

УДК 548

**МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ SiO_2
БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СИЛАНАМИ**© 2025 Е. Н. Евдокимова^{1, 2, *}, Т. А. Кочина¹¹ Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2² Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический
университет), 190013, Россия, Санкт-Петербург, Московский пр., 26

*e-mail: Ekaterin4-evdokimova@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.06.2024

После доработки 09.12.2024

Принята к публикации 27.02.2025

Получены наночастицы SiO_2 , модифицированные тремя бифункциональными силанами: 3-(триметоксисилилпропил)метакрилатом, бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином и винилтриэтоксисиланом. Успешное прохождение модификации было подтверждено методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. С целью получения покрытий с повышенной гидрофобностью модифицированные наночастицы SiO_2 были введены в циклоалифатическую эпоксидную смолу. Для улучшения физико-механических свойств в состав покрытия с 30 мас. % модифицированных наночастиц SiO_2 были введены наполнители: слюда-мусковит и диоксид титана. Показано, что наиболее перспективной добавкой для получения гидрофобных покрытий являются модифицированные бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином наночастицы SiO_2 . При их введении в эпоксидно-полиметилметоксисилсесквиоксановую матрицу в количестве 40 мас. % наблюдался наибольший краевой угол смачивания — 116° .

Ключевые слова: гидрофобные покрытия, эпоксидная смола, наночастицы SiO_2 , бифункциональные силаны, краевой угол смачивания

DOI: 10.31857/S0132665125010077, EDN: EATWJV

ВВЕДЕНИЕ

Разрушение металлических конструкций под действием естественных процессов биообрастания и коррозии является глобальной проблемой, приводящей к уменьшению срока эксплуатации и увеличению финансовых издержек. Одним из путей решения данной проблемы является применение защитных покрытий. Актуальным направлением в этой области является создание покрытий с низкосмачиваемой поверхностью, также называемой гидрофобной или супергидрофобной. Она характеризуется высокими значениями краевого угла смачивания, низкой поверхностной энергией и особой шероховатостью поверхности [1]. Материалы с гидрофобной/супергидрофобной поверхностью обладают высокой степенью водоотталкивания и самоочистения [2–4]. Имея низкое сродство к воде,

покрытия с гидрофобной поверхностью препятствуют прикреплению морских биообрастателей и развитию сложного сообщества микроорганизмов [5–7], а также задерживают адсорбцию молекулярного кислорода и других коррозионных агентов [8–10].

В работе [11] были представлены трехслойные полимерные покрытия с добавкой наночастиц сажи, краевого угол смачивания которых составлял 163° . Проведенные испытания показали высокую стабильность в водной среде и стойкость к биообрастанию полученных покрытий. Высокую антикоррозионную стойкость показало эпоксидное покрытие с краевым углом смачивания 134° , содержащее наночастицы SiO_2 и гексадецилтриметоксисилан [12].

Однако гидрофобные и супергидрофобные покрытия обладают существенными недостатками, связанными с низкой механической прочностью и деградацией гидрофобного поверхностного слоя вследствие загрязнений различной природы (пыль, органические соединения) [13, 14]. Повышение физико-механических характеристик покрытия может обеспечить циклоалифатическая эпоксидная матрица, которая обладает высокими показателями прочности при ударе и изгибе, адгезии к металлической подложке [15]. Однако покрытия на основе данной матрицы обладают низкой скоростью отверждения и хрупкостью [16]. Решить эту проблему можно с помощью использования добавки сесквиоксана, в частности полиметилметоксисилсесквиоксана (КО-830), который уменьшает время отверждения и улучшает физико-механические свойства покрытий [17]. В работе [18] исследование покрытий, содержащих эпоксидную смолу и полифенилсилсесквиоксан, показало увеличение модуля упругости при изгибе и твердости по сравнению с композицией, содержащей только эпоксидную смолу.

Перспективным направлением при разработке гидрофобных/супергидрофобных покрытий является использование в качестве наполнителя модифицированных наночастиц. Шероховатость поверхности, необходимая для повышения гидрофобности покрытия, обеспечивается присутствием в составе покрытия наночастиц, а их дополнительная модификация гидрофобными фрагментами приводит к уменьшению поверхностной энергии [19, 20].

Наночастицы SiO_2 , модифицированные различными соединениями, широко используются в качестве наполнителей для полимерных связующих [21–23]. Большое количество поверхностных гидроксильных групп способствует успешной прививке гидрофобных молекул: преимущественно различных силанов [24–26] и фторсодержащих соединений [27]. В работе [28] были получены модифицированные диметилдихлорсиланом наночастицы диоксида кремния с краевым углом смачивания поверхности 155° .

В качестве перспективных модификаторов для наночастиц SiO_2 могут быть использованы бифункциональные силаны с общей формулой $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$, где $n = 1-3$, Y – функциональная группа (Cl, NH_2 , NR_2 , OH, OCOR, NCO, $\text{CH}_2=\text{CH}-$, SH), X – легко подвергающаяся гидролизу группа (Cl, OR, OCOR) [29].

Соединения с представленным составом широко используются в качестве связующих агентов в полимерных покрытиях, способствуя повышению прочности связывания между эпоксидной матрицей и наполнителями. Это способствует улучшению физических и механических свойств покрытий (прочность на изгиб и растяжение, модуль упругости при растяжении), а также гидрофобизации поверхности покрытий [30–32]. В работе [33] добавки в полиуретановые, эпоксидные и каучуковые матрицы модифицированных 3-(триметоксисилил)пропил метакрилатом

наночастиц SiO_2 и TiO_2 приводили к увеличению гидрофобности и степени шероховатости поверхности покрытий.

