

УДК 667.63

DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2026.1.1/38>**Солдатенков В.Ю.**<https://orcid.org/0009-0001-7431-6361>

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

Мельник Л.І.<https://orcid.org/0000-0001-5139-3105>

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

СУЧАСНІ СТРАТЕГІЇ СТВОРЕННЯ РЕСУРСОЕФЕКТИВНИХ БЕЗФТОРНИХ ЕКОЛОГІЧНИХ ГІДРОФОБНИХ ПОКРИТТІВ

У роботі систематизовано сучасні стратегії створення ресурсоефективних безфторних гідрофобних і супергідрофобних покриттів з акцентом на поєднання екологічності, технологічності та довговічності. Розглянуто природу гідрофільності і гідрофобності відповідно до моделей Юнга, Венцеля і Кассі–Бакстера; показано, що супергідрофобний стан (кут змочування $> 150^\circ$ та кут скошування $< 10^\circ$) формується за рахунок сумісної дії низької поверхневої енергії та ієрархічної мікро- та наношорсткості у моделі, наближеної до Кассі–Бакстера. Розкрита тема практичних переваг від застосування гідрофобних покриттів на практиці. Зокрема, найперспективнішими галузями для їх використання є автотранспортна, енергетична, авіаційна, будівнича, судноплавна. Виділено, що основні переваги від використання гідрофобних покриттів у наведених галузях є: захист корпусів транспортних засобів від корозії, сповільнення утворення льоду на поверхнях, їх самоочищення; визначені основні вимоги до гідрофобних покриттів у даних галузях, якими є: стійкість до УФ опромінення, зносостійкість і механічна міцність, прозорість, термостійкість. Обґрунтовано актуальність переходу від фторвмісних систем (PFAS) до безфторних альтернатив у зв'язку з екологічними ризиками та посиленням регуляторних обмежень. Узагальнено безфторні рішення: силоксанову модифікацію водних емульсій плівкоутворювачів, core-shell системи, PDMS-модифіковані поліуретани, золь-гель системи на базі алкоксисиланів; воски та жирні кислоти як агенти зниження поверхневої енергії; використання наповнювачів (SiO_2 , діатоміт, наноцелюлоза, оксиди металів) для формування ієрархічної структури та досягнення супергідрофобного стану; двокомпонентні та самолікуючі системи, де жири матриця або динамічні зв'язки підвищують опір абразивної дії та дозволяють відновлювати функціональну поверхню. Сформульовано основні вимоги до безфторних покриттів і вказано, що найбільш перспективними є архітектури з об'ємною гідрофобністю з впровадженням механізмів самовідновлення, підкріплені стандартизованими випробуваннями механічної, УФ- та хімічної стійкості.

Ключові слова: безфторні покриття, гідрофобність, супергідрофобність, крайовий кут змочування, стани Венцеля та Кассі–Бакстера, ієрархічна мікро- та наношорсткість, золь-гель технології.

Постановка проблеми. Однією з ключових властивостей твердих поверхонь є змочуваність водою. Найпоширенішим критерієм її оцінювання є визначення кута змочування. Кут змочування – кут, утворений дотичними до міжфазних поверхонь «рідина–газ» та «тверде тіло – рідина», що має вершину в точці контакту трьох фаз; найпоширенішим методом його вимірювання є оптичний метод сидячої краплі. Поверхні з кутом менше 90° вважають гідрофільними, а з кутом понад 90° – гідрофоб-

ними. До супергідрофобних відносять поверхні, для яких кут змочування перевищує 150° , а кут скошування краплі (який корелює з гістерезисом кута змочування) становить менше 10° [1].

Принцип змочування поверхні можна пояснити за допомогою теоретичних моделей Юнга, Венцеля та Кассі–Бакстера. Модель Юнга описує умови термодинамічної рівноваги між твердою, рідкою та газоподібною фазами на ідеально гладкій та однорідній твердій поверхні. Прак-



тичне застосування цієї моделі у реальному житті майже неможливе, оскільки поверхні найчастіше є неоднорідними з хімічної точки зору, а з фізичної точки зору мають певну міру шорсткості та рельєфу, що значно впливає на взаємодію рідин з поверхнею.

Для пояснення взаємодії рідин з реальними поверхнями та оцінки їх поверхневої енергії використовують моделі Венцеля та Кассі–Бакстера. У моделі Венцеля рідина повністю затікає у нерівності чи западини рельєфу [2], тоді як модель Кассі–Бакстера демонструє ефект, коли лише вершини рельєфу змочуються водою, а основна площа пор захищена від змочування повітряною подушкою [3]. Комбінація великої площі контакту з повітрям і малої площі з самою поверхнею сприяє утворенню надзвичайно гідрофобної структури. Взаємодія краплі води з поверхнями за моделями Юнга, Венцеля та Кассі–Бакстера наведена на рис. 1.

В природі у стані супергідрофобності знаходиться листя лотосу, за що явище високої гідрофобності називається “ефектом лотосу” [4].

Аналіз останніх досліджень і публікацій. *Практичні переваги гідрофобних покриттів.* Завдяки низькій енергії адгезії води з поверхнею гідрофобні матеріали демонструють низку корисних технологічних ефектів. Зокрема, вони забезпечують самоочищення покриттів, сповільнюють утворення льоду, та можуть підвищувати антикорозійну стійкість композиту.

У роботі [5] автори узагальнили сфери застосування гідрофобних покриттів і основні переваги від їх використання, а саме:

– Для автомобільної, будівельної галузі та галузі сонячної енергетики основною перевагою виступають самоочищувальні властивості покриттів. Зокрема, для сонячної енергетики це стосується покриття фотоелектричних елементів, самоочищення якого захистить від скупчення бруду і втрати ККД; для автомобільної – усунення запотівання скла і захист корпусу від корозії.

– Для суднохідної галузі перевагами є захист від корозії та зменшення супротиву воді.

– Для авіаційної галузі основна перевага полягає у захисті від утворення льоду.

Попри всі переваги водовідштовхувальних покриттів, до них висувають жорсткі вимоги, які визначають можливість застосування таких матеріалів в конкретній галузі та чи буде економічно доцільною відмова від традиційних рішень.

Тому автори у роботі [5] наводять основні вимоги до водовідштовхувальних покриттів у різних сферах застосування, головною з яких є стійкість до абразивної дії та УФ опромінення, у якості покриття для автомобільного скла чи фотоелектричних елементів сонячних батарей вимагається насамперед прозорість; галузь водного транспорту вимагає стійкості до водопоглинання, архітектурна галузь – вогнезахисту та теплоізоляції.

Фторполімерні зв'язуючі як галузевий стандарт. У дослідженнях водовідштовхувальних покриттів поширеною практикою залишається розробка і використання фтор-модифікованих зв'язуючих і наповнювачів, оскільки вони надають кінцевому композиту низьку поверхневу енергію та високі експлуатаційні показники.

