

УДК 629.7.023:66.017

Л.В. Соловьянчик<sup>1</sup>, С.В. Кондрашов<sup>1</sup>, В.С. Нагорная<sup>1</sup>, А.А. Мельников<sup>1</sup>**ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ  
АНТИОБЛЕДЕНИТЕЛЬНЫХ ПОКРЫТИЙ (обзор)**

DOI: 10.18577/2307-6046-2018-0-6-77-98

*Представлен обзор исследований по возможностям получения антиобледенительных покрытий. Описаны режимы смачивания твердых поверхностей, рассмотрены свойства супергидрофобных покрытий, покрытий на основе эластомеров, органогелей, SLWL- и SLIP-поверхностей. Показано влияние угла смачивания и шероховатости на адгезию льда к поверхности и время замерзания воды.*

*Сделаны выводы о том, что эффективными для придания антиобледенительных свойств являются гладкие покрытия на основе эластомерных композиций и супергидрофобные покрытия, которые увеличивают время замерзания капли на поверхности и снижают адгезию льда. Так, SLWL- и SLIP-поверхности обладают малой адгезией льда и высокой стойкостью к обмерзанию. Однако описанные покрытия имеют ряд недостатков, связанных с механическими и эксплуатационными характеристиками, и требуют дальнейшей доработки.*

**Ключевые слова:** покрытия, гидрофобность, супергидрофобность, антиобледенение, смачивание, SLWL-поверхность, SLIP-поверхность.

L.V. Solovyanchik<sup>1</sup>, S.V. Kondrashov<sup>1</sup>, V.S. Nagornaya<sup>1</sup>, A.A. Melnikov<sup>1</sup>**FEATURE OF RECEIPT ANTI-ICING COATING (review)**

*Literature analysis on possibilities to obtain anti-icing coatings is presented. Solid surface wetting regimes and properties of superhydrophobic coatings, coatings based on elastomers, organogels, SLWL- and SLIP-surfaces are discussed. Influence of wetting angle and surface roughness on ice-to-surface adhesion and time of water droplet freezing is shown.*

*It seems that smooth surfaces based on elastomers and superhydrophobic coatings increase time of water droplet freezing and decrease ice adhesion. Such coatings supposed to be effective anti-icing coatings. SLWL- and SLIP-surfaces also possess low ice adhesion and high icing durability but have some deficiencies connected with mechanical and operational characteristics and need to be modified.*

**Keywords:** coating, hydrophobicity, superhydrophobicity, anti-icing, wetting, SLWL-surface, SLIP-surface.

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal State Unitary Enterprise «All-Russian Scientific Research Institute of Aviation Materials» State Research Center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

В настоящее время ведутся интенсивные исследования по созданию функциональных материалов [1–6] – в частности, в авиационной области особое внимание уделяется антиобледенительным поверхностям [7].

Известно, что обледенение – нестационарный процесс, возникающий при входе летательного аппарата (ЛА) в облака с мельчайшими каплями переохлажденной воды, находящейся в метастабильном состоянии при отрицательных температурах, а для воздухозаборников авиационных двигателей – даже при положительных. Механизм

быстрой кристаллизации переохлажденных капель при ударе их о поверхность конструкции ЛА пока еще недостаточно изучен и связан с совокупностью проблем из различных областей науки и техники: физики, метеорологии, аэродинамики, термодинамики, конструирования и эксплуатации ЛА [8].

В целях защиты ЛА от обледенения применяются различные противообледенительные системы, для работы которых необходимы достаточно большие энергозатраты. Разработанные и внедренные в практику методы борьбы с обледенением ЛА не только приводят к необходимости «возить на всякий случай» лишние 1–1,5% массы ЛА, но и способны создавать новые проблемы. Например, при использовании теплового воздействия на слой льда, нарастающего на передней кромке лопасти несущего винта вертолета, тратится 30% мощности бортового генератора.

Особенно остро эта проблема стоит для беспилотных ЛА, в которых вся полезная нагрузка – это радиоэлектронное оборудование, являющееся основным потребителем всей бортовой электроэнергии. Как следствие, для противообледенительного обогрева конструкций просто недостает мощности.

Кроме того, при использовании теплового воздействия на слой льда, образующийся на передней кромке крыла или лопасти несущего винта, возникают капли и ручейки, мигрирующие вниз по потоку и создающие новую наледь (барьерный лед) [9]. Образование барьерного льда на нижней поверхности предкрылка увеличивает аэродинамическое сопротивление ЛА и, соответственно, расход топлива, а его скопление у лопасти несущего винта вертолета – к разбалансировке соконусности ЛА, повышению вибраций. Барьерный лед на внутренней поверхности воздухозаборника авиационного двигателя приводит к его повреждениям, что повышает затраты на ремонт.

Не меньшие проблемы создает наземное обледенение поверхностей ЛА в условиях знакопеременных температур, сопровождающихся осадками, туманом, высокой влажностью. За период 1985–2007 гг. в РФ произошло более 120 авиационных инцидентов, связанных с условиями наземного обледенения ЛА, в том числе катастрофы при взлете самолетов.

Таким образом, разработка антиобледенительных покрытий на рабочие поверхности ЛА является крайне актуальной задачей.

В данной работе представлен анализ возможностей создания и придания поверхности антиобледенительных свойств.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 15. «Наноструктурированные, аморфные материалы и покрытия» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [1].

### Режимы смачивания твердых поверхностей

В представленном разделе приведены основные определения теории смачивания твердых поверхностей жидкостью, которые будут использованы в данной работе. Более подробно и полно эти сведения изложены в работах [10, 11].

Форма капли жидкости, нанесенной на идеально гладкую, химически однородную твердую поверхность, определяется равновесием сил, действующих на линии трехфазного контакта (ЛТК) (рис. 1, а) [11]. Величина угла смачивания  $\theta$  определяется уравнением Юнга:

$$\cos \theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}}, \quad (1)$$

где  $\gamma_{sl}$  – удельная поверхностная энергия на границе «твердое тело/жидкость»;  $\gamma_{sv}$  – удельная поверхностная энергия на границе «твердое тело/пар»;  $\gamma_{lv}$  – удельная поверхностная энергия на границе «жидкость/пар».

В отличие от идеальных реальные поверхности имеют шероховатость. В случае, когда жидкость смачивает полностью неровности поверхности (гомогенный режим смачивания), величина угла смачивания  $\theta'$  определяется уравнением Вензеля (рис. 1, б):

$$\cos\theta' = r \cdot \cos\theta, \quad (2)$$

где  $r$  – шероховатость поверхности, которая определяется как отношение истинной и кажущейся площадей поверхности.

В режиме смачивания Касси–Бакстера капля жидкости смачивает не всю поверхность, а лишь вершины рельефа поверхности (гетерогенный режим смачивания). В этом случае во впадинах рельефа находится воздух. Величина угла смачивания определяется уравнением Касси–Бакстера (рис. 1, в):

$$\cos\theta' = -1 + \Phi_s(\cos\theta + 1), \quad (3)$$

где  $\Phi_s$  – доля площади поверхности, контактирующая с поверхностью капли.

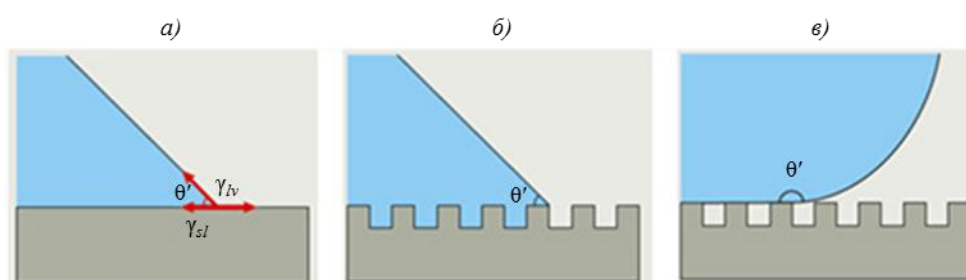


Рис. 1. Смачивание твердых поверхностей по режимам Юнга (а), Вензеля (б) и Касси–Бакстера (в)

Сверхгидрофобные поверхности характеризуются не только высоким значением угла смачивания, но и малым углом скатывания капли при наклоне поверхности (рис. 2, а). Величина гистерезиса угла ( $\Delta\theta$ ) определяется как разность углов натекания  $\theta_{adv}$  и оттекания  $\theta_{rec}$ :

$$\Delta\theta = \theta_{adv} - \theta_{rec}. \quad (4)$$

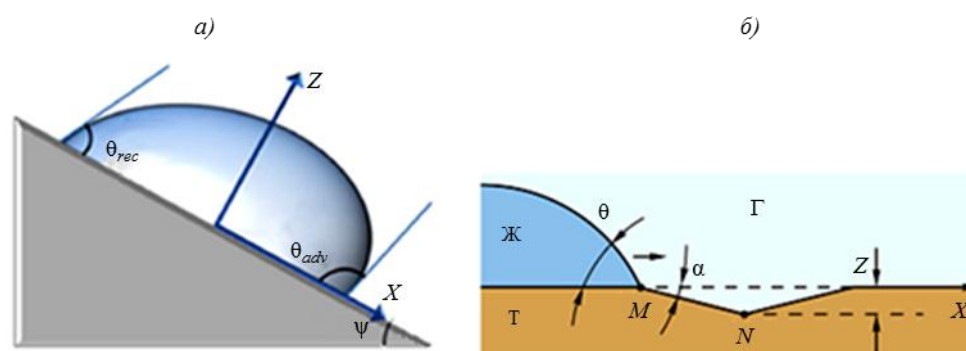


Рис. 2. Скатывание капли с наклонной плоскости (а) и влияние рельефа на величину гистерезиса (б)

Согласно работе [11], разность углов натекания и оттекания обусловлена тем, что на ЛТК помимо адгезионных сил и сил поверхностного натяжения действует третья сила, сходная с трением, – главными источниками этой силы являются шероховатость и гетерогенность поверхности. Так, наличие излома на горизонтальной поверхности, наклоненного под углом  $\alpha$  (рис. 2, б), приведет к тому, что величина угла натекания увеличивается, а величина угла оттекания уменьшается на величину  $\alpha$ .

