

Научная статья

УДК 675.043.42

DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7- 99-115

АМФИФИЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ГИДРОФОБИЗАЦИЯ (обзор)

Ю.М. Ширякина¹, Н.С. Китаева¹, Е.А. Афанасьева¹, А.В. Бутузов¹

¹Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт», Москва, Россия; admin@viam.ru

Аннотация. Статья посвящена проблеме преобразования гидрофильно-липофильных свойств (ГЛС) различных поверхностей для улучшения функциональных возможностей и увеличения длительности их эксплуатации. Представлена количественная оценка актуальности вопроса по сведениям источника sciencedirect.com. Кратко описаны основные положения и понятия, связанные с ГЛС материалов. Рассмотрены типы амфифильных молекул, виды и классы гидрофобизирующих систем. Проведен прогностический анализ современного рынка.

Ключевые слова: модификация поверхности, гидрофобность, гидрофильность, амфифильность, поверхностно-активное вещество, оценка рынка

Для цитирования: Ширякина Ю.М., Китаева Н.С., Афанасьева Е.А., Бутузов А.В. Амфифильные соединения и гидрофобизация (обзор) // Труды ВИАМ. 2022. № 7 (113). Ст. 09. URL: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-99-115.

Scientific article

AMPHIPHILIC COMPOUNDS AND HYDROPHOBIZATION (review)

Yu.M. Shiriakina¹, N.S. Kitaeva¹, E.A. Afanaseva¹, A.V. Butuzov¹

¹Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific-Research Institute of Aviation Materials» of National Research Center «Kurchatov Institute», Moscow, Russia; admin@viam.ru

Abstract. The article covers the problem of transformation of hydrophilic-lipophilic properties (HLP) of various surfaces as a way to improve the functionality and increase the duration of their maintenance. A quantitative assessment of the relevance of the topic according to the Internet platform sciencedirect.com is presented. The main provisions and concepts related to HLP materials are briefly described. The types of amphiphilic molecules, types and classes of systems for hydrophobization are considered. A predictive analysis of the modern market was performed.

Keywords: surface modification, hydrophobic, hydrophilic, amphiphilic, surface-active substance, market forecast

For citation: Shiriakina Yu.M., Kitaeva N.S., Afanaseva E.A., Butuzov A.V. Amphiphilic compounds and hydrophobization (review). *Trudy VIAM*, 2022, no. 7 (113), paper no. 09. Available at: <http://www.viam-works.ru>. DOI: 10.18577/2307-6046-2022-0-7-99-115.

Введение

Модификация свойств материалов и изделий применяется во многих отраслях промышленности [1–5]. Одним из методов для разработки материалов с ценными свойствами является гидрофобизация. Возможность изменения гидрофильно-липофильных свойств поверхностей материалов открывает большие перспективы в сфере создания и

сохранения как эстетических, так и эксплуатационных характеристик конструкций различного назначения, поскольку воздействие воды является деструктурирующим фактором для большинства материалов. Благодаря уникальным свойствам гидрофобных поверхностей материалу можно придать разнообразные функциональные свойства – например, коррозионную стойкость, водонепроницаемость, самоочищение, защиту от обрастания микроорганизмами [6].

В связи с этим гидрофобизация материалов, а также создание новых гидрофобизирующих агентов и составов является актуальным направлением современного материаловедения, которое интенсивно развивается и в нашей стране, и за рубежом.

По данным статистического исследования распределения количества общемировых публикаций с 1997 по 2021 г. (рис. 1), проведенного на основе базы научно-технических литературных источников мультidisциплинарной платформы sciencedirect компании Elsevier, отчетливо видно, что все больший интерес исследователей привлекают области разработок с ключевыми маркерами «гидрофобный/гидрофобность», «гидрофильный/гидрофильность», а также «амфифильный/амфифильность». Для понимания масштабы и актуальности представленных показателей научной активности и ввиду использования базы только одной платформы, на рис. 1 для сравнения приведены также данные по количеству публикаций с ключевым маркером «наночастицы». Вместе с тем нанотехнологии в последние 20 лет имели, бесспорно, большое финансирование и активно продвигались в научном сообществе большинства стран.

В настоящее время возрастает число публикаций, посвященных особенностям смачивания поверхностей различной топологии, созданию новых гидрофобизирующих систем, а также удешевлению и повышению экологичности их производства.

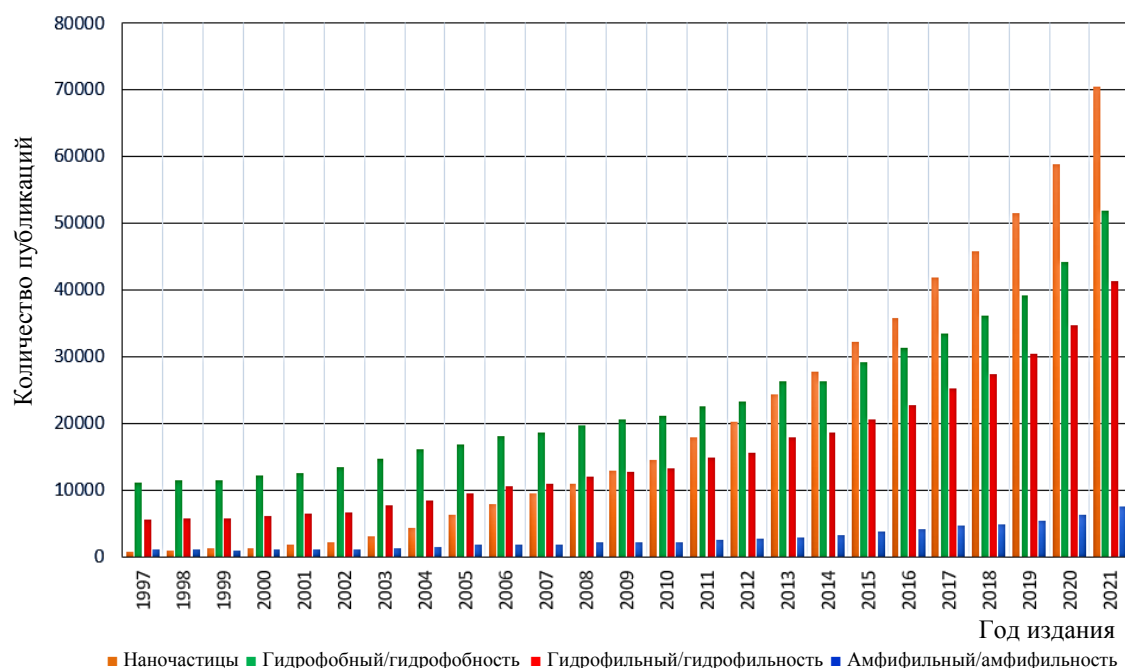


Рис. 1. Распределение изданных научно-технических литературных материалов с 1997 по 2021 г. по сведениям источника sciencedirect.com

Прикладной характер разработок, который явно просматривается в области исследований гидрофобных свойств и способов их получения на поверхностях различных материалов, представляет особую значимость для научно-технического прогресса.

В данном обзоре кратко рассмотрены основные понятия, способы изменения гидрофильно-липофильных свойств поверхностей и сферы применения покрытий различной степени гидрофобности. Описаны перспективные направления исследований в области гидрофобных систем. Отдельно внимание уделено состоянию современного рынка гидрофобизирующих составов и оценке перспектив его развития, что является критически важным для развития данного сегмента промышленного производства в стране и мире.

Работа выполнена при поддержке ЦКП «Климатические испытания» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ.

Амфифильные молекулы

Такие понятия, как гидрофильность и гидрофобность, включают в себя определенное сродство к воде, которое проявляется в интенсивности молекулярного взаимодействия вещества с водой и образовании между ними неопределенных соединений с распределением количества воды по величинам энергии связи. Гидрофильность и гидрофобность считаются частными случаями проявления сил Ван-дер-Ваальса. Эти термины в равной степени применимы как для отдельных молекул, их групп, атомов, ионов, так и для твердых тел, где они являются свойством поверхности или тонкого слоя на границе раздела фаз [7].