В данной работе в качестве бифункциональных силанов-модификаторов были использованы соединения с различными функциональными группами: метакрилатной (3-(триметоксисилил)пропил метакрилат), вторичной аминной (бис[3-(триметоксисилил)пропил]амин) и винильной (винилтриэтоксисилан). В работе [34] модифицирование диоксида кремния проводили винилтриэтоксисиланом с образованием силоксановых связей на поверхности гидрофильного SiO_2 , при этом краевого угол смачивания покрытия составил 166° . М. D. McConnell с соавторами [35] показали, что при введении модифицированных 3-(аминопропил)триэтоксисиланом наночастиц SiO_2 в полимерную матрицу полистирол-акриловой кислоты краевой угол смачивания поверхности пленки находится в диапазоне $75\text{--}120^\circ$ в зависимости от размера и количества вводимых наночастиц. Авторы связывают такой рост гидрофобности с высокой степенью шероховатости поверхности, а также со взаимодействием акрилового фрагмента кислоты матрицы с аминными группами на модифицированных наночастицах, при этом гидрофобный стирольный фрагмент оказывается на поверхности пленки.

Цель нашей работы заключалась в исследовании влияния модифицированных бифункциональными силанами наночастиц SiO_2 на гидрофобные свойства эпоксидных и эпоксидно-полиметилметоксисилсесквиоксановых покрытий.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения модифицированных наночастиц SiO_2 использовали реагенты без дополнительной очистки: SiO_2 [AEROSIL® 300 с удельной поверхностью $300\text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$, средний размер частиц $5\text{--}20\text{ нм}$ (Evonik Industries AG)], аммиак водный (ч. д. а., АО “Вектон”), 3-(триметоксисилил)пропил метакрилат (98%, Sigma-Aldrich), бис[3-(триметоксисилил)пропил]амин ($\geq 90\%$, Sigma-Aldrich), винилтриэтоксисилан (99%, JINGZHOU JIANGNAN FINE CHEMICAL CO., LTD), этанол (96.3%, ОАО “Кемеровская фармацевтическая фабрика”), толуол (ч. д. а., АО “Вектон”).

Для получения покрытий были использованы: циклоалифатическая эпоксидная смола ST-3000 с эпоксидным эквивалентом $227.8\text{ г}\cdot\text{экв}^{-1}$ (KUKDO Chemical Co., Ltd), полиметилметоксисилсесквиоксан (KO-830, ООО “Рутесил”), полиэфирамин T-403 с эквивалентной массой $81\text{ г}\cdot\text{экв}^{-1}$ (Huntsman Holland B.V.), слюда-мусковит (дисперсность $<160\text{ мкм}$, АО “ЛенРеактив”) и TiO_2 в кристаллической модификации рутила (дисперсность $<200\text{ мкм}$, АО “ЛенРеактив”), толуол (ч. д. а., АО “Вектон”).

Модификация 3-(триметоксисилил)пропил метакрилатом проводилась в одну стадию. К 2.00 г наночастиц SiO_2 добавляли 30 мл 3-(триметоксисилил)пропил метакрилата и 20 мл 25%-ного водного раствора аммиака. Реакцию проводили в среде этанола при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течение 24 ч . Полученные целевые наночастицы отделяли от раствора центрифугированием ($4000\text{ об}\cdot\text{мин}^{-1}$, 20 мин), промывали этанолом и сушили при комнатной температуре. Аналогично проводили модификацию наночастиц SiO_2 винилтриэтоксисиланом.

Модификация наночастиц SiO_2 бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином проводилась также в одну стадию. К 3.00 г наночастиц SiO_2 , диспергированных в этаноле, добавляли бис[3-(триметоксисилил)пропил]амин при массовом

соотношении 1:3. Полученную смесь выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч при постоянном перемешивании. После окончания реакции модифицированные наночастицы отделяли центрифугированием (4000 об. мин⁻¹, 20 мин), промывали этанолом и сушили при комнатной температуре.

Для получения эпоксидных и эпоксидно-полиметилметоксисилесквioxановых покрытий предварительно были изготовлены композиции, содержащие циклоалифатическую эпоксидную смолу и наполнители в толуоле или этаноле. В барабан объемом 0.5 л загружали фарфоровые шары объемом 0.15–0.2 л, циклоалифатическую эпоксидную смолу (50–80 мас. %), модифицированный SiO₂ (20–40 мас. %) и этанол (80 мас. %) или циклоалифатическую эпоксидную смолу (50 мас. %), модифицированный SiO₂ (30 мас. %), слюду-мусковит (15 мас. %), TiO₂ (5 мас. %) и этанол (50 мас. %) или циклоалифатическую эпоксидную смолу-полиметилметоксисилесквioxан (в соотношении 75–25 мас. % соответственно), модифицированный SiO₂ (20–40%) и толуол (50 мас. %). После 48 ч вращения шаровой мельницы полученную суспензию выгружали. Массовую долю нелетучих компонентов определяли согласно методике¹.

