DOI:
УДК 544.723.5+544.722.132

Оптимизация условий гидрофобизации гладких и шероховатых поверхностей полидиметилсилоксановыми жидкостями и оценка их стойкости при долговременном контакте с водой

Т.В. Голубитченко*, А.М. Емельяненко, Л.Б. Бойнович

Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
**E-mail: volt.nemo@mail.ru*

Аннотация. Представлены результаты исследования влияния условий гидрофобизации полидиметилсилоксановыми жидкостями (ПДМС) с вязкостями 5–10^6 сСт на свойства получаемых гладких гидрофобных поверхностей и текстурированных супергидрофобных поверхностей. Проведен подбор оптимального режима гидрофобизации по следующим параметрам: время предварительной обработки поверхности в кислородной плазме, время и температура контактной или газофазной гидрофобизации полидиметилсилоксановыми жидкостями, а также вязкость используемых жидкостей. Для гладких гидрофобных и текстурированных супергидрофобных покрытий с лучшими характеристиками смачивания исследована стойкость к длительному контакту с водой. Проведены натурные испытания способности супергидрофобного покрытия на основе ПДМС снижать накопление твердых и жидких водных осадков в открытых атмосферных условиях. Показано, что гидрофобное состояние для гладких подложек и супергидрофобное для текстурированных деградирует при контакте с водой, но может быть частично восстановлено при нагреве. Обсуждены возможные механизмы деградации и самовосстановления покрытий на основе ПДМС и показано, что явления носят универсальный характер и связаны с гидролизом/поликонденсацией силоксановой связи.

Ключевые слова: гидрофобные покрытия, супергидрофобные покрытия, полидиметилсилоксан, ПДМС, гидролиз, обработка в плазме, SCALS, SHS

Финансирование. Работа выполнена в рамках государственного задания Министерства науки и высшего образования Российской Федерации.

Конфликт интересов. Авторы данной статьи заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Вклад авторов в публикацию. Концепция исследования – ЕАМ, БЛБ; проведение исследований – ГТВ, анализ данных литературы – ГТВ, БЛБ; написание (подготовка оригинального текста) – ГТВ, ЕАМ, БЛБ; написание (редактирование и рецензирование) – ЕАМ, БЛБ; работа со списком литературы и рисунками – ГТВ, ЕАМ, БЛБ.

Ссылка для цитирования: Голубитченко Т.В., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Оптимизация условий гидрофобизации гладких и шероховатых поверхностей полидиметилсилоксановыми жидкостями и оценка их стойкости при долговременном контакте с водой. *Коллоидный журнал / Colloid Journal*. 2026. Т. 88. № 6. С. 775–793. https://doi.org/

© Голубитченко Т.В., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б., 2026

DOI:

Optimization of Hydrophobization Conditions for Smooth and Rough Surfaces Using Polydimethylsiloxane Fluids and Evaluation of Their Durability under Long-Term Contact with Water

T.V. Golubitchenko*, A.M. Emelyanenko, L.B. Boinovich

A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
**E-mail: volt.nemo@mail.ru*

Abstract. This study presents the results of investigating the effect of hydrophobization conditions using polydimethylsiloxane (PDMS) fluids with viscosities of 5–106 cSt on the properties of the resulting smooth hydrophobic and textured superhydrophobic surfaces. The optimal hydrophobization regime was determined by optimizing the following parameters: the duration of preliminary surface treatment in oxygen plasma, the time and temperature of contact or gas-phase hydrophobization using PDMS fluids, and the viscosity of the applied fluids. The durability of the smooth hydrophobic and textured superhydrophobic coatings exhibiting the best wetting characteristics was evaluated under prolonged contact with water. Field tests were conducted to evaluate the ability of the PDMS-based superhydrophobic coating to reduce the accumulation of solid and liquid precipitation under outdoor atmospheric conditions. It is demonstrated that the hydrophobic state of the smooth substrates and the superhydrophobic state of the textured substrates degrade upon contact with water, yet can be partially restored by heating. Possible mechanisms for the degradation and self-healing of the PDMS-based coatings are discussed, and it is shown that these phenomena are universal in nature and are associated with the hydrolysis and polycondensation of siloxane bonds.

Keywords: hydrophobic coatings, superhydrophobic coatings, polydimethylsiloxane, PDMS, hydrolysis, plasma treatment, SCALS, SHS

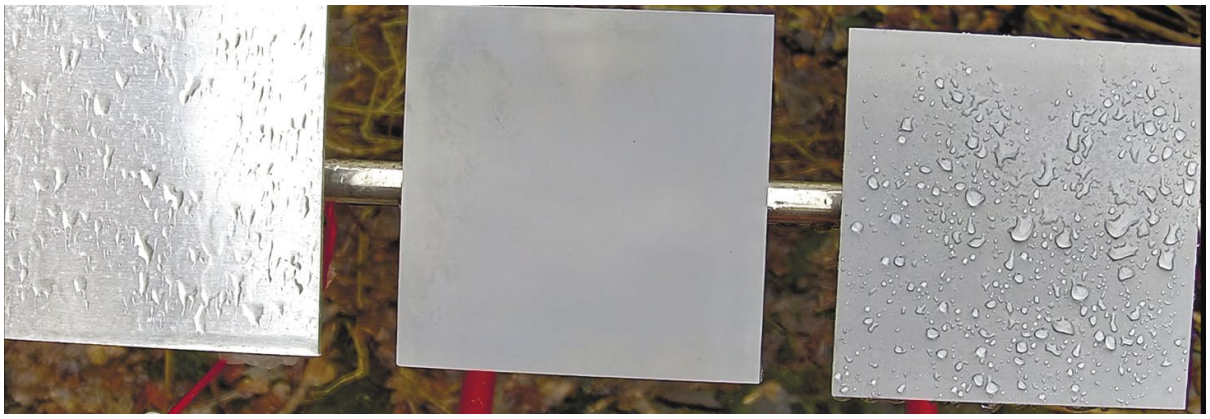
Funding. The work was supported by the State Assignment from the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation.

Conflict of interest. The authors of this article declare that they have no conflict of interest.

Authors' contributions. Conceptualization – EAM, BLB.; investigation – GTV; analysis of literature data – GTV, BLB; writing (original draft preparation) – GTV, EAM, BLB; writing (review and editing) – EAM, BLB; visualization – GTV, EAM, BLB.

For Citation: Golubitchenko T.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Optimization of Hydrophobization Conditions for Smooth and Rough Surfaces Using Polydimethylsiloxane Fluids and Evaluation of Their Durability under Long-Term Contact with Water. *Kolloidnyj zhurnal / Colloid Journal*. 2026;88(6):775–793. (In Russ.) https://doi.org/

© Golubitchenko T.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B., 2026



ВВЕДЕНИЕ

В последние годы большой интерес научного сообщества привлекло получение гладких ковалентно пришитых скользких гидрофобных покрытий (SCALS) [1–3]. Данный тип водоотталкивающих поверхностей может иметь чрезвычайно низкий гистерезис смачивания и малую адгезию к воде и льду за счет специфически хемосорбированных цепей полимера (гидрофобизатора) [2–4]. Однако такие покрытия являются механически нестойкими и крайне чувствительными к малейшим (даже микронным) шероховатостям, которые резко снижают их эффективность [1–3]. Нанесение гидрофобного слоя на иерархически шероховатую поверхность, то есть создание супергидрофобных поверхностей (SHS), является более перспективным, поскольку такие поверхности имеют значительно меньшую площадь контакта с водой, меньшую адгезию к водным осадкам [5, 6], и при этом обладают высокой механической стойкостью и способны работать даже после появления значительных повреждений (царапин, потертостей и т. д.) [7,8]. Однако шероховатые поверхности применимы не везде, например, в медицинских инструментах [9], и в некоторых случаях требуются именно гладкие водоотталкивающие поверхности [1, 2, 10]. Одной из наиболее актуальных задач современных исследований является поиск и синтез веществ, которые были бы эффективными и долговечными гидрофобизаторами.

В последнее время создание стойких антиобледенительных, антикоррозионных, антибиообрастающих поверхностей на основе гидрофобных и супергидрофобных покрытий столкнулась с ограничениями масштабируемого использования эффективных фторированных гидрофобизаторов [11–14]. Хотя фторкремнийорганические гидрофобизаторы являются одними из лучших существующих решений для создания устойчивой долговечной гидрофобности, их высокая стоимость и, в ряде случаев, негативное влияние на окружающую среду, требуют разработки другого класса соединений [15–17]. Наиболее привлекательным для практического применения был бы дешевый, экологически чистый, стойкий при длительном контакте с водными средами и простой в нанесении гидрофобный агент [2, 17–19]. Существует множество типов соединений для гидрофобизации и подходов к их нанесению, но объединить все указанные требования пока не удалось ни одному из них [15, 18, 19]. Направление, связанное с применением полидиметилсилоксановых жидкостей (ПДМС) для нанесения на поверхность в качестве гидрофобного агента, является одним из наиболее перспективных, так как развитие кремнийорганической химии позволяет производить дешевое и качественное сырье [20–22]. Химически чистые жидкие линейные ПДМС являются низко нетоксичными и «зеленым» соединением [20–22]. Кроме того, в литературе представлено множество методов пришивки цепей этого полимера к поверхности [2, 23]. Существующие подходы можно разделить на три основные группы: 1) наращивание (пришивка) цепей полимера на поверхности с использованием хлорированных метилсилоксановых соединений [23, 24]; 2) разрыв/гидролиз ПДМС цепи по связи Si–O посредством специфичных катализаторов с последующей пришивкой получившихся фрагментов к поверхности [23, 25, 26]; 3) разрыв/гидролиз силоксановой связи ПДМС без катализаторов при повышенных температурах [27–30]. Первый тип гидрофобизации, хотя и показывает наименьший гистерезис смачивания на гладких поверхностях и позволяет тонко настраивать процесс гидрофобизации, является сложным и ограниченно применимым из-за образующейся в процессе коррозионно-активной соляной кислоты [23, 24]. Вторая группа методов довольно проста, но требует дорогих

ядовитых катализаторов, что является ключевым негативным фактором [23, 25, 26]. Третий тип пришивки ПДМС, хоть и требует повышенных температур, является наиболее простым и применимым для гидрофобизации большинства материалов [27, 28]. Как отмечалось выше, процесс пришивки ПДМС гидрофобизатора к поверхности основан на высокотемпературном разрыве/гидролизе силоксановой связи [27, 28, 30, 31]. Образующиеся две цепи, каждая из которых имеет концевую силанольную группу, хемосорбируются на поверхностных гидроксилах, образуя гидрофобный слой привитых силоксанов [2, 27, 28]. Оптимизация условий гидрофобизации на основе этого подхода может позволить получить перспективные с точки зрения экологии и экономики стойкие водоотталкивающие покрытия [2, 27, 28]. Поэтому целью данного исследования было определение оптимальных условий нанесения ПДМС на поверхность материалов для получения долговечных водоотталкивающих покрытий [11, 28].

Следующие факторы, влияющие на свойства получаемого покрытия, являются ключевыми для дальнейшего рассмотрения.

