

УДК 667.63

DOI DOI DOI <https://doi.org/10.32782/2663-5941/2026.2.2/23>**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»

## БІОНАПОВНЮВАЧІ ЯК ІНСТРУМЕНТ ФОРМУВАННЯ ІЄРАРХІЧНОЇ ШОРСТКОСТІ У СУПЕРГІДРОФОБНИХ ПОКРИТТЯХ

У статті розглянуто сучасні підходи до використання біонаповнювачів для створення супергідрофобних покриттів. Актуальність теми пов'язана з гострою потребою в екологічно чистих поверхнях, які водночас добре відштовхують воду і довго зберігають свої властивості в реальних умовах експлуатації.

Показано, що справжній супергідрофобний ефект виникає не лише завдяки низькій поверхневій енергії, а насамперед завдяки багаторівневій мікро- та наношорсткості, яка стабілізує режим Кассі–Бакстера. Водночас практичне застосування таких покриттів досі стримує кілька серйозних проблем: недостатня механічна міцність рельєфу, чутливість до зовнішніх впливів і значна фрагментованість літературних даних щодо методів оцінки їхнього ресурсу.

Метою роботи стала систематизація біонаповнювачів, які застосовуються у супергідрофобних покриттях. Основний акцент зроблено на їх морфологію, способи модифікації, сценарії введення в полімерну матрицю та вплив на довговічність покриття. Розглянуто полісахаридні біонаповнювачі та їх наноформи, лігнінові частинки, натуральні воски, агробіонаповнювачі, біовуглецеві матеріали та біогенні кремнеземні фази.

Обґрунтовано, що для аналізу цих матеріалів найзручніше класифікувати їх не тільки за хімічною природою, а й за морфологією, адже саме форма і структура частинок визначають, як саме формуватиметься ієрархічний рельєф і як надійно наповнювач закріпиться в матриці.

Показано, що поверхнева модифікація – це ключовий етап створення по-справжньому працездатних супергідрофобних систем. Вона одночасно знижує поверхневу енергію, покращує сумісність з плівкоутворювачем і стабілізує дисперсію. Окрему увагу приділено порівнянню двох основних сценаріїв введення біонаповнювачів: об'ємного введення в композицію та приповерхневого структурування. З'ясовано, що об'ємне введення сприяє формуванню міцнішого композитного каркаса і суттєво підвищує механічну стійкість покриття, тоді як приповерхневе структурування дає значно кращі початкові показники змочування, але виявляється більш вразливим до абразивного зносу.

Систематизовано підходи до оцінки довговічності супергідрофобних покриттів і запропоновано мінімальний, але достатній набір показників для коректного порівняння результатів різних робіт. Цей набір включає крайовий кут змочування, кут скочування, гістерезис змочування, параметризовані випробування на абразію, оцінку стійкості до циклів зволоження/висушування, УФ- та хімічних впливів, а також морфологічний аналіз поверхні до і після навантажень.

Узагальнено, що ефективність біонаповнювачів залежить від цілого комплексу чинників: морфології частинок, способу їх модифікації, сценарію інтеграції в матрицю, умов плівкоутворення та стабільності сформованої поверхневої архітектури.

**Ключові слова:** біонаповнювачі, супергідрофобні покриття, ієрархічна шорсткість, поверхнева модифікація, полімерна матриця, приповерхневе структурування, довговічність, крайовий кут змочування, кут скочування, абразивна стійкість.



**Постановка проблеми.** Супергідрофобні покриття справді привертають велику увагу завдяки здатності забезпечувати кілька корисних властивостей одночасно: самоочищення, захист від обмерзання, стійкість до корозії й менше забруднення поверхні. Їх ефективність залежить не лише від низької поверхневої енергії, а насамперед від правильного поєднання хімічного складу поверхні з багатошаровою мікро- та наношорсткістю. Саме така ієрархічна структура стабілізує режим Кассі–Бакстера і різко зменшує площу реального контакту між краплею й твердою поверхнею [1, 2].

Найголовніша проблема, яка досі стримує їх широке впровадження, – це довговічність. Мікро- і нанорельєф швидко руйнується від тертя, ударів, гідродинамічних навантажень, а ще через тріщини в плівці та втрату адгезії до основи. Тому термін служби таких покриттів визначається не лише геометрією шорсткості, а й міцністю самої матриці та надійністю зчеплення «покриття – підкладка» [3]. А якщо говорити про водні дисперсійні лакофарбові системи, то тут ще додаються складнощі з плівкоутворенням: як частинки злипаються, як дифундують, як мігрують компоненти й наскільки рівномірним виходить шар покриття. Усі ці процеси безпосередньо впливають і на бар’єрні властивості, і на те, наскільки довго збережеться потрібна архітектура поверхні [4, 5].

Саме тому біонаповнювачі – похідні целюлози, лігніну, хітину чи хітозану, крохмалю, біовугілля та природних мінеральних частинок – виглядають дуже перспективно. Вони допомагають свідомо створювати саме ту необхідну ієрархічну шорсткість та керувати нею. Однак наявні літературі дані є фрагментованими: результати залежать від форми частинок, їх поверхневої хімії та способу введення в покриття. Порівнювати результати важко ще й через різні методики вимірювання контактного кута, кута скочування та зносостійкості. Тому актуальним є узагальнений підхід, який би чітко пов’язував тип біонаповнювача, спосіб його модифікації та введення в композицію, змочувальні характеристики й реальну довговічність покриття [6, 7].

**Аналіз останніх досліджень і публікацій.** Сучасні дослідження розглядають супергідрофобні покриття, насамперед, як на результат розумного поєднання низькоенергетичної поверхні та багатошарової мікро- й наношорсткості. Саме завдяки цьому вдається підтримувати стабільний «несуцільний» контакт між краплею і твердою поверхнею. Тому зараз уже мало просто отримати

високий контактний кут – набагато важливіше правильно вимірювати гістерезис, кут скочування й те, наскільки ці показники залишаються стабільними після реальних навантажень [1].

В останніх роботах чітко видно, як швидко зростає інтерес до біонаповнювачів як до повноцінних структуроутворюючих компонентів полімерних композиційних покриттів. В оглядовій статті Shigrekar et al. [6] систематизували дані про використання лігніну, целюлози, хітозану, крохмалю та інших біоматеріалів у таких системах. А статті Iqbal et al. [8] та Alimohammadzadeh et al. [9] окремо підкреслюють, наскільки перспективні саме наноструктуровані форми целюлози – целюлозні нанокристали (CNC) і целюлозні нанофібрили (CNF). Вони дають можливість свідомо керувати структурою рельєфу покриття.

