

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ НЕОРГАНИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ МЕТОДОМ ХИМИЧЕСКОГО МОДИФИЦИРОВАНИЯ ПОВЕРХНОСТИ (обзор)

© Г. В. Лисичкин¹, А. Ю. Оленин^{1,2}

¹ Московский государственный университет им. М. В. Ломоносова,
119991, г. Москва, Воробьевы горы, д. 1, стр. 3

² Институт геохимии и аналитической химии им. В. И. Вернадского РАН,
119991, г. Москва, ул. Косыгина, д. 19
E-mail: lisich@petrol.chem.msu.ru

Поступила в Редакцию 9 сентября 2019 г.
После доработки 24 октября 2019 г.
Принята к публикации 24 октября 2019 г.

В обзоре обсуждены общие закономерности процесса гидрофобизации оксидных и металлических материалов методом химического модифицирования поверхности. Наиболее эффективные модификаторы представляют собой соединения, содержащие алкильный или фторалкильный радикал и функциональную (якорную) группу, способную к химическому взаимодействию с подложкой. Рассмотрены основные классы гидрофобизаторов: карбоновые кислоты, алкилсиланы, фосфоновые кислоты, алкилмеркаптаны, а также их перфторорганические производные. Литературные источники преимущественно относятся к периоду после 2000 г. Обзор может служить руководством для специалистов, использующих в своей работе гидрофобные материалы.

Ключевые слова: гидрофобные материалы; модифицирование поверхности; угол смачивания; кремний-органические соединения; карбоновые кислоты; фосфорорганические соединения; фторорганические модификаторы

DOI: 10.31857/S0044461820010016

Введение

Гидрофобные покрытия находят широкое применение в современной науке, технике и технологии. Материалы, не смачиваемые водой, востребованы практикой: наполнители неполярных полимеров, сорбенты для очистки воды и воздуха от органических примесей и для ликвидации нефтяных загрязнений акваторий, противоледные покрытия, хроматографические сорбенты, защитные и водоотталкивающие покрытия, мембраны, специальные стекла и многие другие продукты – вот далеко не полный перечень направлений применения гидрофобных материалов.

Среди нескольких известных методов гидрофобизации материалов важное место занимает прием химического модифицирования поверхности. Достоинства этого метода состоят в том, что он позволяет получить покрытия, устойчивые к действию растворителей и стабильные в довольно широком интервале pH. Расход модифицирующего агента в большинстве случаев невелик, так как обычно для придания материалу гидрофобности достаточно сформировать на его поверхности мономолекулярный слой модификатора.

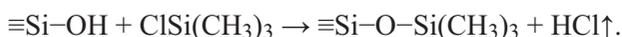
В основе метода химического модифицирования поверхности лежит экспериментально подтверж-

денное представление о наличии на поверхности твердых тел реакционноспособных функциональных групп, которые могут взаимодействовать с теми или иными химическими веществами, в частности с гидрофобизирующими агентами. Одну из первых работ в области химического модифицирования выполнил Киселёв с сотр. [1], которые, изучая адсорбцию метанола на силикагеле, обнаружили, что пары этого спирта адсорбируются необратимо и их не удается удалить с поверхности даже при длительном вакуумировании. А. В. Киселёв объяснил наблюдаемый эффект тем, что при адсорбции происходит химическая реакция между силанольными группами поверхности и метанолом:



Таким образом, уже в 1950-е годы стало ясно, что химическое модифицирование может быть использовано для направленного изменения химических свойств поверхности, прежде всего ее гидрофильности и гидрофобности. Дальнейшее развитие метод химического модифицирования поверхности получил в работах Алесковского, Кольцова и их сотр. [2–4].

Первоначально в качестве модифицирующих агентов преимущественно использовались спирты и карбоновые кислоты, которые позволяют гидрофобизовать поверхность, но гидролитическая стабильность таких покрытий невелика. Существенное продвижение в деле создания гидролитически прочных привитых слоев связано с работой Халаша [5], который применил в качестве модификаторов кремнийорганические соединения. Производные органосиланов типа $\text{R}_n\text{SiX}_{4-n}$ образуют с поверхностными гидроксильными группами достаточно устойчивую систему связей $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-\text{C}$:



Использование длинноцепочечных алкилсиланов позволило, в частности, разработать эффективные методы гидрофобизации кремнезема и синтеза так называемых обращенно-фазовых сорбентов, являющихся основными в современной жидкостной хроматографии.

Синтетические методы гидрофобизации поверхности сначала разрабатывались на примере кремнезема — это очень удобная модель, поскольку коммерчески доступны образцы с практически любыми структурными характеристиками. Но модифицированию может быть подвергнута поверхность любых других гидроксильных простых и сложных ок-

сидов, а также металлов, содержащих поверхностную оксид-гидроксидную пленку. В случае благородных металлов (М), не имеющих такой пленки, в качестве модификаторов обычно используют меркаптаны RSH , образующие с поверхностными атомами весьма прочную химическую связь $\text{M}-\text{S}$.

Основные закономерности получения гидрофобных покрытий методом модифицирования поверхности

Гидроксильрованные поверхности обладают значительной свободной поверхностной энергией, поэтому хорошо смачиваются водой и другими полярными жидкостями. После химического модифицирования соединениями, содержащими алкильные группы, свободная поверхностная энергия сильно уменьшается, что проявляется в резком увеличении угла смачивания (θ) — поверхность становится гидрофобной. Гидрофобными считаются материалы, имеющие краевой угол смачивания водой не менее 90° [6]. В литературе кроме гидрофобных описаны супергидрофобные материалы, для которых этот параметр превышает 150° [7].

Изучение смачивания модифицированных поверхностей позволяет характеризовать энергию поверхности, тип функциональных групп и их ориентацию, степень модифицирования, взаимодействие молекул жидкости с привитым слоем и др. [8–11].

Метод смачивания особенно информативен для монослоев, закрепленных на гладких поверхностях, поскольку в данном случае угол смачивания определяется только природой концевой группы в привитом монослое, непосредственно контактирующей с жидкостью.

Ключевое понятие, характеризующее энергетику поверхности, — критическое поверхностное натяжение смачивания ($\gamma_{\text{крит}}$). Чем меньше значение $\gamma_{\text{крит}}$, тем ниже величина поверхностной энергии, тем выше гидрофобность (лиофобность). В табл. 1 приведены значения $\gamma_{\text{крит}}$ для привитых поверхностных групп, наиболее часто используемых в гидрофобных покрытиях.

Наименьшими значениями поверхностной энергии обладают фторалкильные, метильные и диметилсилоксановые группы, что и определяет их использование для синтеза предельно гидрофобных поверхностей. При этом следует иметь в виду, что гидрофобность привитого слоя зависит не только от природы закрепленных молекул, но и от плотности прививки, ориентации молекул на поверхности и некоторых других факторов.

Таблица 1

Критическое поверхностное натяжение смачивания для поверхностей различной природы [11]

| Поверхностная группа | $\gamma_{\text{крит}} \text{ мДж} \cdot \text{м}^{-2}$ |
|---|--|
| -CF ₃ | 6 |
| -CF ₂ H | 15 |
| -CF ₂ | 18 |
| -[Si(CH ₃) ₂ O-] | 20 |
| -CH ₃ | 20 |
| -C ₆ H ₅ | 35 |
| -CH ₂ Cl | 40 |

Гидрофобность поверхности может быть существенно повышена за счет микро- или наношероховатости (рис. 1). При соприкосновении капли воды с шероховатой гидрофобной поверхностью на месте неровностей образуются микро- и наноразмерные воздушные карманы с высокой кривизной поверхности. В результате возникает дополнительная сила, выталкивающая жидкость из этих карманов, площадь контакта воды с поверхностью сильно уменьшается и поверхность становится супергидрофобной [6, 7]. Смачивание шероховатых поверхностей определяется главным образом не химическими свойствами поверхности, а ее топографией [6, 11].

Для исследования смачивания химически модифицированных планарных подложек наиболее распространены метод сидячей капли и метод погружения пластины (метод Вильгельми). Смачивание привитых слоев в капиллярах можно исследовать путем измерения высоты капиллярного поднятия. Для изучения смачивания гидрофобизованных порошков разработаны косвенные методы, основанные на протекании жидкости через слой порошка.