Для того чтобы понять принцип модификации гидрофильно-липофильных свойств поверхности, а также подбора различных составов, необходимо иметь представление, что такое амфифильные молекулы.

Термин «амфифильные молекулы» описывает химическое соединение, которое содержит в своей структуре две ковалентно связанные части, где одна часть имеет высокое сродство к полярным растворителям (таким как вода), а другая часть – к неполярным растворителям (таким как углеводороды, сложные и простые эфиры). Основными примерами амфифильных молекул могут служить традиционные поверхностно-активные вещества (ПАВ), некоторые типы высокомолекулярных и липидных соединений.

Амфифильные молекулы или амфифилы, которые применяются в том числе и для модификации свойств поверхностей различных изделий (гидрофобизация, гидрофилизация), можно разделить на две категории: низкомолекулярные и макромолекулярные амфифилы.

Низкомолекулярные амфифилы (более известные как ПАВ) в настоящее время имеют большое значение во многих областях жизнедеятельности человека: чистящие средства, продукты питания, косметика, фармацевтика и нефтепромысловая химия, а также биологические процессы.

Благодаря своему особому строению и амфифильным свойствам даже незначительное количество ПАВ может снижать поверхностное натяжение при адсорбции на границе раздела «воздух–вода» или «масло–вода». Данное явление служит основой для ряда химических процессов, протекающих на поверхности, таких как солиubilization, смачивание, эмульгирование, пенообразование и обработка поверхностей.

Амфифилы обладают способностью к разделению и объединению в широкий спектр наноструктур посредством сольвофобных взаимодействий, когда концентрация амфифилов больше определенной критической концентрации, т. е. критической концентрации мицеллообразования (ККМ), определяемой как концентрация ПАВ, больше которой спонтанно образуются мицеллы.

Схематическое изображение низкомолекулярных структур ПАВ разных типов представлено на рис. 2.

Молекула ПАВ в классическом понимании состоит из так называемой «голова» (головной полярной группы) и «хвоста» (гидрофобной углеводородной неполярной части). Некоторые современные ПАВ, такие как болаформные (bola) и геминальные (gemini) – мономерного и димерного видов соответственно [8], также привлекают к себе большое внимание.

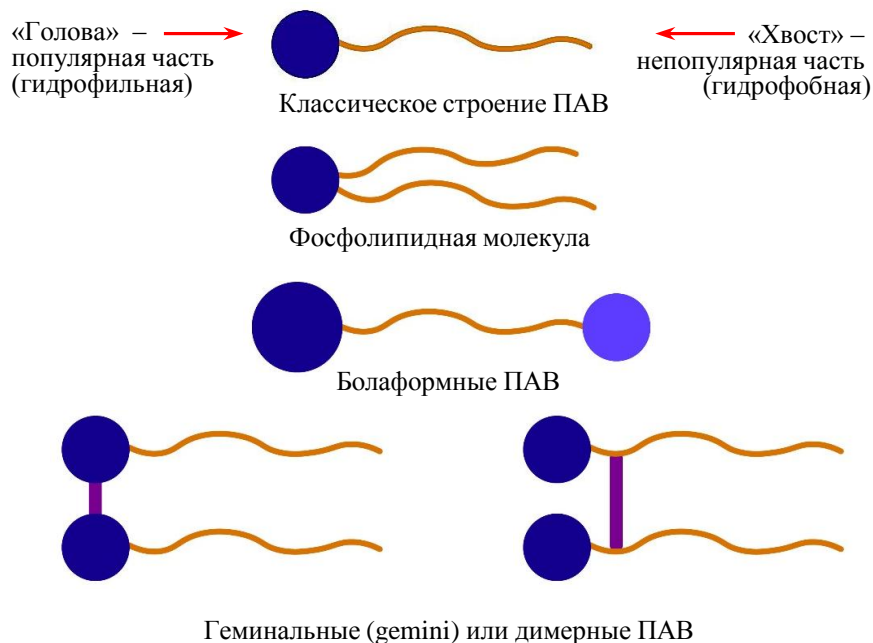


Рис. 2. Схематическое изображение строения поверхностно-активных веществ (ПАВ) разных типов

Фосфолипидные молекулы характеризуются полярными остатками фосфорной кислоты и азотистого основания с объемной гидрофобной частью, за которую отвечают углеводородные радикалы.

Болаформные ПАВ представляют собой амфифильные молекулы, которые имеют гидрофильные группы с обоих концов в значительной степени длинной гидрофобной углеводородной цепи, что придает такого рода ПАВ более высокую растворимость в воде и повышенную ККМ.

Особенностями геминальных ПАВ являются высокая поверхностная активность, аномально низкая ККМ (по сравнению с мономерными ПАВ аналогичной структуры), низкая температура Крафта, солубилизирующая способность и многообразие морфологий образующихся агрегатов. Они состоят из двух полярных головных частей и двух гидрофобных неполярных хвостовых частей, соединенных между собой спейсерной группой (глицерин, аминокислоты, олигометиленовые группы, полиэтиленгликоли и т. д.) [9].

По природе полярной головной группы низкомолекулярные ПАВ можно классифицировать по четырем типам (рис. 3): катионные (например, соли жирных аминов и четвертичного аммония), содержащие положительно заряженную головную группу; анионные с отрицательно заряженной головной группой – например, такие как карбоксилат, сульфат, сульфонат или фосфат; неионогенные с олиго(этиленгликолевой) цепью в качестве гидрофильной части; цвиттерионные с длинной углеводородной цепью и гидрофильной частью, содержащей как положительные, так и отрицательные заряды [10].

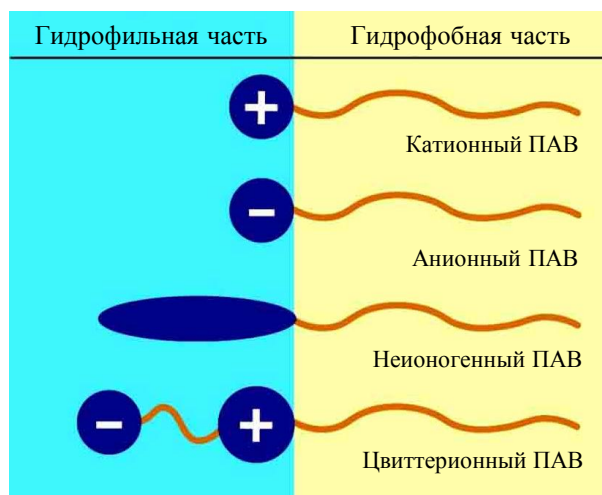


Рис. 3. Схематическое изображение строения поверхностно-активных веществ (ПАВ) разных типов в зависимости от природы головной группы

Морфология наноструктур, получаемых при самосборке амфифильных молекул, включая сферические и цилиндрические мицеллы, ламели, везикулы и т. д., регулируется молекулярной структурой ПАВ, а также физическими параметрами, такими как концентрация, температура и ионная сила. Следует также отметить, что для того чтобы предугадать размер и форму агрегатов, используется параметр упаковки (p), который представляет собой отношение объема гидрофобной части к длине гидрофобной части и площади, занимаемой гидрофильной головкой:

$$p = \frac{v}{a_0 \cdot l_c}, \quad (1)$$

где v – объем гидрофобного сегмента; a_0 – площадь контакта полярной головной группы; l_c – длина гидрофобного сегмента. При $p < 1/3$ образуются сферы, при $1/3 < p < 1/2$ – цилиндрические формы, при $1/2 < p < 1$ – гибкие ламели и везикулы, при $p = 1$ – планарные ламели, в случае $p > 1$ формируются обращенные структуры [11].

