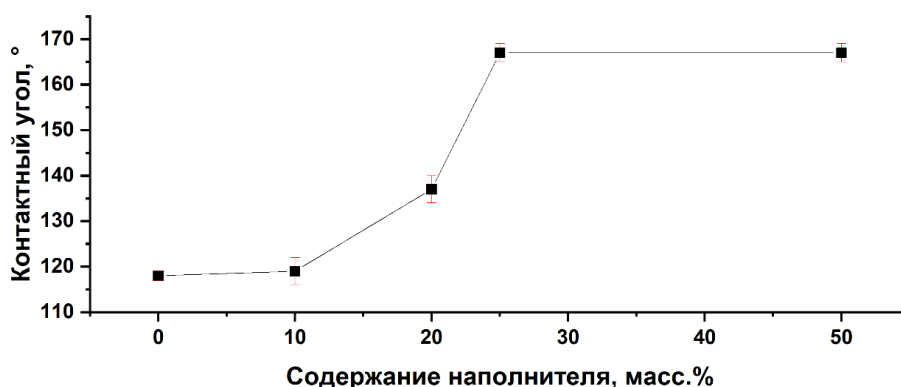


Рис. 5. Контактные углы на поверхности композиционного покрытия на основе полидиметилсилоксана торговой марки Sylgard-184 и частиц SiO_2 , модифицированных поли-(ГМА-со-ЛМА), при варьировании содержания наполнителя

Важно отметить, что количество вводимого наполнителя оказывает значительное влияние на качество и возможность практического применения композиционных покрытий. Так, при введении до 25 масс. % частиц SiO_2 в состав композиции обеспечивается формирование прочных и однородных пленок (рис. 6, а, б). Увеличение содержания наполнителя до 50 масс. % приводит к низкой адгезии к поверхности субстрата и отслаиванию покрытия. На фотографии поверхно-

сти (рис. 6, в) видно образование агломератов частиц наполнителя и участков, непокрытых полимерным связующим. Таким образом, для дальнейших исследований авторами выбраны композиции на основе ПДМС с содержанием наполнителя 25 масс. %, обеспечивающих формирование однородных супергидрофобных покрытий с начальными углами смачивания до 167° .

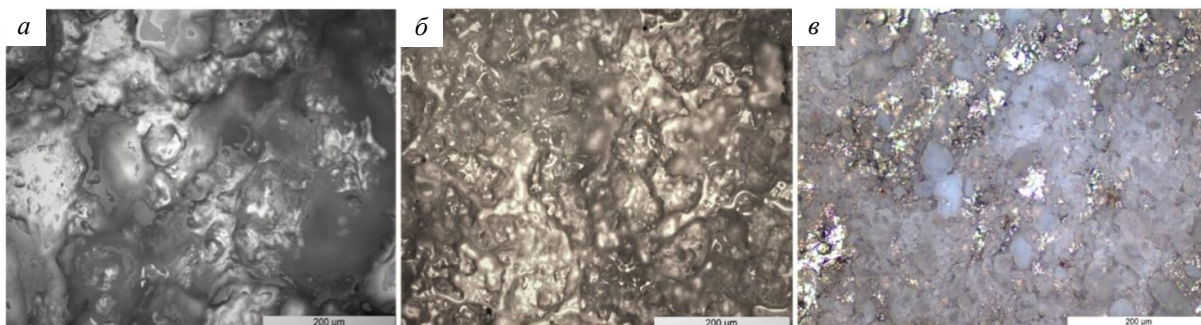


Рис. 6. Изображение поверхности композиционных покрытий на основе полидиметилсилоксана торговой марки Sylgard-184 и частиц SiO_2 , модифицированных поли-(ГМА-со-ЛМА), при варьировании содержания наполнителя: а – 10 масс. %; б – 25 масс. %; в – 50 масс. %