Прикладом синтезу зносостійкого супергідрофобного покриття є робота [6], де у якості зв'язуючого застосовано фторетилен-вінілетерову (FEVE) емульсію, а у якості модифікатора поверхні наповнювача – 1H, 1H, 2H, 2H-перфтородецилтрихлоросилан (FDTS). Покриття формували шляхом послідовного наплення шарів суміші емульсії FEVE і модифікованого FDTS нанокремнезему, у результаті чого утворювалася просторова сітчаста структура. Отриманий матеріал продемонстрував виражену супергідрофобність і високу зносостійкість: кут змочування водою становив $\approx 165^\circ$, кут скочування – $< 10^\circ$, причому ці характеристики зберігалися навіть після 600 циклів стирання на абразивному метрі. Про високий потенціал використання FEVE у якості плівкоутворювача свідчить великий кут змочування плівки водою. З доступних джерел він варіюється від 85° до 120° [7, 8].

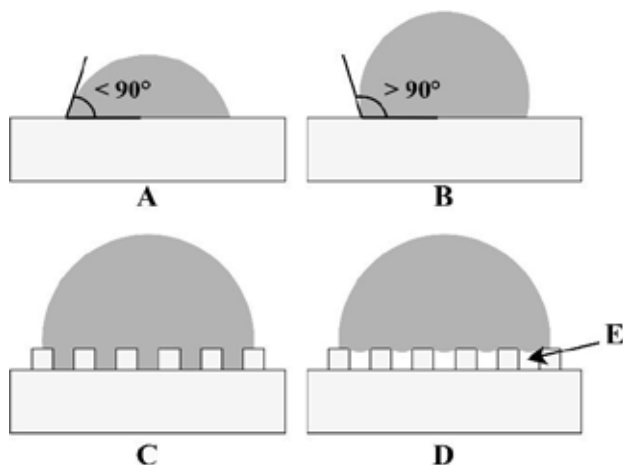


Рис. 1. Схематичне зображення змочення поверхонь водою за моделями Юнга (А – гідрофільна поверхня; В – гідрофобна), Венцеля (С) та Кассі–Бакстера (D; де Е – заповнені повітрям пори)

Високі експлуатаційні характеристики політетрафторетилену (PTFE) роблять його дуже перспективним для використання в якості зв'язуючого для супергідрофобних покриттів, зокрема у формі водної дисперсії. Для плівки чистого PTFE кут змочування за даними [9] складає $\approx 108^\circ$, однак для плівок на основі водоемульсійного PTFE цей показник може бути дещо нижчим через присутність емульгаторів. Водночас правильний підбір рецептури та режимів формування плівки, забезпечує формування покриттів з надзвичайно високими водовідштовхувальними властивостями. Доказом чого може бути робота [10], де досліджено покриття отримане на основі водної емульсії PTFE з наповнювачем у вигляді нанокompозиту MgO і вуглецевих нанотрубок, з фосфатною сіткою у якості зв'язуючого шару між ними. Кут змочування водою отриманого покриття складає $\approx 162^\circ$, а кут скочування $< 6,5^\circ$. Покриття показало надзвичайно високі експлуатаційні характеристики: після 1000 циклів Табер тесту з навантаженням 500 г і фракцією сітки у 1000, кут змочування знизився незначно і складає $\approx 151^\circ$, а для оголення підкладки знадобилося близько 127,5 тисяч циклів стирання. Дослідження демонструє, що покриття отримані з PTFE здатні забезпечувати не лише супергідрофобність, а й виняткову зносостійкість, задаючи міцну базу для подальшого практичного використання.

Екологічні виклики та цільові характеристики безфторних систем. Виняткова хімічна та біологічна стійкість пер- та поліфторалкільних речовин зумовлює їхню акумуляцію та тривалу присутність у довкіллі; це призводить до зростання екологічних і токсикологічних ризиків PFAS. Посилення регуляторної уваги до цих сполук в ЄС та США створюють стійкий запит на безфторні альтернативи, сумісні з «зеленою» трансформацією хімічної промисловості [11, 12]. На глобальному рівні окремі PFAS сполуки включаються до механізмів контролю Стокгольмської конвенції [13].

З огляду на екологічність, сучасні нормативи вимоги спрямовані на мінімізацію або повне вилучення токсичних компонентів, зокрема органорозчинних плівкоутворювачів та фторовмісних добавок зі складу хімічної продукції, зокрема водовідштовхувальних покриттів. При цьому критично важливим залишається збереження високої механічної стійкості та їх УФ-стабільності. Реалізація цих вимог можлива завдяки поєднанню таких механізмів:

– зниження вільної поверхневої енергії плівкоутворювачів та наповнювачів за рахунок їх моди-

фікації вуглеводневими, силоксановими або восковими фрагментами;

– створення ієрархічного мікро- та нанорельєфу, що забезпечує існування стану Касі–Бакстера;

– формування гібридних або багатошарових структур із функціональним розділенням адгезії та гідрофобності;

– імплементація у матриці самовідновлювальних механізмів, що будуть здатні регенерувати механічні та гідрофобні властивості покриття після зовнішньої руйнівної дії.

Постановка завдання. Метою статті є узагальнення сучасних методів створення екологічних, ресурсоефективних, адаптованих до реальних умов експлуатації гідрофобних і супергідрофобних покриттів, що не містять токсичних розчинників і фторованих органічних сполук; а також аналіз основних підходів до створення гідрофобних полімерних матриць та визначення їх переваг та недоліків.

Для досягнення поставленої мети необхідно виконати такі завдання:

– систематизувати безфторні хімічні платформи та технологічні маршрути отримання покриттів;

– проаналізувати внесок ієрархічної мікро- та нанощорсткості й архітектури поверхні у реалізації станів Венцеля та Касі–Бакстера;

– порівняти підходи за основними експлуатаційними показниками (водовідштовхування, довговічність, абразивна стійкість, УФ-стабільність, антиобмерзання) та екологічними критеріями (ЛЮС, небезпечні реагенти, ресурсомісткість);

– визначити обмеження масштабування й перспективні напрямки подальших досліджень для підвищення стабільності властивостей у реальних умовах експлуатації.

Виклад основного матеріалу. *Силоксанова модифікація водних дисперсій полімерів.* Одним із рішень забезпечення вимог екологічності є використання силікон-модифікованих водоемульсійних зв'язуючих, що не містять токсичних органічних розчинників. Присутність силоксанових ланцюгів у структурі плівкоутворювача забезпечує вбудовану гідрофобність покриття на рівні полімерної матриці, завдяки чому вплив гідрофільних емульгаторів і полярних функціональних груп значно послаблюється або стає практично непомітним. Автори у роботі [14] провели синтез акрилатно-поліметилсилоксанової емульсії у дві стадії задля отримання “core-shell” структури частинок полімеру. На першій стадії відбувся синтез

ядра частинки, стирол–акрилового кополімеру. Окремо від основного процесу з циклічного та аліфатичного силоксанів з реакцією відкриття циклу був отриманий олігомер, що має змогу вступати у реакцію кополімеризації з акрилатними мономерами через вільну групу (рис. 2).