Молекула модификатора для закрепления на поверхности должна содержать якорную функциональную группу, взаимодействующую с активными

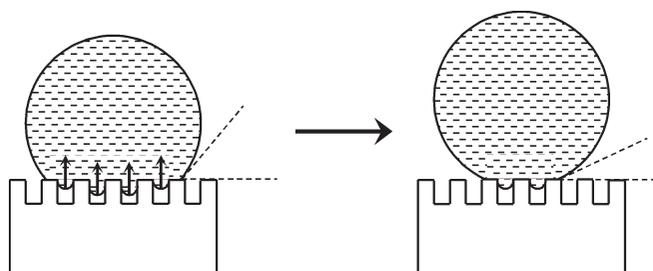


Рис. 1. Возникновение эффекта повышения гидрофобности на шероховатой поверхности твердого тела.

группами поверхности с образованием прочных химических связей.

Чаще всего в качестве активных поверхностных групп выступают гидроксилы. Наиболее распространенными модификаторами гидрофильной неорганической поверхности (в большинстве случаев оксидной), придающими ей гидрофобность, являются соединения, относящиеся к нескольким классам: длинноцепочечные спирты, жирные кислоты, алкиламещенные силаны, содержащие фрагменты Si-Hal или Si-OR, производные фосфоновых кислот с достаточно длинным углеводородным радикалом. С увеличением длины привитых углеводородных цепей гидрофобность покрытия увеличивается. Однако эта закономерность справедлива только в случае одинаковой плотности прививки коротко- и длинноцепочечных модификаторов. Так, в синтезе обращенно-фазовых сорбентов для ВЭЖХ обычно используют октадецил- и гексадецилсиланы в условиях максимальной плотности прививки.

Разветвленные углеводородные радикалы эффективно экранируют поверхность, если их поверхностная концентрация максимальна, что трудно достигается в случае узкопористых подложек.

Для гидрофобизации поверхностей могут быть использованы так называемые самособирающиеся монослои. Такие монослои представляют собой высокоупорядоченные структуры с близкой к идеальной упаковкой молекул (рис. 2). Они могут быть получены при модифицировании плоских или широкопористых подложек. Самопроизвольность процесса

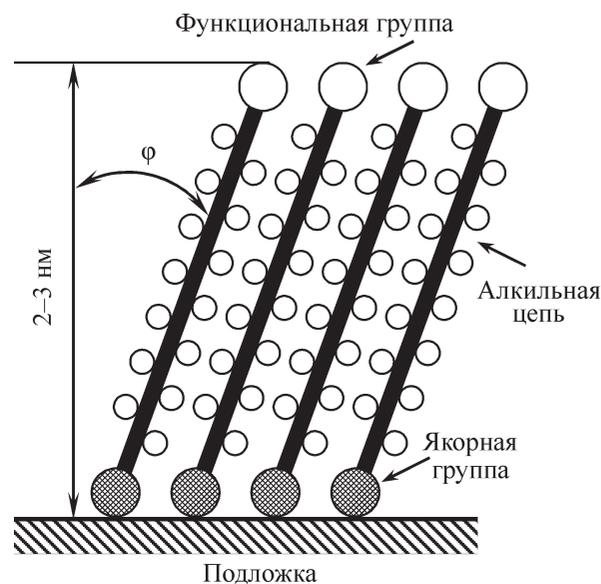


Рис. 2. Структура упорядоченного самособирающегося монослоя на поверхности подложки [11].

Таблица 2
Краевые углы смачивания водой различных самособирающихся C₁₈-монослоев

| Поверхность | Краевой угол, град | Литературный источник |
|--|--------------------|-----------------------|
| SiO ₂ /≡Si(CH ₂) ₁₇ CH ₃ | 113 | [12] |
| Au/≡Si(CH ₂) ₁₇ CH ₃ | 114 | [13] |
| Si/-(CH ₂) ₁₇ CH ₃ | 113 | [14] |
| SiO ₂ /-(CH ₂) ₁₇ CH ₃ | 113 | [15] |
| ZnSe /-O ₂ C(CH ₂) ₁₆ CH ₃ | 110 | [16] |
| Cu/-HONHCO(CH ₂) ₁₆ CH ₃ | 114 | [17] |
| Al ₂ O ₃ /-O ₂ P(O)(CH ₂) ₁₇ CH ₃ | 115 | [17] |
| TiO ₂ /-O ₂ P(O)(CH ₂) ₁₇ CH ₃ | 115 | [17] |
| Au/-S(CH ₂) ₁₇ CH ₃ | 115 | [16] |

образования упорядоченных монослоев определяется соотношением энергий взаимодействия якорной группы с атомами подложки, а также латеральными взаимодействиями между якорными группами и между алкильными цепями. Разработаны методы синтеза самособирающихся слоев на основе алкилтрихлорсиланов, алкилтиолов и алкилфосфоновых кислот.

В табл. 2 приведены значения углов смачивания воды для хорошо сформированных самособирающихся монослоев различных производных октадекана, закрепленных на разных подложках.

Как видно из приведенных данных, углы смачивания водой для весьма разнородных по своей природе привитых слоев достаточно близки друг к другу и изменяются в пределах 110–115°, что соответствует плотно упакованному слою метильных групп. Меньшие значения контактного угла однозначно свидетельствуют о наличии дефектов в привитом слое и (или) наличии немодифицированной поверхности.

Для получения гидрофобных и супергидрофобных материалов не только в препаративных, но и в промышленных масштабах кроме прочности закрепления на поверхности на передний план выдвигаются дополнительные требования к модификатору: доступность, нетоксичность, несложная методика химического модифицирования, невысокая цена. Обычно всему набору качеств не удовлетворяет ни один потенциальный претендент. Выбор того или иного соединения в большинстве случаев представляет собой компромисс.

Основные классы гидрофобизаторов

Карбоновые кислоты. Карбоновые кислоты способны к ковалентному взаимодействию с гидроксильными группами, приводящему к поверхност-

ным аналогам солей или сложных эфиров [18–23]. Степень гидрофобности поверхности существенным образом зависит от природы радикала карбоновой кислоты: с увеличением длины и при замене углеводородной цепочки на ее перфторированный аналог краевой угол смачивания растет (табл. 3). В ряде случаев происходит переход от гидрофобной к супергидрофобной поверхности за счет микро- и наношероховатости подложек. Для карбоновых кислот с достаточно длинным углеводородным радикалом достигаются высокие значения краевых углов смачивания. Последующая обработка модифицированных поверхностей хлорсиланами с перфторированными углеводородными радикалами повышает значения краевых углов смачивания [23].

Невысокая стоимость карбоновых кислот, обуславливающая их доступность, делает их конкурентоспособными для создания гидрофобных покрытий. Основным недостатком такого рода модификаторов состоит зачастую в недостаточной гидролитической устойчивости привитых слоев, особенно в щелочной среде.

Гидрофобизация поверхности сапфира карбоновыми и перфторкарбоновыми кислотами подробно изучена в работе [18]. Установлено, что число атомов углерода, наличие перфторированных фрагментов в углеводородных радикалах карбоновых кислот критически влияет на краевой угол смачивания. Гидрофобность поверхности достигается для кислот, содержащих не менее 8 атомов углерода. Длительный контакт материала с водой при 60°C понижает этот параметр.

Повышение концентрации модифицирующего раствора карбоновых кислот, содержащих от 3 до 7 атомов углерода, при их хемосорбции на поверхности α-Al₂O₃ не обязательно ведет к увеличению краевого угла смачивания водой. Экспериментальная зави-

Таблица 3

Краевые углы смачивания водой оксидов, гидрофобизованных карбоновыми кислотами

| Подложка | Карбоновая кислота | Краевой угол,* град | Литературный источник |
|--------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------------|
| Al ₂ O ₃ | Масляная | 144.8 | [19] |
| SiO ₂ | Итаконовая | 135.3 | [20] |
| Al ₂ O ₃ | Капроновая | 145.5 | [19] |
| Al ₂ O ₃ | Октановая | 146.8 | [19] |
| Al ₂ O ₃ | Лауриновая | 147.7 | [19] |
| ZnO/Al | Стеариновая | 165 ± 2 | [21] |
| SiO ₂ /хлопок | Стеариновая | 148.0 | [22] |
| TiO ₂ /хлопок | Стеариновая | 152.0 ± 0.8 | [23] |

* Значения краевых углов смачивания, ошибок их определения приведены как в оригинальных работах.

