

УДК 691.57:667.633.226.3

В.И. ЛОГАНИНА, С.Н. КИСЛИЦЫНА, К.А. СЕРГЕЕВА

**СРАВНИТЕЛЬНАЯ ОЦЕНКА АДГЕЗИИ ЛЬДА
К СУПЕРГИДРОФОБНЫМ И ГИДРОФИЛЬНЫМ ПОКРЫТИЯМ**

Рассмотрены антиобледенительные свойства покрытий на основе разработанного состава. Показано, что после смачивания в течение 72 ч покрытия на основе предложенного состава сохранили супергидрофобный эффект – краевой угол смачивания на растворной подложке составил более 150° . Адгезия покрытий к подложке после увлажнения – 1 балл. Приведены сведения о результатах оценки адгезии льда к супергидрофобной металлической поверхности. Сила отрыва капли воды на супергидрофобной металлической поверхности в 3 раза меньше, что обеспечивает более легкое скатывание капли воды с поверхности и ее антиобледенительные свойства. Установлено, что адгезия льда к супергидрофобной поверхности меньше по сравнению с гидрофильной, что способствует более легкому удалению льда. Разницы в скорости испарения льда на гидрофильной и супергидрофобной поверхности не наблюдается.

К л ю ч е в ы е с л о в а: супергидрофобное покрытие, краевой угол смачивания, антиобледенительные свойства, замораживание.

DOI 10.32683/0536-1052-2019-724-4-28-34

Введение, цель и задачи исследования. В целях защиты крыш зданий от обледенения применяются различные противообледенительные системы. Сверхгидрофобные покрытия являются перспективными в качестве защиты от обледенения благодаря своим уникальным свойствам:

- существенное (более чем в 3 раза) замедление процесса замерзания капли на сверхгидрофобной поверхности [1–3];
- малая продолжительность контакта сверхгидрофобной поверхности с падающей каплей [4];
- малая величина гистерезиса угла смачивания – не более $10\text{--}15^\circ$ [5, 6];
- малая адгезия льда к поверхности [7].

Анализ научно-технической литературы свидетельствует, что получение супергидрофобных материалов возможно при комбинации гидрофобного материала и топографии поверхности [8]. На отечественном рынке антиобледенительных покрытий представлены составы «ПРОЛ», НИВАСАР-300, ULTRA GUARD СТОПЛЕД, ОС-12-03, «Slider», «Baltek–Antiice» и др. Несмотря на большое количество предлагаемых композиций, проблема борьбы с обледенением остается актуальной. В ряде случаев покрытия, обладая супергидрофобным эффектом, после определенного срока эксплуатации его теряют [9]. Таким образом, разработка антиобледенительных покрытий для крыш зданий является крайне актуальной задачей.

В настоящей работе поставлены следующие задачи исследования:

- оценить антиобледенительные свойства покрытий в процессе замерзания;

© Логанина В.И., Кислицына С.Н., Сергеева К.А., 2019

– провести сравнительный анализ адгезии льда к гидрофильным и супергидрофобным покрытиям.

Исходя из вышеизложенного, нами разработан состав для антиобледенительного покрытия [10, 11]. В качестве связующего применяли кремний-органическую смолу SILRES® MSE100, в качестве наполнителя – аэросил марки R972. Результаты исследований показали, что после смачивания в течение 72 ч покрытия на основе силиконовой смолы SILRES® MSE100 5%-й и 10%-й концентрации сохранили супергидрофобный эффект – краевой угол смачивания на растворной подложке более 150°. Адгезия покрытий к подложке, оцененная методом решетчатого надреза в соответствии с ГОСТ 15140–78 «Материалы лакокрасочные. Методы определения адгезии», после увлажнения составила 1 балл.

Для экспериментального исследования антиобледенительных свойств покрытий в качестве подложек использовались металлические пластины профнастила кровельного MR-20 с полимерным покрытием. Установлено, что значение гистерезиса смачивания супергидрофобной поверхности на основе разработанного состава составляет 3,7°. При угле наклона металлической пластины 10° капля воды с супергидрофобной поверхности начинает скатываться. Скатывание капли воды на гидрофильной поверхности начинается при угле 31°. Дополнительно был проведен расчет силы, при которой капля воды скатывается с наклонной поверхности. В табл. 1 приведены значения силы F для гидрофильной и супергидрофобной поверхности.

