

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ УНИТАРНОЕ ПРЕДПРИЯТИЕ
«ВСЕРОССИЙСКИЙ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ИНСТИТУТ
АВИАЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ»
НАЦИОНАЛЬНОГО ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОГО ЦЕНТРА
«КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»**

На правах рукописи

Беспалов Александр Сергеевич

**НОВЫЕ ПОДХОДЫ ГИДРОФОБИЗАЦИИ ВЫСОКОПОРИСТЫХ
КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ**

Специальность 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и
природных полимеров и композитов»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Научный руководитель

Академик РАН, доктор химических наук, профессор

Бузник Вячеслав Михайлович

Москва – 2023

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

ВПКМ	высокопористый керамический материал
ФП	фторпарафин
ТФЭ	тетрафторэтилен
СК	сверхкритический
СК-СО ₂	сверхкритический диоксид углерода
МРТ	магнитно-резонансная томография
КУС	краевой угол смачивания
МПИМ	мультипористый материал
СКФ	сверхкритический флюид
АГ	аэрогель
КСС	сверхкритическая сушка
ТЭОС	тетраэтоксисилан
ТМОС	тетраметоксисилан
ПТФЭ	политетрафторэтилен
УПТФЭ	ультрадисперсный политетрафторэтилен
МТМС	метилтриметоксисилан
СТА	синхронный термический анализ
ИК	инфракрасный
ИПС	изопропиловый спирт
ГФИПС	гексафторизопропиловый спирт
ЯМР	ядерный магнитный резонанс

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПЕРЕЧЕНЬ СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	2
ВВЕДЕНИЕ.....	6
ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР.....	12
1.1 Пористые материалы.....	12
1.1.1 Пористые керамические материалы.....	12
1.1.2 Высокопористые керамические материалы из оксидных волокон.....	13
1.1.3 Аэрогели, как высокопористые материалы.....	17
1.2 Гидрофобность	20
1.2.1 Смачиваемость поверхностей	21
1.2.2 Супергидрофобность	24
1.2.3 Способы гидрофобизации поверхностей.....	25
1.3 Гидрофобные покрытия	29
1.3.1 Гидрофобные кремнийорганические покрытия.....	29
1.3.2 Гидрофобные покрытия на основе фторполимеров	34
1.3.3 Гидрофобизация аэрогелей	41
1.4 Выводы к главе 1	42
ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ФТОРПАРАФИНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОКСИДНЫЕ ВОЛОКНА.....	43
2.1 Нанесение тонких фторпарафиновых покрытий по технологии сверхкритических флюидов	43
2.2 Нанесение фторпарафиновых покрытий методом конденсации их продуктов пиролиза	49
2.3 Низкотемпературная пострadiaционная прививочная полимеризация	54
2.4 Выводы к главе 2.....	61
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОГИДРОФОБНЫХ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФТОРПАРАФИНОВ.....	62
3.1 Оработка технологических режимов нанесения тонких гидрофобных покрытий из сверхкритического диоксида углерода.....	62

3.2	Исследование свойств высокогидрофобного ВПКМ, полученного путем конденсации продуктов пиролиза фторпарафинов.....	71
3.2.1	Исследование исходного ВПКМ.....	71
3.2.2	Исследование ВПКМ с нанесенным методом ручного втирания ФП марки ППУ-90.....	74
3.2.3	Исследование образца ВПКМ, модифицированного продуктами пиролиза ФП марки ППУ-90.....	77
3.3	Выводы к главе 3	85
ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ДВУХУРОВНЕВОЙ ПОРИСТОЙ СИСТЕМЫ И РАЗРАБОТКА ВЫСОКОГИДРОФОБНОГО МУЛЬТИПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА		86
4.1	Изучение процессов формирования двухуровневой пористой системы на основе микропористых ВПКМ и мезопористых аэрогелей.	86
4.1.1	Спирты в сверхкритическом состоянии.....	86
4.1.2	Исследование процесса получения иерархических мультипористых материалов. Синтез гидрофильных аэрогелей в объеме ВПКМ.....	91
4.2	Синтез гидрофобных аэрогелей в объеме ВПКМ. Разработка высокогидрофобного мультипористого материала и исследование его свойств.....	95
4.2.1	Синтез гидрофобных аэрогелей в объеме ВПКМ, получение гидрофобного МПМ	95
4.2.2	Разработка высокогидрофобного мультипористого материала и исследование его свойств.....	99
4.3	Выводы к главе 4	106
ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ВОДЫ ПРИ ВОДОПОГЛОЩЕНИИ В ОБЪЕМЕ ВПКМ МЕТОДОМ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ.....		107
5.1	Магнитно-резонансная томография.....	107
5.2	Исследование массопереноса воды в объеме ВПКМ методом магнитно-резонансной томографии.....	110

5.3 Определение методом магнитно-резонансной томографии дефектов гидрофобизированных фторпарафинами ВПКМ	114
5.4 Исследование процесса замораживания/оттаивания воды в объеме ВПКМ методом магнитно-резонансной томографии	116
5.5 Исследование массопереноса воды в объеме МПМ методом МРТ	120
5.6 Выводы к главе 5	123
ВЫВОДЫ.....	124
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	127

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работ

Разработка новых технических средств и конструкций в машиностроении, в том числе летательных аппаратов, диктует необходимость создания новых и модификацию разработанных ранее материалов, которые позволят работать в сложных климатических условиях, например, арктическом и субарктическом поясах. К таким материалам, относятся теплозащитные ВПКМ с пористостью до 95% на основе волокон SiO_2 и Al_2O_3 , применяющиеся в настоящий момент в машиностроении.

В последнее время основные усилия в области ВПКМ направлены на разработку новых материалов с повышенным уровнем физико-механических и теплофизических параметров, и в меньшей степени направлено на модифицирование с целью улучшения и придания протекторных и эксплуатационных свойств, в частности – гидрофобности. При поглощении воды, элементы конструкции на основе ВПКМ, значительно увеличивают массу, что негативно сказывается на характеристиках изделия. Помимо этого, вода, обладающая высокой теплопроводностью ($0,599 \text{ Вт/м}\times\text{К}$ при 20°C), практически нивелирует основное предназначение теплозащитных и теплоизоляционных материалов, а при замерзании она способна разрушить ВПКМ. Ранее в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ проводились исследования по созданию гидрофобизирующих кремнийорганических составов и разработке процессов гидрофобизации элементов теплозащитной конструкции, эффективность которых была подтверждена положительными результатами послеполетного контроля возвращаемых летательных аппаратов.

Традиционно гидрофобизация пористых материалов связана с кремнийорганическими соединениями, которые либо наносят в виде эмульсий и растворов на подготовленные поверхности, либо используют в качестве добавки в процессе изготовления самих пористых материалов. Следует отметить, что основным недостатком является их частичный гидролиз при длительном воздействии водяных паров, в то же время технология жидкофазного нанесения

не способна решить проблему сплошности покрытия объекта ввиду поверхностных эффектов при удалении растворителя в процессе сушки. Поэтому актуальна разработка новых гидрофобных ВПКМ, эффективных для применения в различных климатических зонах.

Перспективными представляются фторполимеры, применяющиеся в качестве гидрофобных материалов, обладающие высокими водоотталкивающими свойствами, и, следовательно, способные защитить поверхность от воздействия влаги. Однако, в силу невозможности применения жидкостных технологий применительно к фторполимерам из-за их плохой растворимости и высокой вязкости расплавов, особый интерес представляет использование фторолигомеров в качестве гидрофобизирующих материалов, разработанных в нашей стране: промышленных ФП серии ППУ, в частности ППУ-90, теломерных растворов тетрафторэтилена, низкомолекулярных фракций продукта торговой марки ФОРУМ®. Данные фторолигомерные соединения характеризуются низкой молекулярной массой, в отличие от высокомолекулярных фторполимеров, что позволяет легко наносить гидрофобные покрытия на твердые поверхности с помощью их растворов, в том числе теломеры тетрафторэтилена. Возможно нанесение фторолигомерных покрытий через низковязкие расплавы, получаемые при достаточно низких значениях температур. Применение фторолигомеров может позволить получить тонкослойные высокогидрофобные покрытия, увеличив количество способов модифицирования гидрофильных ВПКМ.

Цель работы: разработка новых подходов гидрофобизации для получения высокогидрофобных ВПКМ, перспективных для применения в различных климатических зонах, включая арктическую.

Для достижения поставленной цели были решены следующие **задачи:**

1. Установить зависимость степени гидрофобности ВПКМ от технологических режимов нанесения тонких гидрофобных покрытий на основе фторпарафинов, растворенных в сверхкритическом диоксиде углерода;
2. Выявить особенности равномерного распределения гидрофобного покрытия на поверхности оксидных волокон при гидрофобизации ВПКМ методом конденсации газообразных продуктов пиролиза фторпарафинов;

3. Установить механизмы модифицирования поверхности оксидных волокон гидрофобными группами и возможность формирования иерархической мультипористой структуры на основе микропористых ВПКМ и мезопористых аэрогелей различной природы;

4. Показать возможность метода МРТ для определения дефектных зон гидрофобизации ВПКМ, формирующих пути массопереноса воды, и продемонстрировать перспективу изучения процессов заморозки воды и таяния льда в высокопористых материалах.

Научная новизна работы заключается в разработке новых подходов гидрофобизации ВПКМ на основе оксидных волокон для придания им высокогидрофобных свойств.

1. Предложен способ гидрофобизации ВПКМ во всем объеме фторпарафинами, растворенными в СК-СО₂, для придания высокогидрофобных свойств (КУС более 120°) и защиты материала от проникновения влаги и воды. Разработанный материал защищен патентом РФ на изобретение № 2630523 "Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения";

2. Впервые предложен технологически простой и эффективный способ гидрофобизации ВПКМ, основанный на конденсации газообразных продуктов пиролиза фторпарафинов на поверхности оксидных волокон в объеме материала, обеспечивающий достижение высокогидрофобного состояния (КУС ~ 145°);

3. Впервые предложен способ получения высокогидрофобного мультипористого материала на основе ВПКМ и органического аэрогеля с применением технологии СКФ, характеризующегося высокой степенью гидрофобности (КУС ~ 146°) и низким значением водопоглощения (~ 7 %) при длительном принудительном погружении в воду;

4. Методом МРТ впервые исследован процесс массопереноса воды в объем контрольных и высокогидрофобных ВПКМ; установлена возможность нахождения дефектных зон гидрофобизации образцов.

Теоретическая значимость работы заключается в:

1. Установлении влияния технологических режимов нанесения тонких ФП покрытий на значение КУС поверхности ВПКМ, позволяющих придать материалу высокогидрофобное состояние, и в течение длительного времени защитить от проникновения воды в объем пористой структуры;
2. Выявлении механизма модифицирования поверхности оксидных волокон гидрофобным покрытием;
3. Демонстрации возможности создания мультипористых структур на основе ВПКМ и аэрогелей с микро- и мезопористостью;
4. Установлении возможности нахождения дефектных зон гидрофобных покрытий и возможности изучения процесса массопереноса воды в объем пористых материалов методом МРТ.

Практическая значимость работы заключается в разработке новых высокогидрофобных ВПКМ, характеризующихся высоким значением КУС и низкими значениями влаго- и водопоглощения в течение длительного времени эксплуатации, что позволит применять их для защиты объектов в различных климатических зонах, в том числе в условиях арктического и субарктического климата.

На основе результатов исследований была разработана технологическая рекомендация ТР 1.2.2584-2017 "Гидрофобизация высокопористых керамических материалов с помощью фторполимеров".

Положения, выносимые на защиту:

1. Определены оптимальные технологические режимы нанесения тонких гидрофобных покрытий на основе ФП, растворенных в СК-СО₂, и установлено их влияние на значение КУС. Исследована микроструктура и показана равномерность распределения гидрофобного покрытия на поверхности оксидных волокон при гидрофобизации ВПКМ методом конденсации газообразных продуктов пиролиза ФП;
2. Показан механизм модифицирования поверхности оксидных волокон ВПКМ гидрофобными группами и выявлены условия формирования

двухуровневой иерархической структуры на основе микропористых волокнистых материалов и мезопористых аэрогелей с высоким значением удельной площади поверхности в диапазоне $(200 \div 650) \text{ м}^2/\text{г}$;

3. Разработаны высокогидрофобные ВПКМ с высоким значением КУС $(145 \div 150)^\circ$, низким значением влагопоглощения при длительной экспозиции материала в насыщенной водяными парами атмосфере и с низким значением водопоглощения при длительном принудительном погружении в воду ($\sim 7 \%$);

4. Методом МРТ получены данные о массопереносе воды, а также показан характер замораживания воды в пористых системах с высокоразвитой структурой.

Личный вклад соискателя

1. Отработаны технологические режимы нанесения тонкопленочных покрытий на основе низкомолекулярных фторолигомеров методом СК-СО₂ на поверхность оксидных волокон в объеме ВПКМ, установлено влияние технологических параметров на КУС поверхности модифицированных образцов и значение их влагопоглощения;

2. Разработана технология нанесения гидрофобных покрытий на ВПКМ методом конденсации газообразных продуктов пиролиза ФП. Подобраны оптимальные технологические режимы, позволяющие равномерно распределить гидрофобные покрытия в объеме ВПКМ;

3. Установлены влияние применяемого СКФ на значение водопоглощения и зависимость краевого угла смачивания от времени экспозиции в условиях повышенной влажности разработанного гидрофобного мультипористого материал на основе ВПКМ и органического аэрогеля;

4. Изготовлены образцы для изучения методом МРТ транспорта воды в объем контрольных и высокогидрофобных ВПКМ, модифицированного ФП, нанесенными из СК-СО₂; высокогидрофобного МПМ на основе ВПКМ и органического аэрогеля;

5. Участие в получении экспериментальных данных (растровая электронная микроскопия, оптическая микроскопия, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, конфокальная профилометрия, дифференциальная

сканирующая калориметрия, масс-спектрометрия, ИК-спектрометрия, магнитно-резонансная томография, оптический анализ КУС) и их интерпретации.

Достоверность полученных в работе результатов подтверждается использованием стандартизованных методов испытаний, метрологически аттестованного, поверенного современного оборудования, статистической обработкой значительного (свыше ста образцов) объема экспериментальных данных.

Апробация результатов

Основные результаты диссертационной работы были представлены на 7-м Всероссийском семинаре «Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем» (ИФХЭ РАН, 2016 г.), 15-ой конференции молодых ученых и специалистов «Новые материалы и технологии» (НИЦ «Курчатовский институт» – Прометей, 2016 г.), V-й международной научной конференции «Наноструктурные материалы – 2016: Беларусь-Россия-Украина (НАНО-2016)», (НАН, 2016 г.), 8-м Всероссийском семинаре «Физикохимия поверхностей и наноразмерных систем», (ИФХЭ РАН, 2016 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Современные высокотемпературные волокнистые теплозвукоизоляционные материалы», (ФГУП ВИАМ, 2017 г.), Всероссийской научно-технической конференции «Высокотемпературные керамические композиционные материалы и защитные покрытия» (НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ, 2022 г.).

Публикации

По материалам диссертации опубликованы 8 научных работ в рецензируемых журналах, из которых 5 включены в перечень ВАК, 3 включены в международные базы данных Scopus и Web of Science. Получен 1 патент РФ, отражающих основное содержание работы.

Структура и объем работы

Диссертация состоит из введения, 5 основных глав (литературный обзор, экспериментальная часть, обсуждение результатов) и выводов, изложена на 144 стр. печатного текста, содержит 68 рисунков, 7 таблиц и библиографию из 168 источников.

ГЛАВА 1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Пористые материалы

1.1.1 Пористые керамические материалы

С каждым годом появляется все больше антропогенных объектов, прообразом большинства которых служит окружающая нас природа. Например, прототипом летательных аппаратов являются птицы, и даже возводимые современные здания чем-то напоминают пчелиный улей или муравейник. Если рассматривать структуру на микро- и наноуровне окружающих нас природных или природно-антропогенных объектов, подавляющее большинство из них имеют губчатое или волокнистое строение, пространство между которыми заполнено либо жидкостью, либо газами. Например, строение костей человека и животного, строение ствола дерева, и т.д. Такие объекты называются пористыми, т.е. пористые объекты – это твердые тела, обладающие свободным пространством в виде пор, полостей, размер которых не соизмерим с размерами самого объекта. Свободное пространство, при этом, заполнено жидкостью или газом, в том числе воздухом.

Сегодня мы переживаем очередную «технологическую революцию», человечество активно покоряет глубины океанов, космос, и для осуществления данных задач необходимы сложные технические средства и устройства, способные функционировать в экстремальных условиях. Для создания подобных устройств необходимы материалы с повышенными требованиями к функциональным и эксплуатационным характеристикам. Данным направлением занимается область науки, называемая материаловедением, а один из многочисленных его разделов – пористые материалы. Обозначенный тип объектов, используемых в разнообразных сферах науки и техники, отличается от непористых, в основном, плотностью и проницаемостью [1]. Принято разделять пористые материалы на две большие группы по химическому составу: на металлической и неметаллической основе. Металлические пористые материалы

нашли применение в машиностроении, теплоэнергетике, ракетной, авиационной, химической и других отраслях промышленности из-за высоких показателей прочностных, теплофизических, гидравлических свойств, а также способностью работать в условиях экстремально высоких значений температур и давления [2]. Кроме того, пористые металлические конструкции используются в медицине, хирургии, стоматологии, ортопедии, травматологии и пр. Например, пористый войлок на основе волокон титана используют в поврежденной костной структуре для заполнения полостей [3].

Пористые керамические материалы применяются в металлургической литейной отрасли в качестве фильтров при обработке расплавленных металлов для удаления неметаллических включений, таких как шлак, дресс, оксиды исходных материалов, образующиеся на поверхности ванны расплава, а также фрагменты огнеупорных материалов [4]. В химической промышленности пористая керамика применяется ввиду ее высокой инертности к различным соединениям, кислотам и щелочам. В нефтегазовой отрасли пористая керамика применяется в качестве носителей катализаторов, а некоторые пористые керамические материалы способны быть самостоятельно каталитически-активными. Но самое широкое распространение пористая керамика сегодня находит в качестве теплозащиты и теплоизоляции.

1.1.2 Высокопористые керамические материалы из оксидных волокон

Значительная часть разрабатываемых ВПКМ на основе оксидных волокон – это авиационные материалы теплозвукоизоляционного назначения, которые представляют собой гибкие волокнистые маты, как правило, из легковесного огнестойкого волокна, заключённые в гидрофобную оболочку. Требования к этому классу материалов комплексные, включают такие характеристики, как низкий удельный вес, низкую теплопроводность, высокие звукоизоляционные свойства, материал также должен обладать пожаростойкими характеристиками (малое выделение дыма, склонность к самозатуханию при воспламенении и пр.) и пониженными гигроскопичными свойствами. Волокнистые материалы-

наполнители обеспечивают низкую теплопроводность и высокую звукоизоляцию теплозвукоизоляционной системы, а покрытия и оболочки обеспечивают гидрофобные и пожаростойкие свойства.

В качестве волокнистых компонентов самым распространённым является термостойкое стекловолокно, которое содержит основную долю SiO_2 и в зависимости от химического состава может иметь рабочую температуру от 300 до 1250 °С. Существует огромное количество запатентованных составов волокна различного назначения, как и марок промышленно выпускаемых волокон с различными характеристиками. Как правило, оксидные волокна содержат оксид кремния (SiO_2) и оксид алюминия (Al_2O_3) в различных пропорциях, при этом, чем выше содержание Al_2O_3 , тем выше термостойкость волокна, соответственно и его стоимость. Кроме Al_2O_3 для корректировки механических свойств и точки плавления стекловолокна содержат добавки Na_2O , CaO , и других оксидов.

Критериями отбора составов стёкол, пригодных для изготовления высокотемпературной волокнистой теплозвукоизоляции, считают, прежде всего, эксплуатационные свойства, такие как:

- термостойкость (способность противостоять термическим напряжениям, обусловленным изменением температуры при нагреве или охлаждении без разрушения);
- усадка (изменение геометрических размеров при повышении температуры);
- упругость (восстановление первоначальной формы после снятия нагрузки);
- стойкость к окислению и коррозии.

Кроме того, учитывают технологические особенности каждого состава, в частности прядомость расплава, т.е. обеспечение требуемой для волокнообразования вязкости расплава в достаточном для технологического процесса интервале температур, а также экологические характеристики, а именно способность волокна к пылению и растворимость в биосредах, таких как лёгкие и дыхательные пути. В качестве термостойкого используют чаще всего боросиликатное стекловолокно, базальтовые, кварцевые и муллитокремнезёмные волокна. Наиболее распространёнными теплозвукоизоляционными материалами в

гражданской авиационной технике являются Microlite AA blanket, компании Johns Manville (США), и АТМ-1 (Россия) [5].

Помимо применения в авиации, гибкие материалы на основе высокотемпературных волокон используются для фильтрации газов, например, в химической, металлургической промышленности, для улавливания радиоактивных частиц, образующихся в атомных реакторах [6].

Для изделий космического назначения необходимо применение наиболее термостойких волокон, способных функционировать при повышенных температурах. В частности, для теплозащиты космического орбитального корабля «Буран» (СССР) и аппарата «Спейс-Шаттл» (США) использовалось плиточное теплозащитное покрытие, основу которого составляет теплозащитный материал, представляющий собой жесткий пространственный каркас из неорганических высокотемпературных волокон, спеченных между собой с помощью специального связующего в местах их контакта.

На основе кварцевых волокон, разработанных во Всероссийском научно-исследовательском институте стеклопластиков и стекловолокна «ВНИИСПВ» и полученных раздувом расплава природного кварца чистотой SiO_2 -99,9%, был разработан материал с наилучшими по совокупности теплофизическими и механическими свойствами. На рисунке 1 приведена микроструктура кварцевого материала марки ТЗМК-10.

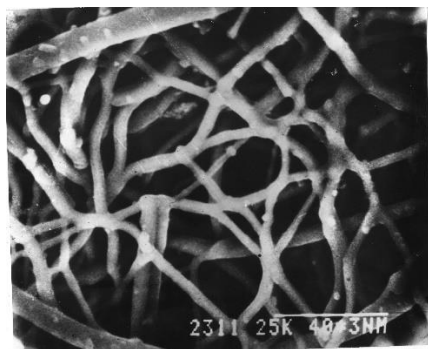


Рисунок 1 – Микроструктура ВПКМ марки ТЗМК-10.

Материал типа ВТИ изготавливается из разработанных в НИЦ «Курчатовский институт» – ВИАМ поликристаллических волокон, полученных по золь-гель технологии, на основе Al_2O_3 с мелкозернистой структурой,

обеспечивающую высокую термостойкость, а материалу на их основе – рабочую температуру более 1500°C.

Получение высокотемпературных оксидных волокон по золь-гель технологии – многостадийный процесс, включающий в себя следующие стадии:

- 1) синтез прекурсоров;
- 2) получение исходного формовочного раствора путем смешивания прекурсоров с волокнообразующим полимером;
- 3) концентрирование исходного формовочного раствора до необходимого уровня физико-механических свойств, необходимых для образования гель-волокон;
- 4) формирование гель-волокон различными способами;
- 5) термообработка волокна с целью образования кристаллической структуры и достижения необходимого уровня физико-механических свойств.

Материалы типа ВТИ представляют собой жесткие плиты на основе высокотемпературных оксидных волокон, и характеризуются высокими прочностными характеристиками и высокими температурами эксплуатации.

Стоит отметить, что помимо авиакосмической техники материалы типа ТЗМК и ВТИ востребованы в других отраслях: металлургия (кристаллизаторы), нефтегазовая (носители катализаторов), машиностроение (теплозащита) и пр. В последнее время потребность в ВПКМ возникла в отраслях, связанных с эксплуатацией технических средств и сооружений в арктической зоне, необходимых для освоения нефтяных месторождений в арктическом регионе.

Среди прочих техногенных арктических объектов крайне уязвимыми являются нефтеплатформы и спасательная техника. Потому существует необходимость в создании надежных сложных технических средств, в которых найдут применение и теплозащитные материалы, важным требованием к эксплуатационным свойствам которых является их повышенная гидрофобность.

1.1.3 Аэрогели, как высокопористые материалы

Отдельным классом пористых материалов являются АГ, отличающиеся высокоразвитой трехмерно-разветвленной структурой, получаемые из гидрогелей двумя основными способами – лиофильной или сверхкритической сушкой [7-8]. В отличие от ВПКМ на основе волокон, каркас аэрогелей состоит из химически соединенных между собой частиц, как правило, размером в единицы нанометров. Пористость аэрогелей может достигать 99% с характерным размером пор до десятков нанометров, заполненных воздухом, откуда и получил данный тип материала свое название. Высокие значения удельной поверхности и пористости, а также низкие значения плотности и коэффициента теплопроводности позволяют применять АГ в качестве носителей катализаторов [9-13]), сорбирующих материалов [14-16], для счетчиков Черенкова [17-18]. Несомненно, применение АГ высокоэффективно в качестве тепло- и звукоизоляции и др. [19-31].

Как упоминалось выше, основой для получения высокотемпературных волокнистых ВПКМ являются оксидные волокна, которые получают или из расплавов, или из термообработанных для придания кристаллической фазы гель-волокон. В отличие от гель-волокон, которые получают методом раздува, вытягивания или электроспиннинга золь-гель растворов, аэрогели получают непосредственно из золь-гель систем, содержащих:

- кремний (например, тетраэтоксисилан), или металл (например, хлористый алюминий), или органический фрагмент (например, резорцин-формальдегид), составляющий основу гидрогеля;
- растворитель (например, изопропиловый спирт);
- воду;
- катализатор.

В результате гидролиза прекурсоров образуется золь, который далее формируется в гель. После старения геля, его необходимо высушить, что и является главной технологической задачей, ведь конвективная термообработка на воздухе приводит к получению ксерогелей.

Существует несколько способов сушки гидрогеля с целью получения аэрогеля. Наиболее применяемым на практике способом является СКС. В зависимости от сверхкритического растворителя, который при температуре выше критической точки превращается в СКФ, условно подразделяют СКС на следующие типы [32]:

- сушка со сверхкритическим органическим флюидом, сверхкритическая газовая сушка;
- сушка сверхкритической смесью флюидов (смесь CO_2 и органического флюида);
- сверхкритическая газ-экстракционная сушка;
- сверхкритическая распылительная сушка для получения мелких частиц.

Особым преимуществом СКС является отсутствие межфазной границы пар/жидкость в гомогенной фазе. Таким образом, при СКС отсутствуют вынужденные капиллярные натяжения, которые наблюдаются при конвективной сушке, чем обеспечивает сохранение каркаса геля, при этом флюид возможно беспрепятственно удалить из пор. Стоит отметить, что в случае применения такого СКФ как CO_2 , имеющего температуру перехода в сверхкритическое состояние уже при $31,1^\circ\text{C}$, возможно избежать перегрева геля и его теплового повреждения. Свойства АГ, в частности смачиваемость водой, зависят в том числе от выбранного СКФ [33-38].

Наибольшее количество работ по изучению различных типов АГ посвящено аэрогелям на основе SiO_2 , которые характеризуются высокой пористостью, достигающей 99%, высокоразвитой поверхностью, удельная площадь которой достигает $1200 \text{ м}^2/\text{г}$, и рекордно низким значением коэффициента теплопроводности – на уровне $0,0135 \text{ Вт}/(\text{м}\cdot\text{К})$ [39-42].

Самыми распространенными прекурсорами для получения SiO_2 -АГ являются алкоксиланы, например, ТЭОС и ТМОС [43-45]. Для получения необходимых функциональных свойств SiO_2 -АГ возможно применение в качестве прекурсоров кремнийорганических соединений на основе алкоксиланов, содержащих одну или несколько замещенных органических групп, например –

метилтриметоксисилан или диметилдиметоксисилан.

Основными стадиями получения SiO_2 -АГ являются:

- 1) гидролиз и последующая поликонденсация алкоксисиланов с образованием золя;
- 2) полимеризация золя с образованием геля и последующее его старение;
- 3) промывка растворителями для удаления воды, катализатора гидролиза и прочих соединений из геля;
- 4) сушка (лиофильная, сверхкритическая) гелей с образованием аэрогеля;
- 5) термическая обработка [46-51].

В зависимости от функционального назначения возможно получение гибридных SiO_2 -АГ связанных с металлами, фторорганикой, либо связанные функциональными группами, в частности – метильными, придающими гидрофобные свойства последним.

1.2 Гидрофобность

Термин гидрофобность является конкретно рассматриваемым случаем лиофобности – способности твердых веществ к межмолекулярному взаимодействию с жидкостями. Слабое взаимное притяжение молекул твердого вещества и контактирующей с ним жидкости характеризует лиофобность. В том случае, когда жидким веществом является вода, применяют термин гидрофобность [52].

Гидрофобность – это свойство объекта, которое может определяться не только собственным химическим составом, но свойствами поверхности объекта – ее структурой и химическим составом. Посему, даже гидрофильным по природе материалам могут быть присущи гидрофобные свойства.

Для определения степени гидрофобности любого твердого вещества в первую очередь используют величину краевого угла смачивания. Поверхность твердого вещества с краевым углом смачивания капли воды менее 90° относится к гидрофильной, если угол свыше 90° – к гидрофобной [53]. Чем выше значение КУС, тем большей степенью гидрофобности характеризуется поверхность твердого вещества.

Современная наука делит по данному классу свойств материалы на гидрофильные, гидрофобные, высокогидрофобные и супергидрофобные, основными критериями определения которых являются КУС поверхности материала капель воды и гистерезис смачивания.

Проводимые исследования по разработке супергидрофобных материалов и покрытий диктуются их высокой потребностью в реальном секторе. Данные материалы обладают особыми характеристиками:

- устойчивость к загрязнениям различной природы;
- коррозионостойкость;
- водостойкость;
- кислотостойкость;
- крайне низкий коэффициент трения;
- разделение водно-масляных смесей, фильтрование водонефтяных эмульсий, красок и др. [54-57].

1.2.1 Смачиваемость поверхностей

Если представить гладкую поверхность твердого вещества, на которое нанесена капля жидкого вещества, например, воды, то в данной ситуации будут существовать следующие границы раздела фаз: между твердым веществом и жидким (тж), между жидким веществом и газом (жг), и между твердым веществом и газом (тг), которым соответствуют значения поверхностных натяжений $\sigma_{тж}$, $\sigma_{жг}$ и $\sigma_{тг}$, соответственно. Они же определяют баланс сил на границе раздела фаз (рисунок 2). Равновесия этих сил [58] можно представить уравнением 1.1:

$$\cos\theta = \frac{\sigma_{тг} - \sigma_{тж}}{\sigma_{жг}} \quad (1.1)$$

Разделяют следующие положения в зависимости от значения КУС:

- 1) полное смачивание поверхности твердого вещества жидким при $\theta = 0^\circ$;
- 2) неполное смачивание поверхности твердого вещества жидким при $0^\circ < \theta < 90^\circ$;
- 3) ограниченное смачивание поверхности твердого вещества жидким при $\theta > 90^\circ$.

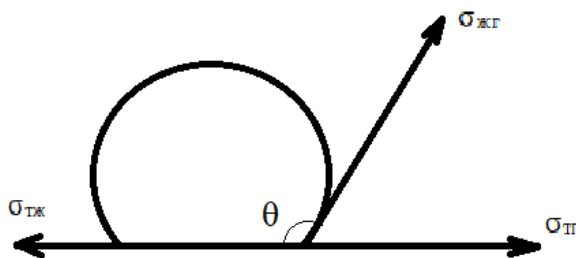


Рисунок 2 – Схематическое изображение равновесия сил поверхностного натяжения капли жидкости на поверхности твердого вещества.

Уже давно физиками-исследователями было введено понятие характеристики склонности твердой поверхности к смачиванию, которому служит критическое поверхностное натяжение смачивания, получаемое экстраполированием линии зависимости $\cos\theta$ от $\sigma_{жг}$ до значения $\cos\theta = 1$. Используя данный параметр возможно сопоставлять склонность различных

твердых веществ к смачиванию, так, поверхность твердого вещества с меньшим значением критической поверхностной энергии будет иметь меньшее значение $\cos\theta$ по сравнению с поверхностью твердого вещества, характеризующегося большим значением критической поверхностной энергии, в случае рассмотрения одной жидкости.

Исследовались поверхности с разным химическим составом. Из результатов исследований значительного количества материалов разной природы установлено, что фторсодержащие вещества характеризуются наименьшим значением критической поверхностной энергии [59]. Поэтому логично предположение, что использование в качестве покрытия фторсодержащих полимеров или олигомеров позволит добиться высокогидрофобного состояния поверхности различных твердых веществ. Но проводимые ранее исследования показали, что на гладких поверхностях, характеризующихся минимальным значением критической поверхностной энергии, невозможно добиться КУС свыше 120° .

Если исследовать поведение капли жидкого вещества на поверхности твердого тела и определить отступающие и наступающие углы (рисунок 3), то экспериментально измеренное значение КУС будет лежать в интервале значений от наступающего до отступающего угла для данной капли жидкого вещества и поверхности твердого тела.