### Антиобледенительные свойства сверхгидрофобных покрытий

Сверхгидрофобные покрытия являются перспективными в качестве пассивной защиты от обледенения [12–14] благодаря своим уникальным свойствам:

- существенное (более чем в 3 раза) замедление процесса замерзания капли на сверхгидрофобной поверхности [15];
- продолжительность контакта сверхгидрофобной поверхности с падающей каплей настолько мала, что капля не успевает замерзнуть [16, 17];
- высокая мобильность жидких капель на поверхности покрытия, которая определяется малой величиной гистерезиса угла смачивания – не более 10–15 градусов [18, 19];
- малая адгезия льда к поверхности, обусловленная малой долей смачиваемой поверхности (<100 кПа), и антикоррозионные свойства [20, 21].

Эффективность данного подхода для защиты от последствий «ледяного» дождя была продемонстрирована в ходе натуральных экспериментов [22]. Испытания сверхгидрофобных покрытий в аэроклиматических трубах показали, что такие покрытия позволяют уменьшить скорость образования барьерного льда [9], существенно (на 80%) снизить энергозатраты на обогрев аэродинамических поверхностей [23].

Однако при выборе покрытия для решения конкретной задачи пассивной защиты от обледенения необходимо учесть, что свойства сверхгидрофобных покрытий в той или иной мере изменяются при их использовании при отрицательных температурах. В результате охлаждения происходит конденсация атмосферной влаги во «впадинах» рельефа [24], что приводит к изменению режима смачивания. На рис. 3 приведена динамика образования конденсата на подложке со столбчатым рельефом при температуре -13°C и давлении в камере 100 Па.

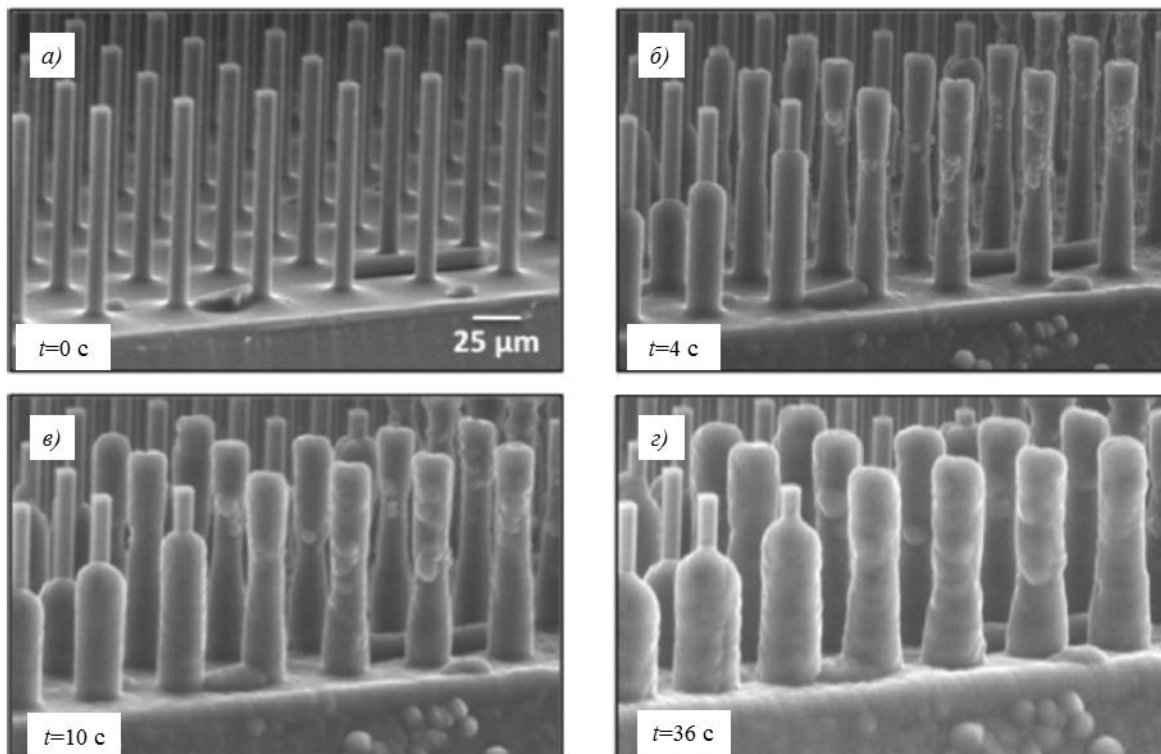


Рис. 3. Динамика образования конденсата на сверхгидрофобном покрытии

Данный эффект оказывает существенное влияние на режим смачивания поверхности и в ряде случаев приводит к потере сверхгидрофобных свойств.

Исследование влияния температуры на величину угла смачивания выполнено в ряде работ [25–29]. Как следует из экспериментов при уменьшении температуры подложки, величина угла смачивания уменьшается (рис. 4) [26].

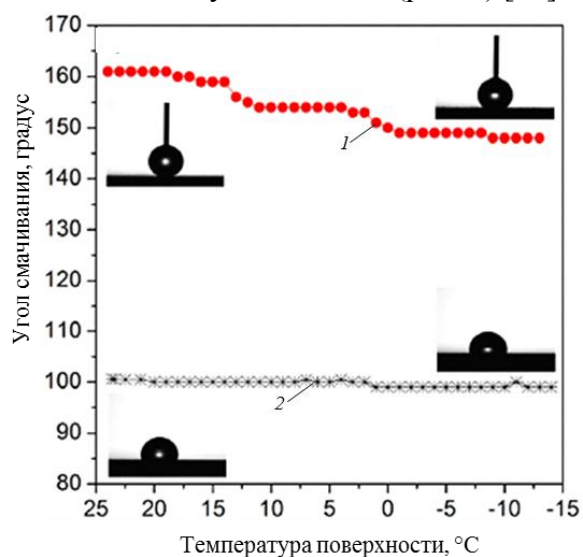


Рис. 4. Изменение угла смачивания при изменении температуры подложки: 1 – супергидрофобная поверхность; 2 – гладкая гидрофобная поверхность

Кроме того, авторы работы [25] установили, что при снижении температуры угол натекания остается практически постоянным, зато угол оттекания уменьшается на 40 градусов. Последующее увеличение температуры [27] не приводит к восстановлению супергидрофобных свойств. Разница углов смачивания до и после термоциклирования подложки достигает 60 градусов.

Следует отметить, что величина эффекта зависит от типа исследованного супергидрофобного покрытия. Для покрытия на основе наночастиц аэросила во фторсодержащей матрице [25] снижение температуры до  $-15^{\circ}\text{C}$  приводит к уменьшению угла смачивания на 13 градусов, а для покрытия полученного электрохимическим окислением алюминия с последующей обработкой в растворе гексана с кремнийорганическим компаундом [26], уменьшение угла смачивания достигает 35 градусов при снижении температуры до  $-10^{\circ}\text{C}$ .

Снижение температуры поверхности оказывает существенное влияние и на водоотталкивающие свойства супергидрофобных поверхностей, однако результаты экспериментов, выполненных различными авторами, различаются. Так, авторы уже цитированной ранее работы [24] показали, что в условиях 70%-ной влажности капля, падающая на поверхность со столбчатым супергидрофобным рельефом, заливает на поверхности при температуре  $-5^{\circ}\text{C}$ . В то же время авторы работы [16] сообщают, что капли размером  $>20$  мкм отскакивают от супергидрофобной поверхности при относительной влажности 45% и температуре до  $-20^{\circ}\text{C}$ .

Следует отметить, что в условиях малой относительной влажности (до 20%) супергидрофобные поверхности сохраняют свои водоотталкивающие свойства при температурах  $-8\div+15^{\circ}\text{C}$  [29, 17].

Одной из характеристик, которая характеризует антиобледенительные свойства супергидрофобных поверхностей, является задержка кристаллизации капель на таких поверхностях.

В работах [25, 30], посвященных исследованию замерзания капель на супергидрофобной поверхности, установлено, что процесс замерзания начинается при существенно отрицательных температурах, т. е. вода находится в переохлажденном,

метастабильном состоянии. В этом случае время начала процесса замерзания капли определяется временем появления зародыша новой фазы с размером больше критического. Таким образом, для понимания особенностей процесса замерзания, необходимо привести основные положения из классической теории зародышеобразования.

Процесс гомогенного зарождения твердой фазы из жидкости начинается путем спонтанного объединения молекул жидкости в кластер. При формировании новой фазы, формируется новая поверхность и, следовательно, поверхностная энергия системы возрастает, одновременно с этим объемная энергия уменьшается. Общее изменение свободной энергии в системе будет определяться выражением:

$$\Delta G = 4\pi r^2 \gamma_{AB} - \frac{4}{3\pi r^2} \Delta G_x, \quad (5)$$

где  $\Delta G$  – изменение свободной энергии;  $r$  – радиус зародыша;  $\gamma_{AB}$  – удельная поверхностная энергия на границе между фазами;  $\Delta G_x$  – изменение объемной энергии.

Зависимость изменения свободной энергии от радиуса зародыша представлена на рис. 5. Критический радиус зародыша  $r'$ , после которого начинается его самопроизвольный рост, определяется максимумом изменения свободной энергии и равен:

$$r' = \frac{2\gamma_{AB}}{\Delta G_x}. \quad (6)$$

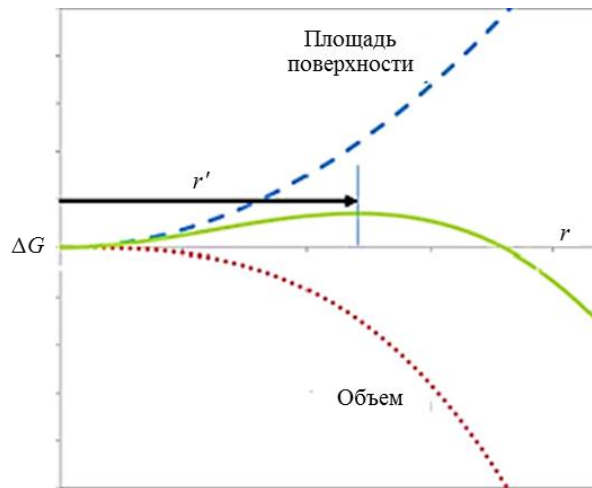


Рис. 5. Зависимость свободной энергии от радиуса зародыша

Таким образом, для гомогенного образования зародыша новой фазы необходимо преодолеть потенциальный барьер

$$\Delta G_{\text{гом}} = 16/3\pi \cdot \gamma_{AB}^3 / -\Delta G_x. \quad (7)$$

В случае гетерогенного образования зародыша величина потенциального барьера  $\Delta G_{\text{гом}}$  будет меньше на величину множителя  $0 \leq f \leq 1$ :

$$\Delta G_{\text{гет}} = f \Delta G_{\text{гом}}, \quad (8)$$

где

$$f = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left( \frac{1-mx}{w} \right)^3 + \frac{x^3}{2} \left( 2 - 3 \left( \frac{x-m}{w} \right) + \left( \frac{x-m}{w} \right)^3 \right) + \frac{3mx^2}{2} \left( \frac{x-m}{w} - 1 \right), \quad (9)$$

где  $m = \cos\theta$ ,  $\theta$  – угол смачивания;  $x = R/r'$ ,  $R$  – радиус затравочной частицы;  $w = (1 + x^2 - 2mx)^{1/2}$ .

