

---

---

УДК 548

## МОДИФИЦИРОВАНИЕ НАНОЧАСТИЦ $\text{SiO}_2$ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫМИ СИЛАНАМИ

© 2025 Е. Н. Евдокимова<sup>1, 2, \*</sup>, Т. А. Кочина<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт химии силикатов им. И. В. Гребенщикова РАН,  
199034, Россия, Санкт-Петербург, наб. Макарова, 2

<sup>2</sup>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  $\text{SiO}_2$ , модифицированные тремя бифункциональными силанами: 3-(триметоксисилилпропил)метакрилатом, бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином и винилтриэтилоксисиланом. Успешное прохождение модификации было подтверждено методами ИК-спектроскопии и сканирующей электронной микроскопии. С целью получения покрытий с повышенной гидрофобностью модифицированные наночастицы  $\text{SiO}_2$  были введены в циклоалифатическую эпоксидную смолу. Для улучшения физико-механических свойств в состав покрытия с 30 мас. % модифицированных наночастиц  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$ . При их введении в эпоксидно-полиметилметоксисилесквиоксановую матрицу в количестве 40 мас. % наблюдался наибольший краевой угол смачивания – 116°.

**Ключевые слова:** гидрофобные покрытия, эпоксидная смола, наночастицы  $\text{SiO}_2$ , 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. Актуальными направлениями 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 самоочищения [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, краевой 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  $\text{SiO}_2$  и гексадецилтриметоксисилан [12].

Однако гидрофобные и супергидрофобные покрытия обладают существенным недостатком, связанным 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 сесквиоксанов, в частности полиметилметоксисилесквиоксана (КО-830), который уменьшает время отверждения и улучшает физико-механические свойства покрытий [17]. В работе [18] исследование покрытий, содержащих эпоксидную смолу и полифенилсилесквиоксан, 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  $\text{SiO}_2$ , 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  $\text{SiO}_2$  могут быть использованы бифункциональные силаны с общей формулой  $\text{Y}(\text{CH}_2)_n\text{SiX}_3$ , где  $n = 1–3$ ,  $\text{Y}$  – функциональная группа ( $\text{Cl}$ ,  $\text{NH}_2$ ,  $\text{NR}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OCOR}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{CH}_2=\text{CH}-$ ,  $\text{SH}$ ),  $\text{X}$  – легко подвергающаяся гидролизу группа ( $\text{Cl}$ ,  $\text{OR}$ ,  $\text{OCOR}$ ) [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-( trimetoxsiliil)пропил метакрилатом

наночастиц  $\text{SiO}_2$  и  $\text{TiO}_2$  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-( trimетоксисилил)пропил метакрилат), вторичной аминной (бис[3-( trimетоксисилил)пропил]амин) и винильной (винилтриэтилоксисилен). В работе [34] модификация диоксида кремния проводили винилтриэтилоксисиленом с образованием силоксановых связей на поверхности гидрофильного  $\text{SiO}_2$ , при этом краевой угол смачивания покрытия составил  $166^\circ$ . M. D. McConnell с соавторами [35] показали, что при введении модифицированных 3-(аминопропил)триэтилоксисиленом наночастиц  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  на гидрофобные свойства эпоксидных и эпоксидно-полиметилметоксисилесквиоксановых покрытий.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для получения модифицированных наночастиц  $\text{SiO}_2$  использовали реагенты без дополнительной очистки:  $\text{SiO}_2$  [AEROSIL® 300 с удельной поверхностью  $300 \text{ м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$ , средний размер частиц 5–20 нм (Evonik Industries AG)], аммиак водный (ч. д. а., АО “Вектон”), 3-( trimетоксисилил)пропил метакрилат (98%, Sigma-Aldrich), бис[3-( trimетоксисилил)пропил]амин ( $\geq 90\%$ , Sigma-Aldrich), винилтриэтилоксисилен (99%, JINGZHOUJIANGHAN 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), полиметилметоксисилесквиоксан (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  $\text{TiO}_2$  в кристаллической модификации рутила (дисперсность  $<200 \text{ мкм}$ , АО “ЛенРеактив”), толуол (ч. д. а., АО “Вектон”).

Модификация 3-( trimетоксисилил)пропил метакрилатом проводилась в одну стадию. К 2.00 г наночастиц  $\text{SiO}_2$  добавляли 30 мл 3-( trimетоксисилил)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 об $\cdot$ мин $^{-1}$ , 20 мин), промывали этанолом и сушили при комнатной температуре. Аналогично проводили модификацию наночастиц  $\text{SiO}_2$  винилтриэтилоксисиленом.