Паралельно активно розвивається напрямок із біовуглицем (biochar). Він не лише створює потрібну шорсткість, а й може надавати додаткові функції – наприклад, фототермальний ефект, який допомагає боротися з обмерзанням [10, 11]. Однак найбільша проблема майже в усіх дослідженнях – це довговічність. Як зберегти рельєф і змочувальні властивості після абразії, циклів зволоження-висушування, ерозії чи хімічних впливів? Саме тому нові огляди все частіше акцентують увагу на механічній стійкості покриттів і на тому, що методики випробувань у різних лабораторіях дуже різняться [1, 12, 13].

До того ж навіть для найперспективніших біонаповнювачів кінцевий результат сильно залежить від того, як саме формується плівка і наскільки стабільна дисперсія. Особливо це критично для водних полімерних систем: тут розподіл частинок, їхня коалесценція й міграція компонентів часто визначають відтворюваність і довговічність результату [4, 5].

Отже, біонаповнювачі дійсно перспективні матеріали для супергідрофобних покриттів, однак залишається проблема порівнюваності результатів різних робіт, визначення зв’язу між морфологією частинок, їхньою модифікацією, способом введення та реальною довговічністю. А також який мінімальний, але достатній набір випробувань потрібен, для порівняння отриманих результатів.

**Постановка завдання.** Метою статті є системна класифікація біонаповнювачів, що використовуються для створення супергідрофобних покриттів. Головний акцент – на тому, як саме вони допомагають формувати ієрархічну шорсткість і забезпечувати стабільність усіх функці-

ональних властивостей протягом тривалого терміну служби.

Щоб досягти поставленої мети, необхідно вирішити наступні завдання:

1. Класифікувати основні групи біонаповнювачів за їхнім походженням і морфологією, і чітко показати, яку роль кожна група відіграє на мікрота нанорівнях рельєфу.

2. Узагальнити існуючі підходи до поверхневої модифікації біонаповнювачів – від простої гідрофобізації до введення активних функціональних груп чи спеціальних промоторів адгезії – і продемонструвати, як саме ці модифікації впливають на сумісність наповнювачів із плівкоутворювачами.

3. Порівняти різні сценарії введення наповнювачів у систему і оцінити, як кожен з варіантів впливає на механічну стійкість покриття та на відтворюваність результатів.

4. Систематизувати найпоширеніші методи оцінки довговічності супергідрофобних покриттів і визначити мінімальний, але достатній набір показників, які доцільно обов'язково враховувати, при порівнянні результатів різних досліджень.

**Виклад основного матеріалу.** Супергідрофобний стан поверхні зазвичай асоціюють із реалізацією режиму Кассі–Бакстера [14], за якого крапля рідини контактує з твердою поверхнею несучільно, а частина площі контакту припадає на повітряні порожнини рельєфу. У прикладних дослідженнях такий стан найчастіше характеризується крайовим кутом змочування водою (WCA) понад  $150^\circ$  та кутом скочування (SA) менше  $10^\circ$ . Водночас для коректного порівняння результатів різних робіт істотно значення має не лише досягнення цих порогових значень, а й облік гістерезису змочування, рухомості краплі та збереження зазначених параметрів після механічних, гідродинамічних чи хімічних навантажень [15].

У композитних покриттях біонаповнювач доцільно розглядати як ключовий структуроутворювач ієрархічної поверхні. Його функціональна роль реалізується через два взаємодоповнюючі механізми: створення опорної мікроструктури та подальшу нанорівневу добудову рельєфу. Саме принцип «мікрооснова + нанодобудова» є одним із найефективніших підходів для отримання механічно стійких супергідрофобних покриттів [15]. Ця логіка підтверджується як для систем на основі лігнінових частинок [16, 17], так і для композицій, що містять біоресурсні структуроутворювачі на базі олій та природних восків [18, 19].

З інженерної точки зору опис біонаповнювача варто розпочинати саме з його морфології,

оскільки саме вона найчастіше визначає сценарій формування поверхневої архітектури, тоді як хімічна природа матеріалу задає межі сумісності, можливості модифікації та міцності міжфазного зчеплення [6, 20]. До ключових параметрів належать форма частинок (0D-частинки, 1D-волокна чи нанофібрили, 3D-пористі структури), характерний розмір, ступінь агрегації, питома поверхня та здатність зберігати початкову архітектуру під дією зовнішніх навантажень [6, 20].

Переважає більшість біополімерних наповнювачів у вихідному стані є гідрофільними, тому їхній внесок у формування супергідрофобності має дві складові: структурну (створення необхідного рельєфу) та хімічну (зміну поверхневої енергії шляхом цілеспрямованої модифікації). Така двоїстість особливо характерна для целюлози, хітину та хітозану (рис. 1). Водночас надмірне зниження поверхневої енергії може негативно впливати на процеси диспергування, провокувати агломерацію частинок і знижувати відтворюваність поверхневої архітектури [21, 22]. Аналогічні ризики спостерігаються й у випадку використання агровідходів, де відсутність попередньої функціоналізації призводить до підвищеного водопоглинання та прискореної деструкції матеріалу [19].

З практичної точки зору вибір конкретного біонаповнювача доцільно здійснювати відповідно до логіки «структура → сумісність → ресурс»:

– структура визначає, який рівень рельєфу здатен формувати даний наповнювач [15];

– сумісність забезпечує стабільну дисперсію в матриці та кероване «виступання» структурних елементів на поверхню покриття [19, 21];

– ресурс характеризує здатність зберегти сформовану структуру після абразивного зношування, циклів зволоження–висушування та тривалого старіння [1, 16, 23].

Саме тому сучасні огляди наголошують, що вирішальним фактором є не сам матеріал як такий, а оптимальне поєднання його морфології, механізму закріплення в матриці покриття та відтворюваності поверхневої архітектури [6].

У межах цієї роботи під терміном «біонаповнювачі» розуміють дисперсні тверді компоненти біогенного походження – частинки, волокна та пористі фрагменти, отримані з відновлюваної біомаси або біогенних мінеральних джерел. Їх вводять у композицію покриття з метою формування ієрархічної структури поверхні та надання додаткових функціональних властивостей, зокрема механічного зміцнення, УФ-екранування, підвищення бар'єрності або фототермічного ефекту

[20, 24]. Таке визначення охоплює не лише біополімери, а й біовуглецеві та біогенно-мінеральні структуроутворювачі [10, 25, 26].

