

ТИХОНОВ ПЛАТОН

Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського»

e-mail: tykhonov.platon@ill.kpi.ua

МИРОНЮК ОЛЕКСІЙ

Національний технічний університет України «Київський Політехнічний Інститут імені Ігоря Сікорського»

e-mail: o.myronyuk@kpi.ua

ФОРМУВАННЯ МІНЕРАЛЬНИХ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ З РОЗЧИНІВ КРЕМНІЙОРГАНІЧНИХ СПОЛУК: СУЧАСНИЙ СТАН ПРОБЛЕМИ

У статті розглянуто питання потенціалу підвищеного захисту металевих субстратів від корозії мінеральними плівкоутворювачами. Опір корозії, здатність до самоочищення, протимікробні властивості – це те що можуть запропонувати супергідрофобні поверхні на мінеральній основі. У порівнянні з традиційними органічними матрицями, які є вразливими до оточуючих факторів та нестабільні при експлуатації, використання алкоксисиланових золь-гель покриттів дозволяє позбутися цих недоліків, а також збільшує відповідність принципам “зеленої” хімії та сталого розвитку. Основні переваги мінеральних покриттів полягають у ефективній адгезії до субстрату внаслідок формування ковалентних Me–O–Si зв’язків, Si–O–Si силосанових ланцюжків, які діють як фізичний бар’єр проти корозійних агентів, можливості використання у широкому температурному діапазоні, відносній “екодружності” при виробництві. Метою статті є аналіз оптимальних підходів до одержання мінеральних захисних плівок з розчинів кремнійорганічних сполук з покращенням їх антикорозійної стійкості внаслідок текстуровання поверхні введенням добавок. Визначаються хімічні перетворення гідролізу і поліконденсації алкоксисиланів, їх зв’язування з основою. Наведено вплив чинників pH, температури, часу реакції, розчинника, концентрації, каталізу, замісників що впливають на формування і властивості плівки. Зазначено методи можливої обробки поверхні субстрату. Оглянуто вплив морфологічних і енергетичних характеристик поверхні на водовідштовхуючі властивості, що є важливим фактором корозійної резистентності. Показано використання різного типу гідрофобних мікро і нано-добавок та їх вплив на супергідрофобні й антикорозійні властивості алкоксисиланових поверхонь, що підтверджується відповідними кутами змочування, скошування та електрохімічними випробуваннями. Зокрема використання модифікування самих наповнювачів та збільшення стійкості шляхом само заживлення. Також описано виклики, проблеми і перспективи застосування таких захисних покриттів. У результаті проведено систематичний огляд підходів щодо отримання мінеральних захисних покриттів та освітлено використання мікро/нано добавок у якості формуючих захисну супергідрофобну поверхню.

Ключові слова: супергідрофобність, алкоксисилани, золь-гель, мінеральні плівкоутворювачі, поліконденсація, корозійна стійкість

TYKHONOV PLATON

MYRONYUK OLEKSIY

National Technical University of Ukraine «Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute»

FORMATION OF MINERAL PROTECTIVE COATINGS FROM SOLUTIONS OF SILICONE COMPOUNDS: CURRENT STATE OF THE ART

The article discusses the potential for enhanced protection of metal substrates against corrosion by mineral film formers. Corrosion resistance, self-cleaning ability, and antimicrobial properties are what superhydrophobic mineral-based surfaces can offer. Compared to traditional organic matrices, which are vulnerable to environmental factors and unstable during operation, the use of alkoxy silane sol-gel coatings eliminates these disadvantages and increases compliance with the principles of green chemistry and sustainable development. The main advantages of mineral coatings are effective adhesion to the substrate due to the formation of covalent Me-O-Si bonds, Si-O-Si siloxane chains that act as a physical barrier against corrosive agents, the possibility of using in a wide temperature range, and relative “eco-friendliness” in production. The aim of the article is to analyze the optimal approaches to obtaining mineral protective films from solutions of organosilicon compounds with improved corrosion resistance due to surface texturing by introducing additives. The chemical transformations of hydrolysis and polycondensation of alkoxy silanes and their binding to the substrate are determined. The influence of pH, temperature, reaction time, solvent, concentration, catalysis, and substituents on the formation and properties of the film is presented. The methods of possible surface treatment of the substrate are indicated. The influence of morphological and energy characteristics of the surface on water-repellent properties, which is an important factor in corrosion resistance, is reviewed. The use of different types of hydrophobic micro- and nano-additives and their influence on the superhydrophobic and anticorrosive properties of alkoxy silane surfaces is shown, which is confirmed by the corresponding wetting and rolling angles and electrochemical tests. In particular, the use of modification of the fillers themselves and increasing resistance by self-healing. The challenges, problems and prospects for the use of such protective coatings are also described. As a result, a systematic review of approaches to obtaining mineral protective coatings was conducted and the use of micro/nano additives as protective superhydrophobic surface formers was highlighted.

Keywords: superhydrophobicity, alkoxy silanes, sol-gel, mineral film formers, polycondensation, corrosion resistance

Стаття надійшла до редакції / Received 06.05.2025

Прийнята до друку / Accepted 06.06.2025

Постановка проблеми

Стійкість поверхонь поширених металів та їх сплавів до корозії є важливим показником довговічності конструкції, з яких вона зроблена. Самі по собі (чисті метали або сплави) мають низьку здатність протистояти окисненню та з часом погіршують свої експлуатаційні властивості. Особливо це важливо у середовищах за присутності рідкої води та розчинених у ній корозійних агентів (O_2 , Cl^- ...).