симось гидрофобности от исходной концентрации кислоты проходит через максимум [24]. Повышение угла смачивания, фиксируемое на восходящей ветви, происходит за счет взаимодействия поверхностных катионных алюмооксидных фрагментов с карбоксильными группами кислот. Дальнейшее повышение концентрации модификатора приводит к образованию поверхностного бислоя карбоновых кислот, обладающего скорее гидрофильностью, чем гидрофобностью. Предотвращение такого рода процесса за счет использования малополярных и неполярных растворителей, как правило, не обеспечивает желаемый результат из-за несмачиваемости исходной гидрофильной поверхности подложки оксида алюминия. Применение водно-органических эмульсий, сверхкритических флюидов, высокоэнергетическая обработка поверхности частично решают возникающие проблемы, но не способны их устранить полностью. Поэтому более перспективными представляются методы, основанные на химических взаимодействиях подложки и модификатора.

Кремнийорганические соединения. Альтернативу карбоновым кислотам как химическим модификаторам поверхности представляют кремнийорганические соединения, содержащие в своем составе реакционноспособную функциональную группу (галоген, гидроксил, алкоксил) и углеводородный (иногда частично фторированный) радикал (табл. 4). Кремнийорганические соединения, в первую очередь алкилхлорсиланы, — основной и наиболее распространенный класс гидрофобизаторов [23, 25–33]. Широко применяются также гидроксисиланы [25, 34, 35], метокси- и этоксисиланы [22, 36–42], кремнийорганические олигомерные соединения [43–47].

Гидролитическая устойчивость химических связей, образуемых за счет реакций конденсации поверх-

ностных гидроксидов с функциональными кремнийсодержащими группами модификатора, существенно выше, чем для карбоновых кислот (табл. 5). Широкий набор разнообразных модификаторов выпускается несколькими зарубежными компаниями.

Разброс значений краевых углов смачивания для одних и тех же материалов у разных авторов, иногда довольно значительный, чаще всего обусловлен различной степенью заполнения поверхности молекулами модификатора. Далеко не всегда удается сформировать максимально плотный привитый слой. Тем не менее тенденции, связанные с природой модификатора, прослеживаются.

Как правило, реакция химического модифицирования поверхности алкилсиланами проводится в жидкой среде, довольно часто при повышенной температуре или в кипящем растворителе. Жидкофазная гидрофобизация имеет свои особенности. Среда проведения реакции химического модифицирования поверхности существенным образом сказывается на конечном результате. Во-первых, от ее полярности зависят как растворимость модификатора, так и смачиваемость поверхности подложки и конечного продукта. Во-вторых, в ряде случаев возможны побочные химические процессы, обусловленные наличием растворителя, такие как гидролиз (сольволиз) и последующая конденсация молекул модификатора.

Вода как растворитель по понятным причинам для гидрофобизации почти не используется. Иногда ее применяют в процессах модифицирования карбоновыми кислотами [18, 21]. Кроме того, синтез самособирающихся высокоупорядоченных монослоев на основе трифункциональных силанов проводят в присутствии воды.

В большинстве случаев гидрофобизация поверхности проводится в растворителях, менее полярных

Таблица 4

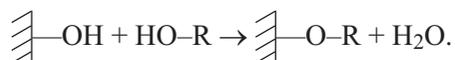
Краевые углы смачивания водой поверхностей, гидрофобизованных кремнийорганическими соединениями

| Подложка | Модификатор | Краевой угол,* град | Литературный источник |
|------------------------------------|---|---------------------|-----------------------|
| Х л о р с и л а н ы | | | |
| SiO ₂ /Si | Диметилдихлорсилан | 92–104 | [25] |
| Al ₂ O ₃ /Al | » | 138.7 | [26] |
| SiO ₂ | Триметилхлорсилан | 137 ± 2 | [27] |
| SiO ₂ | » | >90 | [28] |
| SiO ₂ | » | 170 ± 1 | [29] |
| SiO ₂ | » | 155 | [30] |
| Al ₂ O ₃ /Al | Октилтрихлорсилан | 121 | [31] |
| SiO ₂ | Октадецилтрихлорсилан | 142 ± 1 | [27] |
| SiO ₂ | » | >90 | [28] |
| Al ₂ O ₃ /Al | » | 152 | [31] |
| Слюда | » | 85–90 | [32] |
| SiO ₂ | Триметилхлорсилан + октадецилтрихлорсилан | 156 ± 1 | [27] |
| SiO ₂ | Октадецилтрихлорсилан + триметилхлорсилан | 141 ± 1 | [27] |
| Г и д р о к с и л а н ы | | | |
| SiO ₂ /Si | Диметилдигидроксисилан | 86–106 | [25] |
| SiO ₂ | Полиметилгидроксисилан | 160–163 | [34] |
| Кварц, стекло | Полиалкилгидроксисиланы | 93–97 | [35] |
| А л к о к с и с и л а н ы | | | |
| SiO ₂ | Октилтриметоксисилан | 91 ± 3 | [36] |
| SiO ₂ | Октадецилтриметоксисилан | 121 ± 3 | [36] |
| Al ₂ O ₃ | Гексадецилтриметоксисилан | 132 ± 3 | [37] |
| SiO ₂ /хлопок | » | 157.25 | [22] |
| SiO ₂ /хлопок | » | 151.9 | [38] |
| SiO ₂ /полиэфир | » | 155.1 ± 2.5 | [39] |
| SiO ₂ | Алкилтриэтоксисиланы | 110–170 | [40] |

* Значения краевых углов смачивания, ошибок их определения приведены как в оригинальных работах. Высокие значения краевых углов смачивания обусловлены влиянием шероховатости подложек.

в сравнении с водой, таких как ацетон [48], тетрагидрофуран [49, 50], диэтиламин [51, 52], гексан [53, 54], толуол [31, 35, 44, 55–59], метанол [29], этанол [22, 26, 27, 33, 38, 60, 61], смеси гексан/этанол [30], обратная эмульсия циклогексан/вода [36].

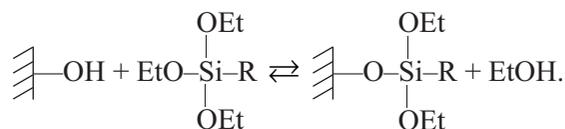
Недостаток использования спиртов в качестве растворителей состоит в том, что они, реагируя с поверхностными гидроксильными группами, снижают их концентрацию:



При этом привитые алкоксильные группы могут гидролизаться в процессе эксплуатации покрытия,

что приводит к существенному снижению гидрофобности.

Для увеличения плотности прививки модификаторов и соответственно повышения гидрофобности поверхности необходимо стараться смещать равновесие процесса модифицирования вправо. Так, для интенсификации прививки этоксисиланов необходимо связывать образующийся этанол, например отводя его из сферы реакции в виде азеотропа:



При использовании в качестве модификаторов хлорсиланов необходимо связывать выделяющийся хлороводород. Для этого используют различные основания, оптимальным из которых, по мнению авторов [62], является морфолин.

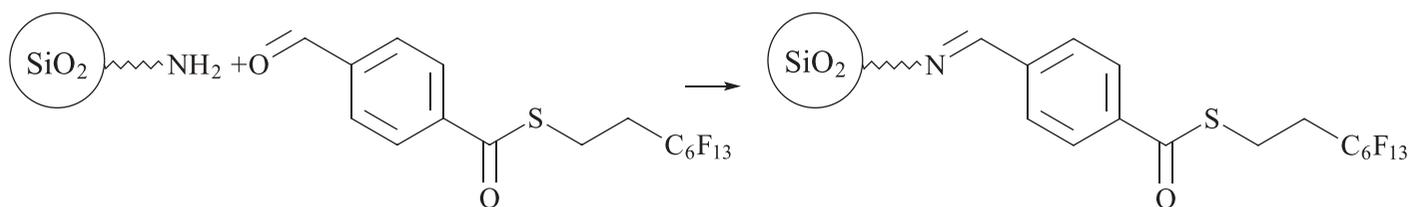
Гидрофобизация поверхности соединениями с активными функциональными группами в большинстве случаев не требует дополнительного нагревания, тем не менее в ряде случаев для ее осуществления необходим интервал температур 40–80°C [18, 21, 31, 54, 58] либо ее проведение в кипящем растворителе [59]. Многочисленные экспериментальные данные, обобщенные в [11], показывают, что для достижения исчерпывающего модифицирования поверхности необходимо длительное время — до 48–72 ч.

