

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 678.043.53+532.582.7

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-41-45>

Поступила в редакцию 03.05.2024

Received 03.05.2024

А. Е. Соломянский¹, В. М. Акулова¹, Г. Б. Мельникова², З. С. Гурина¹,
Ю. В. Синькевич³, В. Е. Агабеков¹

¹Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь²Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь³Белорусский национальный технический университет, Минск, Беларусь

СУПЕРГИДРОФОБНЫЕ И ОЛЕОФОБНЫЕ КОМПОЗИЦИОННЫЕ ПОКРЫТИЯ НА ОСНОВЕ НАНОЧАСТИЦ ДИОКСИДА КРЕМНИЯ И ПОЛИЭТИЛЦИАНОАКРИЛАТА

Аннотация. Методом центрифугирования на стальных и кремниевых пластинах сформированы композиционные покрытия из наночастиц диоксида кремния, полиэтилцианоакрилата и олигомеров гептадекафтортетрагидродецилтриэтоксисилана. Наибольшие значения краевого угла смачивания водой составляют $150,8^\circ \pm 0,8^\circ$ и $151,4^\circ \pm 0,5^\circ$ при гистерезисе смачивания менее $2,0^\circ$, а гексадеканом $125,6^\circ \pm 1,5^\circ$ и $126,0^\circ \pm 2,0^\circ$ для покрытий, полученных на кремниевой и стальной поверхностях соответственно из суспензии, содержащей 6,6 мас.% наночастиц SiO_2 в этилцианоакрилате.

Ключевые слова: супергидрофобные покрытия, этилцианоакрилат, олеофобные покрытия, метод центрифугирования, оксид кремния, кремнийорганические соединения

Для цитирования. Супергидрофобные и олеофобные композиционные покрытия на основе наночастиц диоксида кремния и полиэтилцианоакрилата / А. Е. Соломянский, В. М. Акулова, Г. Б. Мельникова [и др.] // Весті Нацыянальнай акадэміі навук Беларусі. Серыя хімічных навук. – 2025. – Т. 61, № 1. – С. 41–45. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-41-45>

A. E. Salamianski¹, V. M. Akulova¹, G. B. Melnikova², Z. S. Huryna¹,
Yu. V. Sinkevich³, V. E. Agabekov¹

¹Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus²A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus³Belarusian National Technical University, Minsk, Belarus

SUPERHYDROPHOBIC AND OLEOPHOBIC COMPOSITE COATINGS BASED ON SILICON DIOXIDE NANOPARTICLES AND POLYETHYL CYANOACRYLATE

Abstract. Composite coatings of silicon dioxide nanoparticles of polyethylcyanoacrylate and heptadecafluorotetrahydrodecyltriethoxysilane oligomers obtained on steel and silicon substrates by spin coating method. The highest values of the water contact angle are 150° and 151° with a wetting hysteresis less than 2.0° and hexadecane contact angle $125.6^\circ \pm 1.5^\circ$ and $126.0^\circ \pm 2.0^\circ$ for coatings obtained on silicon and steel surfaces, respectively, from a suspension containing 6.6 mass.% SiO_2 nanoparticles in ethylcyanoacrylate.

Keywords: superhydrophobic coatings, ethylcyanoacrylate, oleophobic coatings, spin coating method, silicon oxide, organosilicon compounds

For citation. Salamianski A. E., Akulova V. M., Melnikova G. B., Huryna Z. S., Sinkevich Yu. V., Agabekov V. E. Superhydrophobic and oleophobic composite coatings based on silicon dioxide nanoparticles and polyethyl cyanoacrylate. *Vestsi Natsyonal'naiakademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2025, vol. 61, no. 1, pp. 41–45 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2025-61-1-41-45>

Введение. В настоящее время существует разнообразный набор методов получения супергидрофобных (краевой угол смачивания водой $\geq 150^\circ$ при его гистерезисе $\leq 10^\circ$) и олеофобных (краевой угол смачивания неполярными жидкостями, например гексадеканом, $\geq 90^\circ$) покрытий, которые могут быть использованы для защиты от коррозии, обледенения, биообрастания и органических загрязнений различных материалов [1–4]. Увеличение КУС твердой поверхности водой до 150° и выше может быть достигнуто за счет получения на ней микрорельефа с контролируемой шероховатостью поверхностного слоя и формирования на нем покрытия