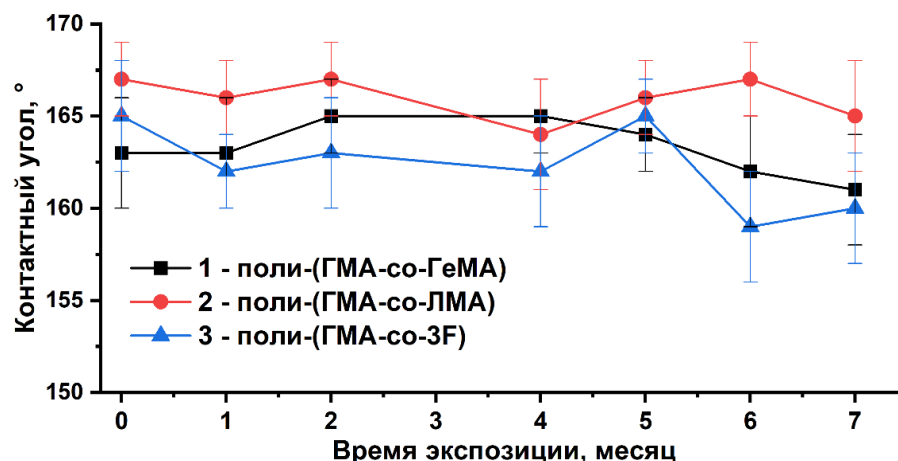


Рис. 7. Изменение углов смачивания в результате экспозиции на открытой площадке в условиях тропического климата на поверхности полимерного покрытия, наполненного модифицированными частицами SiO_2 :
1 – поли-(ГМА-со-ГеМА); 2 – поли-(ГМА-со-ЛМА); 3 – поли-(ГМА-со-3F)

Важным аспектом для изучения является стойкость привитого полимерного покрытия к факторам окружающей среды для обеспечения длительных антикоррозионных свойств поверхности субстрата. В рамках данной работы проводили изучение влияния состава модификатора на устойчивость супергидрофобного состояния в зависимости от времени экспозиции в условиях влажного тропического климата на открытой площадке с травяным покрытием (г. Хошимин, КИС КонЗо). Из рис. 7 видно, что в результате экспозиции в течение семи месяцев все образцы композиционных покрытий сохраняют супергидрофобное состояние с углами смачивания более 160° . Данный эксперимент продолжается.

Выводы

В результате исследования получены композиционные полимерные покрытия на основе полидиметилсилоксана, наполненного модифицированными наночастицами диоксида кремния, характеризующиеся супергидрофобными свойствами с углами смачивания до 167° . Методами ИК-Фурье спектроскопии и термогравиметрического анализа показано, что в результате модификации на поверхности частиц наполнителя формируется покрытие на основе функциональных сополимеров (фтор)алкилметакрилатов. В результате экспозиции в условиях влажного тропического климата на открытой площадке с травяным покрытием (г. Хошимин, КИС КонЗо) в течение семи месяцев образцы композиционных покрытий сохраняют супергидрофобное состояние с углами смачивания

более 160° . Данное исследование может стать основой для дальнейшего изучения особенностей формирования и свойств композитных покрытий на основе полидиметилсилоксана с улучшенными водоотталкивающими свойствами.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Hooda, A. и др. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings // *Progress in Organic Coatings*. – 2020. – Т. 142. – С. 105557.
2. Ellinas, K. и др. A Review of Fabrication Methods, Properties and Applications of Superhydrophobic Metals // *Processes*. – 2021. – Т. 9, № 4. – С. 666.
3. Liu, J. и др. Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – Т. 607. – С. 125498.
4. Piscitelli, F., Volpe A. Superhydrophobic Coatings for Corrosion Protection of Stainless Steel // *Aerospace*. – 2023. – Т. 11, № 1. – С. 3.
5. Guo, R., Zhou F. Superhydrophobic Surfaces for Drag Reduction // *Encyclopedia of Tribology*. Boston, MA: Springer US, 2013. – С. 3380–3387.
6. Zheng, K. и др. Effect of Superhydrophobic Composite Coatings on Drag Reduction in Laminar Flow // *ACS Applied Polymer Materials*. – 2020. – Т. 2, № 4. – С. 1614–1622.
7. Sun, P. и др. Ultrafast Self-Healing Superhydrophobic Surface for Underwater Drag Reduction // *Langmuir*. – 2022. – Т. 38, № 35. – С. 10875–10885.
8. Kurbanova, A. и др. Superhydrophobic SiO_2 /Trimethylchlorosilane Coating for Self-Cleaning Application of Construction Materials // *Coatings*. – 2022. – Т. 12, № 10. – С. 1422.
9. Jin, Z. и др. Superhydrophobic Self-Cleaning Hierarchical Micro-/Nanocomposite Coating with High Corrosion Resistance and Durability // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. – 2021. – Т. 9, № 11. – С. 4111–4121.
10. Hwang, G. B. и др. The Anti-Biofouling Properties of Superhydrophobic Surfaces are Short-Lived // *ACS Nano*. – 2018. – Т. 12, № 6. – С. 6050–6058.

