

УДК 544.72:544.015.4

## КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ КАПЕЛЬ ВОДЫ НА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОКРЫТИЯХ НА ОСНОВЕ ПОЛИДИМЕТИЛСИЛОКСАНОВОГО КАУЧУКА, СШИТОГО MQ СОПОЛИМЕРОМ

© 2022 г. О. А. Серенко<sup>1, \*</sup>, И. Б. Мешков<sup>2</sup>, Е. С. Афанасьев<sup>1</sup>,  
Е. А. Кузина<sup>3</sup>, А. М. Емельяненко<sup>3</sup>, Л. Б. Бойнович<sup>3</sup>, А. М. Музафаров<sup>1, 2</sup>

<sup>1</sup>Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, д. 28, Москва, 119991 Россия

<sup>2</sup>Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН,  
ул. Профсоюзная, д. 70, Москва, 117393 Россия

<sup>3</sup>Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,  
Ленинский пр., д. 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия

\*e-mail: o\_serenko@ineos.ac.ru

Поступила в редакцию 19.04.2022 г.

После доработки 13.05.2022 г.

Принята к публикации 16.05.2022 г.

Проведены исследования свойств полидиметилсилоксанового каучука, сшитого MQ сополимером и модифицированного кремнийорганическими соединениями разной архитектуры: несимметричные стереорегулярные кремнийорганические звезды с гибкими силоксановыми лучами, кремнийорганический наногель. Изучена статистика кристаллизации капель воды на покрытиях на основе полидиметилсилоксанового каучука при температурах  $-15$  и  $-20^{\circ}\text{C}$ . Показано, что покрытия гидрофобны и проявляют антиобледенительные свойства. Капли на поверхности этих покрытий способны находиться в метастабильном переохлажденном состоянии до 30 ч при температуре  $-15^{\circ}\text{C}$ . При  $-20^{\circ}\text{C}$  время кристаллизации капель сокращается до 30 мин. При изотермическом низкотемпературном режиме положительный эффект модификаторов, введенных в состав полидиметилсилоксанового каучука, сшитого MQ сополимером, проявляется в более низкой, по сравнению с исходным полимером, скорости кристаллизации капель на покрытиях с концентрацией 1 мас. % наногеля или кремнийорганических звезд с гибкими силоксановыми лучами.

DOI: 10.31857/S0023291222040103

### ВВЕДЕНИЕ

О проблеме обледенения различных поверхностей можно сказать, что она “стара как мир”. Глядя на причудливые морозные узоры и ледяные фигуры, художником и скульптором которых является сама природа, мы думаем “как прекрасен мир”. Но, как у любого природного явления, у обледенения есть другая, отрицательная сторона. Оно является причиной серьезных проблем, способных привести к техногенным катастрофам, в различных технологических областях человеческой деятельности: транспорт, металлоконструкции, строительные объекты, линии электропередач, ветровые турбины, телекоммуникации и т.д. [1–5]. Известно, что обледенение самолетов во время полета может повлечь существенный рост рисков отказа систем управления вплоть до крушения авиалайнера [6, 7].

Наиболее “простым” вариантом решения этой проблемы могло бы стать нанесение покрытий, свойства которых способствовали предотвраще-

нию кристаллизации воды на их поверхности (пассивный метод защиты). В течение многих лет исследователи, инженеры и технологи ведут поиск компонентов для “идеального покрытия”, но решение проблемы не теряет своей актуальности. Сложность заключается в вариативности реального процесса обледенения (погодные и температурно-временные условия, влажность, широкий диапазон размеров и состава капель конденсата, скорость воздушного потока и т.д.).

В настоящее время определены основные качественные требования к поверхностям (покрытиям), способным противостоять обледенению: гидрофобность или супергидрофобность, льдофобность [8–15]. Последняя характеристика включает в себя такие параметры, как длительность нахождения капель воды на поверхности в переохлажденном состоянии [12–15], низкая адгезия льда к поверхности материала, низкое напряжение сдвига ледяного слоя [16–20]. Количественные значения перечисленных характеристик льдофобности за-

висят от методики их определения [12, 21, 22], а конкретные условия эксплуатации вносят коррективы и дополнения в упомянутые требования, например, морозостойкость покрытия, способность к самовосстановлению при нарушении его сплошности при срыве ледяных наростов и т.д. [23, 24].

В мировой практике для создания антиобледенительных покрытий наиболее широко используют кремнийорганические полимеры и их производные [18, 25–33]. Эти соединения имеют ряд ценных свойств: низкие температуры стеклования, эластичность, термическую стабильность, малую зависимость физических, электрических и механических характеристик от температуры, гидрофобность и водостойкость, устойчивость к воздействию различных атмосферных и агрессивных факторов.

Один из способов получения антиобледенительных покрытий на основе полидиметилсилоксанового каучука (ПДМС) – использование ПДМС с функциональными терминальными группами как основного компонента покрытия или в качестве добавки к силоксановому каучуку, а также введение наноразмерных наполнителей [18, 25–32]. MQ сополимеры являются для полидиметилсилоксанового каучука активными молекулярными наполнителями [34, 35]. Так, при использовании MQ сополимера для сшивки полидиметилсилоксанового каучука с 3-аминопропилдиэтоксисилильными концевыми группами образуются узлы сетки двух типов – макроциклические, содержащие связи  $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ , и мультицентровые кластеры, состоящие из неорганических блоков MQ [34]. Ранее антиобледенительные свойства сшитых систем ПДМС- MQ не были изучены.

Целью настоящей работы было исследование кристаллизации капель воды на поверхности полидиметилсилоксанового каучука, сшитого MQ сополимером, для определения возможности и перспективы использования этих материалов в качестве пассивных антиобледенительных покрытий. Дополнительными компонентами исследуемых покрытий служили несимметричные стереорегулярные кремнийорганические звезды с гибкими силоксановыми лучами и кремнийорганические наногели. Мы предположили, что эти добавки способны выполнить функцию смазочных (смазки) и снизить адгезию капель воды к поверхности покрытия. В свою очередь, формирование внешнего смазывающего слоя может оказать влияние на время задержки кристаллизации капель переохлажденной воды на покрытии. Для определения взаимосвязи состава покрытия с его антиобледенительными свойствами приготовленную смесь наносили на алюминиевые пластины без предварительного текстурирования.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали полидиметилсилоксановый каучук (ПДМС) марки СКТН-А ( $M_w = 31\,500$  Да,  $M_w/M_n = 1.7$ ) с 3-аминопропилдиэтоксисилильными концевыми группами. Методика его получения описана ранее [34]. Содержание аминогрупп составляло 0.14 мас. %. Сшивающим агентом служил MQ сополимер  $[\text{SiO}_2]_{1.32}[\text{Si}(\text{OH})\text{O}_{1.5}]_{0.68}[\text{O}_{0.5}\text{Si}(\text{CH}_3)_3]$  с соотношением  $M : Q = 1 : 2$ , содержащий 5.8 мас. % OH-групп,  $M_w = 14.2 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.3$ . Методика получения MQ сополимера описана ранее [36]. В качестве модификаторов использовали сверхразветвленный полиметоксисилсесквиоксан (далее – наногель) и стереорегулярный звездообразный силоксановый полимер (далее – ПДМС-звезды). Структурные формулы модификаторов приведены на рис. 1.