1. Способ пришивки ПДМС. Существует два вида высокотемпературной пришивки ПДМС к поверхности. Первый – контактный метод, основанный на смачивании предварительно подготовленной поверхности жидким ПДМС с последующим нагреванием системы [28]. Второй – газофазный метод, при котором подготовленную поверхность помещают в пары ПДМС при повышенной температуре [2, 24]. Контактный метод наиболее прост в реализации и позволяет использовать ПДМС с различной длиной цепи, однако требует сравнительно большого расхода полимера [28, 32]. Газофазный метод существенно снижает расход ПДМС и может обеспечивать более равномерную гидрофобизацию поверхности, однако применим только к более летучим низкомолекулярным ПДМС [2, 24];

2. Длина цепи используемого полимера. Длина цепи полимера связана с вязкостью используемого ПДМС: чем выше средняя молекулярная масса, тем выше вязкость. Производители ПДМС в большинстве случаев указывают именно вязкость продукта, поэтому далее кинематическую вязкость, выраженную в сСт, будем использовать как косвенный показатель средней длины цепи ПДМС [33, 34]. При этом увеличение вязкости условно интерпретируется как увеличение средней длины полимерной цепи без учета возможных различий в полидисперсности, природе концевых групп, а также содержании циклических, низкомолекулярных и иных примесных компонентов различных силоксановых жидкостей. При увеличении вязкости используемого ПДМС возрастает толщина формируемого гидрофобного слоя [28, 32]. Слишком короткие цепи ПДМС не обеспечивают достаточной толщины и сплошности покрытия, что может приводить к неполному экранированию подложки и повышенному зацеплению линии контакта при смачивании водой [2, 24]. Цепи промежуточной длины формируют гидрофобный слой, в котором сохраняется высокая подвижность привитого полимера, приводящая к пониженной адгезии между смачивающими жидкостями и поверхностью, покрытой цепями ПДМС (высокий краевой угол и низкий угол соскальзывания), именно такое состояние оптимально для реализации SCALS [1, 2]. Использование более длинноцепочечного ПДМС может приводить к увеличению неоднородности слоя по длине привитых цепей [2, 28]. Это связано с тем, что термический гидролиз/разрыв Si–O связей может происходить в разных участках цепи, а не строго в ее центре [28, 29, 30]. В результате на поверхности закрепляются фрагменты различной длины, более длинные привитые цепи закрывают более короткие, формируя нанометровые перепады высот [2, 28, 35]. Для SCALS это ведет к увеличению гистерезиса смачивания вместе с увеличением краевого угла (за счет зацепления фронта жидкости за элементы шероховатости) [1, 2]. Однако при получении супергидрофобных покрытий, иерархическая шероховатость необходима для формирования устойчивого состояния Касси–Бакстера и вариация длин цепей может быть полезна [5, 6].

3. Плотность хемосорбционных центров на поверхности. Значительная доля материалов с высокой поверхностной энергией (стекла, металлы, керамика) имеет на своей поверхности гидроксильные группы. Однако плотность таких групп может быть недостаточной для дальнейшего формирования плотноупакованного пришитого гидрофобного монослоя, поэтому используют предобработки поверхности, такие как УФ/озон [22] или обработку в кислородной плазме [22, 36], влияющие на количество гидроксильных групп на единице площади поверхности. В последнем случае, плотность хемосорбционных центров (гидроксилов) определяется временем и мощностью обработки в кислородной плазме. Чем больше время и мощность, тем выше плотность гидроксилов [22]. При малой плотности хемосорбционных центров привитые цепи ПДМС располагаются разреженно, сворачиваясь в малоподвижные клубки, поверхность покрывается ими не полностью и неоднородно, а остаточные гидрофильные участки понижают угол смачивания и могут вызывать зацепление линии контакта. При чрезмерно высокой плотности прививки цепи оказываются слишком близко друг к другу, что ограничивает их подвижность и также может ухудшать скользкие свойства покрытия [1, 2, 35, 37]. Таким образом, для формирования SCALS-подобного слоя необходима промежуточная плотность прививки, при которой поверхность достаточно однородна, но цепи сохраняют подвижность;

4. Температура и время гидрофобизации. Температура и время гидрофобизации являются взаимосвязанными параметрами [24, 28, 30]. Скорость гидролиза/разрыва Si-O связей в ПДМС с образованием реакционноспособных фрагментов и их пришивка к поверхностным гидроксилам подчиняются уравнению Аррениуса [29, 30]. Недостаточные температура

или время гидрофобизации не позволяют обеспечить пришивку полимерных цепей на всех активированных хемосорбционных центрах, что приводит к неполному покрытию поверхности и сохранению гидрофильных участков [2, 24, 28]. Избыточное повышение температуры приводит к термической или термоокислительной деструкции ПДМС, а также к повреждению материала подложки [28, 30]. Слишком длительная обработка при повышенных температурах может усиливать фрагментацию макромолекул ПДМС и приводить к увеличению разброса длин привитых цепей [28, 29, 30]. Таким образом, для формирования однородного и функционального покрытия необходимо подобрать оптимальные значения температуры и времени гидрофобизации [2, 24, 28]. Кроме того, при газофазном методе температура определяет давление насыщенного пара ПДМС и, следовательно, количество полимера, присутствующего вблизи поверхности [2, 24].

Целью данной работы была оптимизация параметров процесса нанесения силоксановых жидкостей на гладкие и шероховатые поверхности с получением наименьших углов соскальзывания/скатывания и наибольших углов смачивания водными каплями, а также оценка стойкости полученных покрытий при длительном контакте с водой. Малые углы соскальзывания/скатывания будут способствовать быстрому и самопроизвольному удалению капель жидкости при наклоне поверхности, а высокие углы смачивания обеспечивают снижение адгезии капли к поверхности за счет уменьшения площади контакта капли с этой поверхностью [5, 38, 39]. Результат, который можно считать потенциально применимым в реальных условиях, – это получение гидрофобной поверхности, стойкой при длительном контакте с водными осадками без значительной деградации функциональных свойств на протяжении минимум двух месяцев (минимальная продолжительность сохранения устойчивого снежного покрова), то есть с сохранением гидрофобности (краевых углов более 90° для SCALS и более 150° для SHS) и сохранением соскальзывания/скатывания капель с поверхности [11, 28].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Материалы и реактивы

В качестве гладких подложек для получения SCALS использовали свежерасщепленную слюду мусковит. Образцы слюды размером 30×20×(~0.1) мм^3 расщеплялись по межслоевой спайности с получением сверхгладкой поверхности, к которой в дальнейшем проводилась пришивка ПДМС. Пластины из алюминиево-магниевого сплава Д16 размером 30×20×2 мм^3 с нанесенной лазером иерархической шероховатостью использовали для получения супергидрофобных покрытий после нанесения силоксановых жидкостей. Набор технических силиконовых смазок линейного ПДМС с вязкостями 5, 20, 50, 100, 200, 400, 10^3, 10^4, 5×10^4, 10^5, 5×10^5, 10^6 сСт были приобретены у DM-RC (Россия) и ТеКо (Россия). Сведения о молекулярно-массовом распределении, природе концевых групп и содержании циклических и других низкомолекулярных компонентов производителями не предоставлялись и в рамках настоящей работы экспериментально не определялись. Для смывания излишков ПДМС по завершении гидрофобизации использовали толуол и изопропиловый спирт ЧДА (ООО «Русхим. ру», Россия).

Приготовление гидрофобных и супергидрофобных покрытий

Для получения SCALS пластину слюды мусковита одной стороной наклеивали на скотч, после чего рядом с краем пластины скотч натягивали, создавая разрыв вдоль спайности внутри пластины. Образовавшийся небольшой разрыв смачивали малым количеством воды, чтобы уменьшить прикладываемое усилие за счет эффекта Ребиндера и минимизировать вероятность разрыва перпендикулярно снимаемому слою, затем удаляли остаток слоя. Для работы использовалась свежеобразованная после расщепления сторона слюды. Образец помещали в печь не менее чем на 1 ч при температуре 130°C для сушки. Далее образец охлаждали до комнатной температуры и помещали в кислородную плазму на заданное время. Процесс проводили при давлении кислорода 25±5 Па и мощности плазмы ~30 Вт (Plasma Cleaner PCE-6, Zhengzhou CY Scientific Instrument, Китай). Обработка в кислородной плазме очищает поверхность от возможной адсорбированной органики и создает на поверхности хемосорбционные центры, роль которых выполняют гидроксилы. После активации поверхности образец незамедлительно помещали в герметичную ячейку и либо смачивали выбранной силоксановой жидкостью (контактный метод), либо помещали под сетку из нержавеющей стали с квадратными ячейками размером не более 0.5×0.5 мм^2, смоченную силоксановой жидкостью и расположенную на высоте 1.5–2 см (газофазный метод). Для каждого вида силоксановых жидкостей, отличающихся вязкостью, использовали соответствующие только им индивидуальные ячейки, чтобы избежать смешивания жидкостей. Ячейки (двойные чашки Петри с образцами) помещали в заранее прогретый до необходимой температуры сушильный шкаф Wiggens WF-05G (WIGGENS GmbH, Германия). Поскольку использовались тонкостенные чашки Петри небольшого объема, моментом начала гидрофобизации считали размещение ячейки в печи. При контактной гидрофобизации важно, чтобы перед помещением в печь вся поверхность обрабатываемого образца была смочена. Для ПДМС высокой вязкости допускалось распределение смазки с помощью другой чистой пластины (при этом принимались меры, снижающие вероятность царапания поверхности). При газофазной гидрофобизации на сетку площадью 20 см^2 помещали 0.3 мл жидкости. По истечении выбранного времени гидрофобизации ячейку вынимали из печи и охлаждали при комнатной температуре. Базовая отмывка гидрофобизованной слюды включала

три последовательных цикла в толуоле при ручном встряхивании, по 2 мин каждый. При дополнительной очистке проводили два цикла в изопропиловом спирте при ручном встряхивании, также по 2 мин, затем ультразвуковую обработку в изопропиловом спирте. После последней стадии очистки в толуоле или толуоле и изопропиловом спирте проводился отжиг образцов в течение 1 ч при 130°C.

Образец считался отмытым, если при длительном контакте с водой поверхностное натяжение капли в течение десятков минут оставалось близким к значению, характерному для дистиллированной деионизированной воды.

Для получения супергидрофобных покрытий пластины из алюминиевого сплава Д16 обрабатывали лазером с применением режима S200, описанного в [40], промывали в ультразвуковой ванне (Град 13-35, 35 кГц, 55 Вт) в дистиллированной воде в течение 10 мин. Далее все операции выполняли аналогично описанным для слюды, начиная с этапа сушки 1 ч при 130°C.

Методы измерений

Поверхностное натяжение жидкостей, контактный диаметр и краевой угол, образованный каплей жидкости с подложкой, измеряли с помощью разработанной в лаборатории установки [41]. Оцифрованное изображение сидящей капли получали видеокамерой (PixeLINK PL-B621MU, Pixelink, Канада) со следующими характеристиками: пространственное разрешение до 3000×2208 пикселей, цветовое разрешение 256 уровней серого и размер пикселя 5.2×5.2 мкм^2.

Цифровая обработка изображений висящих или сидящих капель основана на применении динамической пороговой обработки поля изображения с помощью оригинального программного обеспечения [42], используемого для определения границ либо жидкость/воздух, либо жидкость/подложка с субпиксельным разрешением. Координаты точек, соответствующих найденному при цифровой обработке профилю капли, использовали для оптимизационного поиска кривой Лапласа, наилучшим образом описывающей форму капли [42]. Такой подход позволяет определить поверхностное натяжение сидящей капли с точностью 0.2–0.3 мН/м, что дает возможность получать информацию об изменении поверхностного натяжения, вызванном различными физико-химическими явлениями [43].

Точность определения краевого угла при цифровой обработке изображений обычно составляет 0.02–0.05°. Однако при очень малых ($\theta<10°$) или близких к 180° краевых углах точность снижается из-за ограничений в определении положения линии трехфазного контакта. Измерения краевых углов и углов скатывания/соскальзывания проводились в открытых лабораторных условиях при температуре 23±2°C. Углы соскальзывания или скатывания измеряли для капель объемом 15 мкл с точностью до 3' с использованием установки, описанной в работе [44].

Для каждого режима гидрофобизации независимо готовили два образца. Измерения проводили в разных точках их поверхности. Итоговая выборка для каждого режима включала не менее десяти значений. Результаты представлены как среднее значение ± стандартное отклонение. Полученный разброс характеризует пространственную неоднородность покрытия и воспроизводимость его свойств на двух независимо приготовленных образцах.

Стойкость покрытия при контакте с водой оценивали по изменению углов смачивания и соскальзывания/скатывания на образцах, на длительное время погруженных в воду. Для измерения параметров смачивания образец доставали из емкости с водой, бумажным фильтром убирали остатки воды с поверхности, затем сушили 10 мин при комнатной температуре в воздушной атмосфере с относительной влажностью 50–80%. После этого измерения параметров смачивания проводили в течение не более 5 мин. Через ~170 ч контакта с водой после измерения параметров смачивания по описанной выше методике образцы отжигали 1 ч при 130°C. Далее выполняли повторное измерение всех параметров смачивания, после чего образцы снова помещали в воду.