11. *Rasitha, T. P.* и др. Long term antifouling performance of superhydrophobic surfaces in seawater environment: Effect of substrate material, hierarchical surface feature and surface chemistry // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – Т. 647. – С. 129194.
12. *Fan, L.* и др. Fabrication of Superhydrophobic Coatings by Using Spraying and Analysis of Their Anti-Icing Properties // *Coatings*. – 2023. – Т. 13, № 10. – С. 1792.
13. *Chen, B.* и др. Efficient oil–water separation coating with robust superhydrophobicity and high transparency // *Scientific Reports*. – 2022. – Т. 12, № 1. – С. 2187.
14. *Hou, W.* и др. Anti-icing performance of the superhydrophobic surface with micro-cubic array structures fabricated by plasma etching // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2020. – Т. 586. – С. 124180.
15. *Tuo, Y.* и др. Drag Reduction of Anisotropic Superhydrophobic Surfaces Prepared by Laser Etching // *Langmuir*. – 2019. – Т. 35, № 34. – С. 11016–11022.
16. *Heidari, G., Hosseini S.I.* Electrochemical fabrication of superhydrophobic and superoleophilic coating: applications in corrosion-resistant surfaces and oil cleanup // *Bulletin of Materials Science*. – 2021. – Т. 44, № 4. – С. 253.
17. *Şimşek, B., Karaman M.* Initiated chemical vapor deposition of poly(hexafluorobutyl acrylate) thin films for superhydrophobic surface modification of nanostructured textile surfaces // *Journal of Coatings Technology and Research*. – 2020. – Т. 17, № 2. – С. 381–391.
18. *Kolyaganova, O.* и др. Modification of wood with copolymers based on glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates for imparting superhydrophobic properties // *Journal of Applied Polymer Science*. – 2022. – Т. 139, № 7.
19. *Oh, J.-H., Moon M.-W., Park C.H.* Effect of crystallinity on the recovery rate of superhydrophobicity in plasma-nanostructured polymers // *RSC Advances*. – 2020. – Т. 10, № 18. – С. 10939–10948.
20. *Lan, L.* и др. Preparation and Wetting Mechanism of Laser-Etched Composite Self-Assembled 1 H ,1 H ,2 H ,2 H -Perfluorodecyltriethoxysilane Superhydrophobic Surface Coating // *physica status solidi (a)*. – 2022. – Т. 219, № 3.
21. *Wu, W.* и др. Electrochemical polishing assisted selective laser melting of biomimetic superhydrophobic metallic parts // *Applied Surface Science*. – 2022. – Т. 596. – С. 153601.
22. *Huang, X.* и др. Chemical vapor deposition of transparent superhydrophobic anti-Icing coatings with tailored polymer nanoarray architecture // *Chemical Engineering Journal*. – 2023. – Т. 454. – С. 139981.
23. *Coclite, A. M., Shi Y., Gleason K.K.* Super-Hydrophobic and Oleophobic Crystalline Coatings by Initiated Chemical Vapor Deposition // *Physics Procedia*. – 2013. – Т. 46. – С. 56–61.
24. *Wang, H.* и др. Facile preparation of superamphiphobic epoxy resin/modified poly(vinylidene fluoride)/fluorinated ethylene propylene composite coating with corrosion/wear-resistance // *Applied Surface Science*. – 2015. – Т. 357. – С. 229–235.
25. *Kanthasamy, R.* и др. The Effects of Solvent on Superhydrophobic Polyurethane Coating Incorporated with Hydrophilic SiO₂ Nanoparticles as Antifouling Paint // *Polymers*. – 2023. – Т. 15, № 6. – С. 1328.
26. *Li, C.* и др. Non-Fluorinated, Superhydrophobic Binder-Filler Coatings on Smooth Surfaces: Controlled Phase Separation of Particles to Enhance Mechanical Durability // *Langmuir*. – 2021. – Т. 37, № 10. – С. 3104–3112.
27. *Bai, X.* и др. Synthesis of TiO₂ based superhydrophobic coatings for efficient anti-corrosion and self-cleaning on stone building surface // *Journal of Cleaner Production*. – 2022. – Т. 380. – С. 134975.
28. *Li, H., Lin X., Wang H.* Fabrication and Evaluation of Nano-TiO₂ Superhydrophobic Coating on Asphalt Pavement // *Materials*. – 2021. – Т. 14, № 1. – С. 211.
29. *Lyu, J.* и др. Flexible superhydrophobic ZnO coating harvesting antibacterial and washable properties // *Materials Letters*. – 2022. – Т. 314. – С. 131730.
30. *Bryuzgin, E.* и др. The Superhydrophobic State Stability of Coatings Based on Copolymers of Glycidyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates on Cotton Fabric Surface // *Fibers and Polymers*. – 2020. – Т. 21, № 5. – С. 1032–1038.
31. *Shilin, A. K.* и др. One-stage method for obtaining superhydrophobic coatings containing filler particles // *Izvestia volgograd state technical university*. – 2023. – № 12(283). – С. 61–69.