На другій стадії відбувалося формування оболонки частинки: до стирол–акрилової емульсії додали залишок мономерів та силоксановий олігомер. В результаті полімеризації була отримана дисперсія, що складалася з стирол–акрилового ядра, та стирол–акрил–силоксанової оболонки.

Плівка, утворена з даного полімеру показує значне покращення водостійкості в порівнянні з плівкою немодифікованого стирол – акрилату, а саме спостерігається зменшення поглинання води з 9,3% до 1,7%; підвищення кута змочування –

з 76,3° до 96,7°. Емульсія не містить органічних розчинників, що відкриває можливості до застосування її у екологічних гідрофобних покриттях.

В роботі [15] було синтезовано водну поліуретанову емульсію з використанням полідиметилсилоксану (PDMS) в якості одного з кополімерів. Наявність -ОН груп на кінцях ланцюга олігомеру PDMS надавало йому можливість бути інкорпорованим у основний ланцюг полімеру. Полімеризацію проводили багатостадійно у ацетоні, з подальшою його відгонкою і введенням води. Схема синтезу наведена на рис. 3.

Для аналізу впливу наявності PDMS у ланцюгу полімеру на властивості плівки, концентрація мономерів варіювалась – використовувалися співвідношення 100:0; 90:10; 80:20 масових частин PCL і PDMS.

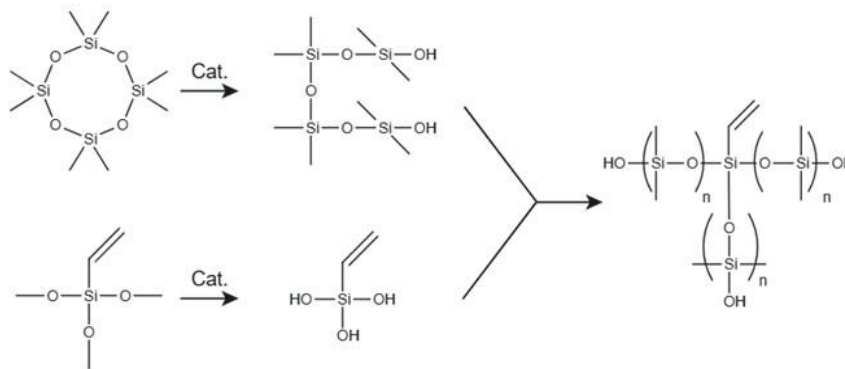


Рис. 2. Схема отримання силоксанового олігомеру. Адаптовано за [14]

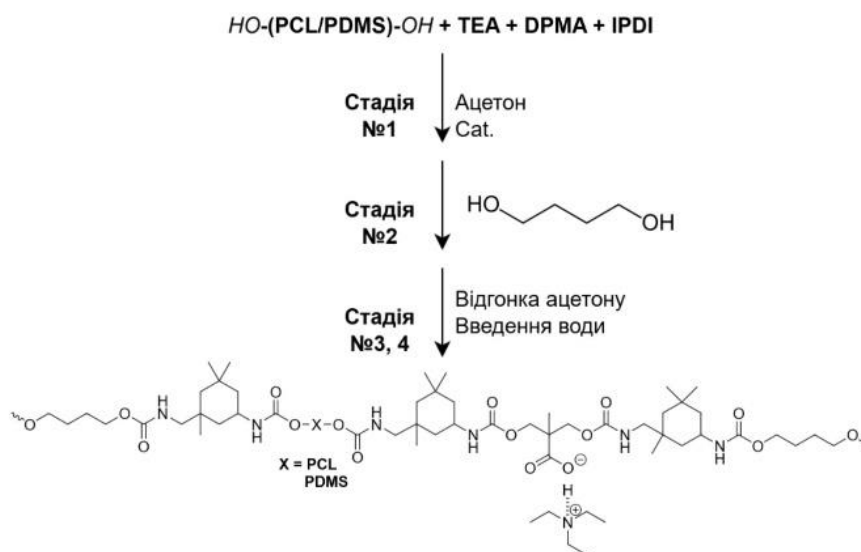


Рис. 3. Схема синтезу силоксан модифікованої поліуретанової емульсії, де PCL – полі-ε-капролактан, PDMS – полідиметилсилоксан, TEA – триетиламін, DPMA – 2,2 – біс(гідроксиметил) пропіонова кислота, IPDI – ізофорондіізоціанат; 1,4-бутандіол виступав у якості зшиваючого агента. Адаптовано за [15]

В результаті тестування отриманих полімерів, виявлено, що зразки силоксан-модифікованих емульсій, порівняно з немодифікованими, характеризуються суттєвим збільшенням розміру частинок: 55 ± 7 нм для немодифікованої емульсії, для зразків із вмістом 10 і 20 частин PDMS – 114 ± 27 та 325 ± 44 нм. Зростання розміру частинок відобразилося на топографії сформованих полімерних плівок і призвело до підвищення їхньої шорсткості. Середня арифметична шорсткість Ra збільшилася з 0,47 нм для немодифікованої плівки до 2,26 нм для зразка з вмістом 10 частин PDMS і до 1,75 нм для зразка з вмістом 20 частин PDMS. Одночасно зріс і кут змочування: з $71 \pm 5^\circ$ для зразка – контролю до $80 \pm 2^\circ$ та до $83 \pm 7^\circ$ для зразків з вмістом 10 і 20 частин PDMS. Законмірне підвищення шорсткості поверхні та кута змочування зі зростанням частки PDMS свідчить про ефективне покращення гідрофобних властивостей водоемульсійних поліуретанів.

Відомий механізм синтезу емульсій поліакрилатів та поліуретанів з інкорпорацією алкоксисиланів з метою їх подальшого гідролізу та самозшивання всередині частинок задля підвищення гідрофобності полімеру та підвищення його міцності [16]. Основною проблемою даного механізму є труднощі контролю процесу гідролізу, що призводить до проблем передчасної конденсації, низької стабільності емульсії при зберіганні. Автори у роботі [17] пропонують використання вінілтрис(β -метоксиетокси)силану A172 як вирішення перелічених проблем. Метоксиетокси група сповільнює гідроліз і утворення $(-\text{Si-O}-)_n$ сітки в результаті утворення стеричного бар'єру для молекул води; крім того вона підвищує розчинність силану у воді, що призводить до гомогенного розчинення і більш контрольованого синтезу.