Таблица 1. Угол скатывания капли воды с металлической поверхности

Поверхность	Угол скатывания, град.	Сила отрыва, н
Гидрофильная	31	$2,55 \cdot 10^{-4}$
Супергидрофобная	10	$0,85 \cdot 10^{-4}$

Результаты расчета свидетельствуют, что сила отрыва капли воды на супергидрофобной металлической поверхности в 3 раза меньше, что обеспечивает более легкое скатывание капли воды с поверхности и ее антиобледенительные свойства.

При действии отрицательной температуры ($-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) при замерзании капля воды принимает другую форму – появляется заостренная вершина (рис. 1). Очевидно, это объясняется вертикальным расширением льда в сочетании с напряжением поверхности на оставшейся жидкости [12–14].

Установлено, что количество льда на необработанной поверхности, находящейся при увлажнении под углом 30°, составляет $0,59\text{ кг/м}^2$, а на супергидрофобной поверхности – $0,15\text{ кг/м}^2$. При последующем увлажнении пластин одинаковым количеством воды и ее замораживанием не

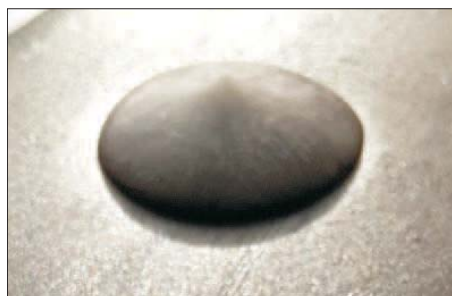
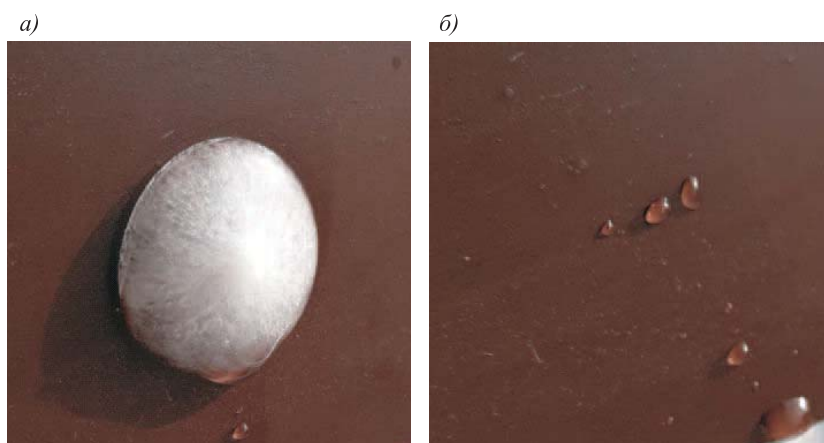


Рис. 1. Форма капли воды при замораживании на супергидрофобной поверхности

выявлено разницы в приросте количества льда. Увеличение количества льда при последующем увлажнении и замораживании при данных условиях эксперимента в среднем 0,109 кг на 1 м².

Для сопоставления адгезии льда к гидрофильной и супергидрофобной поверхности был проведен следующий эксперимент. Металлические пластины профнастила кровельного MR-20 поместили в морозильную камеру с температурой –10 °С и относительной влажностью 90 %. Часть металлических пластин предварительно обработали антиобледенительным составом. После отверждения покрытия они были увлажнены и помещены в морозильную камеру.

После замораживания при температуре –10 °С удаление льда с супергидрофобной поверхности при комнатной температуре при угле наклона пластины 90° начинается через 1 мин 55 с, а через 3 мин лед упал с пластины (рис. 2).



*Рис. 2. Скатывание льда с супергидрофобной поверхности
а – начало скатывания льда; б – после скатывания*

Адгезия льда к металлической гидрофильной поверхности выше по сравнению с супергидрофобной поверхностью: при угле наклона пластины 90° сползание льда не наблюдается, через 6 мин нахождения при комнатной температуре лед на металлической пластине растаял (рис. 3, а).