Синтез наногеля проводили по известной методике [37, 38]. Молекулярная масса полученного соединения, определенная методом ГПХ по полистирольным стандартам, составляла  $M_w = 4.2 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.6$ .

Синтез ПДМС-звезд проводили по известной методике [39]. Молекулярно-массовые характеристики полученного соединения:  $M_w = 7.6 \times 10^3$ ,  $M_w/M_n = 1.1$ .

Для получения полимерных пленок или покрытий каучук и MQ-сополимер в массовом соотношении 1 : 1 растворяли в смеси растворителей – бутилацетат : метилтретбутиловый эфир в соотношении 1 : 5. Концентрация раствора смеси ПДМС-MQ – 10 мас.%. В случае приготовления пленок раствор выливали на целлофановые подложки и сушили при комнатной температуре в течение 2 суток, затем отделяли пленки от целлофановой подложки и дополнительно сушили в термошкафу 2 ч при  $200^\circ\text{C}$ . Толщина полученных пленок  $100 \pm 10$  мкм. В результате получали пленки сшитого ПДМС-MQ [34].

Для приготовления композиционных пленок в раствор, содержащий каучук и MQ-сополимер, вводили модификатор, концентрация которого составляла 1 или 5 мас. % по отношению к смеси ПДМС-MQ. Смесь перемешивали при температуре  $20^\circ\text{C}$  на магнитной мешалке до получения однородного раствора. Для получения пленок раствор выливали на целлофановые подложки и сушили в условиях, описанных выше.

Для получения покрытий приготовленный раствор распыляли с помощью пневматического распылителя “Калибр” марки КРП-1.0/0.12 ВБ-профи с объемом рабочей камеры 125 мл на предварительно обезжиренные пластины из дюралюминия размером  $80 \times 50 \times 3$  мм или  $80 \times 15 \times 3$  мм, затем их сушили в тех же условиях, как и при получении пленок. Толщина полимерных покрытий

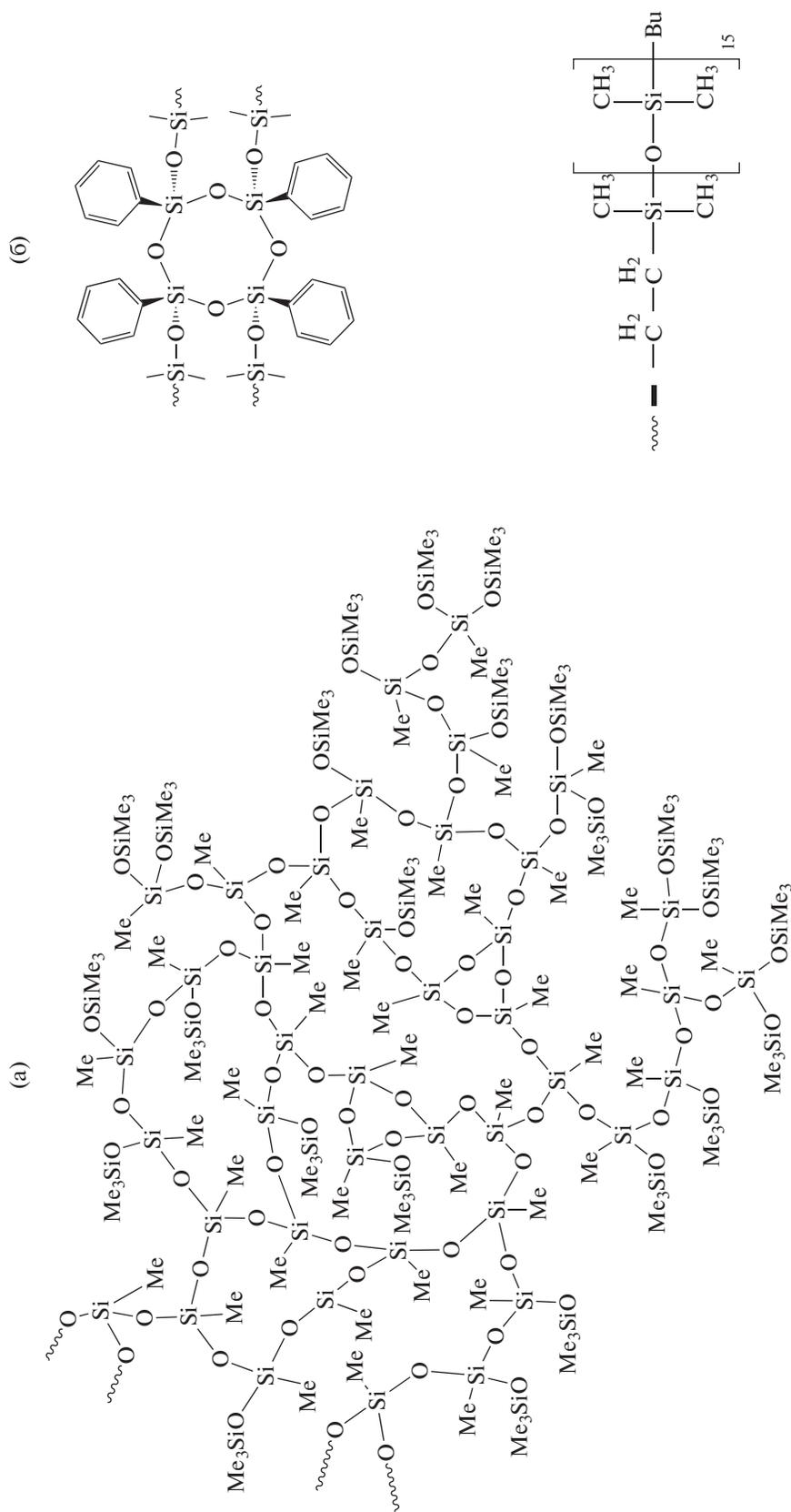


Рис. 1. Структура сверхразветвленного полиметоксисилесквиоксана (наногеля) (а) и звездообразного силоксанового полимера (ПДМС-звезды) (б).