из органогалоген- и алкоксисиланов [4–6], причем использование фторированных органоалкоксисиланов позволяет получать олеофобные покрытия, а предварительный гидролиз данных кремнийорганических соединений улучшает их гидрофобность [1, 2]. Создание специальных текстур на твердой поверхности для придания ей супергидрофобных и олеофобных свойств осуществляются различными методами: нанесение слоев алкилкетенов из расплавов; осаждение полимерных соединений из газовой фазы; плазменное травление подложек; электроосаждение оксида цинка, золота и кобальта; послойное осаждение противоположно заряженных полиэлектролитов и/или неорганических наночастиц; фотолитография [1–3]. Преимуществом метода осаждения из суспензий на поверхность подложки сферических микро- и/или наночастиц, например из оксидов кремния, является технологическая простота условий осаждения, отсутствие высоких температур и вакуума [1, 3]. Кроме того, использование композиционных составов, содержащих помимо неорганических частиц и цианоакрилаты, позволяет улучшить адгезию супергидрофобного и/или олеофобного покрытия к твердой поверхности [4–7].

Цель настоящей работы – создать супергидрофобные и олеофобные покрытия из наночастиц диоксида кремния, полиэтилцианоакрилата (ПЭЦА) и олигомеров гептадекафтортетрагидродецилтриэтоксисилана (о-ГФС).

Экспериментальная часть. Покрытия SiO_2 -ПЭЦА/о-ГФС формировали на подложках из стали марки 12X17 и кремния прямоугольной формы площадью $1,5 \text{ см}^2$ методом центрифугирования [8, 9], используя высокоскоростную центрифугу (НПО «Центр», Беларусь). Пластины кремния предварительно подвергали гидрофилизации в растворе «пираньи» (H_2O_2 и H_2SO_4 в соотношении 1 : 2,5 по объему) в течение 45 мин при температуре $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Стальные подложки (марка стали 12X17) трижды промывали хлороформом. Для формирования слоев SiO_2 наночастицы диоксида кремния (диаметр частиц $\sim 10 \text{ нм}$, Aldrich) диспергировали в этилцианоакрилате (ЭЦА, Navt 505, Беларусь). Затем на подложки наносили суспензию SiO_2 в ЭЦА и центрифугировали их со скоростью 3 000 об/мин в течение 2 мин. Для полимеризации ЭЦА и образования ПЭЦА полученные слои SiO_2 в ЭЦА обрабатывали парами триэтиламина в течение 1 мин. Для придания покрытиям SiO_2 -ПЭЦА гидрофобных свойств на их поверхность наносили о-ГФС, которые получали гидролизом гептадекафтортетрагидродецилтриэтоксисилана (ГФС) в изопропиловом спирте в присутствии 25%-го водного раствора аммиака. Затем о-ГФС сушили при давлении 10 мм рт. ст. в течение 3 ч и растворяли фракцию димеров и тримеров ГФС в перфторбензоле. Полученный раствор о-ГФС наносили на слои SiO_2 -ПЭЦА и центрифугировали их со скоростью 3 000 об/мин в течение 1 мин.

Краевой угол смачивания образцов измеряли методом «неподвижной» капли дистиллированной воды или гексадекана объемом 3 мкл на приборе DSA100E (Kruss, Германия) [9]. Гистерезис смачивания образцов дистиллированной водой оценивали по разности значений углов ее натекания и оттекания. Для измерения угла натекания на образец помещали каплю воды объемом 3 мкл, затем ее объем увеличивали до 5 мкл. Угол оттекания измеряли после уменьшения объема этой капли с 5 до 2 мкл [3, 9].

Морфологию образцов исследовали методом сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) на приборе JSM6000 (JEOL, Япония), их толщину оценивали с помощью микрометра ТТ220 («Техдиагностика», Россия). Шероховатость (R_a , R_z) покрытий определяли на профилометре М2 (Mahr, Германия) [9].