Покрытия получали введением в полученные композиции рассчитанного количества отвердителя полиэфирамина Т-403 (40 мас. % в расчете на эпоксидную смолу) или смеси отвердителей: тетрабутоксититана (2 мас. % в расчете на полиметилметоксисилесквioxан) и полиэфирамина Т-403 (40 мас. % в расчете на эпоксидную смолу) и наносили тонким слоем на предметное стекло (76×26×1 мм) для измерения твердости и краевого угла смачивания, алюминиевые пластины (100×100×1.5 мм, Амг2М, ООО “АПС”) для измерения прочности при ударе и адгезии, алюминиевую ленту (20×150×0.2 мм, А5М, ООО “АПС”) для измерения прочности при изгибе. Краевой угол смачивания был измерен с использованием гониометра ЛК–1 (ООО “НПК Открытая наука”). Твердость покрытий определяли на маятниковом приборе 2124 ТМЛ (ООО “ЗИП”)². Адгезию покрытия к металлу определяли методом решетчатых надрезов с помощью адгезиметра-решетки “Константа АР” (ООО “К-М”)³. Размер решетки составил 3×3 мм при толщине покрытий от 121 до 250 мкм. Прочность покрытия при ударе определяли с помощью измерителя прочности “NOVOTEST Удар У1” (ООО НТЦ “Промтехнологии”)⁴.

Прочность покрытия при изгибе вокруг цилиндрического стержня определена с помощью прибора “Константа ШГ 1” (ООО “К-М”)⁵.

ИК-спектры были записаны с помощью ИК-Фурье-спектрометра. ИК-спектры твердых веществ были сняты на ИК-Фурье-спектрометре ФСМ 2201 (ООО “Инфраспек”) в спектральном диапазоне 4000–400 см⁻¹. Электронные микрофотографии были получены с использованием сканирующих электронных микроскопов TESCAN VEGA 3 SBH (TESCAN).

¹ ГОСТ 31939-2012. Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ.

² ГОСТ Р 52166-2003. Материалы лакокрасочные. Определение твердости покрытия по времени уменьшения амплитуды колебаний маятника.

³ ГОСТ 31149-2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза.

⁴ ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе.

⁵ ГОСТ 6806-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения эластичности пленки при изгибе.

ОБСУЖДЕНИЕ И РЕЗУЛЬТАТЫ

Во всех случаях модификации функционализация наночастиц диоксида кремния происходила за счет образования силоксановой связи $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ в результате взаимодействия фрагментов $-\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ в случае 3-(триметоксисилил)пропил метакрилата и бис[3-(триметоксисилил)пропил]амин и фрагмента $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$ винилтриэтоксисилана и силанольных групп наночастиц диоксида кремния (рис. 1). В результате были синтезированы наночастицы SiO_2 , модифицированные бифункциональными силанами.

Во всех ИК-спектрах исходного SiO_2 (рис. 2а, 3а, 4а) интенсивная полоса при $1108-1082\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{Si}-\text{O})$ связей. Полосу в области $811-800\text{ см}^{-1}$ следует отнести к деформационным колебаниям $\delta(\text{Si}-\text{O})$ групп.

После прохождения модификации 3-(триметоксисилил)пропил метакрилатом (рис. 2б) в спектре наблюдалось появления новых полос в области 1721 см^{-1} , которая относится к валентным колебаниям связи $\nu(\text{C}=\text{O})$ фрагмента метакрилата. Полоса в области 2961 см^{-1} относится к валентным колебаниям метильной группы $\nu(\text{CH}_3)$. В спектре модификатора 3-(триметоксисилил)пропил метакрилата полосы в области 1084 см^{-1} , 1453 см^{-1} , 2841 см^{-1} принадлежат различным колебаниям фрагментов группы $-\text{SiOCH}_3$: деформационным колебаниям связи $\delta(\text{O}-\text{CH}_3)$ (1453 см^{-1}), валентным колебаниям группы $\nu(\text{SiOCH}_3)$ (2841 см^{-1}). В процессе модификации группа $-\text{SiOCH}_3$ подвергается гидролизу и в спектре целевых наночастиц полосы, соответствующие данной группе, не наблюдаются.

После проведения модификации бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином наблюдалось появление полос в областях 694 см^{-1} , 1473 см^{-1} , 1417 см^{-1} по сравнению