**Таблица 1.** Свойства полимерной матрицы, модификаторов и композиций на ее основе

Состав	Температура стеклования, °С	Прочность при разрыве, МПа	Деформация при разрыве, %
ПДМС-МQ	-126	9.2 ± 0.3	80 ± 5
Наногель	-52	—	—
ПДМС-звезда	-123	—	—
ПДМС-МQ-5 мас. % наногеля	-126	7.5 ± 0.5	162 ± 19
ПДМС-МQ-5 мас. % ПДМС-звезда	-124	6.6 ± 0.2	173 ± 9

составляла  $100 \pm 20$  мкм. Образцом сравнения служили алюминиевые пластины без покрытия.

#### Методы исследования.

Температуру стеклования наногеля, ПДМС-звезд определяли на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-822e (“Mettler Toledo”, Швейцария) при скорости нагревания 10 град/мин.

Температуру стеклования полимерных пленок определяли методом термомеханического анализа, используя TMA Q400 (TA Instruments, USA) при сканировании температуры со скоростью 5 град/мин в интервале от  $-140^\circ\text{C}$  до  $+25^\circ\text{C}$  при нагрузке 1 Н; диаметр образцов 6 мм, диаметр зонда 2.54 мм.

Деформационно-прочностные характеристики пленок определяли в режиме одноосного растяжения на универсальной испытательной машине “Autograph AGS-N” (“Shimadzu”, Япония). Образцы представляли собой полоски с размером рабочей части  $3 \times 20$  мм, скорость растяжения 10 мм/мин.

Углы смачивания покрытий измеряли на специально разработанной экспериментальной установке [13, 14]. Сообщаемые результаты для каждой поверхности представляют собой средние значения по 10 измерениям в разных местах поверхности образца.

Исследование статистики кристаллизации капель, сидящих на покрытии, проводили на установке, подробно описанной в работе [14]. На каждое покрытие, напыленное на алюминиевую подложку размером  $80 \times 50 \times 3$  мм, наносили 40 капель воды, расстояние между каплями было одинаковым, 5 мм.

Стойкость покрытий к циклическим изменениям температуры оценивали путем анализа изменения углов смачивания при циклах обледенения/оттаивания. Общее количество циклов – 50. Образец с покрытием размером  $80 \times 15 \times 3$  мм помещали в прозрачный сосуд с деионизированной водой и подвергали периодическому изменению температуры в диапазоне от  $-40$  до  $+30^\circ\text{C}$  внутри климатической камеры “Binder MK53”. В каждом цикле контролировали полноту замораживания

или оттаивания воды. После каждых 10 циклов замораживания/оттаивания образец извлекали из сосуда, протирали фильтровальной бумагой и сушили в условиях окружающей среды (температура  $22 \pm 2^\circ\text{C}$ , относительная влажность  $50 \pm 10\%$ ) в течение 30 мин. После этого измеряли углы смачивания.

#### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Свойства полимерной матрицы ПДМС-МQ, использованных модификаторов и смесей на их основе приведены в табл. 1. Температуры стеклования ( $T_g$ ) ПДМС-МQ и ПДМС-звезд близки. Термомеханические кривые содержат одну ступень, относящуюся к расстекловыванию образца (рис. 2).  $T_g$  композиции ПДМС-МQ – 5 мас. % ПДМС-звезды совпадает с температурой стеклования исходного полимера (табл. 1). В отличие от ПДМС-звезд, температура стеклования наногеля выше  $T_g$  сшитого каучука. Тем не менее, эта характеристика композиции ПДМС-МQ – 5 мас. % наногеля также равна  $T_g$  матрицы. Следует отметить, что на термомеханической кривой этого образца в интервале температур от  $-120^\circ\text{C}$  до  $0^\circ\text{C}$  отсутствует ступень, которую можно было бы отнести к расстекловыванию введенного наногеля (рис. 2, кривая 2). Следовательно, введенное количество наногеля не изменяет температуру стеклования матрицы. Полученные результаты измерения  $T_g$ , а также прозрачность полученных пленок свидетельствуют об отсутствии фазового расслоения в композициях ПДМС-МQ – 5 мас. % ПДМС-звезды и ПДМС-МQ – 5 мас. % наногель, что обусловлено хорошей совместимостью используемых кремнийорганических модификаторов с полимерной матрицей.

В табл. 1 приведены механические свойства исследуемых пленок. Введение модификаторов в матрицу приводит к повышению их деформации при разрыве ( $\epsilon$ , %) и уменьшению прочности при разрыве ( $\sigma$ , МПа). Наиболее ярко этот эффект проявляется в случае ПДМС-МQ-5 мас. % ПДМС-звезд: значение  $\sigma$  этих образцов уменьшается в 1.4 раза, а  $\epsilon$  возрастает в 2.2 раза по сравнению с исходным сшитым каучуком. Можно сделать вывод, что ис-

пользуемые модификаторы, не изменяя  $T_c$  исходного полимера, выполняют функцию смягчителей. Отсутствие функциональных групп в химической структуре наногеля и ПДМС-звезд позволяет предположить, что с большой долей вероятности они не участвуют в реакциях сшивки ПДМС сополимером MQ, оставаясь подвижным, не связанным с макромолекулами ПДМС или MQ компонентом смеси.

При напылении раствора композиций на алюминиевые пластины и последующей сушке формируются однородные глянцевые покрытия. В табл. 2 приведены значения углов смачивания для полученных покрытий, которые можно охарактеризовать как гидрофобные. Присутствие в составе наногеля или ПДМС-звезд не оказывает существенного влияния на угол смачивания покрытий на основе ПДМС-MQ. Очевидно, что причиной близких значений углов смачивания покрытий является хорошая совместимость компонентов, входящих в их состав, кремнийорганическая природа матрицы и модификаторов.