Макромолекулярные ПАВ (амфифильные высокомолекулярные соединения) представляют собой еще один вид типичных амфифильных молекул, которые имеют большую молекулярную массу. Они также способны самостоятельно собираться в наноструктуры, аналогичные агрегатам низкомолекулярных амфифилов.

Следует отметить, что их поведение в процессе самосборки отвечает одному и тому же принципу, как и у низкомолекулярных ПАВ. Таким образом, морфология полимерных сборок также может быть предсказана безразмерным параметром p . Кроме того, на морфологические особенности строения конечных наноструктур могут существенно повлиять: соотношение гидрофильной к гидрофобной части, концентрация низкомолекулярных амфифилов и свойства растворителя.

Благодаря универсальности амфифильных полимеров с точки зрения их молекулярной массы, строения цепи, полидисперсности и реакционной способности, появились большие возможности для разработки новых полимерных систем и покрытий. Это особенно актуально в свете современных достижений в области исследований реакций полимеризации с использованием контролируемых радикалов для получения полимеров различного строения, в том числе линейных блок-сополимеров, привитых сополимеров, дендритных полимеров, звездообразных и циклических полимеров. При определенных условиях все эти типы амфифильных полимеров также могут самоорганизовываться в агрегаты различной морфологии.

Следует отметить, что структуры, образованные амфифильными блок-сополимерами, обладают более высокой стабильностью по сравнению с низкомолекулярными агрегатами.

Далее рассмотрим, каким образом можно использовать амфифилы для получения гидрофобных свойств различных поверхностей, а также какие имеются способы получения супергидрофобных свойств.

Для твердых поверхностей различных материалов существует характеристика, позволяющая оценить их смачиваемость водой или водными растворами, которой является краевой угол смачивания (θ). Равновесный краевой угол вычисляется по закону Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_{\text{т-г}} - \sigma_{\text{ж-т}}}{\sigma_{\text{ж-г}}}, \quad (2)$$

где $\sigma_{\text{т-г}}$, $\sigma_{\text{ж-т}}$, $\sigma_{\text{ж-г}}$ – соответственно поверхностные энергии на границе раздела фаз «твердое тело–газ», «жидкость–твердое тело» и «жидкость–газ» [12]. Величина косинуса краевого угла определяет смачиваемость твердой поверхности жидкостью.

На рис. 4 схематически изображено поведение капли воды в зависимости от величины краевого угла смачивания как показателя гидрофильно-липофильных свойств поверхности.

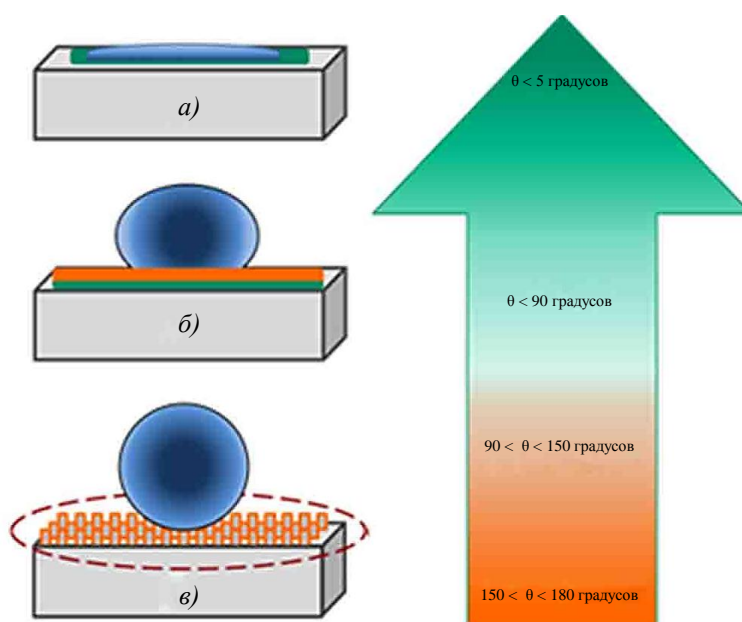


Рис. 4. Схематическое изображение капли воды в зависимости от изменения краевого угла смачивания на гидрофильной (а), гидрофобной (б) и супергидрофобной (в) поверхностях

Гидрофобность характеризуется тремя свойствами: углом контакта с каплями воды, гистерезисом и шероховатостью поверхности. При полном или абсолютном смачивании краевой угол равен нулю, при полном или абсолютном несмачивании: 180 градусам (последнее значение не наблюдается в природе). В случае гидрофильной поверхности капля воды растекается (рис. 4, а), при этом значение краевого угла смачивания может достигать 90 градусов. В свою очередь на гидрофобной поверхности капля воды стремится к шарообразному виду, а значения краевого угла смачивания составляют не менее 90 градусов (рис. 4, б). При значении краевого угла смачивания >150 градусов допустимо считать поверхность супергидрофобной [13].

Гидрофобные материалы и покрытия со значениями краевых углов смачивания $\theta > 90$ и $\theta < 120$ градусов возможно получать при изменении их химической структуры/состава или обработкой различными гидрофобизирующими агентами. В то же время для достижения значений краевых углов смачивания $\theta > 120$ градусов и супергидрофобных свойств поверхности ($\theta > 150$ градусов) необходимо получать поверхность нужной шероховатости, которая подбирается для материала под конкретную задачу.

Далее рассмотрим способы получения гидрофобных и супергидрофобных поверхностей [13–15], которые можно классифицировать по трем основным способам: химический, физический и комбинированный. Химическим способом можно получать гидрофобные свойства поверхностей методами химической обработки изделий путем хемосорбции из раствора, газовой фазы или расплава реагентов, а также путем химического травления. Физические способы предполагают создание слоя гидрофобной природы на поверхности изделия путем физической адгезии или морфологическим изменением поверхности физическими методами. Как при химическом, так и при физическом способе, формирование определенной морфологии поверхности имеет важное значение для получения требуемой шероховатой поверхности, способствующей увеличению угла контакта капель воды. Комбинированный способ заключается в использовании как химических, так и физических методов на разных стадиях процесса изготовления гидрофобных и супергидрофобных поверхностей.

Классы гидрофобизирующих агентов и особенности их использования

Традиционно с целью придания водоотталкивающих свойств самым различным материалам (тканям, строительным материалам, архитектурным памятникам, стеклу и др.) применяется метод гидрофобизации, заключающийся в обработке поверхности соединениями различных классов: фторполимерами, акрилатами, различными кремнийорганическими соединениями, имеющими у атома кремния активные функциональные группы и органические радикалы [16–23].

Согласно теории Юнга, увеличить гидрофобность поверхности можно снижением ее поверхностной энергии. Среди известных полимеров с поверхностным натяжением меньшим, чем у воды, наилучшими являются фторполимеры. Они обладают фотостабильностью, водо- и маслоустойчивостью, малым поверхностным натяжением. Благодаря более высокой энергии связи C–F по сравнению со связью C–C введение фторированных групп в полимерные цепи приводит к большей устойчивости к фотостарению. Наиболее известен политетрафторэтилен (ПТФЭ) – тефлон, который применяется во многих отраслях в составе протекторных, гидрофобных, трибологических, электроизоляционных и биоинертных материалов. Однако высокая молекулярная масса фторполимеров, стойкость к воздействию большинства растворителей, высокая температура и вязкость расплавов, плохая адгезия к твердым поверхностям приводят к ряду технологических проблем при создании покрытий на их основе. По этой причине предпринимались попытки создания сополимеров или смесей фторполимеров с акриловыми и кремнийорганическими полимерами, не приведшие к успеху [18].

В последние годы внимание исследователей привлекают гидрофобизирующие композиции, содержащие теломеры тетрафторэтилена (ТФЭ) [24, 25]. Одна из технологий получения сверхгидрофобных поверхностей, основанная на растворимости фторполимеров в сверхкритическом диоксиде углерода (СК- CO_2), реализуется для фторполимеров и фторпарафинов с небольшой молекулярной массой – например, для низкомолекулярной фракции ультрадисперсного порошка ПТФЭ марки «Форум». Она позволяет получить полимерные покрытия толщиной < 10 нм с сохранением рельефа поверхностей, которые сложно воспроизвести с другими растворителями. Данный метод также позволяет обрабатывать внутренние поверхности пористых материалов [24].