Виділяють такі основні стратегії зниження швидкості корозії металів: об’ємне легування[1], катодний чи анодний захист[2]-[3], покриття захисним органічним або неорганічним шаром[4]-

[5], додавання інгібіторів/пігментів[6], гальванізація, фарбування. Також відносно новим є контроль змочування шляхом текстурування поверхні[7].

Поміж цих стратегій використання покриттів є найбільш важливим та економічно зручним методом. У цьому методі виділяють органічні покриття, покриття хімічної конверсії, золь-гель силанові покриття. Ефективний захист металів від корозії залежатиме від щільності покриття, типом і властивостями металу, поверхні розділу покриття/метал, а також видом корозійних умов в навколишньому середовищі. Вживані антикорозійні покриття діють переважно за допомогою двох механізмів [8].

1. Як фізичний бар'єр, що в тому числі знижує дифузію агресивних агентів до субстрату.
2. Містять хімічно активні матеріали (інгібітори корозії).

Аналіз останніх джерел

Традиційні конверсійні покриття на основі хроматних пігментів(CrO_4^{2-}) у лакофарбових матеріалах наразі не використовуються через високу токсичність та агресивність до навколишнього середовища. А їх менш ефективні, хоча і нетоксичні, поліфосфатні аналоги (фосфати цинку, кальцію та алюмінію) мають більшу собівартість[9].

Органічні покриття самі по собі підвищують корозійний опір по першому механізму, однак органічні матриці, порівняно з неорганічними є вразливими до факторів навколишнього середовища, таких як висока температура($>200\text{ }^\circ\text{C}$), деструкція під дією корозійних агентів. Оскільки органічні полімери мають вищий вільний молекулярний об'єм ніж метали або кристалічні матеріали, цей вид покриттів характеризується підвищеною проникністю до агресивних агентів. Для зниження проникності (підвищення бар'єрної здатності) таких покриттів використовують різноманітні мінеральні мікро/нано наповнювачі. Додатковим технологічним недоліком покриттів на основі органічних полімерів є вміст летких органічних сполук (ЛОС) які можуть вивільнятися при експлуатації чи бути розчинником при формуванні плівки. Ізоціанатні компоненти поліуретанових покриттів, які присутні на стадії формування визнані небезпечними забруднювачами повітря.[10] З цього виникає необхідність заміни або ж принципового удосконалення такого типу покриттів.

Екологічно дружньою альтернативою є використання органічних силікатів золь-гель методом. По перше вони не токсичні й покриття на їх основі отримують з водного середовища, що зменшує навантаження на навколишнє середовище.

По друге, ці сполуки проявляють підвищену волого-, термо-, механічну і хімічну стійкість порівняно з повністю органічними матрицями. Також вони мають хорошу адгезію до поверхні металу внаслідок формування $\text{Me}-\text{O}-\text{Si}$ ковалентних зв'язків. Крім того, такі сполуки є хорошим бар'єром проти дифузії електролітів внаслідок утворення тримірної сітки $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ зв'язків на поверхні. Оскільки кремній[11] має нижчу електронегативність ніж вуглець, що впливає на підвищення енергії утворюваних зв'язків, збільшення довжин та їх кутів, особливо з електронегативними елементами(O, F, Cl).

В той час як одержання алкоксисиланових покриттів - добре відоме, їх текстурування - поки що тільки розвивається. Найбільш часто використовувані алкоксисиланові системи можуть бути додатково гідрофобізовані, навіть досягаючи стану супергідрофобності, шляхом створення ієрархічної структури[12] на поверхні. Для цього, наприклад, можна використовувати попередньо гідрофобізовані мікро/наночастинки кремнезему, або ж карбонату кальцію. Така модифікація поверхні покращує водовідштовхувальні властивості підкладки, що своєю чергою сповільнює корозію. Тому контроль змочуваності поверхні має велике значення в такій ситуації.

Звичайно, до недоліків можна віднести що такі золь-гель плівки не запроваджують активного захисту від корозії, позаяк діють за першим механізмом описаним вище. Проникність таких плівок до молекулярної води значно нижче від органічних покриттів. Тому морфологічні властивості поверхні, її крихкість, кількість дефектів і товщина грають важливу роль. Адже якщо корозійний агент дістанеться до субстрату, то чиста плівка вже не буде захищати. А для них характерно збільшення крихкості при збільшенні товщини. Також відмічена здатність до мікропор та дефектів[13].

Щоб позбутися цих недоліків використовують різні варіанти, включаючи різні режими формування плівки(pH, температура, тип каталізу, розчинник, час формування, метод нанесення і т.п.) або додавання інгібіторів корозії (оксиди церію, графен оксид GO, наночастинки глини, SiO_2 , неорганічні солі...)[14-15]. Вивчення закономірностей утворення плівки дасть змогу отримати стійке неорганічне антикорозійне покриття.