Результаты и их обсуждение. Композиционные покрытия SiO_2 -ПЭЦА/о-ГФС имеют пористую структуру, образовавшуюся при полимеризации ЭЦА и воздействии паров триэтиламина (рис. 1). Причем количество и размер пор в покрытиях SiO_2 -ПЭЦА/о-ГФС увеличивается при изменении содержания SiO_2 в суспензиях ЭЦА, используемых для их получения, с 2,3 до 6,6 мас.% (рис. 1, а, с). Покрытие SiO_2 -ПЭЦА, сформированное из суспензии с массовой долей наночастиц SiO_2 более 8,6 мас.%, растрескивается, вероятно, из-за уменьшения адгезии между ПЭЦА и подложкой [5]. Толщина покрытий SiO_2 -ПЭЦА/о-ГФС составляет $80,0 \pm 20,0 \text{ мкм}$.

Значения краевого угла смачивания покрытий SiO_2 -ПЭЦА водой изменяются от $110,0$ до $127,2^\circ$ в зависимости от массовой доли диоксида кремния в используемых для их получения суспензиях SiO_2 в ЭЦА и материала подложки (таблица), а их гидрофобность обусловлена нали-

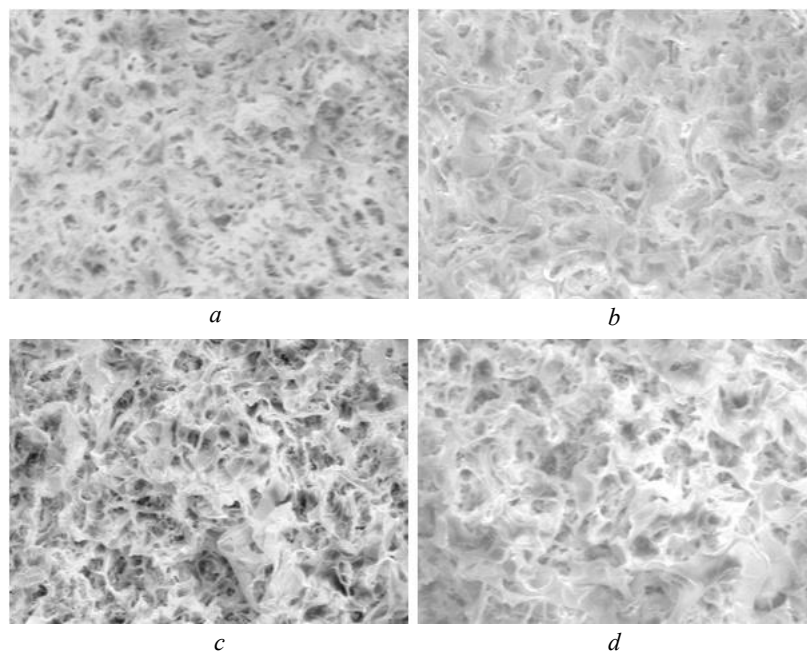


Рис. 1. СЭМ-изображения покрытий SiO₂–ПЭЦА/о-ГФС, сформированных на кремнии из суспензий наночастиц SiO₂ в ЭЦА 2,3 мас.% (a), 4,5 мас.% (b), 6,6 мас.% (c) и 8,6 мас.% (d)

Fig. 1. SEM images of SiO₂–polyethylcyanoacrylate / heptadecafluorotetrahydrodecyltriethoxysilane oligomers coatings formed on silicon from suspensions of SiO₂ nanoparticles in ethylcyanoacrylate 2.3 mass.% (a), 4.5 mass.% (b), 6.6 mass.% (c) and 8.6 mass.% (d)

чем в ПЭЦА этильных групп и увеличением шероховатости за счет агрегатов наночастиц SiO₂ [1, 3]. При этом краевой угол смачивания покрытия из ПЭЦА водой не превышает 103,0°. Формирование слоя о-ГФС на поверхности покрытий SiO₂–ПЭЦА увеличивает значения краевого угла смачивания водой и гексадеканом. Это связано с относительно большой шероховатостью и уменьшением поверхностной энергии данных покрытий о-ГФС (см. таблицу).