На рис. 6 представлен вид функции  $f$  в зависимости от параметров  $\theta$  и  $x$  для неоднородности выпуклой формы. Как видно из представленного графика и соотношения (8), с увеличением гидрофобности покрытия величина потенциального барьера образования критического зародыша увеличивается и при угле смачивания, равном 180 градусов, становится равной величине энергии для случая гомогенного образования зародыша.

Из графика, представленного на рис. 6, также следует, что величина потенциального барьера должна увеличиваться при  $1 \leq x \leq 10$ . Однако авторы работы [31], которые исследовали замерзание капель на поверхностях с шероховатостью от 0,17 до 173 нм, установили, что температура замерзания на этих поверхностях в пределах точности эксперимента остается неизменной. Для согласования полученных экспериментальных данных с теорией гетерогенного зародышеобразования авторам пришлось предположить наличие приповерхностного «квазижидкого» слоя, который изменяет условия смачиваемости поверхности покрытия.

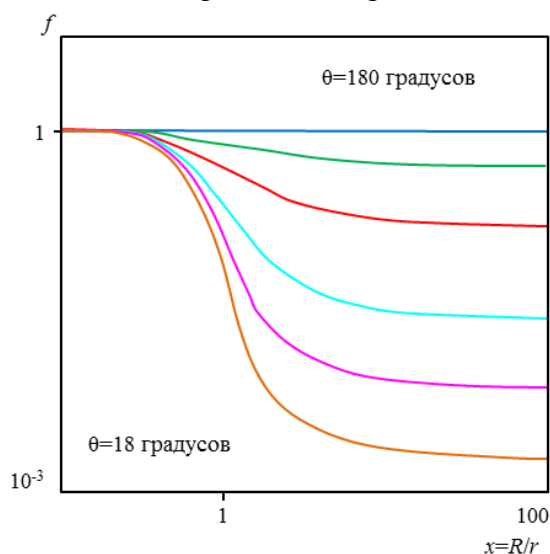


Рис. 6. Зависимость функции  $f$  от параметров  $\theta$  и  $x$  для неоднородности выпуклой формы

Существование такого слоя на поверхности диоксида кремния и поверхностях, обработанных гидрофобизатором, было доказано в работах [12, 31]. Однако время полного замерзания капли определяется не только появлением зародыша кристаллической фазы. Авторы работы [32] показали, что замерзание капли является многостадийным процессом. Вначале происходит адиабатическое замерзание переохлажденной капли, однако тепла, выделяющегося в этом процессе, достаточно, чтобы прогреть незамерзший объем капли до  $0^{\circ}\text{C}$  (рис. 7).

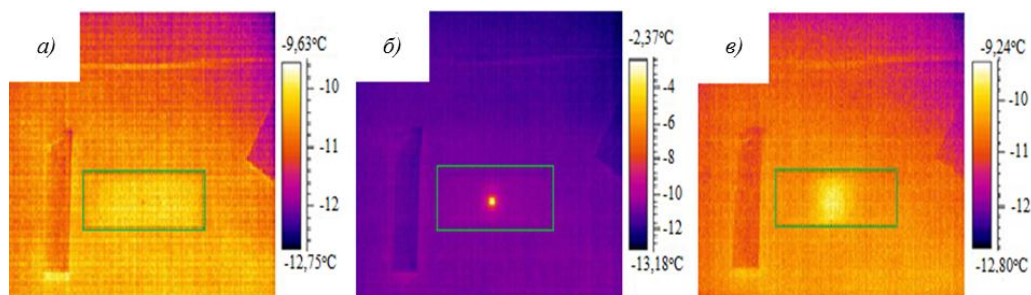


Рис. 7. Тепловизионное изображение статической капли через 100 (а), 150 (б) и 230 с (в)

За этим этапом следует процесс изотермического замораживания капли, который проявляется в движении фронта замерзания от подложки вверх. Из приведенных данных следует, что отношение времени полного заморзания капли на поверхности сверхгидрофобного покрытия к времени начала адиабатического заморзания, в условиях эксперимента, выполненного в работе [32], составляет 1,3. В то же время данная величина в условиях эксперимента, выполненного авторами работы [33], составляет 1,1. Естественное объяснение наблюдаемых различий – разница в условиях проведения экспериментов. Авторы работы [33] исследовали динамику заморзания капли на поверхности элемента Пельтье в условиях сухой атмосферы (относительная влажность 2%, объем капли 6 мкл, температура подложки  $-20^{\circ}\text{C}$ ), что приводило к быстрому испарению влаги и эффективному отводу тепла с поверхности капли, а следовательно, к ее замораживанию. Условия проведения эксперимента в работе [34] изотермические: относительная влажность 100%, объем капли 2 мкл, температура подложки  $-10^{\circ}\text{C}$ . В этом случае потерь тепла через испарение не происходило. Таким образом, абсолютная величина задержки времени заморзания характеризует не только качество поверхности, но в большей степени – условия проведения эксперимента.

Данные о корреляции угла смачивания и времени задержки заморзания противоречивы. Так, в работе [34] экспериментально получена зависимость времени задержки заморзания капли от доли смоченной поверхности сверхгидрофобного рельефа (рис. 8). Как видно из приведенных данных существует корреляция между уменьшением доли смоченной поверхности, а следовательно и углом смачивания, и временем до полного заморзания капли на поверхности. Аналогичная корреляция обнаружена авторами работ [26, 35].

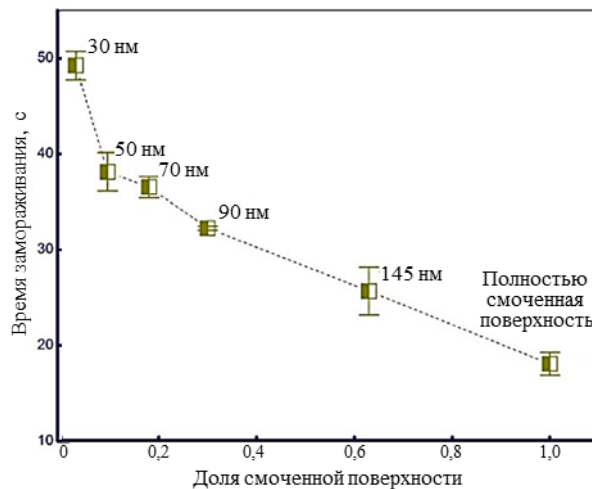


Рис. 8. Зависимость времени заморзания капли от доли смоченной поверхности

Эти факты дали основание авторам цитируемых работ предположить, что задержка времени заморзания капли определяется увеличением теплового сопротивления сверхгидрофобного покрытия за счет воздуха, находящегося в полостях рельефа в режиме гетерогенного смачивания.

Однако корреляция угла смачивания с временем задержки заморзания наблюдается не всегда. Например, зависимость времени заморзания при различных углах смачивания, которая получена в работе [25], приведена на рис. 9.

Авторы объяснили отсутствие корреляции изменения угла смачивания (в рамках описанного ранее эффекта) при снижении температуры подложки в результате конденсации влаги во впадинах рельефа.

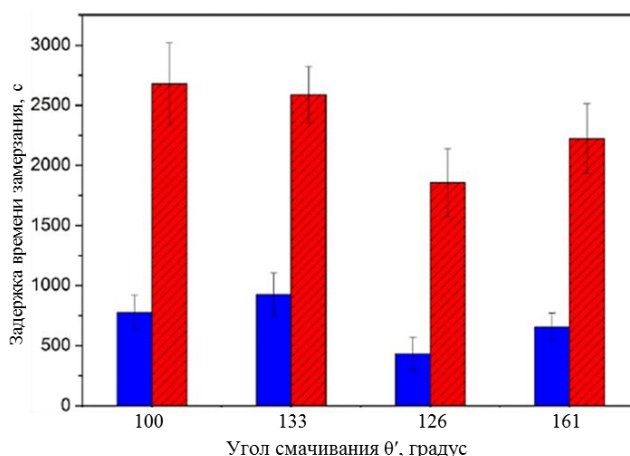


Рис. 9. Время задержки времени замерзания на покрытиях с различным углом смачивания при температуре -10 (■) и -5°C (■)

Однако и в случае уменьшения угла смачивания при охлаждении подложки [36] установить строгую корреляцию времени задержки ( $\tau$ ) замерзания с углом смачивания  $\theta'$  не удается (табл. 1).

Таблица 1

**Время замерзания капли ( $\tau$ ) на поверхности покрытий с различными углами смачивания ( $\theta'$ )**

| Условный номер образца | Угол смачивания $\theta'$ , градусов, при температуре, °C |     |     | $\tau$ , с |
|------------------------|---|-----|-----|------------|
|                        | +20   | -10 | -20 |            |
| 1                      | 114   | 102 | 98  | 205        |
| 2                      | 160   | 138 | 125 | 220        |
| 3                      | 150   | 131 | 118 | 240        |
| 4                      | 152   | 132 | 116 | 250        |

Задержка времени замерзания на поверхности сверхгидрофобных покрытий обуславливает процесс формирования и движение фронта обмерзания, отличающийся от процесса на гидрофильных поверхностях (рис. 10) [37, 38]. Как видно из данных, приведенных на рис. 10, в случае гидрофильной подложки на ее поверхности формируется сплошная ледяная пленка в результате протекания процесса коалесценции капель конденсата. В случае сверхгидрофобной поверхности сплошной пленки льда не образуется.