Хоча зараз питання формування кремнеземних плівок на різних субстратах, зокрема золь-гель методом з органічних розчинів алкоксисиланів, висвітлено достатньою мірою стосовно окремих шляхів синтезу, сучасні систематичні огляди з цього питання відсутні. Це зумовлює складнощі вибору найбільш практичних підходів до одержання таких плівок при проектуванні на їх основі удосконалених захисних покриттів. Наприклад, це стосується високогідрофобних поверхонь, які внаслідок розвиненої текстури реалізують в умовах експлуатації ефект Кассі та підвищене водовідштовхування. Як відомо, часовий ресурс роботи таких поверхонь обмежений невисокою стійкістю матриць на основі органічних полімерів до експлуатаційних факторів зовнішнього середовища. Отже, використання мінеральних плівкоутворювачів могло б слугувати фактором підвищення стійкості таких матеріалів, наприклад, в умовах дії ультрафіолетового опромінення сонячного спектра.

Формулювання цілей статті

Метою даної статті є систематизація підходів до одержання мінеральних захисних плівок з розчинів кремнійорганічних сполук та висвітлення можливості підвищення бар'єрної здатності цих плівок за рахунок створення поверхневих текстур.

Для досягнення цієї мети, в роботі розглянуто загальні аспекти перетворення алкоксисиланів на полікремнієву кислоту, вплив на різні етапи цього процесу складників реакційної системи та умов проходження реакції, вплив гетерогенних добавок на процес плівкоутворення та формування текстури покриття.

Виклад основного матеріалу

В золь-гель покриттях найчастіше використовують тетрафункціональні алкоксисилани $\text{Si}(\text{OR})_4$, які можна розглядати як етери ортокремнієвої кислоти або моноорганалкоксисилани $\text{SiR}'_x(\text{OR})_{4-x}$ (Рис. 1).

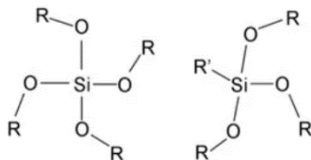


Рис. 1 Узагальнена структура алкоксисиланів та моноорганалкоксисиланів відповідно

Типові представники силанів, що часто застосовують у спиртових сумішах представлені на (Рис. 2)

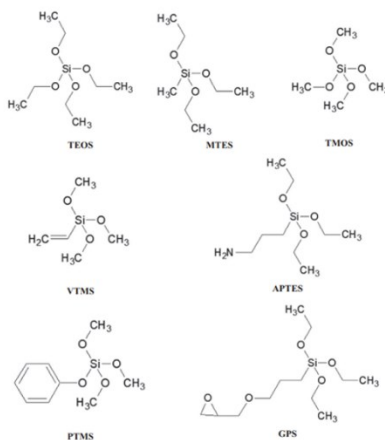


Рис.2 Хімічна структура деяких силанових прекурсорів та їх аббревіатури

TEOS-тетраетилортосилікат, TMOS- тетраметилортосилікат. MTES - метилтриетоксисилан, VTMS-вінілтриметоксисилан, APTES- (3-амінопропіл)триетоксисилан, PTMS-фенілтриметоксисилан, GPES- - гліцидоксипропілтриетоксисилан.

Серед алкоксисиланів найуживанішим традиційно вважається TEOS як комерційно доступний та нетоксичний (TMOS не такий поширений через вищий тиск парів більш токсичного метанолу, що утворюється після гідролізу). Цей продукт являє собою суміш тетраетоксисилану і лінійних олігомерів - етилсилікатів, продуктів часткового гідролізу. Цей факт впливає на вміст кремнію та кількість необхідної води для реакції поліконденсації.

Ці сполуки здатні гідролізувати навіть за присутності парів води утворюючи гідрофільні силанольні групи і вивільнюючи молекули спирту [16]. Силанолі повинні бути активними і необхідні в достатній кількості для зв'язування із субстратом та формування тривимірної силоксанової сітки, що і формує захисний бар'єр. (Рис. 3) В процесі цього, частково гідролізовані алкоксисилани адсорбуються на поверхню субстрату за рахунок утворення слабких міжмолекулярних водневих зв'язків між Me-OH та Si-OH групами. Подальше висихання та отвердження призводить до конденсації як між субстратом і частково гідролізованим алкоксисиланом (Рис. 4) так і всередині останнього з утворення молекул води як побічного продукту. Si-O-Si силоксанові групи що утворюються на поверхні після отвердження можуть стати ще більш гідрофобними, якщо одним із замісників біля атома Si є органічний радикал.

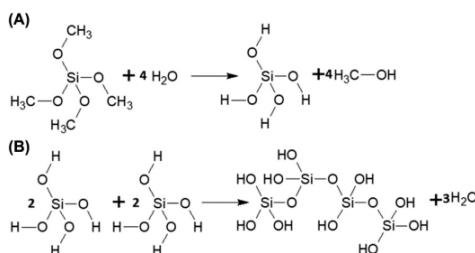


Рис. 3 Схема повного гідролізу (А) та конденсації (В) на прикладі TMOS [15]

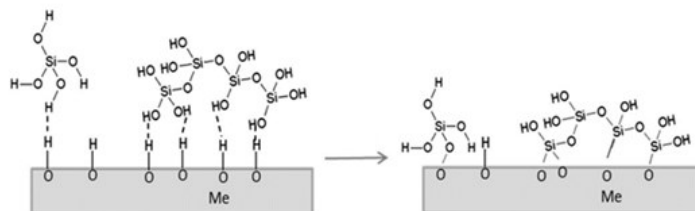


Рис. 4 Схема механізму зв'язування між металевим субстратом та силанольними групами до та після отвердження [15]

