

УДК 544.72:544.015.4

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ СУПЕРГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ ПДМС И MQ-СМОЛЫ НА ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ

© 2023 г. Н. Денман¹, А. М. Емельяненко¹, О. А. Серенко²*, Л. Б. Бойнович¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

²Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН,
ул. Вавилова, 28, стр. 1, Москва, 119991 Россия

*e-mail: o_serenko@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 30.05.2023 г.

После доработки 15.06.2023 г.

Принята к публикации 15.06.2023 г.

Исследованы покрытия на основе полидиметилсилоксанового каучука (ПДМС), сшитого MQ-смолой при разном ее содержании. Соотношение ПДМС : MQ-смола составляло 2 : 1, 1 : 1 и 2 : 1. Показано, что нанесение методом спин-коатинга или дип-коатинга гидрофобной композиции состава ПДМС : MQ = 1 : 1, не содержащей фторированных групп, на предварительно текстурированную поверхность позволяет получить супергидрофобные покрытия. Покрытия характеризуются экстремально высокими углами смачивания (170°) и углами скатывания не более 4° . Анализ изменения угла смачивания, поверхностного натяжения, контактного диаметра и объема капли воды, длительное время находящейся в контакте с покрытием, свидетельствует о высокой гидролитической стойкости полученных покрытий.

DOI: 10.31857/S0023291223600414, EDN: OLUQMA

ВВЕДЕНИЕ

Супергидрофобными называют поверхности, на которых капли воды характеризуются углом смачивания более 150° , малым гистерезисом смачивания, углом скатывания капли не более 5° [1]. Супергидрофобность поверхности достигается путем формирования иерархической разноразмерной шероховатости, включая наноуровень, и низкой поверхностной энергией материала [1–5]. Получению этих покрытий посвящено множество работ, их результаты обобщены в многочисленных обзорах и монографиях. Несмотря на многообразие предлагаемых вариантов, их можно условно разделить на три основные группы: гидрофобный полимерный (олигомерный) состав наносят на предварительно текстурированную подложку; гидрофобную композицию с наноразмерными частицами используют для нанесения на гладкую поверхность; формируют текстуру на нанесенном гидрофобном покрытии с использованием физических или химических методов. Среди перечисленных способов применение гидрофобных полимерных составов с наноразмерными частицами выглядит коммерчески привлекательным и менее затратным, так как не требует дополнительных технологических приемов. Однако этот ва-

риант имеет ряд недостатков, например, формируется неконтролируемая шероховатость покрытия из-за агломерации наночастиц. Необходимость введения модификаторов для ее предотвращения приводит к нестабильности и неоднородности химического состава внешнего поверхностного слоя, что усложняет прогнозирование свойств покрытий при их длительной эксплуатации.

Среди гидрофобных композиций кремнийорганические полимеры и их производные занимают особое место в силу своих ценных свойств [6–10]. При этом предпочтение как эффективным гидрофобизаторам отдается функциональным фторкремнийорганическим соединениям. Однако получение надежных, долговечных гидрофобных покрытий на основе силиконовых каучуков связано с необходимостью решения другой проблемы — повышение их механических характеристик путем использования различных вулканизующих агентов, наполнителей и т.д.

В работах [11–16] в качестве сшивающего и армирующего компонента полидиметилсилоксанового каучука (ПДМС) были использованы MQ-смолы. Их органо-неорганическая структура, включающая “жесткое кремнеземное ядро — мягкую кремнийорганическую оболочку” [17–19]

обеспечивает хорошую совместимость с ПДМС и равномерное распределение MQ-смолы по объему кремнийорганической матрицы, при этом неорганические блоки, входящие в химическую структуру смолы, выполняют функцию молекулярного наполнителя [15, 16]. Содержание MQ-сополимера можно варьировать в широких пределах, получая однородные пленки с улучшенными механическими свойствами без образования плохо контролируемых по размеру агрегатов наполнителя.

В настоящей работе мы использовали композиции ПДМС и MQ-смолы разных составов для их нанесения на предварительно текстурированную поверхность с последующим отверждением с целью исследования гидролитической стойкости создаваемых покрытий при длительном непрерывном контакте с водой, анализа возможности получения супергидрофобных покрытий с экстремальными свойствами на основе кремнийорганических полимеров без фторсодержащих групп.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение композиций. Использовали ПДМС марки СКТН-А ($M_w = 31500$, $M_w/M_n = 1.7$), содержащий 0.14 мас. % 3-аминопропилдиэтоксисилильных концевых групп. Методика его получения описана ранее [15]. Сшивающим агентом служила MQ-смола $[\text{SiO}_2]_{1.32}[\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{1.5}]_{0.68}[\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$ ($M_w = 14.2 \times 10^3$, $M_w/M_n = 1.3$), полученная по известной методике [17, 18]. Соотношение $M : Q = 1 : 2$, здесь M — моно- $((\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{1/2})$, Q — тетра-терминальные группы $(\text{SiO}_{4/2})$, содержание ОН-групп в MQ-смоле — 5.8 мас. %.

Получение пленок из смеси ПДМС-MQ. Раствор концентрации 10 мас. % компонентов в смеси растворителей бутилацетат : метилтретбутиловый эфир = 1 : 5 выливали на целлофановую подложку диаметром 70 мм. После испарения основной части растворителя при комнатной температуре в течение двух суток пленку композиции снимали с целлофановой подложки, переносили на фторопластовую подложку и сушили при 200°C в течение двух часов. После этого отвержденные пленки снимали с подложки. Были получены образцы с соотношением компонентов ПДМС : MQ = 1 : 2; 1 : 1 и 2 : 1. Толщина пленок ~ 100 мкм.