Супергидрофобными свойствами обладают покрытия SiO₂–ПЭЦА/о-ГФС, полученные из суспензии, содержащей 6,6 мас.% наночастиц SiO₂ в ЭЦА, их олеофобные свойства обусловлены наличием в о-ГФС фторсодержащих радикалов [1–4]. Гистерезис смачивания водой таких покрытий не превышает 2,0°. Наибольшие значения краевого угла смачивания водой и гексадеканом составляют 151,4° ± 0,5° и 126,0° ± 2,0° для покрытий SiO₂–ПЭЦА/о-ГФС, сформированных на стали (рис. 2).

Шероховатость композиционных покрытий SiO₂–ПЭЦА/о-ГФС и значения их краевого угла смачивания водой и гексадеканом

Roughness of SiO₂–polyethylcyanoacrylate/heptadecafluorotetrahydrodecyltriethoxysilane oligomers composite coatings and the values of their water and hexadecane contact angles

Подложка	Массовая доля наночастиц SiO ₂ в суспензии ЭЦА, мас.%	R _a , мкм	R _z , мкм	Краевой угол смачивания ° покрытий SiO ₂ –ПЭЦА		Краевой угол смачивания покрытий SiO ₂ –ПЭЦА/о-ГФС	
				водой	гексадеканом	водой	гексадеканом
Кремниевая	2,3	3,5	18,3	110,0 ± 0,3	< 5	147,9 ± 0,5	112,8 ± 3,0
	4,5	3,9	19,4	114,3 ± 0,1		148,2 ± 0,1	113,3 ± 3,0
	6,6	4,1	20,4	112,4 ± 0,3		150,8 ± 0,8	125,6 ± 1,5
	8,6	4,3	20,0	117,0 ± 0,2		150,1 ± 1,1	124,0 ± 2,0
Стальная	2,3	2,9	17,9	127,2 ± 0,4		142,1 ± 1,0	103,7 ± 3,0
	4,5	4,1	22,9	126,0 ± 0,8		147,0 ± 2,5	118,5 ± 1,5
	6,6	4,4	20,7	123,2 ± 0,3		151,4 ± 0,5	126,0 ± 2,0
	8,6	4,7	25,4	124,2 ± 0,6		149,6 ± 0,2	121,1 ± 3,0

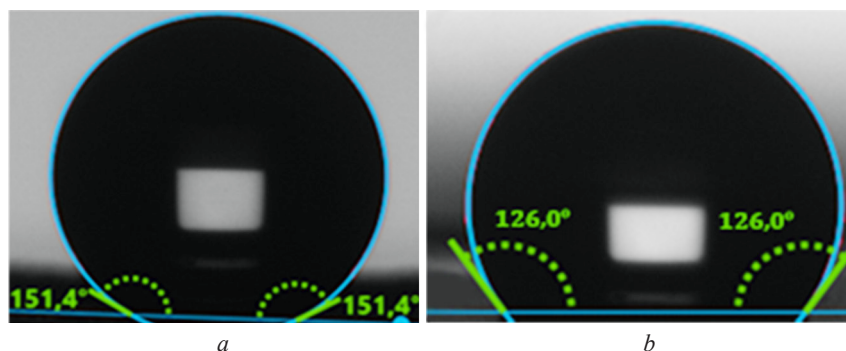


Рис. 2. Фото каплей воды (а) и гексадекана (b) на поверхности покрытий SiO_2 –ПЭЦА/о-ГФС, сформированных на стали 12Х17 из суспензии, содержащей 6,6 мас.% наночастиц SiO_2 в ЭЦА

Fig. 2. Photo of water (a) and hexadecane (b) drops on the surface of SiO_2 – polyethylcyanoacrylate / heptadecafluorotetrahydrodecyltriethoxysilane oligomers coatings formed on AISI 430 steel from a suspension containing 6.6 mass.% SiO_2 nanoparticles in ethylcyanoacrylate