Для гарної адгезії із поверхнею повинна бути достатня кількість активних OH груп на поверхні субстрату, для чого застосовують попередню обробку[11]. Вона в більшості випадків полягає у:

- знежиренні в органічному розчиннику(гексан, ацетон, етанол) в УЗ-бані, час експозиції - 3-5 хв
- очищення та активація підкладки витримуванням в гарячому лужному (NaOH переважно 20-25 г/л) розчині (40-70°C) - 2-5 хв
- промивка дистильованою водою і сушіння сухим повітрям під тиском

Іноді для обробки використовують кислоти (H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4). Також для належної адсорбції підкладку можна шліфувати шліфувальним папером. Проте частіше у формуванні великої кількості гідроксильних груп відіграє саме лужна обробка.

Гідроліз і конденсація швидше протікають як в кислому, так і в лужному середовищі із використанням відповідних каталізаторів - мінеральних кислот, лугів (іноді - оцтової кислоти чи солей амонію, HDMS - гексаметилдисилазану).

При низьких значеннях рН (кислотне середовище) гідроліз силанів відбувається швидше, але реакції конденсації сповільнюються. У лужному середовищі (високі значення рН) конденсація прискорюється - що показано на Рис. 5 Оптимальний рівень рН залежить від конкретного типу силану та бажаних властивостей покриття.

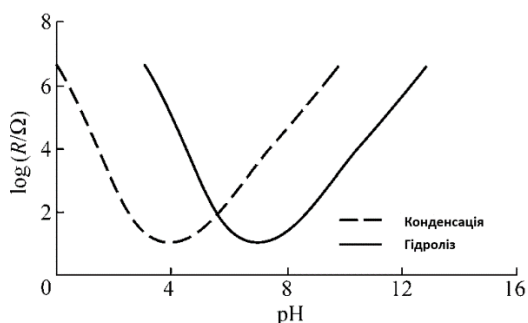


Рис. 5 Швидкість гідролізу та конденсації типового силану[17]

В більшості випадків для формування захисних покриттів саме на металевих підкладках застосовують кислотний каталіз із рН 2.8 золю. Ефективність таких покриттів підтверджується порівняно високим контактним кутом поверхні з водою та антикорозійною стійкістю у згоді з електрохімічними методами аналізу[18].

Розмір та природа алкільного замісника мають значний вплив на швидкість гідролізу алкоксисиланів. Збільшення розміру замісників одночасно підвищує електронну густину навколо атома кремнію та створює стеричні перепони. Це спричиняє зниження сприйнятливості до нуклеофільної атаки в основних умовах. Що особливо помітно для нормальних (лінійних) алкоксигруп, таких як *n*-пропоксигрупа, яка гідролізується повільніше за етоксигрупу, а також для розгалужених алкоксигруп, які можуть значно уповільнювати реакцію навіть при більшому ступені заміщення x $R_xSi(OR)_{4-x}$. Проте при кислотному каталізі швидкість гідролізу зростає зі збільшенням ступеня заміщення електронодонорних алкільних груп, див. Рис .6 [16]

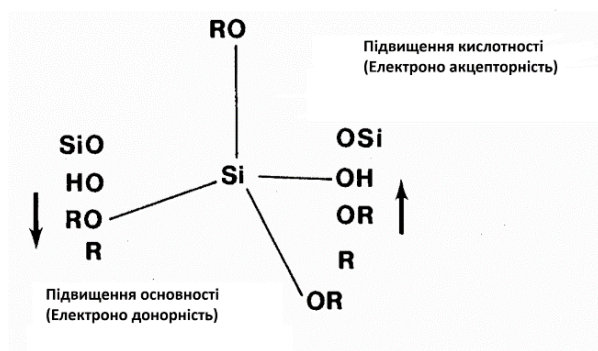


Рис. 6 Індуктивні ефекти замісників біля кремнію R, OR, OH, OSi

Крім того, леткість спирту, що утворюється в процесі гідролізу, може впливати на рівновагу реакції, особливо під кислотним каталізом, сприяючи зсуву реакції у бік гідролізу. А безпосередньо приєднана до атома кремнію алкільна група в орґаноалкоксисиланах надає додаткової гідрофобності самій плівці. Правильний вибір алкільних замісників дозволяє керувати властивостями продуктів гідролізу та конденсації.

Оскільки алкоксисилани одразу вступають в реакцію гідролізу за наявності води то їх постачають у спиртових розчинах, в яких вони гарно розчинні. Чим більш гідрофобним є вихідний силан, тим більше треба використовувати орґанічних розчинників. Це може навантажувати навколишнє середовище. Проте при самому гідролізі як побічний продукт теж утворюються леткі спирти. Також вони швидко випаровуються, що може призвести до утворення дефектів, таких як пористість і мікротріщини. Тому зниження їх кількості та збереження при цьому гідрофобної плівки на виході - чинна дилема. Щодо впливу на механізм гідролізу - протонні, полярні, з високою діелектричною проникністю сприяють кращому і швидшому проходженню гідролізу, оскільки ефективно розділяють заряди в процесі реакції що упереджує агрегацію частинок та стабілізують перехідні стани реакційних комплексів [11].