Еще одним способом получения фторполимерных покрытий стал метод, который отличается простотой применения (окувание, нанесение кистью или использование пульверизатора). Для того чтобы справиться с проблемой нерастворимости ПТФЭ в большинстве известных растворителей, разработали метод получения теломерных растворов ТФЭ в органических растворителях. Для этого смесь растворителя (телогена) и газообразного мономера ТФЭ обрабатывают γ -квантами, в результате чего образуются олигомеры (теломеры) формулы $R_1(CF_2)_nR_2$, где R_1 и R_2 – радикалы молекул телогена, а $n < 10$. Данная технология позволяет регулировать концентрацию теломеров в растворе, их длину и получать продукты в виде жидких растворов и гелей. В результате получается сплошное покрытие толщиной 1–5 мкм с хорошими гидрофобными свойствами.

Однако фторполимерное покрытие обладает слабой адгезией к поверхности субстрата, поэтому полученное покрытие со временем может разрушаться [24].

В работе [26] предлагается методика гидрофобизации фторпарафинами высокопористых керамических материалов. Суть методики заключается в нанесении вручную порошка фторпарафина марки ППУ-90 с температурой плавления 90–100 °С на поверхность образца твердого высокопористого волокнистого материала из кварцевых волокон типа ТЗМК (теплозащитные материалы кварцевые) [27] и дальнейшей термообработке образца при определенном температурном режиме. На основании исследований методом рентгеноспектрального анализа установлено, что фторуглеродные фрагменты проникают в объем образца и тем самым обеспечивают гидрофобность всего материала, а не только его поверхностного слоя. Гидрофобизированные волокнистые высокопористые керамические материалы, полученные по такой методике, обладают большим краевым углом смачивания: 141–145 градусов и низким водопоглощением – не более 1 % (по массе) за 24 ч. Как считают авторы статьи [27], такая методика нанесения фторпарафиновых покрытий на высокопористые керамические материалы может обеспечить сохранность их функциональных свойств в предэксплуатационный период – например, на период межполетной стоянки летательного аппарата. Следует отметить, что предлагаемая методика создания гидрофобного покрытия фактически за счет расплавления нанесенных вручную на поверхность субстрата кусочков фторпарафина не представляется перспективной с точки зрения технологии нанесения. К тому же получаемое покрытие обладает тем же недостатком, что и рассмотренные ранее фторполимерные покрытия, а именно слабой адгезией к волокнам ТЗМК, обусловленной лишь физическими силами.

В работе [28] предложен технологический способ гидрофобизации высокопористого материала, полученного из волокон диоксида кремния, основанный на его обработке спиртами в сверхкритическом состоянии (СК-спиртами). Предлагаемая методика позволяет равномерно обрабатывать волокна по всему объему образцов, обеспечивая повышение гидрофобности материала. Для исследования изготовлены образцы материала ТЗМК в форме параллелепипедов размером 10×5×5 мм массой 70–80 мг. Обработку образцов СК-спиртами проводили в стальных автоклавах емкостью 40 мл, снабженных манометрами и термометрами. Исследованы наиболее оптимальные, с точки зрения авторов статьи [28], спирты:

- изопропанол (ИПС) – $(CH_3)_2CHON$;
- гексафторизопропанол (ГФИП) – $(CF_3)_2CHON$.

Образцы погружали в пробирки со спиртами, которые в свою очередь помещали в автоклав и выдерживали определенное время при температурах и давлении, превышающих критические параметры. После сброса давления до атмосферного откачивали возможные оставшиеся пары вакуумным насосом, затем охлаждали и вскрывали автоклав.

Обработка не изменяла формы, цвета и массы образцов. Измерение краевого угла смачивания проводили через 1 мин после нанесения капли на поверхность. Краевой угол смачивания исходного необработанного образца ТЗМК принят за 0 градусов, так как его не удастся измерить из-за быстрого впитывания капли образцом. После обработки СК-спиртами краевой угол смачивания составил 107 и 103 градуса для ИПС и ГФИП соответственно. Однако через 4 ч выдержки образцов в камере с насыщенными парами воды краевые углы смачивания составили: 95 градусов – для ИПС и 0 градусов – для ГФИП, а через 48 ч выдержки – 66 и 0 градусов соответственно. Таким образом, предлагаемая обработка создает лишь кратковременный эффект гидрофобизации, а при контакте с парами воды, как справедливо предполагают авторы статьи [28], происходит гидролиз связей $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CF}_2)_2$ или $\equiv\text{Si}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_2)_2$ с высвобождением спирта и образованием на поверхности связи $\equiv\text{Si}-\text{OH}$, т. е. поверхность вновь становится гидрофильной. Данный эффект тем быстрее проявляется, чем более электроотрицательные заместители находятся в спиртовом радикале.

С использованием раствора сополимера в сверхкритическом диоксиде углерода запатентован способ нанесения гидрофобного и олеофобного покрытия на текстильный материал и текстильный материал с гидрофобным и олеофобным покрытием [29]. Способ включает выдержку текстильного материала в растворе сополимера в реакторе высокого давления. Соплимер содержит фторированные (мет)акриловые гидрофобные звенья, аффиные по отношению к CO_2 , и (мет)акриловые функциональные звенья, содержащие функциональную группу, и сшивающий агент, содержащий не менее двух функциональных групп, реакционноспособных по отношению к функциональным группам сополимера, причем указанный сшивающий агент не является частью указанного сополимера. Способ позволяет получить текстильный материал с гидрофобным и олеофобным покрытием, устойчивым к многократным циклам стирки в стиральной машине. Угол смачивания текстильного материала с покрытием каплей воды составляет >130 градусов.

В настоящее время во всем мире наиболее распространенными являются гидрофобизирующие композиции на основе кремнийорганических соединений. Их преимуществами по сравнению с другими классами гидрофобизаторов являются промышленная доступность, широкий ассортимент, возможность применения как в виде растворов в органических растворителях, так и в виде эмульсий (дисперсий) в воде [30–32].

Реакция функциональных групп у кремния с поверхностными гидроксильными группами обрабатываемого материала приводит к образованию чрезвычайно тонких влагозащитных пленок. Их гидрофобность обусловлена тем, что органические радикалы, связанные с атомом кремния, в этих пленках направлены в сторону окружающей среды, а силоксановые связи – к поверхности обработанного субстрата [31]. Особенно следует отметить, что использование кремнийорганических соединений с фторсодержащими органическими радикалами позволяет получать супергидрофобные покрытия [33–40].

Так, в работе [33] под действием УФ-облучения получены гидрофобные твердые пленки (толщиной до 100 мкм) путем отверждения синтезированных фотоотверждаемых полиорганосилоксанов с фторированными заместителями. Установлено, что увеличение числа фторсодержащих звеньев в органических заместителях, а также количества фторированных заместителей приводит к уменьшению поверхностной энергии покрытий и повышению их твердости. Полученные покрытия обладали супергидрофобными свойствами (краевой угол смачивания для воды – до 160 градусов), а также высокой термической стабильностью (350–400 °С).

В работах [34, 35] авторы использовали смесь перфторалкилметакрилового олигомера с частицами диоксида кремния при получении гидрофобных пленок. Полученные на подложках из дерева и стекла покрытия обладали супергидрофобными (168 градусов) и суперолеофобными (165 градусов) свойствами.

В работе [36] получены прозрачные и гидрофобные (для воды краевой угол смачивания составлял 150 градусов) покрытия путем нанесения на подложку пленки, содержащей частицы диоксида кремния и фторсодержащего алкоксисилана $\text{CF}_3(\text{CF}_2)_7\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, с последующим ее отверждением и удалением продуктов гидролитической поликонденсации.