*Класифікація біонаповнювачів* (рис. 2).

Біонаповнювачі доцільно систематизувати за двома взаємодоповнювальними критеріями:

- за походженням або хімічною природою;
- за морфологією, оскільки саме морфологія визначає сценарій формування поверхневої архітектури, тоді як хімічна природа задає можливості модифікації та рівень сумісності з плівкоутворювачем [6, 20].

Перший базовий клас утворюють полісахаридні біонаповнювачі – целюлоза та її наноформи, хітин, хітозан, крохмаль і їх похідні (рис. 3).

Для цієї групи характерні висока питома поверхня та значна кількість полярних функціо-

нальних груп, тому їх внесок у досягнення супергідрофобності включає як структурний компонент (формування рельєфу), так і необхідність контрольованої гідрофобізації [6, 21]. У целюлозних системах особливо показовими є плівки на основі целюлозних нанокристалів (CNC), де потрібна ієрархічна архітектура виникає завдяки поєднанню процесів самоорганізації та поверхневої модифікації [9]. Для крохмальних систем також описано екологічно прийнятні маршрути, за яких наночастинки крохмалю виступають структуроутворювачами, а кінцевий результат залежить від балансу між формуванням рельєфу та гідрофобізацією [27].

Другий клас представлений лігніновими мікрота наночастинками, а також колоїдними формами

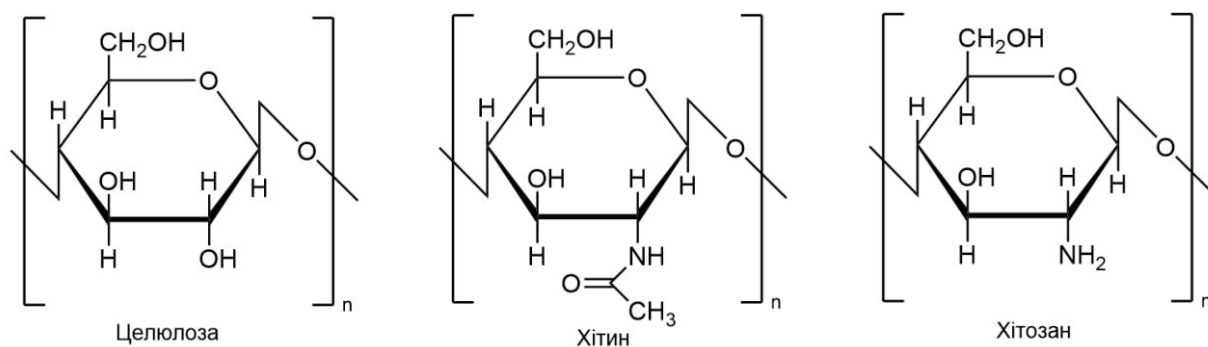


Рис. 1. Спрощені повторювані ланки целюлози, хітину та хітозану (схематично)

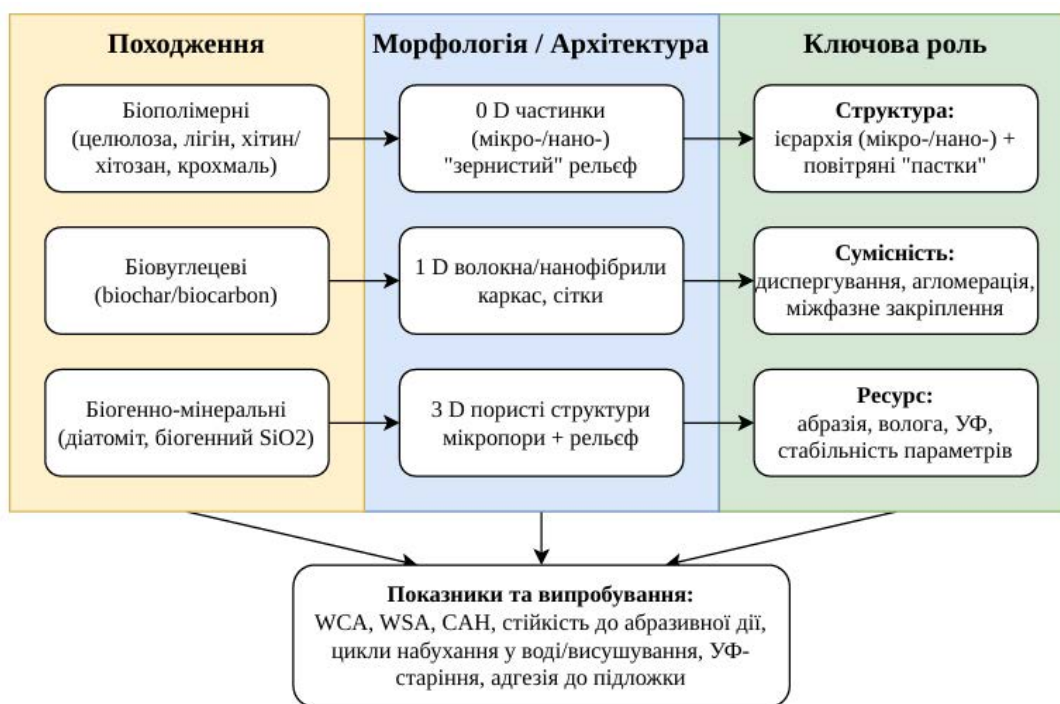


Рис. 2. Класифікація біонаповнювачів та їх роль у формуванні супергідрофобної поверхневої структури