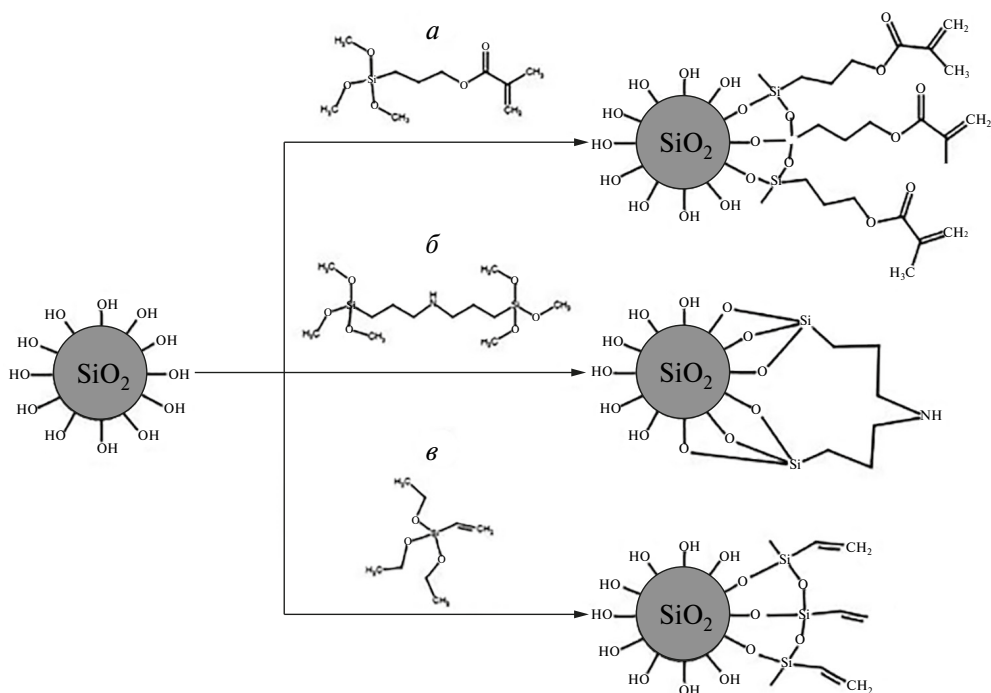


Рис. 1. Схема получения наночастиц SiO_2 -ТМСПМА (а), SiO_2 -БМСПА (б), SiO_2 -ВТЭОС (в).

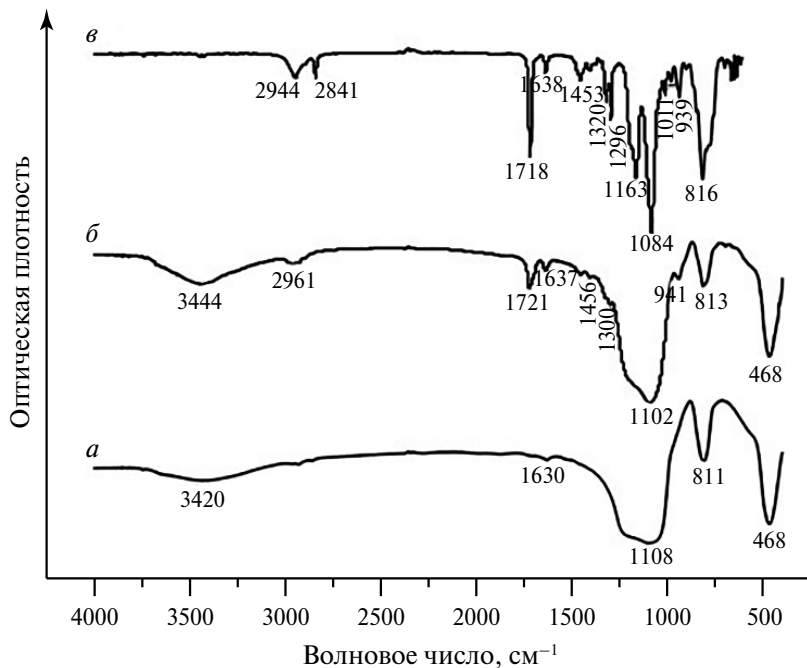


Рис. 2. ИК-спектры немодифицированных и модифицированных наночастиц, модификатора: а – SiO_2 ; б – SiO_2 -ТМСП МА; в – ТМСП МА.

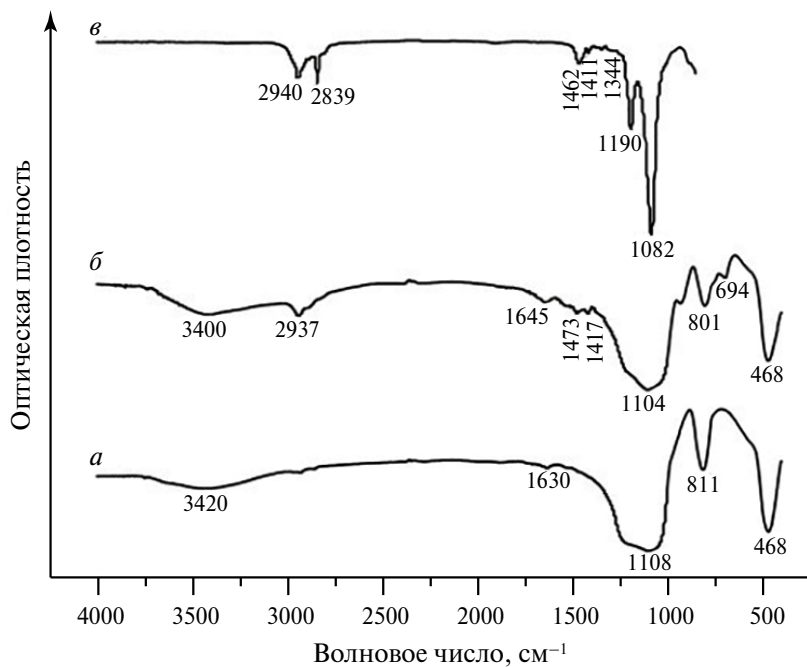


Рис. 3. ИК-спектры немодифицированных и модифицированных наночастиц, модификатора: а – SiO_2 ; б – SiO_2 -БТМСПА; в – БТМСПА.