Оценку противообледенительных свойств покрытий проводили на основе анализа времени задержки кристаллизации каплей переохлажденной воды, помещенных на их поверхность, при температурах  $-15$  и  $-20^\circ\text{C}$ . В условиях проведения эксперимента образец с каплями помещали в климатическую камеру при комнатной температуре и быстро охлаждали до требуемой температуры. При выходе на заданный низкотемпературный режим часть нанесенных каплей кристаллизовалась. На рис. 3 приведена зависимость числа незамерзших каплей в ходе достижения температуры подложки  $-15^\circ\text{C}$  на примере покрытия ПДМС-MQ. В табл. 2 приведены значения числа незамерзших каплей воды при достижении заданной температуры подложки, т.е. в начале изотерми-

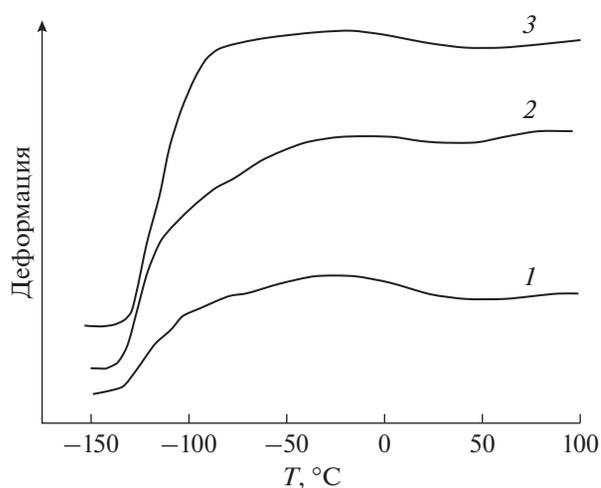


Рис. 2. Термомеханические кривые композиционных пленок состава ПДМС-MQ (1), ПДМС-MQ-5 мас. % наногеля (2) и ПДМС-MQ-5 мас. % ПДМС-звезды (3).

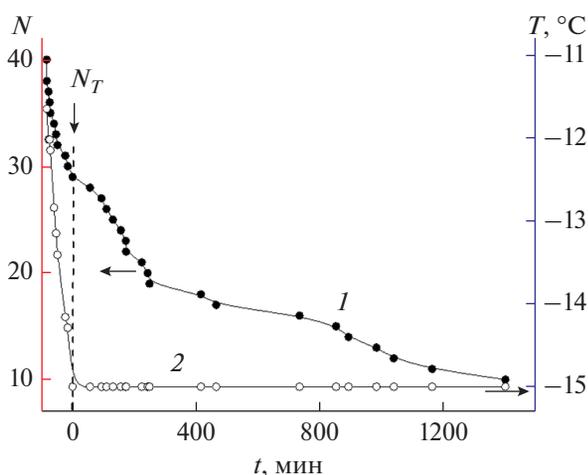
ческого режима ( $N_T$ ), для покрытий разного состава. В начале изотермического режима все исследуемые покрытия содержат незамерзшие капли. Максимальная разница в значениях  $N_T$  при  $-15^\circ\text{C}$  составляет 2 капли, а при  $-20^\circ\text{C}$  – 4 капли. При сравнении  $N_T$  для одного и того же покрытия можно отметить, что понижение температуры испытаний приводит к незначительному уменьшению значений  $N_T$  (на 1–2 капли), за исключением покрытий, модифицированных ПДМС-звездами. В этом случае число незамерзших каплей при  $-20^\circ\text{C}$  больше или равно значениям  $N_T$  при более высокой температуре ( $-15^\circ\text{C}$ ).

Для корректного сравнения времен задержки кристаллизации переохлажденных каплей воды

Таблица 2. Численные параметры процессов кристаллизации каплей на покрытиях разного состава. Покрытия нанесены на алюминиевую подложку

Состав покрытия	C, мас. %	Θ, град	Температура испытания, °C			
			-15		-20	
			$N_T/\alpha_T$	$t_{0.5}$ , ч	$N_T/\alpha_T$	$t_{0.5}$ , мин
Алюминиевая подложка (контроль)	—	—	—	—	21/0.525*	7
ПДМС-MQ	0	109 ± 2	30/0.750	14.5	28/0.700	14
ПДМС-MQ/наногель	1	111 ± 1	30/0.750	11.4	28/0.700	11
	5	112 ± 1	31/0.775	10.7	27/0.675	12
ПДМС-MQ/ПДМС-звезды	1	111 ± 1	28/0.700	15.4	32/0.800	15
	5	108 ± 2	29/0.725	6.3	29/0.725	10

C – концентрация модификатора, Θ – угол смачивания.  $N_T$  и  $\alpha_T$  – число и доля незамерзших каплей воды при достижении заданной температуры подложки. \* При понижении температуры в климатической камере, начиная с  $-18^\circ\text{C}$ . Капли на подложке закристаллизовались, не достигая  $-20^\circ\text{C}$ .  $t_{0.5}$  – время замерзания половины от числа каплей на поверхности при изотермическом режиме кристаллизации, т.е. при  $N = N_T/2$ .



**Рис. 3.** Кинетика изменения числа незамерзших капель воды (1) при выходе на заданный температурный режим (2) подложки с покрытием на основе ПДМС-М<sub>Q</sub>.  $N_T$  – начальное число незамерзших капель воды при достижении температуры  $-15^\circ\text{C}$ .

на покрытиях разного состава использовали значения  $\lg(N(t)/N_T)$ , здесь  $N(t)$  – число незамерзших капель в текущий момент времени охлаждения образцов,  $N_T$  – полное число капель, оставшихся жидкими к моменту установления целевой температуры [14]. На рис. 4 приведены зависимости доли капель переохлажденной воды на покрытиях разного состава в координатах  $\lg(N(t)/N_T)$  от времени при разных температурах. При  $-15^\circ\text{C}$  процесс кристаллизации нанесенных капель на исследуемых покрытиях заканчивается спустя 28 ч, а при  $-20^\circ\text{C}$  – через 30–40 мин. Анализ представленных на рис. 4 зависимостей показывает, что введение модификаторов не приводит к существенному различию в кинетике замерзания капель. Симбатность временных зависимостей  $\lg(N(t)/N_T)$  для капель на исходном и модифицированном покрытии, близость их расположения по отношению к друг к другу, позволяет сделать вывод, что длительность нахождения капель в переохлажденном состоянии на покрытии определяется в первую очередь полимерной матрицей. Введенная в его состав добавка способствует предотвращению замерзания ансамбля капель. Так, при  $-15^\circ\text{C}$  присутствие в составе покрытия 1 или 5 мас. % наногеля не оказывает явного влияния на темп кристаллизации капель, по сравнению с исходным полимером (рис. 4а). Временные зависимости  $\lg(N(t)/N_T)$  для капель на покрытиях ПДМС-М<sub>Q</sub> и ПДМС-М<sub>Q</sub> – 1 мас. % ПДМС-звезды близки (рис. 4б), при этом введение 5 мас. % ПДМС-звезд в полимер приводит к “ускорению” кристаллизации капель, т.к. кривая  $\lg(N(t)/N_T)$  от времени для этого покрытия проходит ниже по сравнению с соот-

ветствующими зависимостями для ПДМС-М<sub>Q</sub> и ПДМС-М<sub>Q</sub> – 1 мас. % ПДМС-звезды.