Исследования зависимости угла смачивания, поверхностного натяжения и контактного диаметра капли воды на исследуемой поверхности от времени (далее – динамика смачивания) проводили с использованием двух стеклянных кювет, вложенных одна в другую. Для внутренней кюветы брали стеклянный куб размером 50×50×50 мм^3 с плотно прилегающей стеклянной крышкой, для внешней – куб 100×100×100 мм^3, также с плотно прилегающей крышкой. Обе кюветы вместе с крышками предварительно мыли смесью дихромата калия и концентрированной серной кислоты, затем раствором 0.5 M NaOH; после каждой стадии обильно промывали дистиллированной водой и сушили. Очистку повторяли до получения прозрачного стекла без разводов, равномерно смачиваемого водой с низким краевым углом (менее 20°). Затем кюветы помещали в кислородную плазму мощностью 30 Вт на 10 мин для создания гидроксильных групп на поверхности – это способствует образованию пленки воды на стекле и не ухудшает оптические свойства системы (при повышенной влажности не происходит запотевания). На боковые стенки внутренней и внешней кювет и на крышки помещали смоченные бумажные фильтры. Во внутренней кювете, по центру, располагали исследуемый образец и наносили на него каплю воды, после чего закрывали крышки, смачивая точки контакта водой для герметизации с помощью капиллярных мостиков. Такая система позволяет минимизировать испарение капли за счет близкой к 100% относительной влажности атмосферы воздуха в объеме внутренней кюветы, проводить длительные измерения (до нескольких недель), а также гасить кратковременные температурные колебания, повышая точность измерений.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Подбор температурного и временного режима гидрофобизации, сравнение газофазного и контактного методов гидрофобизации

Разные авторы [28, 32, 45] использовали силоксановые жидкости и смеси на их основе в качестве гидрофобизатора, применяя разнообразные условия нанесения: от модификации образцов без плазменной предобработки до десятков минут обработки в кислородной плазме, времена гидрофобизации от нескольких минут до десятков дней, температуры от комнатной до 300°C – без тщательного оптимизационного подбора этих параметров, при этом получая близкие по параметрам смачивания гидрофобизованных поверхностей результаты. В данной работе нами была поставлена задача выбора оптимальных условий гидрофобизации и экспериментального обоснования преимуществ, получаемых при оптимальных режимах нанесения ПДМС на гладкие и текстурированные поверхности. Первым этапом выбора было определение оптимального температурного режима гидрофобизации с использованием 20-минутной обработки в кислородной плазме и 60-минутной газофазной гидрофобизации. Газофазный метод, по сравнению с контактным, показывал меньшие углы соскальзывания [2], поэтому на первом этапе этой работы опыты проводились с использованием именно газофазного метода.

Гидрофобизация слюды проводилась в интервале температур 220–300°C. В качестве жидкого ПДМС для нанесения гидрофобизующего слоя использовали смазки с вязкостями 5, 20, 50, 100, 200, 400 сСт. Результаты измерения углов смачивания и соскальзывания капель воды с модифицированных поверхностей слюды, гидрофобизованной указанными жидкостями, представлены на рис. 1.

Как следует из данных на рис. 1, для образцов, гидрофобизованных ПДМС с вязкостями 5 и 20 сСт, явно наблюдается максимум угла смачивания в районе 104°, тогда как для 50 и 100 сСт угол смачивания сохраняет значения вблизи 104° в широком температурном диапазоне и практически не изменяется. При увеличении вязкости до 200 и 400 сСт максимум угла смачивания уменьшается до ~103°, диапазон температур высоких углов смачивания уменьшается. Углы соскальзывания капель воды на полученных SCALS демонстрируют два разных тренда. По мере роста вязкости в последовательности 5→20→50→100 сСт образующиеся минимумы углов соскальзывания становятся менее пологими и достигают минимального значения в 17.5±2.5° для вязкости 100 сСт. При дальнейшем росте вязкости в ряду 100→200→400 сСт образующиеся минимумы становятся более крутыми, а сами углы соскальзывания возрастают. При вязкостях выше 100 сСт давление насыщенных паров становится настолько малым, что ПДМС практически не переносится через атмосферу на поверхность слюды для дальнейшей хемосорбции с образованием гидрофобного слоя [3, 46]. Как отмечают авторы статьи, посвященной исследованию физико-химических параметров ПДМС [34], сверхмалое давление насыщенных паров высоковязких ПДМС может быть связано с сильными межцепочечными взаимодействиями в полимере. Полученные нами данные показывают, что газофазным методом при малых и высоких вязкостях гидрофобизующих силоксановых жидкостей не удается получать гидрофобные покрытия с низкими углами соскальзывания.

Таким образом, при газофазном получении SCALS наилучшее сочетание параметров смачивания

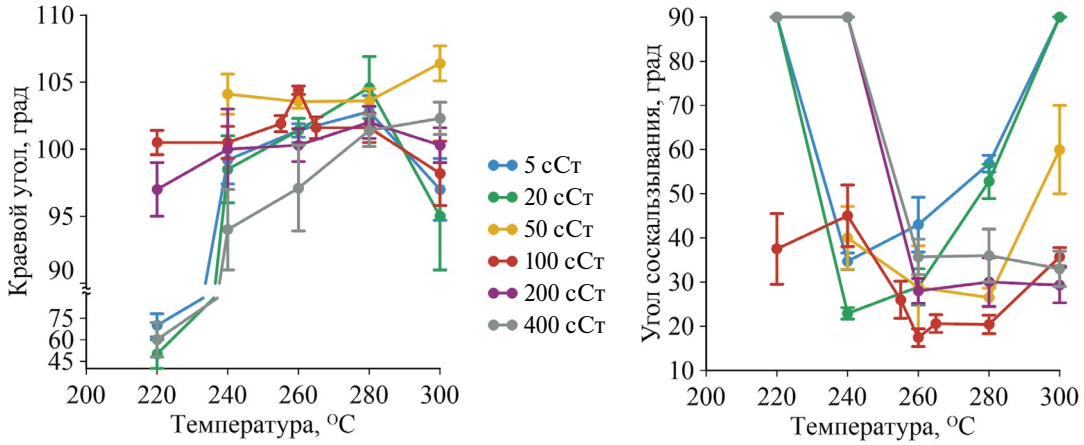


Рис. 1. Зависимости краевого угла и угла соскальзывания капель воды на SCALS на гидрофобизованной слюде от температуры гидрофобизации газофазным методом для вязкостей 5, 20, 50, 100, 200, 400 сСт при временах обработки в кислородной плазме 20 мин и гидрофобизации 60 мин

Fig. 1. Dependences of the contact angle and the sliding angle of a water droplet on a SCALS on hydrophobized mica on the temperature of hydrophobization by the gas-phase method for viscosities of 5, 20, 50, 100, 200, 400 cSt with a treatment time in oxygen plasma of 20 min and hydrophobization of 60 min

наблюдается при пришивке ПДМС вязкостью 50 и 100 сСт, с углами смачивания ~104.5° и углами соскальзывания 26±2.5° и 17.5±2.5° соответственно. Отсутствие явного максимума краевого угла и более сглаженные минимумы углов соскальзывания на зависимости от температуры при гидрофобизации силоксановыми жидкостями с такими вязкостями, также являются привлекательными для технологии, так как позволяют проводить гидрофобизацию при 240°С, не требуя высокой точности поддержания заданного значения температуры. Поскольку тренды на увеличение краевого угла и уменьшение угла соскальзывания для вязкостей более 100 сСт были прерваны невозможностью создания достаточно концентрированных паров высоковязких силоксановых жидкостей, нами было принято решение сравнить результаты гидрофобизации при аналогичных режимах газофазного и контактного метода. Это позволило исследовать влияние дальнейшего увеличения вязкости силоксановой жидкости на качество гидрофобизации, поскольку не возникает проблемы массопереноса через газовую фазу, а полимер находится в непосредственном контакте с активированной поверхностью образца. В то же время, увеличение вязкости силоксановой жидкости до значений выше 10^6 сСт вызывает сложности с равномерным нанесением слоя жидкости на подложку для гидрофобизации, что также является ограничивающим фактором для применения контактного метода нанесения.

Экспериментальные данные по углам смачивания и соскальзывания, полученные при гидрофобизации слюды контактным методом с применением силоксановых жидкостей с широким набором вязкостей, представлены на рис. 2.

Отметим, что при вязкостях 5 и 20 сСт не удалось получить однородной по смачиванию гидрофобной поверхности, о чем говорит отсутствие углов соскальзывания, большой разброс краевых углов и их значения, близкие к 90°. Дальнейшее увеличение вязкости в последовательности 50→100→10^3→10^4→5×10^4→10^5→5×10^5→10^6 сСт показывает постепенный рост краевых углов примерно со 103 до 110°, без явных максимумов или минимумов. Для силоксановых жидкостей с вязкостями 10^5, 5×10^5 и 10^6 сСт углы смачивания совпадают в пределах разброса экспериментальных значений. Гидрофобизация поверхности указанными жидкостями при температуре выше 260°С приводит к образованию слоя твердого полидиметилсилоксана, обладающего низкой растворимостью в органических растворителях. Вследствие этого высокотемпературные данные для таких вязкостей не были получены, однако общие тренды для них наблюдаются при меньших температурах. Величины углов соскальзывания оказываются зависящими как от температуры гидрофобизации, так и от вязкости жидкости. При этом положение минимумов на этих зависимостях для силоксановых жидкостей с вязкостями 10^3–5×10^5 сСт соответствует температурам 230–240°С. Наименьшее значение угла соскальзывания 20±2.5° было обнаружено при использовании силоксановой жидкости с вязкостью 50 сСт, в то время как на гидрофобизованной слюде, полученной с применением жидкости с вязкостью 10^6 сСт, соскальзывание отсутствовало. Оптимальными температурами контактной гидрофобизации силоксановыми жидкостями можно считать: 280°С для ПДМС вязкостью 50 сСт, 260°С для вязкости 100 сСт и 240°С при применении силоксановых жидкостей с вязкостями больше 10^3 сСт.

Наблюдаемый нами рост углов смачивания с увеличением вязкости силоксановой жидкости и существование минимумов гистерезиса смачивания,

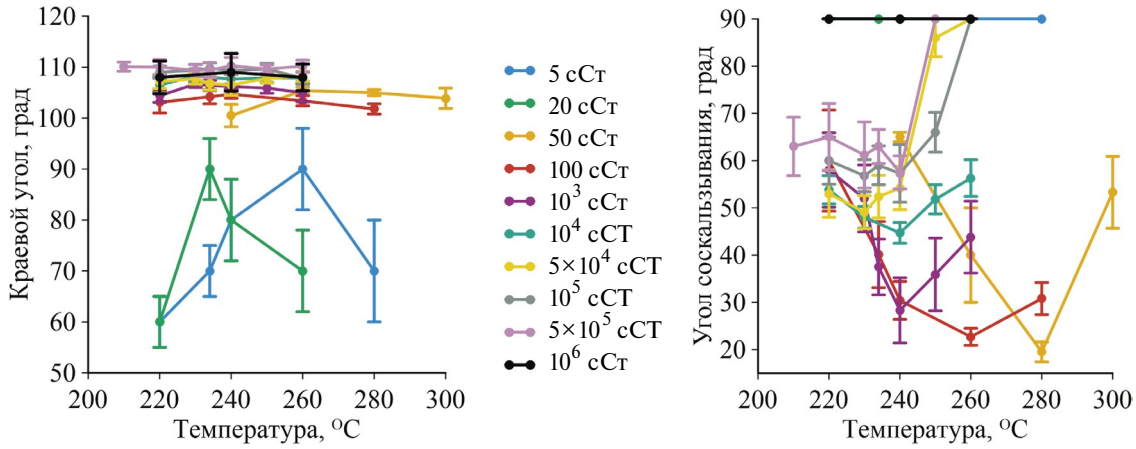


Рис. 2. Зависимости краевого угла и угла соскальзывания SCALS от температуры гидрофобизации контактным методом для вязкостей 5, 20, 50, 100, 10^3, 10^4, 5×10^4, 10^5, 5×10^5, 10^6 сСт при временах обработки в кислородной плазме 20 мин и гидрофобизации 60 мин

Fig. 2. Dependences of the contact angle and the sliding angle of water droplets on SCALS on hydrophobized mica on the temperature of hydrophobization by the contact method for viscosities of 5, 20, 50, 100, 10^3, 10^4, 5×10^4, 10^5, 5×10^5, 10^6 cSt with an oxygen plasma treatment time of 20 min and a hydrophobization time of 60 min

а, следовательно, и минимумов угла соскальзывания хорошо согласуется с результатами работы [3]. Авторы этой работы объясняют обнаруженную немонотонность гистерезиса смачивания следующим образом. При малых вязкостях жидкостей, соответствующих коротким цепям ПДМС, пришивка цепей к хемосорбционным центрам не обеспечивает однородное заполнение поверхности, что приводит к неоднородности смачивания. Длинные цепи высоковязких силоксановых жидкостей, как правило, имеют высокий индекс полидисперсности, что приводит к формированию волнистой межфазной границы ПДМС/газовая фаза [35]. Такая волнистость проявляется как шероховатость поверхности и приводит к росту гистерезиса смачивания. Таким образом, имеет место некоторый оптимальный интервал вязкостей/ длин цепей полимера, при котором подложка оказывается полностью закрытой пришитыми цепями ПДМС, но при этом разброс длин цепей еще не очень велик, чтобы не создавать значимую для создания большого гистерезиса смачивания шероховатость поверхности адсорбированного слоя.