Для повышения гидрофобности сорбентов используют метод дополнительной силанизации (эндкеппинг) — обработку материала, модифицированного длинноцепочечным алкилсиланом, малыми по раз-

меру монофункциональными силанами — триметилхлорсиланом или смесью триметилхлорсилана с гексаметилдисилазаном. Такая обработка позволяет блокировать силанольные группы, недоступные для крупных молекул первичного модификатора. Этот прием получил широкое распространение в синтезе обращенно-фазовых сорбентов для ВЭЖХ и рабочих тел, предназначенных для рассеяния энергии удара [63].

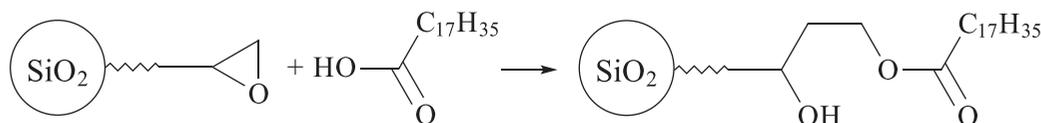
Хорошие результаты обеспечивает применение в качестве гидрофобизаторов кремнийорганических олигомеров и полимеров с не слишком высокой молекулярной массой. Важно, что эти реагенты коммерчески доступны.

Гидрофобный привитый слой можно получить методом поверхностной сборки: на первой стадии синтезировать, например, аминированную поверхность, на второй — использовать реакцию Шиффа для придания материалу гидрофобных свойств [64]:



Реакционная способность эпоксигрупп, ковалентно закрепленных на поверхности диоксида кремния, дает возможность их гидрофобизации за счет реак-

ции со стеариновой кислотой или полифтордецилтрихлорсиланом [65, 66]:



Если модификатор представляет собой легколетучее соединение, то возможен газофазный процесс гидрофобизации [28, 42, 54, 60, 67]. Разработаны методики гидрофобизации поверхности в сверхкри-

тических условиях [47, 68]. Они представляют интерес для получения материалов, когда невозможно подобрать растворитель, сочетающий способность

Таблица 5

Краевые углы смачивания водой поверхностей, гидрофобизованных кремнийорганическими олигомерами с реакционноспособными функциональными группами

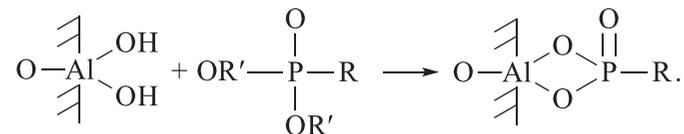
| Подложка | Модификатор | Краевой угол,* град | Литературный источник |
|----------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|
| SiO ₂ | Полидиметилсилоксан | >155 | [45] |
| SiO ₂ /Si | » | 104–106 | [25] |
| Стекло | » | 162 ± 5 | [47] |
| SiO ₂ | » | 141–146 | [48] |

* Значения краевых углов смачивания, ошибок их определения приведены как в оригинальных работах.

смачивать поверхность исходной подложки и достаточно хорошо растворять модификатор.

Часто процесс гидрофобизации гидрофильных поверхностей не требует использования индивидуальных специально выделенных и очищенных кремнийорганических соединений, например алкилхлорсиланов. Удешевление и связанное с этим масштабирование производства гидрофобизованных неорганических материалов могут быть реализованы за счет использования отходов — кубовых остатков перегонки алкилхлорсиланов. Такой подход может быть использован для крупнотоннажных керамических материалов, для защиты металлов от коррозии и т. п.

Фосфорорганические соединения. Помимо замещенных силанов в качестве гидрофобизаторов получили распространение фосфорорганические соединения. Из всего их многообразия наиболее при-



Так, в [69] был исследован процесс модифицирования оксида алюминия диэтиловым эфиром фенилфосфоновой кислоты. Авторы отмечают, что при этом не наблюдается образования на поверхности оксида фазы объемного фенилфосфоната алюминия, как это происходит при использовании в качестве модификатора свободной кислоты или ее *bis*-триметилсилилового эфира, а образуется монослой. Следовательно, возникает возможность избежать деструкции носителя, характерной для свободных фосфоновых кислот как модификаторов Al_2O_3 .

Значительное число работ по модифицированию Al_2O_3 фосфоновыми кислотами посвящено изучению образования на поверхности плотных самособирающихся монослоев. Это связано, во-первых, с тем, что фосфоновые кислоты — один из трех классов соединений (наряду с тиолами и трифункциональными силанами), способных образовывать такие слои на поверхности носителей. Во-вторых, самособирающийся монослой — это «самый лучший» привитый слой — он в наибольшей степени экранирует поверхность носителя.

Измерения краевого угла смачивания (рабочая жидкость—вода) показали, что в случае карбоновых кислот он перестает изменяться через 4–6 ч модифицирования, в случае фосфоновых кислот — уже через 0.5 ч. Максимально достигнутое в этих экспериментах значение краевого угла составило 120° для фосфоновых и 117° для карбоновых кислот. В то же время алкантиолы, образующие на поверхностях ме-

емлемы для гидрофобизации оксидных поверхностей алкильные производные кислот пятивалентного фосфора (фосфоновые и фосфиновые).

Свободные фосфоновые кислоты активно взаимодействуют с поверхностью оксида. При этом обычно наблюдается резкое изменение гранулометрического состава частиц оксида — относительно крупные частицы оксида (100–200 мкм) полностью превращаются в пыль с диаметром частиц не более 2 мкм. Это связано с тем, что взаимодействие фосфоновых кислот, например, с Al_2O_3 не останавливается на стадии монослоя, происходит дальнейшее образование фосфоната алюминия и разрушение исходных частиц, что подтверждается высокими значениями содержания углерода в полученных образцах. Поэтому для гидрофобизации оксидов целесообразно использовать эфиры фосфоновых кислот:

ди, серебра и золота предельно упорядоченные слои, показывают значение краевого угла по воде 115 , 116 и 120° соответственно [70]. Это свидетельствует о высокой степени упорядоченности слоев карбоновых и в особенности фосфоновых кислот, что находится в хорошем соответствии с данными [71], полученными для монослоев алкилфосфоновых кислот.

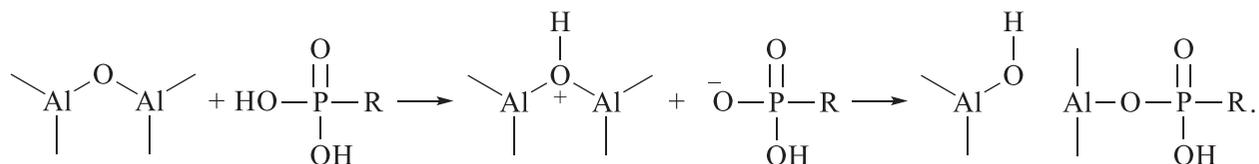
С увеличением длины алкильного радикала модификатора максимально достигаемое значение краевого угла увеличивается [71–73]. Вместе с тем, как показано в [74], измерение краевого угла методом сидячей капли дает информацию о состоянии слоя модификатора на глубину не более четырех метиленовых звеньев. Из этого следует, что вышеупомянутый эффект может быть объяснен только увеличением достигаемой степени упорядоченности привитого слоя с ростом длины алкильной цепи.

Модифицирование поверхности TiO_2 (металлический титан всегда покрыт его слоем) позволяет варьировать смачиваемость поверхности этого материала в широких пределах. Однако кремнийорганические гидрофобизаторы не образуют на поверхности TiO_2 плотных и стабильных покрытий. В то же время фосфорорганические кислоты и их производные легко реагируют с его поверхностью и дают плотные упорядоченные слои. Более того, как и в случае Al_2O_3 , эти соединения значительно повышают однородность и неспецифичность поверхности диоксида титана.

Термическая стабильность привитых слоев фосфоновых кислот практически не зависит от природы

подложки [75]. Литературные данные свидетельствуют о том, что фосфоновые кислоты, их эфиры, а также фосфиновые кислоты являются важным и перспективным классом гидрофобизаторов поверхности оксидов и оксидных пленок на металлах. Во многих случаях фосфорорганические соединения обеспечивают получение на поверхности высокоупорядоченных монослоев с плотностью прививки, близкой к предельной. Фосфоновые кислоты в це-

лом предпочтительнее фосфиновых, поскольку они образуют более упорядоченные привитые слои и синтетически более доступны. Эфиры фосфоновых кислот, несмотря на более низкую реакционную способность по сравнению с самими кислотами, следует использовать, в частности, для гидрофобизации оксида алюминия, так как они не разрушают поверхность этого носителя:



Важно отметить, что фосфорорганические соединения — лучшие модификаторы оксидов титана и циркония. Они образуют на их поверхности привитые слои более высокого качества, чем кремнийорганические соединения. Для модифицирования поверхности оксидов алюминия и железа эффективность фосфоновых кислот и силанов примерно одинакова. Фосфорсодержащие слои на этих оксидах имеют более высокую плотность, но их гидролитическая стабильность ниже. Для SiO₂ силаны предпочи-

тельнее фосфорорганических модификаторов, так как последние дают меньшую плотность прививки и существенно более низкую гидролитическую стабильность.