Як показано в дослідженнях [19], зростання концентрації силанів у ванні до 50 % лінійно корелює з гідрофобними та антикорозійними властивостями, оскільки зростає товщина утвореної плівки та відповідно подовжується шлях дифузії корозійно-активних йонів. Попри позитивний вплив підвищеної концентрації силанів на товщину та захисні властивості покриттів, надмірне збільшення концентрації може призводити до формування пористих структур і мікротріщин

Вплив температури отвердження теж є важливим фактором для швидкого та успішного формування плівки, оскільки він впливає на повноту проходження поліконденсації, крихкість та кількість дефектів. Чим більше утворюється гідрофобних силосанових зв'язків, чим менше залишається гідрофільних силанольних груп та чим менше простору для дифузії агентів корозії - тим ефективнішим буде покриття. Температура обирається залежно від суміші що використовується для покриття і субстрату-підкладки. В основному оптимальний діапазон складає 20-250°C. Зазвичай підвищення цих границь може збільшити окисні процеси на підкладці що не завжди є бажаним або ж занадто інтенсифікувати процеси випаровування розчинника та формувати нерівномірне покриття.[20]

Час занурення в розчин може варіюватися від десятків секунд до декількох годин. А час подальшого отвердження та сушіння - від десятків хвилин до десятків годин. У науковій літературі ці значення варіюються залежно від типу підкладки. Проте практично важливим є враховування необхідного балансу між часом формування та властивостями покриття, що залежить від конкретного застосування та виробництва.[19]

Супергідрофобність є одним із ключових критеріїв ефективності функціональних захисних покриттів, які експлуатуються в умовах вологого середовища. Високий рівень водовідштовхування суттєво знижує адгезію краплин води до поверхні, що своєю чергою сприяє зменшенню корозійних процесів, особливо для металевих основ. Сутність гідрофобності визначається взаємодією двох основних чинників: енергетичних характеристик поверхні та її морфологічних параметрів[21].

Зокрема, низька поверхнева енергія поверхні забезпечується наявністю хімічно інертних, слабополярних або неполярних функціональних груп, таких як $-CF_3$, $-CH_3$ чи $-Si(CH_3)_3$. [22] Проте наявність лише таких груп недостатня для формування екстремально високих кутів змочування ($>150^\circ$) і низьких кутів скочування ($\leq 10^\circ$) — для цього необхідна також спеціальна мікро- або наноструктура, або навіть їх комбінація, відома як ієрархічна шорсткість. Така структура суттєво змінює реальну площу контакту між краплею рідини та твердою поверхнею, що приводить до ефектів, описаних класичними моделями Венцеля та Кассі – Бакстера[23] див Рис. 7 .

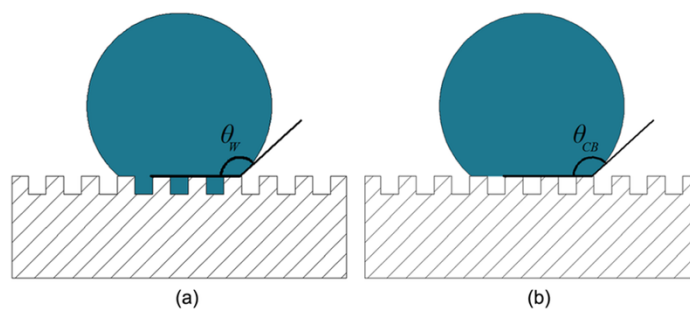


Рис. 7 Стан Венцеля (а), Кассі - Бакстера (b)[24]

Термодинамічний перехід між станами Венцеля та Кассі - Бакстера можливий за певних умов і залежить від зовнішніх чинників, таких як тиск, вібрації або забруднення. У більшості практичних випадків супергідрофобна поверхня має метастабільний стан за моделлю Кассі - Бакстера, який із часом може переходити в стан Венцеля при деградації поверхні або насиченні її вологою.[25]

Зв'язок супергідрофобності з антикорозійною дією полягає у тому, що повітряний прошарок, утворений під краплею води, мінімізує прямий контакт води з металевою поверхнею. Це значно обмежує проникнення агресивних йонів (наприклад, Cl^-) до металу, уповільнюючи електрохімічні процеси корозії. Крім

того, зменшення площі контакту з водою знижує швидкість окиснення, а скочування крапель з поверхні сприяє видаленню забруднень та корозійних продуктів[26].

Особливої уваги заслуговує можливість створення таких поверхонь навіть на відносно гідрофільних неорганічних основах — шляхом нанесення наночастинок з низькою поверхневою енергією, здатних утворювати відповідну шорстку морфологію. Такий підхід не лише забезпечує необхідну текстуру для прояву супергідрофобних властивостей, але й характеризується простотою реалізації, відносною дешевизною та придатністю до масштабованого впровадження у промислові технології.

У роботі [27] автори запропонували нескладний спосіб синтезу прозорого гібридного золю на основі TEOS та HMDS, з якого шляхом занурення наносили гідрофобні покриття на різні типи поверхонь. Дослідження методом AFM підтвердило наявність шорсткої поверхні, а FT-IR аналіз виявив присутність термічно стабільних $-\text{Si}(\text{CH}_3)_3$ груп. Покриття, нанесене на скляну підкладку, одночасно демонструвало гідрофобні властивості та високу прозорість у видимому діапазоні. Запропонований золь може бути ефективно використаний для створення прозорих гідрофобних покриттів на різних субстратах у практичних цілях.