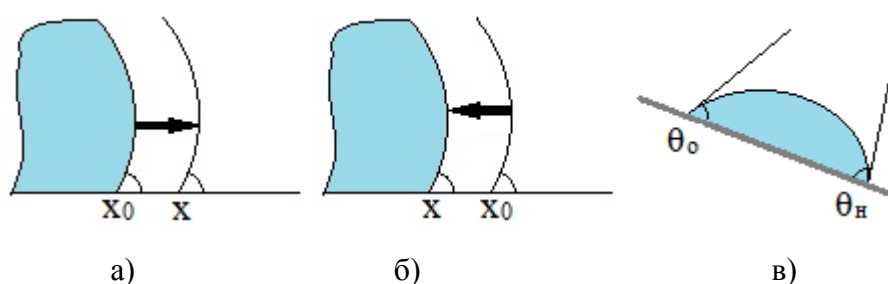


Рисунок 3 – Схематическое изображение отступающего (а) и наступающего (б) краевых углов смачивания капли жидкости и соскальзывания (в) капли с поверхности твердого тела.

Случай в различии наступающего и отступающего КУС получил определение гистерезиса смачивания [60].

Простейший способ оценки гистерезиса смачивания – исследование угла

соскальзывания жидкого вещества с поверхности твердого тела [61-63]. При теоретически нулевом гистерезисе смачивания жидкость будет соскальзывать (или скатываться) при минимальном отклонении образца исследуемого твердого вещества от линии горизонта. И наоборот – чем выше гистерезис смачивания, тем больший угол наклона исследуемого образца твердого вещества от горизонта необходим для соскальзывания (или скатывания) жидкости.

Кроме того, гистерезис смачивания зависит и от скорости перемещения границы фаз твердое/жидкость [64] и время контакта жидкого вещества с поверхностью твердого тела [65]. То есть логично проводить измерение КУС путем наблюдения его вариации (изменения) на протяжении определенного периода времени эксперимента. Однако проведение подобного эксперимента в нормальных условиях ограничено временем, за которое исследуемая капля жидкого вещества испаряется с поверхности твердого тела, потому для проведения оценки данной характеристики необходимо создать специальные условия.

Оказалось, что на гидрофобные свойства твердого вещества влияет не только химическое строение материала, но и морфология его поверхности. В природе, как и в техногенных объектах, за редким исключением удается столкнуться с идеально гладкими поверхностями, больше приходится сталкиваться с поверхностями твердых тел, обладающих различной степенью шероховатости. Рассматривая поверхности твердого тела с шероховатостью, можно описать три вероятности поведения капли жидкого вещества на такой поверхности: жидкое вещество полностью заполняет впадины (гомогенный контакт), во впадинах остаются воздушные прослойки (гетерогенный контакт), а также вариант, сочетающий в себе два предыдущих, когда заполнение воздушными прослойками происходит частично (рисунок 4):

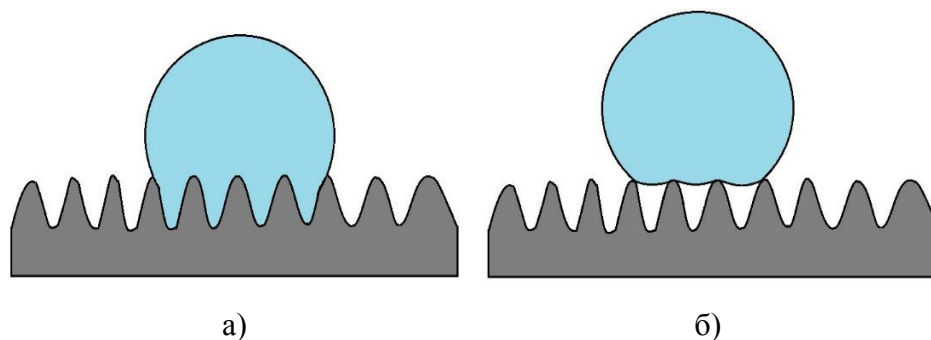


Рисунок 4 – Схематическое изображение режимов гомогенного (а) и гетерогенного (б) смачивания водой поверхности твердого вещества с шероховатостью.

Как показали исследования [66-67] изменение морфологии поверхности, в частности – придание определенной степени шероховатости, позволяет достичь тех значений краевых углов смачивания, которых невозможно было получить на идеально гладких, пусть и гидрофобных, поверхностях.

1.2.2 Супергидрофобность

В последние годы наряду с терминами гидрофобности и гидрофильности используется термин супергидрофобности, который характеризует поверхность с повышенными значениями КУС. Принято при употреблении данного определения подразумевать не только высокое значение КУС (как правило КУС превышает 150°), но и низкое значение гистерезиса [68]. Довольно распространено, что при гомогенном режиме, т.е. равномерном заполнении водой впадин плоской поверхности твердого вещества, наблюдается «прилипание» капли. Если представить «прилипшую» каплю на наклонной поверхности, то можно сказать, что поверхность данного твердого вещества характеризуется высоким гистерезисом смачивания. Соответственно, супергидрофобное состояние характерно для поверхностей твердых тел, к которым не «прилипают» капли воды, что характерно для гетерогенного режима смачивания.

Супергидрофобность проявляется на листьях лотоса, морфология поверхности которых имеет две иерархии шероховатости – наноразмерные парафиновые частицы покрывают микроразмерные органические борозды. Исследования показали, что сочетание шероховатости поверхности твердого тела

на микро- и нано- уровне при низком значении его поверхностной энергии позволяет добиться эффекта супергидрофобности [69]. Следовательно, для получения поверхностей с супергидрофобными свойствами необходимо выполнение двух условий – наличие высокоразвитой морфологии поверхности твердого тела и низкое значение его поверхностной энергии.

1.2.3 Способы гидрофобизации поверхностей

Исходя из описанного выше можно заключить, что для гидрофобных по природе твердых веществ необходимо создать высокоразвитую рельефность их поверхности для повышения степени гидрофобности. В случае если поверхность твердого вещества уже имеет шероховатость, но само вещество гидрофильное – необходимо модифицировать его поверхность путем нанесения гидрофобизирующих веществ.

Простейшим подходом придания гидрофобных свойств гидрофильным по природе поверхностям является применение жидких растворов и суспензий для нанесения гидрофобных покрытий. Исследована гидрофобизация данным методом различных поверхностей, в частности – микроструктурированной поверхности кремния [70]. Подобные подходы используются и для гидрофобизации поверхностей с высокоразвитой структурой кремнийорганическими соединениями [71-72].

Ещё одним методом гидрофобизации является нанесение гидрофобных покрытий из газовой фазы, а также плазменное или плазменно-химическое осаждение.

Один из перспективных методов придания гидрофобных свойств поверхностям гидрофильных веществ – это нанесение фторполимеров. Известно о покрытии пленкой фторполимеров и сополимеров различных материалов, в том числе и таких, как углеродные нановолокна [73] и упорядоченные наноиголки [74].

Необходимо принимать во внимание, что методы жидкофазного нанесения гидрофобизаторов из жидких растворов или суспензий обладают недостатками

при использовании их для модификации высокопористых материалов. Необходимо подбирать параметры нанесения, при которых наносимое гидрофобное вещество будет покрывать не только внешнюю поверхность обрабатываемого образца, но и внутреннюю, включая поры в глубине массивного образца. Если внутренняя поверхность в объеме образца останется непокрытой гидрофобным агентом, то даже при отсутствии непосредственного контакта с водой возможна конденсация паров воды, что приведет к ухудшению гидрофобных свойств пористого материала в целом [75]. При использовании жидкофазного метода существует проблема доставки гидрофобизатора в мелкие поры массивного высокопористого материала в том случае, когда материал гидрофобизируемого твердого вещества недостаточно хорошо смачивается применяемым растворителем. В такой ситуации гидрофобное вещество не способно проникнуть вглубь высокопористого материала, и стенки пор остаются необработанными. И наоборот, растворитель, обладающий хорошей смачиваемостью поверхности модифицируемого материала, при высыхании будет стягивать гидрофобизатор в сторону поверхности испарения, как это происходит при выпаривании рассолов, так называемое высаливание, и таким образом возможна деструкция нанесенного покрытия.

Указанные проблемы удастся устранить при использовании в качестве растворителя сверхкритической среды. Сверхкритическая среда обладает, как газ, высокой мобильностью и малой вязкостью, но плотностью как у жидкости. Сверхкритический флюид заполняет полностью доступный ему объем и проникает в любые открытые поры. Благодаря специфическим свойствам сверхкритических сред можно избежать капиллярных эффектов, разрушающих наносимый слой в случае использования жидкого растворителя при его уходе. Действительно, пусть у нас есть некоторый объем, заполненный сверхкритическим флюидом, в котором растворен гидрофобизатор. Медленно понижая давление среды до атмосферного, можно добиться перевода среды из сверхкритического состояния непосредственно в газ, избегая формирования жидкой фазы. В таком случае при формировании покрытия модификатора не

будет капле́ль высыхающего растворителя, а значит, и перемещающейся фазовой границы, оказывающей деструктивное влияние на наносимую пленку.

Два широко применяемых на сегодняшний день метода для формирования тонкопленочного покрытия при помощи сверхкритического флюида — это быстрое расширение сверхкритического раствора (БРСР) и использование сверхкритического осадителя (СКО) [76]. Принцип первого метода отражен в его названии и подразумевает осаждение полимера из нагнетаемой струи сверхкритического флюида, в котором растворен гидрофобный агент, в газовую среду, где и происходит осаждение. Вторым методом применяется для тех гидрофобных веществ, которые нерастворимы в сверхкритическом флюиде. В этом случае роль осадителя выполняет сверхкритический флюид, а растворяющей — жидкая фаза. Из жидкого раствора гидрофобизатора нагнетается струя в сверхкритическую область, где, в свою очередь, осаждается нерастворимый в ней гидрофобный агент. Получаемые покрытия как для БРСР, так и для СКО имеют сложную гранулярную структуру, в обоих случаях эта структура зависит от образования центров осаждения. Очевидно, что применять подобные методики для нанесения однородных, тонких пленок по всей поверхности пористого материала затруднительно.

Но возможен и другой путь: использовать экспозицию пористого материала непосредственно в растворе СК-СО₂. Известно, что ряд фторполимеров, в том числе и сополимер ПТФЭ Тефлон АФ, растворяются в СК-СО₂ [77]. Для гидрофобизации материалов возможно использование нанесения сополимера Тефлон АФ 2400 из его раствора в СК-СО₂ [78]. Данный метод подразумевает экспозицию образца в растворе Тефлона АФ в сверхкритической среде СО₂ с последующим его нанесением [79] и требует использования небольшого количества полимера-гидрофобизатора. Уменьшение требуемого количества гидрофобизатора при сохранении гидрофобных свойств должно положительно сказаться на характеристиках ВПКМ.

Как правило, модификация материалов с целью придания гидрофобных свойств используется для приложений, в которых модифицированные материалы

должны продемонстрировать некоторую долговечность гидрофобных свойств под различным агрессивным воздействием.

Под воздействием внешней среды поверхностная энергия, особенно тех поверхностей, на которых нанесено какое-либо покрытие, может изменяться. Например, может происходить переориентация групп молекул на поверхности или нарушение однородности пленки, индуцированное термодинамической нестабильностью. Изменение или разрушение нанесенной пленки может повлечь за собой ухудшение или полную потерю гидрофобности. Используют различные испытания модифицированных материалов на долговечность привнесенных гидрофобных свойств. В первом приближении можно разделить методы проверки на две категории. Одни подразумевают статическую экспозицию в тестовых средах на протяжении длительного времени, другие – некоторую динамическую нагрузку на испытуемый образец, например, поток тестовой жидкости под давлением.

Таким образом, применение СК-СО₂ является перспективным способом придания высоких гидрофобных свойств ВПКМ за счет формирования фторсодержащих тонких покрытий на оксидных волокнах. Вероятно, что полученные данным способом покрытия будут более тонкими, чем нанесенные из растворов.

1.3 Гидрофобные покрытия

1.3.1 Гидрофобные кремнийорганические покрытия

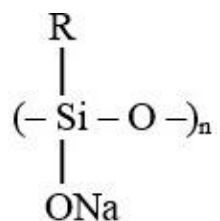
Кремнийорганические олиго- и полимерные соединения – это соединения, содержащие цепочку атомов кислорода и кремния, модифицированную различными органическими группами. Данные соединения обладают рядом особых свойств, их применение сейчас можно встретить практически в любой отрасли [80].

Кремнийорганические соединения способны придать модифицируемым объектам высокую атмосферо- и термостойкость, биоинертность, радиационную стойкость, высокие электроизоляционные свойства и прочее.

Большим преимуществом кремнийорганических материалов является их морозостойкость, а также способность сохранять эксплуатационные свойства на своем уровне при воздействии высоких температур и агрессивных сред [81]. Высокая термостойкость кремнийорганических полимеров объясняется, прежде всего, высокой энергией связи Si–O. Полиорганосиланы отличаются невысокой химической и термоокислительной стойкостью, что объясняется тем, что связь Si–Si под действием щелочей или окислителей легко разрывается с образованием силанольной группы Si–OH, поэтому они имеют меньшее практическое значение. Полиорганосилоксаны обладают высокой термостойкостью, так как они содержат в основной цепи только связи Si–C и C–C. Такие полимеры отличаются высокой гидролитической устойчивостью и стойкостью к действию щелочей и кислот.

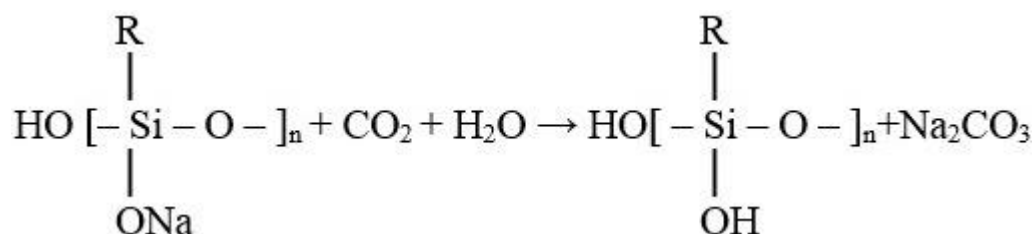
Полиорганосилоксаны с функциональными группами у атома кремния способны к вулканизации под действием различных катализаторов, инициаторов облучения и других факторов без выделения побочных продуктов [82].

Довольно распространено применение кремнийорганических соединений в качестве гидрофобизаторов, первые отечественные разработки которых появились в середине XX века. Это были алкилсиликонаты в виде 30%-ных водно-спиртовых растворов. Химическое строение их молекул можно представить формулой:



В водных растворах алкилсиликонаты натрия обычно существуют в виде мономерных или димерных соединений, т. е. $n = 1$ или 2 . Данные гидрофобизаторы производились в виде этилсиликоната или метилсиликоната натрия.

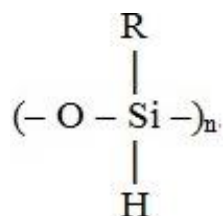
При нанесении таких жидкостей тонким слоем на модифицируемую поверхность происходит превращение алкилсиликонатов в полисилоксанола за счет химической реакции с диоксидом углерода, содержащемся в воздухе. Этот процесс можно представить следующей реакцией:



Полученные продукты далее вступают в химическую реакцию поликонденсации с гидроксильными группами, находящимися на поверхности гидрофильных изделий, и образуют на этой поверхности нерастворимую водоотталкивающую пленку.

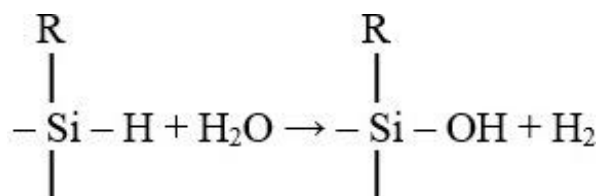
Еще одним видом кремнийорганических гидрофобизирующих составов являются полиорганилгидросилоксаны (ПОГС), которые по водоотталкивающим эффектам среди кремнийорганических соединений являются более эффективными, при этом могут быть модификатором различного рода подложек. Они не вызывают коррозии металлов, что является огромным преимуществом. Соединения нерастворимы в воде, однако возможно применение в виде водных эмульсий, но чаще используются в виде растворов в органических растворителях.

ПОГС имеют строение, которое можно представить следующей формулой звена:



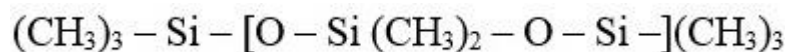
Данные кремнийорганические соединения отличаются высокой химической активностью атома водорода, способного взаимодействовать с ОН- группами, содержащимися, например, на поверхности оксидных волокон, в частности кварцевых волокон ВПКМ типа ТЗМК. За счет взаимодействия атома водорода и образования свободной валентности каждое звено высокомолекулярной цепи ПОГС способно прочно связываться с поверхностью оксидных волокон таким образом, что гидрофобные радикалы –R ориентируются наружу, что и придает гидрофобные свойства модифицируемой поверхности.

Достижение гидрофобных свойств покрытий из ПОГС на поверхности оксидов различных металлов или, например, на поверхности кварца, происходит также за счет склонности гидридной связи к гидролизу с образованием гидроксильной группы, что можно описать следующим образом:



Гидроксильные группы, образовавшиеся в процессе гидролиза, способны взаимодействовать с гидроксильными группами поверхности оксидов металлов или кварца, на которую наносят гидрофобизирующее вещество, вступая в реакцию поликонденсации с формированием гидрофобного покрытия.

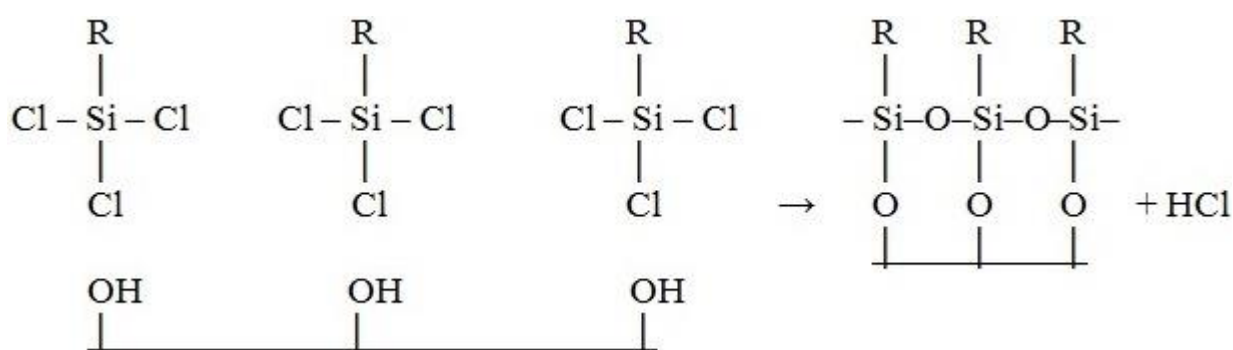
Следующим видом кремнийорганических гидрофобных агентов являются полиорганилсилоксановые (ПОС) жидкие вещества, молекулярное строение которых возможно представить так:



Молекулярное строение данных веществ имеет линейный тип, не включающий в себя, в отличие от ПОГС, активного атома водорода, или каких-либо иных активных функциональных групп. Несмотря на это возможно получить гидрофобное покрытия на их основе, но при термической обработке (температура обработки свыше 150 °С). При воздействии температур происходит частичная деструкция, а конкретно – происходит отделение некоторых органических радикалов от цепи молекулы ПОС. За счет образующихся данным способом свободных связей и происходит пришивка молекул ПОС к гидроксильной поверхности оксидов металлов или кварца, с формированием гидрофобного покрытия.

Отдельно стоит выделить класс таких кремнийорганических соединений, как алкилхлорсиланы, обработку которыми возможно проводить как в газовой, так и в жидкой фазе (растворы в инертных растворителях). Основным недостатком данного кремнийорганического соединения является образование в процессе модифицирования хлористого водорода, который пагубно влияет на многие материалы. Применение алкилхлорсиланы нашли в обработке стекол, стойких к воздействию хлористого водорода.

Схематически химическую пришивку к гидроксильной поверхности оксидной керамики можно представить следующим образом:



В реакции участвует также адсорбированная на поверхности вода, что приводит к образованию силанолов, которые, в свою очередь, легко конденсируются с получением полиорганосилоксановой пленки, связанной хемосорбционными силами с обрабатываемой поверхностью [83]. На предельно гидратированной

поверхности SiO_2 хемосорбция метилхлорсиланов протекает даже при комнатной температуре [84-86]. После частичного удаления сорбированной воды и гидроксильных групп, соединенных водородными связями с поверхностью стекла, путем прогрева при температурах порядка 500°C , химическое взаимодействие метилхлорсиланов со свободными ОН-группами проходит при умеренной температуре (порядка 120°C).

Среди азотсодержащих кремнийорганических мономеров высокую активность в реакции с гидроксильными группами имеют такие соединения, как гексаметилдисилазан [87]. Реакция проходит со значительной скоростью уже при температуре $(20 \div 30)^\circ\text{C}$ [88-89]. Содействие уходящей группе может быть осуществлено и извне за счет введения в реакционную систему аммиака [90-91].

При гидрофобизации алкилалкоксисиланами вначале происходит их медленный гидролиз с получением алкилсиланолов, которые конденсируются на поверхности обрабатываемого материала и образуют гидрофобную пленку, для фиксации которой требуется термообработка при температурах $(120 \div 200)^\circ\text{C}$ [92]. Для увеличения скорости гидролиза алкилалкоксисиланов в реакционную систему вводят катализатор – амины, аммиак, кислоты, щелочи. В связи с тем, что низшие представители алкилалкоксисиланов легколетучи, их возможно использовать для гидрофобизации из газовой фазы [93-94].

При исследовании процесса гидрофобизации теплозащитной плитки для орбитального корабля Буран, было разработано кремнийорганическое соединение на основе олигометилгидроксисилоксана под маркой К-21, который в смеси с полидиметилсилоксановым каучуком марки СКТН показал положительный результат при нанесении на поверхность ВПКМ в виде раствора в органическом растворителе или водной эмульсии. Однако на сегодняшний день утеряны технологии получения исходных компонентов, а сами материалы давно не производятся.

1.3.2 Гидрофобные покрытия на основе фторполимеров

Как было описано выше фторированные поли- и олигомеры характеризуются низкой поверхностной энергией, что вызывает огромный интерес для применения их в качестве гидрофобизирующих веществ. Если для водоотталкивающих свойств возможно применение кремнийорганических соединений, то маслоотталкивающие свойства возможно придать лишь с применением фторсодержащих соединений [95].

В некоторых приложениях максимально эффективным представляется применение высокомолекулярных фторполимерных соединений для получения покрытий с супергидрофобными свойствами. В работе [96] показано, что текстурирование поверхности тетрафторэтилена марки Teflon позволяет поднять значение КУС до 165° . Условие супергидрофобности выполняется за счет образования на поверхности покрытия кристаллов с высокоразвитой структурой. Авторы работы [97] модифицировали поверхность ТФЭ марки Teflon с помощью плазменного травления в среде кислорода, в результате чего значение КУС такой поверхности достиг значений в 168° .

Как уже известно, большинство высокомолекулярных фторполимеров нерастворимы или ограниченно растворимы в жидких веществах, потому осложнено применение жидкофазных способов нанесения гидрофобных покрытий, но в случае применения в составе дисперсий с иными веществами, в частности с кремнийорганикой, возможно получение супергидрофобных покрытий [98-99]. Авторы работы [100] применяли эмульсию фторакрилатных сополимеров и наноразмерных частиц SiO_2 для формирования покрытий с высокоразвитой структурой. Для получения супергидрофобных покрытий на поверхности сетки в работе [101] нержавеющей сталь модифицировали нанесением аэрозоля, включающим в свой состав полимер перфторэтилметакрилата и частиц SiO_2 .

Эффективным способом достижения высокогидрофобных и супергидрофобных свойств поверхности гидрофильных материалов является нанесение гидрофобизирующих составов из паровой фазы: химическое осаждение

и плазменное, например, с применением в качестве исходного компонента перфторгексана [102].

Были проведены исследования плазменной обработки поверхности бумаги в перфторметилциклогексановой плазме [103] и в ТФЭ-плазме [104] и ткани (патент на получение ультрагидрофобных поверхностей тканей обработкой во фторсодержащей плазме тлеющего разряда [105]) для придания высокогидрофобных свойств.

В работах [106-108] были использованы нестандартные подходы исследований, а именно применение радиационно-химических процессов получения теломерных растворов ТФЭ с использованием ионизирующего излучения. На основе таких теломерных растворов возможно создание тонких протекторных пленок, характеризующихся основными свойствами, сопоставимыми со свойствами покрытий на основе ПТФЭ. Схема синтеза теломерных растворов ТФЭ и создания протекторных покрытий состоит из следующих этапов:

1. получение раствора мономера CF_4 ;
2. радиационная полимеризация ТФЭ в растворе;
3. нанесение протекторной пленки;
4. обработка поверхности модифицируемого материала.

Использование иницирующего γ -излучения позволяет осуществить процесс теломеризации без введения в систему специальных веществ-инициаторов реакции. В этом случае инициатором реакции являются образующиеся под действием излучения радикалы растворителя, а в роли передатчика цепи (телогена) могут выступать молекулы растворителя. Кроме того, радиационно-химический синтез теломеров имеет преимущество, заключающееся в том, что скорость инициирования реакции не зависит от температуры, а отсутствие в реакционной системе (помимо веществ инициаторов) эмульгаторов и катализаторов обеспечивает получение высокочистых продуктов по экологичной технологии. Описанные методы достаточно технологичны в отношении получения продуктов и нанесения тонких покрытий. Жидкофазное

состояние синтезированных теломерных продуктов позволяет использовать традиционные способы нанесения покрытий с помощью пульверизаторов, кистей и др.

В работе [109] была рассмотрена возможность повышения гидрофобных свойств фторопластового лака за счет введения в его состав теломеров тетрафторэтилена. Проведенные исследования показали, что значение краевого угла смачивания поверхности неанодированного алюминиевого сплава марки Д16АТ, обработанного данным покрытием, повысилось на 7° в сравнении с обработанным исходным фторопластовым лаком.

Запатентован способ получения гидрофобного покрытия на основе низкомолекулярных фрагментов ТФЭ и других фторсоединений из газовой фазы методом десублимации при значениях давления в несколько десятков кПа [110].

Можно заключить, что одним из важнейших недостатков фторполимеров является нерастворимость либо частичная растворимость в промышленных органических растворителях. По этой причине на модифицируемые материалы фторполимеры возможно наносить в виде эмульсий, что не позволяет получать покрытия с высокой устойчивостью, как итог – гидрофобные агенты довольно быстро способны изнашиваться [111]. Помимо всего прочего, на сегодняшний день фторполимеры достаточно дорогостоящи, что ограничивает их массовое применение в производстве.

В Институте химии ДВО РАН (г. Владивосток) были проведены исследования и установлено, что процесс получения порошка ПТФЭ из продуктов пиролиза этого полимера принципиально возможен и более того, экономически и технологически оправдан для промышленного производства. Коллективом авторов были получены патенты на метод получения порошка, на сам продукт, соответствующее оборудование для его производства [112], товарный знак на продукт «Форум» (ФторОРганический Ультрадисперсный Материал) [113] и организовано опытное производство в рамках института. Достоинством предложенного метода является возможность использования в качестве исходного сырья отходов производства промышленного ПТФЭ и изделий из него.

В настоящее время отсутствует эффективная технология вторичного передела отходов этого полимера, и, как следствие, возникает не только экономическая проблема, но и экологическая необходимость утилизации отходов, скопившихся на промышленных предприятиях.

При разработке данного композиционного материала существовал ряд проблем: во-первых, при термической обработке ПТФЭ происходит деструкция с преобладающим выделением в паровую фазу C_2F_4 , несклонного к полимеризации при нормальных условиях [114-115]. Во-вторых, фторированные полимеры, как и большинство остальных органических полимеров, относятся к тем веществам, характеристики которых способны изменяться при внешних воздействиях, например, при термообработке, по этой причине подобрать оптимальный интервал технологических параметров, при которых будет происходить синтез, представляется сложной и наукоемкой задачей. В-третьих, механизм терморазложения фторполимеров является сложным – в процессе терморазложения возможно формирование аэрозолей и частиц в паровой фазе.

1.3.2.1 Ультра- и нанодисперсные порошки ПТФЭ

Одно из перспективных направлений развития фторполимерной химии и технологии – создание новых композиционных материалов на основе фторполимеров [116-117]. Метод лазерной абляции, разработанный в Институте механики металлополимерных систем НАН РБ (г. Гомель) для получения волокнистых продуктов, сопровождается выделением порошков ПТФЭ. Образование порошка реализуется по двум каналам: первый состоит в том, что лазерное излучение выбивает из блочного полимера мелкие твердые частицы тефлона, второй канал связан с переводом макромолекулярного полимера в газообразные фторуглеродные молекулярные фрагменты, из которых посредством полимеризации образуются частицы порошка [118].

Также рассмотрен метод синтеза порошков из продуктов в паровой фазе, полученных термическим воздействием на блочный полимер ПТФЭ, в том числе и отходов [119-120].

Отдельную группу составляют порошки УПТФЭ, полученные термогазодинамическим способом в Институте химии ДВО РАН (г. Владивосток) [121]. Способ заключается в том, что пиролиз ПТФЭ проводят при температурах, при которых выделяемые из полимерного блока олигомеры не распадаются на мономеры, а выносятся газовой средой из горячей зоны в холодную. За счет нуклеативных процессов происходит образование наноаэрозолей размером $(20 \div 50)$ нм. Эти образования являются зародышами, которые эволюционируют в микрочастицы размером $(100 \div 1200)$ нм. Сферические моночастицы порошка представляются двумя видами: монолитные и блочные, но в обоих случаях они покрыты пленочными образованиями из макромолекул CF_2 -групп с низкой молекулярной массой. Продукт ФОРУМ®, получаемый таким способом из промышленных отходов производства блочного ПТФЭ, имеет перспективу применения в качестве антифрикционных и противоизносных добавок к машинным маслам. Этот порошковый материал имеет сложную иерархию самоорганизации и состоит из нескольких типов ПТФЭ (низко- и высокомолекулярной), в чем его принципиальное отличие от промышленных продуктов этого класса.

Композиционные материалы на основе ФП являются перспективными, поскольку введение в полимер неорганических наполнителей существенно улучшает износостойкость материала, устраняя такие технические ограничения применения ФП, как плохая адгезия, хладотекучесть, сложность перевода материала в дисперсное состояние путем механического воздействия [122]. Основной способ получения композиционных материалов – смешение порошкообразного ПТФЭ с наполнителями и последующий прогрев, но поскольку для полимера характерна высокая вязкость даже в расплавленном состоянии, то таким способом сложно добиться гомогенности системы и исключить агломерацию наполнителей. Этим способом невозможно ввести в полимер наноразмерные наполнители, поэтому разрабатываются другие способы получения композиционных материалов на основе ФП.

1.3.2.2 Фторпарафины

Фторпарафины представляют собой низкомолекулярные олигомеры с замещенными группами водорода исходных углеводородов на фтор. В силу свойств (большей пластичности и текучести расплавов, чем у фторполимеров, большей доли трифторметильных групп в составе макромолекул и др.) они эффективны при создании защитных, гидрофобных, трибологических и антиобледенительных покрытий материалов и изделий, путем простого втирания, в частности, применяются в качестве смазок для сноубордов и лыж. В настоящее время промышленное производство товарных ФП марок серии ППУ осуществляется ООО «ГалоПолимер Кирово-Чепецк». ФП относятся к низкомолекулярным фторуглеродным системам. Если фторполимерные материалы активно исследовались экспериментально и теоретически набором различных методов [123], то строение ФП мало изучено, хотя оно определяет их свойства, а, соответственно, и область применения.

Специалистами НИЦ «Курчатовский институт» - ВИАМ под руководством академика РАН, доктора химических наук Бузника В.М. при содействии автора диссертационной работы был проведен ряд исследований строения ФП ряда ППУ. Полученные результаты проведенных исследований позволили понять природу данного типа соединений и возможность их применения в качестве гидрофобного покрытия ВПКМ.

При исследовании ФП методом СТА проводили анализ выделенных газов с использованием ИК-спектроскопии [124]. На рисунке 5 представлены кривые потери масс и сигнала Грама-Шмидта при нагревании образцов ФП различных марок ППУ.