Фторированные модификаторы. Как было отмечено выше, минимальная величина критического поверхностного натяжения смачивания, а следовательно, и максимальная степень гидрофобизации обеспечиваются трифторметильными группами. В табл. 6 приведены значения краевых углов сма-

Таблица 6

Краевые углы смачивания водой оксидов, гидрофобизованных фторорганическими соединениями

| Подложка | Модификатор | Краевой угол,* град | Литературный источник |
|--------------------------------|---|---------------------|-----------------------|
| Al ₂ O ₃ | Перфтороктановая кислота | 93 | [18] |
| Al ₂ O ₃ | Перфтордекановая кислота | 97 | [18] |
| Al ₂ O ₃ | Перфторлауриновая кислота | 107 | [18] |
| Al ₂ O ₃ | Перфтормиристиновая кислота | 118 | [18] |
| SiO ₂ (кварц) | C ₇ F ₁₅ CH ₂ O(CH ₂) ₃ SiCl ₃ | 119/104 | [76] |
| SiO ₂ (кварц) | C ₆ F ₁₃ (CH ₂) ₂ SiCl ₃ | 113/94 | [76] |
| SiO ₂ (кварц) | C ₈ F ₁₇ (CH ₂) ₂ SiCl ₃ | 119/100 | [76] |
| SiO ₂ (кварц) | C ₁₀ F ₂₁ (CH ₂) ₂ SiCl ₃ | 118/95 | [76] |
| SiO ₂ | N-(4,5,5,5-Тетрафтор-4-(трифторметил)-амилдиметилсилил)морфолин | 112 | [62] |
| SiO ₂ | N-(4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,9,9,9-Тридекафторнониметилсилил)морфолин | 117 | [62] |
| SiO ₂ | N-(4,4-Бис(трифторметил)-5,5,6,6,7,7,7-гептафторгептилдиметилсилил)морфолин | 120 | [62] |
| SiO ₂ /полиэфир | Перфтордецилтрихлорсилан | 157.3 ± 2 | [33] |
| TiO ₂ /хлопок | Стеариновая кислота + 1Н,1Н,2Н,2Н-перфтордецилтрихлорсилан | 163.0 ± 1.3 | [23] |

* Значения краевых углов смачивания, ошибок их определения приведены как в оригинальных работах. Высокие значения краевых углов смачивания обусловлены влиянием шероховатости подложек.

чивания водой нескольких оксидных поверхностей, модифицированных фторорганическими соединениями.

Следует иметь в виду, что кремнийорганические соединения, в которых перфторированный радикал связан непосредственно с атомом кремния, гидролитически крайне нестабильны, связь Si–C в них рвется даже при взаимодействии с чистой водой при нуле градусов. Поэтому для модифицирования их применять нельзя. Для гидрофобизации используют силаны, в которых трифторметильная (пентафторэтильная или гептафторпропильная) группа отделена от атома кремния двумя или тремя метиленовыми звеньями [77, 78]. Систематическое исследование свойств кремнеземов, содержащих привитые слои силанов с полифторалкильными концевыми группами, выполнено Рошиной, Фадеевым и соавт. [79, 80]. Авторы убедительно показали, что упомянутые материалы проявляют лиофобные свойства.

Среди множества гидрофобизирующих модификаторов поверхности такие силаны, по-видимому, наиболее эффективны. К сожалению, они токсичны и слишком дороги для крупномасштабного промышленного применения.

Сераорганические модификаторы. Алкилтиолы (меркаптаны) представляют собой наиболее распространенный класс модификаторов поверхности благородных металлов. Наиболее детально изучено взаимодействие поверхности золота с длинноцепочечными алкилтиолами. Показано, что в результате образуется прочное покрытие, устойчивое до 200°C. Интересно, что при реакции высокоочищенной поверхности золота с алкилмеркаптанами образуется водород:



На поверхности благородных металлов легко формируются самособирающиеся высокоупорядоченные монослои привитых к поверхности алкильных цепей, которые обеспечивают высокую гидрофобность. Установлено также, что привитый к поверхности золота мономолекулярный слой является эффективным диэлектрическим барьером [11]. Краевой угол смачивания для воды у образцов, содержащих привитый к золоту углеводородный радикал, составляет 112°. Использование фторированных алкилтиолов позволяет повысить краевой угол до 118–120°.

Представляет интерес возможность использования алкилтиольных гидрофобизаторов для модифицирования поверхности неблагородных переходных металлов. Однако для получения однозначных

и воспроизводимых результатов с поверхности металлов должна быть тщательно удалена оксидная пленка.

Заключение

Анализ многочисленных литературных данных свидетельствует о том, что методы гидрофобизации неорганических материалов путем химического модифицирования их поверхности хорошо разработаны, и проблема чаще всего состоит в недостаточной доступности и дороговизне модификаторов. Так, удешевление гидрофобизаторов с перфторорганическими группами позволило бы наладить производство необледевающих электрических проводов, незагрязняющихся текстильных материалов, несмачивающихся автостекел и т. д.

Значительный интерес представляет синтез супергидрофобных материалов. Однако для этого, по-видимому, потребуется объединение приемов химического модифицирования и физических воздействий, в частности создание наношероховатых поверхностей.

Одно из наиболее ярких, но не нашедших пока промышленного применения направлений использования пористых гидрофобных материалов — разработка устройств, рассеивающих энергию удара за счет вдавливания воды в гидрофобные поры [63, 77].

Рабочее тело такого демпфирующего устройства должно представлять собой жесткий и механически прочный мезопористый материал с предельно гидрофобизованной гидролитически стабильной поверхностью. Методы получения рабочих тел разработаны [78], однако их стоимость пока не позволяет использовать такого рода демпферы в широком масштабе.

Благодарности

Авторы выражают признательность вед. науч. сотр. МГУ им. М. В. Ломоносова П. Г. Мингалёву за полезные замечания.

Конфликт интересов

Авторы, включая Г. В. Лисичкина — члена редколлегии ЖПХ, заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Лисичкин Георгий Васильевич, д.х.н., проф., зав. лабораторией химии поверхности Химического фа-

культета МГУ им. М. В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-5482-0010>

Оленин Андрей Юрьевич, к.х.н., вед. науч. сотр. лаборатории химии поверхности Химического факультета МГУ им. М. В. Ломоносова, ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7844-9911>