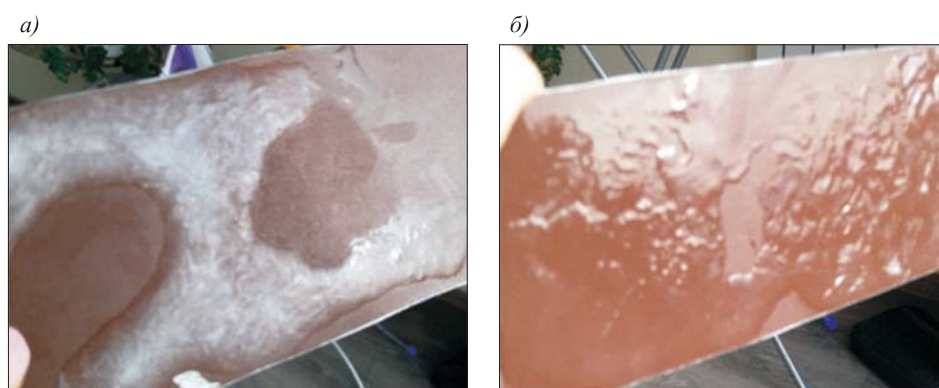


Рис. 3. Скатывание льда с гидрофильной поверхности при температуре замораживания –10 °С (а) и –5 °С (б)

При уменьшении температуры замерзания лед с вертикальной гидрофильной поверхности при комнатной температуре также не сползает, но время оттаивания уменьшается. Так, при замораживании воды на необработанной (гидрофильной) металлической поверхности при температуре $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ сползание льда не наблюдается, через 2 мин нахождения при комнатной температуре лед на металлической пластине растаял (рис. 3, б).

При температуре замораживания $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ лед на супергидрофобной поверхности начал скатываться при комнатной температуре через 52 с, через 1 мин 35 с он упал сам (рис. 4).

При угле наклона металлической пластины 30° в процессе увлажнения и последующего замораживания лед с супергидрофобной и гидрофильной поверхности не скатывался. Однако в процессе оттаивания у необработанной пластины на поверхности была сплошная пленка воды, а на супергидрофобной – отдельные капли, т.е. проявился гидрофобный эффект.

Было рассчитано испарение льда с гидрофильной и супергидрофобной поверхности в морозильной камере. Согласно условиям эксперимента, относительная влажность воздуха в морозильной камере составляла 90 %. Практически не наблюдается разницы в скорости испарения с гидрофильной и супергидрофобной поверхности. Так, спустя час скорость испарения с 1 м^2 супергидрофобной поверхности составила 15,12 г/ч, а с гидрофильной – 14,99 г/ч. Спустя 2 ч скорость испарения с поверхности уменьшается до 14,88–14,89 г/ч с 1 м^2 (табл. 2).



Рис. 4. Скатывание льда с супергидрофобной поверхности при температуре замораживания $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$

Таблица 2. Скорость испарения льда в зависимости от типа поверхности, г/ч с 1 м^2

Время замораживания, ч	Поверхность	
	гидрофильная	супергидрофобная
1	14,99	15,12
2	14,89	14,88
6	14,81	14,80
12	14,80	14,80
14	14,80	14,80

Через 6 ч в закрытом пространстве морозильной камеры (объем 196 л) устанавливается динамическое равновесие между процессами испарения и конденсации. Скорость конденсации становится равной скорости испарения; начиная с этого момента количество льда перестает уменьшаться. Разницы в значениях интенсивности испарения льда с гидрофильной и супергидрофобной поверхности не зафиксировано.