Модификация наночастиц  $\text{SiO}_2$  бис[3-( trimетоксисилил)пропил]амином проводилась также в одну стадию. К 3.00 г наночастиц  $\text{SiO}_2$ , диспергированных в этаноле, добавляли бис[3-( trimетоксисилил)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<sup>-1</sup>, 20 мин), промывали этанолом и сушили при комнатной температуре.

Для получения эпоксидных и эпоксидно-полиметилметоксисилесквиоксановых 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 SiO<sub>2</sub> (20–40 мас. %) и этанол (80 мас. %) или циклоалифатическую эпоксидную смолу (50 мас. %), модифицированный SiO<sub>2</sub> (30 мас. %), слюду-мусковит (15 мас. %), TiO<sub>2</sub> (5 мас. %) и этанол (50 мас. %) или циклоалифатическую эпоксидную смолу-полиметилметоксисилесквиоксан (в соотношении 75–25 мас. % соответственно), модифицированный SiO<sub>2</sub> (20–40%) и толуол (50 мас. %). После 48 ч вращения шаровой мельницы полученную суспензию выгружали. Массовую долю нелетучих компонентов определяли согласно методике<sup>1</sup>.

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 полиметилметоксисилесквиоксан) 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 гoniометра ЛК-1 (ООО “НПК Открытая наука”). Твердость покрытий определяли на маятниковом приборе 2124 ТМЛ (ООО “ЗИП”)<sup>2</sup>. Адгезию покрытия к металлу определяли методом решетчатых надрезов с помощью адгезиметра-решетки “Константа АР” (ООО “К-М”)<sup>3</sup>. 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”)<sup>4</sup>.

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

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<sup>-1</sup>. Электронные микрофотографии были получены с использованием сканирующих электронных микроскопов TESCAN VEGA 3 SBH (TESCAN).

<sup>1</sup> ГОСТ 31939-2012. Материалы лакокрасочные. Определение массовой доли нелетучих веществ.

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

<sup>3</sup> ГОСТ 31149-2014. Материалы лакокрасочные. Определение адгезии методом решетчатого надреза.

<sup>4</sup> ГОСТ 4765-73. Материалы лакокрасочные. Метод определения прочности при ударе.

<sup>5</sup> 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]амина и фрагмента  $-\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_3$  винилтриэтилоксисилана и силенольных групп наночастиц диоксида кремния (рис. 1). В результате были синтезированы наночастицы  $\text{SiO}_2$ , модифицированные бифункциональными силанами.

Во всех ИК-спектрах исходного  $\text{SiO}_2$  (рис. 2 $a$ , 3 $a$ , 4 $a$ ) интенсивная полоса при  $1108-1082 \text{ cm}^{-1}$  соответствует валентным колебаниям  $\nu(\text{Si}-\text{O})$  связей. Полосу в области  $811-800 \text{ cm}^{-1}$  следует отнести к деформационным колебаниям  $\delta(\text{Si}-\text{O})$  групп.

После прохождения модификации 3-(триметоксисилил)пропил метакрилатом (рис. 2 $b$ ) в спектре наблюдалось появление новых полос в области  $1721 \text{ cm}^{-1}$ , которая относится к валентным колебаниям связи  $\nu(\text{C=O})$  фрагмента метакрилата. Полоса в области  $2961 \text{ cm}^{-1}$  относится к валентным колебаниям метильной группы  $\nu(\text{CH}_3)$ . В спектре модификатора 3-(триметоксисилил)пропил метакрилата полосы в области  $1084 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1453 \text{ cm}^{-1}$ ,  $2841 \text{ cm}^{-1}$  принадлежат различным колебаниям фрагментов группы  $-\text{SiOCH}_3$ : деформационным колебаниям связи  $\delta(\text{O}-\text{CH}_3)$  ( $1453 \text{ cm}^{-1}$ ), валентным колебаниям группы  $\nu(\text{SiOCH}_3)$  ( $2841 \text{ cm}^{-1}$ ). 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  $694 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1473 \text{ cm}^{-1}$ ,  $1417 \text{ cm}^{-1}$  по сравнению