REFERENCES

1. *Hooda, A.* и др. A review on fundamentals, constraints and fabrication techniques of superhydrophobic coatings // *Progress in Organic Coatings*. 2020. Т. 142. С. 105557.
2. *Ellinas, K.* и др. A Review of Fabrication Methods, Properties and Applications of Superhydrophobic Metals // *Processes*. 2021. Т. 9, № 4. С. 666.
3. *Liu, J.* и др. Fabrication of superhydrophobic coatings for corrosion protection by electrodeposition: A comprehensive review // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Т. 607. С. 125498.
4. *Piscitelli, F., Volpe A.* Superhydrophobic Coatings for Corrosion Protection of Stainless Steel // *Aerospace*. 2023. Т. 11, № 1. С. 3.
5. *Guo, R., Zhou F.* Superhydrophobic Surfaces for Drag Reduction // *Encyclopedia of Tribology*. Boston, MA: Springer US, 2013. С. 3380–3387.
6. *Zheng, K.* и др. Effect of Superhydrophobic Composite Coatings on Drag Reduction in Laminar Flow // *ACS Applied Polymer Materials*. 2020. Т. 2, № 4. С. 1614–1622.
7. *Sun, P.* и др. Ultrafast Self-Healing Superhydrophobic Surface for Underwater Drag Reduction // *Langmuir*. 2022. Т. 38, № 35. С. 10875–10885.
8. *Kurbanova, A.* и др. Superhydrophobic SiO₂/Trimethylchlorosilane Coating for Self-Cleaning Application of Construction Materials // *Coatings*. 2022. Т. 12, № 10. С. 1422.
9. *Jin, Z.* и др. Superhydrophobic Self-Cleaning Hierarchical Micro-/Nanocomposite Coating with High Corrosion Resistance and Durability // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2021. Т. 9, № 11. С. 4111–4121.
10. *Hwang, G. B.* и др. The Anti-Biofouling Properties of Superhydrophobic Surfaces are Short-Lived // *ACS Nano*. 2018. Т. 12, № 6. С. 6050–6058.
11. *Rasitha, T. P.* и др. Long term antifouling performance of superhydrophobic surfaces in seawater environment: Effect of substrate material, hierarchical surface feature and surface chemistry // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2022. Т. 647. С. 129194.
12. *Fan, L.* и др. Fabrication of Superhydrophobic Coatings by Using Spraying and Analysis of Their Anti-Icing Properties // *Coatings*. 2023. Т. 13, № 10. С. 1792.
13. *Chen, B.* и др. Efficient oil–water separation coating with robust superhydrophobicity and high transparency // *Scientific Reports*. 2022. Т. 12, № 1. С. 2187.