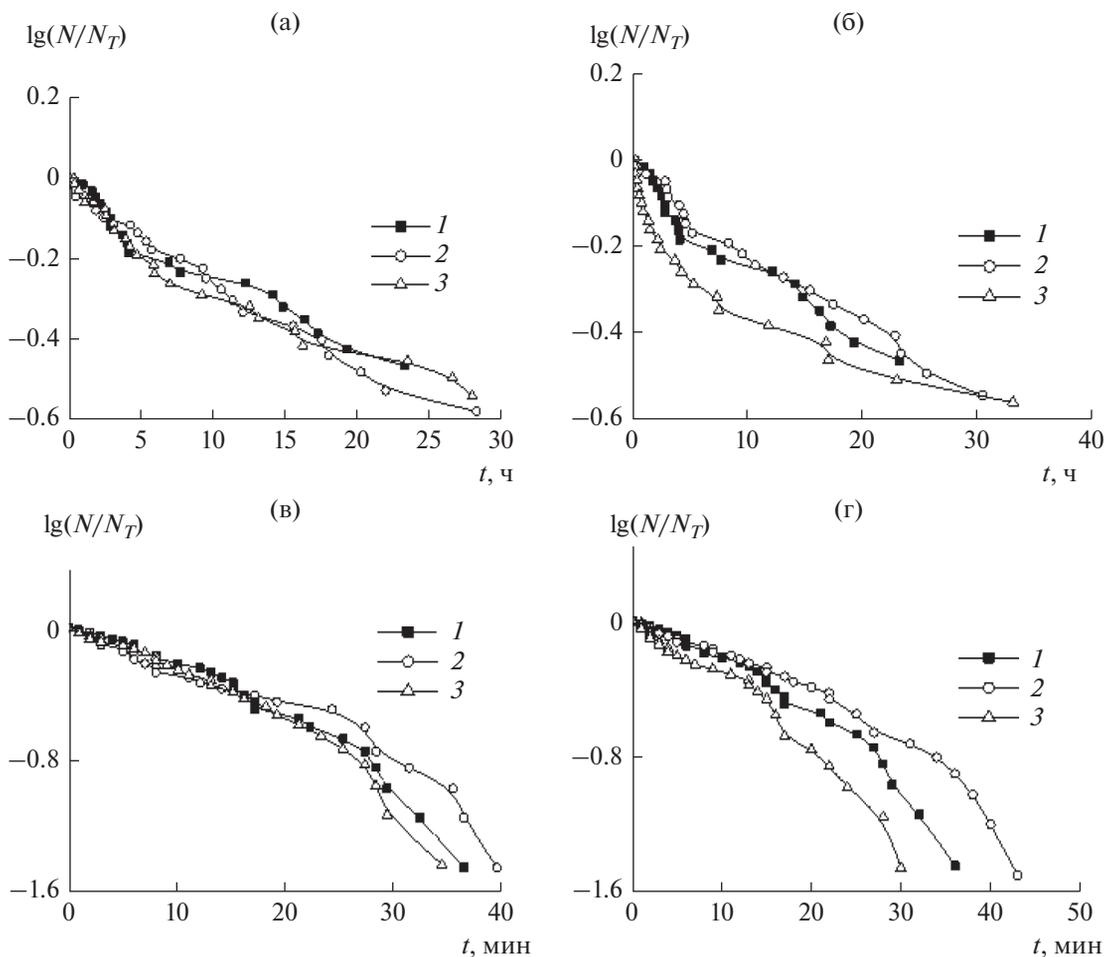
Естественно, что при  $-20^\circ\text{C}$  кристаллизация капель воды происходит за меньшее время. Тем не менее, в течение 30–40 мин на покрытиях остаются незамерзшие переохлажденные капли. Сравнивая кинетические зависимости, приведенные на рис. 4в, можно отметить, что при нахождении образцов в климатической камере при этой температуре более 20 мин темп замерзания капель на покрытии ПДМС-М<sub>Q</sub> – 1 мас. % наногеля становится меньше, чем на ПДМС-М<sub>Q</sub> и на ПДМС-М<sub>Q</sub> – 5 мас. % наногеля. Аналогичная ситуация наблюдается и для капель на покрытиях, модифицированных ПДМС-звездами (рис. 4г). В отличие от ПДМС-М<sub>Q</sub>, содержащем наногель, расхождение кривых  $\lg(N(t)/N_T)$  от времени наблюдается через 4 мин.

Согласно проведенному выше анализу, присутствие всего лишь 1 мас. % модификатора (наногеля или ПДМС-звезд) в матрице ПДМС-М<sub>Q</sub> позволяет уменьшить скорость кристаллизации капель на поверхности покрытий. Для удобства сравнения двух модификаторов на рис. 5 приведены временные зависимости  $\lg(N(t)/N_T)$  для капель на покрытиях с концентрацией модификатора 1 мас. % при  $-15^\circ\text{C}$  и  $-20^\circ\text{C}$ . При  $-15^\circ\text{C}$  спустя 14 ч пребывания в климатической камере скорость кристаллизации капель на подложке ПДМС-М<sub>Q</sub> – 1 мас. % ПДМС-звезды становится меньше, чем на покрытии с 1 мас. % наногеля или исходном. При  $-20^\circ\text{C}$  различие между скоростями кристаллизации капель на покрытиях наблюдается спустя 27 мин.