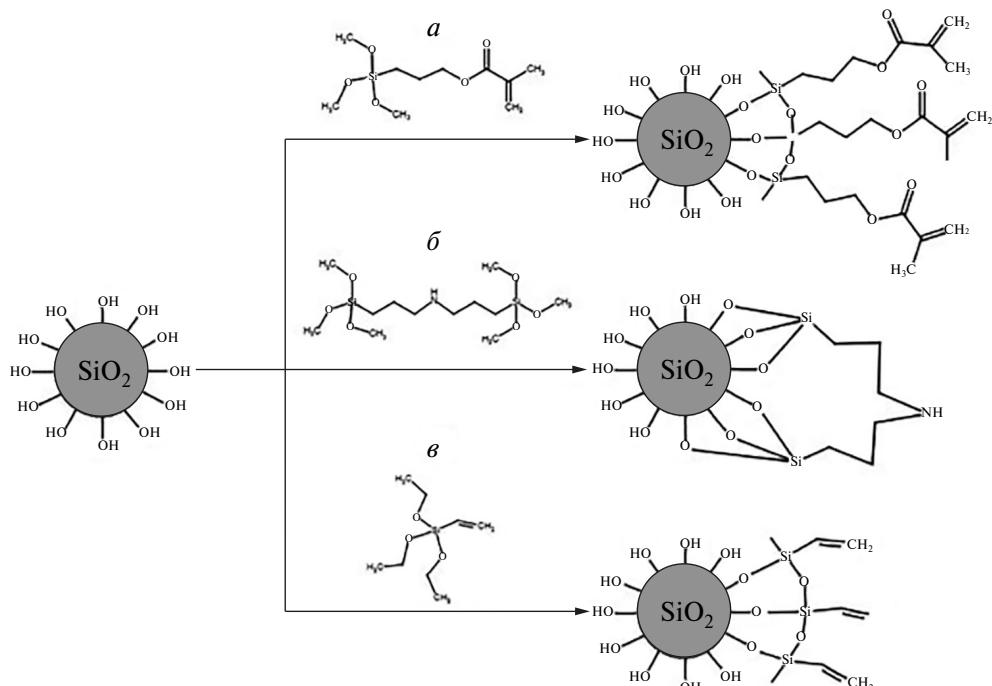


Рис. 1. Схема получения наночастиц  $\text{SiO}_2$ -ТМСПМА (а),  $\text{SiO}_2$ -БМСПА (δ),  $\text{SiO}_2$ -ВТЭОС (ε).

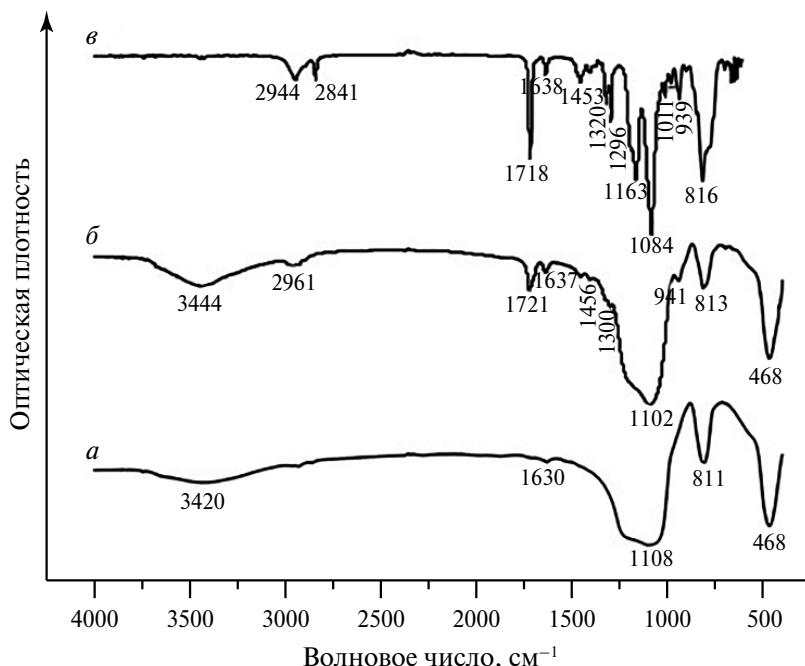


Рис. 2. ИК-спектры немодифицированных и модифицированных наночастиц, модификатора:  
*a* – SiO<sub>2</sub>; *б* – SiO<sub>2</sub>–ТМСП МА; *в* – ТМСП МА.