Выводы. Результаты исследований свидетельствуют, что предлагаемый состав образует покрытие, характеризующееся антиобледенительными свойствами, сохраняющимися в процессе эксплуатации. Адгезия льда к металлической гидрофильной поверхности выше по сравнению с супергидрофобной поверхностью, что способствует более легкому удалению его со супергидрофобной поверхности.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Шилова О.А., Проскурина О.И., Антипов В.Н., Хамова Т.В., Есипова Н.Е., Пугачев К.Э., Ладиллина Е.Ю., Кручинина И.Ю. Золь-гель синтез и гидрофобные свойства антифрикционных покрытий для использования в высокооборотных микротурбогенераторах // *Физика и химия стекла*. 2014. Т. 40, № 3. С. 419–425.
2. Войнович Л. Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии*. 2008. Т. 77, № 7. С. 619–638.
3. Lakshmi R.V., Bharathidasan T. Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol-gel nanocomposite coating // *Surface & Coatings Technology*. 2011. Vol. 257, No. 24. P. 7.
4. Nosonovsky M., Bhushan B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: nonadhesion, energy, green engineering // *Current Opinions Coll. Interface Sci*. 2009. No. 14. P. 270–280.
5. Shirtcliffe N. J., McHale G., Newton M.I., Perry C.C. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams // *Langmuir*. 2003. Vol. 19, No. 14. P. 5626–5631.
6. Venkateswara R.A., Latthe S.S., Nadargi D.Y., Hirashima H., Ganesan V. Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method // *J. Colloid Interf. Sci*. 2000. Vol. 332, No. 2. P. 484–490.
7. Thorpe A.A., Smith J.R., Peters V. Poly (methylpropenoxyfluoroalkylsiloxane)s: a class of fluoropolymers capable of inhibiting bacterial adhesion onto surfaces // *J. Fluor. Chem*. 2000. No. 104. P. 37–45.
8. Cao L., Jones A.K., Sikka V.K. et al. Anti-icing superhydrophobic coatings // *Langmuir*. 2009. Vol. 25, No. 21. P. 12444–12448.
9. Синебрюхов С.Л., Сидорова М.В., Егоркин В.С., Недозоров П.М., Устинов А.Ю., Гнеденков С.В. Антикоррозионные, антифрикционные покрытия на магниевых сплавах для авиации // *Вестн. ДВО РАН*. 2011. № 5. С. 95–105.
10. Логанина В.И., Кислицына С.Н., Сергеева К.А. Выбор концентрации полимера при разработке рецептуры состава для антиобледенительного покрытия // *Вестн. ПГУАС: Строительство, наука и образование*. 2019. № 1. С. 19–22.
11. Логанина В.И. Исследование кинетики замерзания капли воды на супергидрофобной поверхности покрытий // *Вестн. МГСУ*. 2019. Т. 14, вып. 4. С. 311–317.
12. Войнович Л.Б. Супергидрофобные покрытия – новый класс полифункциональных материалов // *Вестн. РАН*. 2013. Т. 8, № 1. С. 10–22.
13. 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.
14. 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.

Логанина Валентина Ивановна, д-р техн. наук, проф.
Пензенский государственный университет архитектуры и строительства
Кислицына Светлана Николаевна, канд. техн. наук, доц.
Пензенский государственный университет архитектуры и строительства
Сергеева Кристина Анатольевна, канд. техн. наук
Пензенский государственный университет архитектуры и строительства

Получено 22.03.19

Loganina Valentina Ivanovna, DSc, Professor
Penza State University of Architecture and Construction, Russia
Kislitsyna Svetlana Nikolaevna, PhD, Ass. Professor
Penza State University of Architecture and Construction, Russia
Sergeeva Kristina Anatolievna, PhD
Penza State University of Architecture and Construction, Russia

COMPARATIVE EVALUATION OF ICE TO SUPERHYDROPHOBIC AND HYDROPHILIC COATINGS

The anti-icing properties of coatings based on the developed composition are considered. It was shown that after wetting for 72 hours, the coatings based on the proposed composition retained a superhydrophobic effect – the wetting angle on the mortar substrate was more than 150°. Adhesion of coatings to the substrate after wetting amounted to 1 point. Information is given on the results of evaluation of the adhesion of ice to a superhydrophobic metal surface. It is shown that the force of detachment of a drop of water on a superhydrophobic metal surface is 3 times less, which ensures easier rolling of a drop of water from the surface and its anti-icing properties. It is established that the adhesion of ice to the superhydrophobic surface is less compared to the hydrophilic one, which makes it easier to remove ice. It is shown that there is no difference in the rate of ice evaporation on a hydrophilic and superhydrophobic surface.

Key words: superhydrophobic coating, wetting angle, anti-icing properties, freezing.