Заклучение. Установлено, что покрытия SiO_2 – ПЭЦА, полученные на стали 12Х17 и кремнии методом центрифугирования, проявляют супергидро- и олеофобные свойства после формирования на их поверхности слоя о-ГФС. Наибольшие значения краевого угла смачивания водой и гексадеканом составляют $151,4^\circ \pm 0,5^\circ$ и $126,0^\circ \pm 2,0^\circ$ при гистерезисе смачивания водой менее $2,0^\circ$ для покрытий SiO_2 –ПЭЦА/о-ГФС, сформированных на стали из суспензии, содержащей 6,6 мас.% наночастиц SiO_2 в ЭЦА. Композиционные покрытия SiO_2 –ПЭЦА/о-ГФС могут быть использованы для создания самоочищающихся поверхностей и защиты различных материалов от влаги и органических загрязнений.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № X23В-001).

Acknowledgments. The work was carried out with the financial support from the Belarusian Republican Foundation for Fundamental Research (contract № X23В-001).

Список использованных источников

1. Advances in bioinspired superhydrophobic surfaces made from silicones: fabrication and application / Z. Li, X. Wang, H. Bai, M. Cao // *Polymers*. – 2023. – Vol. 15, № 3. – P. 543. <https://doi.org/10.3390/polym15030543>
2. Antonov, D. V. Hydrophilic and hydrophobic surfaces: features of interaction with liquid drops / D. V. Antonov, A. G. Islamova, P. A. Strizhak // *Materials*. – 2023. – Vol. 16, № 17. – P. 5932. <https://doi.org/10.3390/ma16175932>
3. Бойнович, Л. Б. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение / Л. Б. Бойнович, А. М. Емельяненко // *Успехи химии*. – 2008. – Т. 77, № 7 – С. 619–638. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>
4. Designing re-entrant geometry: construction of a superamphiphobic surface with large-sized particles / T. Wang, C. Lv, L. Ji, X. He, S. Wang // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2020. – Vol. 12, № 43. – P. 49155–49164. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11398>
5. Durable self-cleaning superhydrophobic coating of SiO_2 –cyanoacrylate adhesive via facile dip coat technique / R. S. Sutar [et al.] // *Macromolecular Symposia*. – 2019. – Vol. 387, № 1. – P. 1800. <https://doi.org/10.1002/masy.201800218>
6. Asymmetric superhydrophobic/superhydrophilic cotton fabrics designed by spraying polymer and nanoparticles / K. Sasaki, M. Tenjimbayashi, K. Manabe, S. Shiratori // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2016. – Vol. 8, № 1. – P. 651–659. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09782>
7. To read the full-text of this research, you can request a copy preparation techniques of thin cyanoacrylate adhesive films for interface analysis / P. Moritz, F. Bürger, L. Wegewitz, W. Maus-Friedrichs // *Journal of Adhesion*. – 2022. – Vol. 98, № 7. – P. 963–978. <https://doi.org/10.1080/00218464.2020.1866557>
8. Tyona, M. D. A theoretical study on spin coating technique / M. D. Tyona // *Advances in Materials Research*. – 2013. – Vol. 2, № 4. – P. 195–208. <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>
9. Гидро- и олеофобные покрытия на основе полистирола и наночастиц диоксида кремния / А. Е. Соломянский [и др.] // *Полимерные материалы и технологии*. – 2020. – Т. 6, № 4. – С. 67–72. <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-67-72>

References

1. Li Z., Wang X., Bai H., Cao M. Advances in Bioinspired Superhydrophobic Surfaces Made from Silicones: Fabrication and Application. *Polymers*, 2023, vol. 15, iss. 3, pp. 543. <https://doi.org/10.3390/polym15030543>
2. Antonov D. V., Islamova A. G., Strizhak P. A. Hydrophilic and Hydrophobic Surfaces: Features of Interaction with Liquid Drops. *Materials*, 2023, vol. 16, iss. 17, pp. 5932. <https://doi.org/10.3390/ma16175932>