Наши исследования показали, что для получения SCALS с низкими углами соскальзывания лучше всего подходит гидрофобизация с применением силоксановых жидкостей вязкостью 50 и 100 сСт. При этом газофазный метод позволяет получить меньшие углы соскальзывания, чем контактный. Однако газофазный метод ограничен вязкостью 100 сСт, тогда как контактный позволяет гидрофобизовать поверхность слюды любым жидким ПДМС, способным растечься и смочить ее.

Гидрофобизация текстурированных поверхностей высоковязким ПДМС может приводить к формированию более толстого модифицирующего слоя и изменению конечной шероховатости модифицированной поверхности. При сохранении выраженной иерархической шероховатости это должно способствовать большей стабильности состояния Касси–Бакстера, а также повышать стойкость слоя гидрофобизатора к истиранию за счет его большей толщины и большего запаса материала для самозалечивания.

Влияние времени обработки в плазме и гидрофобизации

Поскольку свойства SCALS в значительной степени определяются взаимным расположением подвижных цепей ПДМС [35], которое, в свою очередь, определяется хемосорбционными свойствами поверхности, для управления смачиванием таких ковалентно пришитых слоев необходимо контролировать количество и расположение адсорбционно-активных центров поверхности. Как отмечалось выше, такое контролируемое управление возможно за счет применения плазменной обработки поверхности [44]. Оптимизацией времени обработки в плазме мы хотим достичь такой плотности пришивки полимера, при которой соседние цепи ПДМС будут находиться в полусвернутом подвижном состоянии [2, 35]. Фактически мы ищем оптимальное значение между малым временем обработки в кислородной плазме, при котором полимерные цепи расположены слишком далеко друг от друга и сворачиваются в клубки, и большим временем обработки, когда цепи ПДМС пришиты настолько тесно, что приобретают транспланарную конфигурацию с сильным межцепочечным взаимодействием и ограниченным вращением, формируя монослой Ленгмюра.

Для решения поставленной задачи была приготовлена партия образцов SCALS на основе ПДМС вязкостью 100 и 10^5 сСт с подобранными выше температурами контактной гидрофобизации в 260 и 240°C соответственно. Для оптимизации времени гидрофобизации использовалось фиксированное время обработки в кислородной плазме – 20 мин. Оптимизация времени обработки в кислородной плазме проводилась при фиксированном времени гидрофобизации – 60 мин.

Зависимости, приведенные на рис. 3а, показывают, что увеличение времени гидрофобизации до 60 мин сопровождается ростом углов смачивания и уменьшением углов соскальзывания. Однако дальнейшее увеличение времени перестает влиять на смачивание получающихся покрытий. В широком диапазоне времен плазменной обработки, от 10 до 20 мин, краевые углы и углы соскальзывания сохраняют свои значения в пределах точности определения углов (см. рис. 3б).

Слабая зависимость углов смачивания и соскальзывания от времени гидрофобизации и обработки в плазме не позволяет надежно выделить оптимальные по времени температурной и плазменной обработки условия создания SCALS. Поэтому следующий шаг выбора наилучших условий нанесения силоксановых жидкостей состоял в исследовании стойкости покрытий, нанесенных при различных временах гидрофобизации и плазменной обработки, к длительному контакту с водой.

Стойкость поверхностей с пришитыми цепями ПДМС к длительному непрерывному контакту с каплей воды, оптимизация очистки поверхностей

Одним из основных требований к покрытию с водоотталкивающими свойствами при его эксплуатации является сохранение гидрофобных свойств и низкого гистерезиса смачивания при длительном контакте покрытия с жидкими и твердыми водными средами. Поэтому эволюция углов смачивания и скатывания при длительном и непрерывном контакте с водой позволяет делать выводы о стойкости водоотталкивающих свойств. Как снижение углов смачивания до значений менее 90°, так и возрастание гистерезиса смачивания, сопровождаемое ростом угла соскальзывания, являются индикаторами усиления взаимодействия с водными средами. Это, в свою очередь, ведет к деградации функциональных свойств, таких, например, как защита от коррозии и обледенения.

Для оценки устойчивости слоя ПДМС при длительном контакте с водой были приготовлены две серии образцов SCALS на слюде контактным методом

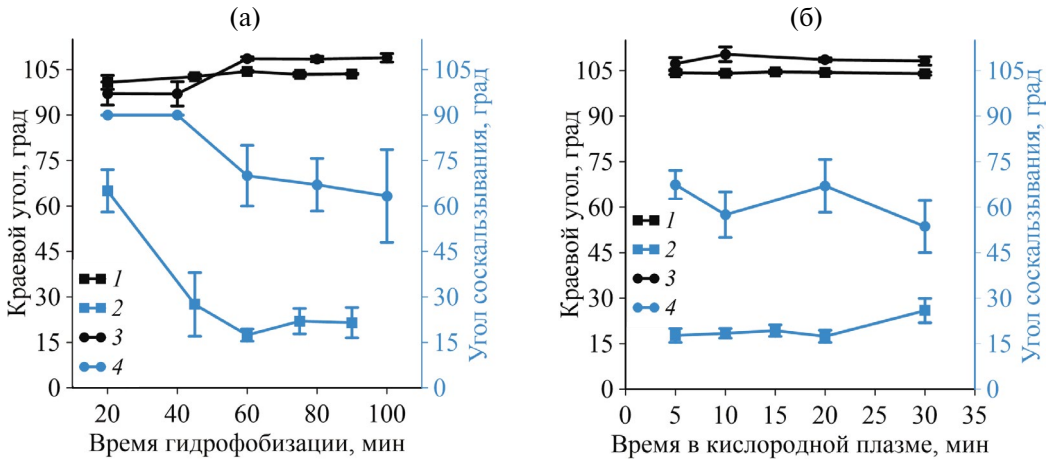


Рис. 3. Оптимизация получения SCALS, приготовленных контактным методом гидрофобизации на основе ПДМС вязкостью 100 сСт при 260°C (*1*, *2*) и 10^5 сСт (*3*, *4*) при 240°C. (а) Оптимизация времени гидрофобизации при фиксированном времени обработки в кислородной плазме (20 мин). (б) Оптимизация времени обработки в кислородной плазме при фиксированном времени гидрофобизации (60 мин)

Fig. 3. Optimization of obtaining SCALS prepared by the contact hydrophobization method based on PDMS with a viscosity of 100 cSt at 260°C (*1*, *2*) and 10^5 cSt at 240°C (*3*, *4*). (a) Optimization of the hydrophobization time with a fixed treatment time in oxygen plasma (20 min). (б) Optimization of the treatment time in oxygen plasma with a fixed hydrophobization time (60 min)

гидрофобизации с использованием ПДМС вязкостью 100 и 10^5 сСт, при температурах процесса 260 и 240°C соответственно. В первой серии время гидрофобизации составляло 50, 60, 70 и 100 мин при фиксированной продолжительности обработки в кислородной плазме 20 мин. Во второй серии продолжительность плазменной обработки составляла 10, 15, 20 и 25 мин, а время гидрофобизации – 60 мин.

В каждой серии образцы разделяли на две подгруппы. Образцы первой подгруппы отмывали в толуоле в три последовательных цикла при ручном встряхивании, по 2 мин каждый. Для второй подгруппы после такой отмывки проводили два цикла в изопропиловом спирте при ручном встряхивании, также по 2 мин, и дополнительную ультразвуковую обработку в изопропиловом спирте. Для слюды исследовали длительности ультразвуковой обработки 1, 3 и 5 мин при настройках мощности 30 и 60% от максимальной.

На образцах слюды, прошедших дополнительную отмывку в изопропиловом спирте и ультразвуковую обработку, соскальзывания капель воды не наблюдали. Средние краевые углы составляли около 90°, а стандартное отклонение измеренных значений было порядка ±12°. Такое поведение наблюдалось при всех исследованных режимах ультразвуковой обработки в диапазоне вязкостей ПДМС 50–10^5 сСт, при продолжительности плазменной обработки от 10 до 25 мин и времени гидрофобизации от 50 до 100 мин.

Для образцов слюды, отмытых только в толуоле, начальные краевые углы и углы соскальзывания составляли, соответственно, 104±0.8° и 20±3° при использовании ПДМС 100 сСт и 109±0.9° и 65±8° при использовании ПДМС 10^5 сСт. Начальное поверхностное натяжение капель было близко к контрольному значению для деионизированной воды.

При длительном контакте капли с поверхностью в атмосфере, близкой к 100% насыщению водяным паром, через 10–30 мин наблюдалось снижение ее поверхностного натяжения до 63–64 мН/м. Затем, через 1–2 мин, капля теряла осесимметричность, а через ~10 мин краевые углы становились ниже 90°.

В опытах, описанных в разделе «Методы измерений», с погружением слюды в объем воды и периодическим извлечением для измерений через 2–5 ч усиливался разброс краевых углов, достигавший порядка 10°, а через 1–2 сут краевые углы снижались ниже 90° и соскальзывание капель не наблюдалось. В пределах исследованных режимов не удалось получить на слюде покрытие, сохраняющее исходные параметры смачивания при непродолжительном контакте с водой. Полученные результаты показывают, что исследованные в настоящей работе SCALS на основе ПДМС, сформированные на слюде при выбранных режимах гидрофобизации, не обеспечивают длительного сохранения низкой адгезии к воде и поэтому имеют ограниченную перспективность для долговременных водоотталкивающих и антиобледенительных применений.

На следующем этапе работы было выполнено исследование влияния типа силоксановой жидкости на достигаемые характеристики смачивания супергидрофобных покрытий на сплаве Д16. Как упоминалось выше, тип жидкости мы характеризовали ее кинематической вязкостью. С применением лазерного текстурирования и последующей гидрофобизации контактным методом были изготовлены супергидрофобные покрытия с применением жидкостей с вязкостями, различающимися на несколько порядков. Для

этих покрытий также использовались два режима отмывки: очистка только толуолом и последовательная отмывка сначала толуолом, потом изопропиловым спиртом, как описывалось выше в этом разделе для SCALS. На рис. 4а и 4б представлены углы смачивания и скатывания, получаемые на свежеприготовленных поверхностях при гидрофобизации жидкостями с вязкостями 50 и 100 сСт при температурах 280 и 260°C, а также с вязкостями 10^4, 10^5 и 10^6 сСт при температуре 240°C. При этом различные режимы отмывки не повлияли на значения начальных краевых углов и углов скатывания капель воды для всех типов SHS. Столь сильное различие между слюдой и алюминием связано с различной полярностью подложек (слюда более полярна) и, следовательно, с меньшим сродством SHS к полярному изопропиловому спирту. Последнее определяет большую стойкость к замещению слоя ПДМС молекулами спирта в условиях ультразвуковой обработки. Представленные данные указывают на возможность достижения супергидрофобности с экстремально высокими углами смачивания и небольшими углами скатывания водных капель при использовании для гидрофобизации всех указанных силоксановых жидкостей. В то же время, как следует из рис. 4б, рост вязкости гидрофобизующей жидкости сопровождается небольшим ростом угла скатывания.