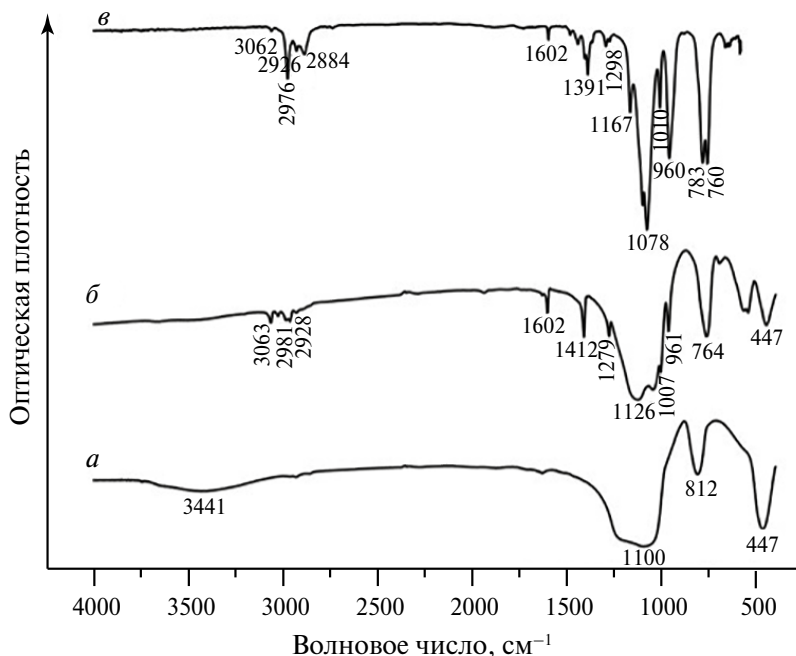


Рис. 4. ИК-спектры немодифицированных и модифицированных наночастиц, модификатора: *а* – SiO_2 ; *б* – SiO_2 –ВТЭОС; *в* – ВТЭОС.

с немодифицированным SiO_2 (рис. 3б), которые следует отнести соответственно к деформационным колебаниям группы $\delta(\text{CH}_2)$, связи $\delta(\text{C}-\text{H})$ и $\delta(\text{C}-\text{N})$. В области $2940\text{--}2937\text{ см}^{-1}$ спектров исходного модификатора бис[3-(триметоксисилил)пропил]амин и модифицированных частиц наблюдались полосы, соответствующие валентным ассиметричным колебаниям группы $\nu_{\text{as}}(\text{CH}_2)$ пропильного фрагмента. В спектре модификатора полосу при 2839 см^{-1} следует отнести к колебаниям группы $-\text{SiOCH}_3$. В спектрах SiO_2 и SiO_2 –БТМСПА широкая полоса в области $3420\text{--}3400\text{ см}^{-1}$ соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{OH})$ групп. В спектрах модифицированных частиц наличие данной полосы может быть связано с непрореагировавшими группами $-\text{OH}$ на поверхности диоксида кремния.

После модификации винилтриэтоксисиланом также наблюдается появление полосы при $3063\text{--}3062\text{ см}^{-1}$, которая соответствует валентным колебаниям $\nu(\text{CH}_2)$ винильных групп (рис. 4б). Эта же полоса наблюдается в ИК-спектре модификатора винилтриэтоксисилана. Полосу в спектрах модификатора и модифицированных частиц при 1602 см^{-1} следует отнести к валентным колебаниям двойной связи $\nu(\text{C}=\text{C})$ в винильном фрагменте.

Таким образом, появление новых полос в спектрах образцов наночастиц SiO_2 подтверждает успешное прохождение модификации.

После прохождения модификации наблюдалось изменение морфологии наночастиц, образование более плотной и однородной структуры (рис. 5).

С целью получения гидрофобных покрытий модифицированные наночастицы SiO_2 были введены в циклоалифатическую эпоксидную матрицу в количестве 20–50 мас. % (табл. 1). Массовая доля нелетучих компонентов во всех составах составила 20%.