Широкий ассортимент мономерных и олигомерных кремнийорганических соединений с активными функциональными группами (Cl, OR, H, NH и др.) и различными радикалами в обрамлении силоксановых цепей, которые начали выпускать в развитых странах с начала 1960-х гг., обеспечил для исследователей и технологов возможность выбирать конкретные продукты для решения своих задач [31, 32, 41–47].

Оценка современного рынка покрытий

Гидрофобные и супергидрофобные покрытия, которые демонстрируют способность отталкивать с поверхностей различные жидкости, нашли широкое применение на современном промышленном рынке.

Мировой спрос на использование водоотталкивающих поверхностей экспоненциально увеличивался за последние несколько лет, продвигая тем самым рынок гидрофобных покрытий в различных промышленных сегментах.

Глобальный рынок гидрофобных составов условно можно классифицировать по следующим направлениям: свойства продукта (антикоррозионные, антимикробные, устойчивые к биообрастанию, водостойкие и другие), тип материала подложки (металлы, керамика, стекло, бетон, полимеры и другие), конечная область применения (авиационно-космическая, автомобильная и морская промышленность, строительство, медицина, электроника и другие) и география (Азиатско-Тихоокеанский регион, Северная Америка, Европа, Южная Америка, Ближний Восток и Африка).

Рассмотрим подробнее эти направления рынка.

На рис. 5 представлена информация за прошедшие годы, а также прогнозируемые данные объемов выпуска до 2025 г. гидрофобных покрытий, разделенная по основным получаемым эксплуатационным свойствам материалов.

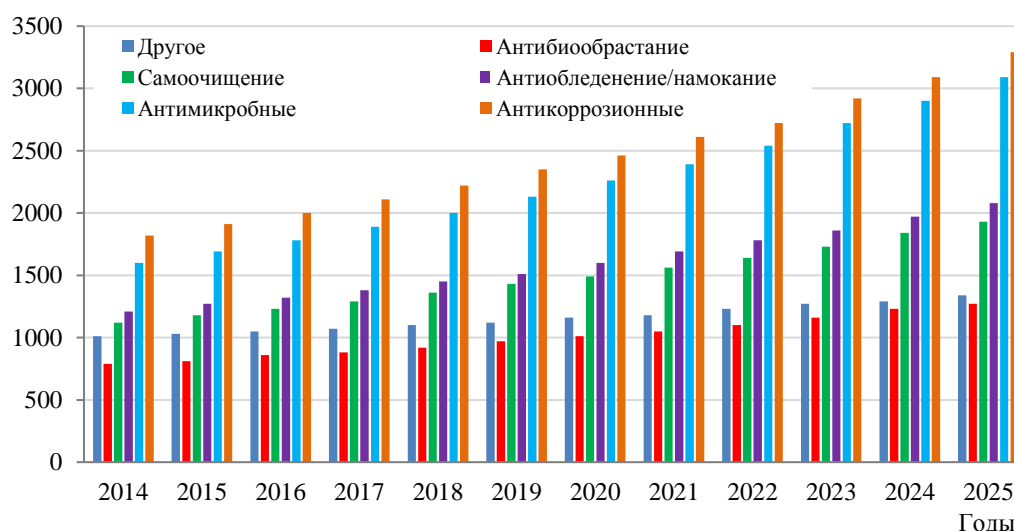


Рис. 5. Мировой рынок в 2014–2025 гг. (в миллионах долларов) гидрофобных покрытий, разделенный на сегменты по эксплуатационным свойствам [48, 49]

Видно, что наиболее востребованными эксплуатационными свойствами гидрофобных покрытий являются антикоррозионные (в основном за счет развития автомобилестроения) и антимикробные свойства, что с 2020 г. стало особенно актуальным в связи с объявленной пандемией. Затем по количеству выпускаемой продукции следуют антиобледенительные покрытия, которые в основном применяются для защиты техники при низких температурах окружающей среды, и водоотталкивающие свойства, которые часто применяются в текстильной промышленности и сфере строительства для сохранения внешнего эстетического вида и предотвращения деструкции материалов.

Далее рассмотрим прогноз развития до 2026 г. мирового рынка гидрофобных покрытий (в миллионах долларов), распределенного по географическому принципу (рис. 6).

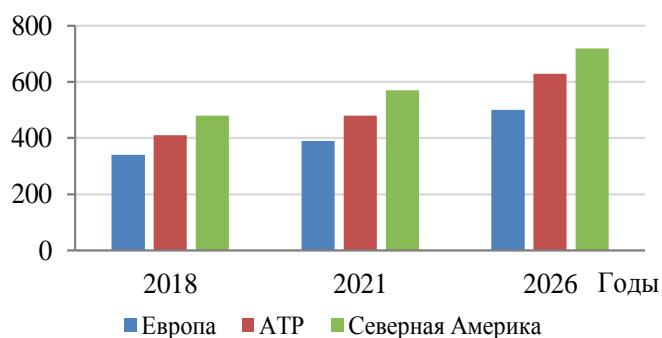


Рис. 6. Объем мирового рынка в 2018–2026 гг. гидрофобных покрытий (в миллионах долларов), разделенный на сегменты по географическому принципу [48, 49]

Можно выделить три крупных региона-лидера развитого рынка гидрофобных покрытий, таких как Европа, Азиатско-Тихоокеанский регион и Северная Америка.

Северная Америка удерживала в 2018 г. самую большую долю рынка благодаря широкому диапазону сфер применения, включающих среди прочего само производство гидрофобных покрытий и медицину.

В Европе прогнозируется увеличение совокупного среднегодового темпа роста (CAGR) до 4,8 % в период времени с 2018 по 2026 г. Политика ограничения использования вредных химических веществ может негативно сказаться на общем росте рынка гидрофобных покрытий в этом регионе. Следует отметить, что пандемия также может явиться дополнительным импульсом в связи с более эффективным процессом периодической очистки поверхностей, имеющих свойства самоочищения (обработанных гидрофобизирующими составами).

Для Азиатско-Тихоокеанский региона предполагается самый большой рост CAGR – в количестве 5,4 % за прогнозируемый период. Китай, Индия и Япония быстро развивают свои рынки за счет таких секторов потребления, как автомобильная промышленность и сфера строительства.

На примере рынка США, как представителя региона Северной Америки, который является не только основным производителем, но и потребителем материалов с гидрофобными покрытиями, рассмотрим долевое распределение (рис. 7) по областям промышленного применения гидрофобных покрытий в 2015 и 2019 гг. и прогнозируемого в 2025 г.

Среди доминирующих сфер применения на рынке США выделяются гидрофобные материалы, используемые в автомобильной промышленности, второе место занимает сфера строительства, а третье место – медицина.

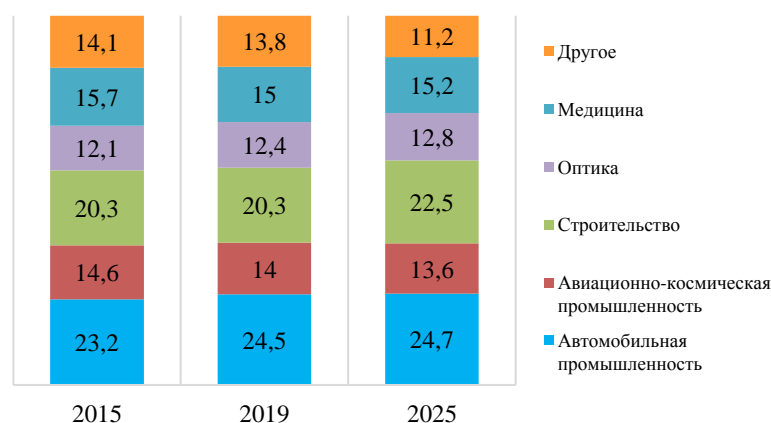


Рис. 7. Рынок гидрофобных покрытий США в 2015–2025 гг., разделенный на сегменты по областям промышленного применения (в % от общего объема) [48, 49]

Список основных представителей мировой индустрии гидрофобных покрытий возглавляют такие компании, как BASF SE, P2i International Ltd, PPG Industries Inc., The Sherwin Williams Company, 3M, Aculon Inc., Accucoat Inc., AkzoNobel N.V., HZO Inc. и др.