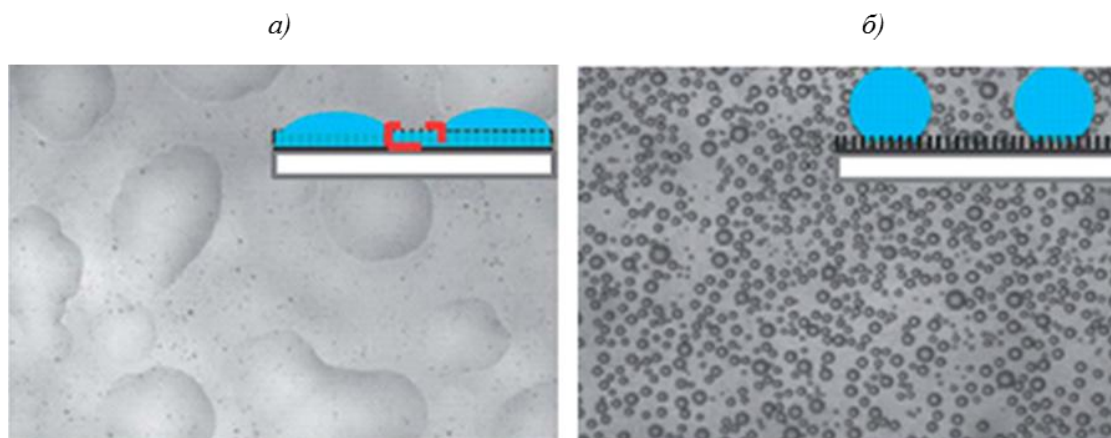


Рис. 10. Внешний вид гидрофильной (а) и сверхгидрофобной (б) поверхностей после замерзания сконденсированной на поверхности влаги

Авторы работы [16] установили, что фронт замерзания продвигается скачкообразно, при этом скорость движения фронта в 3 раза меньше, чем на контрольном образце с гидрофобной поверхностью.

Причину такого явления выяснили авторы работы [39], которые исследовали движение фронта замерзания с использованием микроскопа (рис. 11). Как видно из приведенных данных, от замерзшей капли (на фотографии слева) распространяется ореол из сконденсированных и замерзших микрокапель, которые являются зародышами образования кристаллов льда при достижении фронтом поверхности еще не замерзшей капли.

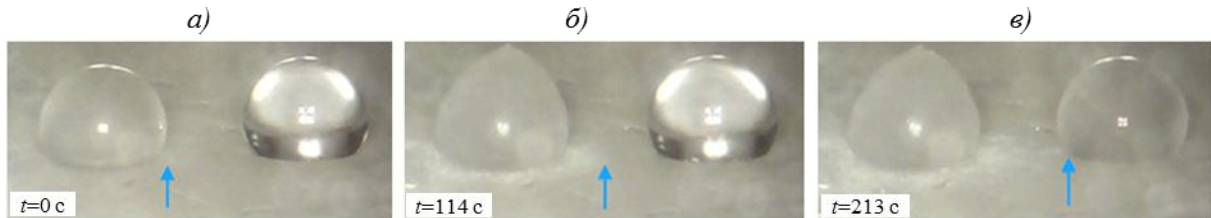


Рис. 11. Распространение фронта замерзания от капли к капле

Данные о величине адгезии к сверхгидрофобным поверхностям, полученные различными авторами, существенно различаются. Далее приведен ряд наиболее показательных примеров.

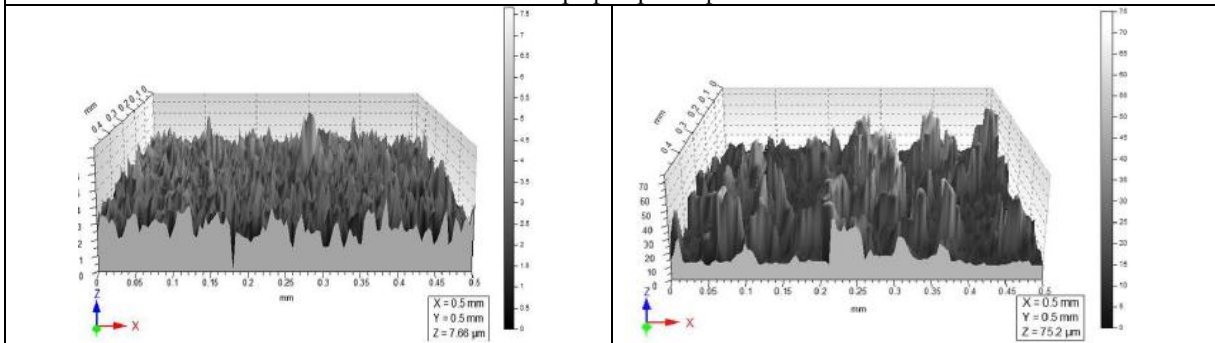
Авторы работы [19] исследовали адгезию льда к двум супергидрофобным поверхностям на основе наночастиц алюминия в силиконовой резине, полученных методами спин-коатинга и аэрозольного распыления. Было показано, что эти два покрытия, имея близкие значения угла смачивания и гистерезиса, но различную шероховатость поверхности, обладают существенно различной адгезией ко льду (табл. 2). Намерзание льда проводили у выхода из аэродинамической трубы.

Таблица 2

**Адгезия льда и характеристики смачивания сверхгидрофобных покрытий**

| Параметр   | Значение параметра при методе получения покрытия |                         |
|--|--|-------------------------|
|  | спин-коатингом                                   | аэрозольным распылением |
| Угол смачивания, градусы                                 | 156  | 165                     |
| Гистерезис угла смачивания, градусы                      | 5  | 4                       |
| Адгезия льда, кПа (в исходном состоянии/после 12 циклов) | 60/245   | 280/240                 |

**Топография рельефа**



Как видно из представленных результатов, в случае покрытия, полученного методом спин-коатинга, отношение адгезии льда к исходному алюминию и алюминию с покрытием ( $K$ ) составляет  $\sim 5$ . Однако после проведения 12 циклов «замораживание-оттаивание» величина  $K$  уменьшилась до 1,3. Для покрытия, полученного

методом аэрозольного напыления, величина  $K$  составляет 1,12 и практически не изменяется после циклирования.

В работе [18] исследовали сверхгидрофобные покрытия на основе растворимого фторполимера, наполненного частицами диоксида циркония. Изменяя массу нанесенного покрытия и способ нанесения, авторы получили ряд покрытий с различными величинами угла смачивания и гистерезиса угла смачивания. Отметим, что в этом случае топография покрытий, полученных методами аэрозольного напыления и спин-коатинга, существенно отличается от результатов, приведенных в ранее цитированной работе (рис. 12).

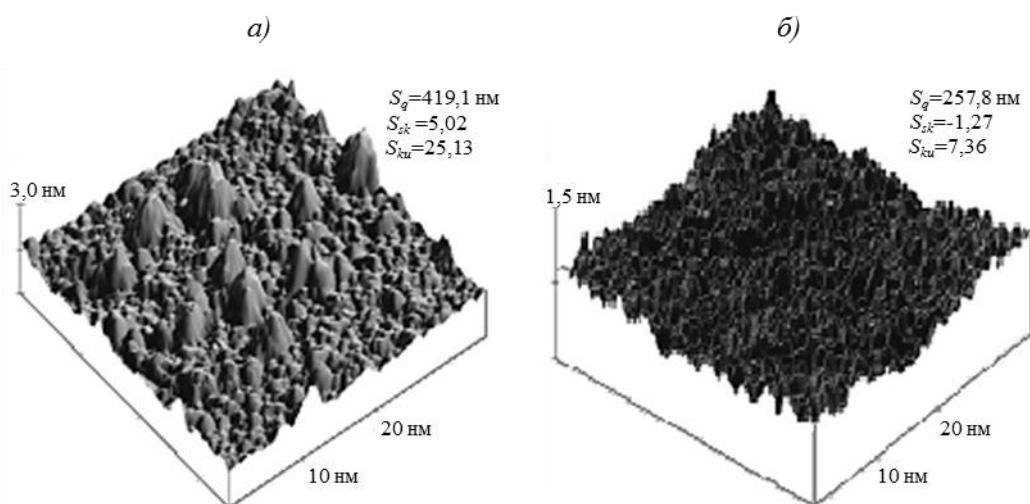


Рис. 12. Топография покрытий, полученных методами спин-коатинга (а) и аэрозольного напыления (б):

$S_q$  – средняя квадратичная шероховатость;  $S_{sk}$  – контрастная асимметрия;  $S_{ku}$  – куртозис

Авторы работы [40] исследовали адгезию льда к гидрофобным поверхностям, которые получены путем нанесения кремний- и фторорганических соединений на гладкие и подвергнутые пескоструйной обработке подложки из алюминиевого сплава. Результаты, полученные авторами, приведены на рис. 13. На представленных графиках наблюдается корреляция между величинами адгезии и гистерезиса. Установлено, что величина адгезии линейно уменьшается с увеличением угла смачивания (рис. 14). Кроме того, величина адгезии на подложках, подвергнутых пескоструйной обработке, выше по сравнению с величиной адгезии на гладких подложках и составляет 230 КПа.