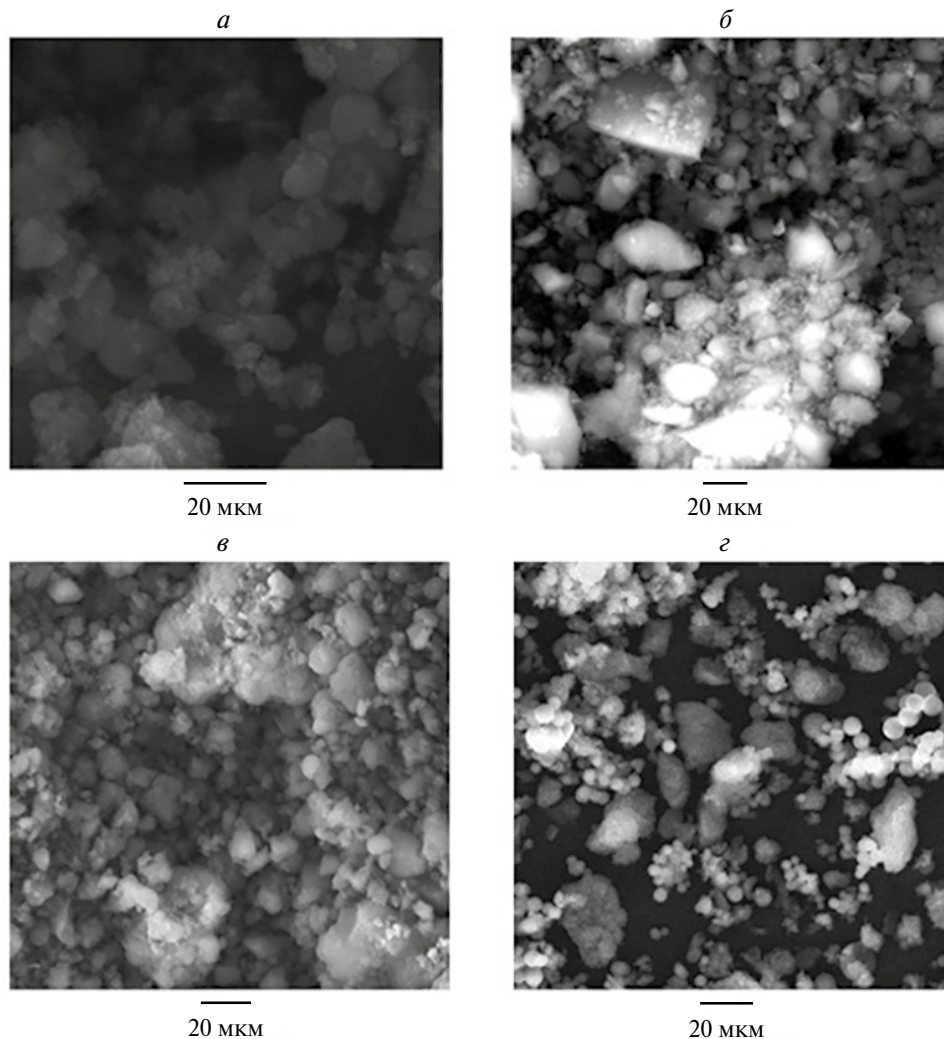


Рис. 5. Электронные изображения поверхности наночастиц SiO_2 : немодифицированных (а), модифицированных ТМСПМА (б), БТМСПА (в), ВТЭОС (г).

Во всех составах наблюдалась корреляция: с увеличением количества наночастиц твердость покрытий существенно уменьшалась. Образцы с содержанием наночастиц SiO_2 –ТМСПМА в количестве 20 мас. % показали наибольшее значение твердости.

Введение 40 мас. % немодифицированного SiO_2 в циклоалифатическую эпоксидную матрицу приводит к получению покрытий с краевым углом смачивания, равным 61° . Введение модифицированного SiO_2 бис[3-(триметоксисилил)пропил] амином позволяет повысить гидрофобность эпоксидного покрытия. Наибольший угол смачивания (93°) был достигнут в случае состава с содержанием частиц SiO_2 –БТМСПА в количестве 30 мас. %.

Для улучшения физико-механических характеристик покрытий в составы, содержащие 30 мас. % модифицированных SiO_2 , были дополнительно введены

Таблица 1. Краевой угол смачивания и твердость эпоксидных покрытий, содержащих модифицированные бифункциональными силанами наночастицы SiO_2

SiO_2 , мас. %	Модификатор SiO_2	Эпоксидная смола	Твердость	Краевой угол смачивания, град.
20	Винилтриэтоксисилан	80	0.58	56
30		70	0.58	55
40		60	0.46	80
50		50	0.20	74
20	Бис[3-(триметоксисилил)- пропил]амин	80	0.43	55
30		70	0.29	93
40		60	0.15	91
50		50	0.14	73
20	3-(триметоксисилил)пропил метакрилат	80	0.68	73
30		70	0.64	72
40		60	0.53	71
50		50	0.39	75

наполнители: TiO_2 (5 мас. %) и слюда-мусковит (15 мас. %) (табл. 2). Введение наполнителей не привело к существенному увеличению гидрофобности. Покрытие на основе модифицированных винилтриэтоксисиланом наночастиц SiO_2 показало хорошую твердость, адгезию и прочность при изгибе, а наибольший угол смачивания (97°) среди представленных образцов показало покрытие с модифицированными бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином наночастицами SiO_2 .

С целью сокращения времени отверждения эпоксидных покрытий, снижения их хрупкости и улучшения внешнего вида в составы с содержанием 20, 30 и 40 мас. % модифицированных частиц SiO_2 был введен полиметилметоксисилсесквиоксан, в соотношении с эпоксидной смолой 25–75 мас. % соответственно (табл. 3). Полученные покрытия отверждались менее чем за 24 ч и характеризовались гладкой поверхностью без растрескиваний.

Покрытие без модифицированных частиц диоксида кремния, с содержанием эпоксидной смолы 25 мас. % и полиметилметоксисилсесквиоксана 75 мас. % имело краевой угол смачивания равный 91° . При введении в состав

Таблица 2. Физико-механические характеристики эпоксидных покрытий (50 мас. % эпоксидной смолы) с наполнителями слюда-мусковит (15 мас. %), TiO_2 (5 мас. %) и модифицированными бифункциональными силанами наночастицами SiO_2 (30 мас. %)

Модификатор SiO_2	Твердость, усл. ед.	Адгезия, баллов	Прочность при ударе, см	Прочность при изги- бе, мм	Краевой угол смачи- вания, град.
Винилтриэтоксисилан	0.51	1	25	1	78
Бис[3-(триметоксисилил)- пропил]амин	0.18	2	10	> 20	97
3-(триметоксисилил)- пропил метакрилат	0.38		25		77

Таблица 3. Твердость и краевой угол смачивания эпоксидных покрытий с полиметилметоксисилсесквиоксаном и модифицированными наночастицами SiO_2