Изготовление текстурированной алюминиевой подложки. Шероховатые подложки размером 15 × 15 мм из алюминиевого сплава Д16 получали методом лазерного текстурирования [20], которое проводили на лазерном комплексе для маркировки и гравировки ARGENT (Центр лазерных технологий, Россия) с иттербиевым волоконным лазером с рабочей длиной волны излучения 1064 нм и размером пятна в зоне обработки 40 мкм. Скорость сканирования лазерного луча составляла 200 мм/с, плотность линий сканирования 150 мм⁻¹, дли-

тельность импульсов 200 нс, частота их следования 20 кГц.

Текстурированные подложки помещали в дистиллированную воду и подвергали кавитационному воздействию в ультразвуковой ванне для удаления слабо связанных с поверхностью наночастиц, после чего сушили в течение 30 мин при 120°C. Затем для обогащения адсорбционно-активными центрами подложки обрабатывали кислородной плазмой при давлении 20–50 Па на установке Plasma Cleaner PDC-030 (Zhengzhou CY Scientific Instrument, Китай).

Получение покрытий на текстурированной Al-подложке. Покрытия наносили методом спин-коутинга или дип-коутинга. При нанесении методом спин-коутинга на вращающуюся с постоянной скоростью 750 об/мин шероховатую алюминиевую подложку размером 15 × 15 мм наносили 50 мкл раствора смеси компонентов в этилацетате. Концентрацию компонентов ПДМС и MQ в растворе варьировали от 2.7 до 6.7 мас. %. Вращение подложки продолжали до ее полного визуального высыхания. После этого образцы помещали в сушильный шкаф ШС-80-02 СПУ (Смоленское СКТБ СПУ, Россия) и отверждали по ступенчатому режиму: 60 мин при 65°C, 60 мин при 120°C, 120 мин при 200°C.

При использовании метода дип-коутинга шероховатую подложку вертикально помещали в раствор смеси ПДМС : MQ = 1 : 1 концентрации 4 мас. % в этилацетате. Затем раствор откачивали перистальтическим насосом для обеспечения одинаковой скорости движения фронта раствора вдоль всей подложки. Скорость опускания фронта жидкости составляла 2 мм/с. После визуального высыхания образцов их помещали в термошкаф и отверждали по следующему режиму: 60 мин при 65°C, 60 мин при 120°C, 240 мин при 200°C.

Методы исследования

Механические характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине “Autograph AGS-H” (Shimadzu, Япония) при скорости растяжения 10 мм/мин. Образцы имели вид полосок с размером рабочей части 3 × 20 мм.

Измерение углов смачивания проводили на установке, описанной в работе [21]. Значение угла смачивания усредняли по 6 измерениям в разных областях поверхности образца. По известной методике с применением цифровой обработки видеозаписей сидящей капли [22] определяли параметры смачивания: краевого угол, поверхностное натяжение, контактный диаметр, объем и площадь поверхности капли.

Угол скатывания определяли как угол наклона поверхности образца, при котором начинала движение капля объемом 15 мкл. Угол скатывания

Таблица 1. Свойства пленок на основе смеси ПДМС и MQ-сополимера

Наименование показателя	Значение для пленок состава ПДМС : MQ-смола		
	2 : 1	1 : 1	1 : 2
Прочность при разрыве, МПа	6.8 ± 0.3	9.2 ± 0.3	12.1 ± 0.7
Относительное удлинение при разрыве, %	27 ± 11	80 ± 5	42 ± 5
Угол смачивания, град	111 ± 1	111 ± 3	105.5 ± 0.9

измеряли с помощью гониометрической шкалы. Усреднение проводили по 10 измерениям.

Исследование стойкости покрытий к воде. Гидролитическую стойкость полученных покрытий при длительном контакте с водными средами при комнатной температуре ($22 \pm 2^\circ\text{C}$) оценивали по изменению углов смачивания и по изменению поверхностного натяжения капли воды, контактирующей с покрытием. Образец помещали в двустенную кювету, в которой для подавления испарения капли обеспечивалась относительная влажность, близкая к 100%, при помощи пропитанных водой фильтров. Для детальной интерпретации эволюции углов смачивания и поверхностного натяжения дополнительно определяли такие параметры капли воды, как объем, контактный диаметр и площадь поверхности капли.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства пленок на основе смеси ПДМС : MQ с разным соотношением компонентов приведены в табл. 1. Прочность при разрыве образцов увеличивается, а относительное удлинение при разрыве, наоборот, уменьшается с ростом содержания MQ-смолы, выполняющей функцию молекулярного наполнителя и сшивающего агента. Углы смачивания пленок вне зависимости от состава больше 90° , что указывает на их гидрофобность. Однако, следует отметить, что значения углов смачивания близки к значениям, характерным для гладких силиконовых покрытий, что свидетельствует о том, что шероховатость поверхности пленок, обеспечиваемая MQ-сополимером, оказывает недостаточной для значительного повышения углов смачивания.

Эффект состава пленки проявляется при длительном нахождении капли воды на ее поверхности. Кинетические зависимости изменения угла смачивания, поверхностного натяжения, контактного диаметра и объема капли воды приведены на рис. 1. Эксперимент проводили при влажности, близкой к 100%, что позволяет минимизировать эффект испарения капли в течение времени наблюдения. Так, изменение объема капель (V/V_0 , где V — текущий, V_0 — исходный объемы капли) на образцах разного состава за 120 мин не превысило 6%.