Информация носит прогнозный характер и может измениться в численных значениях, но не в общих тенденциях перспективного развития в целом. Проанализированы сведения из нескольких источников, посвященных аналитическим отчетам по прогнозированию рынков [48, 49].

Заключения

Гидрофобные и супергидрофобные покрытия обладают очень ценными для человека свойствами, такими как самоочищение, антиобледенение, адсорбция загрязнителя и др. Все это становится возможным вследствие высоких водоотталкивающих свойств таких поверхностей. Следует отметить, что достаточно большое количество сфер применения в настоящее время прочно закрепились в быту и в значительной степени облегчают эксплуатацию и улучшают конечные свойства многих изделий.

Научные исследования, в основном направленные на изучение наиболее перспективных возможностей супергидрофобности, условно можно разделить на три группы:

- фундаментальные исследования супергидрофобного поведения;
- исследования технологий производства супергидрофобных поверхностей;
- исследования возможного применения супергидрофобных поверхностей.

Согласно приведенным данным научной публикационной активности и тенденций роста показателей рынка, можно сделать вывод о дальнейшей перспективности разработок, связанных с гидрофобными и супергидрофобными покрытиями, которые в будущем способны открыть большой спектр возможностей для всех сфер деятельности человека.

Работы по оценке эффективности применяемых гидрофобизирующих покрытий для повышения коррозионной стойкости металлических материалов выполнены в «Лаборатории коррозии и защиты металлических материалов» НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, являющимся ведущим материаловедческим институтом.

Список источников

1. Каблов Е.Н., Шульдешов Е.М., Петрова А.П., Лаптева М.А., Сорокин А.Е. Зависимость комплекса свойств звукопоглощающего материала типа ВЗМК от концентрации гидрофобизирующего состава на основе кремнийорганического герметика // *Авиационные материалы и технологии*. 2020. № 2 (59). С. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
2. Коврижкина Н.А., Кузнецова В.А., Силаева А.А., Марченко С.А. Способы улучшения свойств лакокрасочных покрытий с помощью введения различных наполнителей (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 4 (57). С. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.

3. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. № 1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Каблов Е.Н. Роль фундаментальных исследований при создании материалов нового поколения // Тез. докл. XXI Менделеевского съезда по общей и прикладной химии: в 6 т. СПб., 2019. Т. 4. С. 24.
5. Салахова Р.К., Тихообразов А.Б. Термостойкость электролитических хромовых покрытий // *Авиационные материалы и технологии*. 2019. № 2 (55). С. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-60-67.
6. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применения // *Успехи химии*. 2008. № 7. Т. 77. С. 619–638. DOI: 10.1070/RC2008v07707ABEN003775.
7. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы: учебник для вузов. 2-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1988. 464 с.
8. Карпичев Е.А. Изучение влияния длины цепи карбоксилатного противоиона на полярность мицеллярного микроокружения димерных ПАВ // *Вопросы химии и химической технологии*. 2009. № 5. С. 140–145.
9. Holmberg Ed.K. Handbook of applied surface and colloid chemistry. New Jersey: Willey, 2001. 1100 p.
10. Скоробогатко Д.С., Головков А.Н., Кудинов И.И., Куличкова С.И. К вопросу об экотоксичности и эффективности различных классов промышленных неионогенных ПАВ, используемых при очистке металлических поверхностей в процессе капиллярного контроля деталей авиационной техники (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2021. № 4 (65). Ст. 11. URL: <http://journal.viam.ru> (дата обращения: 16.03.2022). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-98-106.
11. Drioli E., Giorno L. Encyclopedia of Membranes. Berlin: Springer, 2016. 1419 p.
12. Начинкин О.И. Полимерные микрофильтры. М.: Химия. 1985. 216 с.
13. Huang X., Terylo N., Pommier-Budinger V. et al. A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications // *Progress in Aerospace Sciences*. 2019. No. 105. P. 74–97. DOI: 10.1016/j.paerosci.2019.01.002.
14. Gao L., McCarthy Th.J. A Perfectly Hydrophobic Surface // *Journal of the American Chemical Society*. 2006. No. 128. P. 9052–9053. DOI: 10.1021/ja062943n.
15. Piscitelli F., Chiariello A., Dabkowski D. et al. Superhydrophobic Coatings as Anti-Icing Systems for Small Aircraft // *Aerospace*. 2020. No. 7. URL: <https://www.mdpi.com/2226-4310/7/1/2/html> (дата обращения: 16.03.2022). DOI: 10.3390/aerospace7010002.
16. Houvenaghel G., Carmeliet J. Dinamic contact angles, wettability and capillary suction of hydrophobic porous materials // *Hydrophobe III – 3rd International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents*. 2001. P. 191–200. URL: http://hydrophobe.org/pdf/hannover/III_15.pdf (дата обращения: 16.03.2022).
17. Doehne E., Price C.A. Stone Conservation. An Overview of Current Research. Second ed. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2011. 164 p.
18. Silander A. Hydrophobic impregnation of concrete structures – effects on concrete properties: doctoral thesis. URL: <https://www.dissertations.se/dissertation/000758f867/> (дата обращения 16.03.2022).
19. Grabowska K., Koniorczyk M. Internal hydrophobization of cement mortar by addition of siloxanes // *MATEC: Web of Conferences*. 2019. Vol. 282. No. 02030. URL: https://www.mateconferences.org/articles/mateconf/abs/2019/31/mateconf_cesbp2019_02030/mateconf_cesbp2019_02030.html (дата обращения: 16.03.2022). DOI: 10.1051/mateconf/201928202030.
20. Ruffolo S.A., La Russa M.F. Nanostructured Coatings for Stone Protection: An Overview // *Frontiers Materials*. 2019. Vol. 6. No. 147. URL: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2019.00147/full> (дата обращения: 16.03.2022). DOI: 10.3389/fmats.2019.00147.
21. Siegesmund S., Sneath R. Stone in Architecture. Berlin: Springer, 2014. 550 p.
22. Medeiros M., Helene P. Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete // *Materials and Structures*. 2008. No. 41. P. 59–71. DOI: 10.1617/s11527-006-9218-5.