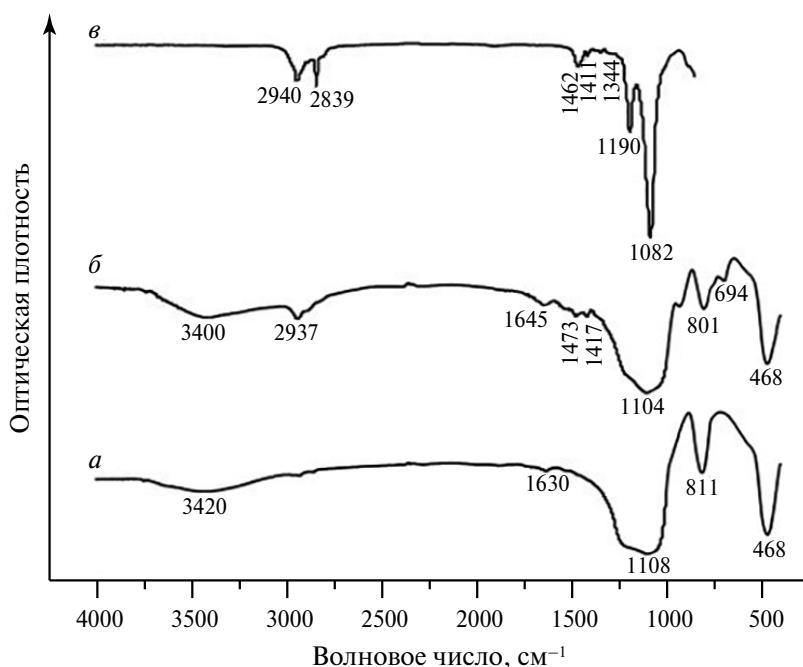


Рис. 3. ИК-спектры немодифицированных и модифицированных наночастиц, модификатора:  
*a* – SiO<sub>2</sub>; *б* – SiO<sub>2</sub>–БТМСПА; *в* – БТМСПА.

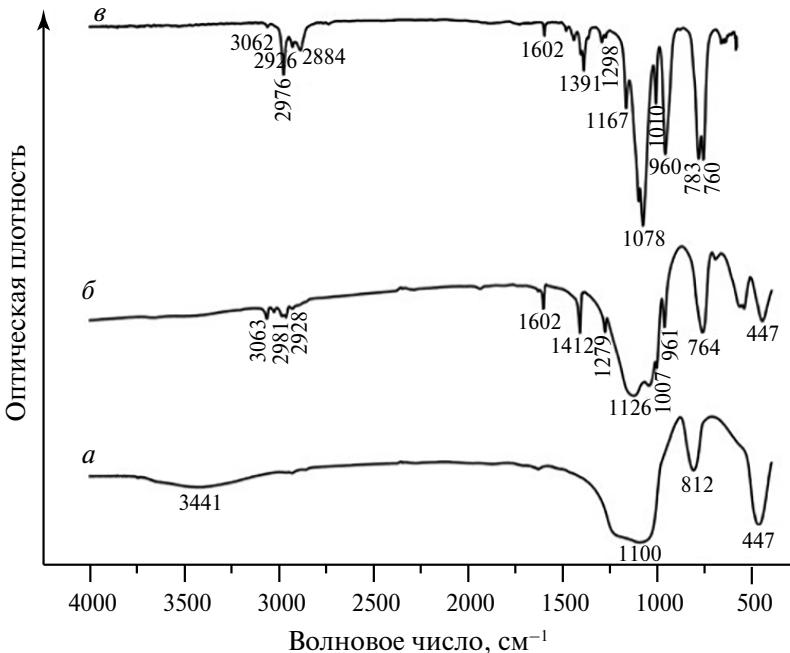


Рис. 4. ИК-спектры немодифицированных и модифицированных наночастиц, модификатора:  
а –  $\text{SiO}_2$ ; б –  $\text{SiO}_2$ –БТЭОС; в – БТЭОС.