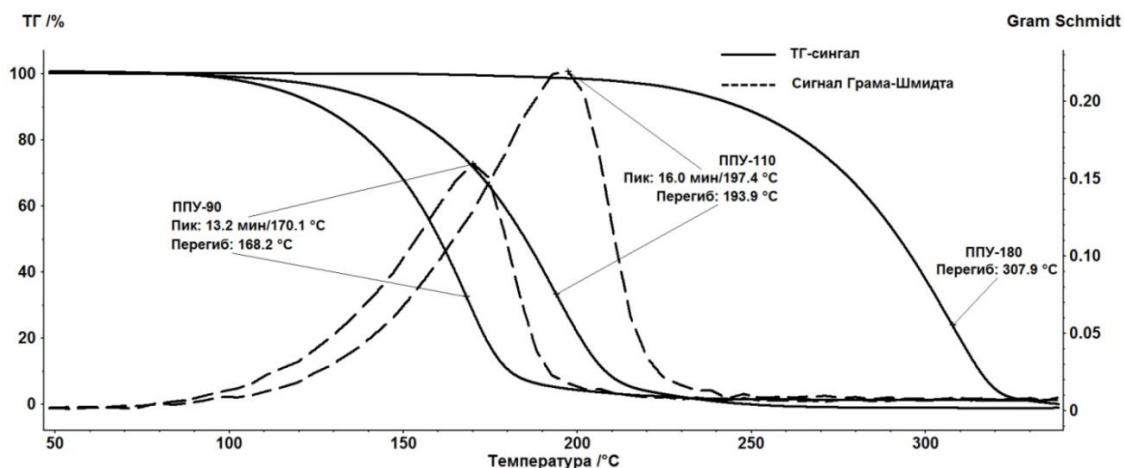


Рисунок 5 – ТГА-кривые и кривые Грама-Шмидта ФП марок серии ППУ.

Проведенные исследования показали, что кривые потери масс и сигналов Грама-Шмидта смещены вправо в ряду ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180, что, говорит об увеличении длины цепей олигомерных молекул, формирующих ФП в данном ряду [125].

Исследование ФП методом масс-спектрометрии, позволило установить, что полученные фрагменты и распределение их интенсивностей (ионный ток) для соединения ППУ-90 согласуются с литературными данными по масс-спектрам линейных молекул C_nF_{2n+2} (где $n = 6 \div 8$) [126]. Кроме того, наиболее интенсивный ионный ток фрагмента CF_3 и распределение фрагментов C_2F_5 и C_3F_5 позволяет предположить о предельном и, по всей видимости, линейном строении выделяемой газообразной фракции, поскольку для фторполиолефинов наиболее интенсивным массовым числом в большинстве случаев являются m/z с двойными связями, например, 181, 131 и др. Однако, следует отметить, что температура плавления и кипения равны $T_{пл} = -86^\circ C$, $T_{кип} = 59^\circ C$ и $T_{пл} = -76^\circ C$, $T_{кип} = 82^\circ C$, для C_6F_{14} и C_7F_{16} , соответственно. По данным ДСК и ТГА температуры плавления и область сублимации для соединений ППУ-90 и ППУ-110 существенно выше температур кипения образцов C_6F_{14} и C_7F_{16} , из чего можно предположить, что фракции ППУ-90 и ППУ-110 после плавления разрушаются с выделением в газовую фазу низкомолекулярной фракции C_nF_{2n+2} (где $n = 6 \div 8$).

В работе [127] установлено, что масс-спектрометр выявил следующие основные по содержанию компоненты продуктов термического воздействия

УПТФЭ при температуре 140°C: C_3F_5 (с интенсивностью пика 100) и CF_3 (с интенсивностью пика 97,4). Концентрация мономера ТФЭ (C_2F_4) соответствует интенсивности пика 30, что относительно немного, хотя это основной продукт термического разложения ПТФЭ.

1.3.3 Гидрофобизация аэрогелей

Возможны несколько подходов придания гидрофобных свойств SiO_2 -аэрогелям. Самый технологически простой способ, как уже было отмечено выше, заключается в использовании алкоксиланов с замещенными группами, способных замещать гидроксильные группы $Si-OH$ на функциональные группы типа $Si-O-Si(CH_3)_3$, характеризующиеся высокой степенью гидрофобности. Распространенными модификаторами являются алкилхлорсиланы, алкилалкоксисиланы и алкилсилазаны [128-130]. При воздействии насыщенных водяных паров на модифицированные данным способом аэрогели, последние способны сохранять исходные значения плотности с незначительным изменением КУС [131]. Помимо того, гидрофобизированные аэрогели показали способность сохранять свои свойства при воздействии высоких температур [132].

Следующим методом повышения гидрофобных свойств АГ является применение в качестве исходных компонентов синтеза аэрогелей алкоксиланов с замещенными группами, в частности – алкилалкоксисиланов, таких как МТМС, метилтриэтоксисилан, диметилдиэтоксисилан [133-134], либо фторсиланов [135-136]. В отличие от первого способа, происходит не просто модифицирование поверхностных силанольных групп, а модификация каждого атома кремния.

Пожалуй, самым распространенным из замещенных алкоксисиланов является МТМС [137]. На его основе получают высокогидрофобные аэрогели с контактным углом смачивания, достигающим 173°. Данные аэрогели обладают также высокой эластичностью и способностью сорбировать неполярные соединения [138].

1.4 Выводы к главе 1

Проведенный анализ литературных данных показал актуальность исследований в области модифицирования разрабатываемых пористых систем, в том числе и ВПКМ, для придания им высокогидрофобных свойств.

Существуют различные способы придания высокогидрофобных свойств гидрофильным по природе материалам, как и множество гидрофобных веществ, с помощью которых возможно провести модифицирование ВПКМ не только на поверхности, но и во всем объеме пористой системы. Дальнейшие исследования в этой области позволят разработать новые высокогидрофобные пористые керамические материалы, которые смогут найти свое применение в изделиях сложных технических систем, эксплуатирующихся в различных климатических условиях, включая арктический и субарктический климат.

В данной работе, для решения поставленных задач в качестве гидрофобных покрытий выбраны низкомолекулярные фторолигомеры, которые возможно нанести:

1. из сверхкритических флюидов;
2. методом конденсации продуктов их пиролиза;
3. жидкофазным нанесением теломерных растворов ТФЭ;
4. низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризацией мономеров ТФЭ.

Кроме того, выбран способ получения мультипористого материала методом СКС гелей на основе кремнийорганических соединений в объеме гидрофильных ВПКМ.

ГЛАВА 2. ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ НАНЕСЕНИЯ ГИДРОФОБНЫХ ФТОРПАРАФИНОВЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОКСИДНЫЕ ВОЛОКНА

2.1 Нанесение тонких фторпарафиновых покрытий по технологии сверхкритических флюидов

Как было отмечено в разделе 1.2.3 литературного обзора, гидрофобную оболочку в виде тонкого равномерного покрытия на однородной поверхности возможно получить на основе фторсодержащих полимеров с применением СКФ, в частности СК-СО₂. Высокомолекулярные фторполимеры, как было сказано выше, частично растворимы в СК-СО₂, а при использовании в качестве гидрофобизатора фторорганического ультрадисперсного материала марки «ФОРУМ», растворить удавалось лишь низкомолекулярную фторолигомерную компоненту. Данное обстоятельство подтолкнуло к использованию в качестве гидрофобного покрытия низкомолекулярного ФП марки ППУ-90, полностью растворимого в СК-СО₂. Первичные исследования нанесения данного ФП с применением технологии СКФ в виде тонкопленочного покрытия были проведены специалистами ИНЭОС РАН на плоских поверхностях, в том числе слюды, и показали свою высокую эффективность.

На рисунке 6 схематически изображена установка для нанесения тонких фторпарафиновых покрытий из СК-СО₂ на поверхность оксидных волокон ВПКМ. В реактор, представляющий собой автоклав высокого давления, выполненный из нержавеющей стали (2) погружается ВПКМ (3) и ФП в рассчитанном количестве, после чего крышка реактора с фторопластовым уплотнителем плотно закручивается. Закрытый реактор с ВПКМ и ФП помещается в термостат (1). Из баллона (7) сжиженный газ СО₂ поступает в насос – генератор давления (8). Напусканьем газа СО₂ через капилляры (5) и игольчатые вентили (4) при помощи генератора давления в реакторе создается заданное давление, которое контролируется манометром (6). После достижения СО₂ нужной температуры и давления происходит этап растворения ФП и

проникновения раствора ФП в СК-СО₂ в объем ВПКМ. Изменение давления СО₂ при нагревании реактора рассчитывается с помощью программного обеспечения, основанного на формуле Бенедикта-Вэбба-Рубина [139]. По окончании экспозиции проводится декомпрессия и охлаждение по определенным показателям для различных экспериментов.

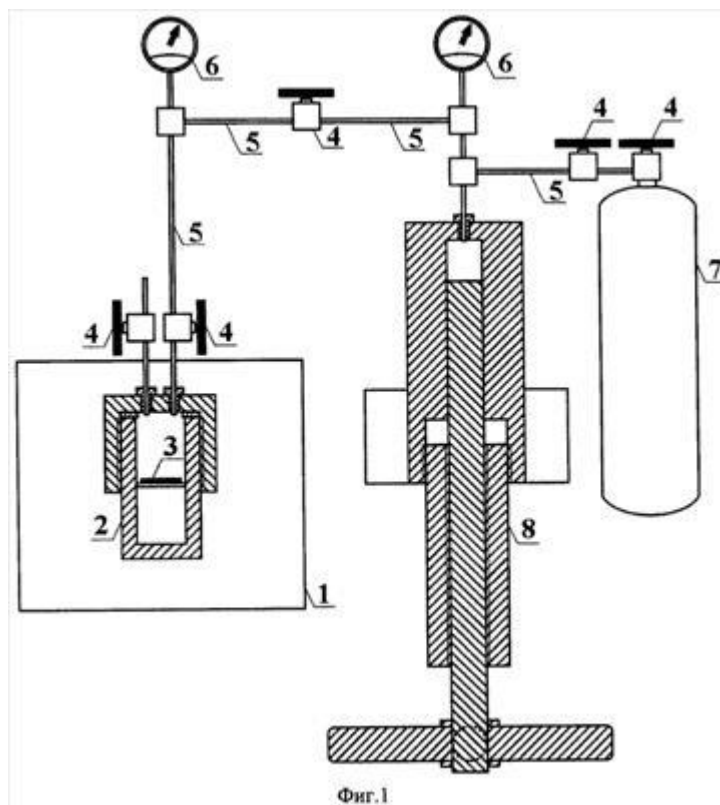


Рисунок 6 – Схематическое изображение установки для нанесения ФП из раствора СК-СО₂ на поверхность оксидных волокон ВПКМ.

Для исследований поведения капли воды на поверхности были модифицированы образцы ВПКМ [140] в виде пластин размером 15×10×3 мм. Образцы ВПКМ и порошок ФП марки ППУ-90 массой $(0,23 \pm 0,05)$ г погружали в реактор объемом 10 см³, после чего проводилась его герметизация. Затем реактор помещали в термостат, температура в котором доводилась до (70 ± 1) °С. Через 15 мин, по установлению термодинамического равновесия, в автоклав нагнетали СО₂ при давлении (20 ± 1) МПа, что обеспечивало сверхкритическое состояние диоксида углерода. Плотность СО₂ при этих условиях, согласно расчету с помощью специальной программы, составляла около 660 кг/м³. Экспозицию в реакторе проводили в течение 3 часов, в течение которых происходило

растворение молекул ФП в СК-СО₂ и их проникновение внутрь образца. Затем производилась декомпрессия реактора в течение (30 ± 1) минут, после чего реактор охлаждали и извлекали обработанный образец ВПКМ.

Технология обработки ВПКМ имеет определенные отличия:

1. возможность контроля толщины тонкопленочных ФП покрытий путем регулирования основных технологических параметров экспозиции (температура, давление и время) в СК-СО₂;

2. СКФ за счет своей высокой проникающей способности позволяет доставлять гидрофобные агенты в открытые поры ВПКМ;

3. ввиду значительного превосходства размера пор межволоконного пространства ВПКМ над размерами звена молекулярной цепи ФП, как и макромолекулы в целом, а также вследствие крайне низкой энергии поверхностного натяжения СК-СО₂, проникновение гидрофобного агента полностью реализуемо;

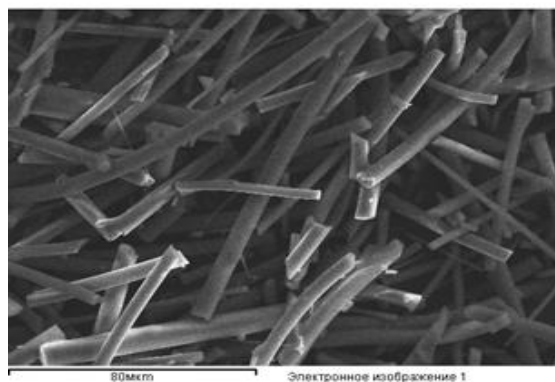
4. путем контроля параметров декомпрессии возможен контроль перехода СО₂ из СК-состояния в газообразное минуя жидкую фазу, тем самым исключить переорганизацию гидрофобного ФП покрытия из-за сил поверхностного натяжения при удалении растворителя;

5. вследствие высокой интенсивности диффузионного процесса в СК-СО₂ возможно сокращение времени экспозиции ВПКМ и всего технологического процесса.

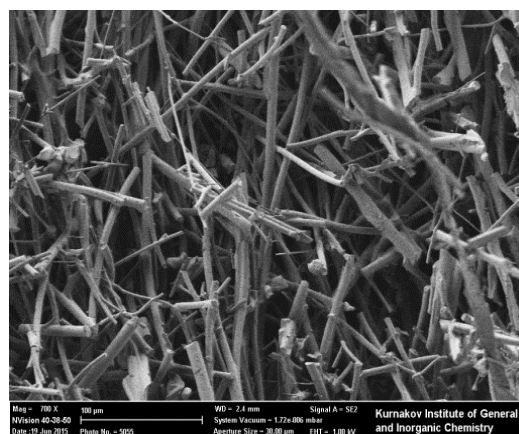
К достоинствам данного процесса стоит отнести и экологическую составляющую, ведь технологию СК-СО₂, в отличие от большинства применяемых опасных и ядовитых органических растворителей, можно причислить к «зеленой химии».

Получение микроизображений образцов ВПКМ, гидрофобизированных ФП, растворенными в СК-СО₂, и анализ его химического состава проводились методом рентгеноспектрального микроанализа в режиме картирования с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl-Zeiss NVision 40, снабженного рентгеновским детектором Oxford Instruments X-Max (80 мм²) при

ускоряющем напряжении 20 кВ. Перед проведением анализа на поверхность образца напылялся электропроводящий слой (Au/Pd) толщиной 7 нм. Карты распределения элементов получены путем усреднения результатов 200 сканирований. Из микрофотографий (рисунок 7) видно, что исследуемые образцы ВПКМ состоят из хаотично направленных во всем объеме волокон преимущественно длиной 50 – 200 мкм и диаметром от 1 до 10 мкм, скрепленных между собой, а некоторые образуют параллельно скрепленные структуры (биволокна). Соединенные между собой волокна обеспечивают жесткость и макроскопическую форму образца. Образец характеризуется высокой пористостью, имеются поры размером до 100 мкм.



а)



б)

Рисунок 7 – Микрофотографии в плоскости (а) и торце (б) образца ВПКМ.

Метод рентгеноспектрального картирования позволяет визуализировать пространственное распределение отдельных химических элементов, что демонстрируется на рисунке 8. В нашем случае это представляется важным, поскольку позволяет оценить характер покрытия ФП оксидных волокон. Изображения по кремнию и кислороду четкие, в сравнении с изображением по фтору, причина этого в малой толщине ФП слоя. Равномерность распределения элементов ФП характерна как для волокон поверхностных слоев, так и внутри объема, последнее следует из анализа срезов. Одинаковая наблюдаемость изображения от стержней верхних и более углубленных (объемных) слоев по элементам, входящим в состав фторполимеров свидетельствует об их

проникновении внутрь образца. Идентичность контуров волокон изображений по кислороду и кремнию с изображением фтора, отображает равномерность покрытия волокон ФП.

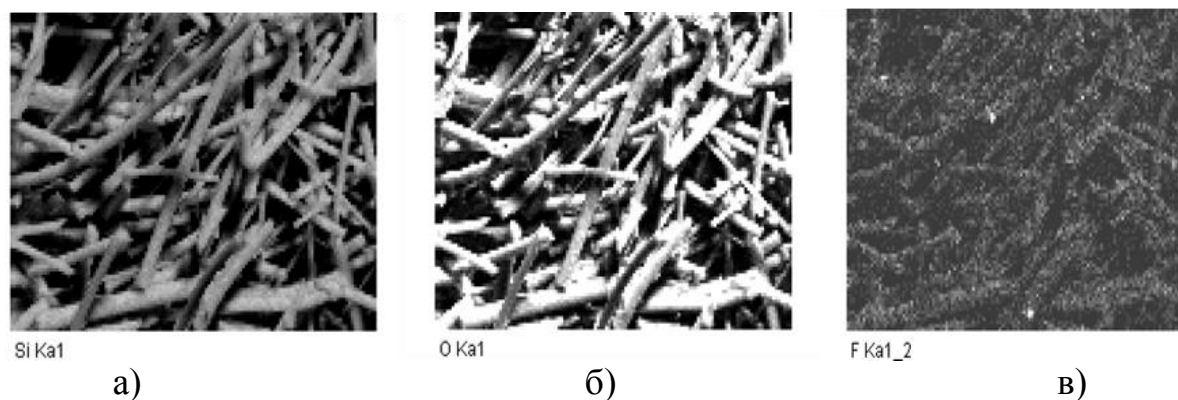


Рисунок 8 – Карта пространственного распределения элементов гидрофобизированных образцов ВПКМ: кремний (а), кислород (б) и фтор (в).

Как отмечалось, необработанный образец мгновенно впитывает каплю воды, а при помещении в воду тонет, опускаясь на дно сосуда, иными словами – материал гидрофилен. После обработки он не тонет в воде, плавая на поверхности в течение длительного времени, что свидетельствует о его переходе в гидрофобное состояние. Были проведены количественные исследования смачивания гидрофобизированного образца. Измерения КУС проводились цифровой обработкой изображения капли воды с использованием установки, описанной в работе [141]. Изучались обе стороны плоского образца в различных точках, и по ним вычислялся средний краевой угол. Для каждого положения водной капли средний угол определялся по 10 последовательным изображениям. Для удаления водорастворимых загрязнений образец предварительно отмывался в воде в течение 5 мин с применением ультразвуковой ванны Град 13-35.

Поскольку поверхность образца имеет значительную макроскопическую неоднородность, то измеренные значения углов в разных участках сильно разнятся. На специально выбранных участках КУС достигает 155° (рисунок 9), что соответствует одному из признаков супергидрофобного состояния [142]. Средний угол смачивания обеих сторон образца имеет практически одинаковые значения: $(142,9 \pm 3,5)^\circ$ и $(142,1 \pm 4,9)^\circ$. Скатывание капли воды не наблюдается на обеих сторонах образца, что следует связать с устанавливающимся смешанным

гомогенно-гетерогенным режимом смачивания. По-видимому, текстура образца, формируемая при его создании, не отвечает условию многомодальности рельефа.

Важной характеристикой смачиваемости поверхности является эволюция угла смачивания и поверхностного натяжения на границе вода/пар при длительном контакте капли с исследуемым материалом в условиях насыщенных водяных паров [143]. Данные по временному изменению указанных параметров представлены на рисунке 11 для участка с максимальным краевым углом. Можно выделить три участка: в первые десять минут происходит уменьшение угла от 155° до 150° ; затем на промежутке 10 – 100 минут имеет место более медленная вариация угла до 146° ; далее идет плато, сохраняющееся на всем временном отрезке измерений (до 300 минут). В целом, за 5 часов контакта угол упал на девять градусов. Схожая тенденция просматривается и для поверхностного натяжения.

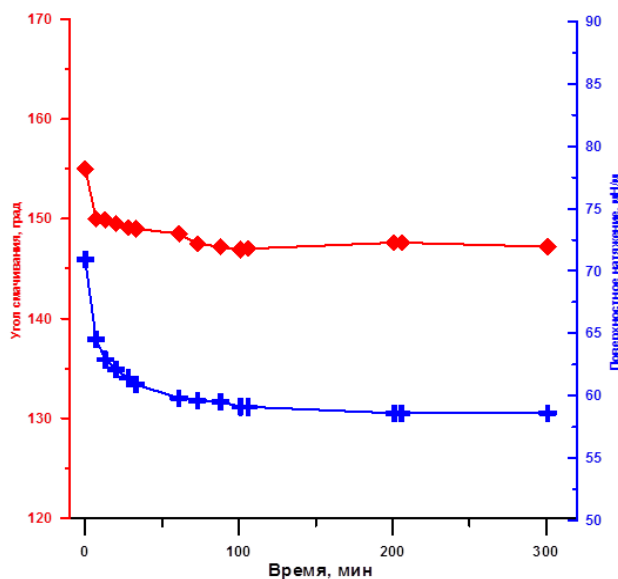


Рисунок 9 – Эволюция угла смачивания и поверхностного натяжения при длительном контакте с гидрофобизированным образцом ВПКМ.

Объяснить наблюдаемую зависимость можно предполагая, что при контакте воды с волокнами происходит частичная десорбция ФП с поверхности – первые два этапа. Кроме того, миграция ФП с границы SiO_2 /капля на поверхность капля/воздух вызывает снижение поверхностного натяжения капли.

2.2 Нанесение фторпарафиновых покрытий методом конденсации их продуктов пиролиза

В разделе 1.3.2 литературного обзора было упомянуто, что проведенные исследования по гидрофобизации подложки из неанодированного алюминиевого сплава марки Д16АТ растворами ФП марок ППУ во фторорганических растворителях и расплавом ФП марки ППУ-180 привели к повышению гидрофобных свойств поверхности подложки по сравнению с фторопластовым лаком, модифицированным теломерами ТФЭ. Поэтому было принято решение опробовать в качестве гидрофобных составов для модификации образцов ВПКМ:

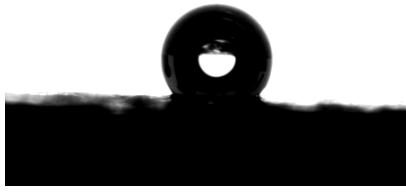
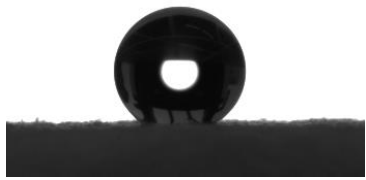
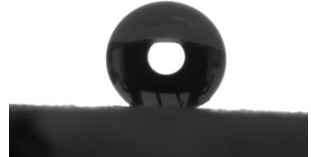
1. растворы ФП марки ППУ-90;
2. теломеры ТФЭ;
3. гидрофобную систему на основе фторсополимера Ф-32Л марки «В» с добавлением теломеров ТФЭ в ацетоне.

Результаты по определению значений КУС поверхности модифицированных образцов ВПКМ представлены в таблице 1.

Измерения КУС образцов ВПКМ с гидрофобными покрытиями проводили методом фиксации изменения геометрии капли воды. КУС – угол, образованный каплей воды на соприкосновении границ трех фаз: капли жидкого вещества, поверхности твердого тела и газа (атмосферы). В случае если значение поверхностного натяжения капли воды выше свободной энергии поверхности твердого вещества, то данная капля будет находиться на такой поверхности, не растекаясь и не впитываясь. В зависимости от степени гидрофобности поверхности твердого тела, капля воды имеет геометрию от полушара до шарообразной формы. Для определения значения КУС поверхностей используется автоматизированный оптический анализатор марки ОСА 15 Pro, с диапазоном измерения поверхностного и межфазного натяжения (0,01 ÷ 2000) мН/м, разрешением $\pm 0,05$ мН/м, диапазоном измерения углов (0 ÷ 180)°, относительной погрешностью измерений 0,1°. Исследуемый образец ВПКМ выставляется на рабочую зону анализатора так, чтобы его поверхность была в фокусе объектива. На поверхность гидрофобизированного ВПКМ наносят

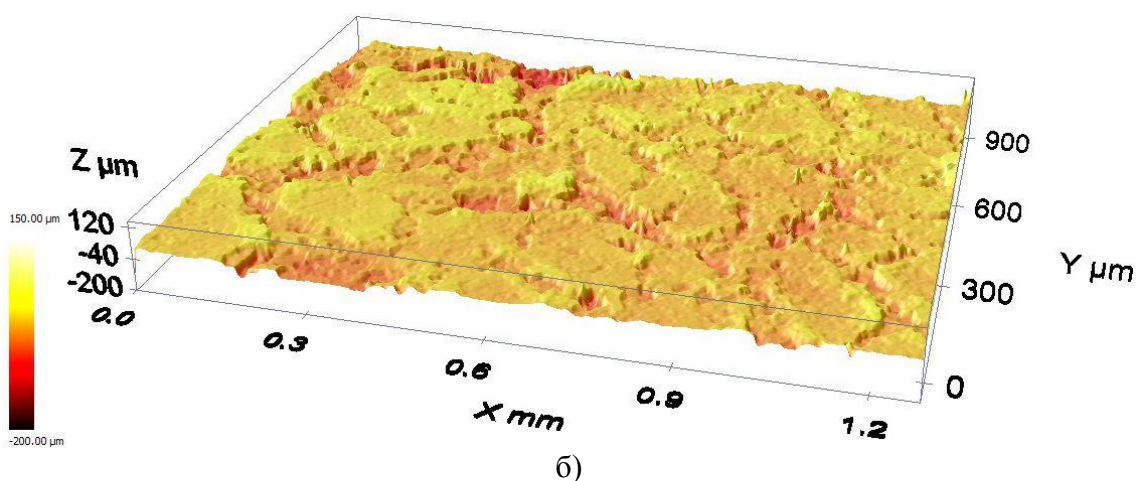
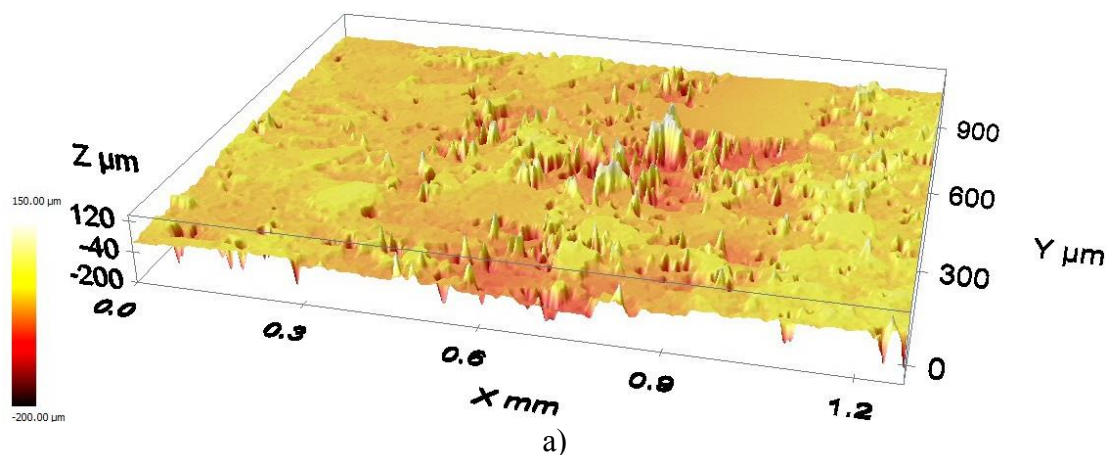
каплю воды заданного объема (от 2 до 14 мкл) при помощи автоматизированного шприц-модуля. Через запрограммированный промежуток времени (как правило – 20 секунд) в течение заданного времени эксперимента (как правило – одна минута) производится фотографический снимок капли воды на поверхности образца. Исходя из геометрии капли жидкости, автоматическая система определяет КУС, затем подсчитывается среднее арифметическое значение КУС в данной точке в течение заданного временного интервала. Для высокой степени достоверности результатов эксперимента проводится измерение значений КУС пяти капель жидкости в различных точках выбранной области образца ВПКМ. Далее рассчитывается среднее арифметическое значение КУС пяти капель.

Таблица 1 – Краевой угол смачивания поверхности модифицированных образцов ВПКМ

Гидрофобное покрытие	Краевой угол смачивания, град	Фото капли на поверхности образца
Раствор ППУ-90	$108 \div 138$	
Теломерный раствор ТФЭ	$0 \div 148$	
Фторсополимер Ф-32Л + теломерный раствор ТФЭ в ацетоне	$126 \div 147$	

Как видно, наиболее эффективным оказалась гидрофобная система на основе фторсополимера с добавлением теломерного раствора ТФЭ в ацетоне, что можно объяснить сплошностью покрытия поверхности пористого керамического материала, что в свою очередь подтверждается морфологией (3D-профилограммой) его поверхности (рисунок 10в). Недостатком такого

покрытия является малое значение глубины проникновения гидрофобного состава ввиду его высокой вязкости, что не позволит модифицировать пористый материал во всем его объеме. Значительный разброс значений краевого угла смачивания поверхности модифицированной подложки при помощи раствора ФП марки ППУ-90 говорит о неравномерности и несплошности (рисунок 10а) покрытия волокон пористого материала. Использование теломеров ТФЭ для придания высокогидрофобных свойств пористому керамическому материалу не привело к желаемому эффекту, что можно связать с «островным» типом гидрофобного покрытия поверхности ВПКМ, как это видно из 3D-профилограммы (рисунок 10б), полученной с помощью 3D профилометр-конфокального микроскопа Plu Neox с относительной погрешностью измерения линейных размеров не более 0,25%.



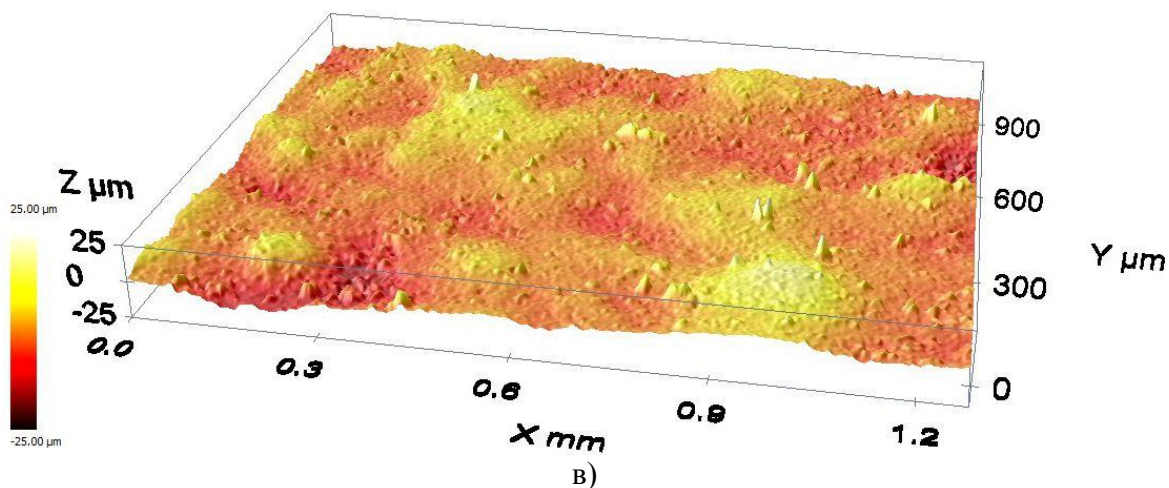


Рисунок 10 – Морфология (3D-профилограммы) поверхности модифицированных образцов ВПКМ: раствором ППУ-90 (а), раствором ТФЭ (б) и гидрофобной системой на основе фторсополимера Ф-32Л марки «В» с добавлением теломерного раствора ТФЭ в ацетоне(в).

При изучении ФП марок ППУ-90, ППУ-120 и ППУ-180, описанных в литературном обзоре, было установлено, что уже при незначительно высоких температурах (порядка 100 °С для ППУ-90), фторолигомеры начинают деструктировать и переходить в газовую фазу, а при охлаждении – конденсироваться на поверхностях. Учитывая вышесказанное и опираясь на имеющийся опыт, была опробована технология гидрофобизации фторпарафинами ВПКМ. Основная идея данной технологии заключалась в следующем: на одну из поверхностей массивного ВПКМ равномерно распределяли ФП марки ППУ, далее небольшим усилием пальцами рук втирали частицы ФП, затем образец ВПКМ с ФП подвергали термической обработке при температуре, обеспечивающей сублимацию ФП с выделением низкомолекулярных фторуглеродных фрагментов в камере печи, далее, при охлаждении, происходила десублимация фторуглеродов из газовой фазы на поверхности оксидных волокон в объеме образца ВПКМ.

Исследование поверхности модифицированного образца при помощи профилометрии показало, что покрытие носит сплошной характер, без разрывов и трещин (рисунок 11).