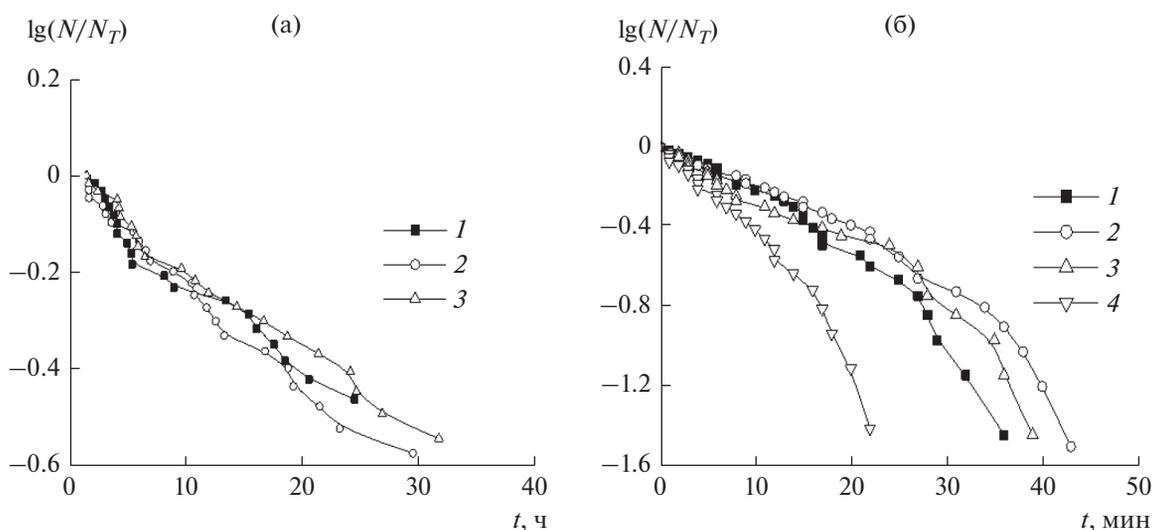
На рис. 5 также приведена зависимость  $\lg(N(t)/N_T)$  от времени для капель на контрольной подложке. Стоит отметить, что в этом случае ни одна капля не осталась в переохлажденном состоянии (жидкой) до момента выхода на целевую температуру  $-20^\circ\text{C}$ . Представленная зависимость получена при постоянном снижении температуры до  $-20^\circ\text{C}$  в климатической камере после достижения  $-18^\circ\text{C}$ . Очевидно, что капли на поверхности контроля замерзают намного быстрее, чем на покрытиях на основе ПДМС-М<sub>Q</sub>.

Таким образом, использование ПДМС-М<sub>Q</sub> в качестве полимерной основы покрытий позволяет увеличить время нахождения капель в переохлажденном состоянии при  $-15^\circ\text{C}$  до 30 ч, а при  $-20^\circ\text{C}$  – более чем на 30 мин. Положительный эффект модификаторов при изотермическом низкотемпературном режиме проявляется в более низкой, по сравнению с исходным полимером, скорости кристаллизации капель на покрытиях с концентрацией 1 мас. % модификатора.

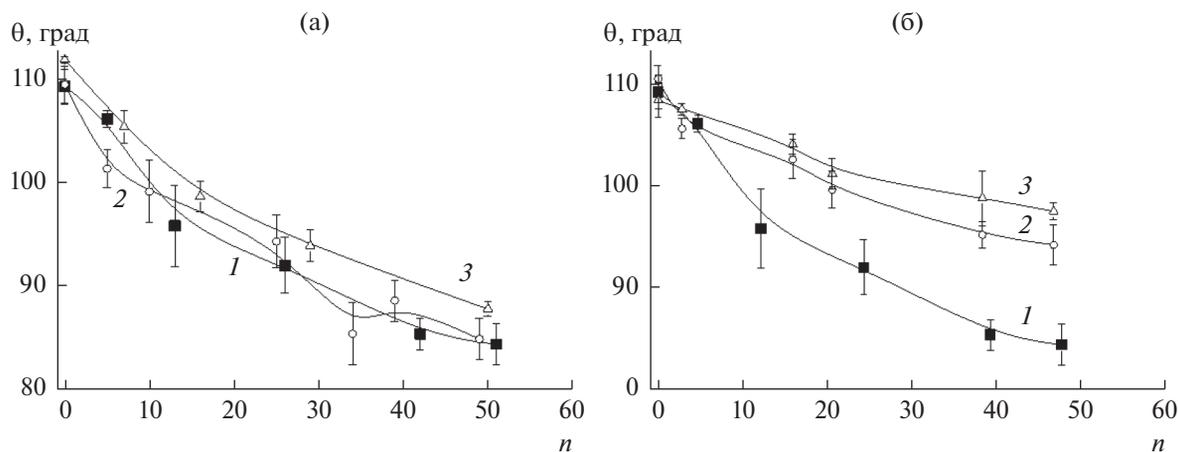
Наглядной характеристикой поведения капель на покрытии при отрицательных температурах является время, в течение которого половина на-



**Рис. 4.** Кинетические зависимости доли незамерзших капелек на поверхности исходного ПДМС-МQ (1) и модифицированных покрытий на его основе, содержащих 1 (1) и 5 мас. % модификатора (2) при  $-15$  (а, б) и при  $-20^\circ\text{C}$  (в, г). Состав покрытий: ПДМС-МQ-наногель (а, в) и ПДМС-МQ – ПДМС-звезды (б, г).



**Рис. 5.** Кинетические зависимости доли незамерзших капелек при  $-15$  (а) и  $-20^\circ\text{C}$  (б) на покрытиях состава ПДМС-МQ (1), ПДМС-МQ-1 мас. % наногеля (2), ПДМС-МQ-1 мас. % ПДМС-звезды (3) и на алюминиевой подложке без покрытия (4).



**Рис. 6.** Зависимость угла смачивания на покрытиях ПДМС-МQ, модифицированных наногелем (а) и ПДМС-звездами (б) от числа циклов замораживание/оттаивание. Содержание модификатора 0 (1), 1 (2) и 5 мас. % (3).

несенных капель замерзает ( $t_{0,5}$ ), т.е.  $t_{0,5}$  при  $N_T/2$ . Полученные из экспериментальных кривых значения  $t_{0,5}$  приведены в табл. 2. При  $-15^\circ\text{C}$  на покрытиях ПДМС-МQ – 1 мас. % ПДМС-звезды половина капель остается в переохлажденном состоянии в течение  $t_{0,5} = 15.4$  ч, что больше, чем на исходном покрытии, 14.5 ч. На покрытиях других составов  $t_{0,5}$  меньше, чем для исходного. При  $-20^\circ\text{C}$  преимущество покрытия ПДМС-МQ – 1 мас. % ПДМС-звезд по сравнению с исходным полимером сохраняется, но разница составляет 1 мин. Для покрытий других составов  $t_{0,5}$  меньше. В отличие от наногеля, частицы которого можно охарактеризовать как 3D-сшитые структуры, ПДМС-звезды имеют подвижные, не связанные с матричным полимером, силоксановые цепи. Вероятно, их сегрегация на поверхности покрытия, конформационные изменения под действием теплового движения способны воспрепятствовать формированию зародыша кристаллизации капли. Как следствие, капли на этом покрытии способны находиться в переохлажденном состоянии большее время, чем на покрытии, не содержащем ПДМС-звезды, или на покрытии, модифицированном наногелем.