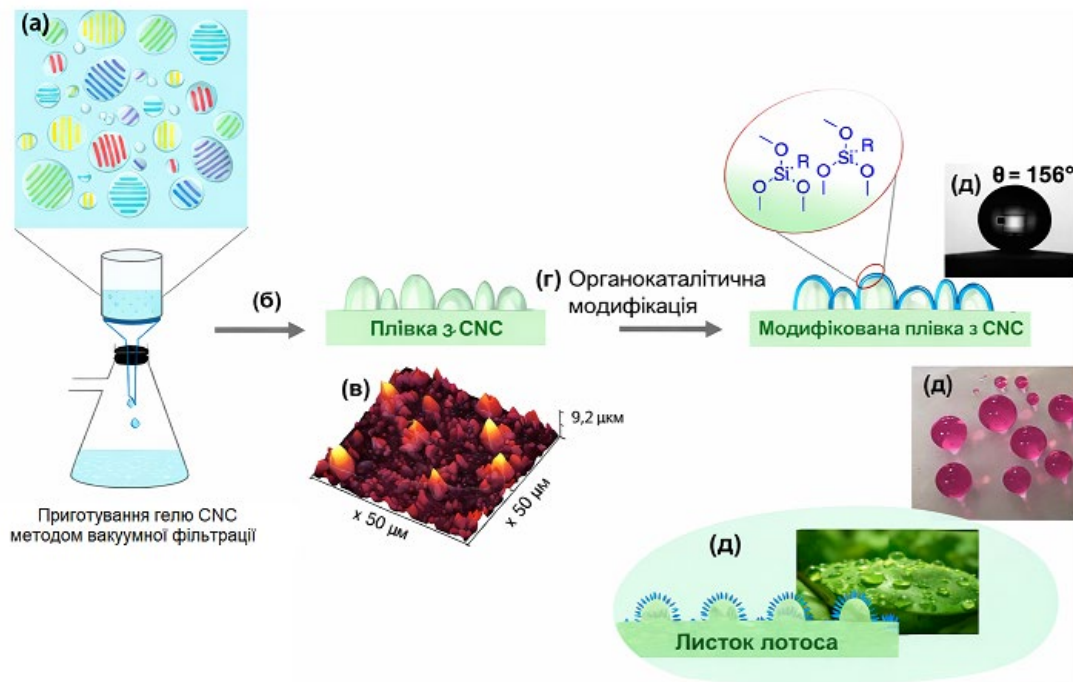


Рис. 3. Схема поєднання самоорганізації CNC та органокаталітичної поверхневої модифікації для отримання супергідрофобної плівки. Адаптовано з [9]

лігніну. Вони поєднують зернисту морфологію з вираженим потенціалом УФ-екранування [16]. Лігнін розглядають як багатофункціональний біонаповнювач, здатний одночасно забезпечувати формування поверхневої структури та підвищувати стійкість покриття до зовнішніх впливів [16, 28]. Показовими є системи на основі гідротермально оброблених лігнінових наночастинок, нанесених методом розпилення, в яких досягнуто поєднання супергідрофобності, механічної та УФ-стійкості [29].

Третій клас складають натуральні воски та ліпідні біодисперсії. Вони часто виконують подвійну роль – не лише як низькоенергетичні компоненти, а й як структуроутворювачі завдяки власній кристалічній морфології. Для деревних підкладок описано супергідрофобні системи на основі комбінації рослинних олій і природних восків [18], а для водних лакофарбових матеріалів – використання карнауцького воску як багатофункціонального наповнювача [19]. Особливість воскових систем полягає в тому, що сам наповнювач уже має низьку поверхневу енергію, тому основним завданням стає забезпечення його рівномірного розподілу та надійної фіксації в плівці [30].

Четвертий клас – агробіонаповнювачі у формі порошоків, отриманих із побічних продуктів сільськогосподарської та переробної промисловості. Їх головними перевагами є доступність і ресурсна

доцільність, проте вони майже завжди вимагають спеціального керування сумісністю з матрицею та контролю водочутливості. У водних фарбах, зокрема, показано, що порошок кісточок оливок може впливати на водопоглинання та бар'єрні властивості покриття, але кінцевий ефект визначається ефективністю закріплення частинок у плівці [19]. Через значну варіативність вихідної сировини цей клас доцільно розглядати окремо від «чистих» біополімерів [6].

П'ятий клас утворюють біовуглецеві наповнювачі (biocarbon/biochar), отримані шляхом термоконверсії біомаси. Вони формують розвинену тривимірну пористу архітектуру та можуть додавати покриттям УФ-захисні та фототермальні властивості [10, 11]. Для дерев'яних підкладок продемонстровано, що введення біовуглецю в тунгову олію забезпечує підвищення гідрофобності та атмосферостійкості, хоча результат суттєво залежить від стабільності дисперсії та морфологічних особливостей наповнювача [26].

Шостий клас представлений біогенними кремнеземними наповнювачами, насамперед діатомітом як біогенним  $\text{SiO}_2$ . Він функціонує як жорсткий мікрорельєфний каркас і носій пористості. Для таких систем показано отримання працездатних супергідрофобних покриттів із високою термічною та хімічною стійкістю [31]. На відміну від полісахаридних систем, тут вирішальне значення

мають поверхнева функціоналізація та надійне міжфазне закріплення в матриці [6].

*Поверхнева модифікація біонаповнювачів*

Більшість біонаповнювачів у вихідному стані є гідрофільними, тому для їх використання в супергідрофобних системах майже завжди необхідна попередня модифікація [1, 6, 21]. За відсутності такої модифікації частинки схильні до агломерації, утворюють нестабільні дисперсії, можуть занурюватися в товщу плівки та швидко втрачати функціональність під дією абразивного зношування, вологи та старіння [1, 15, 23].

Отже, модифікація має одночасно вирішувати три ключові завдання: зниження поверхневої енергії, забезпечення керованого розподілу наповнювача в композиції та формування надійних міжфазних «якорів» між наповнювачем і матрицею [1, 6]. Успішна модифікація завжди є компромісом: вона повинна бути достатньо ефективною для досягнення гідрофобізації, але не руйнувати вихідну морфологію частинок і не погіршувати технологічну керованість системи [21, 22].

На практиці модифікацію доцільно розглядати на трьох взаємопов'язаних рівнях:

- морфологічний контроль (фракціонування, керування полідисперсністю та формою частинок);
- хімічний контроль поверхні (зміна поверхневої енергії, заряду та афінності до матриці);
- контроль закріплення в плівці через ковалентні або нековалентні зв'язки [15, 23].

Для полісахаридних нанонаповнювачів характерним є компроміс між ступенем гідрофобізації та збереженням диспергованості й наноморфології. Саме тому для целюлозних наноструктур пріоритет надається «м'яким» методам функціоналізації [13, 21]. Автори Alimohammadzadeh et al. показали, що супергідрофобність прозорих плівок на основі целюлозних нанокристалів (CNC) може бути досягнута поєднанням процесів самоорганізації та органокаталітичної поверхневої модифікації без порушення нанотекстури [9]. Серед прикладних підходів найпоширенішими є силанізація, естерифікація, формування тонких функціональних шарів і анкерування довголанцюгових амінів [21, 32–34].

Для хітину та хітозану наявність аміногруп відкриває додаткові можливості хімічного налаштування поверхні та формування поліелектролітичних або координаційних зв'язків. Завдяки цьому для даних наповнювачів особливо перспективними є системи з додатковими функціональними властивостями, зокрема антибактеріальними, магнітно-керованими або підвищеною хімічною стійкістю [35, 36].