Використовуючи A172 була синтезована силан-модифікована водна поліуретанова емульсія у дві стадії. Перша стадія включала в себе синтез поліуретану з толуолдиізоціанату (TDI) і полієфірдіолу (DL). Після отримання діізоціанатного олігомеру покроково додавалися 2,2-біс(гідроксиметил)пропіонова кислота (DPMA), 1,4-бутандіол (BDO), гідроксиетилакрилат (HEA), триетиламін (TEA). В результаті диспергування у воді синтезованого олігомеру, отримана емульсія полімеру, що мав на кінцях ланцюгів вінільні групи. На другій стадії до емульсії були додані акрилатні мономері, стабілізуючі добавки і силан A172. В результаті контрольованої полімеризації була отримана силан-модифікована поліуретано-акрилатна

водна емульсія. Полімер всередині частинок був зшитий як за допомогою ТМРТА так і силаном A172 через $(-\text{Si-O}-)_n$ зв'язки. В результаті тестування отриманих з емульсії плівок було виявлено, що зі збільшенням вмісту силану водопоглинання плівки зменшилося з $\approx 20\%$ до $\approx 11\%$, кут змочування збільшився з $71,33^\circ$ до $100,33^\circ$ для зразків з 0 мас.% і 20 мас.% силану відповідно, що каже про ефективну модифікацію і значну гідрофобізацію полімеру, що поєднується з екологічністю через відсутність органічних розчинників.

Слід зазначити, що ключовим викликом при введенні силоксанових мономерів є складність керування їх сумісності. У роботах [15, 17], силоксанова модифікація призвела до різкого збільшення розміру частинок, а перевищення межі вмісту силоксану призводить до утворення коагуляту. Проте, перспективи використання таких полімерів виправдовують складність їх синтезу та демонструють конкурентоспроможність відносно фторовмісних систем.

Воски та жирні кислоти як агенти зниження поверхневої енергії. Природні та синтетичні воски (бджолиний, соєвий, парафіновий) і жирні кислоти та їх похідні (насамперед стеаринова кислота) формують окремий клас агентів зниження поверхневої енергії. У сучасних дослідженнях воски розглядають як екологічну альтернативу фторовмісним сполукам, вони ефективно знижують поверхневу енергію та легко інтегруються у органічні плівкоутворювачі. Однак для тривалої експлуатації такі сполуки необхідно комбінувати з полімерним каркасом або твердими частинками, через їх значну механічну вразливість [18, 19]. У роботі [20] авторами демонструється ефективність інкапсуляції бджолиного воску полімерною оболонкою, дозволяючи отримати стабільні емульсії воску – середній розмір частинок зменшується приблизно на 50%; стабільність емульсії значно покращується з 10 днів до 3 місяців зберігання, тобто такий підхід може вирішити проблему стабілізації воскової емульсії.

Для модифікації поверхні наповнювачів гідрофобних покриттів, зокрема частинок оксидів TiO_2 , ZnO , MgO , SiO_2 ефективним є використання жирних кислот, наприклад, стеаринової; вони забезпечують ефективне зниження поверхневої енергії, їх вартість є найменша з-поміж інших гідрофобізуючих агентів. Як приклад ефективного використання стеаринової кислоти (STA) у якості гідрофобізуючого агента є робота [21], де авторами розроблено композицію PDMS-STA- TiO_2 , що наносилася на підкладку методом холод-

ного напилення. Отримане безфторне екологічне покриття зберігає супергідрофобні властивості після 5 годин УФ-опромінення; витримало до 8 циклів абразивної дії наждачним папером зернистістю 240 під навантаженням у 200 г, та є стійким до дії рідин діапазону рН від 1 до 13.

Використання наповнювачів для створення супергідрофобності через утворення ієрархічної структури поверхні. У роботі [22] автори отримали супергідрофобне покриття на основі водної емульсії Silres BS 4004, що є сумішшю силанів і силосанів, які після нанесення на підкладку здатні гідролізуватися. Для плівки чистого полімеру на гладкій підкладці зафіксовано кут змочування у 92° , що підтверджує вроджену гідрофобність плівкоутворювача. Супергідрофобне покриття було отримано шляхом диспергування наночастинок SiO_2 (середнього діаметру 7 нм) у емульсії Silres BS 4004 і воді. Встановлено, що покриття набувало супергідрофобних властивостей при вмісті SiO_2 у 1 мас. % і більше. При цьому кут змочування водою становив 165° , а кут скочування був меншим за 5° .

В іншому дослідженні [23] для виготовлення супергідрофобного вододисперсійного покриття автори використали силікон-модифіковану поліуретанову водну емульсію RF-608. Плівка полімеру мала кут змочування $\approx 92^\circ$. Покриття формували методом розпилення на алюмінієву пластину дисперсії, яка складалася з RF-608, етанолу та гідрофобізованого SiO_2 з розміром частинок 30–70 нм. Перед нанесенням суміш додатково піддавали ультразвуковій гомогенізації для рівномірного розподілу наповнювача.

Встановлено, що найкращі властивості має покриття, що містить 30 масових частин SiO_2 на 100 масових частин емульсії; кут змочування композиції $\approx 154,4^\circ$, кут скочування $\approx 8^\circ$; середня шорсткість складала 59,89 нм. Важливо, що саме цей варіант зберіг супергідрофобні властивості після циклу абразивного впливу, тоді як композиції з меншим (10, 20 мас. ч.) або більшим (40 мас. ч.) вмістом SiO_2 демонстрували гіршу стійкість. Це вказує на важливість підбору оптимального рівня наповнення, який забезпечить баланс між достатньою гідрофобністю поверхні та її зносостійкістю.

Оцінюючи потенціал наповнювачів природного походження, автори [24] запропонували у якості функціонального компонента наноцелюлозу (CNC), модифіковану PDMS для формування супергідрофобного покриття. Як плівкоутворювач використовували водоемульсійний поліуретан.

Порошок гідрофобізованої наноцелюлози диспергували у водній полімерній матриці, а необхідну поверхневу шорсткість забезпечили механічним шліфуванням.

Плівки з вмістом 10 мас. % CNC після 10 циклів шліфування досягли кута змочування $> 150^\circ$ та кута скочування $< 5^\circ$, механічна обробка дозволила оголити гідрофобні ланцюги PDMS та створити шорстку структуру, необхідну для стану Касі–Бакстера. Також, введення модифікованого CNC суттєво підвищило механічні характеристики плівки: межа міцності на розрив зросла з 20,6 МПа для немодифікованої системи до 50,0 МПа для гідрофобізованої. Дана робота демонструє перспективність використання матеріалів рослинного походження у супергідрофобних покриттях.