Другим не менее важным свойством антиобледенительных покрытий является их стойкость в водных средах при циклическом режиме кристаллизации и плавления. Для исследования этой стойкости образец с покрытием, погруженный в контейнер с водой, помещается в климатическую камеру, температура которой периодически меняется в пределах от  $-40$  до  $+30^\circ\text{C}$ . На рис. 6 приведены кривые изменения угла смачивания образцов при замораживании/оттаивании воды. Угол смачивания покрытий на основе ПДМС-МQ или на основе смеси ПДМС-МQ-наногель при концентрации последнего 1 или 5 мас. % мо-

нотонно уменьшается при увеличении числа циклов и становится меньше  $90^\circ$  после 30 циклов. В случае композиций с 1 или 5 мас. % ПДМС-звезды, покрытия остаются гидрофобными и после 50 циклов. Так, после 50 циклов угол смачивания равен  $98^\circ$  и  $94^\circ$  на покрытиях с 1 и 5 мас. % ПДМС-звезды соответственно. При этом угол смачивания исходного покрытия после 50 циклов равен  $84^\circ$ . Следовательно, стойкость к циклам замораживания/оттаивание у ПДМС-МQ, содержащего 1 или 5 мас. % ПДМС-звезд выше, чем у других исследуемых покрытий.

Выше говорилось, что введенные добавки выполняют функцию смягчителей, повышая эластичность ПДМС-МQ пленок, что проявляется в увеличении их относительного удлинения при разрыве при снижении прочности при разрыве. Для композиции ПДМС-МQ-ПДМС-звезда эффект пластификации выражен в большей мере, чем для ПДМС-МQ-наногель. Учитывая, что одной из причин ухудшения свойств покрытий при циклических режимах замораживания/оттаивания воды, в которую погружены образцы с исследуемыми покрытиями, является его микрорастрескивание, отслоение, то, возможно, эластичность покрытия ПДМС-МQ-ПДМС-звезда, определяющая скорость релаксации напряжений, возникающих в нем в ходе этих испытаний, обуславливает его большую стойкость к циклическим знакопеременным температурам, по сравнению с ПДМС-МQ-наногель и исходным ПДМС-МQ.

Таким образом, представленные результаты свидетельствуют, что покрытия на основе ПДМС-МQ как без модификаторов, так и модифицированные наногелем или ПДМС-звездами при концентрации 1 мас. %, проявляют заслуживающие внимания антиобледенительные свойства.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Создан ряд новых покрытий на основе каучука ПДМС, сшитого MQ сополимером. В качестве модификаторов сшитого каучука были использованы кремнийорганические соединения разной архитектуры: наногель и ПДМС-звезды. Оба модификатора являются мягчителями полимерной матрицы. Выполнены исследования смачивания полученных покрытий и кинетики кристаллизации капель воды на покрытиях при температурах  $-15$  и  $-20^{\circ}\text{C}$ . Показано, что все созданные в данной работе на основе ПДМС-MQ покрытия гидрофобны и проявляют антиобледенительные свойства. Капли на поверхности этих покрытий способны находиться в метастабильном переохлажденном состоянии до 30 часов при температуре  $-15^{\circ}\text{C}$ . При более низкой температуре ( $-20^{\circ}\text{C}$ ) время кристаллизации капель сокращается до 30 мин. При изотермическом низкотемпературном режиме положительный эффект модификаторов, введенных в ПДМС-MQ, проявляется в более низкой, по сравнению с исходным полимером, скорости кристаллизации капель на покрытиях с концентрацией 1 мас. % наногеля или ПДМС-звезд.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Термомеханические и калориметрические исследования выполнены с использованием научного оборудования Центра исследования строения молекул ИНЭОС РАН.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант № 19-29-13031).

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shen Y., Wu X., Tao J., Zhu C., La Y., Chen Z. Icephobic materials: fundamentals, performance evaluation, and applications // *Prog. Mater. Sci.* 2019. V. 103. № 5. P. 509.
2. Irajizad P., Nazifi S., Ghasemi H. Icephobic surfaces: definition and figures of merit // *Adv. Colloid Interface Sci.* 2019. V. 269. № 7. P. 203.
3. Jamil M.I., Ali A., Haq F., Zhang Q., Zhan X., Chen F. Icephobic strategies and materials with superwettability: design principles and mechanism // *2018. Langmuir.* V. 34. № 50. P. 15425.
4. Zhang P., Lv F.Y. A review of the recent advances in superhydrophobic surfaces and the emerging energy-related applications // *Energy.* 2015. V. 82. № 3. P. 1068.
5. He H., Guo Z. Superhydrophobic materials used for anti-icing. Theory, application, and development // *iScience.* 2021. V. 24. № 11. P. 103357
6. Fakorede O., Feger Z., Ibrahim H., Ilincă A., Perron J., Masson C. Ice protection systems for wind turbines in cold climate: characteristics, comparisons and analysis // *Renew. Sust. Energ. Rev.* 2016. V. 65. № 11. P. 662.
7. Huang X., Tepylo N., Pommier-Budinger V., Budinger M., Bonaccorso E., Villedieu P., Bennani L. A survey of icephobic coatings and their potential use in a hybrid coating/active ice protection system for aerospace applications // *Prog. Aerosp. Sci.* 2019. V. 105. № 2. P. 74.
8. Yao Y., Li C., Tao Z., Yang R., Zhang H. Experimental and numerical study on the impact and freezing process of a water droplet on a cold surface // *Appl. Therm. Eng.* 2018. V. 137. № 5. P. 83.
9. Kim M.-H., Kim H., Lee K.-S., Kim D.R. Frosting characteristics on hydrophobic and superhydrophobic surfaces: a review // *Energy Convers. Manag.* 2017. V. 138. № 15. P. 1.
10. Wu X., Silberschmidt V.V., Hu Z.-T., Chen Z. When superhydrophobic coatings are icephobic: role of surface topology // *Surf. Coat. Technol.* 2019. V. 358. № 1. P. 207.
11. Zhang H.Y., Yang Y.L., Pan J.F., Long H., Huang L.S., Zhang X.K. Compare study between icephobicity and superhydrophobicity // *Physica B Condens. Matter.* 2019. V. 556. № 8. P. 118.
12. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M. Anti-icing potential of superhydrophobic coatings // *Mendeleev Commun.* 2013. V. 23. № 1. P. 3.
13. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Emelyanenko K.A., Modin E.B. Modus operandi of protective and anti-icing mechanisms underlying the design of longstanding outdoor icephobic coatings // *ACS Nano.* 2019. V. 13. № 4. P. 4335.
14. Boinovich L.B., Emelyanenko A.M., Korolev V.V., Pashinnet A.S. Effect of wettability on sessile drop freezing: when superhydrophobicity stimulates an extreme freezing delay // *Langmuir.* 2014. V. 30. № 6. P. 1659.
15. Yamada Y., Onishi G., Horibe A. Sessile droplet freezing on hydrophobic structured surfaces under cold ambient conditions // *Langmuir.* 2019. V. 35. № 50. P. 16401.
16. Alizadeh A., Yamada M., Li R. Dynamics of ice nucleation on water repellent surfaces // *Langmuir.* 2012. V. 28. № 6. P. 3180.
17. Heydari G., Thormann E., Jarn M., Tyrode E., Claesson P.M. Hydrophobic surfaces: topography effects on wetting by supercooled water and freezing delay // *J. Phys. Chem. C.* 2013. V. 117. № 1. P. 21752.
18. Ibanez-Ibanez P.F., Ruiz-Cabello F.J.M., Cabrerizo-Vilchez M.A., Rodriguez-Valverde M.A. Ice adhesion of PDMS surfaces with balanced elastic and water-repellent properties // *J. Colloid Interface Sci.* 2022. V. 608. № 2. P. 792.
19. Wei C., Jin B., Zhang Q., Zhan X., Chen F. Anti-icing performance of super-wetting surfaces from icing resistance to ice-phobic aspects: robust hydrophobic or slippery surfaces // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 765. № 11. P. 721.
20. Emelyanenko K.A., Emelyanenko A.M., Boinovich L.B. Water and ice adhesion to solid surfaces: common and