Модификатор SiO_2	SiO_2 , мас. %	Твердость, усл. ед.	КУС, град.
Винилтриэтоксисилан	20	0.48	87
	30	0.49	84
	40	0.59	82
Бис[3-(триметоксисилил)пропил]амин	20	0.34	97
	30	0.29	115
	40	0.18	116
3-(триметоксисилил)пропил метакрилат	20	0.69	84
	30	0.67	85
	40	0.59	85

SiO_2 модифицированных бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином в количестве 30 мас. % наблюдалось увеличение краевого угла смачивания до 115° при сохранении приемлемой твердости покрытия. Это может быть связано с увеличением шероховатости поверхности покрытия за счет высокого содержания модифицированных наночастиц диоксида кремния. При этом изначально полярная вторичная аминогруппа реагирует с эпоксидными группами полимерной матрицы [36], что уменьшает ее вклад в увеличение гидрофильности и способствует более прочной сшивке компонентов покрытия. Более высокий угол смачивания в случае композиции с полиметилметоксисилсесквиоксаном может быть связан с образованием микро- и наноструктурной шероховатости на поверхности покрытия, а также с гидрофобностью самого полиметилметоксисилсесквиоксана.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно заключить, что наночастицы SiO_2 , модифицированные бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином, являются наиболее перспективными для использования в качестве гидрофобной добавки для покрытий на основе эпоксидной матрицы.

Увеличение шероховатости поверхности за счет большого содержания наночастиц в покрытии, а также структура самого модификатора способствует увеличению гидрофобности полученных эпоксидных покрытий. Добавка полиметилметоксисилсесквиоксана не только способствует уменьшению времени отверждения и улучшению внешнего вида, но и повышению гидрофобности эпоксидного покрытия.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Sethi S.K., Manik G., Sahoo S.K. Fundamentals of superhydrophobic surfaces // Superhydrophobic Polymer Coatings. Elsevier, 2019. P. 3–29.

2. Ji Y.Y., Hong Y.C., Lee S.H., Kim S.D., Kim S.S. Formation of super-hydrophobic and water-repellency surface with hexamethyldisiloxane (HMDSO) coating on polyethyleneterephthalate fiber by atmospheric pressure plasma polymerization // *Surface and Coatings Technology*. 2008. V. 202. № 22-23. P. 5663–5667.
3. Kumar D., Wu X., Fu Q., Ho J.W.C., Kanhere P.D., Li L., Chen Z. Hydrophobic sol-gel coatings based on polydimethylsiloxane for self-cleaning applications // *Materials & Design*. 2015. V. 86. P. 855–862.
4. Kapridaki C., Maravelaki-Kalaitzaki P. TiO_2 - SiO_2 -PDMS nano-composite hydrophobic coating with self-cleaning properties for marble protection // *Progress in Organic Coatings*. 2013. V. 76. № 2-3. P. 400–410.
5. He Z., Lan X., Hu Q., Li H., Li L., Mao J. Antifouling strategies based on super-phobic polymer materials // *Progress in Organic Coatings*. 2021. V. 157. P. 106285.
6. Vejar N.D., Azocar M.I., Tamayo L.A., Gonzalez E., Pavez J., Gulppi M., Zagal J.H., Zhou X., Santibañez F., Thompson G.E., Paez M.A. Antibiofouling properties of sol-gel type polymers for aluminium alloys: biocorrosion protection against *Pseudomonas Aeruginosa* // *International Journal of Electrochemical Science*. 2013. V. 8. № 11. P. 12062–12077.
7. Razavi S.M.R., Oh J., Haasch R.T., Kim K., Masoomi M., Bagheri R., Slauch J.M., Miljkovic N. Environment-Friendly Anti-Biofouling Superhydrophobic Coatings // *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*. 2019. V. 7. № 17. P. 14509–14520.
8. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Modestov A.D., Domantovsky A.G., Emelyanenko K.A. Not simply repel water: the diversified nature of corrosion protection by superhydrophobic coatings // *Mendelev Communications*. 2017. V. 27. P. 254–256.
9. Liu J., Yu Q., Yu M., Li S., Zhao K., Xue B., Zu H. Silane modification of titanium dioxide-decorated graphene oxide nanocomposite for enhancing anticorrosion performance of epoxy coatings on AA-2024 // *Journal of Alloys and Compounds*. 2018. V. 744. P. 728–739.
10. Wei R., Liu Z., Wei W., Wang S., Lv Y.J., Han G.C. Anticorrosion performance of hydrophobic acid-modified-MOFs/ epoxy coatings // *Colloid and Interface Science Communications*. 2022. V. 46. P. 100580.
11. Wu X., Xiao M., Zhang J., Tan G., Pan Y., Lai Y., Chen Z. An underwater stable superhydrophobic surface for robust ultra-long-lasting anti-biofouling performance // *Chemical Engineering Journal*. 2023. V. 462. P. 142091.
12. Zheng S., Bellido-Aguilar D.A., Huang Y., Zeng X., Zhang Q., Chen Z. Mechanically robust hydrophobic bio-based epoxy coatings for anti-corrosion application // *Surface and Coatings Technology*. 2019. V. 363. P. 43–50.
13. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638.
14. Nakajima A., Hashimoto K., Watanabe T., Takai K., Yamauchi G., Fujishima A. Transparent superhydrophobic thin films with self-cleaning properties // *Langmuir*. 2000. V. 16. P. 7044–7047.
15. Иржак В.И. Эпоксидные полимеры и нанокompозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. С. 10–27.
16. Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г., Уголков В.Л., Кочина Т.А., Шилова О.А. Улучшение физико-химических и антикоррозионных свойств покрытий на основе циклоалифатической эпоксидной матрицы // *Журнал прикладной химии*. 2021. Т. 94. № 10–11. С. 1309–1319.
17. Харламова А.В. Защитные покрытия на основе полиметилметоксисилесквioxана и циклоалифатической эпоксидной смолы // Сборник тезисов IX научно-технической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых “Неделя науки-2021”. СПб: Издательство Санкт-Петербургского государственного технологического института (технического университета), 2021. С. 159.
18. Li G.Z., Wang L., Toghiani H., Daulton T.L., Koyama K., Pittman C.U. Viscoelastic and mechanical properties of epoxy/multifunctional polyhedral oligomeric silsesquioxane nanocomposites