Підсумовуючи наведені результати, можна стверджувати, що введення функціональних наповнювачів у полімерні матриці є одним із ефективних підходів до формування супергідрофобних поверхонь без залучення токсичних органічних розчинників та фторвмісних компонентів. Отримані дані показують, що вирішальним чинником у створенні супергідрофобних покриттів є синергія між хімічною природою зв'язуючого і модифікатора частинок, які задають базову гідрофобність, і геометричними параметрами наповнювачів, які створюють необхідну ієрархічну шорсткість.

Двокомпонентні системи. Альтернативним способом подолання низької механічної міцності та схильності до водопоглинання у безфторних і, особливо, вододисперсійних покриттях є застосування двокомпонентних здатних до зшивання плівкоутворювачів, таких як епоксидні полімери. Завдяки формуванню щільної тривимірної полімерної сітки такі матеріали істотно зменшують або практично усувають водопоглинання; підвищена механічна стійкість і хімічна інертність зшиті матриці забезпечують кращу довговічність та експлуатаційну надійність покриттів.

Так у роботі [25] запропоновано технологічне рішення по створенню супергідрофобних механічно стійких покриттів на основі двокомпонентної епоксидної смоли E51. Як наповнювачі використано MgO та TiO_2 у співвідношенні 5 до 1, а роль гідрофобізатора виконувала стеаринова кислота. Дисперсію отримували шляхом простого змішування усіх складових суміші в одному реакторі з додаванням ацетону у якості розчинника. Покриття наносили на підкладку зануренням і розпиленням.

Покриття демонструвало кут змочування водою $\approx 153^\circ$, кут скочування $\approx 1^\circ$; зберігало

супергідрофобні властивості після 30 циклів абразивної дії під навантаженням 200 г з зернистістю абразиву 1000. Під дією УФ-опромінення потужністю 20 Вт впродовж 12 годин поверхня втрачала гідрофобність і ставала практично повністю гідрофільною (кут змочування $\approx 0^\circ$), що автори пов'язують із руйнуванням полімерної матриці і стеаринової кислоти.

Виконання абразивного стирання пошкодженого покриття видаляє деградований внаслідок УФ опромінення шар, формує шорсткість і «відкриває» новий гідрофобний шар із наповнювачем та молекулами стеаринової кислоти, завдяки тому що модифікований наповнювач присутній по всьому об'єму композиту. У результаті супергідрофобні властивості відновлюються, і кут змочування знову досягає $\approx 153\text{--}155^\circ$. Завдяки властивості до легкого відновлення супергідрофобності, дане покриття можна вважати дуже технологічним і ресурсоефективним рішенням проблеми вразливості шорсткого поверхневого шару.

Дослідники у роботі [26] отримали супергідрофобне покриття з використанням водоемульсійної епоксидної смоли F0716 А з відповідним отвержувачем F0716 В. У якості наповнювача використовували наночастинки Al_2O_3 , що були попередньо гідрофобізовані гексадецилтриметоксисиланом (HDTMS) у розчині етанолу. Гідрофобізований нанопорошок Al_2O_3 диспергували в епоксидній матриці, суміш нанесли на залізну пластину методом напилення.

За результатами випробувань встановлено, що оптимальне поєднання характеристик досягається за співвідношення епоксиду до наповнювача у 1,5. Для цього зразка кут змочування водою становив $\approx 151^\circ$, а кут скочування $\approx 4,9^\circ$. Виявлено, що при збільшенні частки епоксидної смоли покриття втрачає супергідрофобні властивості: кут змочування знижується до $\approx 130^\circ$.

Композиція зберігає супергідрофобні властивості після 90 циклів абразивного стирання (абразивна сітка зернистістю 2000, навантаження 100 г); 120 циклів тестування на відшарування клейкою стрічкою (3M Scotch, прокатування навантаженням 50 г). Окрім високої абразивної стійкості покриття показало високий захист від корозії для металевої підкладки. Корозія підкладки знизилась на 99,9 % в порівнянні з незахищеною металевою пластиною.

Автори у роботі [27] продемонстрували перспективність використання агровідходів (золи кукурудзяної соломи), в якості сировини для синтезу гідрофобізуючого агента – спіроцикліч-

ного алкоксисилану (SAS). Синтез модифікатора проводили шляхом реакції золи з 2-метил-2,4-пентандіолом за температури 180°C протягом 48 годин. Покриття було отримано шляхом введення синтезованого SAS у спиртовий розчин епоксидної смоли разом із отверджувачем.

Підбираючи вміст SAS у матриці, автори визначили оптимальне його значення на рівні 30 мас.%. За цих умов покриття характеризується кутом змочування водою $\approx 110^\circ$. Ключовою перевагою стала виняткова механічна стійкість: покриття витримувало понад 1600 циклів абразивного стирання без втрати гідрофобних властивостей.

Наведені вище дослідження демонструють переваги підходу інтеграції модифікованого наповнювача в об'ємі полімерної матриці: у такому разі гідрофобні властивості концентруються не лише на поверхні, а і структурою покриття загалом, що відкриває потенціал відновлення покриття, наприклад, шліфуванням [24].

Водночас у практиці часто виникає потреба у простішому технологічному рішенні, яке дозволяє сформувати супергідрофобний рельєф переважно на верхньому шарі, не ускладнюючи технологію створення просторового наповнення. Саме цю задачу вирішують методи поверхневого формування гідрофобності, де функціональна шорсткість і низька поверхнева енергія концентруються тільки в поверхневій зоні матриці, що реалізується нанесенням наповнювачів на напівотверджену поверхню плівкоутворювача. Частинки розпилюють або присипають зверху, що дозволяє надійно закріпити їх у верхньому шарі матриці завдяки чому формується необхідна мікро- та наношорсткість.

Так у роботі [28] супергідрофобне покриття отримано шляхом розпилення порошку TiO_2 розміром частинок 25 нм, попередньо гідрофобізованого стеариновою кислотою, на поверхню напівотвердженого епоксидного полімеру з подальшим отверженням композиції при температурі 60° .

Покриття демонструє супергідрофобні характеристики – кут змочування водою складав $\approx 158,6^\circ$, кут скочування $\approx 4^\circ$. Через специфіку формування шару зносостійкість системи виявилася обмеженою. Після абразивного впливу супергідрофобність втрачається й не відновлюється: зразок витримував абразивну дію 200 грамів навантаження шліфувального паперу зернистості 400 (дистанцією дії – 9 сантиметрів) та 9 циклів відривання скотчем до втрати супергідрофобності. Порівнюючи цей метод (напилення на поверхню) з об'ємним введенням наповнювача [25, 26], спо-

стерігається значно менша механічна стійкість через слабе закріплення частинок у поверхневому шарі.