Для лігнінових частинок модифікація спрямована насамперед на контроль розміру, стабілізацію колоїдної форми та покращення адгезії до полімерної матриці. Це особливо важливо для водних покриттів по деревині та епоксидних систем, де інтерфейсна взаємодія безпосередньо визначає механічну стійкість і довговічність покриття [28, 37].

Для агробіонаповнювачів основними завданнями модифікації є зменшення водопоглинання та набухання, а також підвищення сумісності з водними або олійними плівкоутворювачами [19]. Натомість восково-ліпідні модифікатори можна розглядати як біогенний спосіб одночасного зниження поверхневої енергії та формування мікротекстури поверхні [18, 19]. Для біовуглецевих наповнювачів модифікація зазвичай зводиться до регулювання поверхневих кисневмісних груп і підбору зв'язуючого, що дозволяє досягти одночасно гідрофобності та атмосферостійкості [26, 38].

Незалежно від природи біонаповнювача, для супергідрофобних покриттів принципово важливим є не початкове значення крайового кута змочування, а збереження режиму змочування після деградації верхнього шару. Під час абразії та циклів намокання–висушування першими руйнуються саме поверхневі елементи структури, що призводить до зростання гістерезису кута змочування (САН) і погіршення самоочищення [39, 40]. Для біогенних пористих наповнювачів, зокрема діатоміту, перспективними є багатошарові архітектури, в яких один шар забезпечує захист, а інший – безпосередньо супергідрофобність [25]. У біовуглецевих системах додатковою перевагою є фототермічний ефект, який сприяє зменшенню обмерзання [10, 11].

Отже, модифікація біонаповнювачів у супергідрофобних покриттях має забезпечувати одночасно зниження змочуваності, рівномірний розподіл у композиції та стабільність сформованої поверхневої структури під дією експлуатаційних навантажень.

*Сценарії введення біонаповнювачів у полімерну матрицю та їх вплив на механічну стійкість і відтворюваність супергідрофобного стану*

У композитних супергідрофобних покриттях біонаповнювачі можуть вводитися двома основними сценаріями: об'ємним диспергуванням у плівкоутворювальній композиції або приповерхневим структуруванням, за якого структурують елементи концентруються переважно у верхньому шарі. Саме сценарій введення значною мірою визначає не лише ступінь прояву ієрархічної шорсткості, а й механічну стійкість

сформованого рельєфу, відтворюваність змочувальних характеристик і загальний ресурс супергідрофобного стану [4, 5].

Об'ємне введення передбачає рівномірне диспергування біочастинок у всьому об'ємі композиції з подальшим формуванням композитної плівки. Такий підхід забезпечує найвищий рівень механічної інтеграції наповнювача в матрицю, оскільки структурні елементи присутні по всій товщині шару і можуть утворювати просторовий каркас, що підвищує адгезію до підкладки та стійкість до абразивного зношування [16, 28]. Водночас за такого сценарію частина наповнювача залишається в товщі плівки, не беручи безпосередньої участі у формуванні поверхневої шорсткості, тому початкові значення крайового кута змочування водою і кута скочування часто виявляються нижчими, ніж у системах із приповерхневим розміщенням наповнювача [4, 5].

Приповерхнєве структурування реалізується через контрольовану міграцію частинок до поверхні, пошарове нанесення, розпилення або пошарове (LbL) складання, коли функціональні структурні елементи локалізуються переважно у верхніх мікрометрових шарах. Цей підхід забезпечує максимальну експозицію ієрархічної шорсткості та дозволяє досягати високих стартових значень WCA й низьких SA навіть за відносно невеликої кількості наповнювача [29, 36]. Однак механічна стійкість таких покриттів є нижчою, оскільки руйнування верхнього шару безпосередньо призводить до втрати функціонального рельєфу, а вирішальним фактором стає якість закріплення поверхневого шару на підкладці або в нижній матриці [3, 23].

Порівняння цих двох сценаріїв демонструє чіткий компроміс між вираженістю початкового супергідрофобного ефекту та довговічністю покриття. Об'ємне введення зазвичай забезпечує вищу механічну стійкість, кращу витривалість до абразії, зволоження та циклічних навантажень, а також вищу відтворюваність результатів за умови належного контролю реології та процесів плівкоутворення [4, 16, 28]. Натомість приповерхнєве структурування дозволяє ефективніше реалізувати поверхнєвий рельєф і досягти сильнішого стартового ефекту, проте є більш чутливим до ерозії, стирання та локального руйнування верхнього функціонального шару [23, 29, 36].

Таким чином, сценарій введення біонаповнювача слід розглядати як самостійний фактор проектування супергідрофобного покриття поряд із морфологією частинок, їхньою поверхневою

модифікацією та умовами плівкоутворення. Для систем, орієнтованих на максимальний початковий водовідштовхувальний ефект, доцільнішим є приповерхнєве структурування, тоді як для покриттів, у яких пріоритетом є механічна стійкість і тривала експлуатація, більш виправданим є об'ємне введення або комбіновані підходи, що поєднують переваги обох сценаріїв [4, 5, 16, 28, 29, 36].

Отже, ефективність біонаповнювача у супергідрофобному покритті визначається не лише його хімічною природою або способом гідрофобізації, а оптимальним поєднанням морфології, поверхневої модифікації, сценарію введення в матрицю та стійкості сформованої архітектури до експлуатаційних навантажень. Саме тому для коректного зіставлення літературних даних доцільно одночасно враховувати тип біонаповнювача, використаний модифікатор, спосіб інтеграції у покриття та досягнуті показники змочування й довговічності. Узагальнення цих параметрів для різних систем наведено в табл. 1.

Аналіз даних, наведених у табл. 1, наочно ілюструє сформульовані раніше закономірності: об'ємні системи (на основі лігніну в поєднанні з CNC, біовуглецю та діатоміту) забезпечують рекордну механічну витривалість, тоді як приповерхнєві системи (CNF, хітозан, кармаубський віск) демонструють найкращі початкові гідрофобні характеристики. Це підтверджує, що саме узгоджений вибір класу біонаповнювача, типу поверхневої модифікації та сценарію введення є визначальним фактором для створення довговічних, екологічно прийнятних і технологічно масштабованих супергідрофобних покриттів.