Угол смачивания и поверхностное натяжение капли на поверхности пленки состава ПДМС : MQ = 2 : 1 монотонно уменьшаются с увеличением времени ее нахождения на образце, при этом увеличивается, но не более, чем на 4%, контактный диаметр капли. В случае ПДМС : MQ = 1 : 1 угол смачивания и поверхностное натяжение капли остаются стабильными в течение 30 мин, но при дальнейшем наблюдении значения этих параметров монотонно уменьшаются, при этом контактный диаметр капли увеличивается не более, чем на 2%. При нахождении капли на образце состава ПДМС : MQ = 1 : 2 контролируемые параметры смачивания капли мало изменяются за все время наблюдения. Например, угол смачивания через 120 мин уменьшается всего лишь на 1° . Следовательно, увеличение содержания MQ-смолы в ПДМС способствует стабильности свойств поверхности при ее длительном контакте с каплей воды во влажной среде.

В общем случае, уменьшение угла смачивания капли при ее контакте с покрытием во влажной среде можно объяснить несколькими причинами: частичным испарением капли, образованием на поверхности тонкой смачивающей/адсорбционной пленки воды, гидратацией поверхности полимера и, наконец, набуханием полимерного покрытия. Последние две причины обусловлены изменением состояния межфазной границы капля—покрытие. Образование смачивающей/адсорбционной пленки указывает на изменение свойств границы покрытие—пар и является следствием выигрыша поверхностной энергии покрытия при адсорбции на нем молекул воды.

В случае гидрофобных материалов, к которым относятся анализируемые гидрофобные композиции, адсорбция воды на их поверхности может быть вызвана наличием центров адсорбции, роль которых способны выполнить полярные группы, присутствующие в химической структуре полимерных компонентов композиции. В частности, к ним относятся NH_2 -концевые группы каучука и ОН-группы MQ-смолы. Сшивка ПДМС MQ-смолой в условиях сушки при естественной влажности, а затем при повышенной температуре, сопровождается прохождением нескольких процессов. Среди наиболее значимых: удлинение цепи, формирование узлов сетки при взаимодействии

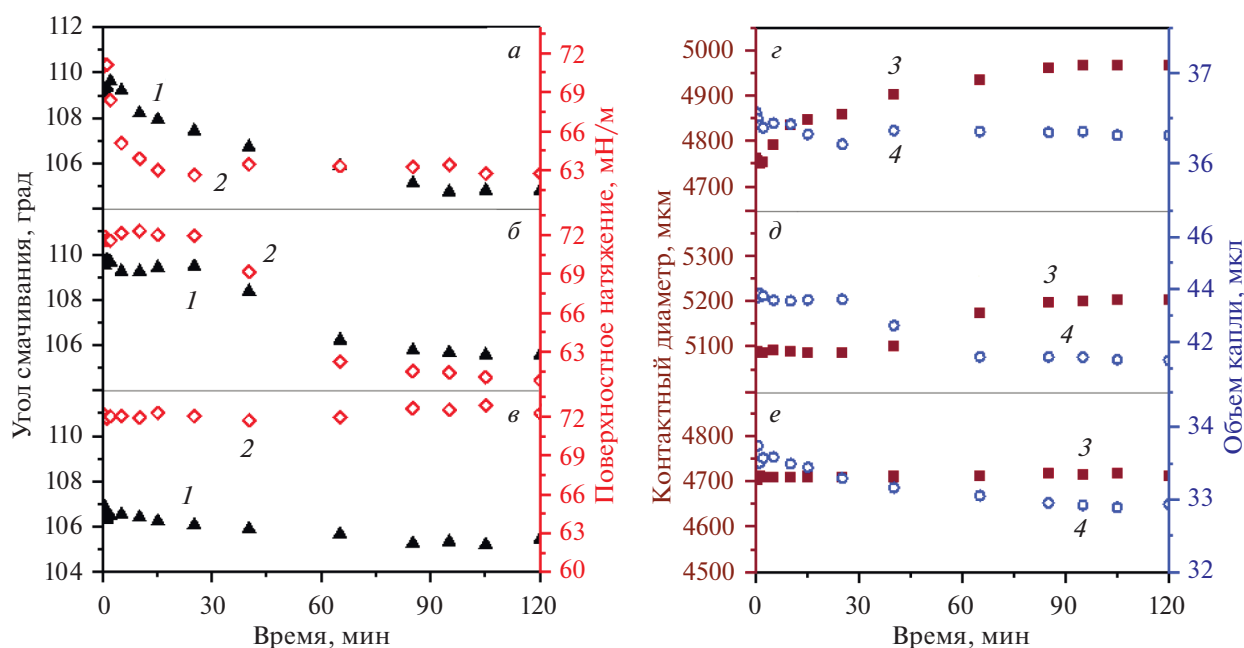


Рис. 1. Кинетические зависимости угла смачивания (1) и поверхностного натяжения (2) (а–в), контактного диаметра (3) и объема капли воды (4) (г–е) при ее нахождении на поверхности пленок состава ПДМС : MQ = 2 : 1 (а, г), 1 : 1 (б, д) и 1 : 2 (в, е).

концевых этоксигрупп макромолекул каучука; образование многоцентровых кластеров при взаимодействии гидроксильных групп на поверхности высокомолекулярных блоков MQ-смолы с концевыми этоксигруппами ПДМС; формирование системы водородных связей между NH_2 -группами каучука и гидроксильными группами MQ-смолы [15, 16].