Список литературы

- [1] Джигит О. М., Киселев А. В., Микос-Авгуль Н. Н., Щербакова К. Р. Отравление и возрождение поверхности силикагеля при адсорбции паров // ДАН СССР. 1950. Т. 70. № 3. С. 441–444.
- [2] Кольцов С. И. Изучение взаимодействия трихлорсилана с силикагелем // ЖПХ. 1965. Т. 38. № 6. С. 1384–1389 [Kol'tsov S. I. Study of the interaction of trichlorosilane with silica gel // J. Appl. Chem. USSR. 1965. V. 38. N 6. P. 1352–1357].
- [3] Кольцов С. И., Кузнецова Г. Н., Алесковский В. Б. Изучение стехиометрии продуктов реакции трихлорсилана с функциональными группами поликремнекислоты // ЖПХ. 1967. Т. 40. С. 2774–2777 [Kol'tsov S. I., Kuznetsova G. N., Aleskovskii V. B. The study of stoichiometry of the reaction products of trichlorosilane with functional groups of polysilicic acid // J. Appl. Chem. USSR. 1967. V. 40. P. 2644–2647].
- [4] Алесковский В. Б. О химии и технологии твердых веществ // ЖПХ. 1974. Т. 47. С. 2145–2157 [Aleskovskii V. B. About chemistry and technology of solids // J. Appl. Chem. USSR. 1974. V. 47. P. 2207–2220].
- [5] Sebastian I., Halasz I. Monomere chemisch gebundene stationäre Phasen für die gas- und flüssigkeits-chromatographie mit $\equiv\text{Si}-\text{C}\equiv$ bindung // Chromatographia. 1974. V. 7. N 8. P. 371–375. <https://doi.org/10.1007/BF02330938>
- [6] Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638 [Boinovich L. B., Emelyanenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. N 7. P. 583–600. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>]
- [7] Dimitrakellis P., Gogolides E. Hydrophobic and superhydrophobic surfaces fabricated using atmospheric pressure cold plasma technology: A review // Adv. Coll. Interface Sci. 2018. V. 254. P. 1–21. <https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.03.009>
- [8] Fadeev A. Y., McCarthy T. J. Binary monolayer mixtures: Modification of nanopores in silicon-supported tris(trimethylsiloxy)silyl monolayers // Langmuir. 1999. V. 15. N 21. P. 7238–72439. <https://doi.org/10.1021/la9903806>
- [9] Sieval A. B., Demirel A. L., Nissink J. W. M., Linford M. R., van der Maas J. H., de Jeu W. H., Zuilhof H., Sudhölter E. J. R. Highly stable Si–C linked functionalized monolayers on the silicon (100) surface // Langmuir. 1998. V. 14. N 7. P. 1759–1768. <https://doi.org/10.1021/la971139z>
- [10] Papra A., Gadegaard N., Larsen N. B. Characterization of ultrathin poly(ethylene glycol) monolayers on silicon substrates // Langmuir. 2001. V. 17. N 5. P. 1457–1460. <https://doi.org/10.1021/la000609d>
- [11] Химия привитых поверхностных соединений / Под ред. Г. В. Лисичкина. М.: Физматлит, 2003. 592 с.
- [12] Wasserman S. R., Tao Y. T., Whitesides G. M. Structure and reactivity of alkylsiloxane monolayers formed by reaction of alkyltrichlorosilanes on silicon substrates // Langmuir. 1989. V. 5. N 4. P. 1074–1087. <https://doi.org/10.1021/la00088a035>
- [13] Allara D. L., Parikh A. N., Rondelez F. Evidence for a unique chain organization in long chain silane monolayers deposited on two widely different solid substrates // Langmuir. 1995. V. 11. N 7. P. 2357–2360. <https://doi.org/10.1021/la00007a007>
- [14] Linford M. R., Fenter P., Eisenberger P. M., Chidsey C. E. D. Alkyl monolayers on silicon prepared from 1-alkenes and hydrogen-terminated silicon // J. Am. Chem. Soc. 1995. V. 117. N 11. P. 3145–3155. <https://doi.org/10.1021/ja00116a019>
- [15] Major R. C., Zhu X.-Y. Two-step approach to the formation of organic monolayers on the silicon oxide surface // Langmuir. 2001. V. 17. N 18. P. 5576–5580. <https://doi.org/10.1021/la010821x>
- [16] Bain C. D., Troughton E. B., Tao Y. T., Evall J., Whitesides G. M., Nuzzo R. G. Formation of monolayer films by the spontaneous assembly of organic thiols from solution onto gold // J. Am. Chem. Soc. 1989. V. 111. N 1. P. 321–335. <https://doi.org/10.1021/ja00183a049>
- [17] Folkers J. P., Gorman C. B., Laibinis P. E., Buchholz S., Whitesides G. M., Nuzzo R. G. Self-assembled monolayers of long-chain hydroxamic acids on the native oxide of metals // Langmuir. 1995. V. 11. N 3. P. 813–824. <https://doi.org/10.1021/la00003a024>
- [18] Karaman M. E., Antelmi D. A., Pashley R. M. The production of stable hydrophobic surfaces by the adsorption of hydrocarbon and fluorocarbon carboxylic acids onto alumina substrates // Coll. Surf. A. 2001. V. 182. N 1–3. P. 285–298. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00821-9](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00821-9)
- [19] Ruan M., Wang J. W., Liu Q. L., Ma F. M., Yu Z. L., Feng W., Chen Y. Superhydrophobic and anti-icing properties of sol-gel prepared alumina coatings // Russ. J. Non-Ferr. Met. 2016. V. 57. N 6. P. 638–645. <https://doi.org/10.3103/S1067821216060122>
- [20] Han X., Yin Y., Zhang Q., Li R., Pu J. Improved wood properties via two-step grafting with itaconic acid (IA)

- and nano-SiO₂ // *Holzforschung*. 2018. V. 72. N 6. P. 499–506. <https://doi.org/10.1515/hf-2017-0117>
- [21] *Siddaramanna A., Saleema N., Sarkar D. K.* A versatile cost-effective and one step process to engineer ZnO superhydrophobic surfaces on Al substrate // *Appl. Surf. Sci.* 2014. V. 311. P. 182–188. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.05.039>
- [22] *Manatunga D. C., de Silva R. M., de Silva K. M. N.* Double layer approach to create durable superhydrophobicity on cotton fabric using nano silica and auxiliary non fluorinated materials // *Appl. Surf. Sci.* 2016. V. 360. Pt B. P. 777–788. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.11.068>
- [23] *Xue C.-H., Jia S.-T., Chen H.-Z., Wang M.* Superhydrophobic cotton fabrics prepared by sol-gel coating of TiO₂ and surface hydrophobization // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. V. 9. N 3. Art. 035001. <https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035001>
- [24] *Megias-Alguacil D., Tervoort E., Cattin C., Gauckler L. J.* Contact angle and adsorption behavior of carboxylic acids on α -Al₂O₃ surfaces // *J. Coll. Interface Sci.* 2011. V. 353. N 2. P. 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2010.09.087>
- [25] *Lin Y., Wang L., Krumpfer J. W., Watkins J. J., McCarthy T. J.* Hydrophobization of inorganic oxide surfaces using dimethylsilanediol // *Langmuir*. 2013. V. 29. N 5. P. 1329–1332. <https://doi.org/10.1021/la303963q>
- [26] *Sooksan P., Chulasinont O., Janmat P., Thovasakul W.* Chemical treatment on aluminum alloy for hydrophobic surfaces // *Mater. Today: Proceed.* 2017. V. 4. N 5. Pt 2. P. 6528–6533. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.06.163>
- [27] *Seeharaj P., Pasupong P., Detsri E., Damrongsak P.* Superhydrophobization of SiO₂ surface with two alkylsilanes for an application in oil/water separation // *J. Mater. Sci.* 2018. V. 53. N 7. P. 4828–4839. <https://doi.org/10.1007/s10853-017-1925-5>
- [28] *Lazghab M., Saleh K., Guigon P.* A new solventless process to hydrophobize silica powders in fluidized beds // *AICHE J.* 2008. V. 54. N 4. P. 897–908. <https://doi.org/10.1002/aic.11436>
- [29] *Mahadik S. A., Fernando P. D., Hegade N. D., Wagh P. B., Gupta S. C.* Durability and restoring of superhydrophobic properties in silica-based coatings // *J. Coll. Interface Sci.* 2013. V. 405. P. 262–268. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2013.04.042>
- [30] *Sarawade P. B., Kim J.-K., Hilonga A., Kim H. T.* Preparation of hydrophobic mesoporous silica powder with a high specific surface area by surface modification of a wet-gel slurry and spray-drying // *Powder Technol.* 2010. V. 197. N 3. P. 288–294. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2009.10.006>
- [31] *Arianpour F., Farzaneh M., Jafari R.* Hydrophobic and ice-phobic properties of self-assembled monolayers(SAMs) coatings on AA6061 // *Progr. Org. Coat.* 2016. V. 93. P. 41–45. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2015.12.008>
- [32] *Huang J., Liu X., Qiu X., Xie L., Yan B., Wang X., Huang Q., Zeng H.* Octadecyltrichlorosilane deposition on mica surfaces: the insight interface interaction mechanism // *J. Phys. Chem. B.* 2017. V. 121. N 14. P. 3151–3161. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00828>
- [33] *Guo X.-J., Xue C.-H., Jia S.-T., Ma J.-Z.* Mechanically durable superamphiphobic surfaces via synergistic hydrophobization and fluorination // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 320. P. 330–341. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.058>
- [34] *Кондрашова Н. Б., Шамсутдинов А. Ш., Вальцифер И. В., Старостин А. С., Вальцифер В. А.* Гидрофобизированные кремнеземы как функциональные наполнители огнетушащих порошковых составов // *Неорган. материалы*. 2018. Т. 54. № 10. С. 1141–1146. <https://doi.org/10.1134/S0002337X1810010X> [*Kondrashova N. B., Shamsutdinov A. Sh., Valtsifer I. V., Starostin A. S., Valtsifer V. A.* Hydrophobized silicas as functional fillers of fire-extinguishing powders // *Inorg. Mater.* 2018. V. 54. N 10. P. 1078–1083. <https://doi.org/10.1134/S0020168518100102>]
- [35] *Тарасевич Ю. И., Бондаренко С. В., Жукова А. И.* Исследование гидрофобности поверхности кремнезема и стекла, модифицированных полиалкилгидроксисилоксанами // *Коллоид. журн.* 2002. Т. 64. № 3. С. 409–412 [*Tarasevich Yu. I., Bondarenko S. V., Zhukova A. I.* The hydrophobicity study of silica and glass surfaces modified with polyalkylhydrosiloxanes // *Coll. J.* 2002. V. 64. N 3. P. 369–371. <https://doi.org/10.1023/A:1015933212828>].
- [36] *Hood M. A., Encinas N., Vollmer D., Graf R., Landfester K., Muñoz-Espí R.* Controlling hydrophobicity of silica nanocapsules prepared from organosilanes // *Coll. Surf. A.* 2017. V. 532. P. 172–177. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.05.047>
- [37] *Shaker M., Salahinejad E., Ashtari-Mahini F.* Hydrophobization of metallic surfaces by means of Al₂O₃-HDTMS coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 428. P. 455–462. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.09.184>
- [38] *Xu L., Zhuang W., Xu B., Cai Z.* Fabrication of superhydrophobic cotton fabrics by silica hydrosol and hydrophobization // *Appl. Surf. Sci.* 2011. V. 257. N 13. P. 5491–5498. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.116>
- [39] *Gao Q., Zhu Q., Guo Y., Yang C. Q.* Formation of highly hydrophobic surfaces on cotton and polyester fabrics using silica sol nanoparticles and nonfluorinated alkylsilane // *Ind. Eng. Chem. Res.* 2009. V. 48. N 22. P. 9797–9806. <https://doi.org/10.1021/ie9005518>