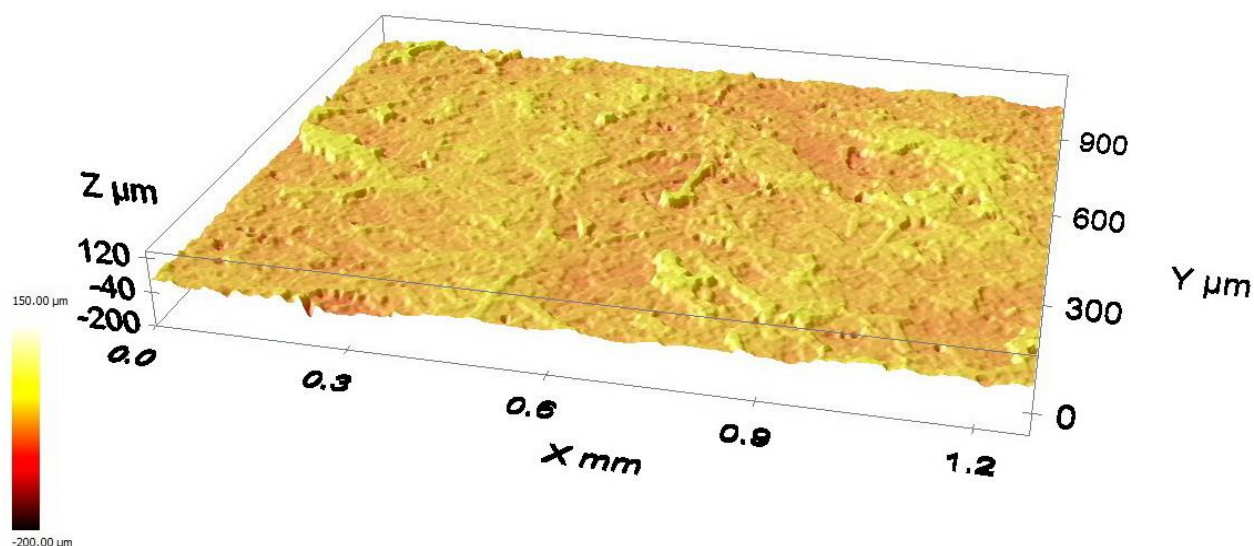


Рисунок 11 – Морфология (3D-профилометрия) поверхности ВПКМ, модифицированного расплавом ФП марки ППУ-90.

Проведенные исследования по определению КУС гидрофобизированного расплавом фторпарафинов ВПКМ показали, что материал находится в высокогидрофобном состоянии, когда краевой угол смачивания водой его поверхности достигал значений 145° , а при нанесении на поверхность материала воды, последняя собирается в большую каплю в форме эллипсоида, не растекаясь по поверхности (рисунок 12), а при незначительном наклоне образца, стекает с него.



Рисунок 12 – Фотография воды на поверхности образца ВПКМ, модифицированного ФП марки ППУ-90.

2.3 Низкотемпературная пострadiaционная прививочная полимеризация

В разделе 1.3.2 литературного обзора упоминалось о методе нанесения гидрофобных, антифрикционных ТФЭ покрытий с помощью теломерных растворов, полученных с использованием ионизирующего излучения. Как уже упомянуто выше теломеры ТФЭ добавляли во фторполимерный лак и использовали как самостоятельный агент для придания высокогидрофобного состояния ВПКМ.

В проведенных ранее работах рассматривался способ нанесения ПТФЭ покрытий на поверхность подложки методом низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации. Показано, что полимеризацию ТФЭ инициируют ион-радикальные центры, образующиеся при радиоллизе подложки. Активацию прививочной полимеризации проводят обычно термическим или плазменным методом, введением радикальных инициаторов или облучением. Радиационный метод в сочетании с низкими температурами обработки позволяет проводить радиационную прививочную полимеризацию многих мономеров, которые в чистом виде при низкой температуре либо не полимеризуются, либо дают низкий выход полимера [144-146].

Совместно со специалистами ИПХФ РАН проведены исследования [147] по нанесению ПТФЭ покрытий на поверхность оксидных волокон, в том числе, в объеме ВПКМ методом низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации. Изучались бруски из ВПКМ размером 5×5×20 мм. Образцы для проведения экспериментов готовили следующим образом:

- в стеклянную калориметрическую ампулу помещали исследуемый материал;
- ампулу с образцом ВПКМ прогревали при 393 К в течение 1 часа и вакуумировали для удаления адсорбированных газов;
- в охлажденную до 77 К ампулу намораживали ТФЭ в определенном весовом соотношении;
- запаивали ампулу.

Приготовленный таким образом образец ВПКМ медленно нагревали до температуры 300 К и выдерживали в течении (1 ÷ 2) часов. При этом происходила сорбция ТФЭ волокном. Затем ампулу вновь охлаждали до 77 К и проводили гамма-облучение на установке «Гамматок-100» при этой температуре для накопления активных центров. Поглощенная доза излучения составляла 30 кГр. Облученные образцы помещались в блок калориметра и медленно нагревались до 300 К. В ходе нагревания активные центры, образовавшиеся на подложке, инициируют прививочную полимеризацию ТФЭ на волокнах с образованием химической связи фторуглеродных групп с оксидной подложкой. Образующиеся фторуглеродные цепочки обеспечивают высокогидрофобные свойства материала. После нагревания образца до комнатной температуры непрореагировавший мономер удалялся и гравиметрически определялся выход полимера. Величина привеса привитого ПТФЭ составляла ~3–4% относительно массы ВПКМ.

Под действием γ -лучей активные центры образуются по всему объему системы «сорбент + мономер» и при нагреве создаются условия ковалентной прививки молекул мономера на внешнюю и внутреннюю поверхности сорбента. Низкие температуры способствуют стабилизации активных центров, которые можно фиксировать с помощью ЭПР на ранних стадиях инициирования и роста полимерных цепей. В криогенных условиях заметно снижается также выход гомополимера по сравнению с комнатной температурой.

Стадия инициирования включает взаимодействие ион-радикальной частицы подложки с молекулой мономера (ТФЭ) с образованием активного растущего радикала. О радикальном росте полимерных цепей свидетельствует появление концевых фторалкильных радикалов $\sim\text{CF}_2\text{-CF}_2$, зарегистрированных методом ЭПР-спектроскопии. Ковалентные связи полимера с подложкой (C-Si) были зафиксированы методом ИК-спектроскопии. Эффективность низкотемпературной графт-полимеризации ТФЭ зависит от сорбции мономера и природы сорбента: максимум наблюдается для Al_2O_3 , затем – SiO_2 .

Схематическое изображение процесса прививки ТФЭ на поверхности кварцевых волокон представлено на рисунке 13.

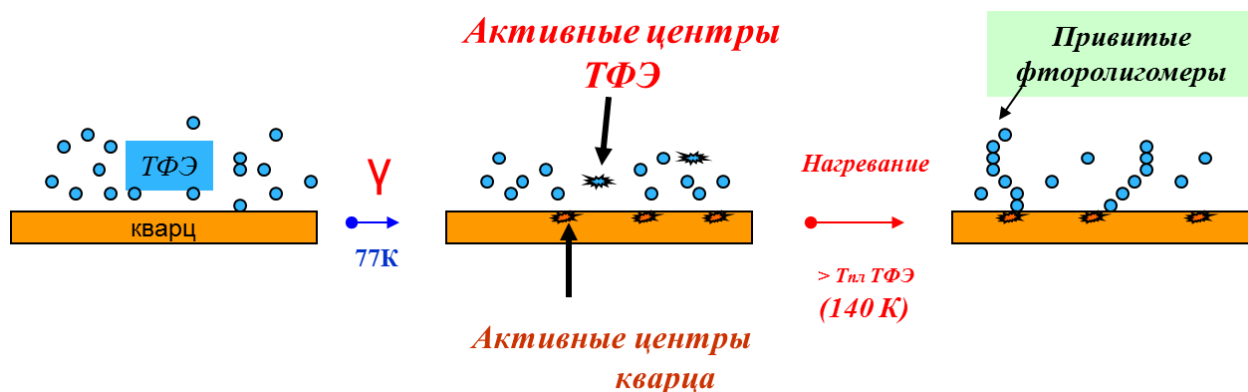


Рисунок 13 – Схематическое изображение процесса низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации ТФЭ на поверхности оксидных волокон.

Анализ структуры и химического состава образца проводили методом рентгеноспектрального микроанализа в режиме картирования с использованием сканирующего электронного микроскопа Carl-Zeiss NVision 40, снабженного рентгеновским детектором Oxford Instruments X-Max (80 мм²) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Перед проведением анализа на поверхность образца напылялся электропроводящий слой (Au/Pd) толщиной 7 нм. Карты распределения элементов получены путем усреднения результатов 200 сканирований. Из микрофотографии (рисунок 14) видно, что исследуемые образцы ВПКМ состоят из стержней длиной (50 ÷ 200) мкм и диаметром от 1 до 5 мкм, преимущественно ориентированных в плоскости образца. Стержни соприкасаются, закрепляясь в этих местах, что обеспечивает жесткость и макроскопическую форму образца.

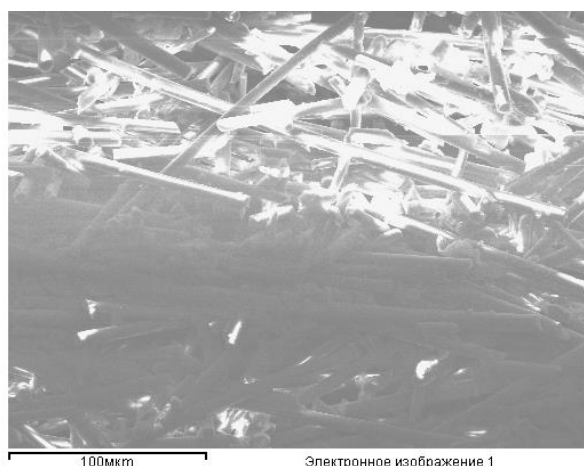


Рисунок 14 – Микрофотографии образца ВПКМ.

Методом рентгеноспектрального картирования удалось визуализировать пространственное распределение отдельных химических элементов (рисунок 15).

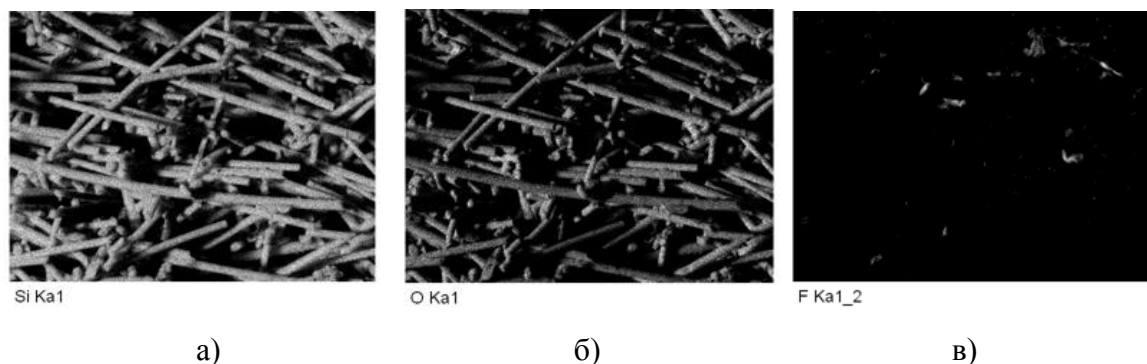


Рисунок 15 – Карта пространственного распределения элементов в гидрофобизированном образце ВПКМ: кремний (а), кислород (б), фтор (в).

Идентичность карт по кремнию и кислороду показывает контуры волокон ВПКМ. Карты по фтору лишь частично повторяют контуры изображений по кремнию и кислороду, что в совокупности с высокогидрофобным состоянием материала и измеренными значениями угла смачивания, составляющего 142° (рисунок 16), определенного при помощи автоматизированного оптического анализатора марки ОСА 15 Pro, может говорить о том, что гидрофобный материал нанесен не на всю поверхность волокон.

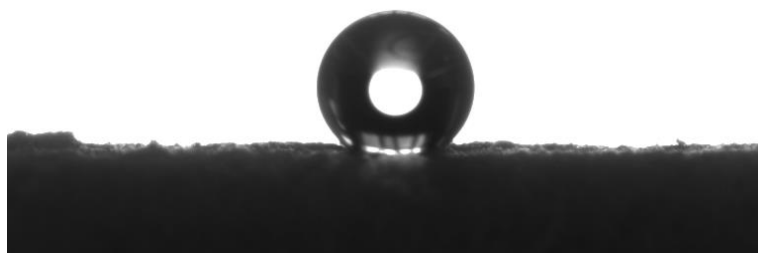


Рисунок 16 – Изображение капли воды на поверхности образца ВПКМ, гидрофобизованного методом низкотемпературной пострadiационной прививочной полимеризации ТФЭ.

Образец дополнительно исследовали методом СТА и масс-спектрометрического анализа газообразных продуктов термолiza (рисунок 17). Исследования проводились на синхронном термоанализаторе STA 449 F1, снабженном квадрупольным масс-спектрометром QMS 403C. Измерительная ячейка нагревалась со скоростью 10 К/мин. При этом регистрировались два

сигнала: сигнал ДСК и масса. Первый сигнал характеризует тепловые эффекты, происходящие в образце, второй – потерю массы образца. Продувка измерительной ячейки осуществлялась смесью воздуха (скорость продувки 70 мл/мин) и аргона (скорость продувки 30 мл/мин).

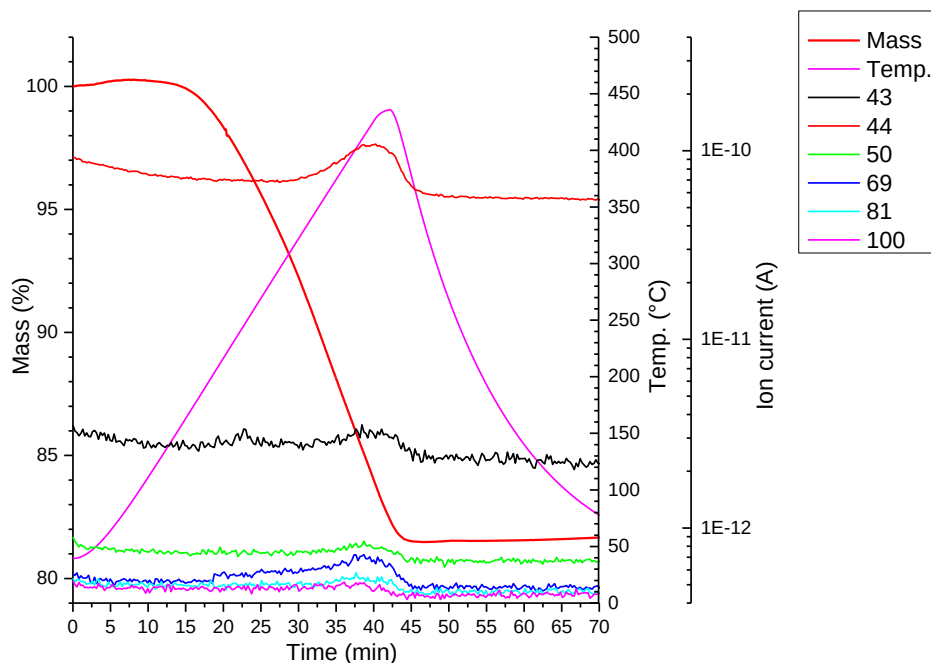


Рисунок 17 – Результаты термического анализа, а также масс-спектрометрического определения продуктов пиролиза образца ВПКМ, гидрофобизированного методом низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации ТФЭ.

Выделившиеся в процессе деструкции продукты разложения по кварцевому капилляру поступали в квадрупольный масс-спектрометр, в котором осуществлялся анализ состава газовой смеси по массовым числам ее компонентов.

Монотонная потеря массы для образца начинает наблюдаться при температуре ~ 120 °C, и общая потеря массы при нагревании до 450°C составляет ~ 18 %. Согласно полученным данным, в масс-спектре газообразных продуктов термолиза анализируемого образца при температурах выше 350 °C появляются сигналы, отвечающие значениям m/z 43 (C_2F), 44 (CO_2), 50 (CF_2), 69 (CF_3), 81 (C_2F_3), 100 (C_2F_4). Выделение CO_2 , скорее всего, связано с окислением углерода (обугливанием) следовыми количествами кислорода в аргоне, что подтверждается изменением цвета образца с белого на серо-коричневый. Для сравнения на

рисунке 18 приведен масс-спектр фтористого этилена.

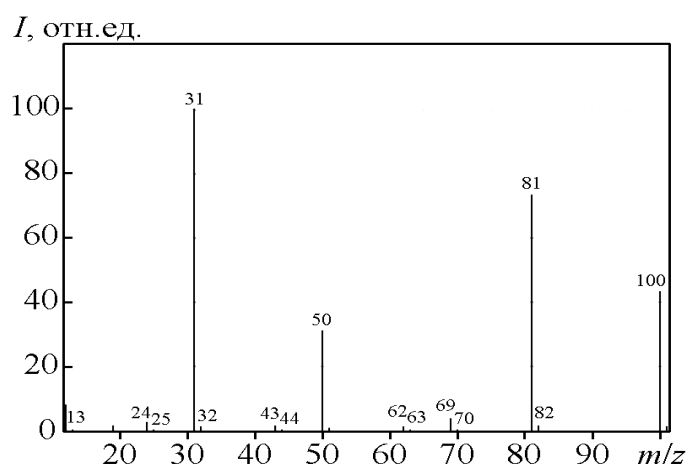


Рисунок 18 – Масс-спектр фтористого этилена.

Методом инфракрасной (ИК) спектроскопии невозможно провести анализ высокопористого материала с низким содержанием (до 5%) фторполимеров, поэтому проведено исследование на кварцевых волокнах марки ТКВ, являющихся исходным компонентом ВПКМ типа ТЗМК. Анализ ИК-спектров продуктов пиролиза таких волокон, покрытых ПТФЭ с использованием метода низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации, показал, что по сравнению с исходными волокнами ТКВ, они характеризуются наличием более интенсивных полос поглощения при 1154 и 1220 см^{-1} , относящихся к колебаниям CF_2 -групп (рисунок 19).

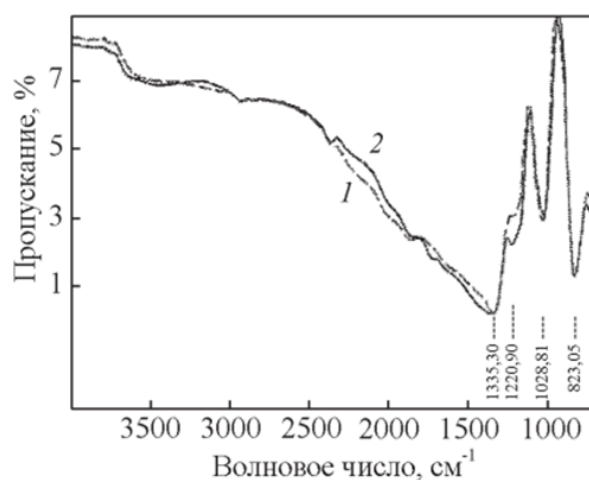


Рисунок 19 – ИК-спектры продуктов пиролиза исходных (1) и модифицированных ТФЭ (2) кварцевых волокон марки ТКВ.

Таким образом, впервые была опробована технология нанесения гидрофобных покрытий фторолигомеров на волокна диоксида кремния, а также на образцы пористого керамического материала с использованием метода низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации ТФЭ. Подобраны режимы обработки, позволяющие наносить покрытия на волокна, обеспечивая высокую гидрофобность материалов на их основе. Выявлены особенности покрытия ПТФЭ оксидных волокон и его состав.

К основным недостаткам технологии гидрофобизации материала с использованием метода низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации ТФЭ стоит отнести ограничение допустимых размеров обрабатываемых образцов ВПКМ, обусловленное размерами ампул и камеры радиоллиза, а также низкую экологическую безопасность данного процесса.

2.4 Выводы к главе 2

Первичные исследования методом растровой электронной микроскопии с энергодисперсионным анализом демонстрируют равномерность распределения ФП покрытий во всем объеме ВПКМ, а не только на его поверхности. Исследование поведения капли воды на поверхности модифицированных образцов показало, что материал находится в стабильном высокогидрофобном состоянии.

Наиважнейший недостаток способа получения высокогидрофобного пористого керамического материала методом нанесения ФП из раствора в СК-СО₂ – ограничение объемов модифицируемых образцов ВПКМ размерами реактора, в котором проходит технологический процесс.

Продемонстрирован метод низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации ТФЭ к поверхности оксидных волокон в объеме ВПКМ. К основным недостаткам данной технологии гидрофобизации материала стоит отнести ограниченность габаритов обрабатываемого ВПКМ, связанную с размерами ампул и камеры радиолиза, низкую экологическую безопасность данного процесса, а также высокую стоимость, связанную с обслуживанием технологического оборудования.

На основании проведенных исследований предложены способы гидрофобизации ВПКМ фторпарафином марки ППУ-90:

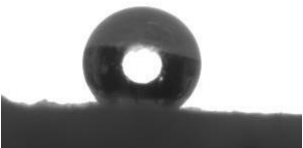
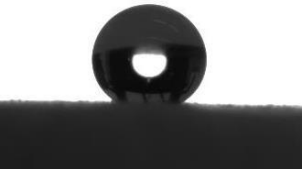
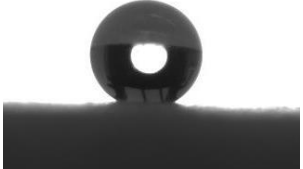
1. методом нанесения ФП из раствора в СК-СО₂;
2. методом конденсации продуктов их пиролиза.

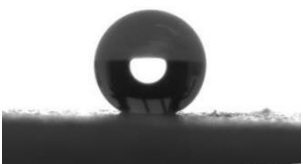
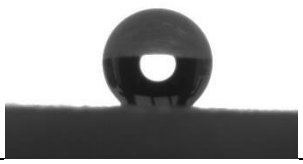
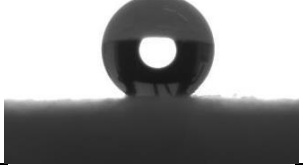
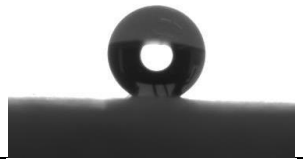
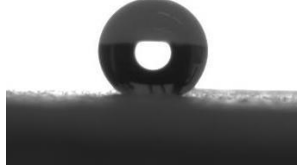
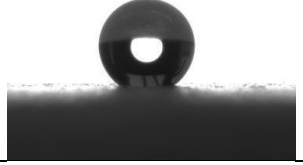
ГЛАВА 3. ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОГИДРОФОБНЫХ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ С ПРИМЕНЕНИЕМ ФТОРПАРАФИНОВ

3.1 Отработка технологических режимов нанесения тонких гидрофобных покрытий из сверхкритического диоксида углерода

Для понимания механизма придания высокогидрофобных свойств ВПКМ и их сохранения при эксплуатации в экстремальных условиях (относительная влажность $\sim 100\%$, принудительное погружение в воду, естественные осадки, замораживание/оттаивание) отработаны технологические режимы экспозиции и декомпрессии образцов ВПКМ в виде дисков диаметром $(16,0 \pm 0,1)$ мм и толщиной $(2,8 \pm 0,3)$ мм с растворенными в СК- CO_2 ФП марки ППУ-90. Установлена зависимость изменения краевого угла смачивания от технологических режимов. Результаты исследований представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Влияние технологических режимов получения ФП гидрофобных покрытий на КУС

№ п/п	Параметры обработки							m, мг	КУС, град	Фото капли воды на поверхности
	m° , мг	$V_{\text{реактора}}$, мл	p , атм	t , $^\circ\text{C}$	$\tau_{\text{эксп}}$, час	$\tau_{\text{дек.}}$, мин	$t_{\text{дек.}}$, $^\circ\text{C}$			
1	150	35	300	70	3	31	20	166	145,1	
2	120	35	300	70	3	29	20	133	143,8	
3	141	35	300	70	3	33	20	146	145,9	

4	166	35	150	70	3	35	20	162	146,3	
5	195	35	300	70	3	0,05	20	194	139,0	
6	135	35	150	70	3,5	50	70	135	157,4	
7	123	35	150	70	3,5	52	70	121	162,4	
8	136	35	300	70	3	45	20	133	142,7	
9	174	35	300	70	3	47	20	145	144,4	
10	145	35	300	70	3	48	20	136	148,4	

m^0 – масса исходного образца ВПКМ;

$\tau_{\text{эксп}}$ – время экспозиции в реакторе;

$\tau_{\text{дек}}$ – время декомпрессии реактора;

$t_{\text{дек}}$ – температура в термостатирующей ванне при декомпрессии реактора;

m – масса модифицированного образца ВПКМ.

Как видно из таблицы 2, важную роль играют условия декомпрессии. При длительной декомпрессии без понижения температуры в термостатирующей ванне (образцы 6 и 7) значение КУС модифицированных образцов максимально. Судя по диаграмме состояния, представленной на рисунке 20, при быстром

понижении температуры и медленном понижении давления в реакторе, диоксид углерода переходит из сверхкритического состояния в жидкое, при этом растворимость низкомолекулярных ФП резко падает, и их осаждение на поверхности оксидных волокон происходит неравномерно, что обусловлено поверхностными эффектами жидкого растворителя.

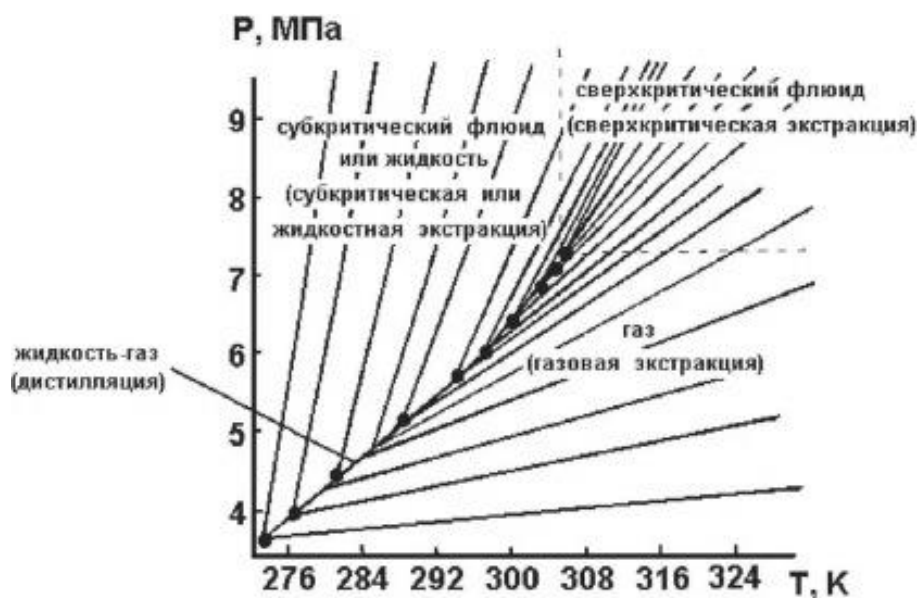


Рисунок 20 – Диаграмма состояния CO₂ в зависимости от температуры и давления [148].

При медленном понижении давления в реакторе с сохранением температуры на уровне перехода из сверхкритического состояния в газообразное, фторпарафины, постепенно теряя растворимость, равномерно осаждаются на оксидные волокна во всем объеме пористого керамического материала, придавая ему супергидрофобные свойства.

Как видно из значения КУС образца 5 чрезмерно быстрая декомпрессия существенно влияет на смачиваемость в худшую сторону, образец впитывал каплю воды (рисунок 21). Вероятно, что при чрезмерно быстром снижении давления диоксид углерода из сверхкритического состояния интенсивно переходит в газообразное, и молекулы ФП, мгновенно теряя растворимость в нем, не способны сорганизоваться на поверхности оксидного волокна в виде равномерного покрытия.

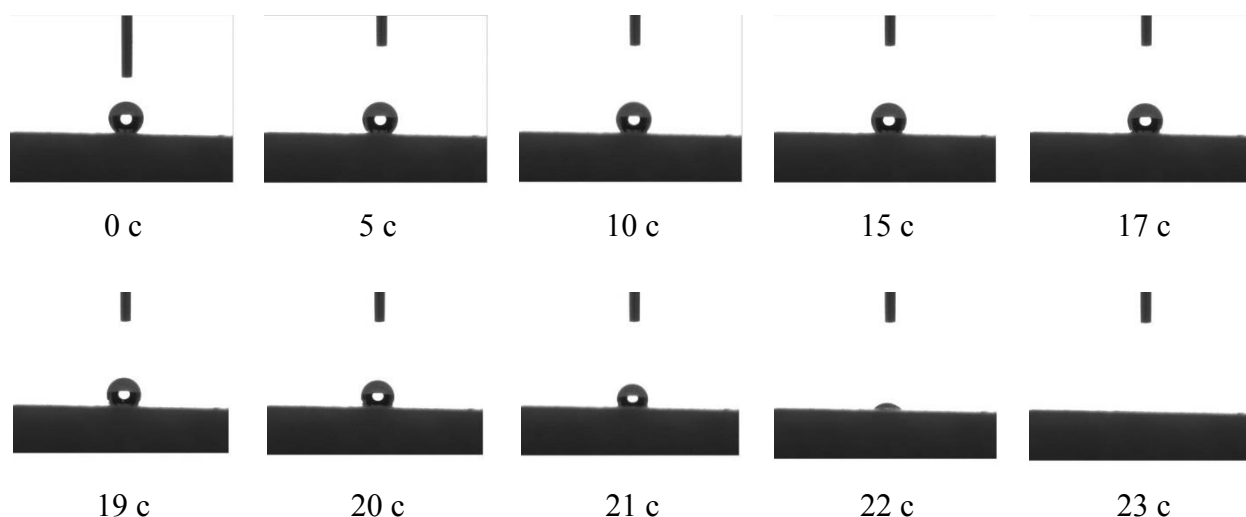


Рисунок 21 – Динамика поведения капли воды на поверхности образца №5 в течение 23 секунд.

При понижении давления нагнетаемого в реактор CO_2 с 300 до 150 атм (образец 4) при сохранении остальных режимов, КУС поверхности модифицированного ВПКМ остается на том же уровне, что говорит о растворении низкомолекулярных ФП при пониженном давлении. Следовательно, для оптимизации параметров экспозиции образцов ВПКМ в СКФ, дальнейшие исследования рационально было проводить при данных условиях.

Исходя из условий обработки образцов 4 и 5, принято решение увеличить время экспозиции и декомпрессии, и, как показали исследования КУС образцов 6 и 7, были найдены оптимальные режимы. Для подкрепления данных выводов проведены исследования еще трех образцов при том же времени декомпрессии, но повышенном давлении диоксида углерода и пониженном времени экспозиции (образцы 8, 9 и 10). Результаты проведенных исследований КУС показали, что уменьшение времени декомпрессии на (3 ÷ 5) мин, которое можно связать с «человеческим фактором», сказывается на значительном уменьшении КУС поверхности модифицированных образцов ВПКМ.

В лабораторных и натурных условиях проведены исследования по влагопоглощению (сорбционной влажности) модифицированных растворенными в СК- CO_2 ФП марки ППУ-90 образцов ВПКМ.

Для проведения лабораторных исследований влагопоглощения при относительной влажности $\sim 100\%$ и температуре $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ были отобраны три образца (№№ 1 ÷ 3 из таблицы 2). Лабораторные исследования проводили в

эксикаторе над зеркалом воды (рисунок 22), Массу образцов и значения КУС измеряли спустя 24 и 336 часов экспозиции.



Рисунок 22 – Процесс испытания по определению влагопоглощения модифицированных образцов ВПКМ в эксикаторе над зеркалом воды.

Результаты лабораторных испытаний влагопоглощения приведены в таблице 3.

Таблица 3 – результаты лабораторных исследований влагопоглощения модифицированных ВПКМ

№ п/п	m, мг	КУС, град	Масса после экспозиции, мг		КУС после экспозиции, град		Влагопоглощение, %	
			24 ч	336 ч	24 ч	336 ч	24 ч	336 ч
1	166	145,1	164	155	149,3	146,2	-1,7	-6,9
2	133	143,8	130	128	142,4	139,8	-2,3	-3,5
3	146	145,9	144	135	148,5	147,5	-1,2	-7,6

Проведенные исследования показали, что при длительном контакте гидрофобизированных образцов с насыщенными водяными парами влагопоглощения не наблюдается, более того, происходит потеря масс, что, возможно, связано с частичной десорбцией ФП с поверхности волокон и из объема пористого материала. На это указывает и увеличение краевого угла смачивания, которое можно связать с образованием более сложной морфологии их поверхности на оксидных волокнах пористого материала, способствующей переходу из гомогенного в смешанный гомогенно-гетерогенный режим смачивания, при котором капля воды находится на границе раздела трех фаз:

жидкость/газ/твердое тело.

Как видно из представленных результатов, гидрофобизированные образцы ВПКМ сохраняют свое высокогидрофобное состояние на протяжении длительной экспозиции в условиях насыщенных водяных паров, что говорит о перспективе их практического применения во влажных условиях.

В результате проведенных лабораторных испытаний установлено, что образец 5, полученный при тех же технологических режимах обработки ВПКМ, но при значительно меньшем времени декомпрессии, характеризуется меньшим значением КУС водой его поверхности, а после экспозиции во влажных условиях значение КУС падает (рисунок 23 б) с одновременным ростом значения влагопоглощения. Спустя 336 часов экспозиции во влажных условиях капля воды при измерении КУС впитывается, что говорит о потере гидрофобных свойств модифицированного фторолигомерами образца.