Повышение стойкости покрытия с увеличением содержания в нем MQ-сополимера, являющегося сшивающим агентом, может рассматриваться, как косвенное указание на тот факт, что основной причиной падения поверхностного натяжения капли при ее длительном контакте с водой является десорбция с поверхности несшитых олигомеров полидиметилсилоксанового каучука. Кроме того, остаточные этоксигруппы способны гидролизироваться с образованием этилового спирта, который тоже понижает поверхностное натяжение капли. Таким образом, для придания гидролитической стойкости покрытию необходимо такое количество MQ-смолы, которое обеспечит полную вовлеченность молекул ПДМС в сшивку. С другой стороны, в структуре MQ-смолы присутствуют гидроксигруппы, которые при дальнейшем увеличении ее содержания будут уменьшать угол смачивания покрытия водной средой. Так, краевой угол для пленки состава ПДМС : MQ = 1 : 2 несколько меньше, чем для пленок с пониженным содержанием MQ-смолы. Следовательно, можно говорить об оптимальном содержании MQ-смолы.

Состав ПДМС : MQ = 1 : 2, как наиболее стойкий из исследованных композиций к воде, использовали для получения супергидрофобных покрытий. Для этого растворы ПДМС : MQ с концентрацией от 2.7 до 6.7 мас. % наносили на иерархически шероховатую алюминиевую подложку методом спин-коатинга. Полученные образцы характеризовали углами смачивания и скатывания (рис. 2).

При концентрации раствора не более 4 мас. % угол смачивания покрытия достигает 170° , а угол скатывания — не превышает 4° . При дальнейшем увеличении концентрации наносимого раствора угол смачивания уменьшается, а угол скатывания, наоборот, возрастает. Очевидно, что при использовании разбавленных растворов смеси ПДМС и MQ (при концентрации раствора до 4 мас. %) наносимое покрытие оказывается достаточно тонким, чтобы сохранить особенности рельефа текстурированной подложки и обеспечить высокие углы смачивания и низкие углы скатывания. При увеличении концентрации наносимого раствора (более 4 мас. %) и, как следствие, увеличении толщины покрытия, шероховатость смоченной поверхности снижается. На подложке имеют место локальные утолщения, что ведет к образованию точечных дефектов — центров пиннинга линии трехфазного контакта.

Рост угла скатывания начинается при использовании раствора концентрации 4.0 мас. %, а уменьшение углов смачивания наблюдается при

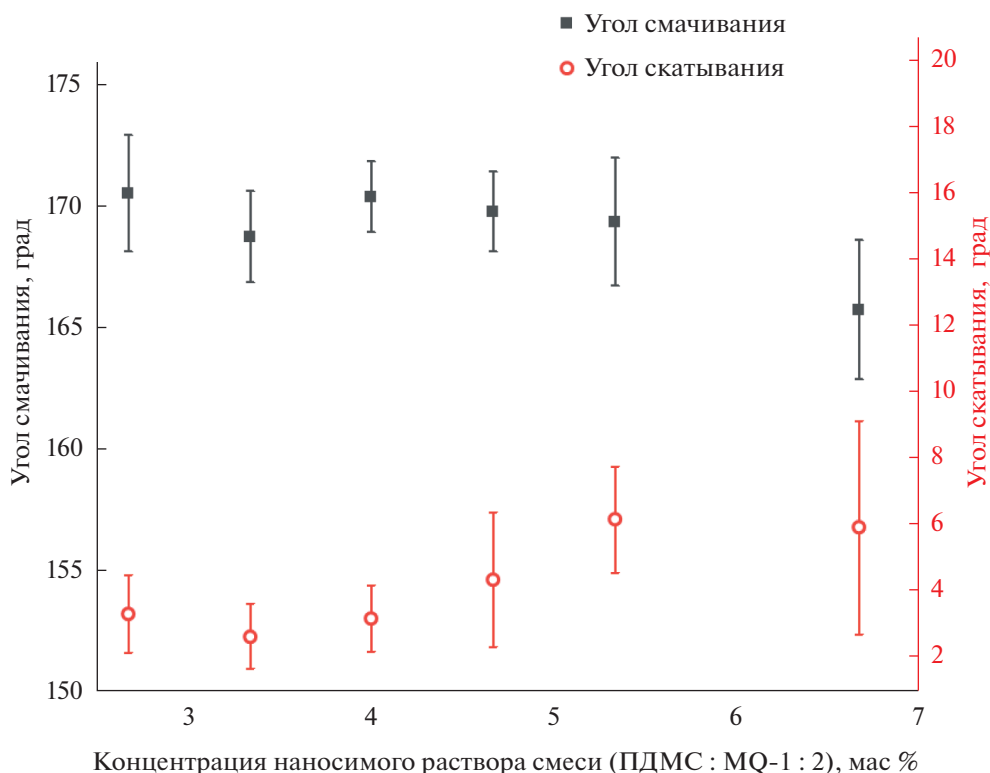


Рис. 2. Зависимость углов смачивания и углов скатывания капли воды на поверхности полимерной пленки на текстурированной подложке от концентрации раствора ПДМС : MQ = 1 : 2 в этилацетате. Покрытие наносили методом спин-коатинга.

получении покрытия из более концентрированного раствора — 5.5 мас. % (рис. 2). Эти данные показывают, что изменение углов скатывания при увеличении концентрации раствора является более чувствительной характеристикой к толщине полимерной пленки на текстурированной подложке и локальным поверхностным дефектам покрытия.