Как указывалось в нашей ранней работе [11], исследование эволюции параметров сидящей капли при ее длительном контакте с подложкой позволяет выявить как обратимые при последующей сушке, так и необратимые изменения состояния поверхности при контакте с водой. Насыщение атмосферы водяными парами позволяет в значительной степени подавить испарение капли, поэтому изменение ее параметров при контакте с подложкой будет связано, главным образом, с взаимодействием воды с покрытием. Чтобы определить влияние отмывки, исследовали серию текстурированных образцов сплава Д16 после обработки в кислородной плазме 20 мин и контактной гидрофобизации ПДМС 100 сСт при 260°C в течение 60 мин. На рис. 5 представлены зависимости угла смачивания (а), поверхностного натяжения (б) и контактного диаметра (в) капли воды, помещенной на поверхность покрытий, очищенных разными методами, от времени в условиях близкой к 100% влажности воздуха.

Рисунок 5 показывает, что важной стадией очистки пришитого слоя ПДМС является удаление растворенных в нем непришитых цепей силоксановой жидкости. При последовательном сравнении режимов *1→5* видно, что использование изопропилового спирта в сочетании с увеличением продолжительности и мощности ультразвуковой обработки приводит к повышению стойкости покрытия при контакте с водой. Начало резкого падения поверхностного натяжения смещается к более поздним временам. Для режима *1* оно наблюдается примерно через 2 ч, тогда как для режима *5* отсутствует в течение всего периода наблюдения. Резкое снижение поверхностного натяжения капли воды при режимах отмывки *1–3* до значений около 64 мН/м свидетельствует о переносе поверхностно-активных силоксансодержащих компонентов из покрытия и их адсорбции на границе вода/воздух [47]. По характеру кривых для режимов очистки *1–4* можно судить о диффузии непришитых цепей ПДМС из объема пленки на поверхность супергидрофобного образца. Толуол, являясь хорошим растворителем ПДМС, одновременно вызывает его набухание [48] и не обеспечивает достаточного удаления непришитых цепей. Изопропиловый спирт благодаря своей полярности лучше удаляет непришитый ПДМС из матрицы. При этом положительное влияние на процесс очистки оказывает именно ультразвуковое воздействие. Простое погружение образцов в изопропиловый

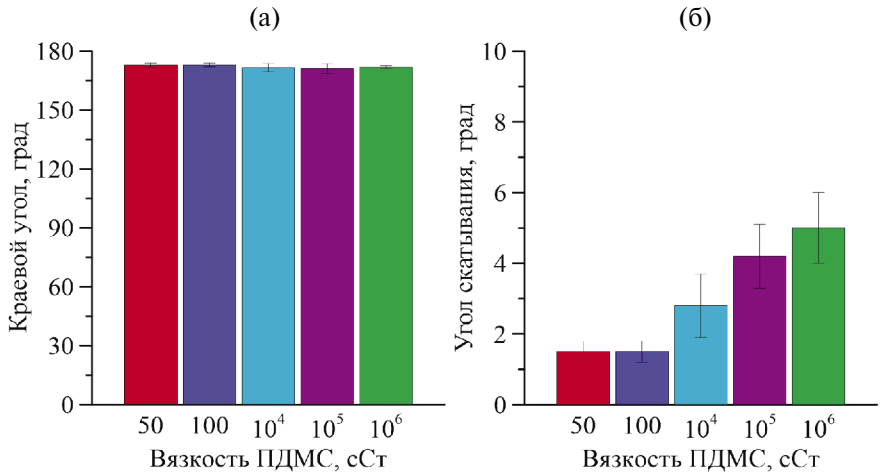


Рис. 4. Начальные параметры смачивания SHS, приготовленных при оптимальных параметрах гидрофобизации, на основе ПДМС с вязкостью 50, 100, 10^4, 10^5 и 10^6 сСт. (а) Краевые углы капель воды. (б) Углы скатывания капель воды

Fig. 4. Initial wetting parameters of SHS prepared under optimal hydrophobization conditions using PDMS with viscosities of 50, 100, 10^4, 10^5, and 10^6 cSt. (a) Water droplet contact angles. (б) Water droplet roll-off angles

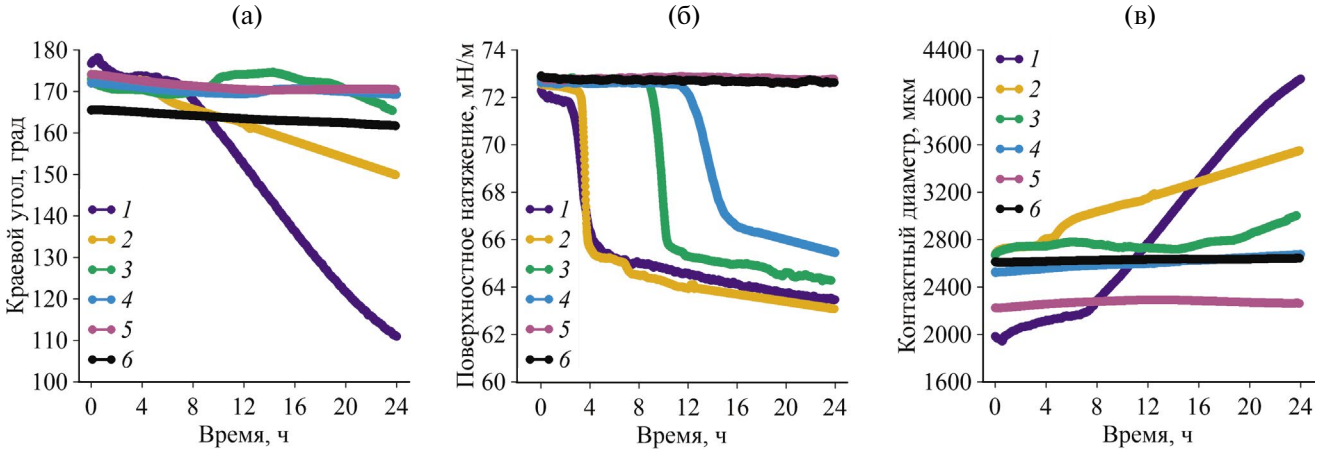


Рис. 5. Изменение параметров сидящей капли в течение 24 ч на текстурированном сплаве Д16, гидрофобизованном ПДМС 100 сСт при 260°С в течение 60 мин после 20 мин обработки в кислородной плазме. Зависимости угла смачивания (а), поверхностного натяжения (б) и контактного диаметра (в) сидящей капли от времени контакта с поверхностью. Режим *1*: три цикла ручной отмывки в толуоле по 2 мин. Режимы *2*–*5*: три цикла ручной отмывки в толуоле и два в изопропиловом спирте, по 2 мин каждый, затем ультразвуковая обработка в изопропиловом спирте: 1 мин при 30% (*2*), 3 мин при 30% (*3*), 4 мин при 50% (*4*), 5 мин при 60% (*5*) от максимальной настройки мощности ванны. Все образцы после отмывки отжигали 1 ч при 130°С. Режим *6*: образец после очистки по режиму *5*, выдержки в воде 170 ч и последующего отжига 1 ч при 130°С

Fig. 5. Variation of sessile drop parameters over 24 h on textured D16 alloy rendered hydrophobic with PDMS (100 cSt) at 260°C for 60 min following a 20-min oxygen plasma treatment. Protocol *1*: three cycles of manual washing in toluene (2 min each). Protocols *2*–*5*: three cycles of manual washing in toluene and two in isopropyl alcohol (2 min each), followed by ultrasonic treatment in isopropyl alcohol: 1 min at 30% (*2*), 3 min at 30% (*3*), 4 min at 50% (*4*), and 5 min at 60% (*5*) of the bath's maximum power setting. After washing, all samples were annealed for 1 h at 130°C. Protocol *6*: sample cleaned according to Protocol *5*, immersed in water for 170 h, and subsequently annealed for 1 h at 130°C. Dependence of the wetting angle (а), surface tension (б), and contact diameter (в) of the sessile drop on the time of contact with the surface

спирт на 24 и 48 ч не приводит к значимым изменениям по сравнению с двумя циклами отмывки в нем по 2 мин при встряхивании. Режим очистки *5* обеспечивает наиболее эффективное удаление непришитых цепей ПДМС с поверхности. Об отсутствии заметного переноса поверхностно-активных компонентов покрытия в водную фазу свидетельствует сохранение поверхностного натяжения капель воды вблизи значения 72.8 мН/м как на свежеприготовленном супергидрофобном образце, так и на образце после 170 ч контакта с водой (режим *6*). В последнем случае деградация гидрофобизатора сопровождалась снижением краевого угла, однако падения поверхностного натяжения капель, связанного с диффузией непришитого ПДМС, не наблюдалось.

Важно отметить, что падение угла смачивания, сопровождающееся ростом контактного диаметра для режима *5*, указывает на то, что измеряется угол натекания, изменение которого вызвано гидрофилизацией покрытия при взаимодействии с водой. Одновременное уменьшение поверхностного натяжения капли отражает частичную десорбцию поверхностно-активных компонентов покрытия и их перенос на поверхность капля/газовая фаза. При этом скорость падения поверхностного натяжения зависит как от интенсивности процесса переноса ПАВ на поверхность капли, так и от степени поверхностной активности переносимых компонентов.

Гидролиз Si–O связи в слое ПДМС, нанесенном на текстурированную лазером поверхность алюминиевого сплава, приводит, с одной стороны, к десорбции фрагментов полидиметилсилоксановой цепи, которые диффундируют к поверхности капля/газ, адсорбируются на ней и понижают ее поверхностное натяжение. С другой стороны, гидролиз приводит к замене гидрофобного фрагмента ПДМС цепи на силанольную группу, что, как уже отмечалось выше, способствует снижению гидрофобности покрытия, понижению угла смачивания и, соответственно, растеканию капли, которое фиксируется как рост контактного диаметра (рис. 5в). В то же время, следует отметить, что взаимодействие концевых силанольных групп соседних цепей может приводить к поликонденсации. При контакте с водой результат конкуренции процессов гидролиза и поликонденсации приводит к установлению некоторого стационарного состояния системы.

Для проверки, сохраняется ли результат очистки по режиму *5* при изменении вязкости исходного ПДМС, были проведены динамические измерения параметров капли на супергидрофобных покрытиях на основе ПДМС 100, 10^4 и 10^5 сСт. Для ПДМС 100 сСт и высоковязких жидкостей использовались оптимальные температуры гидрофобизации на основании данных, представленных на рис. 2 – 260 и 240°С соответственно.

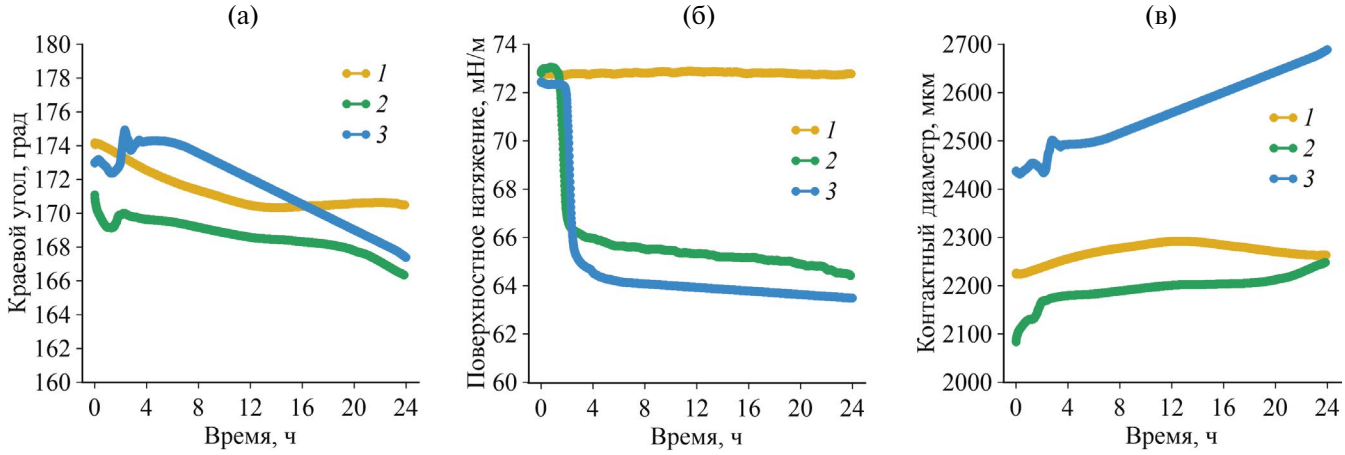


Рис. 6. Изменение параметров сидящей капли в течение 24 ч на текстурированных поверхностях сплава Д16, гидрофобизованных ПДМС вязкостью 100 (*1*), 10^4 (*2*) и 10^5 сСт (*3*). Образцы отмывали по режиму *5*, указанному в подписи к рис. 5, и затем отжигали 1 ч при 130°С. Зависимости угла смачивания (а), поверхностного натяжения (б) и контактного диаметра (в) сидящей капли от времени контакта с поверхностью

Fig.6. Evolution of wetting on superhydrophobic surfaces obtained by hydrophobization with siloxane liquids of different viscosities: 100 (*1*), 10^4 (*2*) and 10^5 cSt (*3*). For each surface, cleaning was carried out using method (*5*), followed by annealing for 1 hour at 130°C. Dependences of the wetting angle (a), surface tension (б) and contact diameter (в) of the sessile drop on the time of contact with the surface

На рис. 6 показано, что эволюция смачивания SHS сильно различается. Если на образце на основе ПДМС 100 сСт капля воды сохраняет стабильное поверхностное натяжение 72.8 мН/м в течение суток, то для образцов на основе ПДМС 10^4 и 10^5 сСт поверхностное натяжение резко снижается спустя 2 ч контакта с каплей воды. Для всех типов поверхностей характерна деградация при долгом контакте с каплей воды, о чем говорит постепенное снижение краевого угла и контактного диаметра, однако для поверхностей, на которых происходит диффузия не пришитых цепей ПДМС к границе с каплей, скорость деградации значительно возрастает, что видно при сравнении поведения образца, отмытого по режиму *5*, с остальными режимами отмывки.