Метод створення супергідрофобних покриттів нанесенням наповнювача на напівотверджену поверхню ефективний не лише для двокомпонентних епоксидних систем. Так, у роботі [29] супергідрофобне покриття отримали шляхом розпилення діатоміту, попередньо гідрофобізованого гексадецилтриметоксисиланом (HDTMS) та тетраетоксисиланом (TEOS) на напівотверджену плівку водної поліуретанової емульсії. Сформована поверхня демонструвала супергідрофобні властивості: кут контакту з водою становив $\approx 168,1^\circ$, кут скочування $\approx 4,9^\circ$. Механічну стійкість оцінювали дією струменя води під тиском 25–50 кПа протягом 30 хв, і в цих умовах покриття зберегло супергідрофобні властивості. Водночас автори відзначили, що найбільш руйнівним фактором для системи виявився лужний вплив насиченого розчину NaOH.

Самовідновлювальні гідрофобні покриття. У роботі [30] представлено самовідновлювальне супергідрофобне покриття на основі полісечовини з динамічними дисульфідними зв'язками та гідрофобізованих стеариновою кислотою наночастинок TiO_2 . Це рішення демонструє перехід до матеріалів, здатних частково компенсувати руйнування поверхні за рахунок хімічно вбудованих динамічних зв'язків.

Покриття отримували у три етапи: на підкладку наносили шар синтезованого полімеру, посипали порошком гідрофобізованого TiO_2 і отверджували композицію за температури 80°C протягом 2-х годин. Таким чином, наночастинки були закріплені на поверхні матриці.

Покриття демонструвало виражену супергідрофобність: кут змочування водою становив $\approx 158^\circ$, кут скочування $\approx 1,5^\circ$. Визначальною особливістю композиту була здатність до термічного

самовідновлення, зумовлена обмінними реакціями дисульфідних зв'язків у плівкоутворювачі. Після механічного пошкодження зразок нагрівали до 80°C протягом 90 хв, унаслідок чого супергідрофобні характеристики ушкодженої ділянки відновлювалися. Схему механізму самолікування наведено на рис. 4.

Отже, застосування двокомпонентних систем дозволяє вирішити проблему механічної слабкості вододисперсних покриттів шляхом формування щільної зшитої матриці. Найбільш перспективними шляхами отримання гідрофобних покриттів є перехід від поверхневого напилення наповнювача до об'ємного наповнення та впровадження механізмів самолікування.

In situ та золь-гель системи. Під терміном *in-situ* розуміють метод, при якому формування плівкоутворюючої матриці відбувається безпосередньо на поверхні підкладки вже після нанесення композиції. Отвердження таких покриттів забезпечується хімічним зшиванням низькомолекулярних складових у єдину просторову сітку.

Найбільш поширеним різновидом такої системи є золь-гель процес. Механізм його дії полягає у переході системи зі стану золю (колоїдного розчину рідких прекурсорів) у стан гелю (твердої тривимірної сітки). У контексті гідрофобних покриттів цей процес зазвичай включає, наприклад, гідроліз алкоксисиланів з утворенням активних силанольних груп $-\text{Si}-\text{OH}$ та їх подальшу поліконденсацію. Результатом є формування полімерного каркасу; на прикладі гідролізу алкоксиланів таким каркасом виступають ланцюги $(-\text{Si}-\text{O}-)_n$ [31].

Автори у роботі [32] дослідили вплив довжини ланцюгів алкоксиланів на кінцеві властивості супергідрофобного покриття. Для цього активовані галузитні нанотрубки (A-Hal) модифікували різними видами алкоксисиланів у присутності тетраетоксисилану (TEOS) та порівнювали три

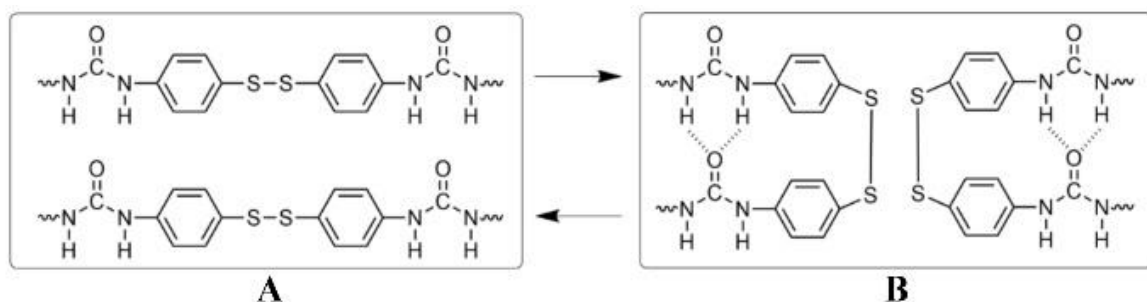


Рис. 4. Механізм самолікування покриття з полісечовиною у якості плівкоутворювача

A – непошкоджене покриття, B – покриття, що зазнало пошкодження. Адаптовано за [30].

реагенти з різною довжиною вуглецевого ланцюга: метилтриетоксисилан (MTES, C1), октилтриетоксисилан (OTES, C8) і гексадецилтриметоксисилан (HDTMS, C16).

Отримані результати демонстрували чітку залежність між довжиною аліфатичного радикалу та ефективністю гідрофобізації: покриття на основі MTES і OTES не забезпечували супергідрофобного стану, тоді як використання HDTMS давало змогу досягти високих значень кута змочування – до $\approx 159^\circ$ на керамічній та $\approx 156^\circ$ на мармуровій підкладках. Водночас збільшення довжини ланцюга супроводжувалося зниженням механічної стійкості: зразки з HDTMS показали найменшу твердість у випробуваннях на пошкодження олівцем за ISO 1518-2:2019 [33] $< 6B$ та прикладеної сили за ISO 15184:2020 [34] у 0,1 Н; тоді як покриття з MTES виявилися міцнішими (3B та 0,2 Н). Автори пояснюють м'якість покриття з HDTMS тим, що довгі аліфатичні ланцюги діють подібно пластифікаторам, знижуючи щільність упаковки полімерно-неорганічної матриці та опір пошкодженням.

Прикладом одностадійного золь-гель підходу до отримання супергідрофобного покриття є робота [35]. В дослідженні отримали супергідрофобне покриття на основі поліфеніленсульфідної (PPS) матриці та модифікованих наночастинок ZnO. Гідрофобізований стеариновою кислотою ZnO ввели у розчин PPS у етанолі; покриття отримали методом занурення мідної пластинки у дисперсію з подальшим отвердженням при температурі 120°C . Отримане покриття демонструвало супергідрофобні властивості: кут змочування водою складав $\approx 164,7^\circ$, кут скочування $\approx 4,0^\circ$. За допомогою молекулярно-динамічного моделювання автори довели, що карбоксильні групи стеаринової кислоти вступають у реакцію з ZnO, а у отвердженому покритті орієнтують аліфатичні ланцюги назовні, створюючи відштовхувальну дію до крапель води.