На рис. 3 приведены кинетические зависимости параметров смачивания супергидрофобного покрытия, полученного с использованием раствора ПДМС : MQ = 1 : 1 концентрации 4 мас. %, при длительном контакте с каплей воды на его поверхности во влажной среде. Наблюдение за каплей на поверхности шероховатого покрытия позволило выявить некоторые особенности смачивания. Первое, что следует отметить, что спустя 72 ч изменение объема капли не превысило 13%. В течение первых суток наблюдения поверхностное натяжение капли воды уменьшается, но не более, чем на 1 мН/м. Дальнейшее его незначительное уменьшение в большей мере вызвано испарением и уменьшением площади поверхности капли, что эффективно приводит к увеличению поверхностной концентрации веществ, способствующих понижению ее поверхностного натяжения (см. выше).

Кинетические зависимости угла смачивания и контактного диаметра капли можно разбить на три этапа. На первом этапе (первые 6–7 ч) контактный диаметр увеличивается, а угол смачивания уменьшается. Это вызвано, с одной стороны, гидрофилизацией поверхности из-за процессов, описанных выше, а с другой — установлением равновесия между текстурированным покрытием и окружающими парами воды. На втором этапе (от 6–7 до 12 ч) при постоянном контактном диаметре капли отмечается более плавное уменьшение угла смачивания, вызванное ее испарением. Наконец, на третьем этапе (спустя 12 ч) испарение капли сопровождается уменьшением контактного диаметра и устанавливается постоянный угол смачивания.

Отсутствие значимого уменьшения поверхностного натяжения и угла смачивания при длительном (72 ч) контакте капли с поверхностью указывает на то, что полученное супергидрофобное покрытие на основе ПДМС : MQ = 1 : 1 является стойким к воздействию воды.

Ввиду ряда ограничений метода спин-коатинга, таких как размеры и геометрия образца, нами также была исследована возможность нанесения покрытия на иерархически шероховатую подложку с использованием метода дип-коатинга, поз-

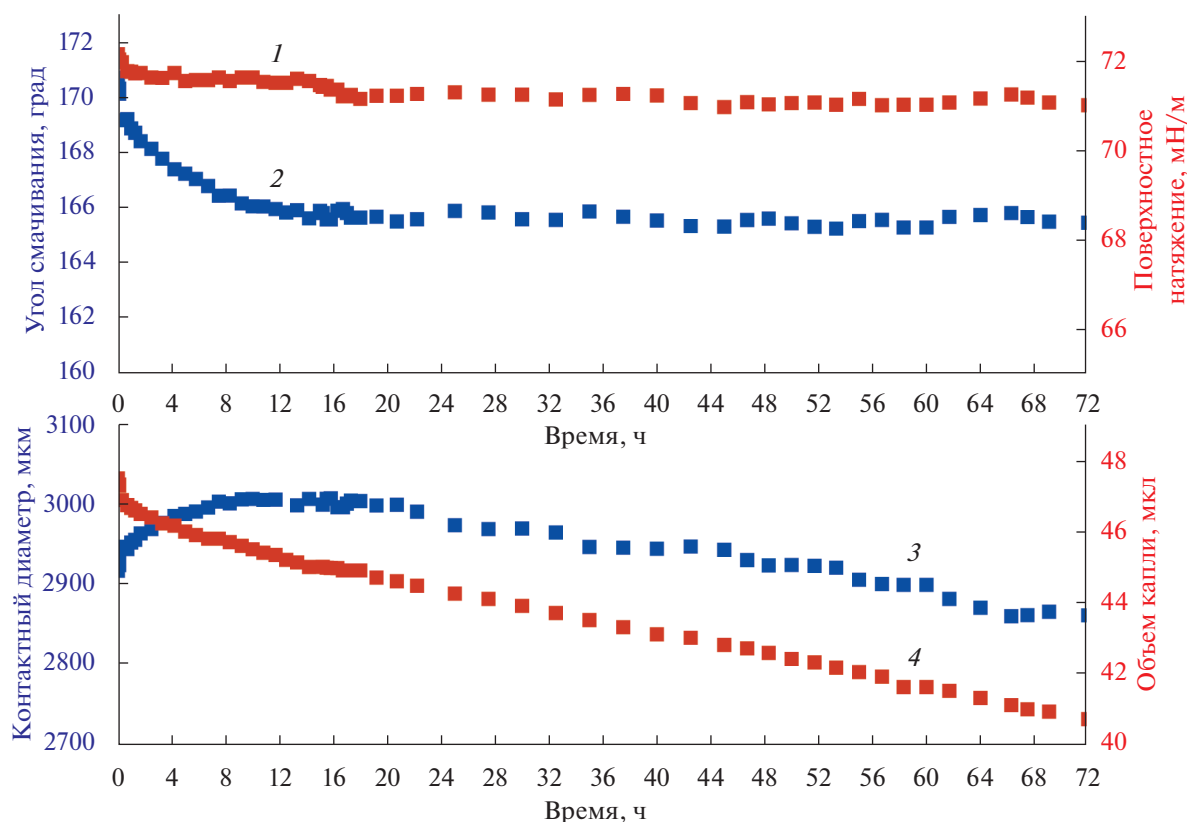


Рис. 3. Эволюция параметров смачивания (угла смачивания (1), поверхностного натяжения (2), контактного диаметра (3) и объема капли (4)) при длительном контакте капли воды с покрытием, полученным методом спин-коатинга. Концентрация раствора компонентов покрытия при получении 4 мас. %, соотношение компонентов ПДМС : MQ = 1 : 1.