Таким образом, использование ПДМС вязкостью 100 сСт является наиболее перспективным для получения SHS, поскольку он обеспечивает наименьшие углы скатывания (рис. 4б), а также значительно проще очищается от непришитых цепей силоксановой жидкости. Отметим, что меньшая длина цепи позволяет молекулам быстрее диффундировать к межфазной границе и растворяться в изопропиловом спирте. Далее именно для вязкости 100 сСт будет рассматриваться оптимизация времени обработки в кислородной плазме и гидрофобизации с использованием 5 режима отмывки.

Стойкость поверхностей с пришитыми цепями ПДМС к длительному непрерывному контакту с объемом воды

Уменьшение площади контакта водных сред с поверхностью в случае супергидрофобных покрытий может существенно замедлить процесс деградации гидрофобного состояния и привести к большей долговечности водоотталкивающих свойств. Как показали динамические измерения капли воды в течение суток на хорошо очищенной SHS на основе ПДМС 100 сСт, данный тип покрытий при контакте с одной каплей воды хоть и сохраняет высокий краевой угол (>170°) в течение долгого времени, все же склонен к деградации. В реальных условиях поверхность неизбежно будет контактировать с большим объемом твердых и жидких атмосферных осадков. Важно понимать, какое влияние окажет на поверхность длительный контакт с большим объемом воды.

Более быстрая деградация тщательно очищенных супергидрофобных покрытий в объеме воды по сравнению с одной сидящей каплей, вероятно, обусловлена значительно большим градиентом концентрации фрагментов ПДМС между приповерхностным слоем и водной фазой. В ограниченном объеме капли продукты гидролиза накапливаются быстрее, тогда как в большом объеме воды, особенно при ее регулярной замене, они эффективнее отводятся от поверхности. Это способствует дальнейшему гидролизу силоксановых связей и ускоряет деградацию покрытия.

Рассмотрим вначале влияние времени гидрофобизации на эволюцию смачивания исходно супергидрофобных покрытий, непрерывно контактирующих с водой. Лазерно-текстурированные образцы, предварительно обработанные в кислородной плазме 20 мин, подвергались гидрофобизации силоксановой жидкостью с вязкостью 100 сСт, при 260°С в течение 50, 60, 70 и 100 мин. Далее образцы отмывались от избытка силоксановой жидкости по режиму *5*, отжигались 1 ч при 130°С и помещались в деионизированную воду. Через определенные временные интервалы

образцы вынимались из воды, сушились, как описано в разделе «Методы измерений», после чего измерялись параметры смачивания. В качестве основных параметров, характеризующих эволюцию супергидрофобного состояния, использовали поверхностное натяжение сидящей капли воды, угол смачивания и угол скатывания. Эволюция смачивания образцов, полученных при различных временах гидрофобизации, проявляется в усилении неоднородности смачивания поверхности, понижении углов смачивания и росте углов скатывания капель с увеличением времени экспозиции образцов в воде. При этом поверхностное натяжение капель воды демонстрирует очень медленное снижение.

Здесь интересно отметить, что, если покрытие отжечь после длительного погружения в воду, свойства покрытия в значительной степени восстанавливаются. Поведение угла смачивания, показанное на рис. 7в для супергидрофобного покрытия, полученного гидрофобизацией контактным методом в течение 60 мин, отличается от поведения покрытий, гидрофобизованных при временах 50, 70 и 100 мин. В первом случае снижение краевого угла в течение 170 ч происходит до 160°, в то время как на остальных образцах наблюдается снижение угла смачивания от экстремальных значений до пороговых для супергидрофобного состояния 150° в течение нескольких десятков часов непрерывного контакта с водой.

Эволюция углов скатывания в зависимости от длительности погружения в воду для покрытий, полученных при различных временах гидрофобизации, показана на рис. 7б. Представленные данные позволяют сделать вывод, что при контакте с водой рост углов скатывания до значений 12–15° для покрытий, полученных при различных временах гидрофобизации, происходит за одинаково малое время. После 50 ч нахождения образцов в непрерывном контакте с водой начинают проявляться сильные различия. Рост углов скатывания для поверхности, гидрофобизованной в течение 60 мин, значительно медленнее, чем для остальных образцов. Так, спустя 170 ч нахождения образцов в воде углы скатывания для образца (2) составляет менее 30°, в то время как для остальных образцов он уже больше 50°. В исследованном диапазоне параметров наибольшую стойкость продемонстрировало покрытие, полученное гидрофобизацией ПДМС вязкостью 100 сСт при 260°C в течение 60 мин. В то же время, необходимо отметить, что температурная обработка образцов в течение 1 ч при 130°C (момент такой термообработки показан на рис. 7а–7в стрелками) повышает гидрофобность образцов, значительно уменьшая углы скатывания и увеличивая краевые углы. Мы полагаем, что увеличение гидрофобности после нагрева может быть связано с термоиндуцированной конденсацией силанольных групп, образующихся при гидролизе ПДМС-цепей, с формированием межцепочечных силоксановых связей Si–O–Si и уменьшением концентрации полярных Si–OH-групп на поверхности. При этом последующее погружение образцов в воду вновь вызывает быструю деградацию водоотталкивающих свойств.

Рассмотрим теперь влияние времени плазменной обработки поверхности на стойкость супергидрофобных покрытий при погружении в водную фазу на примере покрытия, полученного гидрофобизацией в течение 60 мин при T=260°C силоксановой жидкостью с вязкостью 100 сСт. На рис. 8 показана эволюция параметров смачивания покрытий в течение их длительного контакта с водой. Представлены данные для покрытий, полученных при временах 10, 15, 20 и 25 мин

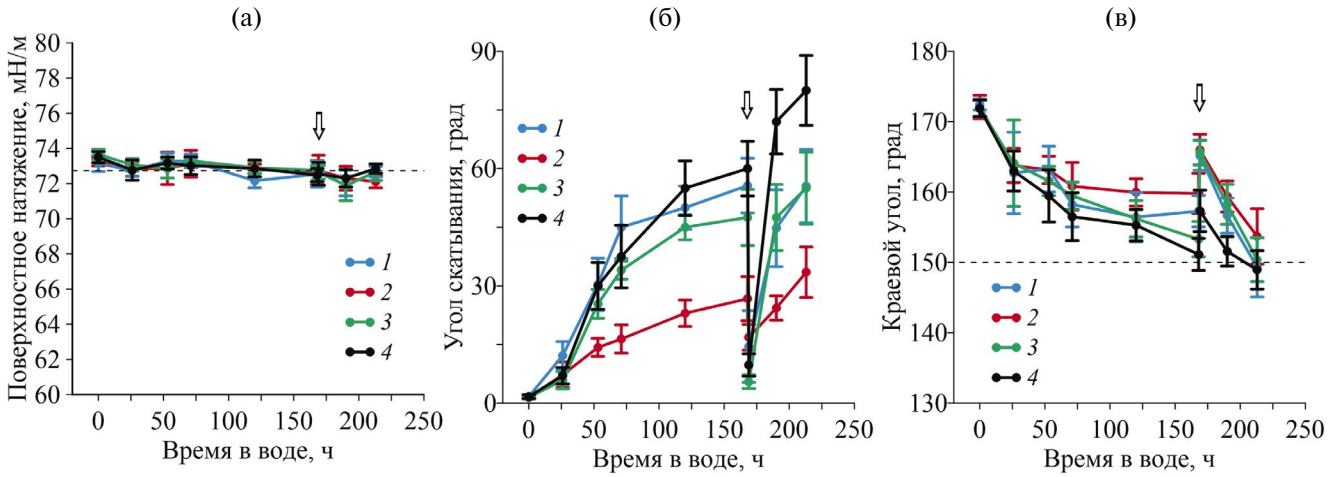


Рис. 7. Влияние времени гидрофобизации на стойкость супергидрофобных покрытий на основе ПДМС 100 сСт к длительному контакту с водой: 50 (*1*), 60 (*2*), 70 (*3*) и 100 (*4*) мин гидрофобизации. Зависимости (а) поверхностного натяжения, (б) углов скатывания и (в) углов смачивания сидящих капель от времени погружения образца в воду

Fig. 7. Effect of hydrophobization time on the resistance of PDMS-based superhydrophobic coatings to prolonged contact with water: 50 (*1*), 60 (*2*), 70 (*3*), and 100 (*4*) min of hydrophobization. Dependences of (a) surface tension, (б) roll-off angles, and (в) sessile drop contact angles on the sample immersion time in water

предобработки покрытия в кислородной плазме перед гидрофобизацией. Представленные на рис. 8а данные позволяют сделать вывод о более медленной деградации в воде покрытия, полученного при времени плазменной обработки 20 мин. На больших временах погружения в воду наблюдается деградация супергидрофобного состояния поверхности, проявляющаяся в быстром росте углов скатывания и падении углов смачивания (рис. 8б, 8в). При временах погружения, превышающих 150 ч, даже на покрытии, полученном при времени плазменной обработки 20 мин, угол смачивания приближается к пороговому для супергидрофобных покрытий значению 150° [6]. Температурная обработка образцов в течение 1 ч при 130°C дает лишь кратковременное увеличение гидрофобностм покрытий (момент термообработки показан стрелками на рис. 8а–8в).

При нагреве в сухой атмосфере процесс гидролиза сдвигается в сторону поликонденсации, приводя к снижению на поверхности покрытия числа гидрофильных силанольных групп и, соответственно, к более гидрофобному состоянию поверхности. Очевидно, что в воде десорбция с поверхности отдельных цепей будет тем значительнее, чем дольше покрытие контактирует с водой. Это не позволяет при прогреве восстановить исходное состояние покрытия с параметрами смачивания, полученными до контакта с водой. Таким образом, анализ эволюции смачивания покрытия в процессе контакта с каплей воды дает информацию о совокупном влиянии обратимой и необратимой деградации покрытия, а после длительного контакта с водой и последующей высокотемпературной обработки позволяет оценить степень необратимой деградации поверхности, связанной с гидролизом и десорбцией цепей с поверхности.

Поведение супергидрофобных покрытий на основе ПДМС в открытых атмосферных условиях

Исследования стойкости супергидрофобных покрытий, полученных в различных лабораториях с применением высокотемпературной гидрофобизации силоксановыми жидкостями, дают достаточно противоречивые результаты. Выше в лабораторных испытаниях мы показали, что даже лучшие образцы покрытий теряют свои водоотталкивающие свойства при длительном контакте с водой. В то же время в литературе представлено значительное число исследований, в которых делается вывод о высокой стойкости таких покрытий при временах контакта с водой порядка десятков часов [4, 27, 48].