У роботі [36] розглядалася можливість отримання практичних водовідштовхувальних золь-гель покриттів на основі водної суміші алкоксиланів як антирефлексивних, світлопропускаючих самоочисних шарів, зокрема, для використання у якості захисного покриття для сонячних батарей. Для створення таких покриттів автори використали поліетиленгліколь (PEG) у якості добавки-пороутворювача.

Формування покриття проводили у три стадії. Спочатку отримували гель шляхом гідролізу тетраетоксисилану (TEOS). Далі до золь-гель

системи вводили PEG, суміш перемішували та наносили на підкладку. PEG виконував роль пороутворювача – після прокалювання матриці при температурі 550°C протягом 1 години він вигорав, залишаючи пористу структуру. Сформований гідрофільний шар надалі гідрофобізували шляхом осадження продуктів випарування суміші PDMS і TEOS.

Покриття отримували використовуючи PEG різної молекулярної маси. В результаті виявлено, що характеристики кінцевого покриття істотно залежать від молекулярної маси PEG – найкращий компроміс між властивостями досягали при використанні PEG з молекулярною масою 1000, при цьому світлопропускання плівки становило 96,44 %, механічна стійкість за ISO 1518-2:2019 [33] відповідала твердості $> 4H$, а кут змочування водою досягав 124° . Покриття, що було отримано з використанням PEG з молекулярною масою 4000, демонструвало дещо меншу пропускну здатність (95,90 %), гіршу стійкість до тесту на здирання олівцем ($> 1H$), проте мало значно вищу гідрофобність – кут змочування водою складав 145° , кут скочування – 5° .

Автори пояснюють відмінності у властивостях впливом молекулярної маси (довжини ланцюга) PEG на морфологію покриття після термічної обробки. Під час прокалювання PEG руйнується і виконує роль пороутворювача: чим довші його ланцюги, тим крупніші та глибші пори залишаються в золь-гель шарі, а отже зростає шорсткість поверхні. Водночас збільшення пористості призводить до зниження механічної міцності, оскільки силосановий каркас стає менш щільним і легше пошкоджується. Дослідження демонструє можливість досить точного керування структурою і практичних властивостей покриття.

In-situ та золь-гель рішення вирізняються високою гнучкістю в керуванні формування будови покриттів. На відміну від традиційних систем, існує можливість цілеспрямовано добирати прекурсори та умови синтезу, формуючи матриці з заданою пористістю, шорсткістю й функціональністю відповідно до вимог кінцевого використання.

Висновки. Систематизація сучасних стратегій створення безфторних екологічних покриттів показує, що основною перешкодою для заміни фторовмісних композитів є їх низька абразивна стійкість, потенціал до набухання у воді. Встановлено, що хоча силосани, воски та жирні кислоти ефективно знижують поверхневу енергію,

просте поверхнєве закріплення наповнювачів не забезпечує необхідної міцності і довговічності. Аналіз досліджень свідчить, що найбільш перспективними шляхами подолання цієї проблеми є об'ємне модифікування полімерних матриць, впровадження механізмів самолікування та вико-

ристання золь-гель технологій. Саме такі підходи дозволяють нівелювати проблеми крихкості поверхневого шорсткого шару та забезпечити необхідний баланс між екологічністю, високою гідрофобністю і тривалою експлуатаційною надійністю покриттів.

Список літератури:

1. Wang S., Jiang L. Definition of Superhydrophobic States. *Advanced Materials*. 2007. Vol. 19, № 21. P. 3423–3424. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.200700934>
2. Wenzel R. N. Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & engineering chemistry*. 1936. Vol. 28, № 8. P. 988–994. DOI: <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
3. Cassie A.B. D., Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the faraday society*. 1944. Vol. 40. P. 546. DOI: <https://doi.org/10.1039/TF9444000546>.
4. Myronyuk O. Determination of critical surface tension of wetting of textured water-repellent surfaces. *Technology audit and production reserves*. 2023. Vol. 2, № 1(70). P. 10–13. DOI: <https://doi.org/10.15587/2706-5448.2023.277936>.
5. Recent progresses of superhydrophobic coatings in different application fields: an overview / Y. Bai et al. *Coatings*. 2021. Vol. 11, № 2. P. 116. DOI: <https://doi.org/10.3390/coatings11020116>.
6. Waterborne superamphiphobic coatings with network structure for enhancing mechanical durability / W. Gu et al. *RSC advances*. 2022. Vol. 12, № 26. P. 16510–16516. DOI: <https://doi.org/10.1039/d2ra02853k>.
7. Parker R., Blankenship K. Fluoroethylene vinyl ether resins for high-performance coatings. *ASM handbook, volume 5B: protective organic coatings* / ред. К. В. Tator. Materials Park, 2015. P. 89–95.
8. Water based durable superhydrophobic paint : пат. US 11578217 B2.
9. Nanoscale water contact angle on polytetrafluoroethylene surfaces characterized by molecular dynamics–atomic force microscopy imaging / J. Włoch et al. *Langmuir*. 2018. Vol. 34, № 15. P. 4526–4534. DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.8b00257>.
10. Robust waterborne superhydrophobic coatings with reinforced composite interfaces / D. Lin та ін. *ACS applied materials & interfaces*. 2020. Vol. 12, № 42. P. 48216–48224. DOI: <https://doi.org/10.1021/acsami.0c14471>.
11. ECHA publishes updated PFAS restriction proposal. URL: <https://doi.org/10.1016/j.fopow.2025.09.045>.
12. Possible ban on per- and polyfluoroalkyl substances in the EU. *Umweltbundesamt*. URL: <https://www.umweltbundesamt.de/en/press/pressinformation/possible-ban-on-per-polyfluoroalkyl-substances-in>.
13. PFASs under the stockholm convention. *Stockholm Convention on Persistent Organic Pollutants*. URL: <https://www.pops.int/Implementation/IndustrialPOPs/PFAS/Overview/tabid/5221/Default.aspx>.
14. Hybrid polysiloxane/polyacrylate/nano-SiO₂ emulsion for waterborne polyurethane coatings / W. Jiang et al. *Polymer testing*. 2019. Vol. 80. P. 106110. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2019.106110>.
15. Polydimethylsiloxane containing waterborne hydrophobic polyurethane coatings with good adhesion to metals: synthesis and characterization / A. Pérez Das Dores et al. *Progress in organic coatings*. 2022. Vol. 162. P. 106564. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2021.106564>.
16. Karna N., Joshi G. M., Mhaske S. T. Structure-property relationship of silane-modified polyurethane: a review. *Progress in organic coatings*. 2023. Vol. 176. P. 107377. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2022.107377>.
17. Preparation and properties of hydrophobic polyurethane based on silane modification / Y. Ma et al. *Polymers*. 2023. Vol. 15, № 7. P. 1759. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15071759>.
18. Bayer I. S. Superhydrophobic coatings from ecofriendly materials and processes: a review. *Advanced materials interfaces*. 2020. Vol. 7, № 13. P. 2000095. DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.202000095>.
19. Wax-integrated superhydrophobic coatings. *Advances in superhydrophobic coatings*. 2023. P. 84–108. DOI: <https://doi.org/10.1039/9781837670031-00084>.
20. Superhydrophobic coatings from beeswax-in-water emulsions with latent heat storage capability / S. Naderizadeh et al. *Advanced materials interfaces*. 2019. Vol. 6, № 5. P. 1801782. DOI: <https://doi.org/10.1002/admi.201801782>.
21. A non-fluorinated superhydrophobic PDMS/STA/TiO₂ coating with photocatalysis and environmental stability properties by one-step cold spraying / Y. Zhao et al. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. 2023. Vol. 676. P. 132285. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.132285>.
22. Karapanagiotis I., Chatzigrigoriou A., Manoudis P. N. Waterborne superhydrophobic coatings for the conservation of the cultural heritage. *Handbook of waterborne coatings*. 2020. P. 229–247. DOI: <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-814201-1.00010-x>.