23. Cappelletti G., Fermo P. Hydrophobic and superhydrophobic coatings for limestone and marble conservation // *Smart Composition Coatings and Membranes*. 2016. No. 15. P. 421–452. DOI: 10.1016/B978-1-78242-283-9.00015-4.
24. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров // *Авиационные материалы и технологии*. 2013. № 1. С. 29–34.
25. Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения: пат. 2630523С1 Рос. Федерация; заявл. 28.06.16; опубл. 11.09.17.
26. Нефедов Н.И. Гидрофобные покрытия на основе фторолигомеров для защиты элементов конструкций: дис. ... канд. техн. наук. М.: ВИАМ, 2017. 142 с.
27. Щетанов Б.В., Ивахненко Ю.А., Бабашов В.Г. Теплозащитные материалы // *Российский химический журнал*. 2010. Т. LIV. № 1. С. 12–19.
28. Лермонтов С.А., Сипягина Н.А., Малкова А.Н. и др. Технология гидрофобизации высокопористых теплозащитных материалов с использованием спиртов в сверхкритическом состоянии // *Химическая технология*. 2018. Т. 19. № 3. С. 119–124.
29. Способ нанесения гидрофобного и олеофобного покрытия на текстильный материал и текстильный материал с гидрофобным и олеофобным покрытием: пат. 2642775С1 Рос. Федерация; заявл. 09.09.16; опубл. 25.01.18.
30. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски И. Силиконы. Кремнийорганические соединения, их получение, свойства и применение. М.: Госхимиздат, 1960. 760 с.
31. Воронков М.Г., Ласская Е.А., Пашенко А.А. О природе связи водоотталкивающих кремнийорганических покрытий с поверхностью гидрофобизированных материалов // *Журнал прикладной химии*. 1965. Т. 38. № 7. С. 1483–1487.
32. Ласская Е.А., Воронков М.Г. Кремнийорганические водоотталкивающие покрытия. Киев: Будівельник, 1968. 92 с.
33. Tang C., Liu W., Ma S. et al. Synthesis of UV-curable polysiloxanes containing methacryloxy/fluorinated side groups and the performances of their cured composite coatings // *Progress in Organic Coatings*, 2010. Vol. 69. No. 4. P. 359–365. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.07.009.
34. Hsieh C., Wu F. Super water- and oil-repellencies from silica-based nanocoatings // *ChenSurface & Coatings Technology*. 2009. No. 203. P. 3377–3384. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.04.025.
35. Hsieh C., Chang B., Lin J. Improvement of water and oil repellency on wood substrates by using fluorinated silica nanocoating // *Applied Surface Science*. 2011. No. 257. P. 7997–8002. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.04.071.
36. Hikita M., Tanaka K., Nakamura T. et al. Super-Liquid-Repellent Surfaces Prepared by Colloidal Silica Nanoparticles Covered with Fluoroalkyl Groups // *Langmuir*. 2005. No. 21. P. 7299–7302. DOI: 10.1021/la050901r.
37. Li X., Yang B., Gu G. et al. A study on superhydrophobic coating in anti-icing of glass/porcelain insulator // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2014. No. 69. P. 441–447. DOI: 10.1007/s10971-013-3243-y.
38. Xue C., Zhang P., Ma J. et al. Long-lived superhydrophobic colorful surfaces // *Chemical Communications*. 2013. No. 49. P. 3588–3590. DOI: 10.1039/C3CC40895G.
39. Hayase G., Kanamori K., Fukuchi M. et al. Facile synthesis of marshmallow-like macroporous gels usable under harsh conditions for the separation of oil and water // *Angewandte Chemie International Edition*. 2013. No. 52. P. 1986–1989. DOI: 10.1002/anie.201207969.
40. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М., Музафаров А.М. и др. Создание покрытий для придания супергидрофобных свойств поверхности силиконовых резин // *Российские нанотехнологии*, 2008. Т. 3. № 9–10. С. 100–105.
41. Воронков М.Г., Шорохов Н.В. Водоотталкивающие покрытия в строительстве. Рига: Изд-во АН Латвийской ССР, 1963. 190 с.
42. Lettieri M., Masieri M. Performances and Coating Morphology of a Siloxane-Based Hydrophobic Product Applied in Different Concentration on a Highly Porous Stone // *Coatings*. 2016. Vol. 6. No. 60. URL: <https://www.mdpi.com/2079-6412/6/4/60> (дата обращения: 16.03.2022). DOI: 10.3390/coatings6040060.
43. Пашенко А.А., Воронков М.Г. Кремнеорганические защитные покрытия. Киев: Техніка, 1969. 259 с.
44. Пашенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко М.А. и др. Гидрофобизация. Киев: Наукова думка, 1973. 239 с.

45. Гриневиц К.П. Гидрофобизирующие кремнийорганические жидкости // Пластические массы. 1960. № 3. С. 24–27.
46. Соболевский М.В., Музовская О.А., Попелева Г.С. Гидрофобная отделка // Свойства и области применения кремнийорганических продуктов. М.: Химия, 1975. 296 с.
47. Воронков М.Г., Макарская В.М. Аппретирование текстильных материалов кремнийорганическими мономерами и олигомерами. Новосибирск: Наука, 1978. С. 30–50.
48. Hydrophobic coatings market statistics – 2030. URL: <https://www.alliedmarketresearch.com/hydrophobic-coatings-market> (дата обращения: 16.03.2022).
49. The global market for hydrophobic, superhydrophobic, oleophobic and omniphobic coatings. URL: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5185542/the-global-market-for-hydrophobic> (дата обращения: 16.03.2022).

References

1. Kablov E.N., Shuldeshov E.M., Petrova A.P., Lapteva M.A., Sorokin A.E. Dependence of complex of sound-proof VZMK type material properties on concentration of hydrophobizing composition on the basis of organosilicon sealant. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2020, no. 2 (59), pp. 41–49. DOI: 10.18577/2071-9140-2020-0-2-41-49.
2. Kovrizhkina N.A., Kuznetsova V.A., Silaeva A.A., Marchenko S.A. Ways to improve the properties of paint coatings by adding different fillers (review). *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 4 (57), pp. 41–48. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-4-41-48.
3. Kablov E.N. Innovative developments of FSUE «VIAM» SSC of RF on realization of «Strategic directions of the development of materials and technologies of their processing for the period until 2030». *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2015, no. 1 (34), pp. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
4. Kablov E.N. The role of fundamental research in the creation of new generation materials. *Reports of XXI Mendeleev Congress on General and Applied Chemistry*: in 6 vols. St. Petersburg, 2019, vol. 4, p. 24.
5. Salakhova R.K., Tikhobrazov A.B. Thermal resistance of electrolytic chromium coatings. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2019, no. 2 (55), pp. 60–67. DOI: 10.18577/2071-9140-2019-0-2-60-67.
6. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: principles of creation, properties and applications. *Uspekhi khimii*, 2008, no. 7, vol. 77, pp. 619–638. DOI: 10.1070/RC2008v07707ABEH003775.
7. Frolov Yu.G. *Course of colloid chemistry. Surface phenomena and disperse systems*: textbook for universities. 2nd ed., rev. and add. Moscow: Khimiya, 1988, 464 p.
8. Karpichev E.A. Study of the influence of the chain length of the carboxylate counterion on the polarity of the micellar microenvironment of dimeric surfactants. *Voprosy khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 2009, no. 5, pp. 140–145.
9. Holmberg Ed.K. *Handbook of applied surface and colloid chemistry*. New Jersey: Willey, 2001, 1100 p.
10. Skorobogatko D.S., Golovkov A.N., Kudinov I.I., Kulichkova S.I. Revisiting the ecotoxicity and efficiency of different classes of industrial nonionic surfaces used for cleaning metal surfaces in the process of capillary control of details of the aviation technology (review). *Aviation materials and technologies*, 2021, no. 4 (65), paper no. 11. Available at: <http://www.journal.viam.ru> (accessed: March 16, 22). DOI: 10.18577/2713-0193-2021-0-4-98-106.
11. Drioli E., Giorno L. *Encyclopedia of Membranes*. Berlin: Springer, 2016, 1419 p.
12. Nachinkin O.I. *Polymer microfilters*. Moscow: Khimiya, 1985, 216 p.
13. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V. et al. A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications. *Progress in Aerospace Sciences*, 2019, no. 105, pp. 74–97. DOI: 10.1016/j.paerosci.2019.01.002.
14. Gao L., McCarthy Th.J. A Perfectly Hydrophobic Surface. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, no. 128, pp. 9052–9053. DOI: 10.1021/ja062943n.
15. Piscitelli F., Chiariello A., Dabkowski D. et al. Superhydrophobic Coatings as Anti-Icing Systems for Small Aircraft. *Aerospace*, 2020, no. 7. Available at: <https://www.mdpi.com/2226-4310/7/1/2/htm> (accessed: March 16, 2022). DOI: 10.3390/aerospace7010002.
16. Houvenaghel G., Carmeliet J. Dynamic contact angles, wettability and capillary suction of hydrophobic porous materials. *Hydrophobe III – 3rd International Conference on Surface Technology with Water Repellent Agents*. 2001, pp. 191–200. Available at: http://hydrophobe.org/pdf/hannover/III_15.pdf (accessed: March 16, 2022).