- and epoxy/ladderlike polyphenylsilsesquioxane blends // *Macromolecules*. 2001. V. 34. № 25. P. 8686–8693.
19. *Марченко С.А., Железняк В.Г., Кузнецова В.А.* Применение и модификация частиц для создания супергидрофобных покрытий (обзор) // *Труды ВИАМ*. 2023. № 5(123). С. 94–110.
 20. *Ерофеев Д.А., Машляковский Л.Н.* Получение и применение гидрофобных полиуретановых кремнийсодержащих покрытий. Часть 2. (Обзор) // *Известия СПбГТИ(ТУ)*. 2023. № 64(90). С. 40–51.
 21. *Su H.L., Hsu J.M., Pan J.P., Chern C.S.* Silica nanoparticles modified with vinyltriethoxysilane and their copolymerization with N, N'-bismaleimide-4,4'-diphenylmethane // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. V. 103. № 6. P. 3600–3608.
 22. *Shin Y., Lee D., Lee K., Ahn K.H., Kim B.* Surface properties of silica nanoparticles modified with polymers for polymer nanocomposite applications // *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. V. 14. № 4. P. 515–519.
 23. *Macan J., Paljar K., Burmas B., Špehar G., Leskovic M., Gajović A.* Epoxy-matrix composites filled with surface-modified SiO₂ nanoparticles // *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2016. V. 127. № 1. P. 399–408.
 24. *Effati E., Pourabbas B.* One-pot synthesis of sub-50 nm vinyl- and acrylate-modified silica nanoparticles // *Powder Technology*. 2012. V. 219. P. 276–283.
 25. *Gharehbash N., Shakeri A.* Preparation and thermal and physical properties of nano-silica modified and unmodified // *Oriental Journal of Chemistry*. 2015. V. 31. P. 207–212.
 26. *Wang X., Li X., Lei Q., Wu Y., Li W.* Fabrication of superhydrophobic composite coating based on fluorosilicone resin and silica nanoparticles // *Royal Society Open Science*. 2018. V. 5. № 7. P. 180598.
 27. *Yan Y.L., Cai Y.X., Liu X.C., Ma G.W., Lv W., Wang M.X.* Hydrophobic modification on the surface of SiO₂ nanoparticle: wettability control // *Langmuir*. 2020. V. 36. № 49. P. 14924–14932.
 28. *Xue L., Li J., Fu J., Han Y.* Super-hydrophobicity of silica nanoparticles modified with vinyl groups // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 2009. V. 338. № 1–3. P. 15–19.
 29. *Chrusciel J.J., Leśniak E.* Modification of epoxy resins with functional silanes, polysiloxanes, silsesquioxanes, silica and silicates // *Progress in Polymer Science*. 2015. V. 41. P. 67–121.
 30. *Konakanchi A., Alla R.K., Guduri V.* Silane coupling agents – benevolent binders in composites // *Trends in Biomaterials & Artificial Organs*. 2017. V. 31. № 3. P. 108–113.
 31. *Girones J., Méndez J.A., Boufi S., Vilaseca F., Mutjé P.* Effect of silane coupling agents on the properties of pine fibers/polypropylene composites // *Journal of Applied Polymer Science*. 2007. V. 103. № 6. P. 3706–3717.
 32. *Manh V.C., Bach Q.V., Duong L.X., Thai N.V., Thao V.D., Duc P.T., Nguyen D.D., Hoang T., Nguyen V.T.* Silane coupling agent with amine group grafted nano/micro-glass fiber as novel toughener for epoxy resin: fabrication and mechanical properties // *Composite Interfaces*. 2020. V. 27. № 12. P. 1–16.
 33. *Li G., Yue J., Guo C., Ji Y.* Influences of modified nanoparticles on hydrophobicity of concrete with organic film coating // *Construction and Building Materials*. 2018. V. 169. P. 1–7.
 34. *Ghaee A., Ghadimi A., Sadatnia B., Ismail A.F., Mansourpour Z., Khosravi M.* Synthesis and characterization of poly(vinylidene fluoride) membrane containing hydrophobic silica nanoparticles for CO₂ absorption from CO₂/N₂ using membrane contactor // *Chemical Engineering Research and Design*. 2017. V. 120. P. 47–57.
 35. *McConnell M.D., Bassani A.W., Yang S., Composto R.J.* Tunable wetting of nanoparticle-decorated polymer films // *Langmuir*. 2009. V. 25. № 18. P. 11014–11020.
 36. *Mascia L., Tang T.* Curing and morphology of epoxy resin-silica hybrids // *Journal of materials chemistry*. 1998. V. 8. № 11. P. 2417–2421.