- [40] Bernardoni F., Fadeev A. Y. Adsorption and wetting characterization of hydrophobic SBA-15 silicas // *J. Coll. Interface Sci.* 2011. V. 356. N 2. P. 690–698. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.01.033>
- [41] Зуев Б. К., Новичков Р. В., Александрова Е. О., Оленин А. Ю. Получение и исследование состава поверхностного слоя химически модифицированных наночастиц диоксида кремния // *Рос. нанотехнол.* 2015. Т. 10. № 1–2. С. 45–50 [Zuev B. K., Novichkov R. V., Alexandrova E. O., Olenin A. Yu. Preparation and study of the surface-layer composition of chemically modified silica nanoparticles // *Nanotechnol. Russ.* 2015. V. 10. N 1–2. P. 53–59. <https://doi.org/10.1134/S1995078015010218>].
- [42] Giner I., Torun B., Han Y., Duderija B., Meinderink D., González Orive A., de los Arcos T., Weinberger C., Tiemann M., Schmid H.-J., Grundmeier G. Water adsorption and capillary bridge formation on silica micro-particle layers modified with perfluorinated organosilane monolayers // *Appl. Surf. Sci.* 2019. V. 475. P. 873–879. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.12.221>
- [43] Abry S., Thibon A., Albela B., Delichère P., Banse F., Bonneviot L. Design of grafted copper complex in mesoporous silica in defined coordination, hydrophobicity and confinement states // *New J. Chem.* 2009. V. 33. N 3. P. 484–496. <https://doi.org/10.1039/b813031k>
- [44] Capel-Sanchez M. C., Barrio L., Campos-Martin J. M., Fierro J. L. G. Silylation and surface properties of chemically grafted hydrophobic silica // *J. Coll. Interface Sci.* 2004. V. 277. N 1. P. 146–153. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.04.055>
- [45] Zhang L., Xue C.-H., Cao M., Zhang M.-M., Li M., Ma J.-Z. Highly transparent fluorine-free superhydrophobic silica nanotube coatings // *Chem. Eng. J.* 2017. V. 320. P. 244–252. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.03.048>
- [46] Marinova K. G., Christova D., Tcholakova S., Efremov E., Denkov N. D. Hydrophobization of glass surface by adsorption of poly(dimethylsiloxane) // *Langmuir.* 2005. V. 21. N 25. P. 11729–11737. <https://doi.org/10.1021/la051690t>
- [47] Ren H., Zhu J., Bi Y., Xu Y., Zhang L. One-step fabrication of transparent hydrophobic silica aerogels via in situ surface modification in drying process // *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 2016. V. 80. N 3. P. 635–641. <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4146-5>
- [48] Zang D., Liu F., Zhang M., Niu X., Gao Z., Wang C. Superhydrophobic coating on fiberglass cloth for selective removal of oil from water // *Chem. Eng. J.* 2015. V. 262. P. 210–216. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.09.082>
- [49] He H.-B., Feng Y.-Q., Qu-Li, Da S.-L., Hu Z.-X. Preparation and evaluation of n-octadecylphosphonic acid-modified magnesia–zirconia stationary phases for reversed-phase liquid chromatography // *Anal. Chim. Acta.* 2005. V. 542. N 2. P. 268–279. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.04.010>
- [50] Shen K., Yu M., Li Q., Sun W., Zhang X., Quan M., Liu Z., Shi S., Gong Y. Synthesis of a fluorine-free polymeric water-repellent agent for creation of superhydrophobic fabrics // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 426. P. 694–703. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.07.245>
- [51] Yamauchi N., Kurumada K. Surface hydrophobization of magnetite nanoparticles with polyhexylsilsesquioxane in diethylamine as reaction solvent // *Coll. Surf. A.* 2016. V. 508. P. 178–183. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.041>
- [52] Yamauchi N., Yachi T., Kurumada K. One-pot spontaneous formation of submicron hexane-dispersible silica particles with the aid of amphiphilic reaction solvent // *Coll. Surf. A.* 2018. V. 553. P. 253–258. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2018.05.053>
- [53] Gun'ko V. M., Pakhlov E. M., Goncharuk O. V., Andriyko L. S., Marynin A. I., Ukrainets A. I., Charmas B., Skubiszewska-Zięba J., Blitz J. P. Influence of hydrophobization of fumed oxides on interactions with polar and nonpolar adsorbates // *Appl. Surf. Sci.* 2017. V. 423. P. 855–868. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2017.06.207>
- [54] Psarski M., Marczak J., Celichowski G., Sobieraj G. B., Gumowski K., Zhou F., Liu W. Hydrophobization of epoxy nanocomposite surface with 1H,1H,2H,2H-perfluorooctyltrichlorosilane for superhydrophobic properties // *Centr. Eur. J. Phys.* 2012. V. 10. N 5. P. 1197–1201. <https://doi.org/10.2478/s11534-012-0114-z>
- [55] Ngo D. T., Sooknoi T., Resasco D. E. Improving stability of cyclopentanone aldol condensation MgO-based catalysts by surface hydrophobization with organosilanes // *Appl. Catal. B.* 2018. V. 237. P. 835–843. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2018.06.044>
- [56] Huang Y., Yuan P., Wu Z., Yuan X. Preparation of surface-silylated and benzene-bridged Ti-containing mesoporous silica for cyclohexene epoxidation // *J. Porous Mater.* 2016. V. 23. N 4. P. 895–903. <https://doi.org/10.1007/s10934-016-0146-7>
- [57] Wang B., Lei B., Tang Y., Xiang D., Li H., Ma Q., Zhao C., Li Y. Facile fabrication of robust superhydrophobic cotton fabrics modified by polysiloxane nanowires for oil/water separation // *J. Coat. Technol. Res.* 2018. V. 15. N 3. P. 611–621. <https://doi.org/10.1007/s11998-017-0002-y>
- [58] Hoefnagels H.F., Wu D., de With G., Ming W. Biomimetic superhydrophobic and highly oleophobic cotton textiles // *Langmuir.* 2007. V. 23. N 26. P. 13158–13163. <https://doi.org/10.1021/la702174x>
- [59] Maciejewski H., Karasiewicz J., Dutkiewicz M., Marciniak B. Hydrophobic materials based on fluoro-