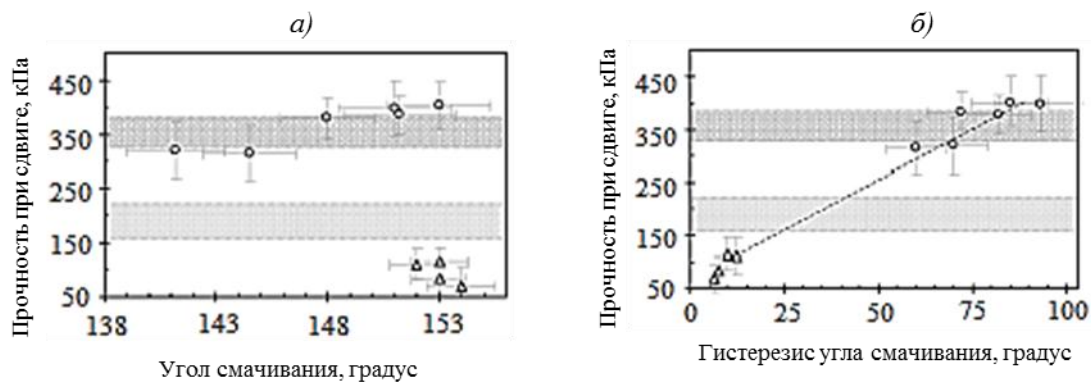


Рис. 13. Зависимость величины адгезии льда от угла смачивания (а) и величины гистерезиса угла смачивания (б)

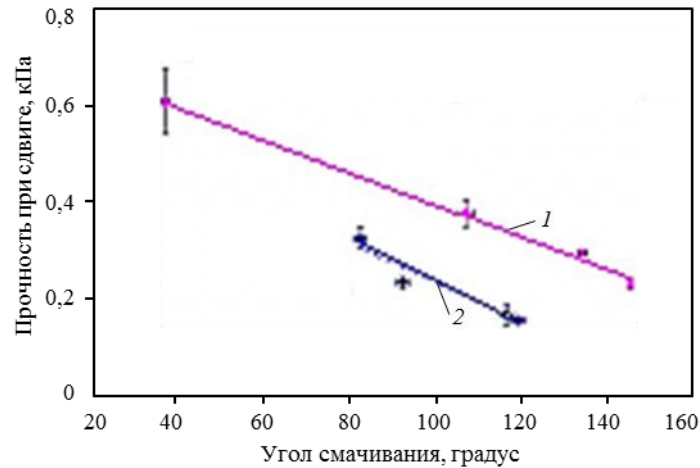


Рис. 14. Зависимость величины адгезии льда от угла смачивания на шероховатой (1) и гладкой поверхности (2)

Общеизвестно, что основной причиной указанных расхождений является уже упомянутый ранее эффект зависимости смачивания от температуры. Подтверждением этому предположению являются данные, полученные в работе [41], в которой установлен факт увеличения величины адгезии льда при увеличении влажности окружающей среды.

Из приведенных примеров следует, что изменение смачиваемости при уменьшении температуры для различных рельефов различно. Влияние морфологических особенностей столбчатого рельефа на конденсацию пара исследовали авторы работы [42]. Как видно из представленных результатов (рис. 15), в случае использования мелкомасштабного рельефа (1–3) конденсация влаги происходит на вершинах столбиков, смачивая рельеф лишь частично, при увеличении масштаба влага конденсируется между столбиками (4–6) или на вершинах столбиков и между ними (7–3), полностью смачивая рельеф.

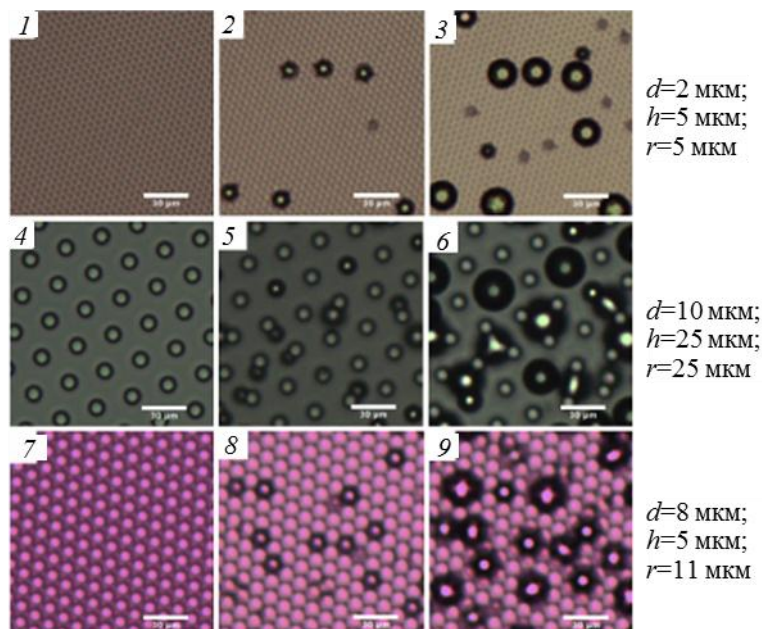


Рис. 15. Конденсация и рост капель на столбчатом рельефе с различными морфологическими характеристиками при температурах: 1 – +13°C; 2 – +1,1°C; 3 – -13°C; 4 – +29,6°C; 5 – +1,4°C; 6 – -20°C; 7 – +28,4°C; 8 – -20°C (0 с); 9 – -20°C (100 с).  $d$  – диаметр столбика;  $h$  – высота столбика;  $r$  – расстояния между столбиками

Использование в составе покрытий гидрофобизаторов с малой поверхностной энергией приводит к ослаблению влияния температуры на смачиваемость.

В работе [42] авторы исследовали влияние шероховатости и величины поверхностной энергии на величину адгезии льда для образцов, полученных методом золь-гель технологии. Для изменения шероховатости покрытия модифицировали аэросилом. Поверхностную энергию регулировали путем введения в матрицу фторалкилсилана. Показано, что для образцов, не содержащих фторалкилсилана, с увеличением шероховатости адгезия увеличивается, а для образцов, содержащих фторалкилсилан, наблюдается обратная зависимость. Кроме того, показано, что при охлаждении изменяется тип смачивания – поверхность из супергидрофобной становится гидрофобной.

Авторы работы [43] исследовали алюминиевые покрытия, полученные методом травления, на поверхность которых нанесены кремнийорганические гидрофобизаторы с различной поверхностной энергией. Показано, что использование кремнийорганического компаунда с наименьшей поверхностной энергией  $12,6 \text{ мДж/м}^2$  позволяет получить сверхгидрофобные покрытия даже в условиях отрицательной температуры ( $-10^\circ\text{C}$ ) и относительной влажности 90% (доля смоченной поверхности составляет 45%) с адгезией, равной 100 кПа. Кроме того, показано, что величина адгезии льда, намороженного на покрытии в условиях высокой влажности, коррелирует с величиной доли поверхности, смоченной водой.

Корреляция величины адгезии с долей смоченной поверхности (рис. 16) также установлена авторами уже цитированной ранее работы [35]. Следует отметить, что в этой работе получена также корреляция величины адгезии льда с величиной угла смачивания, измеренного при нормальных условиях, т. е. изменения смачиваемости рельефа с уменьшением температуры практически не происходит. Вероятно, за этот эффект отвечает топография рельефа. Размер диаметра столбиков и расстояние между ними не превышает 150 нм.

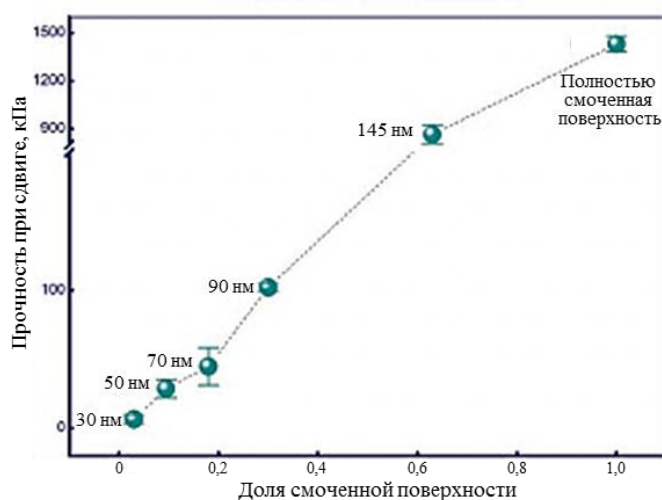


Рис. 16. Зависимость адгезии льда от доли смоченной поверхности

Другой проблемой, которая может существенно ограничить использование сверхгидрофобных покрытий в качестве антиобледенительных является их малая стойкость к циклам «замораживание»–«оттаивание» и воздействию эксплуатационных факторов, что связано с разрушением рельефа поверхности при воздействии циклов [19, 41, 44].

Однако в настоящее время интенсивно исследуется возможность решения этой задачи. Так, авторы работы [45] сообщили о покрытии, полученном на стали путем лазерной

модификации: поверх обработанной поверхности был нанесен гидрофобизатор – суспензия метокси{3-[(2,2,3,3,4,4,5,5,6,6,7,7,8,8,8-пентадекафтороктил)окси]пропил}силана в безводном декане. Описанное покрытие сохраняло сверхгидрофобные свойства после 2 ч обработки абразивом, а также после 2 ч выдержки в ультразвуковой ванне. Адгезия льда составляла 83 кПа.

Авторы работы [46] сообщили о получении сверхгидрофобного покрытия на основе оксида цинка гидрофобизированного кремнийорганическим полимером. Описанное покрытие замедляло коррозию, имело адгезию ко льду 98 кПа и было устойчиво к воздействию циклов «замораживание⇌оттаивание».

В работе [20] изготовили сверхгидрофобное покрытие на основе анодированного алюминия с последующей обработкой в расплавленной миристиновой кислоте (угол смачивания 155 градусов, гистерезис угла смачивания 3,5 градусов). Показано, что такие покрытия наряду с низкой адгезией ко льду (65 кПа) обладают антикоррозионными и самоочищающими свойствами. Кроме того, данные свойства остаются практически неизменными после 10 циклов «замораживание⇌оттаивание» и пескоструйной обработки.

Таким образом, на основании представленных данных можно сделать вывод о том, что сверхгидрофобные покрытия являются перспективными материалами для использования в качестве пассивной антиобледенительной защиты. Широкое применение данного класса материалов сдерживает зависимость их свойств от температуры и влажности окружающей среды, а также недостаточный уровень сохранения свойств при воздействии циклов «замораживание⇌оттаивание» и эксплуатационных факторов у ряда покрытий. Указанные недостатки, возможно, могут быть преодолены путем правильного выбора технологии получения рельефа, его топографических характеристик и типа гидрофобизатора.

### Антиобледенительные свойства SLIP-поверхностей

В работе [47] описан принципиально новый подход к созданию антиобледенительных покрытий – пропитка структурированной поверхности слоем смазки (лубриканта), который образует тонкую, гладкую пленку, отталкивающую воду (liquid-infused porous surfaces – SLIP). Для получения такой поверхности необходимо выполнить следующие условия:

- жидкость, которая используется как смазка, не должна смешиваться с водой;
- сродство смазывающей жидкости к поверхности должно быть больше, чем сродство воды к поверхности;
- поверхность должна быть развитой – для обеспечения высокой адгезии смазки к поверхности.

Для реализации этих условий на пластину из алюминиевого сплава нанесли электрохимическим способом полипиролл (PPy), обработали подложку в парах (тридекафтор-1,1,2,2-тетрагидро-октил)трихлорсилана (F-13) для обеспечения высокой адгезии лубриканта к поверхности подложки, а затем пропитали композицию перфторалкилом (К-100).