воляющего технологичным образом наносить покрытия на образцы различной геометрии с меньшими ограничениями на их размеры и форму. Для сравнения методом дип-коатинга получили супергидрофобный образец, используя раствор того же состава и концентрации, что и при нанесении его методом спин-коатинга: раствор ПДМС : MQ = 1 : 1 концентрации 4 мас. %. Типичные углы смачивания и скатывания для супергидрофобных покрытий, нанесенных разными методами, приведены в табл. 2. Полученные значения одинаковы, т.е. нет существенных различий между сравниваемыми супергидрофобными покрытиями.

На образце, полученном методом дип-коатинга, также исследовали изменение параметров сидящей капли воды при ее длительном (72 ч) непрерывном контакте с покрытием (рис. 4). Изме-

нение параметров капли позволяет заключить, что покрытие, получаемое методом дип-коатинга, также демонстрирует гидролитическую стойкость при непрерывном контакте с водной средой.

При общей схожести кинетических зависимостей параметров смачивания можно отметить небольшое различие для покрытий, нанесенных разными методами. Оно заключается в разной продолжительности участка постоянства контактного диаметра, которая определяется особенностями поверхностной текстуры и зависит от толщины пленки. Покрытия, полученные методом дип-коатинга, вероятно, более однородные и имеют большую, чем в случае использования спин-коатинга, толщину. О последнем свидетельствуют меньшие средние значения и среднеарифметиче-

Таблица 2. Углы смачивания и скатывания для супергидрофобных образцов, полученных методами спин-коатинга и дип-коатинга. Концентрация раствора состава ПДМС : MQ = 1 : 1 – 4 мас. %

Спин-коатинг		Дип-коатинг	
угол смачивания, град	угол скатывания, град	угол смачивания, град	угол скатывания, град
170.4 ± 1.4	3.1 ± 0.9	169.9 ± 1.0	3.3 ± 0.6

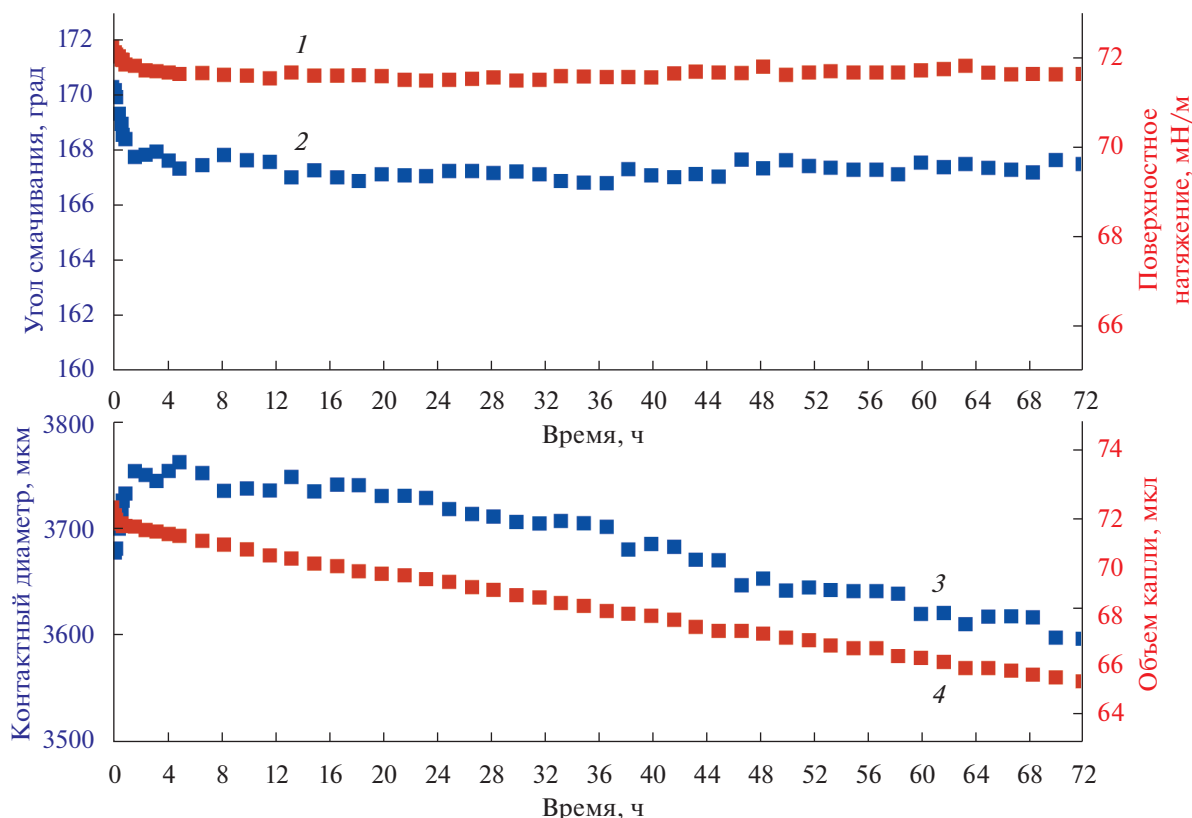


Рис. 4. Эволюция параметров смачивания (угла смачивания (1), поверхностного натяжения (2), контактного диаметра (3) и объема капли (4)) при длительном контакте капли воды с покрытием, полученным методом дип-коатинга. Концентрация раствора компонентов покрытия при получении 4 мас. %, соотношение компонентов ПДМС : MQ = 1 : 1.

ские интервалы изменения угла смачивания и скатывания (табл. 2).