Для дополнительной оценки поведения супергидрофобных покрытий на основе ПДМС в реальных атмосферных условиях были проведены натурные сравнительные испытания макетных образцов в зимний период 2026 года. В испытаниях сравнивалось поведение трех типов образцов при контакте с дождями, снегом и в условиях обледенения. Были изготовлены следующие макетные образцы размерами 100×100×2 мм^3: 1) гладкая немодифицированная пластина алюминиевого сплава Д16; 2) текстурированная наносекундным лазером пластина сплава Д16, гидрофобизированная фторкремнийорганическим гидрофобизатором, соответствующая образцу № 2 в [49]; 3) текстурированная наносекундным лазером пластина сплава Д16, предобработанная в кислородной плазме 20 мин и гидрофобизированная силоксановой жидкостью с вязкостью 100 сСт при 260°C в течение 60 мин. Данные пластины были размещены на стенде для климатических испытаний, расположенном на Ленинском проспекте (г. Москва). Начиная с 11 февраля 2026 года, видеокамерой велась круглосуточная фиксация состояния

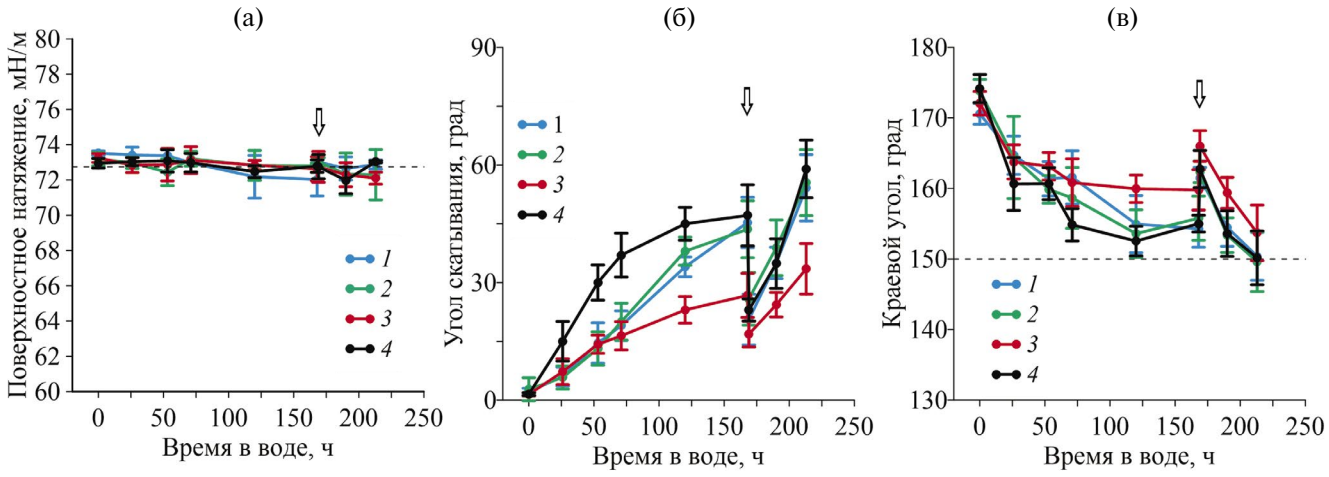


Рис. 8. Влияние времени плазменной обработки на стойкость супергидрофобных покрытий на основе ПДМС 100 сСт, к длительному контакту с водой: 10 (*1*), 15 (*2*), 20 (*3*) и 25 мин (*4*) предобработки в плазме. Зависимости (а) поверхностного натяжения, (б) углов скатывания и (в) углов смачивания сидящих капель от времени погружения образца в воду

Fig. 8. Effect of plasma treatment time on the resistance of superhydrophobic coatings based on 100 cSt PDMS to prolonged contact with water: 10 (*1*), 15 (*2*), 20 (*3*), and 25 min (*4*) of plasma pretreatment. Dependences of (a) surface tension, (б) roll-off angles, and (в) sessile drop contact angles on the sample immersion time in water

поверхности образцов, расположенных на стенде под углом 45° к горизонту. На рис. 9 представлены кадры из видеозаписи в различные моменты испытаний. В первом из представленных кадров (рис. 9а) зафиксированы результаты самопроизвольного сбрасывания снега с пластин 2 и 3 в процессе первого снегопада. На текстурированном образце с ПДМС гидрофобизатором снег сошел на 1 мин позже, чем на образце с фторкремнийорганическим гидрофобизатором. При этом на гладкой алюминиевой поверхности (пластина 1) снежный покров сохранялся до установления положительной температуры воздуха окружающей атмосферы.

Второй кадр (рис. 9б) показывает поведение образцов при следующем снегопаде. Здесь ситуация изменилась: снег самопроизвольно и быстро сошел только с образца, модифицированного фторкремнийорганическим гидрофобным агентом; на супергидрофобном образце, модифицированном ПДМС, и на гладком алюминии снег сохранялся вплоть до начала таяния снега. После появления жидкой прослойки между снегом и поверхностью гладкой пластины остатки снега соскользнули с поверхности, тогда как

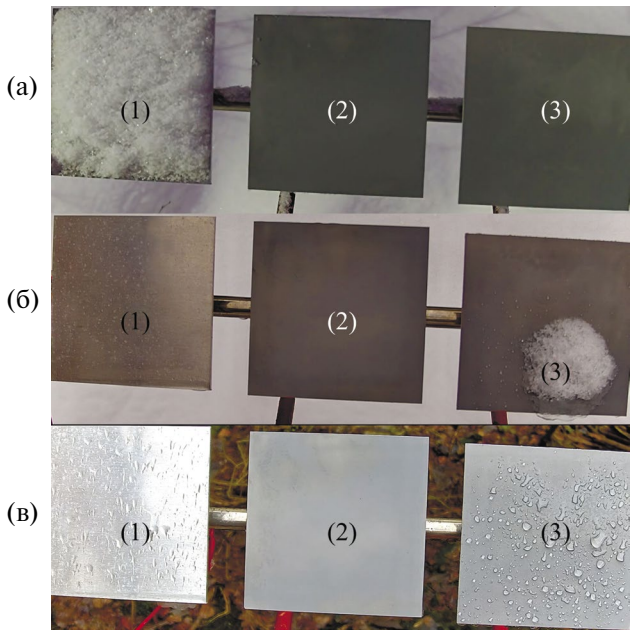


Рис. 9. Климатические испытания разных типов покрытий: гладкий алюминий (*1*), SHS на основе фторированного гидрофобизатора (*2*), SHS на основе полидиметилсилоксанового гидрофобизатора (*3*). (а) После первого снегопада. (б) После второго снегопада. (в) После дождя, спустя 3 месяца климатических испытаний

Fig. 9. Climatic tests of different types of coatings: smooth aluminum (*1*), SHS-based on fluorinated water-repellent agent (*2*), SHS-based on polydimethylsiloxane water-repellent agent (*3*). (а) After the first snowfall. (б) After the second snowfall. (в) After rain, after 3 months of climatic tests

на шероховатом образце с ПДМС гидрофобизатором снег растаял и остатки воды постепенно испарились. При этом на образце отчетливо наблюдалось множество мелких участков повышенной адгезии, за которые снег зацеплялся. Таким образом, уже после двух снегопадов супергидрофобные свойства образца с ПДМС гидрофобизатором существенно ухудшились, и его эффективность по удалению воды и снега стала даже ниже, чем у гладкого алюминиевого образца. Описанное сравнительное поведение образцов воспроизводилось при каждом последующем снегопаде.

Последующие испытания показали, что после трех месяцев экспозиции (до апреля) наступила сухая погода со средней температурой около +8°C, продолжавшаяся 5 дней. За этот период на образце с ПДМС-гидрофобизатором произошло значительное самовосстановление гидрофобности, связанное с обсуждавшимся выше явлением поликонденсации силанольных групп. 14 апреля в 10:00 начался интенсивный дождь. В течение первых 4 ч на поверхности супергидрофобного образца с ПДМС-гидрофобизатором скапливалось лишь небольшое количество маленьких капель, и основная часть воды удалялась. Однако спустя 4 ч непрерывного дождя наблюдалось резкое ухудшение водоотталкивающих свойств (рис. 9в), и значительное количество воды стало накапливаться на образце.

Таким образом, лабораторные испытания и проведенные натурные наблюдения показали тенденцию к постепенной деградации водоотталкивающих свойств исследованных ПДМС-содержащих супергидрофобных покрытий при продолжительном контакте с жидкими и твердыми атмосферными осадками. В отличие от них, поверхности, модифицированные фторкремнийорганическим гидрофобизатором, на протяжении всего периода испытаний до настоящего времени не показали снижения эффективности удаления водных осадков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе представлены результаты оптимизации режимов высокотемпературной гидрофобизации гладких и шероховатых поверхностей силоксановыми жидкостями с различной вязкостью. Были использованы методы газофазной и контактной гидрофобизации. Оптимизация режима гидрофобизации по пяти параметрам – вязкости жидкости, температуре и времени гидрофобизации, времени предобработки в кислородной плазме и стойкости при непрерывном контакте с водой – позволила получить покрытия с углами смачивания до 109–110° и углами соскальзывания порядка 20° на гладких подложках и супергидрофобные покрытия с углами смачивания, превышающими 170° и углами скатывания 1.5° на текстурированных подложках. По совокупности всех полученных параметров смачивания и по эволюции покрытия при непрерывном контакте с водой в качестве оптимального для испытаний в открытых атмосферных условиях был выбран режим гидрофобизации текстурированной наносекундным лазером поверхности

алюминиевого сплава Д16, с применением силоксановой жидкости с вязкостью 100 сСт при температуре контактной гидрофобизации 260°C в течение 60 мин и времени плазменной предобработки 20 мин. Дополнительно показана важная роль удаления непришитых цепей ПДМС при очистке покрытия с использованием ультразвуковой очистки в изопропиловом спирте. По результатам климатических испытаний в условиях снегопада и дождя установлено, что ПДМС-покрытие быстро утрачивало способность обеспечивать самопроизвольное удаление снега, а при продолжительном дожде на его поверхности накапливалась вода. Показано, что гидрофобное состояние для гладких подложек и супергидрофобное для текстурированных деградирует при непрерывном контакте с водой, но может быть частично восстановлено при нагреве. Обсуждены механизмы деградации и самовосстановления покрытий на основе ПДМС и показано, что явления носят универсальный характер и связаны с гидролизом/поликонденсацией силоксановой связи.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Gresham I.J., Neto C. Advances and challenges in slippery covalently-attached liquid surfaces. *Adv. Colloid Interface Sci*. 2023. Vol. 315. P. 102906. https://doi.org/10.1016/j.cis.2023.102906
2. Gresham I.J., Barrio-Zhang H., Jae Hyung Cho et al. Comparing methods for preparing slippery liquid-like polydimethylsiloxane coatings. *Nat. Protoc*. 2025. Vol. 21. Pp. 3291–3311. https://doi.org/10.1038/s41596-025-01253-6
3. Gresham I.J., Lilley S.G., Nelson A.R.J. et al. Nanostructure explains the behavior of slippery covalently attached liquid surfaces. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2023. Vol. 62. no. 42. P. 202308008. https://doi.org/10.1002/anie.202308008
4. Liming Wang, McCarthy T.J. Covalently attached liquids: Instant omniphobic surfaces with unprecedented repellency. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2016. Vol. 55. no. 1. Pp. 244–248. https://doi.org/10.1002/anie.201509385
5. Lafuma A., Quéré D. Superhydrophobic states. *Nat. Mater*. 2003. Vol. 2. Pp. 457–460. https://doi.org/10.1038/nmat924
6. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Hydrophobic materials and coatings: Principles of design, properties and applications. *Russ. Chem. Rev*. 2008. Vol. 77. no. 7. Pp. 583–600. https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775
7. Kuzina E.A., Teplonogova M.A., Buglak A.V. et al. Superhydrophobic coating based on EP-140 epoxy enamel: A study of mechanical endurance under external actions. *Colloid J*. 2025. Vol. 87. Pp. 365–372. https://doi.org/10.1134/S1061933X25600307
8. Dehui Wang, Qiangqiang Sun, Hokkanen M.J. et al. Design of robust superhydrophobic surfaces. *Nature*. 2020. Vol. 582. Pp. 55–59. https://doi.org/10.1038/s41586-020-2331-8
9. Zhe Li, Xinsheng Wang, Haoyu Bai et al. Advances in bioinspired superhydrophobic surfaces made from silicones: Fabrication and application. *Polymers*. 2023. Vol. 15. no. 3. P. 543. https://doi.org/10.3390/polym15030543
10. James L., Gresham I.J., Schnell G. et al. Effect of surface-lubricant compatibility on bubble formation in lubricant-infused surfaces. *Adv. Mater. Interfaces*. 2026. Vol. 13. no. 8. P. 70446. https://doi.org/10.1002/admi.70446
11. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Pashinin A.S. Analysis of long-term durability of superhydrophobic properties under continuous contact with water. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2010. Vol. 2. no. 6. Pp. 1754–1758. https://doi.org/10.1021/am100241s
12. Holmquist H., Schellenberger S., van der Veen I. et al. Properties, performance and associated hazards of state-of-the-art durable water repellent (DWR) chemistry for textile finishing. *Environ. Int*. 2016. Vol. 91. Pp. 251–264. https://doi.org/10.1016/j.envint.2016.02.035
13. Glüge J., Scheringer M., Cousins I.T. et al. An overview of the uses of per- and polyfluoroalkyl substances (PFAS). *Environ. Sci.: Process. Impacts*. 2020. Vol. 22. no. 12. Pp. 2345–2373. https://doi.org/10.1039/D0EM00291G
14. Lohmann R., Cousins I.T., DeWitt J.C. et al. Are fluoropolymers really of low concern for human and environmental health and separate from other PFAS? *Environ. Sci. Technol*. 2020. Vol. 54. no. 20. Pp. 12820–12828. https://doi.org/10.1021/acs.est.0c03244
15. Alexander S., Eastoe J., Lord A.M. et al. Branched hydrocarbon low surface energy materials for superhydrophobic nanoparticle derived surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2016. Vol. 8. no. 1. Pp. 660–666. https://doi.org/10.1021/acsami.5b09784
16. Rabnawaz M., Guojun Liu, Heng Hu. Fluorine-free anti-smudge polyurethane coatings. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2015. Vol. 54. no. 43. Pp. 12722–12727. https://doi.org/10.1002/anie.201504892
17. Heale F.L., Page K., Wixey J.S. et al. Inexpensive and non-toxic water repellent coatings comprising SiO_2 nanoparticles and long chain fatty acids. *RSC Adv*. 2018. Vol. 8. no. 48. Pp. 27064–27072. https://doi.org/10.1039/C8RA04707C