17. Doehne E., Price C.A. *Stone Conservation. An Overview of Current Research*. Second ed. Los Angeles: Getty Conservation Institute, 2011, 164 p.
18. Silander A. *Hydrophobic impregnation of concrete structures – effects on concrete properties*: doctoral thesis. Available at: <https://www.dissertations.se/dissertation/000758f867/> (accessed: March 16, 2022).
19. Grabowska K., Koniorczyk M. Internal hydrophobization of cement mortar by addition of siloxanes. *MATEC: Web of Conferences*. 2019, vol. 282, no. 02030. Available at: https://www.matec-conferences.org/articles/mateconf/abs/2019/31/mateconf_cesbp2019_02030/mateconf_cesbp2019_02030.html (accessed: March 16, 2022). DOI: 10.1051/mateconf/201928202030.
20. Ruffolo S.A., La Russa M.F. Nanostructured Coatings for Stone Protection: An Overview. *Frontiers Materials*, 2019, vol. 6, no. 147. Available at: <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2019.00147/full> (accessed: March 16, 2022). DOI: 10.3389/fmats.2019.00147.
21. Siegesmund S., Sneath R. *Stone in Architecture*. Berlin: Springer, 2014, 550 p.
22. Medeiros M., Helene P. Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete. *Materials and Structures*, 2008, no. 41, pp. 59–71. DOI: 10.1617/s11527-006-9218-5.
23. Cappelletti G., Fermo P. Hydrophobic and superhydrophobic coatings for limestone and marble conservation. *Smart Composition Coatings and Membranes*, 2016, no. 15, pp. 421–452. DOI: 10.1016/B978-1-78242-283-9.00015-4.
24. Buznik V.M. Superwaterproof materials on the basis of fluoropolymers. *Aviacionnye materialy i tehnologii*, 2013, no. 1, pp. 29–34.
25. *Hydrophobic porous ceramic material and method for its production*: pat. 2630523C1 Rus. Federation; filed 28.06.16; publ. 11.09.17.
26. Nefedov N.I. *Hydrophobic coatings based on fluoroligomers for the protection of structural elements*: thesis, Cand. Sc. (Tech.). Moscow: VIAM, 2017, 142 p.
27. Shchetanov B.V., Ivakhnenko Yu.A., Babashov V.G. Thermal protection materials. *Rossiyskiy khimicheskii zhurnal*, 2010, vol. LIV, no. 1, pp. 12–19.
28. Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N. Technology of hydrophobization of highly porous heat-shielding materials using supercritical alcohols. *Khimicheskaya tekhnologiya*, 2018, vol. 19, no. 3, pp. 119–124.
29. *Method for applying a hydrophobic and oleophobic coating on a textile material and a textile material with a hydrophobic and oleophobic coating*: pat. 2642775C1 Rus. Federation; filed 09.09.16; publ. 25.01.18.
30. Bazhant V., Chvalovski V., Ratuski I. Silicones. Organosilicon compounds, their production, properties and applications. Moscow: Goshimizdat, 1960, 760 p.
31. Voronkov M.G., Lasskaya E.A., Pashchenko A.A. On the nature of the connection of water-repellent organosilicon coatings with the surface of hydrophobized materials. *Zhurnal prikladnoy khimii*, 1965, vol. 38, no. 7, pp. 1483–1487.
32. Lasskaya E.A., Voronkov M.G. *Silicone water-repellent coatings*. Kyiv: Budivelnik, 1968. 92 p.
33. Tang C., Liu W., Ma S. et al. Synthesis of UV-curable polysiloxanes containing methacryloxy/fluorinated side groups and the performances of their cured composite coatings. *Progress in Organic Coatings*, 2010, vol. 69, no. 4, pp. 359–365. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2010.07.009.
34. Hsieh C., Wu F. Super water- and oil-repellencies from silica-based nanocoatings. *ChenSurface & Coatings Technology*, 2009, no. 203, pp. 3377–3384. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2009.04.025.
35. Hsieh C., Chang B., Lin J. Improvement of water and oil repellency on wood substrates by using fluorinated silica nanocoating. *Applied Surface Science*, 2011, no. 257, pp. 7997–8002. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.04.071.
36. Hikita M., Tanaka K., Nakamura T. et al. Super-Liquid-Repellent Surfaces Prepared by Colloidal Silica Nanoparticles Covered with Fluoroalkyl Groups. *Langmuir*, 2005, no. 21, pp. 7299–7302. DOI: 10.1021/la050901r.
37. Li X., Yang B., Gu G. et al. A study on superhydrophobic coating in anti-icing of glass/porcelain insulator. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 2014, no. 69, pp. 441–447. DOI: 10.1007/s10971-013-3243-y.
38. Xue C., Zhang P., Ma J. et al. Long-lived superhydrophobic colorful surfaces. *Chemical Communications*, 2013, no. 49, pp. 3588–3590. DOI: 10.1039/C3CC40895G.

39. Hayase G., Kanamori K., Fukuchi M. et al. Facile synthesis of marshmallow-like macroporous gels usable under harsh conditions for the separation of oil and water. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, no. 52, pp. 1986–1989. DOI: 0.1002/anie.201207969.
40. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Muzafarov A.M. Creation of coatings for imparting superhydrophobic properties to the surface of silicone rubber. *Rossiyskiye nanotekhnologii*, 2008, vol. 3, no. 9–10, pp. 100–105.
41. Voronkov M.G., Shorokhov N.V. *Water-repellent coatings in construction*. Riga: Publishing House of the Academy of Sciences of the Latvian SSR, 1963, 190 p.
42. Lettieri M., Masieri M. Performances and Coating Morphology of a Siloxane-Based Hydrophobic Product Applied in Different Concentration on a Highly Porous Stone. *Coatings*, 2016, vol. 6, no. 60. Available at: <https://www.mdpi.com/2079-6412/6/4/60> (accessed: March 16, 2022). DOI: 103390/coatings6040060.
43. Pashchenko A.A., Voronkov M.G. *Silicone protective coatings*. Kyiv: Tekhnika, 1969. 259 p.
44. Pashchenko A.A., Voronkov M.G., Mikhailenko M.A. et al. *Hydrophobization*. Kyiv: Naukova Dumka, 1973. 239 p.
45. Grinevich K.P. Hydrophobic organosilicon liquids. *Plasticheskiye massy*, 1960 no. 3, pp. 24–27.
46. Sobolevsky M.V., Muzovskaya O.A., Popeleva G.S. Hydrophobic finish. *Properties and applications of organosilicon products*. Moscow: Khimiya, 1975. 296 p.
47. Voronkov M.G., Makarskaya V.M. *Finishing textile materials with organosilicon monomers and oligomers*. Novosibirsk: Nauka, 1978, pp. 30–50.
48. Hydrophobic coatings market statistics – 2030. Available at: <https://www.alliedmarketresearch.com/hydrophobic-coatings-market> (accessed: March 16, 2022).
49. *The global market for hydrophobic, superhydrophobic, oleophobic and omniphobic coatings*. Available at: <https://www.researchandmarkets.com/reports/5185542/the-global-market-for-hydrophobic> (accessed: March 16, 2022).

Информация об авторах

Ширякина Юлия Михайловна, старший научный сотрудник, к.х.н., НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Китаева Наталья Сергеевна, ведущий инженер, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Афанасьева Евгения Александровна, инженер 2 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Бутузов Александр Владимирович, инженер 1 категории, НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, admin@viam.ru

Information about the authors

Iuliia M. Shiriakina, Senior Researcher, Candidate of Sciences (Chem.), NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Natalia S. Kitaeva, Leading Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Evgenia A. Afanaseva, Second Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Alexander V. Butuzov, First Category Engineer, NRC «Kurchatov Institute» – VIAM, admin@viam.ru

Статья поступила в редакцию 04.05.2022; одобрена и принята к публикации после рецензирования 13.05.2022.

The article was submitted 04.05.2022; approved and accepted for publication after reviewing 13.05.2022.