REFERENCES

1. Shilova O.A., Proskurina O.I., Antipov V.N., Hamova T.V., Esipova N.E., Pugachev K.E., Ladilina E.Yu., Kruchinina I.Yu. Zol'-gel' sintez i gidrofobnye svoystva antifriktsionnykh pokrytiy dlya ispol'zovaniya v vysokoborotnykh miniturbogeneratorakh [Sol-gel synthesis and hydrophobic properties of anti-friction coatings for use in high-speed mini-turbinegenerators]. *Fizika i khimiya stekla* [Physics and Chemistry of Glass]. 2014. Vol. 40, No. 3. Pp. 419–425. (in Russian)
2. Vojnovich L.B., Emel'yanenko A.M. Gidrofobnye materialy i pokrytiya: printsipy sozdaniya, svoystva i primeneniye [Hydrophobic materials and coatings: principles of creation, properties and application]. *Uspekhi khimii* [Chemistry Advances]. 2008. T. 77, No. 7. Pp. 619–638. (in Russian)
3. Lakshmi R.V., T. Bharathidasan T. Fabrication of superhydrophobic and oleophobic sol-gel nanocomposite coating. *Surface & Coatings Technology*. 2011. Vol. 257, No. 24. P. 7.
4. Nosonovsky M., Bhushan B. Superhydrophobic surfaces and emerging applications: nonadhesion, energy, green engineering. *Current Opinions Coll. Interface Sci*. 2009. No. 14. Pp. 270–280.
5. Shirtcliffe N.J., McHale G., Newton M.I., Perry C.C. Intrinsically superhydrophobic organosilica sol-gel foams. *Langmuir*. 2003. Vol. 19, No. 14. Pp. 5626–5631.

6. Venkateswara R.A., Latthe S.S., Nadargi D.Y., Hirashima H., Ganesan V. Preparation of MTMS based transparent superhydrophobic silica films by sol-gel method. *J. Colloid Interf. Sci.* 2000. Vol. 332, No. 2. Pp. 484–490.
7. Thorpe A.A., Smith J.R., Peters V. Poly (methylpropenoxyfluoroalkylsiloxane)s: a class of fluoropolymers capable of inhibiting bacterial adhesion onto surfaces. *J. Fluor. Chem.* 2000. No. 104. Pp. 37–45.
8. Cao L., Jones A.K., Sikka V.K. et al. Anti-icing superhydrophobic coatings *Langmuir*. 2009. Vol. 25, No. 21. Pp. 12444–12448.
9. Sinebryuhov S.L., Sidorova M.V., Egorkin V.S., Nedorozov P.M., Ustinov A.Yu., Gnedenkov S.V. Antikorrozionnye, antifriktsionnye pokrytiya na magnievykh splavakh dlya aviatsii [Anticorrosive, antifriction coatings on magnesium alloys for aviation]. *Vestnik DVO RAN [Bulletin of the Far East Branch of the Russian Academy of Sciences]*. 2011. No. 5. Pp. 95–105. (in Russian)
10. Loganiina V.I., Kislitsyna S.N., Sergeeva K.A. Vybor kontsentratsii polimera pri razrabotke retseptury sostava dlya antiobledenitel'nogo pokrytiya [The choice of polymer concentration in the development of a formulation for anti-icing coating]. *Vestnik PGUAS: Stroitel'stvo, nauka i obrazovanie [Bulletin PGUAS: construction, science and education]*. 2019. No.1. Pp. 19–22. (in Russian)
11. Loganiina V.I. Issledovanie kinetiki zamerzaniya kapli vody na supergidrofobnoy poverkhnosti pokrytiy [Study of the kinetics of freezing of a drop of water on a superhydrophobic surface of coatings]. *Vestnik MGSU [Vestnik MGSU]*. 2019. Vol. 14, iss. 4. Pp. 311–317. (in Russian)
12. Bojnovich L.B. Supergidrofobnye pokrytiya – novyy klass polifunksional'nykh materialov [Superhydrophobic coatings – a new class of polyfunctional materials]. *Vestnik RAN [Bulletin of RAN]*. 2013. T. 8, No.1. Pp. 10–22. (in Russian)
13. 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. Pp. 4807–4821.
17. 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.