Таким чином, використання біонаповнювачів відкриває реальний шлях переходу від лабораторних демонстрацій до промислового впровадження водних і біобазованих лакофарбових систем, наділених самоочищувальними, льодовідштовхувальними та антикорозійними властивостями. Перспективними напрямками подальших досліджень є розробка гібридних біо- чи неорганічних систем із самовідновлювальними властивостями, створення повністю PFAS-free (не містить пер- та поліфторалкільних речовин) покриттів на основі природних восків і колоїдного лігніну, а також оптимізація процесів плівкоутворення у водних дисперсіях для досягнення максимальної відтворюваності в промисловому масштабі. Реалізація цих напрямів дозволить суттєво розширити сферу практичного застосування супергідрофобних матеріалів у будівництві, транспорті, енергетиці та охороні довкілля.

## Приклади біонаповнювачів у супергідрофобних покриттях: модифікатори, характеристики та сценарії введення

| Наповнювач (біо)                                       | Клас / морфологія                                  | Модифікатори (гідрофобізація / фіксація) | Сценарій введення          | Характеристики (WCA / SA / стиранисть)   | Джерело |
|--|--|--|----------------------------|--|---------|
| Лігнінові наносфери (LNPs) + CNC                       | Лігнін + целюлоза (0D + 1D)                        | FOTS (CVD) + PVA як зв'язувач            | Об'ємний (композит)        | 162° / 5°; зберігає супергідрофобність після 19 циклів абразії (наждак 800 mesh, 50 g)                     | 41      |
| Мікрочастинки CNF                                      | Целюлоза (1D наночастинки)                         | MTMS + PDMS (адгезив)                    | Приповерхневий (плівка)    | 162,4° / <10°; після 50 циклів (200 g) – WCA 150,8°  | 42      |
| L-CNC + SiO <sub>2</sub> (гібрид)                      | Лігнін-модифікована целюлоза + неорганічний гібрид | FOTS + PDMS                              | Гібридний                  | 161° / 7°; 50 циклів (50 g); додатково UV-стійкість ≈5 год (1000 W)  | 43      |
| CNC@SiO <sub>2</sub> @фосфорильований лігнін (PL)      | Целюлоза + лігнін (стрижні)                        | MTMS + HDTMS + PDMS/епоксид              | Об'ємний                   | 157,4° / 6°; до 37 циклів (наждак 300 grit, 50 g)  | 44      |
| Карнаузький віск + SiO <sub>2</sub> (в тунгвовій олії) | Віск (0D кристалічні частинки)                     | Гідрофобні нано-SiO <sub>2</sub>         | Приповерхневий / гібридний | 155,5° / <10°; після 600 см абразії (800 mesh) – WCA ≈150°   | 45      |
| Хітозан (PFAS-free покриття для тканин)                | Азотовмісний полісахарид (1D)                      | Хімічно модифікований хітозан (без PFAS) | Приповерхневий             | θA 151±2° / θR 136±3° (CAH ≈15°); збереження гідрофобності до 8 циклів прання після кислотного замочування | 46      |
| Біовуглець (biochar) з кукурудзяної соломи             | Біовуглець (3D пористий)                           | Фототермальна обробка + PDMS             | Об'ємний                   | >150° / <10°; висока стійкість до обмерзання та абразії (вітровий тунель)                                  | 10      |
| Діатоміт (біогенний SiO <sub>2</sub> )                 | Біогенний мінерал (3D пористий)                    | Силанізація + епоксид/фторвільна смола   | Об'ємний                   | >155° / <8°; висока термо- та хімічна стійкість (до 300 °C)  | 31      |

## Висновки

1. Запропоновано двовимірну класифікацію біонаповнювачів (за хімічною природою та морфологією), яка чітко пов'язує тип частинок з рівнем рельєфу (мікро-, нано- або комбінований) і їхньою роллю в формуванні опорного каркаса.

2. Узагальнення підходів до поверхневої модифікації показало, що поверхнева модифікація (силанізація, естерифікація, анкерування довголанцюгових амінів, поліелектролітні шари) дозволяє одночасно знижувати поверхневу енергію, забезпечувати стабільну дисперсію та створювати надійні «якорі» адгезії, не руйнуючи морфологію біочастинок.

3. Встановлено, що об'ємне введення забезпечує найвищу механічну стійкість і ресурс покриття (до 19–50 циклів абразії без втрати супергідрофобності), тоді як приповерхнєве структурування дає максимальні початкові значення WCA/SA при мінімальних концентраціях, а гібридні підходи демонструють найкращий компроміс між змочуванням і довговічністю.

4. Узагальнення літературних даних показало, що для коректного порівняння результатів у роботах із супергідрофобними покриттями доцільно враховувати мінімально достатній набір показників, який має включати крайовий кут змочування водою (WCA), кут скочування (SA), гістерезис кута змочування (CAH), оцінювання абразивної стійкості, адгезії, стійкості до циклів зволоження/висушування, УФ- та хімічних впливів, а також морфологічний аналіз поверхні після навантажень. Такий підхід може слугувати орієнтиром для більш об'єктивного зіставлення результатів різних досліджень.

5. Загалом біонаповнювачі є перспективним інструментом формування ієрархічної шорсткості у супергідрофобних покриттях, однак їхня ефективність визначається не окремо «матеріалом», а комплексом чинників: морфологією, модифікацією, сценарієм інтеграції, умовами плівкоутворення та стійкістю сформованої архітектури під навантаженням.

6. Найбільш перспективним напрямом подальших досліджень слід вважати розроблення біоба-

зованих систем, у яких поєднуються контрольоване формування багатомасштабної поверхневої структури, відмова від надлишково жорстких або

токсикологічно небажаних модифікаторів і використання уніфікованих протоколів випробувань для об'єктивного порівняння результатів.