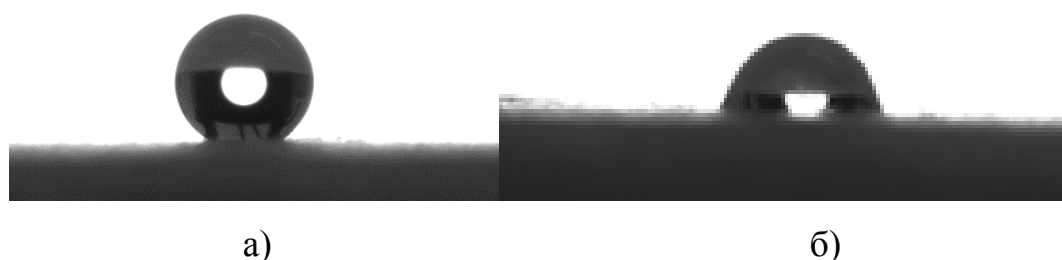


Рисунок 23 – Капля воды на поверхности модифицированного образца 1 (а) и образца 5 (б) после их экспозиции в эксикаторе над зеркалом воды в течение 72 часов.

Для проведения натурных климатических испытаний три пластины образцов ВПКМ размером $20 \times 15 \times 5$ мм и порошок ФП марки ППУ-90 массой $(0,44 \pm 0,05)$ г погружали в реактор объемом 35 см^3 , после чего проводилась его герметизация. Затем реактор помещали в термостат, температура в котором доводилась до $(70 \pm 1) ^\circ\text{C}$, через 15 мин. После установления термодинамического равновесия, в автоклав нагнетали CO_2 при давлении (15 ± 1) МПа, что обеспечивало сверхкритическое состояние диоксида углерода. Время экспозиции образцов ВПКМ в реакторе составляло 2 часа, при этом происходило растворение ФП в СК- CO_2 и его проникновение внутрь образцов. После чего производилась декомпрессия реактора в течение 30 минут при температуре $(70 \pm 1) ^\circ\text{C}$,

обработанные образцы ВПКМ извлекались.

Натурные испытания проводили в Центре коллективного пользования Федерального исследовательского центра Якутского научного центра Сибирского отделения Российской академии наук (ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН), в течение 12 месяцев. Образец, выставленный на открытую площадку, подверженный осадкам и ветрам, а также образец, выставленный под навес на открытой площадке, каждый месяц взвешивали, а образец, экспонируемый при принудительном погружении в солевой раствор воды (3,5% NaCl), имитирующей морскую воду (рисунок 24), взвешивали спустя 12 месяцев.

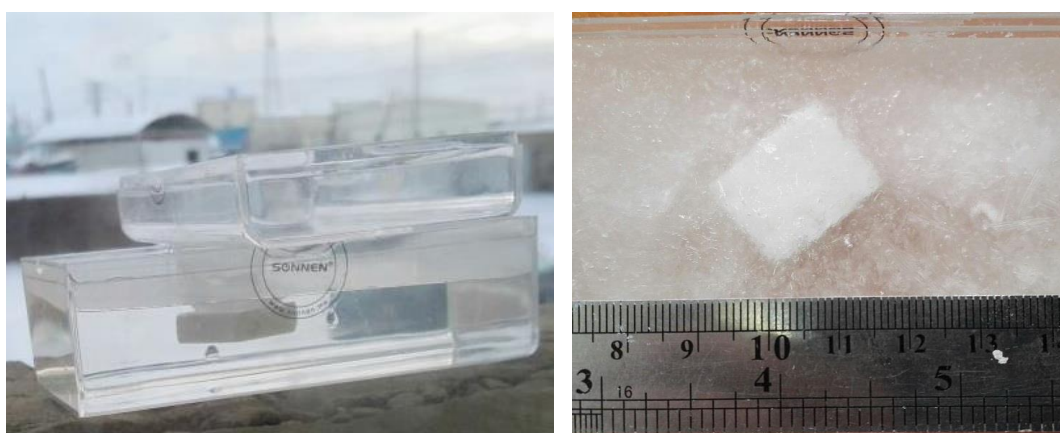


Рисунок 24 – Образцы модифицированных ВПКМ на площадке в Якутске.

Результаты натурных климатических испытаний приведены в таблице 4.

Таблица 4 – результаты натурных климатических исследований влаго- и водопоглощения модифицированных ВПКМ

Масса, г	ВПКМ - 1	ВПКМ - 2	ВПКМ - 3
	Экспозиция под навесом	Экспозиция на открытой площадке	Экспозиция в солевом растворе
До экспозиции	0,37	0,40	0,40
После экспозиции	0,38	0,42	0,59
Водопоглощение, %	2,7	5,0	47,5

Проведенные исследования показали, что водопоглощение при длительном контакте с воздухом гидрофобизированного образца, находившегося под навесом, незначительно – 2,7%, а образца, находившегося на открытой площадке под воздействием осадков – порядка 5%. Образец, испытывавшийся при принудительном погружении в солевой раствор, имитирующий морскую воду,

подверженный не только химическому, но и физическому воздействию превращения воды в лед, сохранил целостность и показал, что данная технология позволяет получить высокоэффективные гидрофобные покрытия на поверхности волокон ВПКМ для применения их в сложных климатических условиях.

Важнейшей отличительной особенностью теплозащитных и теплоизоляционных ВПКМ является их низкое значение коэффициента теплопроводности. Поэтому представляется разумным установить влияние нанесенного гидрофобного покрытия на теплофизические характеристики.

Из наиболее точных и применяемых методов измерений теплопроводности метод «лазерной вспышки» является универсальным для практически всех классов материалов. На установке LFA 427 фирмы Netzsch возможно получать значения теплопроводности материалов при известной теплоемкости и плотности методом импульсного нагрева «лазерной вспышкой».

Образцы гидрофобного ВПКМ в виде дисков диаметром $(13,5 \pm 0,5)$ мм и толщиной $(3,0 \pm 0,5)$ мм подвергались облучению коротким по времени импульсом лучистой энергии. Энергия импульса поглощалась в тонком слое передней поверхности образца и равномерным тепловым потоком распространялась по толщине образца. Результат повышения температуры на задней поверхности образца регистрировался. Из уравнения распределения температуры в термически изолированной твердой пластине равномерной толщины L выводится математическое выражение, из которого рассчитывается температуропроводность:

$$a = \frac{1,38 \cdot L^2}{\pi^2 \cdot \tau_{1/2}},$$

где $\tau_{1/2}$ — время достижения температуры на задней поверхности образца половины своего максимального значения.

Результаты измерений температуропроводности (a , м²/с), а также известные значения теплоемкости (C_p , Дж/(кг·К)) и плотности (ρ , кг/м³), могут быть использованы для получения коэффициента теплопроводности (λ , Вт/(м·К)), в соответствии с выражением:

$$\lambda = \alpha \cdot C_p \cdot \rho$$

Из теории для идеального случая физическая модель импульсного метода основана на тепловом поведении адиабатически изолированной (теплоизолированной) пластины материала, первоначально имеющей постоянную температуру, одна сторона которой была подвергнута воздействию короткого импульса тепловой энергии в виде излучения.

Проведенные испытания и расчеты показали, что значение коэффициентов теплопроводности исходного ВПКМ и гидрофобного ВПКМ находятся на одном уровне и составляют 0,08 Вт/(м·К) при температуре 30 °С, что говорит о сохранении высоких теплофизических свойств материала при использовании метода нанесения гидрофобного ФП покрытия из СК-СО₂.

По результатам исследований подана заявка № 2016125815 от 28.06.2016 г. и получен патент на изобретение № 2630523 от 11.09.2017 г. «Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения» [149].

Наиважнейший недостаток описанного выше способа получения высокогидрофобного ВПКМ – ограничение объемов модифицируемых образцов размерами реактора, в котором проходит технологический процесс. В теории, при изготовлении реактора больших объемов (10 л, 30л и т.д.), с технической стороны встанет еще более сложная задача – подготовка СКФ, ведь для создания столь высокого давления (свыше 150 атм) необходимо нестандартное оборудование, в частности – насосы, что усложняет в прикладном понимании поставленную задачу, и, как следствие, требует больших капиталовложений.

3.2 Исследование свойств высокогидрофобного ВПКМ, полученного путем конденсации продуктов пиролиза фторпарафинов

Для установления механизма нанесения ФП покрытий на поверхность оксидных волокон в объеме ВПКМ проведены исследования методами оптической микроскопии, сканирующей электронной микроскопии в режиме вторичных электронов и рентгеноспектрального микроанализа элементного состава исходного образца ВПКМ и модифицированных ФП марки ППУ-90 образцов ВПКМ [150].

Для исследований участки внешней поверхности и торцев вырезались из образцов тонким лезвием при комнатной температуре. Далее вырезанные участки приклеивались с помощью токопроводящей углеродной ленты к держателям образцов. Для рентгеноспектрального микроанализа элементного состава на поверхность образцов методом магнетронного напыления наносили в вакуумной установке Q150R ES (Quorum Technologies) токопроводящее покрытие из слоя углерода толщиной 25 нм. Для исследования на сканирующем электронном микроскопе на образцы дополнительно наносился слой золота 30 нм.

Микроструктурный анализ образцов ВПКМ проводили на оптическом микроскопе «Olympus BX 51M» при увеличениях от $\times 50$ до $\times 200$ и в сканирующем электронном микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от $\times 200$ до $\times 10000$. Рентгеноспектральный микроанализ элементного состава осуществляли с помощью энергодисперсионного микроанализатора ADVANCED AZTEC Energy (включая Inca Energy 350) на базе безазотного энергодисперсионного детектора X-MAX 50 STANDARD.

3.2.1 Исследование исходного ВПКМ

Исследования методом оптической микроскопии внешней поверхности исходного ВПКМ (рисунки 25-26) при увеличениях от $50\times$ до $500\times$, показали, что волокна хаотично распределены в материале, обнаружены округлые участки скоплений волокон с четкими границами (рисунок 26 а, б).

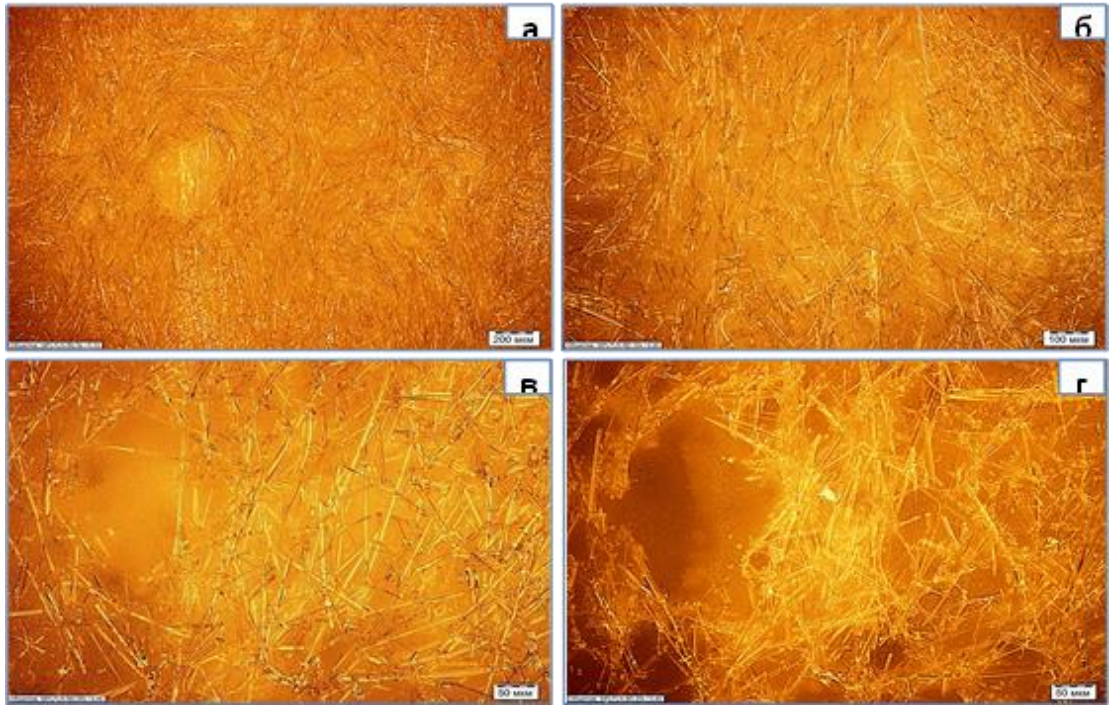


Рисунок 25 – Микрофотографии внешней поверхности исходного ВПКМ:
а) x50; б) x100; в, г) x200.

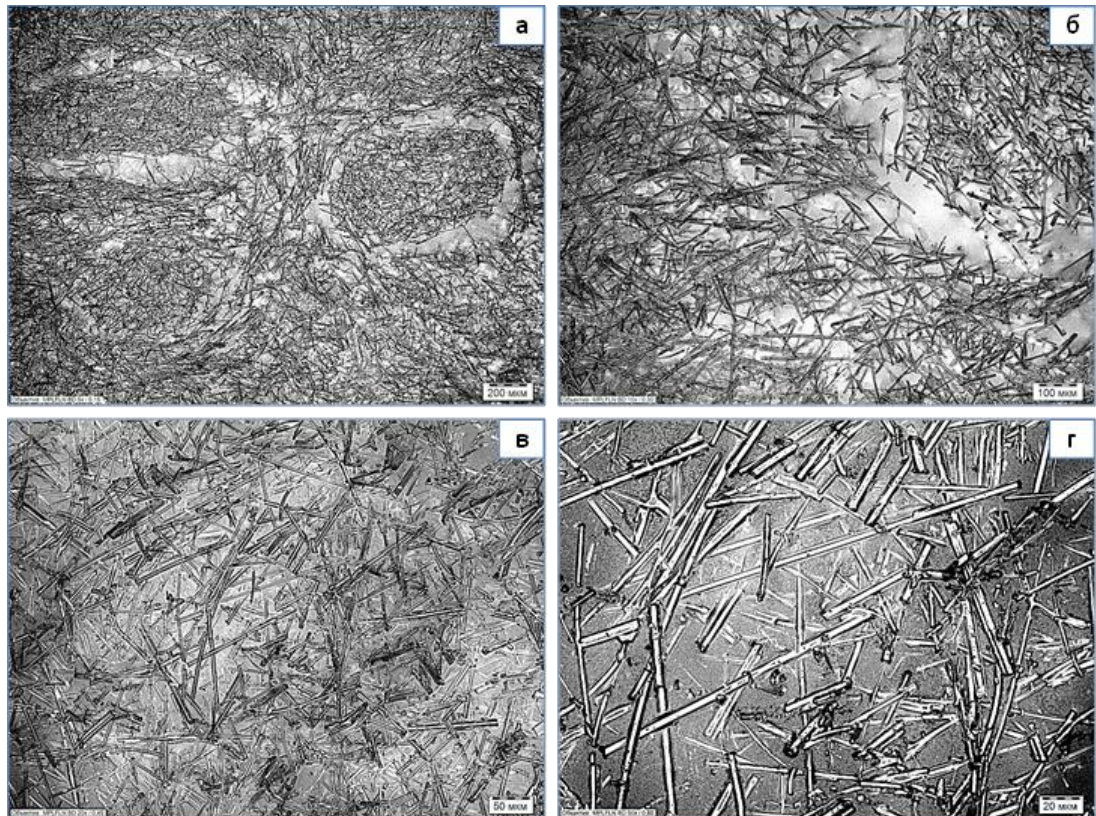


Рисунок 26 – Микрофотографии внешней поверхности исходного ВПКМ :
а) x50; б) x100; в) x200; г) x500.

Объясняется подобное распределение волокон технологическими особенностями изготовления заготовок крупногабаритных блоков ВПКМ,

связанными с механическим перемешиванием (гомогенизацией) водно-волокнистой пульпы для равномерного распределения присадок связующих компонентов и жертвенного органического связующего, а также во избежание застойных зон в процессе высадки (вакуумирования) и равномерного распределения оксидных волокон по всему объему.

На СЭМ фотографиях внешней поверхности видно, что на границе между округлыми участками скоплений волокон имеются пустоты (рисунок 27 а). В действительности подобные участки носят исключительно локальный характер, основная часть поверхности образца носит сплошной характер без разрывов и трещин.

В материале волокна обладают разнотолщинностью, диаметр которых изменяется от 2 мкм до 10 мкм (рисунок 27 б-г). На рисунке 27 (б, в) видно, что волокна соединены (спечены) между собой.

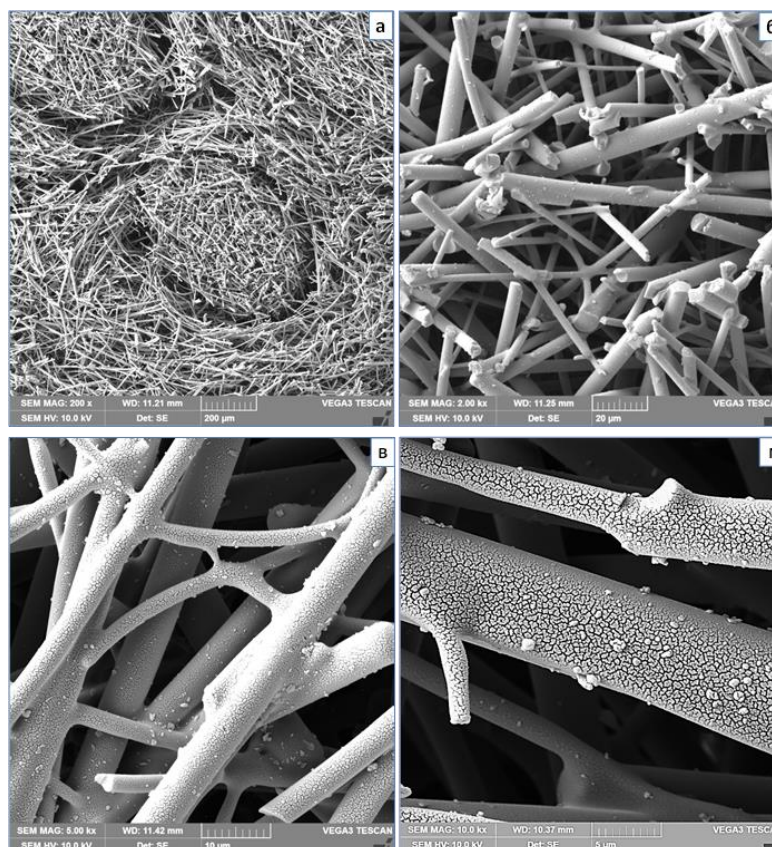


Рисунок 27 – СЭМ-фотографии внешней поверхности исходного ВПКМ:
а) $\times 200$; б) $\times 2000$; в) $\times 5000$, г) $\times 10000$.

Методом рентгеноспектрального микроанализа элементного состава поверхности этого образца обнаружены только кислород и кремний (рисунок 28), что говорит об отсутствии в составе исходных волокон добавок щелочных металлов, находящихся, как правило, в составе стеклянных и кремнеземных волокон. Распределение и процентное содержание кремния на внешней поверхности показано на линейном профиле (рисунок 29), что говорит о стехиометрическом соотношении кремния и кислорода, и соответствует составу SiO_2 .

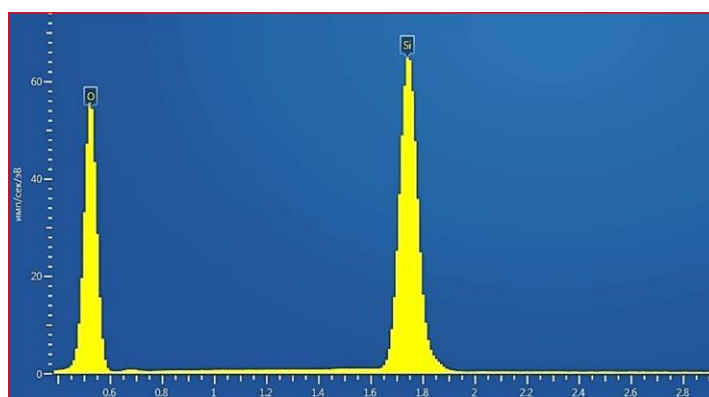


Рисунок 28 – Энергодисперсионные спектры внешней поверхности исходного ВПКМ.

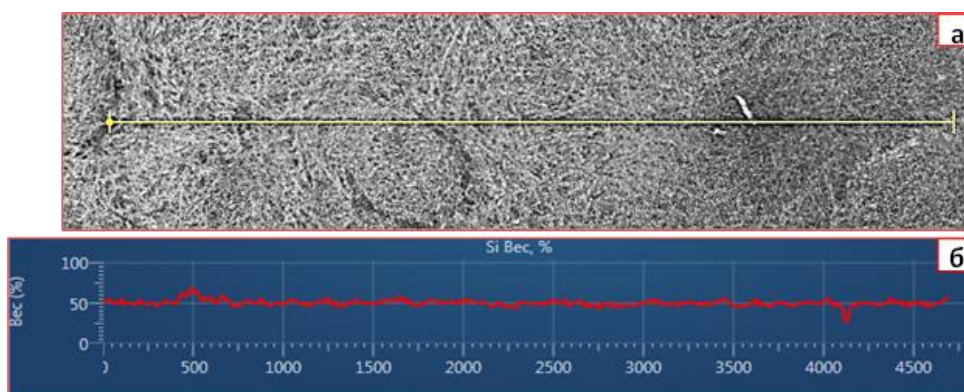


Рисунок 29 – Линейный профиль распределения кремния на внешней поверхности исходного ВПКМ: а) макроструктура участка поверхности с линейным профилем, б) распределение кремния на поверхности.

3.2.2 Исследование ВПКМ с нанесенным методом ручного втирания ФП марки ППУ-90

Исследован образец ВПКМ, на поверхность которого путем ручного втирания при комнатных условиях был нанесен ФП марки ППУ-90. Методами оптической и сканирующей электронной микроскопии выявлено, что в образце

практически вся внешняя поверхность покрыта гидрофобной пленкой (рисунки 30 и 31). В ней присутствуют отдельные участки с крупными (до 300 мкм) частицами ФП.

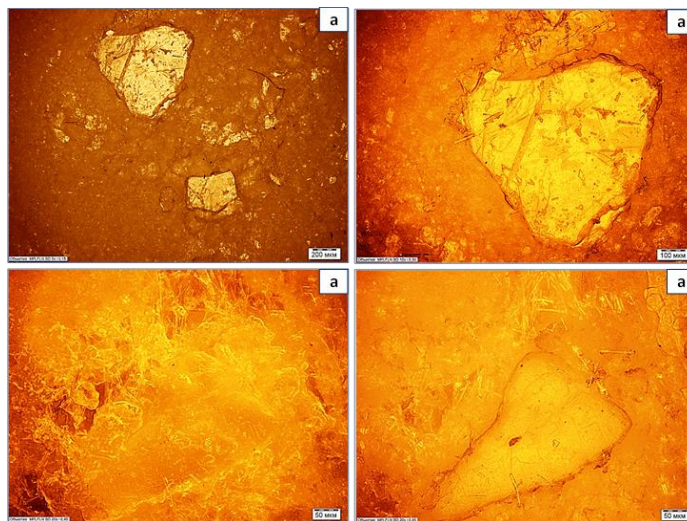


Рисунок 30 – Микрофотографии внешней поверхности ВПКМ с нанесенным методом втирания ФП марки ППУ-90: а) $\times 50$; б) $\times 100$; в, г) $\times 200$.

На микрофотографиях, полученных со сканирующего электронного микроскопа, видно, что основная часть ФП покрытия представляет собой тонкую сплошную пленку, которая локально растрескивается и оголяет часть поверхности кварцевых волокон (рисунок 31). В гидрофобной пленке обнаружены микрочастицы, размер которых достигает 0,5 мкм (рисунок 31 в, г).

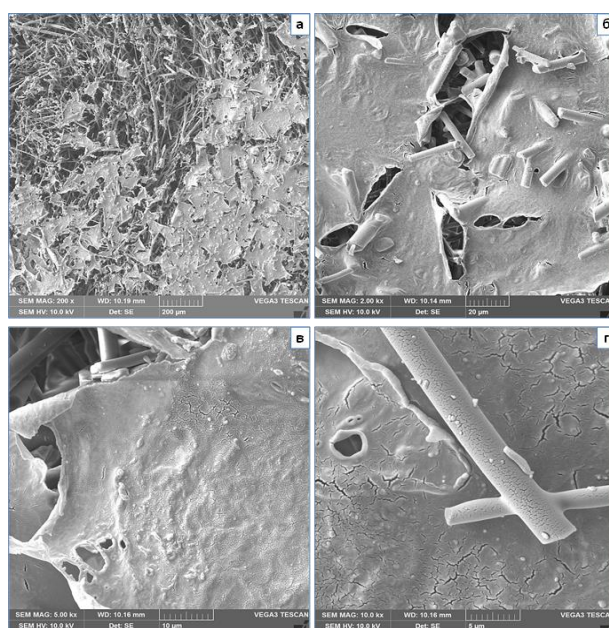


Рисунок 31 – СЭМ-фотографии внешней поверхности ВПКМ с нанесенным методом втирания ФП марки ППУ-90: а) $\times 200$; б) $\times 2000$; в) $\times 5000$; г) $\times 10000$.

На торцевой поверхности данного образца показано пропитывание ФП в объем материала на незначительную глубину, порядка 100 мкм (рисунок 32).

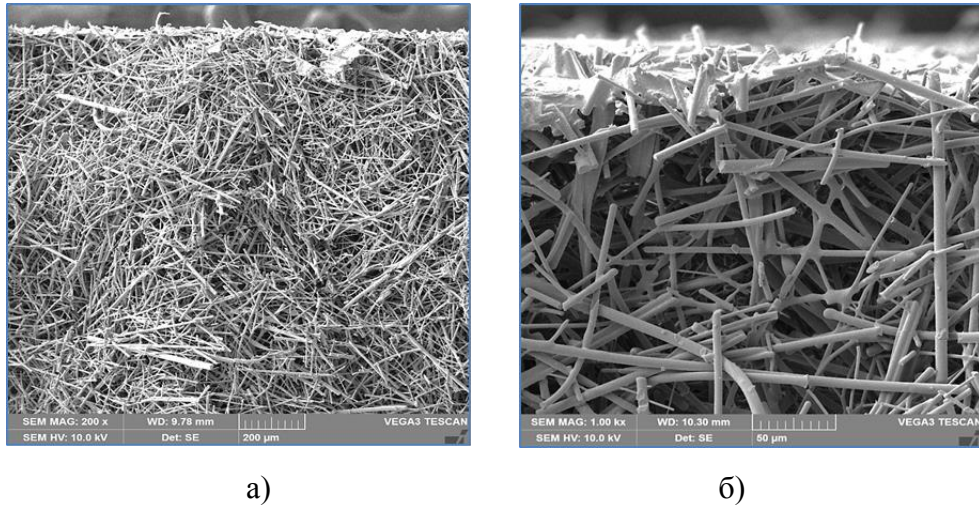


Рисунок 32 – СЭМ-фотографии торца (верхняя часть) ВПКМ с нанесенным методом втирания ФП марки ППУ-90: а) x200; б) x1000.

По данным рентгеноспектрального анализа внешней поверхности этого образца содержание фтора в несколько раз выше, чем кремния (рисунок 33), что указывает на большую толщину гидрофобной пленки, покрывающей кварцевые волокна.

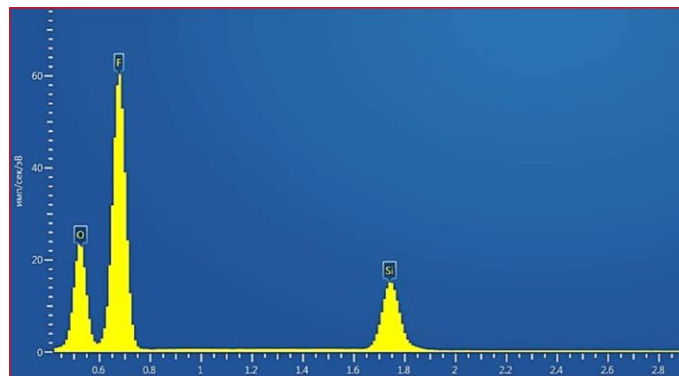
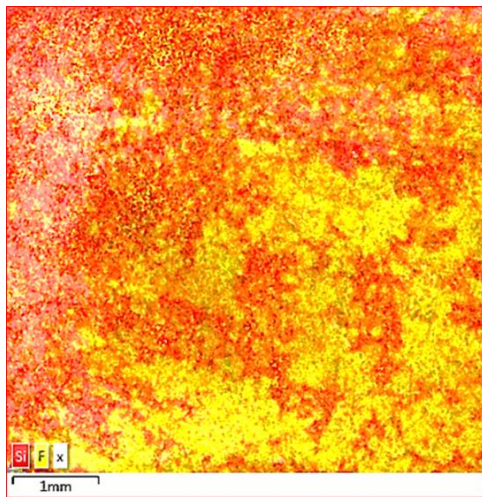
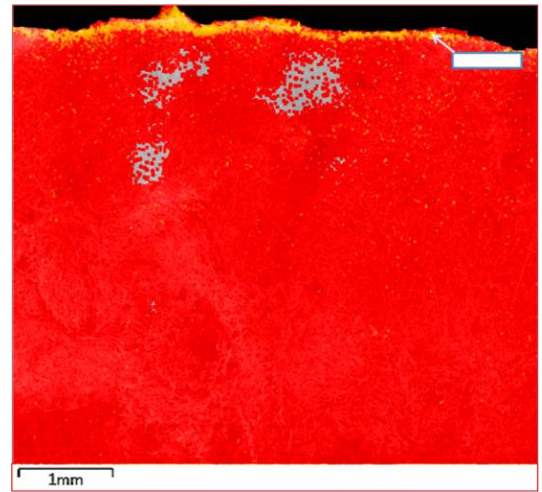


Рисунок 33 – Энергодисперсионные спектры внешней поверхности ВПКМ с нанесенным методом втирания ФП марки ППУ-90.

Данный факт подтверждается картой распределения фтора и кремния, полученной с внешней поверхности образца (рисунок 34 а). На рисунке 34 б показано распределение фтора и кремния по торцу образца, указывающее на распределение пленки ФП тонким слоем только на поверхности образца ВПКМ.



а)



б)

Рисунок 34 – Карта распределения кремния (красный цвет) и фтора (желтый цвет):
 а) на внешней поверхности ВПКМ с нанесенным методом втирания ФП марки ППУ-90,
 б) по торцу ВПКМ с нанесенным методом втирания ФП марки ППУ-90.

Линейный профиль распределения элементов отчетливо отражает глубину проникновения фтора в объем ВПКМ – приблизительно 200 мкм (рисунок 35).

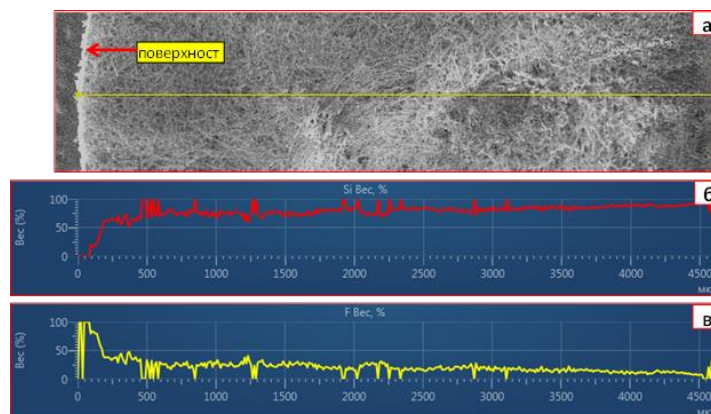


Рисунок 35 – Макроструктура участка поверхности (а) с линейным профилем распределения кремния (б) и фтора (в) по торцу ВПКМ с нанесенным методом втирания ФП марки ППУ-90.

3.2.3 Исследование образца ВПКМ, модифицированного продуктами пиролиза ФП марки ППУ-90

Для исследования структуры модифицированного ФП марки ППУ-90 образца ВПКМ был изготовлен образец следующим образом:

1) Нанесение ФП на поверхность ВПКМ путем ручного втирания при температуре окружающей среды;

2) Термообработка образца со скоростью (300 ± 10) °С/час до температуры 110°С, выдержка при данной температуре в течение одного часа. В процессе термообработки происходит переход в газовую фазу низкомолекулярной фракции ФП (C_nF_{2n+2} (где $n = 1 \div 8$)) [127];

3) Резкое охлаждение образца. При вскрытии электропечи происходит конденсация низкомолекулярной фракции ФП на поверхности оксидных волокон.

Исследование полученного образца на оптическом микроскопе (рисунок 36 а, б) показало, что на внешней поверхности ВПКМ, с нанесенным втиранием ФП марки ППУ-90, как и в исходном образце, волокна распределены хаотично. Обнаружены многочисленные участки, неравномерно покрытые пленкой ФП (рисунок 36 в, г). Разумно предположить, что неравномерность распределения покрытия связана с шероховатостью поверхности образца ВПКМ, что приводит к заполнению данной микрошероховатости ФП.