У роботі [28] розроблено екологічно чистий одностадійний золь-гель метод отримання прозорих, не фторованих супергідрофобних кремнеземних покриттів з високим кутом змочування водою (понад 170°) і низьким кутом скочування ($\sim 3^\circ$). Гідрофобність покриття залежала від концентрації частинок кремнезему, але прозорість скла при цьому суттєво не змінювалася (на скляній підкладці). Покриття демонструвало довготривалу стабільність, зберігаючи властивості протягом щонайменше 100 днів у звичайних умовах.

У роботі [29] досліджено двоступеневий золь-гель метод для отримання прозорих супергідрофобних кремнеземних плівок на склі. Гідрофобність досягалась за рахунок модифікації iso-OTMS, при концентрації 15 об. % кут змочування сягав 160° . Плівки були термічно стабільні до 440°C , прозорі та мали однорідну структуру. Розмір частинок контролювали для забезпечення високої прозорості. Покриття схарактеризовано методами АСМ, FT-IR, TG-DTA та вимірюванням контактного кута.

Гібридні супергідрофобні [30] покриття на основі нано-діоксиду кремнію, модифікованого алкілсиланами, були синтезовані за допомогою класичного методу Штобера. У процесі додавання алкілсиланів з довгим ланцюгом, що запобігали самоконденсації, утворювались гібридні наночастинок кремнезему з супергідрофобними властивостями. Отримані покриття мали кут контакту з водою понад 150° , кут скочування менш як 5° і прозорість понад 90%. Конфокальна мікроскопія показала, що супергідрофобність з'являється при довжині алкіл групи понад десять атомів вуглецю, утворюючи ієрархічну структуру, схожу на малину.

Дослідження з використанням машинного навчання (ML) показали, що оптимізація умов для створення супергідрофобних покриттів на склі та папері може значно підвищити ефективність процесу. Було оптимізовано параметри для синтезу наноструктур з кремнезему методом золь-гель - гідротермальної обробки, що дозволило досягти контактного кута 162° і стабільного покриття з однорідною сферичною морфологією, а також ML система допомогла передбачити найкращі параметри для створення гідрофобних поверхонь на папері, де метод інкджет - друку був оптимальним для золь-гель покриттів, а занурення — для силанових.[31-32]

Додавання наночастинок монтморилоніту в силанові золь-гель плівки покращує їх антикорозійні властивості на оцинкованій сталевій підкладці, зокрема при концентрації 1000 ppm, що було підтверджено електрохімічними тестами та випробуваннями в сольовій камері авторами дослідження[33].

Підвищити захисні властивості силанового покриття вдалося введенням іонів Ce^{3+} до його складу. Як показали результати дослідження [34], присутність цих іонів сприяє зниженню пористості шару та підвищенню його цілісності. Зокрема, у місцях локальних ушкоджень можлива реакція з утворенням важкорозчинного гідроксиду церію, який здатен локально закорковувати мікротріщини. Це створює бар'єр для проникнення електроліту й забезпечує довготривалий антикорозійний захист завдяки прояву ефекту само заживлення.

У дослідженні [35] авторами було отримано та модифіковано наносиліка золь з метою надання йому супергідрофобних властивостей. Отриману модифіковану композицію нанесли на мідний субстрат, у результаті чого утворилось прозоре, однорідне покриття. Кут змочування модифікованої поверхні сягав $159,5\text{--}163,3^\circ$, що підтверджує супергідрофобність, на відміну від гідрофільної незахищеної міді ($64,3\text{--}66,6^\circ$). Дослідження антимікробних властивостей показало, що завдяки створенню мікрошорсткої поверхні покриття перешкоджає прикріпленню бактерій.

Проведене дослідження, таким чином, дозволяє одержати систематизований погляд на формування захисних водовідштовхувальних покриттів золь-гель методом. До перспективних напрямків розвитку дослідження відноситься тема довгострокової стабільності такого роду плівок на різних металевих субстратах, методів масштабування таких покриттів. До того ж викликом є дотримання максимальної екологічності, економічності та мінімальної енергозатратності у виробництві золь-гель методом, що безперечно визначається сучасним суспільством. Крім того, в реальних умовах, де шорсткість формується стохастично, проблематично використовувати ідеалізовані класичні рівняння Кассі-Бакстера.

Отже, є потреба в подальшому проведенні експериментальних досліджень на основі результатів яких можна було б узагальнити і класифікувати вплив тих чи інших гідрофобних добавок для прогнозування їх впливу на ефективність застосування плівок в різних галузях науки і техніки. Зокрема привабливим

вбачається поєднання активного самовідновлюваного захисту з текстурою поверхні. Також перспективним є застосування у біомедичній, аерокосмічній сферах, теплообмінниках.

Висновки

У роботі наведено систематичний огляд підходів до одержання мінеральних захисних плівок з розчинів кремнійорганічних сполук та висвітлення можливості підвищення бар'єрної здатності цих плівок за рахунок створення поверхневих текстур. Зокрема, наведено основні аспекти гідролізу та поліконденсації алкоксисиланів на прикладі TMOS на металевому субстраті. Показано оптимальний вплив pH, складу реакційної системи, обробки поверхні, типу каталізу, умов процесу на формування мінеральних стійких покриттів з підвищеними захисними властивостями. Визначено, що використання мікро- та нанодобавок може суттєво покращити водовідштовхуючу здатність, а значить і захисні бар'єрні властивості цих покриттів шляхом формування поверхневих текстур на мікро- і нанорозмірному рівнях.