23. Fabrication of superhydrophobic coating based on waterborne silicone-modified polyurethane dispersion and silica nanoparticles / H. Liu et al. *Polymers*. 2022. Vol. 15, № 1. P. 22. DOI: <https://doi.org/10.3390/polym15010022>.
24. Superhydrophobic film from silicone-modified nanocellulose and waterborne polyurethane through simple sanding process / X. Zhan et al. *International journal of biological macromolecules*. 2023. Vol. 232. P. 123431. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2023.123431>.
25. Si Y., Yang F., Guo Z. Bio-inspired one-pot route to prepare robust and repairable micro-nanoscale superhydrophobic coatings. *Journal of colloid and interface science*. 2017. Vol. 498. P. 182–193. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.03.063>.
26. Waterborne superhydrophobic coating with abrasion and corrosion resistant capabilities / G. Yang et al. *Colloids and surfaces A: physicochemical and engineering aspects*. 2023. Vol. 664. P. 131170. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2023.131170>.
27. Fluorine-free and durable hydrophobic coating made with corn straw-derived silane modified epoxy resin / W. Liu et al. *BioResources*. 2023. Vol. T. 18, № 1. P. 2011–2023. DOI: <https://doi.org/10.15376/biores.18.1.2011-2023>.
28. Fluorine-free fabrication of robust self-cleaning and anti-corrosion superhydrophobic coating with photocatalytic function for enhanced anti-biofouling property / H. Li et al. *Surface and coatings technology*. 2022. Vol. 438. P. 128406. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128406>.
29. Waterborne, non-fluorinated and durable anti-icing superhydrophobic coatings based on diatomaceous earth / H. Xie et al. *New journal of chemistry*. 2021. DOI: <https://doi.org/10.1039/d1nj01307f>.
30. Eco-friendly intrinsic self-healing superhydrophobic polyurea/TiO₂ composite coatings for underwater drag reduction and antifouling / J. Gao et al. *Progress in organic coatings*. 2023. Vol. 183. P. 107769. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107769>.
31. Advances in sol-gel-based superhydrophobic coatings for wood: a review / Y. Wang et al. *International journal of molecular sciences*. 2023. Vol. 24, № 11. P. 9675. DOI: <https://doi.org/10.3390/ijms24119675>.
32. Özcan Diker C., Duman O., Tunç S. Design and characterization of multicolor water-repellent coatings: impact of alkyl chain length on surface properties. *Applied clay science*. 2024. Vol. 262. P. 107626. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.clay.2024.107626>.
33. ISO 1518-2:2019. Paints and varnishes – Determination of scratch resistance. Part 2: variable-loading method.
34. ISO 15184:2020. Paints and varnishes – Determination of film hardness by pencil test.
35. One-step fabrication of self-cleaning superhydrophobic surfaces: a combined experimental and molecular dynamics study / X. Chen et al. *Surfaces and interfaces*. 2022. Vol. 31. P. 102022. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2022.102022>.
36. Preparation of hydrophobic antireflective SiO₂ coating with deposition of PDMS from water-based SiO₂-PEG sol / Y. Zhu et al. *Applied surface science*. 2018. Vol. 457. P. 522–528. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.06.177>.

Soldatenkov V.Yu., Melnyk L.I. MODERN STRATEGIES FOR THE DEVELOPMENT OF RESOURCE-EFFECTIVE FLUORINE-FREE ECO-FRIENDLY HYDROPHOBIC COATINGS

The paper systematizes modern strategies for creating resource-efficient, fluorine-free hydrophobic and superhydrophobic coatings, with an emphasis on combining sustainability, processability, and durability. Mechanisms of hydrophilicity and hydrophobicity are reviewed, including Wenzel and Cassie–Baxter models ; it is shown that the superhydrophobic state (contact angle > 150° and sliding angle < 10°) is formed through the combined effect of low surface energy and hierarchical micro- and nano-roughness in a model approximating the Cassie–Baxter state. The practical benefits of applying hydrophobic coatings are discussed. In particular, the most promising industries for their application include the automotive, energy, aerospace, construction, and maritime fields. It is highlighted that the main benefits of using hydrophobic coatings in these industries are: corrosion protection of vehicle bodies, anti-icing properties, and self-cleaning properties. The key requirements for hydrophobic coatings in these sectors are defined as: UV resistance, wear resistance and mechanical strength, transparency, and thermal stability. The relevance of the transition from fluorine-containing systems (PFAS) to fluorine-free alternatives is stated due to environmental risks and tightening regulatory restrictions. Fluorine-free solutions are summarized, including: siloxane modification of aqueous film-forming emulsions, core-shell systems, PDMS-modified polyurethanes, and alkoxy silane-based sol-gel systems; waxes and fatty acids as surface energy reducing agents; the use of fillers (SiO₂, diatomite, nanocellulose, metal oxides) to form hierarchical structures and achieve a superhydrophobic state; two-component and self-healing systems, where a cross-linked matrix or dynamic bonds increase abrasion resistance and allow for the restoration

of the functional surface. The main requirements for fluorine-free coatings are formulated, indicating that architectures with bulk hydrophobicity and self-healing mechanisms are the most promising, supported by standardized testing of mechanical, UV, and chemical stability.

Keywords: *fluorine-free coatings, hydrophobicity, superhydrophobicity, wetting contact angle, Wenzel and Cassie–Baxter states, hierarchical micro- and nano-roughness, sol–gel technologies.*

Дата першого надходження статті до видання: 17.01.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 13.02.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті: 08.04.2026