18. Hui Ye, Liqun Zhu, Weiping Li et al. Constructing fluorine-free and cost-effective superhydrophobic surface with normal-alcohol-modified hydrophobic SiO_2 nanoparticles. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2017. Vol. 9. no. 1. Pp. 858–867. https://doi.org/10.1021/acsami.6b12820
19. Lahiri S.K., Pengcheng Zhang, Cheng Zhang et al. Robust fluorine-free and self-healing superhydrophobic coatings by H_3BO_3 incorporation with SiO_2–alkyl-silane@PDMS on cotton fabric. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2019. Vol. 11. no. 10. Pp. 10262–10275. https://doi.org/10.1021/acsami.8b20651
20. McDonald J.C., Whitesides G.M. Poly(dimethylsiloxane) as a material for fabricating microfluidic devices. *Acc. Chem. Res*. 2002. Vol. 35. no. 7. Pp. 491–499. https://doi.org/10.1021/ar010110q
21. Miranda I., Souza A., Sousa P. et al. Properties and applications of PDMS for biomedical engineering: A review. *J. Funct. Biomater*. 2022. Vol. 13. no. 1. P. 2. https://doi.org/10.3390/jfb13010002
22. Borók A., Laboda K., Bonyár A. PDMS bonding technologies for microfluidic applications: A review. *Biosensors*. 2021. Vol. 11. no. 8. P. 292. https://doi.org/10.3390/bios11080292
23. Flagg D.H., McCarthy T.J. Rapid and clean covalent attachment of methylsiloxane polymers and oligomers to silica using $B(C_6F_5)_3$ catalysis. *Langmuir*. 2017. Vol. 33. no. 33. Pp. 8129–8139. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b01751
24. Lei Zhang, Zongqi Guo, Sarma J. et al. Passive removal of highly wetting liquids and ice on quasi-liquid surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12. no. 17. Pp. 20084–20095. https://doi.org/10.1021/acsami.0c02014
25. Cheng D.F., Urata C., Yagihashi M. et al. A statically oleophilic but dynamically oleophobic smooth nonperfluorinated surface. *Angew. Chem. Int. Ed*. 2012. Vol. 51. no. 12. Pp. 2956–2959. https://doi.org/10.1002/anie.201108800
26. Cheng D.F., Urata C., Masheder B. et al. A physical approach to specifically improve the mobility of alkane liquid drops. *J. Am. Chem. Soc*. 2012. Vol. 134. no. 24. Pp. 10191–10199. https://pubs.acs.org/doi/10.1021/ja302903e
27. Krumpfer J.W., McCarthy T.J. Rediscovering silicones: "Unreactive" silicones react with inorganic surfaces. *Langmuir*. 2011. Vol. 27. no. 18. Pp. 11514–11519. https://doi.org/10.1021/la202583w
28. Graffius G., Bernardoni F., Fadeev A.Y. Covalent functionalization of silica surface using "inert" poly(dimethylsiloxanes). *Langmuir*. 2014. Vol. 30. no. 49. Pp. 14797–14807. https://doi.org/10.1021/la5031763
29. Kang D.W., Rajendran G.P., Zeldin M. Kinetics of thermal depolymerization of trimethylsiloxy end-blocked polydimethylsiloxane and polydimethylsiloxane-*N*-phenylsilazane copolymer. *J. Polym. Sci. Part A: Polym. Chem*. 1986. Vol. 24. no. 6. Pp. 1085–1095. https://doi.org/10.1002/pola.1986.080240602
30. Camino G., Lomakin S.M., Lazzari M. Polydimethylsiloxane thermal degradation. Part 1. Kinetic aspects. *Polymer*. 2001. Vol. 42. no. 6. Pp. 2395–2402. https://doi.org/10.1016/S0032-3861(00)00652-2
31. Ducom G., Laubie B., Ohannessian A. et al. Hydrolysis of polydimethylsiloxane fluids in controlled aqueous solutions. *Water Sci. Technol*. 2013. Vol. 68. no. 4. Pp. 813–820. https://doi.org/10.2166/wst.2013.308
32. Abbas A., Wells G.G., McHale G. et al. Silicone oil-grafted low-hysteresis water-repellent surfaces. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2023. Vol. 15. no. 8. Pp. 11281–11295. https://doi.org/10.1021/acsami.2c20718
33. Mendichi R., Schieroni A.G., Piovani D. et al. Comparative study of chemical composition, molecular and rheological properties of silicone oil medical devices. *Transl. Vis. Sci. Technol*. 2019. Vol. 8. no. 5. P. 9. https://doi.org/10.1167/tvst.8.5.9
34. Boucher D.G.T., Ghasemi S., Croll A.B. et al. Chain-length dependence of PDMS' solubility parameter and its correlation with surface tension, density, and viscosity. *Polym. Test*. 2025. Vol. 152. P. 109011. https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2025.109011
35. Rasera F., Gresham I.J., Tinti A. et al. Molecular origin of slippery behavior in tethered liquid layers. *ACS Nano*. 2025. Vol. 19. no. 8. Pp. 8020–8029. https://doi.org/10.1021/acsnano.4c15843
36. Emelyanenko A.M., Shagieva F.S., Domantovsky A.G. et al. Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion. *Appl. Surf. Sci*. 2015. Vol. 332. Pp. 513-517. https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.01.202.
37. Xiaoxiao Zhao, Khatir B., Mirshahidi K. et al. Macroscopic evidence of the liquidlike nature of nanoscale polydimethylsiloxane brushes. *ACS Nano*. 2021. Vol. 15. no. 8. Pp. 13559–13567. https://doi.org/10.1021/acsnano.1c04386
38. Tak-Sing Wong, Sung Hoon Kang, Tang S.K.Y. et al. Bioinspired self-repairing slippery surfaces with pressure-stable omniphobicity. *Nature*. 2011. Vol. 477. Pp. 443–447. https://doi.org/10.1038/nature10447
39. Orme B.V., McHale G., Ledesma-Aguilar R. et al. Droplet retention and shedding on slippery substrates. *Langmuir*. 2019. Vol. 35. no. 28. Pp. 9146–9151. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b00931

40. Sataeva N.E., Boinovich L.B., Emelyanenko K.A. et al. Laser-assisted processing of aluminum alloy for the fabrication of superhydrophobic coatings withstanding multiple degradation factors. *Surf. Coat. Technol*. 2020. Vol. 397. P. 125993. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125993
41. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Analysis of wetting as an efficient method for studying the characteristics of coatings and surfaces and the processes that occur on them: A review. *Inorg. Mater*. 2011. Vol. 47. no. 15. Pp. 1667–1675. https://doi.org/10.1134/S0020168511150064
42. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Application of dynamic thresholding of video images for measuring the interfacial tension of liquids and contact angles. *Instrum. Exp. Tech*. 2002. Vol. 45. no. 1. Pp. 44–49. https://doi.org/10.1023/A:1014544124713
43. Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. The role of discretization at the video image processing of sessile and pendant drop profiles. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp*. 2001. Vol. 189. nos. 1–3. Pp. 197–202. https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00585-4
44. Kuzina E.A., Omran F.S., Emelyanenko A.M. et al. On the significance of selecting hydrophobization conditions for obtaining stable superhydrophobic coatings. *Colloid J*. 2023. Vol. 85. no. 1. Pp. 59–65. https://doi.org/10.1134/S1061933X22600567
45. Weitian Xu, Peiyun Yi, Jie Gao et al. Large-area stable superhydrophobic poly(dimethylsiloxane) films fabricated by thermal curing via a chemically etched template. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2020. Vol. 12. no. 2. Pp. 3042–3050. https://doi.org/10.1021/acsami.9b19677
46. Ying Duan Lei, Wania F., Mathers D. Temperature-dependent vapor pressure of selected cyclic and linear polydimethylsiloxane oligomers. *J. Chem. Eng. Data*. 2010. Vol. 55. no. 12. Pp. 5868–5873. https://doi.org/10.1021/je100835n
47. Golubitchenko T.V., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Cloaking, wash-out, and anti-icing: Contrasting SLIPS with fluorinated and silicone lubricants. *Surf. Interfaces*. 2026. Vol. 80. P. 108319. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2025.108319
48. Teisala H., Baumli P., Weber S.A.L. et al. Grafting silicone at room temperature–A transparent, scratch-resistant nonstick molecular coating. *Langmuir*. 2020. Vol. 6. no. 5. Pp. 4416–4431. https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.9b03248
49. Teplonogova M.A., Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M. et al. Balancing heat and pulse width in laser texturing of Al-Mg alloy: Superhydrophobicity with wear, icing, and corrosion control. *Surf. Coat. Technol*. 2025. Vol. 518. P. 132876. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2025.132876

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Голубитченко Тимофей Вениаминович – мл. науч. сотр., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: volt.nemo@mail.ru
https://orcid.org/0009-0007-8653-1003

Емельяненко Александр Михайлович – д-р физ.-мат. наук; зав. лаб., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: ame@phyche.ac.ru
https://orcid.org/0000-0003-4398-9958

Бойнович Людмила Борисовна – акад.; гл. науч. сотр., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, Москва, Российская Федерация
E-mail: boinovich@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-1423-695X

ABOUT THE AUTHORS

Golubitchenko, Timofey V. – Research Assistant., A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: volt.nemo@mail.ru
https://orcid.org/0009-0007-8653-1003

Emelyanenko, Alexandre M.– Dr. Sci. (Physics and Mathematics); Head of the Laboratory, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry. Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: ame@phyche.ac.ru
https://orcid.org/0000-0003-4398-9958

Boinovich, Ludmila B. – Academician; Head Scientist Researcher, A.N. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry, Russian Academy of Sciences, Moscow, Russian Federation
E-mail: boinovich@mail.ru
https://orcid.org/0000-0002-1423-695X

Поступила в редакцию 14.09.2026 г.
После доработки 18.09.2026 г.
Принята к публикации 18.09.2026 г.

Received September 14, 2026
Revised September 18, 2026
Accepted September 18, 2026