Література

1. Gao, Z., Yuan, S., Hou, X., Xie, J., Yang, W., Chan, K., & Yang, X. (2024). Nanostructured crystalline-amorphous FeCrCoNi-SiC high-entropy alloy thin film with a superior combination of strength and corrosion resistance. *Applied Surface Science*, 685, 162091. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.162091>
2. Refait, P., Jeannin, M., Sabot, R., Antony, H., & Pineau, S. (2014). Corrosion and cathodic protection of carbon steel in the tidal zone: Products, mechanisms and kinetics. *Corrosion Science*, 90, 375–382. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.10.035>
3. He, C., Lou, D., Wang, J., & Cai, Q. (2011). Corrosion protection and formation mechanism of anodic coating on SiCp/Al metal matrix composite. *Thin Solid Films*, 519(15), 4759–4764. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2011.01.030>
4. Alibakhshi, E., Ghasemi, E., Mahdavian, M., & Ramezanzadeh, B. (2016). A comparative study on corrosion inhibitive effect of nitrate and phosphate intercalated Zn-Al- layered double hydroxides (LDHs) nanocontainers incorporated into a hybrid silane layer and their effect on cathodic delamination of epoxy topcoat. *Corrosion Science*, 115, 159–174. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.12.001>
5. Ramezanzadeh, B., Akbarian, M., Ramezanzadeh, M., Mahdavian, M., Alibakhshi, E., & Kardar, P. (2017). Corrosion Protection of Steel with Zinc Phosphate Conversion Coating and Post-Treatment by Hybrid Organic-Inorganic Sol-Gel Based Silane Film. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(6), C224–C230. <https://doi.org/10.1149/2.0491706jes>
6. Hajjari, A., Shahrabi, T., Mohammadi, I., & Farrokhi-Rad, M. (2024). Hybrid sol-gel silane composite coating reinforced with a hybrid organic/inorganic inhibitive pigment: Synthesis, characterization, and electrochemical properties. *Ceramics International*, 50(18), 33203–33216. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2024.06.131>
7. Vazirinasab, E., Jafari, R., & Momen, G. (2017). Application of superhydrophobic coatings as a corrosion barrier: A review. *Surface and Coatings Technology*, 341, 40–56. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.11.053>
8. Parashar, G., Srivastava, D., & Kumar, P. (2001). Ethyl silicate binders for high performance coatings. *Progress in Organic Coatings*, 42(1–2), 1–14. [https://doi.org/10.1016/S0300-9440\(01\)00128-X](https://doi.org/10.1016/S0300-9440(01)00128-X)
9. Roy, A., Singh, S. S., Datta, M. K., Lee, B., Ohodnicki, J., & Kumta, P. N. (2011). Novel sol–gel derived calcium phosphate coatings on Mg4Y alloy. *Materials Science and Engineering B*, 176(20), 1679–1689. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2011.08.007>
10. Rosenberg, C., & Tuomi, T. (1984b). Airborne isocyanates in Polyurethane spray painting: Determination and respirator efficiency. *AIHAJ*, 45(2), 117–121. <https://doi.org/10.1080/15298668491399479>
11. Van Ooij, W. J., Zhu, D., Stacy, M., Seth, A., Mugada, T., Gandhi, J., & Puomi, P. (2005). Corrosion protection properties of organofunctional silanes — An overview. *Tsinghua Science & Technology*, 10(6), 639–664. [https://doi.org/10.1016/S1007-0214\(05\)70134-6](https://doi.org/10.1016/S1007-0214(05)70134-6)
12. Khaskhoussi, A., Calabrese, L., & Proverbio, E. (2020). Superhydrophobic Self-Assembled silane monolayers on hierarchical 6082 aluminum alloy for Anti-Corrosion applications. *Applied Sciences*, 10(8), 2656. <https://doi.org/10.3390/app10082656>
13. Quinet, M., Neveu, B., Moutarlier, V., Audebert, P., & Ricq, L. (2006b). Corrosion protection of sol–gel coatings doped with an organic corrosion inhibitor: Chloranil. *Progress in Organic Coatings*, 58(1), 46–53. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2006.11.007>
14. Parhizkar, N., Ramezanzadeh, B., & Shahrabi, T. (2017). Enhancement of the Corrosion Protection Properties of a Hybrid Sol-Gel Based Silane Film through Impregnation of Functionalized Graphene Oxide Nanosheets. *Journal of the Electrochemical Society*, 164(14), C1044–C1058. <https://doi.org/10.1149/2.1271714jes>
15. Asadi, N., & Naderi, R. (2020b). Nanoparticles incorporated in silane sol–gel coatings. In *Elsevier eBooks* (pp. 451–471). <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819359-4.00023-4>
16. Brinker, C. J., & Scherer, G. W. (1990). *Sol-Gel Science: The physics and chemistry of Sol-Gel processing*. <https://ci.nii.ac.jp/ncid/BA10285115>
17. Plueddemann, E. P. (1991). Silane coupling agents. In *Springer eBooks*. <https://doi.org/10.1007/978-1-4899-2070-6>