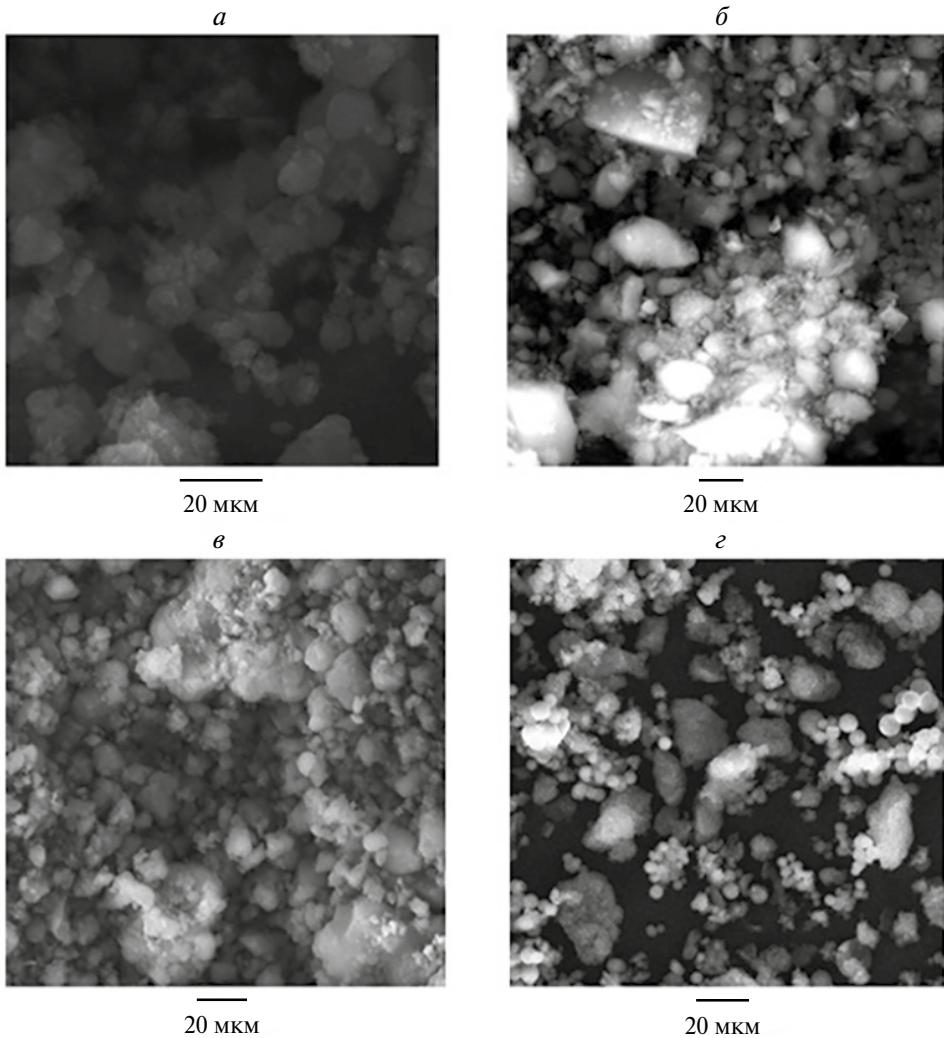
с немодифицированным  $\text{SiO}_2$  (рис. 3б), которые следует отнести соответственно к деформационным колебаниям группы  $\delta(\text{CH}_2)$ , связи  $\delta(\text{C}-\text{H})$  и  $\delta(\text{C}-\text{N})$ . В области 2940–2937  $\text{cm}^{-1}$  спектров исходного модификатора бис[3-(тритемоксисилил)пропил]амина и модифицированных частиц наблюдались полосы, соответствующие валентным ассиметричным колебаниям группы  $\nu_{as}(\text{CH}_2)$  пропильного фрагмента. В спектре модификатора полосу при 2839  $\text{cm}^{-1}$  следует отнести к колебаниям группы  $-\text{SiOCH}_3$ . В спектрах  $\text{SiO}_2$  и  $\text{SiO}_2$ –БТМСПА широкая полоса в области 3420–3400  $\text{cm}^{-1}$  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 винилтриэтилоксисиланом также наблюдается появление полосы при 3063–3062  $\text{cm}^{-1}$ , которая соответствует валентным колебаниям  $\nu(\text{CH}_2)$  винильных групп (рис. 4б). Эта же полоса наблюдается в ИК-спектре модификатора винилтриэтилоксисилана. Полосу в спектрах модифицированных частиц при 1602  $\text{cm}^{-1}$  следует отнести к валентным колебаниям двойной связи  $\nu(\text{C}=\text{C})$  в винильном фрагменте.

Таким образом, появление новых полос в спектрах образцов наночастиц  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$  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  $\text{SiO}_2$ : 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  $\text{SiO}_2$ –ТМСПМА в количестве 20 мас. % показали наибольшее значение твердости.

Введение 40 мас. % немодифицированного  $\text{SiO}_2$  в циклоалифатическую эпоксидную матрицу приводит к получению покрытий с краевым углом смачивания, равным  $61^\circ$ . Введение модифицированного  $\text{SiO}_2$  бис[3-(триметоксисилил)пропил] амином позволяет повысить гидрофобность эпоксидного покрытия. Наибольший угол смачивания ( $93^\circ$ ) был достигнут в случае состава с содержанием частиц  $\text{SiO}_2$ –БТМСПА в количестве 30 мас. %.