- carbofunctional spherosilicates // *Silicon*. 2015. V. 7. N 2. P. 201–209.
<https://doi.org/10.1007/s12633-014-9264-5>
- [60] *Martins A. R., Salviano A. B., Oliveira A. A. S., Mambrini R. V., Moura F. C. C.* Synthesis and characterization of catalysts based on mesoporous silica partially hydrophobized for technological applications // *Env. Sci. Pollut. Res.* 2017. V. 24. N 7. P. 5991–6001.
<https://doi.org/10.1007/s11356-016-6692-3>
- [61] *Wang X., Chai Y., Liu J.* Formation of highly hydrophobic wood surfaces using silica nanoparticles modified with long-chain alkylsilane // *Holzforschung*. 2013. V. 67. N 6. P. 667–672.
<https://doi.org/10.1515/hf-2012-0153>
- [62] *Фадеев А. Ю., Мингалев П. Г.* Синтез N-(триалкилсилил) морфолинов и их использование для получения модифицированных кремнезёмов // *Вестн. МГУ. Сер. 2. Химия*. 1996. Т. 37. № 6. С. 588–591 [*Fadeev F. Yu., Mingalev P. G.* Synthesis of N-(trialkylsilyl) morpholines and their use to obtain modified silica // *Mos. Univ. Chem. Bull.* 1996. V. 51. N 6. P. 59–63].
- [63] *Борман В. Д., Белогорлов А. А., Тронин В. Н., Троян В. И., Лисичкин Г. В.* Корреляционные эффекты при заполнении жидкостью гидрофобных пористых сред // *ЖЭТЗ*. 2009. Т. 135. № 3. С. 446–469 [*Borman V. D., Belogorlov A. A., Tronin V. N., Troyan V. I., Lisichkin G. V.* Investigation of the dynamics of a percolation transition under rapid compression of a nanoporous body-nonwetting liquid system // *J. Exp. Theor. Phys.* 2009. V. 108. N 3. P. 389–410. <https://doi.org/10.1134/S1063776109030042>].
- [64] *Amigoni S., de Givenchy E.T., Dufay M., Guittard F.* Covalent layer-by-layer assembled superhydrophobic organic-inorganic hybrid films // *Langmuir*. 2009. V. 25. N 18. P. 11073–11077.
<https://doi.org/10.1021/la901369f>
- [65] *Xue C.-H., Jia S.-T., Zhang J., Tian L.-Q., Chen H. Z., Wang M.* Preparation of superhydrophobic surfaces on cotton textiles // *Sci. Technol. Adv. Mater.* 2008. V. 9. N 3. P. 035008.
<https://doi.org/10.1088/1468-6996/9/3/035008>
- [66] *Xue C.-H., Jia S.-T., Zhang J., Tian L.-Q.* Superhydrophobic surfaces on cotton textiles by complex coating of silica nanoparticles and hydrophobization // *Thin Solid Films*. 2009. V. 517. N 16. P. 4593–4598.
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2009.03.185>
- [67] *Gun'ko V. M., Turov V. V., Bogatyrev V. M., Charmas B., Skubiszewska-Zieüba J., Lebeda R., Pakhovchishin S. V., Zarko V. I., Petrus L. V., Stebelska O. V., Tsapko M. D.* Influence of the partial hydrophobization of fumed silica by hexamethyldisilazane on interactions with water // *Langmuir*. 2003. V. 19. N 26. P. 10816–10828. <https://doi.org/10.1021/la0301238>
- [68] *Беспалов А. С., Бузник В. М., Гращенков Д. В., Никитин Л. Н., Иванов В. К., Лебедь В. О., Чащун И. С.* Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением технологии сверхкритического диоксида углерода // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 4. С. 431–437.
<https://doi.org/10.7868/S0002337X16040035>
[Bespalov A. S., Buznik V. M., Grashchenkov D. V., Nikitin L. N., Ivanov V. K., Lebed' V. O., Chashchin I. S. Hydrophobization of porous ceramic materials using supercritical carbon dioxide // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. N 4. P. 386–392.
<https://doi.org/10.1134/S0020168516040038>].
- [69] *Mutin P. H., Guerrero G., Vioux A.* Organic-inorganic hybrid materials based on organophosphorus coupling molecules: From metal phosphonates to surface modification of oxides // *Compt. Rend. Chim.* 2003. V. 6. N 8–10. P. 1153–1164.
<https://doi.org/10.1016/j.crci.2003.07.006>
- [70] *Laibinis P. E., Whitesides G. M., Allara D. L., Tao Y. T., Parikh A. N., Nuzzo R. G.* Comparison of the structures and wetting properties of self-assembled monolayers of n-alkanethiols on the coinage metal surfaces, copper, silver, and gold // *J. Am. Chem. Soc.* 1991. V. 113. N 19. P. 7152–7167.
<https://doi.org/10.1021/ja00019a011>
- [71] *Berman A., Steinberg S., Campbell S., Ulman A., Israelachvili J.* Controlled microtribology of a metal oxide surface // *Tribol. Lett.* 1998. V. 4. P. 43–48.
<https://doi.org/10.1023/A:1019134617374>
- [72] *Allara D. L., Nuzzo R. G.* Spontaneously organized molecular assemblies. 1. Formation, dynamics, and physical properties of n-alkanoic acids adsorbed from solution on an oxidized aluminum surface // *Langmuir*. 1985. V. 1. N 1. P. 45–52.
<https://doi.org/10.1021/la00061a007>
- [73] *Ulman A.* Formation and structure of self-assembled monolayers // *Chem. Rev.* 1996. V. 96. N 4. P. 1533–1554. <https://doi.org/10.1021/cr9502357>
- [74] *Bain C. D., Whitesides G. M.* Depth sensitivity of wetting: monolayers of .omega.-mercapto ethers on gold // *J. Am. Chem. Soc.* 1988. V. 110. N 17. P. 5897–5898. <https://doi.org/10.1021/ja00225a050>
- [75] *Messerschmidt C., Schwartz C.* Growth mechanisms of octadecylphosphonic acid self-assembled monolayers on sapphire (corundum): Evidence for a quasi-equilibrium triple point // *Langmuir*. 2001. V. 17. N 2. P. 462–467. <https://doi.org/10.1021/la001266m>
- [76] *Pellerite M. J., Wood E. J., Jones V. W.* Dynamic contact angle studies of self-assembled thin films from fluorinated alkyltrichlorosilanes // *J. Phys. Chem. B*. 2002. V. 106. N 18. P. 4746–4754.
<https://doi.org/10.1021/jp013820m>

- [77] Ерошенко В. А. Необычные свойства одной сложной термодинамической системы // Докл. АН УССР. Сер. А. 1990. № 10. С. 79–82.
- [78] Белогорлов А. А., Бортникова С. А., Мингалев П. Г. Исследование гидрофобизированного мезоструктурированного материала МСМ-41-С1 методами адсорбционной и жидкостной порометрии // Поверхность: Рентген., синхротрон. и нейтрон. исследования. 2017. № 4. С. 44–48. <https://doi.org/10.7868/S0207352817040035> [Belogorlov A. A., Bortnikova S. A., Mingalev P. G. Study of hydrophobized mesostructured material MCM-41-C1 by gas adsorption and liquid porometry methods // J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. Neutr. Tech. 2017. V. 11. N 2. P. 425–428. <https://doi.org/10.1134/S1027451017020203>].
- [79] Шония Н. К., Рощина Т. М., Никольская А. Б., Таякина О. Я., Ткаченко О. П., Кустов Л. М., Фадеев А. Ю. Природа лиофобизирующего покрытия и адсорбция органических молекул и воды на модифицированных кремнеземах // ЖФХ. 2010. Т. 84. № 11. С. 2131–2142 [Shoniya N. K., Roshchina T. M., Nikol'skaya A. B., Tayakina O. Ya., Tkachenko O. P., Kustov L. M., Fadeev A. Yu. The Nature of lyophobic coating and the adsorption of organic molecules and water on modified silicas // Russ. J. Phys. Chem. A. 2010. V. 84. N 11. P. 1945–1955. <https://doi.org/10.1134/S0036024410110221>].
- [80] Рощина Т. М., Шония Н. К., Тегина О. Я., Bernardoni F., Fadeev A. Y. Поверхностные свойства силикагеля, модифицированного трифункциональными полифторалкилсиланами, по данным адсорбционно-структурного и газохроматографического исследований // Физикохимия пов-ти. Защита. Материалов. 2016. Т. 52. № 4. С. 354–362. <https://doi.org/10.7868/S0044185616040203> [Roshchina T. M., Shoniya N. K., Tegin O. Ya., Bernardoni F., Fadeev A. Y. Surface properties of silica gel modified by trifunctional polyfluoroalkyl silanes according to data of adsorption–structural and gas chromatography studies // Protect. Met. Phys. Chem. Surf. 2016. V. 52. N 4. P. 590–598. <https://doi.org/10.1134/S2070205116040201>].
-