18. Asadi, N., Naderi, R., Saremi, M., Arman, S. Y., Fedel, M., & Deflorian, F. (2014). Study of corrosion protection of mild steel by eco-friendly silane sol-gel coating. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 70(3), 329–338. <https://doi.org/10.1007/s10971-014-3286-8>
19. Alibakhshi, E., Akbarian, M., Ramezanzadeh, M., Ramezanzadeh, B., & Mahdavian, M. (2018). Evaluation of the corrosion protection performance of mild steel coated with hybrid sol-gel silane coating in 3.5 wt.% NaCl solution. *Progress in Organic Coatings*, 123, 190–200. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2018.07.008>
20. Phanasgaonkar, A., & Raja, V. (2009b). Influence of curing temperature, silica nanoparticles- and cerium on surface morphology and corrosion behaviour of hybrid silane coatings on mild steel. *Surface and Coatings Technology*, 203(16), 2260–2271. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.02.020>
21. Kuang, M., Wang, J., & Jiang, L. (2016). Bio-inspired photonic crystals with superwettability. *Chemical Society Reviews*, 45(24), 6833–6854. <https://doi.org/10.1039/c6cs00562d>
22. Feng, J., Qiu, Y., Jiang, L., & Wu, Y. (2021). Long-Range-Ordered assembly of Micro-/Nanostructures at superwetting interfaces. *Advanced Materials*, 34(9). <https://doi.org/10.1002/adma.202106857>
23. Zhou, H., Niu, H., Wang, H., & Lin, T. (2022). Self-Healing superwetting surfaces, their fabrications, and properties. *Chemical Reviews*, 123(2), 663–700. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.2c00486>
24. Gu, Y., Zhang, W., Mou, J., Zheng, S., Jiang, L., Sun, Z., & Wang, E. (2017c). Research progress of biomimetic superhydrophobic surface characteristics, fabrication, and application. *Advances in Mechanical Engineering*, 9(12), 168781401774685. <https://doi.org/10.1177/1687814017746859>
25. Ouyang, S., Wang, F., She, J., Qiao, L., Fu, A., Chen, X., & Pan, F. (2025). Recent advancements in the design of micro/nanostructured superhydrophobic surfaces on magnesium alloys. *Journal of Magnesium and Alloys*, 13(2), 457–485. <https://doi.org/10.1016/j.jma.2025.01.013>
26. Zhang, X., Zhu, W., He, G., Zhang, P., Zhang, Z., & Parkin, I. P. (2016). Flexible and mechanically robust superhydrophobic silicone surfaces with stable Cassie–Baxter state. *Journal of Materials Chemistry A*, 4(37), 14180–14186. <https://doi.org/10.1039/c6ta06493k>
27. Wang, F., Wang, X., Xie, A., Shen, Y., Duan, W., Zhang, Y., & Li, J. (2011). A simple method for preparation of transparent hydrophobic silica-based coatings on different substrates. *Applied Physics A*, 106(1), 229–235. <https://doi.org/10.1007/s00339-011-6566-y>
28. Topcu, A. S. K., Erdogan, E., & Cengiz, U. (2018). Preparation of stable, transparent superhydrophobic film via one step one pot sol-gel method. *Colloid & Polymer Science*, 296(9), 1523–1532. <https://doi.org/10.1007/s00396-018-4377-9>
29. Ramezani, M., Vaezi, M. R., & Kazemzadeh, A. (2014). Preparation of silane-functionalized silica films via two-step dip coating sol-gel and evaluation of their superhydrophobic properties. *Applied Surface Science*, 317, 147–153. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.08.095>
30. Heiman-Burstein, D., Dotan, A., Dodiuk, H., & Kenig, S. (2021). Hybrid Sol-Gel superhydrophobic coatings based on Alkyl Silane-Modified nanosilica. *Polymers*, 13(4), 539. <https://doi.org/10.3390/polym13040539>
31. Ghodrati, M., Mousavi-Kamazani, M., & Bahrami, Z. Synthesis of superhydrophobic coatings based on silica nanostructure modified with organosilane compounds by sol-gel method for glass surfaces. *Sci Rep* 13, 548 (2023). <https://doi.org/10.1038/s41598-023-27811-0>
32. Manoharan, K., Anwar, M.T. & Bhattacharya, S. Development of hydrophobic paper substrates using silane and sol-gel based processes and deriving the best coating technique using machine learning strategies. *Sci Rep* 11, 11352 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41598-021-90855-7>
33. Deflorian, F., Rossi, S., Fedel, M., & Motte, C. (2010). Electrochemical investigation of high-performance silane sol-gel films containing clay nanoparticles. *Progress in Organic Coatings*, 69(2), 158–166. <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2010.04.007>
34. Zanotto, F., Grassi, V., Frignani, A., & Zucchi, F. (2011). Protection of the AZ31 magnesium alloy with cerium modified silane coatings. *Materials Chemistry and Physics*, 129(1–2), 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.05.013>
35. Rajput, A., Mishra, A., Ali, A., Goswami, R., & Bhatt, N. (2023). Transparent superhydrophobic coating for copper metal and study of surface morphology and antimicrobial characteristics. *Colloids and Surfaces a Physicochemical and Engineering Aspects*, 684, 133067. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.133067>