Чтобы подтвердить влияние толщины формируемого покрытия на шероховатость поверхности, мы проанализировали электронно-микроскопические изображения покрытий, полученных с применением обоих методов нанесения. Поскольку чем толще покрытие, тем сильнее экранируются нанодетали шероховатой поверхности, на изображениях, представленных на рис. 5, следует сравнивать размеры и форму элементов текстуры. Сравнение изображений, сделанных при одинаковом увеличении, подтверждает больший размер микроэлементов, текстуры на покрытии, получаемом методом дип-коатинга, что хорошо согласуется с выводом, сделанным выше на основании анализа углов смачивания.

Выше говорилось, что снижение угла смачивания при продолжительном контакте капли воды с поверхностью во влажной среде вызвано взаимодействием молекул воды с полярными группами, присутствующими на поверхности сшитой композиции ПДМС-MQ. Возникает вопрос об обратимости этого процесса. Был проведен дополнительный эксперимент, в ходе которого образец с

покрытием состава ПДМС : MQ = 1 : 2, полученный при нанесении раствора концентрации 4 мас. % методом спин-коатинга, помещали на 24 ч в камеру с относительной влажностью, близкой к 100%. После чего образец вынимали из камеры, сушили при комнатной температуре и при естественной влажности воздуха. В ходе этого измеряли углы смачивания покрытия через 0, 30 и 90 мин сушки. Полученные значения приведены в табл. 3. При выдержке образцов в парах воды происходит уменьшение угла смачивания. Спустя 90 мин сушки покрытия при естественной влажности и комнатной температуре угол смачивания становился равным исходному. Следовательно, адсорбция/десорбция воды на поверхности покрытия полностью обратима, имеет физическую природу и не нарушает химическую структуру поверхности. Достаточно короткий временной интервал, потребовавшийся для удаления адсорбированной воды, позволяет отклонить вероятность набухания покрытия в парах воды.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Обобщая полученные результаты, можно сделать следующие выводы. В используемом температурно-временном режиме сушки и отвержде-

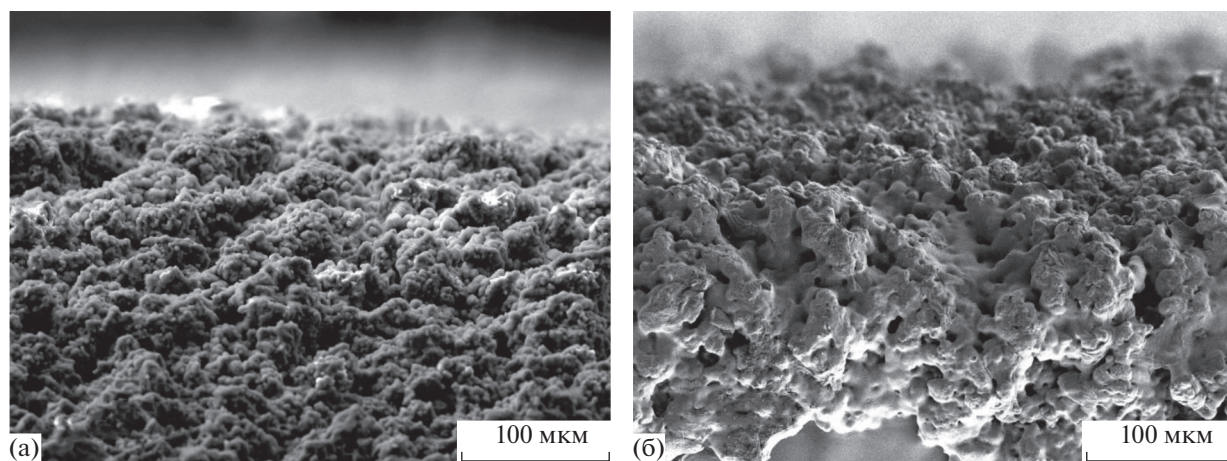


Рис. 5. Электронно-микроскопические изображения покрытий, полученных методом дип-коатинга (а) и спин-коатинга (б).

Таблица 3. Углы смачивания покрытия*, предварительно выдержанного 24 ч при влажности ~ 100%, в ходе его сушки в естественных условиях

Исходный угол смачивания, град	Продолжительность сушки, мин	Угол смачивания, град
169.9 ± 0.6	0**	165.7 ± 0.4
	30	168.8 ± 1.4
	90	170.1 ± 0.5

* Покрытие получено при нанесении на текстурированную алюминиевую подложку раствора смеси ПДМС : MQ = 1 : 2 с концентрацией 4 мас. % методом спин-коатинга.

** Сразу после извлечения образца из камеры.

ния смесей ПДМС : MQ-смола разных составов (1 : 2, 1 : 1, 2 : 1), получаемые эластичные образцы гидрофобны и характеризуются высокими механическими характеристиками. При этом прочность образцов при разрыве возрастает, а относительное удлинение уменьшается с ростом содержания MQ-смолы. С увеличением содержания MQ-смолы в ПДМС повышается стойкость поверхности пленок к длительному воздействию влаги (воды).