### Список літератури:

1. Parvate S., Dixit P., Chattopadhyay S. Superhydrophobic Surfaces: Insights from Theory and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2020. Vol. 124, № 8. P. 1323–1360. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b08567>
2. Recent advances in bio-inspired superhydrophobic coatings utilizing hierarchical nanostructures for self-cleaning and anti-icing surfaces / F. Acha et al. *Physchem*. 2025. Vol. 5, № 4. P. 48. URL: <https://doi.org/10.3390/physchem5040048>
3. Mechanically durable superhydrophobic coating of poly(ethyl cyanoacrylate)/SiO<sub>2</sub>/polydimethylsiloxane with superior abrasion resistance / X. Guo et al. *Progress in Organic Coatings*. 2024. Vol. 186. P. 108044. URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.108044>
4. From Wet to Protective: Film Formation in Waterborne Coatings / A. Arjmandi et al. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1021/acsami.4c09729>
5. Pieters K., Mekonnen T. Progress in Waterborne Polymer Dispersions for Coating Applications: Commercialized Systems and New Trends. *RSC Sustainability*. 2024. URL: <https://doi.org/10.1039/d4su00267a>
6. Shigrekar M., Amdoskar V. A review on recent progress and techniques used for fabricating superhydrophobic coatings derived from biobased materials. *RSC Advances*. 2024. Vol. 14, № 44. P. 32668–32699. URL: <https://doi.org/10.1039/d4ra04767b>
7. Novel environment-friendly superhydrophobic bio-based polymer derived from liquefied corncob for controlled-released fertilizer / S. Zhang et al. *Progress in Organic Coatings*. 2021. Vol. 151. P. 106018. URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.106018>
8. A Review on Nanocellulose and Superhydrophobic Features for Advanced Water Treatment / D. Iqbal et al. *Polymers*. 2022. Vol. 14, № 12. P. 2343. URL: <https://doi.org/10.3390/polym14122343>
9. Alimohammadzadeh R., Sanhueza I., Córdova A. Design and fabrication of superhydrophobic cellulose nanocrystal films by combination of self-assembly and organocatalysis. *Scientific Reports*. 2023. Vol. 13, № 1. URL: <https://doi.org/10.1038/s41598-023-29905-1>
10. Preparation of biochar-based photothermal superhydrophobic coating based on corn straw biogas residue and blade anti-icing performance by wind tunnel test / Z. Liu et al. *Renewable Energy*. 2023. Vol. 210. P. 618–626. URL: <https://doi.org/10.1016/j.renene.2023.04.098>
11. Fluorine-Free and Robust Photothermal Superhydrophobic Coating Based on Biochar for Anti-/De-Icing / Y. Lei et al. *Coatings*. 2024. Vol. 14, № 7. P. 838. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings14070838>
12. Roles of adhesives in forming mechanically robust superhydrophobic coatings / J. Wei et al. *Chemical Science*. 2025. URL: <https://doi.org/10.1039/d5sc05496f>
13. Habibi Y., Lucia L. A., Rojas O. J. Cellulose Nanocrystals: Chemistry, Self-Assembly, and Applications. *Chemical Reviews*. 2010. Vol. 110, № 6. P. 3479–3500. URL: <https://doi.org/10.1021/cr900339w>
14. Cassie A. B. D., Baxter S. Wettability of porous surfaces. *Transactions of the Faraday Society*. 1944. Vol. 40. P. 546. URL: <https://doi.org/10.1039/tf9444000546>
15. Preparation of Robust Superhydrophobic Coatings Using Hydrophobic and Tough Micro/Nano Particles / T. Feng et al. *Coatings*. 2024. Vol. 14, № 9. P. 1156. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings14091156>
16. Lai X., Hu J., Qu J. A mussel-inspired lignin micro-nanospheres/epoxy composite coating with superhydrophobicity, ultraviolet resistance, and photothermal conversion performance for excellent corrosion control. *Progress in organic coatings*. 2025. Vol. 200. P. 109049. URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2024.109049>
17. Valorization of lignin from biorefinery: colloidal lignin micro-nanospheres as multifunctional bio-based fillers for waterborne wood coating enhancement / X. Song et al. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c03590>
18. Superhydrophobic coatings on wood made of plant oil and natural wax / J. Janesch et al. *Progress in organic coatings*. 2020. Vol. 148. P. 105891. URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2020.105891>
19. Calovi M., Rossi S. Functional olive pit powders: the role of the bio-based filler in reducing the water uptake phenomena of the waterborne paint. *Coatings*. 2023. Vol. 13, № 2. P. 442. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings13020442>
20. Peško M., Masek A. Plant-Based biofillers for polymer composites: characterization, surface modification, and application potential. *Polymers*. 2025. Vol. 17, № 17. P. 2286. URL: <https://doi.org/10.3390/polym17172286>

21. Superhydrophobic modification of cellulose and cotton textiles: methodologies and applications / D. W. Wei et al. *Journal of bioresources and bioproducts*. 2020. Vol. 5, № 1. P. 1–15. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jobab.2020.03.001>
22. Eyley S., Thielemans W. Surface modification of cellulose nanocrystals. *Nanoscale*. 2014. Vol. 6, № 14. P. 7764–7779. URL: <https://doi.org/10.1039/C4NR01756K>
23. Study of structure influence on wear resistance of hierarchical superhydrophobic coatings / O. Myronyuk et al. *Eastern-European journal of enterprise technologies*. 2017. Vol. 3, № 12 (87). P. 44–49. URL: <https://doi.org/10.15587/1729-4061.2017.103028>
24. Green superhydrophobic surfaces: from natural substrates to sustainable fabrication processes / S. Wang et al. *Materials*. 2025. Vol. 18, № 18. P. 4270. URL: <https://doi.org/10.3390/ma18184270>
25. Bilayer diatomite-based composite coatings with superhydrophobic and self-healing properties for enhanced anticorrosion of AZ31B magnesium alloys / Y. Wang et al. *Surface and coatings technology*. 2024. Vol. 489. P. 131151. URL: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2024.131151>
26. Sustainable biocarbon/tung oil coatings with hydrophobic and UV-shielding properties for outdoor wood substrates / L. Marrot et al. *Progress in organic coatings*. 2023. Vol. 177. P. 107428. URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2023.107428>
27. Eco-friendly and superhydrophobic nano-starch based coatings for self-cleaning application and oil-water separation / F. Wang et al. *Carbohydrate polymers*. 2021. Vol. 271. P. 118410. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2021.118410>
28. Technological advancement in development of super-hydrophobic coatings for high-performance wood composites: a review / A. Kartikawati et al. *Progress in organic coatings*. 2025. Vol. 203. P. 109160. URL: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2025.109160>
29. Superhydrophobic coating with excellent robustness and UV resistance fabricated using hydrothermal treated lignin nanoparticles by one-step spray / C. Ren et al. *Journal of materials science*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1007/s10853-022-07787-4>
30. Open coating with natural wax particles enables scalable, non-toxic hydrophobation of cellulose-based textiles / N. Forsman et al. *Carbohydrate polymers*. 2020. Vol. 227. P. 115363. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2019.115363>
31. Durable and high-temperature-resistant superhydrophobic diatomite coatings for cooling applications / J. Pereira et al. *Coatings*. 2024. Vol. 14, № 7. P. 805. URL: <https://doi.org/10.3390/coatings14070805>
32. Superhydrophobic alkylsilane functionalized cellulose beads for efficient oil/water separation / B. El Allaoui et al. *Journal of water process engineering*. 2023. Vol. 54. P. 104015. URL: <https://doi.org/10.1016/j.jwpe.2023.104015>
33. Zhan A., Abdalkarim S. Y. H., Yu H.-Y. Sustainable cellulose nanocrystal based hydrophobic coatings with excellent self-cleaning and high thermal stability for multi-scenario applications. *Industrial crops and products*. 2023. Vol. 204. P. 117382. URL: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2023.117382>
34. Sustainable and versatile superhydrophobic cellulose nanocrystals / H. Xiang et al. *ACS sustainable chemistry & engineering*. 2022. URL: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.2c00311>
35. Photothermal Superhydrophobic Chitosan-Based Cotton Fabric for Rapid Deicing and Oil/Water Separation / Q. Xue et al. *Langmuir*. 2023. Vol. 39, № 28. P. 9912–9923. URL: <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c01144>
36. Bioinspired, durable, and biocompatible superhydrophobic layer-by-layer assembled coatings from chitin nanofibers / Y. Zhang et al. *Carbohydrate polymers*. 2025. Vol. 351. P. 123016. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.123016>
37. Colloidal lignin particles and epoxies for bio-based, durable, and multiresistant nanostructured coatings / K. A. Henn et al. *ACS applied materials & interfaces*. 2021. Vol. 13, № 29. P. 34793–34806. URL: <https://doi.org/10.1021/acsaami.1c06087>
38. Zouari M., Marrot L., DeVallance D. B. Functional biocarbon-based coatings for wood protection and indoor air depollution. *Building and environment*. 2024. Vol. 261. P. 111716. URL: <https://doi.org/10.1016/j.buildenv.2024.111716>
39. Mechanically durable superhydrophobic surfaces / T. Verho et al. *Advanced materials*. 2010. Vol. 23, № 5. P. 673–678. URL: <https://doi.org/10.1002/adma.201003129>
40. Milionis A., Loth E., Bayer I. S. Recent advances in the mechanical durability of superhydrophobic materials. *Advances in colloid and interface science*. 2016. Vol. 229. P. 57–79. URL: <https://doi.org/10.1016/j.cis.2015.12.007>
41. Preparation of lignin nanospheres based superhydrophobic surfaces with good robustness and long UV resistance / M. Li et al. *RSC advances*. 2022. Vol. 12, № 18. P.11517–11525. URL: <https://doi.org/10.1039/d2ra01245f>
42. Preparation of CNF/PDMS superhydrophobic coatings with good abrasion resistance using a one-step spray method / J. Huang et al. *Materials*. 2020. Vol. 13, № 23. P. 5380. URL: <https://doi.org/10.3390/ma13235380>