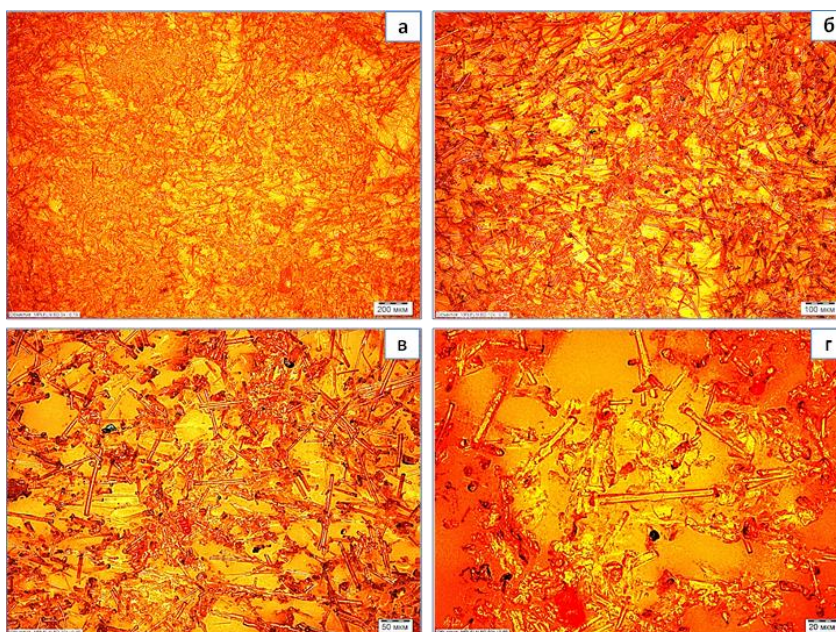


Рисунок 36 – Микрофотографии внешней лицевой поверхности ВПКМ с гидрофобной обработкой ППУ-90: а) x50; б) x100; в) x200; г) x500.

Исследования микроструктуры на сканирующем электронном микроскопе показали, что на поверхности образца в пленке ППУ-90 присутствуют не полностью расплавившиеся частицы округлой формы, диаметром от 0,5 до 4 мкм (рисунок 37 б - г). По-видимому, при термической обработке ФП, его высокомолекулярная составляющая, характеризующаяся повышенными

температурами плавления и сублимации, образовывала так называемые флоккулы в расплаве низкомолекулярных фракций ФП.

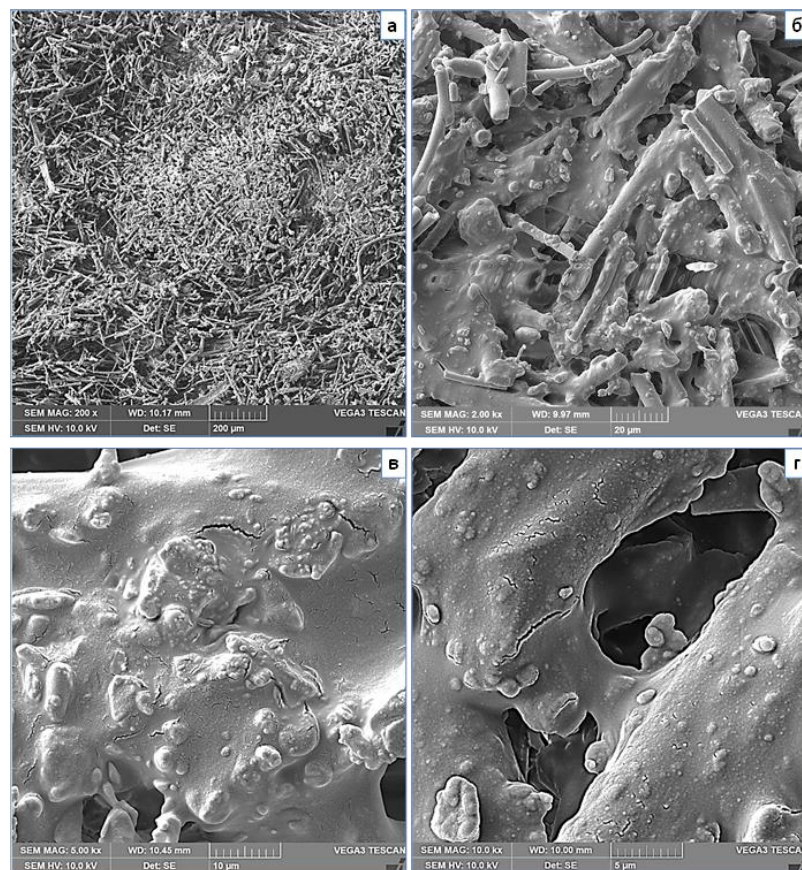


Рисунок 37 – СЭМ-фотографии внешней лицевой поверхности ВПКМ с гидрофобной обработкой ППУ-90: а) x200; б) x2000; в) x5000; г) x10000.

На микрофотографиях среза торца вблизи внешней поверхности, на которую ручным втиранием наносили ФП, видно, что ППУ-90 частично проникает в объем образца (рисунок 38а), но не пропитывает его полностью. Локально на торцевой поверхности наблюдаются пленки расплава ФП, неглубоко проникающие в межволоконное пространство, и покрывающие поверхность оксидных волокон (рисунок 38 б-г).

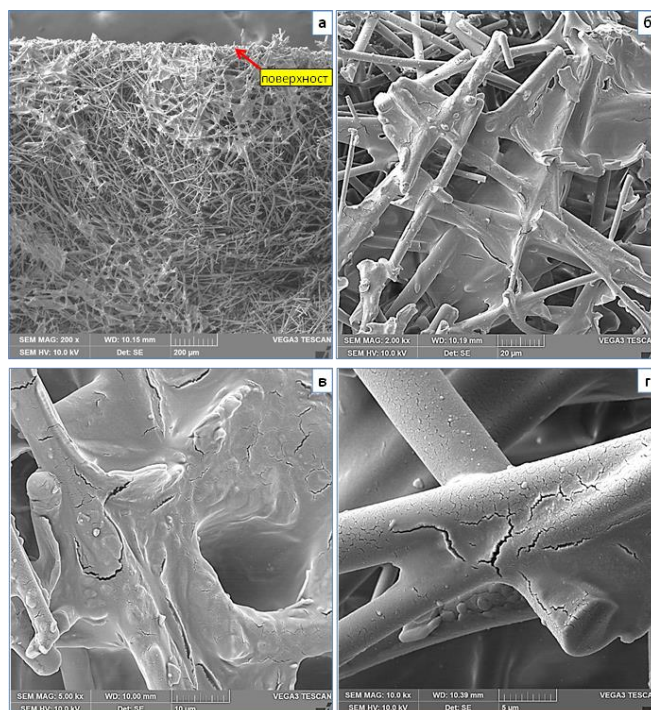


Рисунок 38 – СЭМ-фотографии среза торца (верхняя часть) ВПКМ с гидрофобной обработкой ППУ-90: а) x200; б) x2000; в) x5000; г) x10000.

На микрофотографиях среза торца нижней части материала (рисунок 39 а-г) и внешней обратной (противоположной внешней стороне, на которую втиранием наносили ФП) поверхности образца (рисунок 39 д-е) отчетливо видно, что пленка расплава ППУ-90 в указанных местах отсутствует.

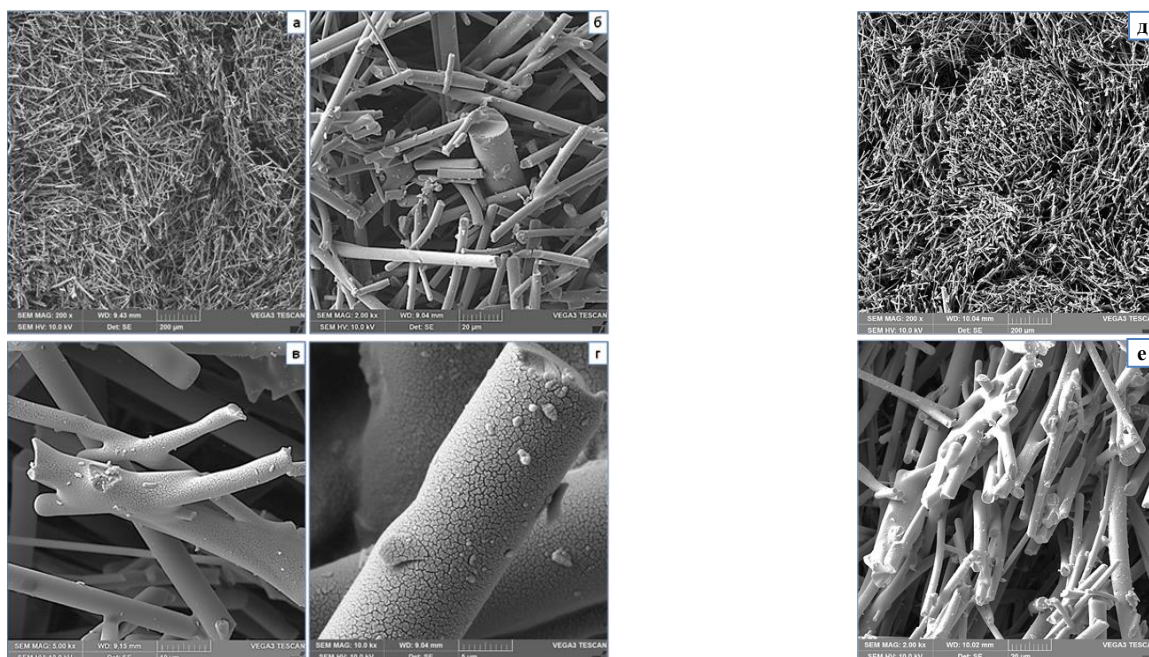


Рисунок 39 – СЭМ-фотографии среза торца (нижняя часть) ВПКМ с гидрофобной обработкой ППУ-90: а) x200; б) x2000; в) x5000; г) x10000 и внешней обратной поверхности д) x200; е) x2000.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа на внешней поверхности ВПКМ, на которую наносили ФП марки ППУ-90, присутствуют кислород, кремний и фтор (рисунок 40).

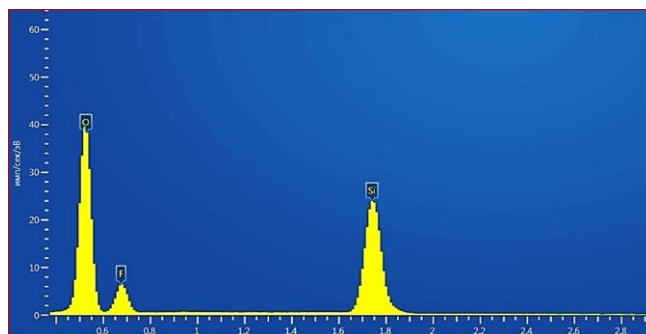


Рисунок 40 – Энергодисперсионные спектры внешней лицевой поверхности ВПКМ с гидрофобной обработкой ППУ-90.

Карта распределения по кремнию (красный цвет) и фтору (желтый цвет) по торцу образца ВПКМ визуальное отображает (рисунок 41) неравномерное проникновение фтора по всей глубине материала. На глубине порядка 2 мм концентрация фтора значительно выше, однако, в отличие от рисунка 34 б невооруженным взглядом видно, что по всей глубине образца присутствует фтор, причем распределение его на глубине свыше 2 мм кажется равномерным.

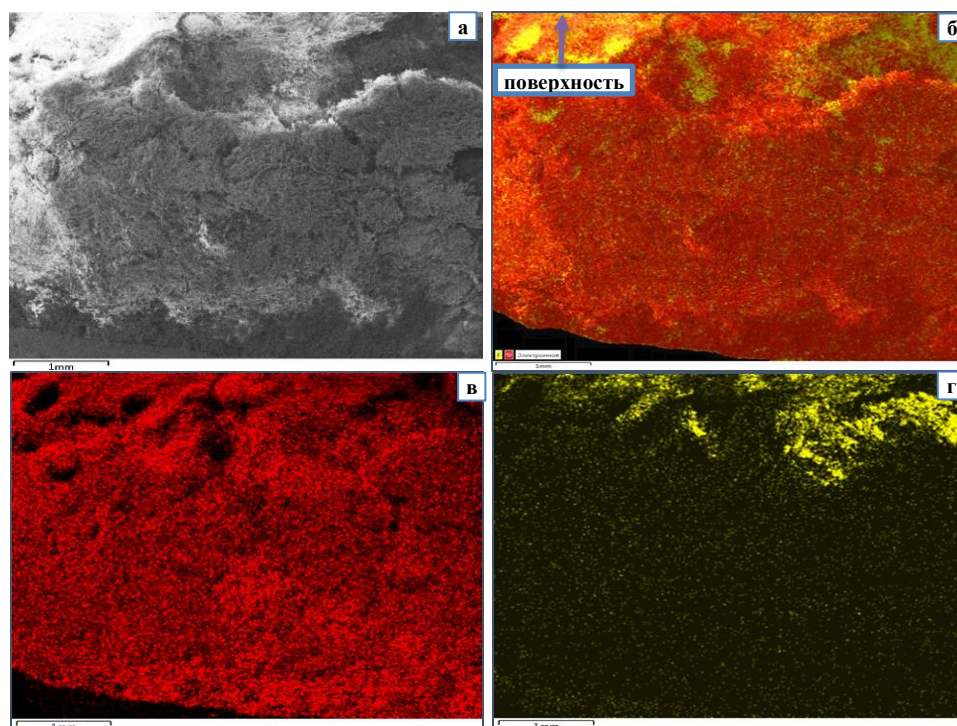


Рисунок 41 – Карта рентгеноспектрального микроанализа торца образца ВПКМ с ФП покрытием: а) исследуемая область, б) многослойная карта распределения элементов по цвету: Si (красный цвет) и F (желтый цвет), в) распределение Si, г) распределение F.

Линейный профиль распределения фтора по торцу (рисунок 42) позволяет приблизительно определить проникновение фтора в объем материала. Глубина его проникновения в среднем составляет порядка 2 мм, что говорит о высокой вязкотекучести расплава ФП и его неспособности активно проникать в объем пористой системы.

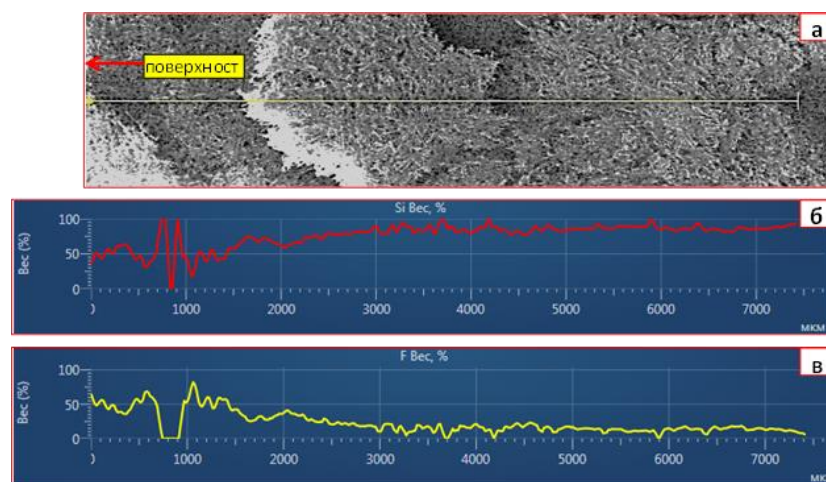


Рисунок 42 – Макроструктура участка поверхности (а) с линейным профилем распределения кремния (б) и фтора (в) по торцу ВПКМ с гидрофобной обработкой ППУ-90.

Таким образом, установлена равномерность распределения сконденсированных продуктов пиролиза ФП в объеме образца ВПКМ, что подтверждают данные карты распределения по элементам методом энергодисперсионного рентгеноспектрального анализа торца модифицированного образца.

Исходя из полученных результатов, можно установить, что в верхней части подложки высока концентрация ФП, а глубина проникновения его расплава невелика и в среднем составляет около 2 мм, что говорит о его низкой текучести и проникающей способности, но наблюдается незначительное содержание сконденсированных продуктов пиролиза ФП в объеме пористой подложки, причем распределены они равномерно по всему объему. Таким образом, можно говорить о модифицировании образца во всем его объеме.

Стоит отметить, что немаловажной характеристикой ВПКМ является влагопоглощение. Способность материала сорбировать влагу из окружающей среды исследовали в эксикаторе над зеркалом воды при относительной влажности

~ 100 % и температуре $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Результаты исследования представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Влагопоглощение при $\phi \sim 100 \%$ в течение 24 часов исходного и модифицированного ВПКМ

Образец	Влагопоглощение, %	Среднее значение влагопоглощения, %
ВПКМ	1,9	$1,7 \pm 0,1$
	1,7	
	1,4	
ВПКМ+ППУ-90	0,5	$0,7 \pm 0,1$
	0,8	
	0,8	

Как видно, с помощью технологии гидрофобизации ВПКМ фторпарафином марки ППУ-90, удалось понизить значение влагопоглощения в 2,4 раза.

Основной отличительной особенностью нанесения гидрофобного покрытия на основе ФП методом конденсации продуктов их пиролиза от способа нанесения из СК-СО₂ является простота технологического оснащения. И, если в случае технологии СК-СО₂ размер образцов ВПКМ ограничен размерами реактора, в котором проходит основной технологический процесс, то в данной технологии размер ВПКМ ограничен лишь габаритами камеры печи.

Для оценки гидрофобных свойств крупногабаритного образца изготовлен и исследован образец ВПКМ размером 150x150x25 мм, модифицированный ФП марки ППУ-90, сконденсированными из газовой фазы (рисунок 43).



Рисунок 43 – Фотографии крупногабаритного образца ВПКМ: исходный (а) и модифицированный ФП марки ППУ-90 (б).

Проведенные исследования поведения капли воды на поверхности крупногабаритного высокогидрофобного ВПКМ, модифицированного ФП марки ППУ-90, показали, что среднее значение КУС составило $\sim 140^\circ$, что говорит о его высокогидрофобном состоянии и показало возможность применения данной технологии для массивных образцов и деталей со сложной геометрией поверхности.

Проведенные испытания и расчеты по определению значения коэффициента теплопроводности гидрофобного ВПКМ на установке LFA 427 фирмы Netzsch методом «лазерной вспышки» показали, что данное значение составляет $0,08 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при температуре 30°C и находится на одном уровне с исходным ВПКМ, что говорит о сохранении высоких теплофизических свойств материала при использовании метода нанесения гидрофобного ФП покрытия путем конденсации продуктов их пиролиза.

В результате проведенных исследований была разработана Технологическая рекомендация ТР 1.2.2584-2017 «Гидрофобизация высокопористых керамических материалов с помощью фторполимеров».

3.3 Выводы к главе 3

Установлено влияние технологических режимов нанесения тонких гидрофобных покрытий на основе фторпарафинов, растворенных в сверхкритическом диоксиде углерода, на гидрофобные свойства ВПКМ.

Отработаны технологические режимы нанесения гидрофобных покрытий, позволяющие получать высокогидрофобный ВПКМ, характеризующийся высоким значением краевого угла смачивания ($\text{КУС} \sim 150^\circ$), низким значением влагопоглощения при длительной выдержке в условиях повышенной влажности, а также в крайне низком значении влаго- и водопоглощения при длительной экспозиции в сложных климатических условиях в течение года (ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН, г. Якутск), в том числе при принудительном погружении в водный раствор солей, имитирующий морскую.

Разработан высокогидрофобный ВПКМ с использованием фторпарафинов, растворенных в сверхкритическом диоксиде углерода, и получен патент № 2630523 «Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения».

Исследована микроструктура и показана равномерность распределения гидрофобного покрытия на поверхности оксидных волокон при гидрофобизации ВПКМ методом конденсации продуктов пиролиза фторпарафинов.

Отработаны технологические режимы нанесения гидрофобных покрытий и разработан высокогидрофобный ВПКМ с применением промышленных фторпарафинов, по технологии, основанной на конденсации продуктов пиролиза на поверхности оксидных волокон во всем объеме пористого материала, характеризующийся высоким значением краевого угла смачивания ($\text{КУС} \sim 145^\circ$).

Разработан крупногабаритный высокогидрофобный ВПКМ по технологии, основанной на конденсации продуктов пиролиза фторпарафинов на поверхности оксидных волокон во всем объеме материала и разработана технологическая рекомендация (ТР 1.2.2584-2017) «Гидрофобизация высокопористых керамических материалов с помощью фторполимеров».

ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ ДВУХУРОВНЕВОЙ ПОРИСТОЙ СИСТЕМЫ И РАЗРАБОТКА ВЫСОКОГИДРОФОБНОГО МУЛЬТИПОРИСТОГО МАТЕРИАЛА

4.1 Изучение процессов формирования двухуровневой пористой системы на основе микропористых ВПКМ и мезопористых аэрогелей.

4.1.1 Спирты в сверхкритическом состоянии

Как было описано в разделе 2.1, нанесение тонкопленочных фторолигомерных покрытий возможно из СК- CO_2 с применением установки, состоящей из генератора давления и реактора. Но в качестве СКФ можно использовать не только CO_2 , но и другие исходные соединения, например, изопропиловый спирт, который переходит в сверхкритическое состояние при температуре порядка $235,2^\circ\text{C}$ и давлении $4,70\text{ МПа}$. В процессе СК сушки спирты способны химически воздействовать на оксид кремния, на поверхности которого находятся гидроксильные ($-\text{OH}$) группы. Происходит процесс этерификации – образование эфира кремниевой кислоты, как показано на схеме 1:

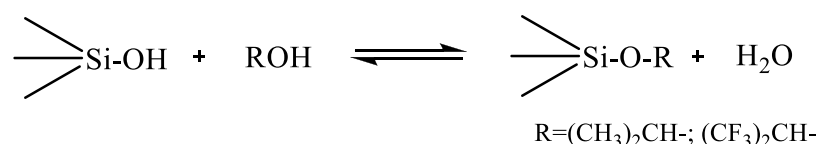


Схема 1 – Процесс образования эфира кремниевой кислоты

Таким образом, этерификацией спиртами возможно придать гидрофобные свойства ВПКМ. Совместно со специалистами ИФАВ РАН проведен ряд исследований, цель которых состояла в разработке технологии гидрофобизации ВПКМ сверхкритическими спиртами [151]. Суть метода состоит в реакции сверхкритических спиртов с поверхностью оксидных волокон, что меняет химический состав данной поверхности и позволяет варьировать смачивание. В отличие от метода ФП в СК- CO_2 , используемые СК-спирты являлись одновременно и реагентом, и растворителем. Принципиальная возможность подхода была продемонстрирована на аэрогелях из диоксида кремния, и

установлено, что наиболее удобны ИПС – $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ и ГФИПС – $(\text{CF}_3)_2\text{CHOH}$, поэтому при обработке ВПКМ использовались данные СК-спирты.

Обработка образцов выбранными спиртами проводилась в стальных автоклавах емкостью 40 мл, снабженных манометрами и термопарами. Критические параметры для ГФИПС составляют 182 °С и 29,6 атм, для ИПС – 235 °С и 46,7 атм. Образцы погружали в пробирки со спиртами, которые, в свою очередь, помещали в автоклав и выдерживали в течение трех часов при температурах и давлениях превышающих критические параметры. После сброса давления до атмосферного, оставшиеся пары откачивали вакуумным насосом, затем охлаждали и вскрывали автоклав. Обработка образцов не изменяла их формы, цвета и веса.

Из полученных результатов можно заключить, что после обработки СК-спиртами гидрофобность выросла с гидрофильного состояния до значения углов превышающих 100°, и приводит к гидрофобности материала. Разумно предположить, что гидрофобизация происходит вследствие того, что на поверхности материала, содержащего гидрофильные –ОН группы, происходит их замещение гидрофобными алкильными группами вследствие реакции этерификации перегретыми спиртами.

Ввиду значительного избытка спирта, равновесие смещено вправо (схема 1), в сторону образования эфира кремниевой кислоты, и как следствие, поверхность кварцевых волокон оказывается покрытой слоем органических групп, определяющих гидрофобность.

Подтверждение предположенной модели можно получить ЯМР исследованиями ядер ^1H и ^{19}F образца.

Спектры твердотельного ЯМР ^{19}F регистрировали на спектрометре Bruker Avance III 400 относительно CFCl_3 в качестве внешнего стандарта. Рабочая частота прибора составляла 376,5 МГц. Спектры твердотельного ЯМР ^1H регистрировали относительно сигнала тетраметилсилана при рабочей частоте 400 МГц.

Спектр ^1H ЯМР образца ВПКМ, обработанного СК-ИПС, содержит узкий сигнал с химическим сдвигом 1,7 м.д. (рисунок 44) на фоне широкой полосы от -60 до 60 м.д. Это позволяет говорить о вхождении фрагментов изопропильной группы в образец.

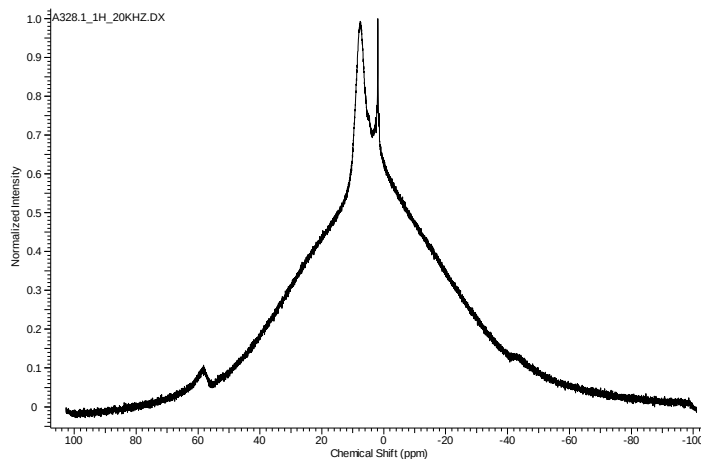


Рисунок 44 – Твердотельный спектр ЯМР ^1H образца ВПКМ, обработанного СК-ИПС.

Спектр ^{19}F ЯМР образца ВПКМ, обработанного СК-ГФИПС, после длительного накопления содержит сигнал с химическим сдвигом -123 м.д. (CFCl_3) (рисунок 45), что позволяет говорить о вхождении фторсодержащих фрагментов в образец.

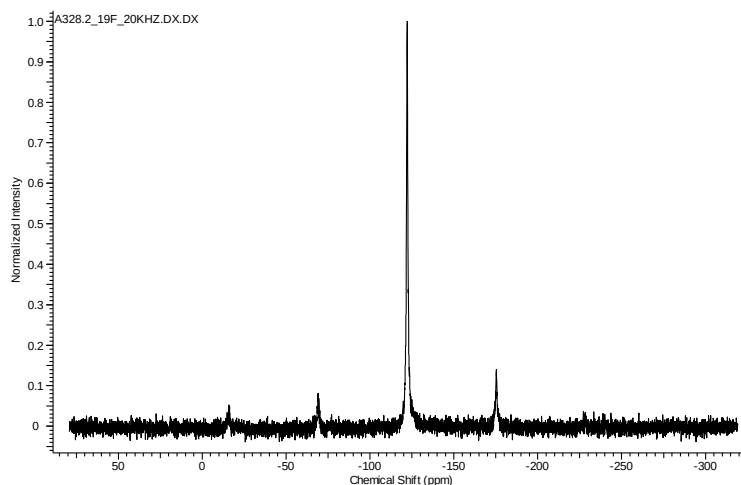


Рисунок 45 – Твердотельный спектр ЯМР ^{19}F образца ВПКМ, обработанного СК-ГФИПС.

Для практического применения исследуемых материалов важна устойчивость гидрофобного покрытия к длительному контакту с водой, поэтому были проведены измерения КУС после пребывания образцов во влажной среде в течение 4 и 48 ч. После выдержки образца ВПКМК, обработанного СК-ГФИПС в течение 4 ч КУС падает от 103° до 0° , иными словами, материал теряет гидрофобные свойства. Образец ВПКМ, обработанный СК-ИПС, проявляет большую стабильность – от исходного значения 107° он уменьшается до 66° через 48 ч выдержки.

Изображения капель воды на поверхности модифицированных образцов ВПКМ, обработанных СК-ИПС, со значениями КУС приведены на рисунке 46.

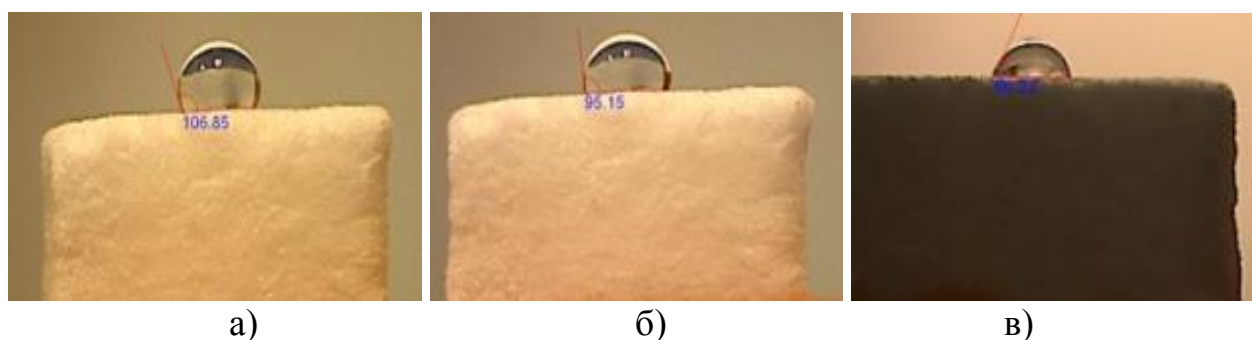


Рисунок 46 – Фотографии капель воды на поверхности ВПКМ, обработанного СК-ИПС: при нанесении капли воды (а), спустя 4 часа (б), спустя 48 часов (в).

Снижение краевого угла смачивания при увеличении времени контакта материала с водой объясняется обратимостью реакции этерификации кремниевой кислоты в приведенной выше схеме, что приводит к обратному появлению полярных –ОН групп на поверхности кварца [152]. Большая устойчивость к гидролизу изопропильных групп по сравнению с гексафторизопропильными, вероятно, объясняется тем, что трифторметильные группы обладают более сильными электроноакцепторными свойствами по сравнению с электронодонорными метильными группами (схема 2) [153].

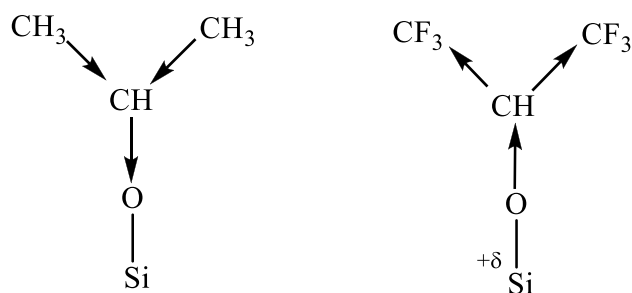


Схема 2

Указанное обстоятельство вызывает повышение положительного заряда на атоме кремния, соединенного с полифторированным заместителем, что, в свою очередь, приводит к облегчению нуклеофильной атаки водой с последующим гидролизом (схема 3).

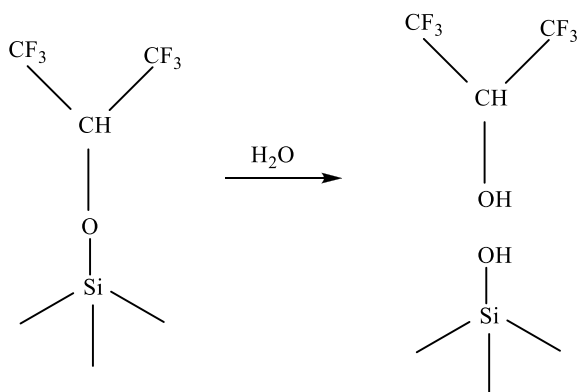


Схема 3

Таким образом, предлагаемая технология обеспечивает перевод материалов в гидрофобное состояние, увеличивая угол смачивания от нулевого значения в исходном образце до 107° после обработки. Предложен механизм повышения гидрофобности, состоящий в замещении гидрофильных $-\text{OH}$ групп на гидрофобные $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ и $(\text{CF}_3)_2\text{CH}-$ группы. Установлено наличие временной вариации краевого угла смачивания гидрофобизированных материалов при длительном контакте с влагой в силу взаимодействия гидрофобных групп с молекулами воды. Высказано объяснение большей устойчивости образца ВПКМ, обработанного СК-ИПС по сравнению с образцом, обработанным СК-ГФИПС. Сильное различие устойчивости изученных материалов к длительному контакту с водой подталкивает к исследованиям образцов ВПКМ,

обработанных другими сверхкритическими разветвленными нефторированными спиртами, к примеру, втор-бутиловым, трет-бутиловым.

Предлагаемая обработка улучшает эксплуатационные характеристики материала, расширяя возможности его практического применения, в то же время обнаружена деградация гидрофобного покрытия при длительном контакте с водой, что должно учитываться при эксплуатации и хранении обработанных ВПКМ.

4.1.2 Исследование процесса получения иерархических мультипористых материалов. Синтез гидрофильных аэрогелей в объеме ВПКМ.