Определена оптимальная концентрация раствора смеси ПДМС и MQ для обработки предварительно текстурированной алюминиевой подложки. Показано, что нанесение методом спин-коатинга или дип-коатинга смеси ПДМС : MQ = 1 : 1, не содержащей фторированных групп, на текстурированную поверхность позволяет получить супергидрофобные покрытия. Они характеризуются экстремально высокими углами смачивания (170°) и углами скатывания не более 4°. Анализ изменения угла смачивания, поверхностного натяжения, контактного диаметра и объема капли воды, длительное время находящейся в контакте с покрытием, свидетельствует о высокой гидролитической стойкости полученных покрытий. Предложены механизмы, устанавливающие взаимосвязь химической структуры компонентов смеси, в част-

ности, присутствие в ПДМС и MQ-смоле полярных групп и контролируемых параметров смачивания поверхности при ее длительном контакте с водой и водными парами.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-13031).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. № 7. P. 583–600. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>
2. Zhang P., Lv F.Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications // Energy. 2015. V. 82. № 15. P. 1068–1087. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2015.01.061>

3. *Emelyanenko A.M.* Superhydrophobic materials and coatings. From basic researches to practical applications // *Colloid J.* 2022. V. 84. № 4. P. 375–379. <https://doi.org/10.1134/S1061933X22040032>
4. *Sotoudeh F., Mousavi S.M., Karimi N., Lee B.J., Abolfazli-Esfahani J., Manshadi M. K.D.* Natural and synthetic superhydrophobic surfaces: A review of the fundamentals, structures, and applications // *Alex. Eng. J.* 2023. V. 68. № 1. P. 587–609. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2023.01.058>
5. *Khan M.Z., Militky J., Petru M., Tomkova B., Ali A., Torren E., Perveen S.* Recent advances in superhydrophobic surfaces for practical applications: A review // *Eur. Polym. J.* 2022. V. 178. № 5. P. 111481. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2022.111481>
6. *Liu H., Liu D., Li P., Niu H., Jin H.* Effect of superhydrophobic surface on the surface trap distribution of silicone rubber composites // *Mater. Lett.* 2023. V. 347. № 15. P. 134588. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2023.134588>
7. *Li A., Wei Z., Zhang F., He Q.* A high reliability super hydrophobic silicone rubber // *Colloids Surf. A Physicochem. Eng. Asp.* 2023. V. 671. № 20. P. 131639. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131639>
8. *Leao A.G., Soares B.G., Silva A.A., Pereira E.C.L., Souto L.F.C., Ribeiro A.C.* Transparent and superhydrophobic room temperature vulcanized (RTV) polysiloxane coatings loaded with different hydrophobic silica nanoparticles with self-cleaning characteristics // *Surf. Coat. Technol.* 2023. V. 462. № 15. P. 129479. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129479>
9. *Eduok U., Faye O., Szpunar J.* Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 111. P. 124–163. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2017.05.012>
10. *Cao C., Ge M., Huang J. et al.* Robust fluorine-free superhydrophobic PDMS-ormosil@fabrics for highly effective self-cleaning and efficient oil-water separation // *J. Mater. Chem. A.* 2016. V. 4. № 31. P. 12179–12187. <https://doi.org/10.1039/C6TA04420D>
11. *Chen D., Chen F., Hu X., Zhang H., Yin X., Zhou Y.* Thermal stability, mechanical and optical properties of novel addition cured PDMS composites with nano-silica sol and MQ silicone resin // *Compos. Sci. Technol.* 2015. V. 117. P. 307–314. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2015.07.003>
12. *Kishi H., Nakamura T., Hagiwara S., Urahama Y.* Thermo-reversible phase structures of lightly cross-linked PDMS/MQ silicone polymer blends // *Polymer.* 2020. V. 200. P. 122574. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2020.122574>
13. *Ji J., Ge X., Pang X., Liu R., Wen S., Sun J., Liang W., Ge J., Chen X.* Synthesis and characterization of room temperature vulcanized silicone rubber using methoxyl-capped MQ silicone resin as self-reinforced cross-linker // *Polymers.* 2019. V. 11. № 7. P. 1142. <https://doi.org/10.3390/polym11071142>
14. *Robeyns C., Picard L., Ganachaud F.* Synthesis, characterization and modification of silicone resins: An “augmented review” // *Prog. Org. Coat.* 2018. V. 125. P. 287–315. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.03.025>
15. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Krashenninnikov S.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M.* New principles of polymer composite preparation. MQ copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers // *Polymers.* 2021. V. 13. № 17. P. 2848. <https://doi.org/10.3390/polym13172848>
16. *Bakirov A.V., Krashenninnikov S.V., Shcherbina M.A., Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Tatarinova E.A., Muzafarov A.M., Chvalun S.N.* True molecular composites: Unusual structure and properties of PDMS-MQ resin blends // *Polymers.* 2023. V. 15. № 1. P. 48. <https://doi.org/10.3390/polym15010048>
17. *Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A.* Synthesis and properties of MQ copolymers: Current state of knowledge // *Molecules.* 2017. V. 22. № 10. P. 1768. <https://doi.org/10.3390/molecules22101768>
18. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Kazakova V.V., Demchenko A.I.* Densely cross-linked polysiloxane nanogels // *INEOS Open.* 2020. V. 3. № 4. P. 118–132. <https://doi.org/10.32931/io2022r>
19. *Flagg D.H., McCarthy T.J.* Rediscovering silicones: MQ copolymers // *Macromolecules.* 2016. V. 49. № 22. P. 8581–8592. <https://doi.org/10.1021/acs.macromol.6b01852>
20. *Sataeva N.E., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A., Domantovsky A.G., Emelyanenko A.M.* Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors // *Surf. Coat. Technol.* 2020. Vol. 397. P. 125993. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125993>
21. *Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Modin E.B.* Modus operandi of protective and anti-icing mechanisms underlying the design of longstanding outdoor icephobic coatings // *ACS Nano.* 2019. V. 13. № 4. P. 4335–4346. <https://doi.org/10.1021/acs.nano.8b09549>
22. *Emelyanenko A.M., Boinovich L.B.* The use of digital processing of video images for determining parameters of sessile and pendant droplets // *Colloid J.* 2001. V. 63. № 2. P. 159–172. <https://doi.org/10.1023/A:1016621621673>