Полученное покрытие обеспечило адгезию льда на уровне 15–18 кПа и степень покрытия льдом поверхности не более 20% через 100 мин испытания при -2°C и 60%-ной относительной влажности (рис. 17).

В работе [48] показано, что на SLIP-поверхностях сконденсировавшиеся капли являются более подвижными, по сравнению со сверхгидрофобными поверхностями, так как в последнем случае капли могут конденсироваться на стенках рельефа, что способствует более высокому сцеплению капли с поверхностью. Авторы работы [49] установили, что вода на охлаждаемой SLIP-поверхности замерзает при температуре -24÷-26°C, при этом свойства поверхности сохраняются в течение 150 циклов «замораживание⇌оттаивание».

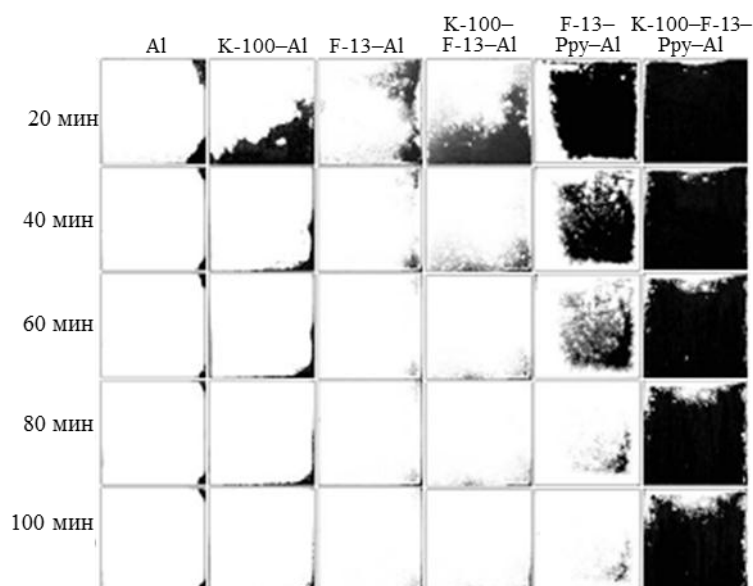


Рис. 17. Обмерзание SLIP-поверхности

Естественно, что для сохранения масла на SLIP-поверхности необходим тщательный выбор рельефа и типа используемого масла. Так, авторы работы [50] установили, что для получения SLIP-поверхности со стабильными характеристиками необходимо обеспечить неразрывность покрытия рельефа пленкой лубриканта, что достигается при полной смачиваемости поверхности. Существенное влияние рельефа на адгезию льда к SLIP-поверхности установлено авторами работы [51].

В работе [52] для создания рельефных поверхностей, сохраняющих масло-лубрикант, авторы использовали оригинальный метод. На поверхность стекла наносили монослой коллоидных частиц сополимера полистирола с полиакриловой кислотой. После высыхания поверх монослоя методом спин-коатинга наносили раствор тетраэтилортосиликата. Полимерные частицы удаляли путем отжига при температуре 500°C (рис. 18). По данным исследователей, полученная структура в вертикальном состоянии удерживает лубрикант до 6 мес, кроме того, покрытие устойчиво к истиранию.

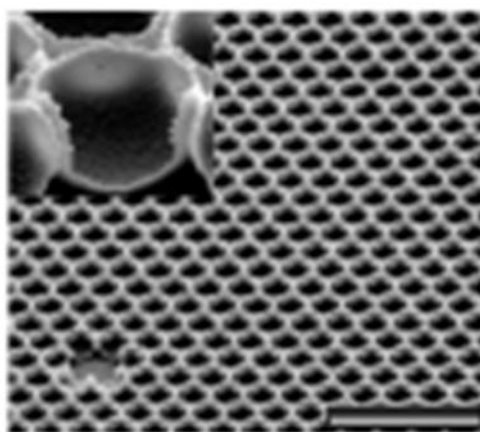


Рис. 18. Микрофотография рельефа для получения SLIP-поверхностей

Основным недостатком SLIP-поверхностей является унос лубриканта в циклах «замораживание⇌оттаивание». Авторы работ [48, 53] установили, что замерзание капли воды на SLIP-поверхности сопровождается миграцией лубриканта из впадин рельефа,

при этом замерзшая капля «капсулируется» слоем лубриканта (рис. 19). Естественно, что при удалении капли в цикле оттаивания лубрикант безвозвратно теряется.

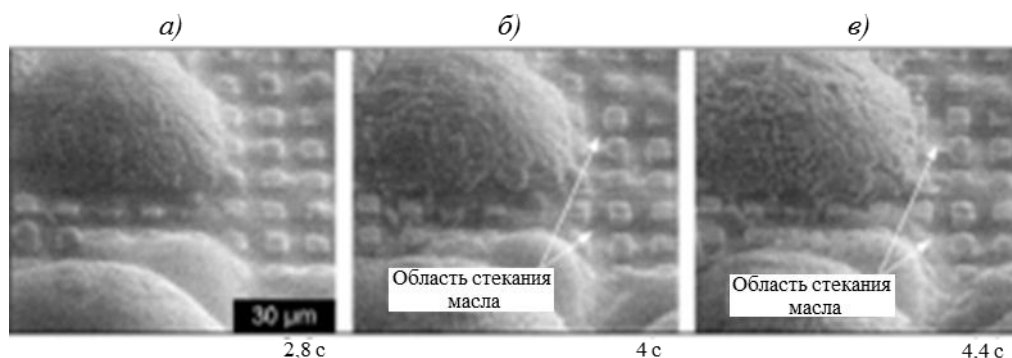


Рис. 19. Миграция лубриканта при замерзании капли на SLIP-поверхности

Таким образом, надежный антиобледенительный эффект может быть обеспечен лишь в случае постоянного возобновления слоя смазывающего масла, что существенно ограничивает область применения SLIP-поверхностей.

#### Антиобледенительные покрытия на основе эластомеров

В настоящее время известно антиобледенительное покрытие на основе кремнийорганического эластомера R-2180, разработанное фирмой NuSil Silicone Technology. Данное покрытие обладает малой поверхностной энергией  $12,6 \text{ мДж/м}^2$  [43] и обеспечивает адгезию льда к гладкой подложке с покрытием на уровне 35 кПа (по результатам исследования авторов работы [54] величина адгезии составляет 42,5 кПа).

На основании данных об адгезии льда к различным видам покрытий и предположения о том, что величина адгезии льда ( $\tau$ ) определяется работой по удалению воды с твердой гладкой поверхности, авторы работы [35] установили полуэмпирическую зависимость величины адгезии льда к гладкой поверхности от величины угла оттекания  $\theta_{rec}$ :

$$\tau = (340 \pm 40 \text{ кПа})(1 + \cos \theta_{rec}). \quad (10)$$

Согласно приведенной зависимости, величина адгезии в 35–40 кПа может быть достигнута при углах  $\theta_{rec}$ , равных 150–140 градусов. С учетом того, что на гладкой поверхности величина угла смачивания для покрытия R-2180 составляет 114 градусов, а угол скатывания 40 градусов [43], достижение углом  $\theta_{rec}$  значений 150–140 градусов невозможно.

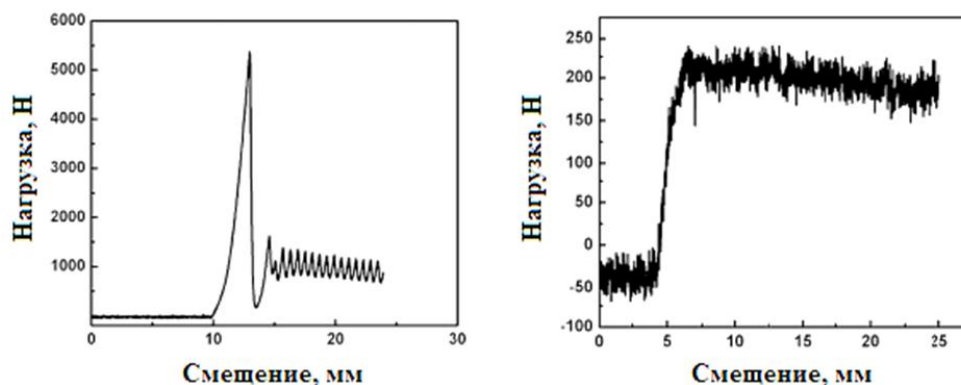


Рис. 20. Диаграммы удаления льда с поверхности алюминиевой пластины (а) и пластины с покрытием R-2180 (б)

Данное противоречие разрешено в работе [54], где приведены диаграммы «напряжение–деформация» при удалении льда с поверхности алюминиевой пластины и той же пластины с покрытием из эластомера R-2180 (рис. 20). Как видно из приведенных графиков, при удалении льда с жесткой высокомодульной подложки характерно быстрое возрастание и уменьшение нагрузки при малом изменении деформации. Для покрытия из эластомера на первом этапе сила линейно растет, затем скорость ее роста уменьшается и остается практически постоянной до момента полного удаления льда. На основании приведенных данных можно сделать вывод о том, что механизмы удаления льда с поверхности жесткого и эластомерного покрытий существенно различаются.

Если для жестких покрытий вид диаграммы «нагрузка–деформация» характерен для хрупкого разрушения с возникновением и прорастанием сквозной трещины [55], то при удалении льда с эластомерного покрытия начало разрушения связано с деформированием покрытия с последующим постепенным отрывом льда по линии контакта «лед–покрытие». Это позволяет предположить, что в случае эластомерных покрытий на величину адгезии льда влияют не только параметры смачивания покрытия, но в большей степени его деформативные свойства, которые определяются плотностью поперечных химических сшивок и подвижностью полимерных цепей эластомера. Данное предположение доказано авторами работы [56], которые показали, что, изменяя условия отверждения кремнийорганического компаунда марки SG 184, возможно получить ряд покрытий одинаковой химической природы, для которых величина адгезии изменялась от 264 до 14 кПа.

Основным недостатком эластомерных покрытий является их малая стойкость к абразивному износу. Однако тем же авторам удалось получить полиуретановые покрытия с величиной адгезии 20–40 кПа, устойчивых к 5000 циклам абразивного воздействия и термоциклированию, обладающих антикоррозионными свойствами.