43. Facile preparation and property analyses of L-CNC/SiO<sub>2</sub>-based composite superhydrophobic coating / W. Huang et al. *Frontiers of materials science*. 2022. Vol. 16, № 4. URL: <https://doi.org/10.1007/s11706-022-0626-4>
44. Construction of cnc@siO<sub>2</sub>@pl based superhydrophobic wood with excellent abrasion resistance based on nanoindentation analysis and good UV resistance / Z. Zhang et al. *Polymers*. 2023. Vol. 15, № 4. P. 933. URL: <https://doi.org/10.3390/polym15040933>
- 45 Green and abrasion-resistant superhydrophobic coatings constructed with tung oil/carnauba wax/silica for wood surface / J. Su et al. *Materials*. 2024. Vol. 17, № 12. P. 3000. URL: <https://doi.org/10.3390/ma17123000>
46. PFAS-free superhydrophobic chitosan coating for fabrics / I. Tagliaro et al. *Carbohydrate polymers*. 2024. Vol. 333. P. 121981. URL: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2024.121981>

## Soldatenkov V Yu., Melnyk L.I. BIOFILLERS AS A TOOL FOR FORMING HIERARCHICAL ROUGHNESS IN SUPERHYDROPHOBIC COATINGS

*This article reviews current approaches to the use of biofillers for the development of superhydrophobic coatings. The relevance of this topic is driven by the urgent need for environmentally friendly surfaces that simultaneously exhibit strong water repellency and retain their functional properties under real operating conditions.*

*It is shown that a true superhydrophobic effect arises not only from low surface energy, but primarily from multilevel micro- and nanoroughness, which stabilizes the Cassie–Baxter wetting regime. At the same time, the practical application of such coatings is still limited by several serious challenges, including insufficient mechanical strength of the surface relief, sensitivity to external and significant fragmentation of the literature data concerning methods for evaluating their service life.*

*The aim of this work was to systematize biofillers used in superhydrophobic coatings. The main focus is placed on their morphology, modification methods, scenarios of incorporation into the polymer matrix, and their influence on coating durability. Polysaccharide-based biofillers and their nanofoms, lignin particles, natural waxes, agricultural biofillers, biocarbon materials, and biogenic silica phases are considered.*

*It is substantiated that, for the analysis of these materials, the most convenient approach is to classify them not only by chemical nature but also by morphology, since it is precisely the shape and structure of the particles that determine how the hierarchical surface relief is formed and how reliably the filler is anchored in the matrix.*

*It is shown that surface modification is a key stage in the development of truly functional superhydrophobic systems. It simultaneously reduces surface energy, improves compatibility with the film-forming component, and stabilizes the dispersion. Particular attention is paid to the comparison of the two main scenarios for incorporating biofillers: bulk incorporation into the composition and near-surface structuring. It was found that bulk incorporation promotes the formation of a stronger composite framework and significantly improves the mechanical stability of the coating, whereas near-surface structuring provides much better initial wetting characteristics but proves to be more vulnerable to abrasive wear.*

*Approaches to the evaluation of the durability of superhydrophobic coatings are systematized, and a minimal yet sufficient set of indicators is proposed for the correct comparison of results reported in different studies. This set includes the static water contact angle, sliding angle, contact angle hysteresis, parameterized abrasion tests, assessment of resistance to wetting/drying cycles, UV and chemical exposure, as well as morphological analysis of the surface before and after loading.*

*In summary, the effectiveness of biofillers depends on a whole set of factors, including particle morphology, modification method, scenario of integration into the matrix, film-formation conditions, and the stability of the resulting surface architecture.*

**Keywords:** biofillers, superhydrophobic coatings, hierarchical roughness, surface modification, polymer matrix, near-surface structuring, durability, water contact angle, sliding angle, abrasion resistance.

Дата першого надходження статті до видання: 19.03.2026

Дата прийняття статті до друку після рецензування: 15.04.2026

Дата публікації (оприлюднення) статті 11.05.2026