Несмотря на крайне высокие значения удельной прочности АГ, ввиду рекордно низких значений плотности, их механические свойства, такие как предел прочности при сжатии, находятся на низком уровне. Совместно со специалистами ИФАВ РАН был проведен ряд работ по апробации синтеза АГ в объеме ВПКМ с целью получения нового класса материала – двухуровневого иерархического МПМ, обладающего одновременно повышенными прочностными свойствами на уровне свойств каркаса ВПКМ и повышенными теплоизоляционными свойствами на уровне АГ.

Для понимания механизма формирования двухуровневой иерархической системы, были проведены исследования по синтезу гидрогелей, являющихся, как это было описано в литературном обзоре, предшественниками аэрогелей, в объеме микропористой системы. Поскольку поверхность оксидных волокон крайне гидрофильна, и ВПКМ на их основе активно сорбируют воду и спирты в объем, это позволяет без особых затруднений провести пропитку образцов ВПКМ водно-спиртовыми золями прекурсоров на основе кремнийорганических соединений, таких как МТМС и ТМОС, или органических соединений, например, резорцинформальдегид [154] с последующим гелированием золь в объеме ВПКМ. Основной трудностью процесса формирования двухуровневой иерархической системы, с которой пришлось столкнуться, был конфликт двух

основных стадий: диффузия зольей в объем микропористой системы ВПКМ и процесс поликонденсации и старения гидрогеля. Ведь, в случае интенсификации процесса гелирования зольей, диффузия последних в объеме ВПКМ возможна неравномерная. По этой причине был необходим подбор соотношения компонентов, в частности ингибиторов процесса поликонденсации, такой, при котором возможна полностью завершенная первая стадия – равномерная диффузия зольей в объем ВПКМ.

В частности, получение МПМ с заполнением межволоконного пространства из гидрофильного аэрогеля на основе ТМОС проводили по трехстадийной схеме:

1. Пропитка образца ВПКМ коллоидным раствором на основе ТМОС.
2. Гелирование золя в микропорах.
3. Сверхкритическая сушка с использованием изопропилового спирта (образец АГ@ВПКМ-ИПС) или CO_2 (образец АГ@ВПКМ- CO_2) как сверхкритического флюида.

ТМОС-золь получали по следующей методике:

- Смешивали 6,52 мл ТМОС и 10,06 мл ИПС, охлаждали до $(3 \div 5)^\circ\text{C}$.
- Смешивали 3,17 мл дистиллированной воды и 0,224 мл HF (40%), охлаждали до $(3 \div 5)^\circ\text{C}$. Охлажденный раствор плавиковой кислоты смешивали с охлажденным раствором ТМОС в ИПС в течение $(1 \div 2)$ мин.
- В цилиндрические полипропиленовые контейнеры помещали образцы ВПКМ. Полученные золи заливали в контейнер и проводили пропитку ВПКМ методом самодиффузии. Гелеобразование происходило в течение $(2 \div 3)$ часов. Далее гели выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего промывали изопропиловым спиртом один раз в сутки в течение пяти суток.

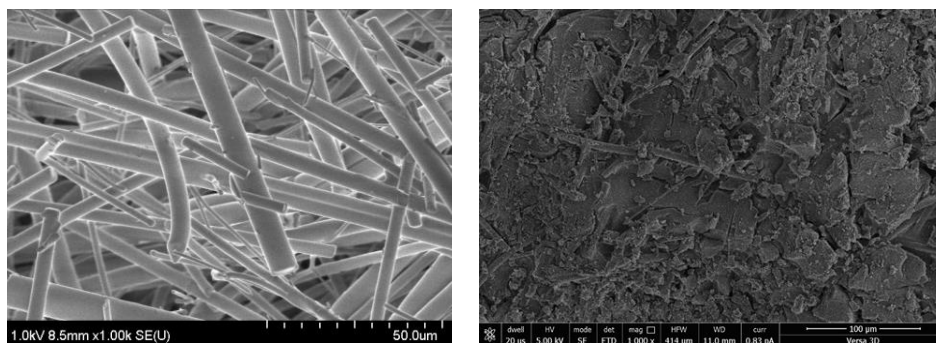
Сверхкритическую сушку в ИПС проводили при следующих параметрах: в автоклав ($V = 38$ мл) помещали стеклянную пробирку с ВПКМ и лиогелем под слоем ИПС ($14 \div 16$ мл). Автоклав устанавливали в печь и нагревали со скоростью ~ 100 град/ч до 260°C при давлении до 7,0 МПа. После достижения желаемой температуры клапан открывали; давление равномерно снижали до

атмосферного в течение двух часов. Затем горячий автоклав вакуумировали в течение 30 мин, охлаждали до температуры окружающей среды и открывали. Излишки АГ с поверхности МПМ удаляли мягкой щеткой.

Сверхкритическую сушку в диоксиде углерода проводили в установке, состоящей из насоса высокого давления (SSI Supercritical 24), стального реактора объемом 50 мл и регулятора обратного давления Waters BPR. Образцы МПМ промывали жидким CO_2 в течение двух часов при 20°C и давлении 15 МПа, затем температуру в реакторе повышали до 50°C и образец промывали СК- CO_2 при давлении 15 МПа в течение $(2 \div 2,5)$ ч. Затем давление в нагретом автоклаве постепенно снижали до атмосферного; автоклав охлаждали до температуры окружающей среды и открывали. Излишки АГ с поверхности МПМ удаляли мягкой щеткой.

Микроструктуру исходного ВПКМ и образца МПМ АГ(ТМОС)@ВПКМ исследовали методом сканирующей электронной микроскопии с помощью микроскопов Hitachi SU 8010 и Carl Zeiss NVision 40 при ускоряющем напряжении от 1 до 5 кВ.

Из рисунка 47 (а) видно, что исходные образцы ВПКМ состоят из волокон длиной от 50 до 500 мкм и диаметром от 1 до 7 мкм. Волокна закреплены в местах соприкосновения, что обеспечивает жесткость и макроскопическую форму образца. Линейный размер пор варьируется от 10 до 200 мкм. Из рисунка 47 (б) видно, что во всем объеме ВПКМ межволоконное пространство заполнено сплошными блоками, что говорит о полностью завершенной первой стадии – равномерной диффузии золь ТМОС в объем ВПКМ.



а)

б)

Рисунок 47 – Микрофотография исходного образца ВПКМ (а) и МПМ АГ(ТМОС)@ВПКМ (б).

Полученный образец МПМ характеризуется высоким значением удельной поверхности, порядка $600 \text{ м}^2/\text{г}$. В сочетании с повышенным значением прочности при сжатии, по сравнению с исходным аэрогелем, полученный МПМ может найти свое применение в качестве носителя катализатора в нефтегазовой отрасли, а, благодаря крайне низким значениям тангенса диэлектрических потерь, как наполнителя из кварцевых волокон, так и матрицы из SiO_2 -аэрогеля – в качестве радиопрозрачных элементов конструкций. Также, ввиду рекордно низких значений коэффициента теплопроводности SiO_2 -аэрогеля, полученный МПМ может найти применение в качестве теплоизоляционного материала. Однако, данный материал является крайне гидрофильным, в результате чего необходимо проводить его модификацию, в том числе и рассмотренными выше способами с применением ФП.

4.2 Синтез гидрофобных аэрогелей в объеме ВПКМ. Разработка высокогидрофобного мультипористого материала и исследование его свойств

4.2.1 Синтез гидрофобных аэрогелей в объеме ВПКМ, получение гидрофобного МПМ

Как упоминалось в разделе 1.3.3 литературного обзора, существует несколько способов повышения гидрофобных свойств SiO_2 -аэрогелей, среди которых – использование в качестве прекурсоров силанов, содержащих связь Si–C, таких как МТМС. Тем не менее, как и в описанном выше механизме формирования двухуровневой иерархической системы с применением ТМОС в качестве исходного компонента, для использования МТМС необходим подбор компонентов, обеспечивающих полноценное прохождение первой стадии – равномерной диффузии золя в объем ВПКМ. Работа проводилась совместно со специалистами ИФАВ РАН [155].

Получение МПМ проводили по следующей схеме:

1. Пропитка образца ВПКМ коллоидным раствором на основе МТМС.
2. Гелирование золя в микропорах.
3. Сверхкритическая сушка с использованием изопропилового спирта (образец АГ@ВПКМ-ИПС) или CO_2 (образец АГ@ВПКМ- CO_2) как сверхкритического флюида.

МТМС-золь получали по следующей методике:

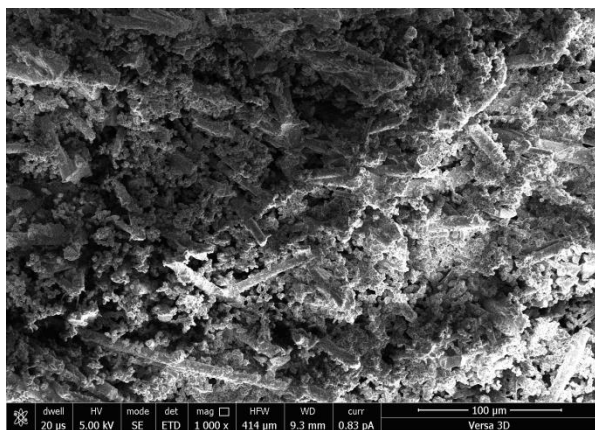
- 5,36 мл МТМС добавляли к 8,57 мл изопропилового спирта (ИПС), затем приливали раствор 0,134 мл HF (40%) в 2,68 мл воды и перемешивали в течение 1 ч.
- После этого к смеси добавляли карбонат аммония (0,343 г), растворенный в 3,21 мл воды, и перемешивали в течение 1 мин.
- В цилиндрические полипропиленовые контейнеры помещали образцы ВПКМ. Полученные золи заливали в контейнер, и проводили пропитку

ВПКМ методом самодиффузии. Гелирование происходило в течение (30 ÷ 40) мин. Далее гели выдерживали при комнатной температуре в течение 24 ч, после чего промывали изопропиловым спиртом один раз в сутки в течение пяти суток.

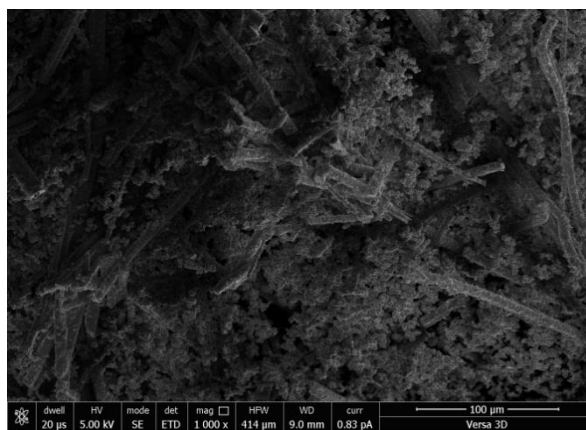
Сверхкритическую сушку в ИПС проводили при следующих параметрах: в автоклав ($V = 38$ мл) помещали стеклянную пробирку с ВПКМ и лиогелем под слоем ИПС (14 ÷ 16 мл). Автоклав устанавливали в печь и нагревали со скоростью ~ 100 град/ч до 260°C при давлении до 7,0 МПа. После достижения заданной температуры клапан открывали; давление равномерно снижали до атмосферного в течение двух часов. Затем горячий автоклав вакуумировали в течение 30 мин, охлаждали до температуры окружающей среды и открывали. Излишки АГ с поверхности МПМ удаляли мягкой щеткой.

Сверхкритическую сушку в диоксиде углерода проводили в установке, состоящей из насоса высокого давления (SSI Supercritical 24), стального реактора объемом 50 мл и регулятора обратного давления Waters BPR. Образцы МПМ промывали жидким CO_2 в течение 2 ч при 20°C и давлении 15,0 МПа, затем температуру в реакторе повышали до 50°C и образец промывали СК- CO_2 при давлении 15,0 МПа в течение (2 ÷ 2,5) ч. Затем давление в нагретом автоклаве постепенно снижали до атмосферного; автоклав охлаждали до температуры окружающей среды и открывали. Излишки АГ с поверхности МПМ удаляли мягкой щеткой.

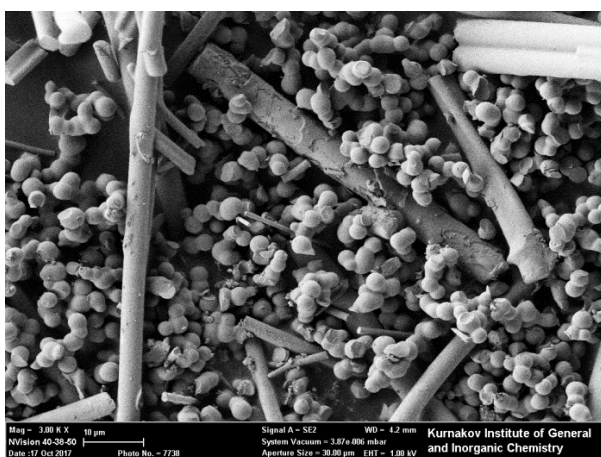
Микроструктура исходного образца ВПКМ рассматривали в разделе 4.1.2, на рисунке 48 представлена структура полученного гидрофобного МПМ (АГ@ВПКМ-ИПС). Как видно, поры ВПКМ заполнены сфероподобными частицами МТМС-аэрогеля диаметром от 0,5 до 5 мкм, которые формируют трехмерную сшитую структуру. Из литературных данных известно, что трехмерная структура в свою очередь образована частицами размером (10 ÷ 20) нм.



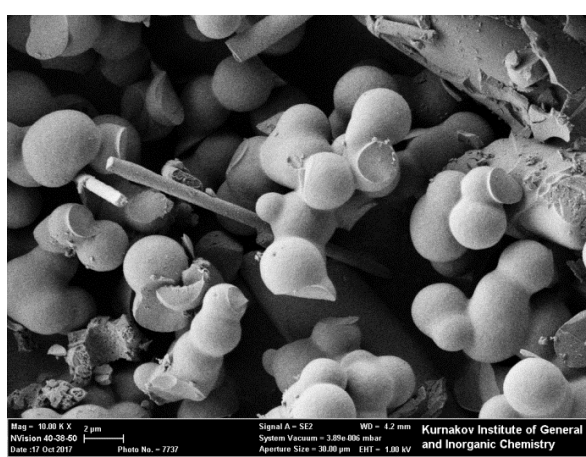
а)



б)



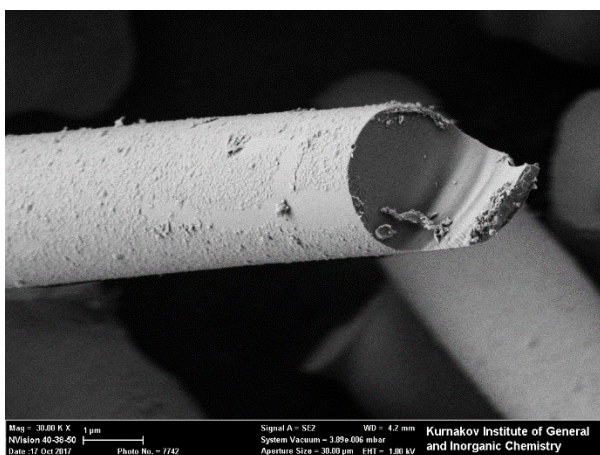
в)



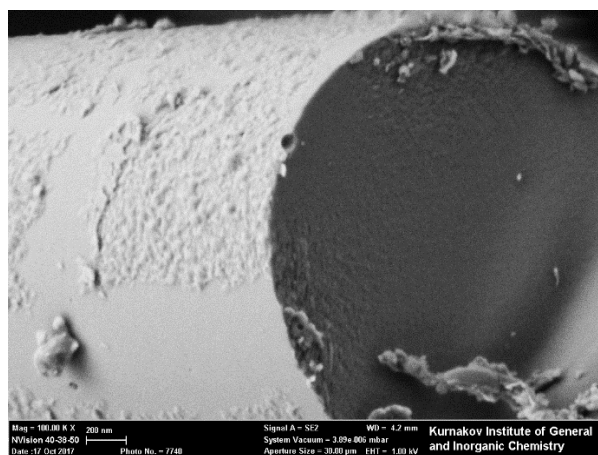
г)

Рисунок 48 – Микрофотографии образцов гидрофобизированного мультипористого материала АГ@ВПКМ-ИПС (а и в) и АГ@ВПКМ-СО₂.

Кроме того, все волокна ВПКМ имеют сплошное покрытие слоем МТМС толщиной в десятки нм (рисунок 49).



а)



б)

Рисунок 49 – Микрофотографии элементарного волокна образца гидрофобного мультипористого материала АГ@ВПКМ-ИПС.

Как упоминалось в разделе 1.3.3 литературного обзора, обработка гидрофильных SiO_2 -аэрогелей метилтриалкоксисиланом приводит к получению высокогидрофобных материалов (угол смачивания достигает 150°) вследствие образования слоя Si-CH_3 -групп на поверхности SiO_2 (Схема 4). Разумно предположить, что по схожей схеме происходит модификация гидроксильной поверхности кварцевого волокна.

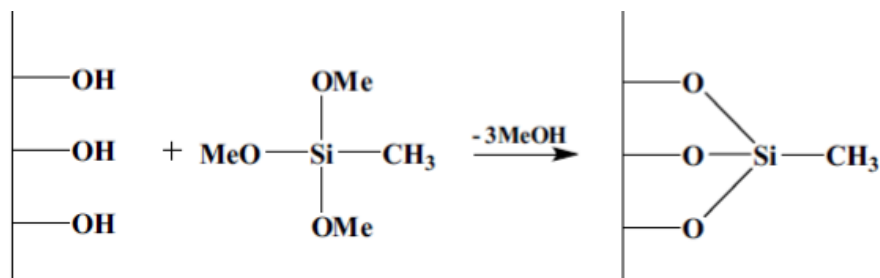


Схема 4 – Схематическое изображение процесса пришивки гидрофобных групп гидролизованного метилтриметоксисилана к гидроксильной поверхности кварцевых волокон

Гидрофобный слой связан с поверхностью ковалентными Si-O-Si связями и не разрушается при обработке водой или механическом воздействии. По такой же схеме (замена Si-OH связей на Si-O-Si) происходит покрытие поверхности SiO_2 силанами, содержащими функциональные группы, например, $\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{-SH}$ и $\text{Si-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}_2$. Вероятно, в нашем случае идут два процесса (схема 5): с одной стороны – образование геля МТМС, состоящего из наноразмерных частиц и заполняющего поры ВПКМ, с другой – происходит связывание частиц геля с поверхностью ВПКМ ковалентными Si-O-Si связями.

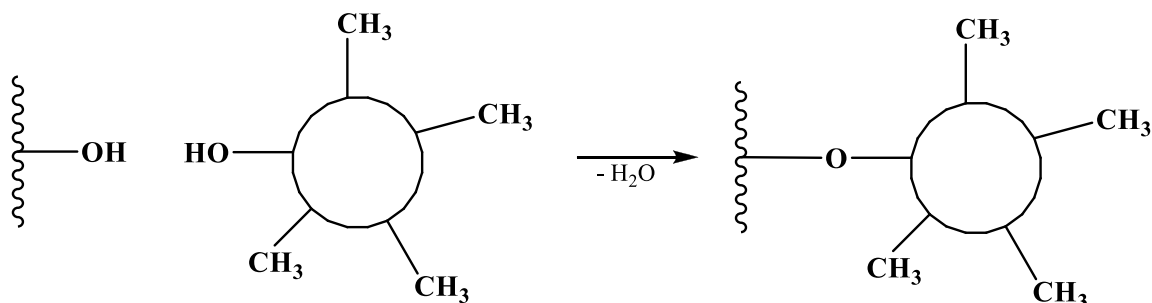


Схема 5 – Изображение процесса модификации волокнистого материала

Указанные процессы должны придать высокогидрофобные свойства волокнам исследуемого мультимпористого материала как за счет замены полярных силанольных групп на неполярные группы Si-O-Si-CH_3 , так и за счет придания

шероховатости гладкой поверхности волокон. Следует отметить, что микронные частицы аэрогеля, изображенные на рисунке 48, также проявляют гидрофобные свойства, а их присутствие меняет общую шероховатость образца, что должно сказаться на смачиваемости образца водой.

Измерения краевого угла смачивания поверхности МПМ показали, что материал находится в высокогидрофобном состоянии с усредненным значением КУС равным 146° . При помещении гидрофобного МПМ в воду он в течение длительного времени (более одного года) находится на поверхности (рисунок 50), тогда как образец исходного ВПКМ тонет в течение нескольких секунд.



Рисунок 50 – Фотография образцов гидрофобного МПМ в кювете с водой.

4.2.2 Разработка высокогидрофобного мультипористого материала и исследование его свойств

Для получения МПМ ($\text{AG(MTMC)@ВПКМ-CO}_2$) изготовлены образцы ВПКМ в виде дисков диаметром $(16,0 \pm 0,1)$ мм и толщиной $(2,8 \pm 0,3)$ мм, которые в дальнейшем были исследованы для определения влаго- и водопоглощения, а также КУС.

Для проведения лабораторных исследований влагопоглощения при относительной влажности $\sim 100\%$ и температуре $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$ отобрали три образца. Лабораторные исследования проводили в эксикаторе над зеркалом воды (рисунок 22), когда спустя 24 и 336 часов экспозиции измеряли массу образцов на аналитических весах и значения КУС при помощи автоматизированного оптического анализатора марки ОСА 15 Pro. Результаты испытаний приведены в таблице 6.

Таблица 6 – результаты лабораторных исследований высокогидрофобных МПМ при относительной влажности $\sim 100\%$ и температуре $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$

№ п/п	m, мг	КУС, град	Масса после экспозиции, мг		КУС после экспозиции, град		Влагопоглощение, %	
			24 ч	336 ч	24 ч	336 ч	24 ч	336 ч
1	106	144,4	107	108	146,1	141,2	0,9	1,9
2	95	146,6	96	98	143,6	140,6	1,1	3,2
3	144	148,3	145	146	148,1	143,2	0,7	1,4

Проведенные исследования показали, что при длительном контакте гидрофобизированных образцов с насыщенными водяными парами наблюдается незначительное влагопоглощение, что, по-видимому, можно связать с конденсацией паров воды на поверхности МПМ, на что также указывает и изменение краевого угла смачивания, вероятно вследствие понижения значения поверхностного натяжения на границе раздела трех фаз: жидкость/газ/твердое тело. Стоит отметить, что после экспозиции МПМ в условиях $\sim 100\%$ влажности при температуре $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$ в течение 14 дней наблюдается незначительное уменьшение краевого угла смачивания до значения 142° . Таким образом можно утверждать о стабильности высокогидрофобного состояния МПМ и возможности его эксплуатации в условиях высокой влажности в течение длительного времени. Однако даже такое незначительное понижение значения КУС подтолкнуло на дальнейшие исследования для получения более стабильного высокогидрофобного состояния МПМ, в частности — использование другого СКФ, например, ИПС.

На рисунке 51 представлена гистограмма, в которой приведены значения водопоглощения образцов двух типов МПМ, полученных сверхкритической сушкой аэрогеля в изопропиловом спирте и в диоксиде углерода. Как видно, первый проявляет на порядок большую устойчивость к водопоглощению (значения водопоглощения после 480 часов выдержки составили 5,9% и 76,9%), что можно объяснить прочной ковалентной прививкой гидрофобных частиц аэрогеля к поверхности оксидных волокон из-за более высокого значения температуры процесса СКС в СК-ИПС. Следует отметить, что водопоглощение исходного образца ВПКМ составляет более 500% за первые сутки.



Рисунок 51 – Гистограмма распределения значений водопоглощения образцов МПМ, полученных методом сверхкритической сушки в изопропиловом спирту (синий цвет) и диоксиде углерода (красный цвет).

Проведенные исследования показали, что при циклическом знакопеременном термическом воздействии (нагрев до $+25\text{ }^{\circ}\text{C}$ и последующее охлаждение до $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$) на водонасыщенный образец исходного ВПКМ имеет место механическое разрушение после двух циклов (рисунок 52) – появлению трещин и сколов. Оба типа МПМ, полученных сверхкритической сушкой в разных СКФ, не проявляют склонности к разрушению при трехкратном циклическом воздействии, что, очевидно, связано с меньшим содержанием воды по сравнению с исходным образцом.

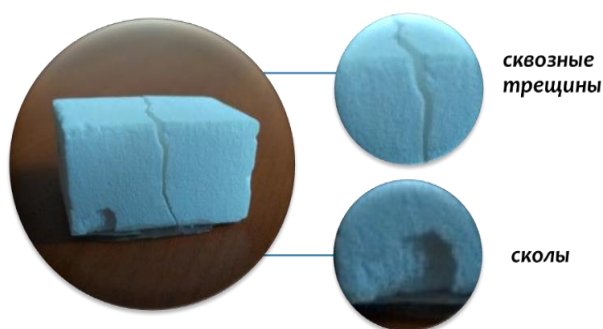


Рисунок 52 – Фотографии образца водонасыщенного исходного ВПКМ после двух термоциклических воздействий.

Одним из важных факторов, определяющих практическое применение ВПКМ, являются их прочностные свойства, поэтому были проведены исследования плотности и прочности при сжатии образцов исходного материала

ВПКМ, аэрогеля МТМС и гидрофобного МПМ до достижения 10% деформации, представленные в таблице 7. Определение прочности при сжатии до достижения 10% деформации образцов проводили на установке «Instron 5965» со скоростью перемещения траверсы 2 мм/мин по направлению перпендикулярно преимущественному направлению укладки волокон в процессе высаживания блока из водной пульпы. Следует отметить, что среднее значение прочности при сжатии до достижения 10% деформации аэрогеля МТМС довольно мало, ввиду его высокой деформируемости, однако прочность при его разрушении превосходит в десять раз.

Проведенные испытания и расчеты по определению значения коэффициента теплопроводности гидрофобного МПМ на установке LFA 427 фирмы Netzsch методом «лазерной вспышки» показали, что данное значение составляет 0,18 Вт/(м·К) при температуре 30 °С, что в два раза выше значения исходного ВПКМ, но тем не менее соответствует высокому уровню теплофизических свойств данного класса материалов.

Таблица 7 – Характеристики исходного ВПКМ, аэрогеля МТМС и гидрофобного МПМ.

Характеристика	Исходный ВПКМ	Аэрогель МТМС	МПМ АГ@ВПКМ
Плотность, г/см ³	0,25	0,15	0,35
Прочность при сжатии, МПа	0,55	0,01	1,14
Удельная поверхность, м ² /г	0,12	500	192,84
Коэффициент теплопроводности при 30 °С, Вт/(м·К)	0,08	-	0,18

Повышение плотности при переходе от исходного ВПКМ к МПМ очевидно, оно связано с заполнением пустот АГ и осаждением тонких покрытий МТМС на оксидных волокнах. С учетом знания плотностей компонентов можно оценить их соотношение в МПМ, по значению его экспериментальной плотности. Совершенно неожиданным является увеличение прочности на сжатие – оба компонента (ВПКМ и аэрогель МТМС) имеют более низкие значения, чем у МПМ, тем не менее, очевиден синергетический эффект.

Наличие мезопористого аэрогеля на основе МТМС в АГ@ВПКМ-ИПС должно существенно изменить удельную поверхность образца по сравнению с исходным ВПКМ. Действительно, исследования удельной площади поверхности образцов, которую определяли методом низкотемпературной адсорбции азота на анализаторе АТХ_06 (КАТАКОН, Россия) с использованием модели Брюнауэра–Эммета–Теллера (БЭТ) по шести точкам, (перед измерениями проводили дегазацию образцов в токе сухого гелия при 200°C в течение 30 мин.), показали увеличение удельной поверхности на три порядка (с 0,12 м²/г до 192 м²/г). На рисунке 53 показана полная изотерма адсорбции/десорбции, а также распределение пор по размерам АГ@ВПКМ-ИПС, объем наноразмерных пор составляет 0,041 мл/г. Изотерма относится к типу IV и характеризуется узким и характеризующимся за счет узкого гистерезиса типа H3, типичного для материалов, содержащих щелевидные поры [156]. Поры в основном меньше 10 нм, но присутствуют и более крупные.

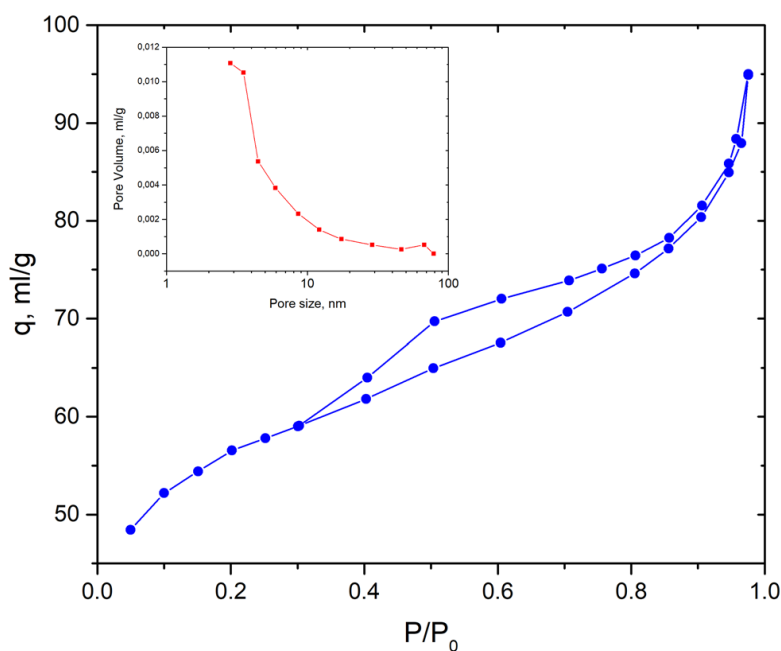


Рисунок 53 – Полная изотерма адсорбции/десорбции и соответствующее распределение пор по размерам АГ@ВПКМ-ИПС.

Чтобы определить температурное поведение МПМ, были изучены термические свойства АГ@ВПКМ-ИПС. Исходный ВПКМ стабилен в окислительной атмосфере при температурах выше 1000 °C и не ограничивает

диапазон термической стабильности МПМ. Дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ чистого аэрогеля на основе МТМС (высушенного в ИПС) показали его относительно высокую термическую стабильность (рисунок 54а).

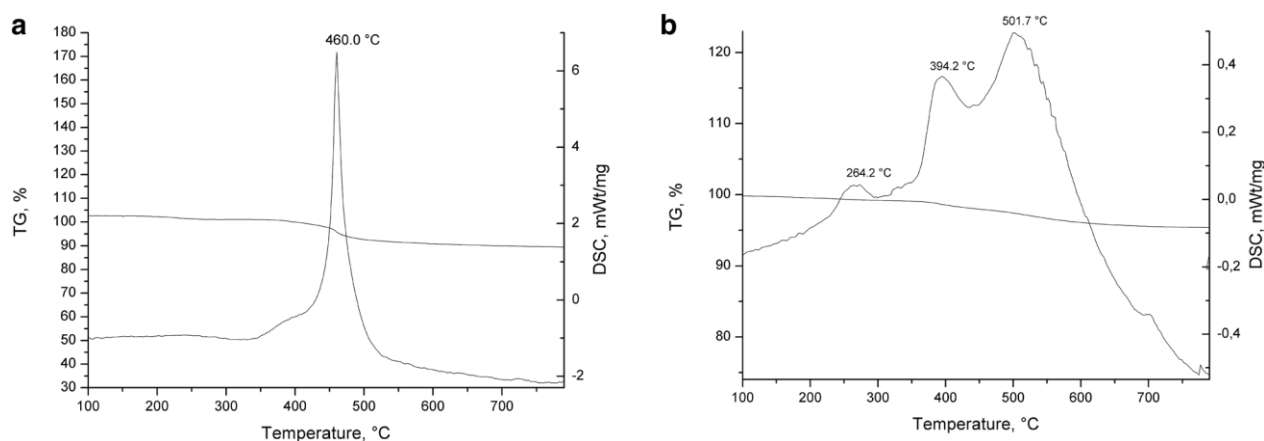


Рисунок 54 – Дифференциальный термический анализ и термогравиметрический анализ МТМС-аэрогеля (а) и АГ@ВПКМ-ИПС (б).

Потеря масс начинается при температуре 180 °C, основная стадия термического разложения наблюдалась между 370 и 460 °C, а вес образца становится постоянным при температуре 560 °C. Наблюдаемая общая потеря масс составила около 13%, что, очевидно, связано с окислением CH_3 -групп в аэрогелях на основе МТМС кислородом воздуха. Формулу аэрогеля на основе МТМС можно номинально представить как $\text{CH}_3\text{-SiO}_{1.5}$, таким образом, в случае его полного окисления и образования SiO_2 теоретическая потеря массы равна 10,4%. Более высокое экспериментальное значение потери массы аэрогеля на основе МТМС, объясняется избыточным содержанием углерода в материале, что может быть связано с модификацией поверхности матрицы аэрогеля алкильными фрагментами на стадии сверхкритической сушки ($\text{Si-OH} + \text{R-OH} \rightarrow \text{Si-OR}$). Такая модификация обычно наблюдается в кремнеземных аэрогелях, синтезированных путем высокотемпературной сверхкритической сушки [157-158]. Тепловые характеристики МПМ (рисунок 54б) более сложны. Основные экзотермические пики, скорее всего, соответствуют окислению CH -связей в изопропильных группах (395 °C), которые присутствуют в аэрогеле после сушки в ИПС, и

связанной кремнием метильной группы матрицы аэрогеля (500°C). Общая потеря масс МПМ при нагревании до 700°C составляет $\sim 5\%$. Следует отметить, что его термостойкость значительно превышает известные гидрофобные аэрогели. Например, высокогидрофобный ВПКМ, полученный с применением ФП, растворенных в сверхкритическом диоксиде углерода, выдерживает температуры не выше 200°C [141].