#### **Антиобледенительные свойства органогелей и SLWL-поверхностей**

Вероятно, наименьшую адгезию льда к покрытию в настоящее время обеспечивают покрытия на основе органогелей – двухфазные композиты, содержащие незамерзающие при отрицательных температурах масла, которые описали авторы работы [57]. Для получения материала авторы использовали частично сшитый полидиметилсилоксан (ПДМС), который насыщали жидкими фторорганическими парафинами. Полученные покрытия имеют рекордно низкую адгезию ко льду на уровне 4–5 кПа и сохраняют антиобледенительные свойства на протяжении 40 циклов «замораживание–оттаивание» и сохраняют свои свойства до температур  $-70^{\circ}\text{C}$ .

Иной способ приготовления органогеля описан в работе [58]. Для приготовления геля авторы использовали однофазный ПДМС с незамерзающим органическим маслом. Разделение фаз в системе происходило при «подшивании» ПДМС сшивающим агентом. Полученная система также продемонстрировала низкую адгезию льда. Намерзший лед самопроизвольно соскальзывал под действием своей массы при наклоне подложки (рис. 21, а).

Другим преимуществом данной системы является наличие на поверхности органогеля многомодального рельефа, который обеспечивает высокий уровень гидрофобных свойств.

Близкими по физической сущности к органогелям являются SLWL-поверхности (self-lubricating liquid water layer) [59]. На таких поверхностях в качестве смазывающего слоя используется слой воды, адсорбированный гидрофильными элементами поверхности, которая не замерзает при отрицательных температурах [60]. Существование такого

слоя подтверждено авторами работы [61], которые на основе анализа кривых ДСК амфифильного полимера установили, что кривая ДСК для гидрофильной части блок-сополимера содержит два пика. Один (при температурах  $0 \div -8^\circ\text{C}$ ) – соответствует пику замерзания свободной деионизованной воды, второй (при  $-20 \div -17^\circ\text{C}$ ) – соответствует воде, связанной с гидрофильной частью молекулы. К аналогичному выводу пришли авторы работы [15], которые исследовали систему из сшитого сверхразветвленного фторсодержащего полимера и полиэтиленгликоля.

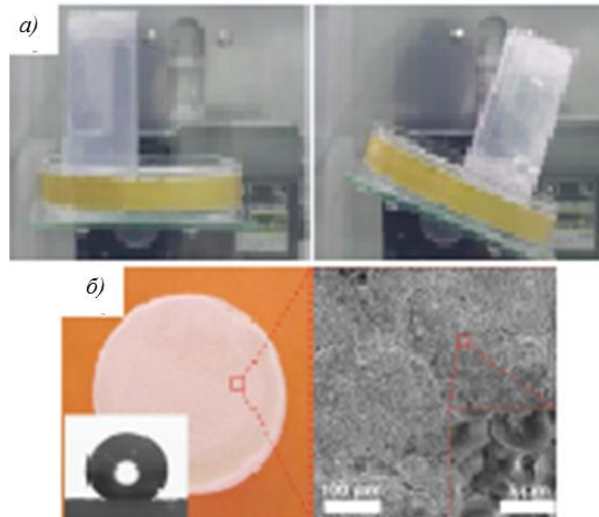


Рис. 21. Соскальзывание льда с поверхности органогеля под действием собственной массы (а) и рельеф поверхности органогеля и смачивание его поверхности водой (б)

Авторы работы [59] исследовали кремниевый темплат, к стенкам пор которого привита полиакриловая кислота. В работе показано, что существует зависимость адгезионных характеристик льда от параметров рельефа (рис. 22):

$$\varphi = \frac{a^2}{(a+b)^2}, \quad (11)$$

где  $\varphi$  – величина адгезии;  $a$  – размер стороны поры;  $b$  – толщина стенок между порами.

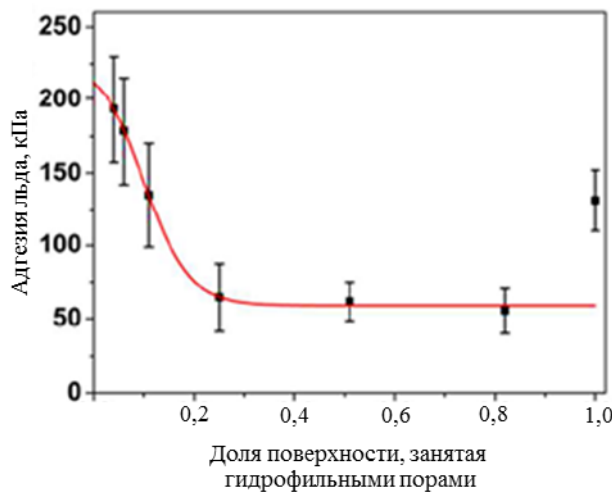


Рис. 22. Зависимость адгезии льда от доли поверхности, занятой гидрофильными порами

Как видно из приведенной зависимости, при увеличении  $\varphi > 0,2$  происходит падение величины адгезии льда с 220 кПа (на чистой кремниевой подложке) до 60 кПа (на поверхности, занятой гидрофильными порами). Однако при полном заполнении поверхности гидрофильным полимером величина адгезии вновь увеличивается и достигает 130 кПа. Исследованная система сохраняет свои адгезионные характеристики практически без изменения на протяжении 30 циклов «замораживание⇌оттаивание».

Авторы работы [16] описали антиобледенительное покрытие из амфифильных структур на основе ядер полиуретана, покрытых диметилпропионовой (ДМПА) кислотой, которое работает по аналогичному принципу. Полученное покрытие на основе полиуретана с 9% ДМПА имело величину адгезии льда ~37 кПа, сохраняло данную величину после 30 циклов «замораживание⇌оттаивание» и было работоспособно до температур  $-50^{\circ}\text{C}$ .

### Выводы

На основании представленных данных можно сделать вывод о том, что использование сверхгидрофобных покрытий, увеличивающих время замерзания капли на поверхности и снижающих адгезию льда, являются перспективными. Но главными недостатками таких покрытий являются увеличение смачиваемости поверхности при уменьшении температуры и увеличении влажности, а также малая стойкость сверхгидрофобных покрытий к воздействию циклов «замораживание⇌оттаивание» и воздействию эксплуатационных нагрузок.

Малая адгезия льда и стойкость к обмерзанию при сохранении водоотталкивающих свойств могут быть достигнуты путем использования пропитки структурированной поверхности слоем смазки, который образует тонкую, гладкую пленку, отталкивающую воду. Недостатком такого подхода является необходимость постоянного возобновления слоя лубриканта в процессе эксплуатации.

Антиобледенительные свойства обеспечивают гладкие покрытия на основе эластомерных композиций. При этом на величину адгезии льда оказывает влияние не только малая поверхностная энергия, которая обеспечивается структурой полимерной матрицы, но и эластичные свойства композиций, изменяющих механизм удаления льда с поверхности покрытия. Основным недостатком таких покрытий является их малая стойкость к абразивному износу.

Перспективным подходом к созданию антиобледенительных покрытий является использование органогелей и поверхностей, которые содержат слой воды, незамерзающий при отрицательных температурах. Органогели обладают рекордно низкой адгезией ко льду 3–5 кПа. Однако в настоящее время оценка практического применения органогелей и SLWL-поверхностей затруднена, так как данные об их устойчивости к воздействию эксплуатационных факторов отсутствуют.

На сегодняшний день наблюдается устойчивая тенденция придания антиобледенительных свойств водоотталкивающим поверхностям. Возможными путями преодоления описанных недостатков являются:

- создание новых гидрофобизаторов, обладающих минимальной поверхностной энергией и обеспечивающих его ковалентную связь с рельефной поверхностью;
- изучение влияния параметров рельефа на процессы конденсации паров воды с целью оптимизации рельефа для уменьшения влияния на смачиваемость поверхности температуры и влажности окружающей среды;
- исследование возможностей получения сверхгидрофобного рельефа на поверхности эластомерных матриц и органогелей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // *Авиационные материалы и технологии*. 2015. №1 (34) С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
2. Kablov E.N., Kondrashov S.V., Yurkov G.Y. Prospects of using carbonaceous nanoparticles in binders for polymer composites // *Nanotechnologies in Russia*. 2013. Vol. 8. No. 3–4. P. 163–185.
3. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // *Вопросы материаловедения*. 2006. №1. С. 64–67.
4. Юрков Г.Ю., Кондрашов С.В., Краев И.Д. Нанокompозиты на основе полиэтилена высокого давления и наночастиц кобальта: синтез, структура и свойства // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S2. С. 29–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S2-29-33.
5. Чайникова А.С., Орлова Л.А., Попович Н.В., Лебедева Ю.Е., Солнцев С.С. Функциональные композиты на основе стекло/стеклокpисталлических матриц и дискретных наполнителей: свойства и области применения (обзор) // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S6. С. 52–58. DOI: 10.18577/2071-9140-2014-0-S6-52-58.
6. Кондрашов С.В., Шашкеев К.А., Петрова Г.Н., Мекалина И.В. Полимерные композиционные материалы конструкционного назначения с функциональными свойствами // *Авиационные материалы и технологии*. 2017. №S. С. 405–419. DOI: 10.18577/2071-9140-2017-0-S-405-419.
7. Кириллов В.Н., Ефимов В.А., Шведкова А.К., Николаев Е.В. Исследование влияния климатических факторов и механического нагружения на структуру и механические свойства ПКМ // *Авиационные материалы и технологии*. 2011. №4. С. 41–45.
8. Клеменков Г.П., Приходько Ю.М., Пузырев Л.Н., Харитонов А.М. Моделирование процессов обледенения летательных аппаратов в аэроклиматических трубах // *Теплофизика и аэромеханика*. 2008. Т. 15. №4. С. 563–572.
9. Гринац Э.С., Миллер А.Б., Потапов Ю.Ф., Стасенко А.Л. Экспериментальные и теоретические исследования процессов обледенения наномодифицированных супергидрофобных и обычных поверхностей // *Вестник МГОУ. Сер.: Физика – Математика*. 2013. №3. С. 84–92.
10. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства, применение // *Успехи химии*. 2008. Т. 77. №7. С. 619–638.
11. Сумм Б.Д. Физико-химические основы смачивания. М.: Химия, 1976. 232 с.
12. Schutzius T.M., Jung S., Maitra T. et al. Physics of icing and rational design of surfaces with extraordinary icephobicity // *Langmuir*. 2014. Vol. 31. No. 17. P. 4807–4821.
13. Kreder M.J., Alvarenga J., Kim P., Aizenberg J. Design of anti-icing surfaces: smooth, textured or slippery? // *Nature Reviews Materials*. 2016. Vol. 1. No. 1. P. 15003.
14. Khedir K.R., Kannarpady G.K., Ryerson C., Birisa A.S. An outlook on tunable superhydrophobic nanostructural surfaces and their possible impact on ice mitigation // *Progress in Organic Coatings*. 2017. Vol. 112. P. 304–318.
15. Boinovich L., Emelyanenko A.M., Korolev V.V., Pashinin A.S. Effect of wettability on sessile drop freezing: when superhydrophobicity stimulates an extreme freezing delay // *Langmuir*. 2014. Vol. 30. No. 6. P. 1659–1668.
16. Boreyko J.B., Collier C.P. Delayed frost growth on jumping-drop superhydrophobic surfaces // *ACS nano*. 2013. Vol. 7. No. 2. P. 1618–1627.
17. Mishchenko L., Yatton B., Bahadur V. et al. Design of ice-free nanostructured surfaces based on repulsion of impacting water droplets // *ACS nano*. 2010. Vol. 4. No. 12. P. 7699–7707.
18. Kulinich S.A., Farzaneh M. How wetting hysteresis influences ice adhesion strength on superhydrophobic surfaces // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. No. 16. P. 8854–8856.
19. Momen G., Jafari R., Farzaneh M. Ice repellency behaviour of superhydrophobic surfaces: Effects of atmospheric icing conditions and surface roughness // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 349. P. 211–218.