- specific, the impact of temperature and surface wettability // *Coatings*. 2020. V. 10. № 7. P. 648.
21. *Work A., Lian Y.* A critical review of the measurement of ice adhesion to solid substrates // *Prog. Aerosp. Sci.* 2018. V. 98. № 3. P. 1.
  22. *Golovin K., Dhyani A., Thouless M. D., Tuteja A.* Low-interfacial toughness materials for effective large-scale deicing // *Science*. 2019. V. 364. № 6438. P. 371.
  23. *Shamshiri M., Jafari R., Momen G.* Potential use of smart coatings for icephobic applications: a review // *Surf. Coat. Technol.* 2021. V. 424. № 11. P. 127656.
  24. *Li X., Li Y., Ren L., Zhu K., Zhao Y., Yuan X.* Self-cross-linking coatings of fluorinated polysiloxanes with enhanced icephobicity // *Thin Solid Films*. 2017. V. 639. № 11. P. 113.
  25. *Zhuo Y., Xiao S., Amirfazli A., He J., Zhang Z.* Polysiloxane as icephobic materials – the past, present and the future // *Chem. Eng. J.* 2021. V. 405. № 2. P. 127088.
  26. *Wolf M.P., Salieb-Beugelaar G.B., Hunziker P.* PDMS with designer functionalities – properties, modifications strategies, and applications // *Prog. Polym. Sci.* 2018. V. 83. № 8. P. 97.
  27. *Arianpour F., Farzaneh M., Kulinich S.A.* Hydrophobic and ice-retarding properties of doped silicone rubber coatings // *Appl. Surf. Sci.* 2013. V. 265. № 1. P. 546.
  28. *Eduok U., Faye O., Szpunar J.* Recent developments and applications of protective silicone coatings: A review of PDMS functional materials // *Prog. Org. Coat.* 2017. V. 111. № 11. P. 124.
  29. *Liu J., Wang J., Mazzola L., Memon H., Barman T., Turnbull B., Mingione G., Choi K.-S., Hou X.* Development and evaluation of poly(dimethylsiloxane) based composite coatings for icephobic applications // *Surf. Coat. Technol.* 2018. V. 349. № 9. P. 980.
  30. *Brassard J.-D., Laforte J.-L., Blackburn C., Perron J., Sarkar D.K.* Silicone based superhydrophobic coating efficient to reduce ice adhesion and accumulation on aluminum under offshore arctic conditions // *Ocean Eng.* 2017. V. 144. № 11. P. 135.
  31. *Liu Y., Ma L., Wang W., Kota A.K., Hu H.* An experimental study on soft PDMS materials for aircraft icing mitigation // *Appl. Surf. Sci.* 2018. V. 447. № 7. P. 599.
  32. *Wu Y.-L., She W., Shi D., Jiang T., Hao T.-H., Liu J., Zhang Q.-C., You J., Li R.K.Y.* An extremely chemical and mechanically durable siloxane bearing copolymer coating with self-crosslinkable and anti-icing properties // *Compos. B. Eng.* 2020. V. 195. № 8. P. 108031.
  33. *Yu D., Zhao Y., Li H., Qi H., L B., Yuan X.* Preparation and evaluation of hydrophobic surfaces of polyacrylate-polydimethylsiloxane copolymers for anti-icing // *Prog. Org. Coat.* 2013. V. 76. № 10. P. 1435.
  34. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Gorodov V.V., Bakirov A.V., Krasheninnikov S.V., Chvalun S.N., Muzafarov A.M.* New principles of polymer composite preparation. MQ copolymers as an active molecular filler for polydimethylsiloxane rubbers // *Polymers*. 2021. V. 13. № 17. P. 2848.
  35. *Kishi H., Nakamura T., Hagiwara S., Urahama Y.* Thermo-reversible phase structures of lightly cross-linked PDMS/MQ silicone polymer blends // *Polymer*. 2020. V. 200. № 6. P. 122574.
  36. *Tatarinova E., Vasilenko N., Muzafarov A.* Synthesis and properties of MQ copolymers: current state of knowledge // *Molecules*. 2017. V. 22. № 10. P. 1768.
  37. *Meshkov I.B., Kalinina A.A., Kazakova V.V., Demchenko A.I.* Densely cross-linked polysiloxane nanogels // *INEOS OPEN*. 2020. V. 3. № 4. P. 118.
  38. *Migulin D., Tatarinova E., Meshkov I., Cherkaev G., Vasilenko N., Buzin M., Muzafarov A.* Synthesis of the first hyperbranched polyorganoethoxysilsesquioxanes and their chemical transformations to functional core-shell nanogel systems // *Polym. Int.* 2016. V. 65. № 1. P. 72.
  39. *Dyuzhikova Yu.S., Anisimov A.A., Peregudov A.S., Buzin M.I., Nikiforova G.G., Vasilyev V.G., Kostrov S.A., Buzin A.I., Stupnikov A.A., Malakhova Yu.N., Shchegolikhina O.I., Muzafarov A.M.* Star-shaped polydimethylsiloxanes with organocyclotetrasilsesquioxane branching-out centers: synthesis and properties // *Polymers*. 2022. V. 14. № 2. P. 285.