3. Boinovich. L. B., Emel'yanenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: principles of creation, properties and application. *Uspekhi khimii = Advances in chemistry*, 2008, vol. 77, iss. 7, pp. 619–638 (in Russian). <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>

4. Wang T., Lv Ch., Lvlv Ji, Xia He, Sheng Wang Designing Re-Entrant Geometry: Construction of a Superamphiphobic Surface with Large-Sized Particles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, vol. 12, iss. 43, pp. 49155–49164. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c11398>

5. Sutar R. S., Latthe S. S., Latthe S. S., Bhosale A. K., Xing R., Liu Sh. Durable self-cleaning superhydrophobic coating of SiO₂-cyanoacrylate adhesive via facile dip coat technique. *Macromolecular Symposia*, 2019, vol. 387, iss. 1, pp. 1800. <https://doi.org/10.1002/masy.201800218>.

6. Sasaki K., Tenjimbayashi M., Manabe K., Shiratori S. Asymmetric superhydrophobic/superhydrophilic cotton fabrics designed by spraying polymer and nanoparticles. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, vol. 8, iss. 1, pp. 651–659. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b09782>

7. Moritz P., Bürger F., Wegewitz L., Maus-Friedrichs W. To read the full-text of this research, you can request a copy preparation techniques of thin cyanoacrylate adhesive films for interface analysis. *Journal of Adhesion*, 2022, vol. 98, iss. 7, pp. 963–978. <https://doi.org/10.1080/00218464.2020.1866557>

8. Tyona M. D. A theoretical study on spin coating technique. *Advances in Materials Research*, 2013, vol. 2, iss. 4, pp. 195–208. <https://doi.org/10.12989/amr.2013.2.4.195>

9. Solomyanskiĭ A. E., Chishankov I. G., Laznev K. V., Mel'nikova G. B., Agabekov V. E. Hydro- and oleophobic coatings based on polystyrene and silicon dioxide nanoparticles. *Polimernye materialy i tekhnologii = Polymer materials and technologies*, 2020, vol. 6, no. 4, pp. 67–72 (in Russian). <https://doi.org/10.32864/polymmattech-2020-6-4-67-72>

Информация об авторах

Соломянский Александр Ефимович – кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Беларусь). E-mail: solasy@mail.ru

Акулова Виктория Максимовна – аспирант, младший научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Беларусь). E-mail: myfavoritecheese@mail.ru

Мельникова Галина Борисовна – кандидат технических наук, старший научный сотрудник. Институт тепло- и массообмена имени А. В. Лыкова (ул. П. Бровки, 15, 220072, Минск, Беларусь). E-mail: galachkax@gmail.com

Гурина Злата Сергеевна – младший научный сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Беларусь). E-mail: zлата_gurina@mail.ru

Синькевич Юрий Владимирович – доктор технических наук, профессор. Белорусский национальный технический университет (ул. Б. Хмельницкого, 9, 220013, Минск, Беларусь). E-mail: Sinkevich.u@bntu.by

Агабеков Владимир Енокович – доктор химических наук, профессор, академик, заведующий отделом. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Беларусь). E-mail: mixa@ichnm.by

Information about the authors

Salamianski Aliaksandr E. – Ph. D. (Chemistry), Leader Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: solasy@mail.ru

Akulova Viktoryia M. – Postgraduate Student, Junior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: myfavoritecheese@mail.ru

Melnikova Galina B. – Ph. D. (Engineering), Senior Researcher. A. V. Luikov Heat and Mass Transfer Institute of the National Academy of Sciences of Belarus (15, P. Brovka Str., 220072, Minsk, Belarus). E-mail: galachkax@gmail.com

Huryina Zlata S. – Junior Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: zлата_gurina@mail.ru

Sinkevitch Yuoury V. – D. Sc. (Engineering), Professor. Belarusian National Technical University (9, B. Khmel'nitsky Str., 220013, Minsk, Belarus). E-mail: Sinkevich.u@bntu.by

Agabekov Vladimir E. – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skorina Str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: mixa@ichnm.by