20. Zheng S., Fu Q., Hu W. et al. Development of stable superhydrophobic coatings on aluminum surface for corrosion-resistant, self-cleaning, and anti-icing applications // *Materials & Design*. 2016. Vol. 93. P. 261–270.
21. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Ivanov V.K., Pashinin A.S. Durable icephobic coating for stainless steel // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5. No. 7. P. 2549–2554.
22. Cao L., Jones A.K., Sikka V.K. et al. Anti-icing superhydrophobic coatings // *Langmuir*. 2009. Vol. 25. No. 21. P. 12444–12448.
23. Antonini C., Innocenti M., Horn T. et al. Understanding the effect of superhydrophobic coatings on energy reduction in anti-icing systems // *Cold Regions Science and Technology*. 2011. Vol. 67. No. 1–2. P. 58–67.
24. Varanasi K.K., Deng T., Smith J.D. et al. Frost formation and ice adhesion on superhydrophobic surfaces // *Applied Physics Letters*. 2010. Vol. 97. No. 23. P. 234102.
25. Heydari G., Thormann E., Jarn M. et al. Hydrophobic surfaces: topography effects on wetting by supercooled water and freezing delay // *The Journal of Physical Chemistry C*. 2013. Vol. 117. No. 42. P. 21752–21762.
26. Momen G., Farzaneh M., Jafari R. Wettability behaviour of RTV silicone rubber coated on nanostructured aluminium surface // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. No. 15. P. 6489–6493.
27. Heydari G., Moghaddam M.S., Tuominen M. et al. Wetting hysteresis induced by temperature changes: Supercooled water on hydrophobic surfaces // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2016. Vol. 468. P. 21–33.
28. Han Yeong Y., Steele A., Loth E. et al. Temperature and humidity effects on superhydrophobicity of nanocomposite coatings // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 100. No. 5. P. 053112.
29. Furuta T., Sakai M., Isobe T., Nakajima A. Effect of dew condensation on the wettability of rough hydrophobic surfaces coated with two different silanes // *Langmuir*. 2010. Vol. 26. No. 16. P. 13305–13309.
30. Zheng L., Li Z., Bourdo S. et al. Exceptional superhydrophobicity and low velocity impact icephobicity of acetone-functionalized carbon nanotube films // *Langmuir*. 2011. Vol. 27. No. 16. P. 9936–9943.
31. Alizadeh A., Yamada M., Li Ri et al. Dynamics of ice nucleation on water repellent surfaces // *Langmuir*. 2012. Vol. 28. No. 6. P. 3180–3186.
32. Mezger M., Schder S., Reichert H. et al. Water and ice in contact with octadecyl-trichlorosilane functionalized surfaces: A high resolution x-ray reflectivity study // *The Journal of chemical physics*. 2008. Vol. 128. No. 24. P. 244705.
33. Engemann S., Reichert H., Dosch H. et al. Interfacial melting of ice in contact with SiO<sub>2</sub> // *Physical review letters*. 2004. Vol. 92. No. 20. P. 205701.
34. Hu J. The freezing process of continuously sprayed water droplets on the superhydrophobic silicone acrylate resin coating surface // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 317. P. 534–544.
35. Nguyen T.B., Park S., Lim H. Effects of morphology parameters on anti-icing performance in superhydrophobic surfaces // *Applied Surface Science*. 2018. Vol. 435. P. 585–591.
36. Arianpour F., Farzaneh M., Kulinich S.A. Hydrophobic and ice-retarding properties of doped silicone rubber coatings // *Applied Surface Science*. 2013. Vol. 265. P. 546–552.
37. Zhang Q., He M., Zeng X. et al. Condensation mode determines the freezing of condensed water on solid surfaces // *Soft Matter*. 2012. Vol. 8. No. 32. P. 8285–8288.
38. Van Dyke A.S., Collard D., Derby M.V., Betz A.R. Droplet coalescence and freezing on hydrophilic, hydrophobic, and biphilic surfaces // *Applied Physics Letters*. 2015. Vol. 107. No. 14. P. 141602.
39. Oberli L., Caruso D., Hall C. et al. Condensation and freezing of droplets on superhydrophobic surfaces // *Advances in colloid and interface science*. 2014. Vol. 210. P. 47–57.
40. Zou M., Beckford S., Wei R. et al. Effects of surface roughness and energy on ice adhesion strength // *Applied Surface Science*. 2011. Vol. 257. No. 8. P. 3786–3792.
41. Kulinich S.A., Farhadi S., Nose K., Du X.W. Superhydrophobic surfaces: are they really ice-repellent? // *Langmuir*. 2010. Vol. 27. No. 1. P. 25–29.

42. Fu Q., Wu X., Kumar D. et al. Development of sol-gel icephobic coatings: effect of surface roughness and surface energy // *ACS applied materials & interfaces*. 2014. Vol. 6. No. 23. P. 20685–20692.
43. Wang Y., Mingzhen J.L., Qingjun L., Chen W.Q. The icephobicity comparison of polysiloxane modified hydrophobic and superhydrophobic surfaces under condensing environments // *Applied Surface Science*. 2016. Vol. 385. P. 472–480.
44. Janjua Z.A., Turnbull B., Choy K.-L. et al. Performance and durability tests of smart icephobic coatings to reduce ice adhesion // *Applied Surface Science*. 2017. Vol. 407. P. 555–564.
45. Emelyanenko A.M., Shagieva F.M., Domantovsky A.G., Boinovich L.B. Nanosecond laser micro- and nanotexturing for the design of a superhydrophobic coating robust against long-term contact with water, cavitation, and abrasion // *Applied Surface Science*. 2015. Vol. 332. P. 513–517.
46. Brassard J.D., Sarkar D.K., Perron J. et al. Nano-micro structured superhydrophobic zinc coating on steel for prevention of corrosion and ice adhesion // *Journal of colloid and interface science*. 2015. Vol. 447. P. 240–247.
47. Kim P., Wong T.-S., Alvarenga J. et al. Liquid-infused nanostructured surfaces with extreme anti-ice and anti-frost performance // *ACS nano*. 2012. Vol. 6. No. 8. P. 6569–6577.
48. Anand S., Reza-Garduno E., Cohen R.E. et al. Enhanced condensation on lubricant-impregnated nanotextured surfaces // *ACS nano*. 2012. Vol. 6. No. 11. P. 10122–10129.
49. Wilson P.W., Lu W., Xu H. et al. Inhibition of ice nucleation by slippery liquid-infused porous surfaces (SLIPS) // *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013. Vol. 15. No. 2. P. 581–585.
50. Smith J.D., Dhiman R., Anand S. et al. Droplet mobility on lubricant-impregnated surfaces // *Soft Matter*. 2013. Vol. 9. No. 6. P. 1772–1780.
51. Subramanyam S.B., Rykaczewski K., Varanasi K.K. Ice adhesion on lubricant-impregnated textured surfaces // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. No. 44. P. 13414–13418.
52. Vogel N., Belisle R.A., Hatton B. et al. Transparency and damage tolerance of patternable omniphobic lubricated surfaces based on inverse colloidal monolayers // *Nature communications*. 2013. Vol. 4. P. 2176.
53. Rykaczewski K., Kripa K. Mechanism of frost formation on lubricant-impregnated surfaces // *Langmuir*. 2013. Vol. 29. No. 17. P. 5230–5238.
54. Bharathidasan T., Kumar S.V., Bobji M.S. et al. Effect of wettability and surface roughness on ice-adhesion strength of hydrophilic, hydrophobic and superhydrophobic surfaces // *Applied Surface Science*. 2014. Vol. 314. P. 241–250.
55. Нарисава И.И. Прочность полимерных материалов. М.: Химия, 1987. 400 с.
56. Golovin K., Kobaku S.R.P., Lee D.H. et al. Designing durable icephobic surfaces // *Science advances*. 2016. Vol. 2. No. 3. P. e1501496.
57. Wang Y., Yao X., Chen Z. et al. Organogel as durable anti-icing coatings // *Science China Materials*. 2015. Vol. 58. No. 7. P. 559–565.
58. Urata C., Dunderdale G.J., England M.W., Hozumi A. Self-lubricating organogels (SLUGs) with exceptional syneresis-induced anti-sticking properties against viscous emulsions and ices // *Journal of Materials Chemistry A*. 2015. Vol. 3. No. 24. P. 12626–12630.
59. Chen J., Zhang Y., Wang X. et al. Robust prototypical anti-icing coatings with a self-lubricating liquid water layer between ice and substrate // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2013. Vol. 5. No. 10. P. 4026–4030.
60. Chen J., Luo Z., Fan Q. et al. Anti-Ice Coating Inspired by Ice Skating // *Small*. 2014. Vol. 10. No. 22. P. 4693–4699.
61. Li C., Li X., Tao C. et al. Amphiphilic Antifogging/Anti-Icing Coatings Containing POSS-PDMAEMA-*b*-PSBMA // *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2017. Vol. 9. No. 27. P. 22959–22969.