14. Hou, W. и др. Anti-icing performance of the superhydrophobic surface with micro-cubic array structures fabricated by plasma etching // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2020. Т. 586. С. 124180.
15. Tuo, Y. и др. Drag Reduction of Anisotropic Superhydrophobic Surfaces Prepared by Laser Etching // *Langmuir*. 2019. Т. 35, № 34. С. 11016–11022.
16. Heidari, G., Hosseini S.I. Electrochemical fabrication of superhydrophobic and superoleophilic coating: applications in corrosion-resistant surfaces and oil cleanup // *Bulletin of Materials Science*. 2021. Т. 44, № 4. С. 253.
17. Şimşek, B., Karaman M. Initiated chemical vapor deposition of poly(hexafluorobutyl acrylate) thin films for superhydrophobic surface modification of nanostructured textile surfaces // *Journal of Coatings Technology and Research*. 2020. Т. 17, № 2. С. 381–391.
18. Kolyaganova, O. и др. Modification of wood with copolymers based on glycidyl methacrylate and alkyl methacrylates for imparting superhydrophobic properties // *Journal of Applied Polymer Science*. 2022. Т. 139, № 7.
19. Oh, J.-H., Moon M.-W., Park C.H. Effect of crystallinity on the recovery rate of superhydrophobicity in plasma-nanostructured polymers // *RSC Advances*. 2020. Т. 10, № 18. С. 10939–10948.
20. Lan, L. и др. Preparation and Wetting Mechanism of Laser-Etched Composite Self-Assembled 1 H ,1 H ,2 H ,2 H -Perfluorodecyltriethoxysilane Superhydrophobic Surface Coating // *physica status solidi (a)*. 2022. Т. 219, № 3.
21. Wu, W. и др. Electrochemical polishing assisted selective laser melting of biomimetic superhydrophobic metallic parts // *Applied Surface Science*. 2022. Т. 596. С. 153601.
22. Huang, X. и др. Chemical vapor deposition of transparent superhydrophobic anti-Icing coatings with tailored polymer nanoarray architecture // *Chemical Engineering Journal*. 2023. Т. 454. С. 139981.
23. Coclite, A. M., Shi Y., Gleason K.K. Super-Hydrophobic and Oleophobic Crystalline Coatings by Initiated Chemical Vapor Deposition // *Physics Procedia*. 2013. Т. 46. С. 56–61.
24. Wang, H. и др. Facile preparation of superamphiphobic epoxy resin/modified poly(vinylidene fluoride)/fluorinated ethylene propylene composite coating with corrosion/wear-resistance // *Applied Surface Science*. 2015. Т. 357. С. 229–235.
25. Kanthasamy, R. и др. The Effects of Solvent on Superhydrophobic Polyurethane Coating Incorporated with Hydrophilic SiO₂ Nanoparticles as Antifouling Paint // *Polymers*. 2023. Т. 15, № 6. С. 1328.
26. Li, C. и др. Non-Fluorinated, Superhydrophobic Binder-Filler Coatings on Smooth Surfaces: Controlled Phase Separation of Particles to Enhance Mechanical Durability // *Langmuir*. 2021. Т. 37, № 10. С. 3104–3112.
27. Bai, X. и др. Synthesis of TiO₂ based superhydrophobic coatings for efficient anti-corrosion and self-cleaning on stone building surface // *Journal of Cleaner Production*. 2022. Т. 380. С. 134975.
28. Li, H., Lin X., Wang H. Fabrication and Evaluation of Nano-TiO₂ Superhydrophobic Coating on Asphalt Pavement // *Materials*. 2021. Т. 14, № 1. С. 211.
29. Lyu, J. и др. Flexible superhydrophobic ZnO coating harvesting antibacterial and washable properties // *Materials Letters*. 2022. Т. 314. С. 131730.
30. Bryuzgin, E. и др. The Superhydrophobic State Stability of Coatings Based on Copolymers of Glycidyl Methacrylate and Alkyl Methacrylates on Cotton Fabric Surface // *Fibers and Polymers*. 2020. Т. 21, № 5. С. 1032–1038.
31. Shilin, A. K. и др. One-stage method for obtaining superhydrophobic coatings containing filler particles // *Izvestia volgograd state technical university*. 2023. № 12(283). С. 61–69.

*M. D. Le¹, V. V. Klimov², E. V. Bryuzgin², O. V. Kolyaganova²
A. V. Navrotsky², C. H. Nguyen¹, T. L. T. Chan¹, T. N. Phan¹, B. T. Ngo¹*

SUPERHYDROPHOBIC COATINGS BASED ON MODIFIED SILICA NANOPARTICLES

¹ Southern Branch of Joint Vietnam – Russia Tropical Science
and Technology Research Center, Ho Chi Minh City, Vietnam

² Volgograd State Technical University

Abstract. In this work we discuss the modification of silica nanoparticles with functional copolymers of (fluoro)alkyl methacrylates. Features of formation of composite coatings based on polydimethylsiloxane filled with modified silica nanoparticles are shown. Coatings with optimal ratio [polymer binder]:[filler] are characterized by superhydrophobic properties with wetting angles up to 167° and after 7 months of climatic tests in tropical climate are shown to retain their properties.

Keywords: polymer coatings, methacrylic copolymers, superhydrophobicity, roughness, silicon dioxide