Для улучшения физико-механических характеристик покрытий в составы, содержащие 30 мас. % модифицированных  $\text{SiO}_2$ , были дополнительно введены

**Таблица 1.** Краевой угол смачивания и твердость эпоксидных покрытий, содержащих модифицированные бифункциональными силанами наночастицы  $\text{SiO}_2$ 

$\text{SiO}_2$ , мас. %	Модификатор $\text{SiO}_2$	Эпоксидная смола	Твердость	Краевой угол смачивания, град.
20	Винилтриэтилксилан	80	0.58	56
30		70	0.58	55
40		60	0.46	80
50		50	0.20	74
20	Бис[3-( trimетоксисилил)- пропил]амин	80	0.43	55
30		70	0.29	93
40		60	0.15	91
50		50	0.14	73
20	3-( trimетоксисилил)пропил метакрилат	80	0.68	73
30		70	0.64	72
40		60	0.53	71
50		50	0.39	75

наполнители:  $\text{TiO}_2$  (5 мас. %) и слюда-мусковит (15 мас. %) (табл. 2). Введение наполнителей не привело к существенному увеличению гидрофобности. Покрытие на основе модифицированных винилтриэтилксиланом наночастиц  $\text{SiO}_2$  показало хорошую твердость, адгезию и прочность при изгибе, а наибольший угол смачивания ( $97^\circ$ ) среди представленных образцов показало покрытие с модифицированными бис[3-( trimетоксисилил)пропил]амином наночастицами  $\text{SiO}_2$ .

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  $\text{SiO}_2$  был введен полиметилметоксисилесквиоксан, 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 полиметилметоксисилесквиоксана 75 мас. % имело краевой угол смачивания равный  $91^\circ$ . При введении в состав

**Таблица 2.** Физико-механические характеристики эпоксидных покрытий (50 мас. % эпоксидной смолы) с наполнителями слюда-мусковит (15 мас. %),  $\text{TiO}_2$  (5 мас. %) и модифицированными бифункциональными силанами наночастицами  $\text{SiO}_2$  (30 мас. %)

Модификатор $\text{SiO}_2$	Твердость, усл. ед.	Адгезия, баллов	Прочность при ударе, см	Прочность при изги- бке, мм	Краевой угол смачи- вания, град.
Винилтриэтилксилан	0.51	1	25	1	78
Бис[3-( trimетоксисилил)- пропил]амин	0.18	2	10	> 20	97
3-( trimетоксисилил)- пропил метакрилат	0.38		25		77

**Таблица 3.** Твердость и краевой угол смачивания эпоксидных покрытий с полиметилметоксисилесквиоксаном и модифицированными наночастицами  $\text{SiO}_2$

Модификатор $\text{SiO}_2$	$\text{SiO}_2$ , мас. %	Твердость, усл. ед.	KUC, град.
Винилтриэтилоксилан	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

$\text{SiO}_2$  модифицированных бис[3-(триметоксисилил)пропил]амином в количестве 30 мас. % наблюдалось увеличение краевого угла смачивания до  $115^\circ$  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 сшивки компонентов покрытия. Более высокий угол смачивания в случае композиции с полиметилметоксисилесквиоксаном может быть связан с образованием микро- иnanoструктурной шероховатости на поверхности покрытия, а также с гидрофобностью самого полиметилметоксисилесквиоксана.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основании полученных результатов можно заключить, что наночастицы  $\text{SiO}_2$ , 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 полиметилметоксисилесквиоксана 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 polyethyleneteraphthalate 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<sub>2</sub>–SiO<sub>2</sub>–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 // Mendeleev 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 нанокомпозиты. Черноголовка: Редакционно-издательский отдел ИПХФ РАН, 2021. С. 10–27.
16. *Кондратенко Ю.А., Голубева Н.К., Иванова А.Г., Уголов В.Л., Kochina Т.А., Шилова О.А.* Улучшение физико-химических и антакоррозионных 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 полиметилметоксисилесквиоксана 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., Leskovac M., Gajović A.* Epoxy-matrix composites filled with surface-modified SiO<sub>2</sub> 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 SiO<sub>2</sub> 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. *Chruciśiel 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 CO<sub>2</sub> absorption from CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 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.