Таким образом, впервые получен МПМ на основе керамического высокопористого материала и гидрофобного аэрогеля на основе МТМС. Разработаны технологические приемы и режимы, позволившие применить технологию сверхкритических флюидов, синтезировать МТМС-аэрогели в порах ВПКМ и обеспечить химическую пришивку гидрофобных групп на поверхности керамических волокон. Оба фактора повлияли на высокую степень гидрофобности полученного МПМ.

Выявлены особенности строения и ряда характеристик мультипористого материала в сравнении с ВПКМ и установлено, что МПМ существенно превосходит исходный ВПКМ по гидрофобности, прочностным характеристикам, удельной поверхности, но в то же время обладает повышенной плотностью и коэффициентом теплопроводности. Разработанный материал сохраняет высокогидрофобное состояние даже после длительного воздействия атмосферы, насыщенной водяными парами, не тонет в течение длительного времени в воде и не подвержен разрушительному действию при циклическом знакопеременном перепаде внешних температур. Перечисленные особенности расширяют области и условия применения высокопористых материалов, в частности обеспечивает их эксплуатацию во влажных условиях.

4.3 Выводы к главе 4

Продemonстрирована возможность применения спиртов в сверхкритическом состоянии не только в качестве растворителя, но и в качестве реагента для модификации гидроксильной поверхности оксидных волокон во всем объеме ВПКМ с целью придания гидрофобных свойств.

Показан механизм химического модифицирования поверхности оксидных волокон гидрофобными группами и с помощью проведенных исследований методом растровой электронной микроскопии и БЭТ-метода выявлены аспекты формирования двухуровневой иерархической структуры на основе микропористых волокнистых материалов и мезопористых аэрогелей с высокой удельной площадью поверхности в диапазоне $(200 \div 650) \text{ м}^2/\text{г}$.

Установлена зависимость гидрофобных свойств мультипористых материалов на основе ВПКМ и органического аэрогеля от применяемого сверхкритического флюида;

Разработан высокогидрофобный мультипористый материал на основе ВПКМ и органического аэрогеля с применением технологии сверхкритических флюидов, характеризующийся высокой удельной поверхностью $208 \text{ м}^2/\text{г}$, повышенной прочностью (1,14 МПа), высоким значением краевого угла смачивания ($\theta \sim 146^\circ$) и крайне низким значением водопоглощения (7,2 %) при принудительном погружении в воду, имеющий перспективу практического применения

ГЛАВА 5. ИЗУЧЕНИЕ МАССОПЕРЕНОСА ВОДЫ ПРИ ВОДОПОГЛОЩЕНИИ В ОБЪЕМЕ ВПКМ МЕТОДОМ МАГНИТНО-РЕЗОНАНСНОЙ ТОМОГРАФИИ

5.1 Магнитно-резонансная томография

Метод ЯМР томографии, иначе называемый МРТ, эффективно используют в медицине и биологии. В настоящее время он применяется не только для диагностики многочисленных заболеваний, но и для оперативного контроля при лечении ряда заболеваний, а также при изучении функциональной активности различных органов. В последние годы метод МРТ применяют при изучении разнообразных материалов и изделий из них. С помощью современных методик ЯМР возможно изучить внутреннее строение массивных образцов, включая ВПКМ, получая подробные изображения структуры, а также исследовать протекающие процессы внутри пористых систем с пространственным разрешением в десятки микрометров [159].

В основе ЯМР лежит взаимодействие спинов ядер с постоянным магнитным полем и резонансным электромагнитным излучением. Метод МРТ характеризуется относительно невысоким пространственным разрешением. Разрешение в большинстве проводимых экспериментов на данный момент развития техники не столь уж и велико, и составляет порядка десятков, а то и сотен микрометров. Но, несомненно, огромным достоинством метода МРТ, пусть и с невысокой разрешающей способностью, является возможность исследовать внутреннее строение пористых систем с высокоразвитой структурой, а также исследовать их свойства, даже если по природе они являются оптически непрозрачными.

Получение изображения с помощью метода МРТ является неразрушающим методом контроля. Для проведения исследования не требуется введения дополнительных веществ в исследуемый образец, как например, при компьютерной томографии с контрастом. В качестве меток выступают спины ядер атомов исследуемого объекта. Сигнал ЯМР в принципе может быть получен

по любому ядру, обладающему ненулевым магнитным моментом. Но, как правило, большая часть исследований выполняется с применением сигналов ЯМР ^1H . В случае исследования многокомпонентных систем можно получить изображения отдельно для каждого вещества. Подходы применимы для получения спектров ЯМР с пространственным разрешением, в том числе спектров от заданного объема произвольной формы внутри образца (локализованная спектроскопия) [160-162].

Как уже было сказано выше, главным недостатком метода МРТ, является относительно низкое пространственное разрешение. Также к недостаткам можно отнести ограничение в размерах исследуемых образцов, как правило, размеры составляют нескольких сантиметров. Однако, с помощью дорогостоящего биомедицинского оборудования возможно исследование крупногабаритных объектов размером от десятков до сотен сантиметров.

Во время эксперимента невозможно отличить воду в жидком состоянии от воды в твердом состоянии (лед). Вместе с тем, времена релаксации воды в различных агрегатных состояниях значительно отличаются, что приводит к появлению контраста на МРТ-изображении объекта, как это представлено на рисунке 55, когда изначально в объеме объекта (брусок сосны) находилась вода в замороженном состоянии, оттаивающая в ходе МРТ-эксперимента. Светлые оттенки соответствуют более интенсивному сигналу ЯМР, то есть воде, темные – льду.

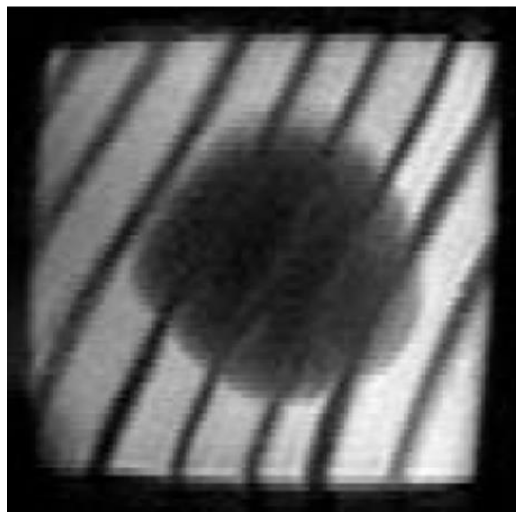


Рисунок 55 – МРТ-изображение бруска сосны.

Использование метода МРТ при исследовании твердых пористых материалов, например ВПКМ, содержащих жидкость, позволит изучать их структуру и свойства, а также транспорт жидкости в пористую систему с высокоразвитой структурой. Значение размера пор межволоконного пространства ВПКМ превышает разрешение метода (>10 мкм), следовательно, по МРТ-изображениям возможно изучать его морфологию.

5.2 Исследование массопереноса воды в объеме ВПКМ методом магнитно-резонансной томографии

Применение метода МРТ для материаловедческих целей в значительной степени ограничено в силу определенных технических сложностей. Лишь в последние годы наметился устойчивый рост материаловедческих приложений МРТ. Необходимо отметить особую перспективу метода в изучении композиционных [163-164] и пористых материалов [165], используемых в качестве теплозащиты, при производстве различных фильтров, в каталитических системах, в том числе и ВПКМ с пористостью до 90 – 95% [166].

Как правило, поглощение воды пористыми материалами изучается гравиметрическим методом, основанном на измерении веса. Данный метод, как и большинство других, используемых для изучения сорбированной воды (ИК-спектроскопия, диэлькометрия, резонансные методы), являются интегральными и недостаточно эффективными, поскольку дают информацию о количестве и состоянии воды в материале безотносительно её локального распределения по образцу. Для получения информации о пространственном распределении воды внутри гидрофобизированных ВПКМ и путях ее транспорта совместно со специалистами КНЦ СО РАН впервые использован метод МРТ. Помимо гидрофобизированных (с нанесенными на оксидные волокна ФП) образцов изучались образцы в исходном состоянии. Использована серия образцов ВПКМ, изготовленных в форме параллелепипеда, гидрофобизированных ФП марки ППУ-90 в СК-СО₂.

Насыщение образцов водой осуществлялось в стеклянной ампуле при температуре $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$. МРТ визуализация процесса поглощения воды производилась с помощью ЯМР спектрометра Bruker Avance DPX 200 (резонансная частота ^1H – 200,13 МГц), оборудованного томографической приставкой, обеспечивающей максимальную амплитуду градиента магнитного поля 1 Тл/м.

Томографические изображения образца ВПКМ, погруженного в воду на два часа, демонстрируют формирование внутренней области, заполненной водой,

молекулы которой обладают высокой локальной подвижностью, сопоставимой с таковой у молекул воды. На рисунке 56 представлены томограммы (указано сечение томографического среза толщиной 1 мм (а) и 0,5 мм (б, в) относительно геометрии образца) образца внутри ампулы с водой и сразу после его извлечения из воды, соответственно. Можно видеть, что размеры области с адсорбированной водой ($6 \times 7 \times 9$ мм) существенно меньше габаритов самого образца. В периферийной части образца сигнал не фиксируется, что обусловлено отсутствием поглощенной воды. Изображения, записанные с помощью специальной методики, позволяющей визуализацию сред с короткими временами спин-спиновой релаксации ($T_2 \ll 1$ мс), подтвердили отсутствие даже малоподвижной (связанной с поверхностью волокон) воды, доступной для МРТ-фиксации.

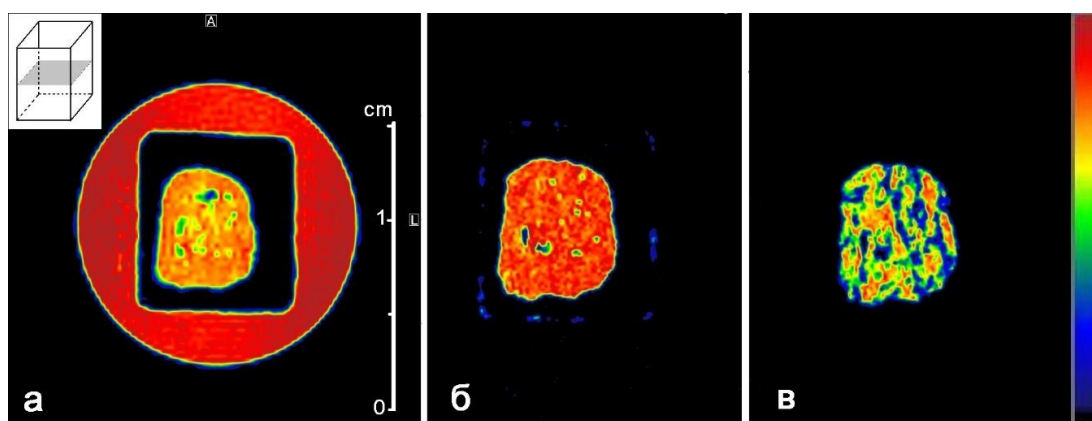


Рисунок 56 – Томограммы ВПКМ через два часа пребывания в воде (а), сразу же после извлечения из воды (б) и через 24 часа пребывания на открытом воздухе (в).

Относительно свободное состояние молекул воды в матрице ВПКМ приводит к ее быстрому испарению из области концентрирования без заметного перераспределения внутри пористого образца. Полное испарение поглощенной воды происходит через 100 часов, что позволяет утверждать о возвращении образца в исходное состояние. Повторение эксперимента – помещение высушенного образца в воду – приводит к идентичному характеру поглощения воды, протекающего за 5 минут. Вода проникает в тот же объем, что занимала при первичном поглощении. Более того, дальнейшее пребывание образца ВПКМ в воде в течение 14 суток не меняет контура водосодержащей зоны, как это видно

из рисунка 57 (указано сечение томографического среза толщиной 1 мм относительно геометрии образца. Кажущееся уменьшение сигнала в нижней части ампулы с образцом (томограммы а, б) вызвано ее геометрическим выходом за пределы радиочастотной катушки томографического датчика).

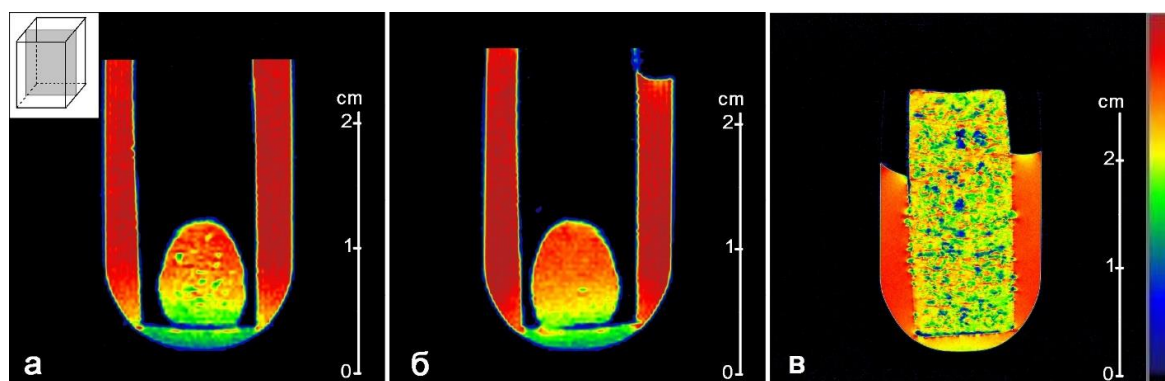


Рисунок 57 – Томограммы образца ВПКМ через 5 минут (а) и 14 суток (б) после повторного погружения в воду, а также образца, подвергнутого предварительному прогреву (в).

Полученный результат свидетельствует о наличии у пористого образца эффекта «гигроскопической памяти», обуславливающей наличие зоны предпочтительного концентрирования поглощенной воды. По-видимому, в процессе изготовления образца была сформирована пространственная структура из волокон оксидного материала, обладающая определенным сочетанием физико-химических свойств (смачиваемость поверхности волокон водой, локальная геометрия порового пространства, диаметр капилляров и их связанность между собой и др.). Благодаря этому, транспорт воды внутрь образца отклоняется от классических закономерностей, описывающих движение жидкостей в капиллярно-пористых телах под действием собственного капиллярного давления [167]. Таким образом, зона с сорбированной водой формируется только там, где присутствуют необходимые для этого параметры (нужное сочетание вязкости, поверхностного натяжения и краевого угла смачивания).

Ускоренное заполнение водой отмеченной области при повторном эксперименте объясняется тем, что поверхность периферийных волокон, по которым осуществлялся первичный транспорт в зону заполнения, сохраняет тонкий слой сорбированных молекул воды, не фиксируемый в эксперименте из-за

малой толщины. Он не исчезает при высыхании образца при комнатной температуре и при последующем контакте с водой способствует более быстрому транспорту воды и заполнению прежнего объема.

После дополнительного прогрева образца ВПКМ в течение двух часов при температуре 150°C, томограмма повторного поглощения воды коренным образом меняется (рисунок 2в) – через 5 минут погружения наблюдается пропитка всего образца, а не отдельных зон. Можно утверждать, что прогрев полностью разрушает имевшуюся у образца «память» заполнения водой. Очевидно, что специальным прогревом можно регулировать сорбционные свойства ВПКМ и характер сорбции воды.

5.3 Определение методом магнитно-резонансной томографии дефектов гидрофобизированных фторпарафинами ВПКМ

Исследование процессов взаимодействия с водой образцов ВПКМ, модифицированных ФП в СК-СО₂, выявило значительное отличие в характере ее поглощения по сравнению с контрольными образцами. Продолжительное пребывание в воде образца высокогидрофобного ВПКМ №1 не приводит к формированию внутренних областей с высоким содержанием сорбированной воды. Только через 24 часа на томограммах, представленных на рисунке 58, можно обнаружить следы незначительного присутствия воды в форме локальных областей размером менее 1 мм (сечение томографического среза толщиной 1 мм относительно геометрии образца). С течением времени их размер не увеличивается и не наблюдается формирование новых зон концентрации влаги, а суммарный объем поглощенной воды остается постоянным. Транспорт воды в указанные локальные области, по-видимому, протекает по определенным путям с меньшей гидрофобностью (например, вдоль волокон, не покрытых или покрытых лишь частично гидрофобным агентом), что обусловлено случайными технологическими факторами.

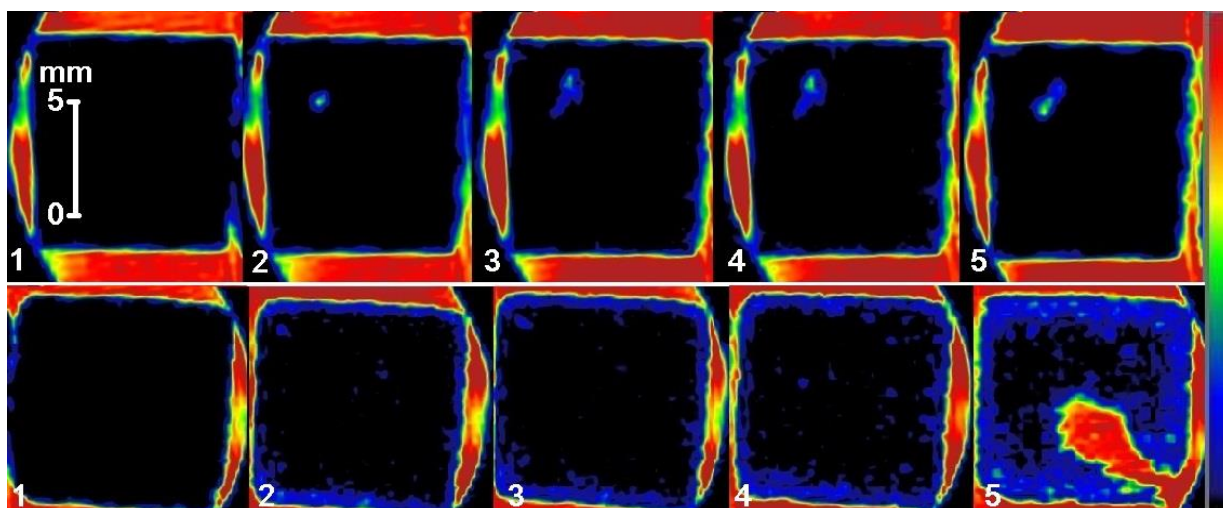


Рисунок 58 – Томограммы образцов высокогидрофобного ВПКМ: образец №1 (верхний ряд) через 5 минут (1), 24 ч (2), 120 ч (3), 192 ч (4) и 312 ч (5) после погружения в воду; образец №2 (нижний ряд) через 5 минут (1), 120 ч (2), 192 ч (3), 312 ч (4) и 456 ч (5) после погружения в воду.

Образец высокогидрофобного ВПКМ №2 демонстрирует превосходную устойчивость в течение первых 3-4 суток после контакта с водой – отсутствуют как объемные, так и локальные области влагосодержания (рисунок 58). Однако дальнейшее пребывание образца в воде приводит к формированию характерного для пористых сред фронта пропитывания, движущегося от поверхности вглубь образца. По мере аккумуляции воды в приповерхностных областях и продвижения фронта пропитывания через 15-18 суток эксперимента происходит спонтанное проникновение воды внутрь образца с формированием области, наблюдавшейся в необработанном образце. Сравнительно медленная диффузия и капиллярный транспорт воды приводят к постепенному изменению физико-химических параметров воды в пористой среде и при наступлении определенных условий (капиллярного давления, локальной геометрии пористого пространства, степени заполнения капилляров водой и др.) меняется характер массопереноса с формированием пространственной структуры водопроводящих путей. Данный эффект имеет ту же природу, что и перколяционный переход, наблюдаемый при адсорбции пара пористыми средами [168]. Кроме того, топология пор делает более предпочтительными определенные маршруты движения воды, если они неэффективно обработаны гидрофобными покрытиями, эти области становятся «слабым звеном», через которое и происходит прорыв воды в образец.

Таким образом, методом МРТ подтверждена высокая эффективность нанесения тонких ФП покрытий из СК-СО₂, защищающих от проникновения воды в объем пористых систем при принудительном погружении в воду в течение длительного времени, что, несомненно, может найти применение для эксплуатации материалов в условиях арктического и субарктического климата. Показана необходимость соблюдения технологии нанесения гидрофобных покрытий, ведь даже при незначительных дефектах с течением времени фронт воды способен проникнуть в объем ВПКМ, что, в конечном итоге, может привести к его разрушению.

5.4 Исследование процесса замораживания/оттаивания воды в объеме ВПКМ методом магнитно-резонансной томографии

Проведены исследования замораживания/оттаивания воды в объеме ВПКМ. Образец помещали в стеклянную ампулу таким образом, чтобы он касался только ее дна через тонкий слой жидкой воды (играющей роль теплопроводящего мостика), а грани образца были теплоизолированы от стенок ампулы слоем воздуха. Таким образом, теплопередача осуществлялась со стороны нижней грани, что позволяло имитировать режим одномерной задачи (движение фронта замерзания/таяния вдоль вертикальной оси).

Скорость таяния льда в образце при температуре $+10^{\circ}\text{C}$ небольшая, помимо движения фронта оттаивания снизу-вверх наблюдается постепенное оттаивание сверху образца. Верхняя часть выглядит на томограммах (рисунок 59) ярче вследствие поршневого эффекта: при замерзании образца часть воды была вытеснена расширяющимся льдом вверх, и при последующем оттаивании ее содержание в верхней части оказалось выше, чем в нижней. Со временем, после полного оттаивания интенсивность выравнивалась.

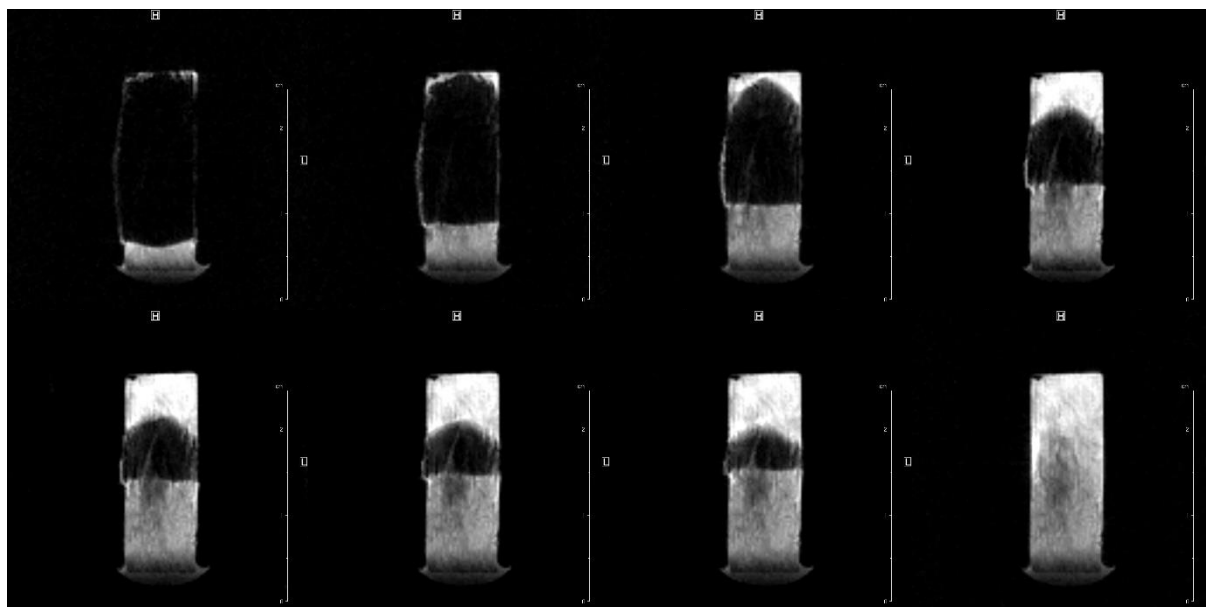


Рисунок 59 – Томограммы процесса размораживания льда в образце ВПКМ при температуре $+10^{\circ}\text{C}$.

Скорость таяния образца при $+40^{\circ}\text{C}$ значительно выше, фронт движется быстро и достигает большей высоты, прежде чем встретится там с уже оттаявшей областью (рисунок 60).

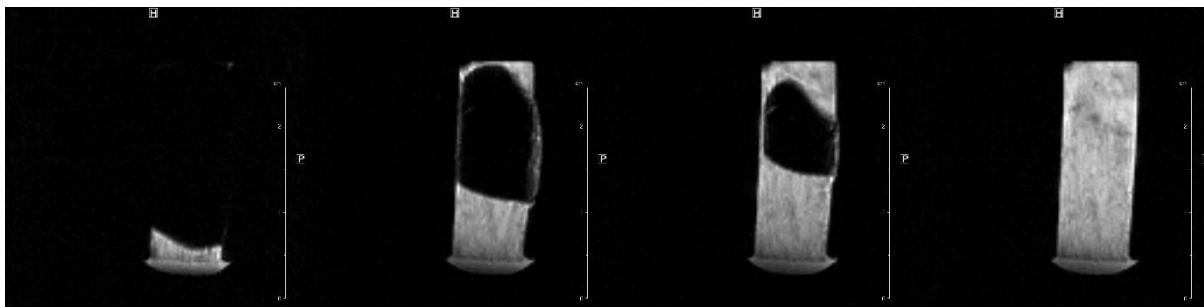


Рисунок 60 – Томограммы процесса размораживания льда в образце ВПКМ при температуре $+40^{\circ}\text{C}$.

Графики движения фронта таяния (рисунок 61) в зависимости от температуры хорошо согласуются с аналитическим выражением, описывающим кинетику движения фронта таяния в случае одномерной задачи.

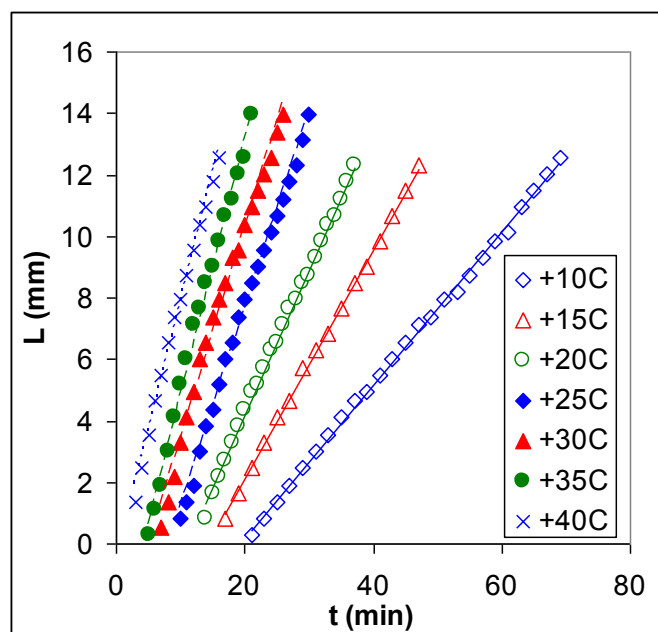


Рисунок 61 – Графики динамики таяния замороженной сорбированной воды в объеме ВПКМ при разных температурах в камере.

Перейдём к анализу томограмм при замораживании. При отрицательных температурах наблюдается движение фронта заморзания в вертикальном направлении, аналогичное фронту оттаивания. При этом наблюдается вмерзание

ледовых клиньев в верхней части образца, хорошо различаемых на томограммах (рисунок 62), которые будут способствовать его разрушению.

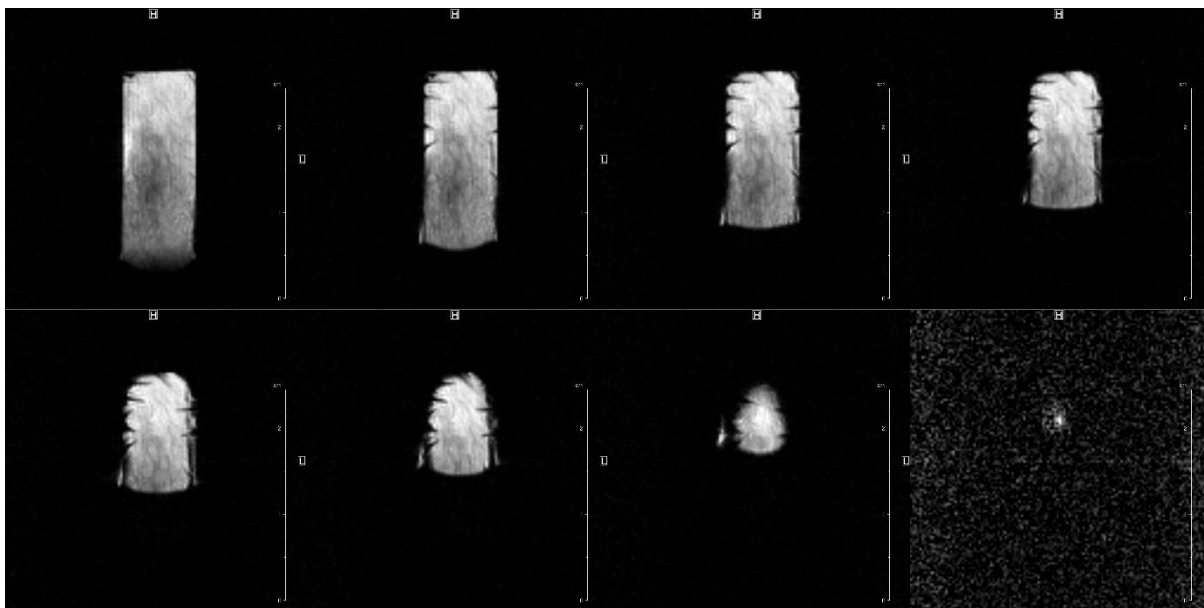


Рисунок 62 – Томограммы замораживания области с поглощенной водой образца ВПКМ при температуре -10°C .

При температуре -40°C процесс замораживания протекает так быстро, что верхняя часть не успевает замерзнуть, прежде чем фронт замерзания поднимется достаточно высоко (рисунок 63).

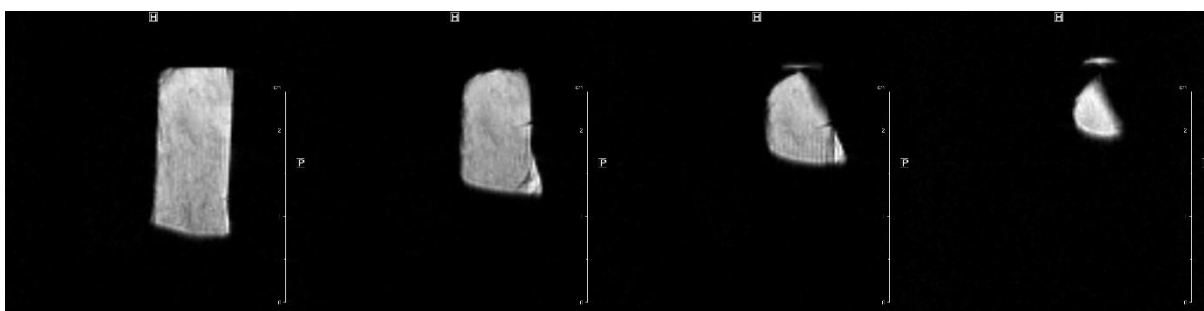


Рисунок 63 – Томограммы замораживания области с поглощенной водой образца ВПКМ при температуре -40°C .

Графики движения фронта замерзания в зависимости от температуры аналогичны зависимостям для тающих образцов (рисунок 64).

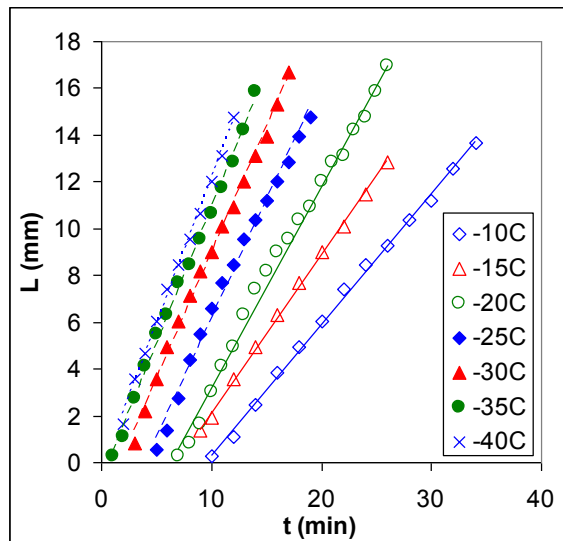


Рисунок 64 – Графики динамики замораживания сорбированной воды в объеме ВПКМ при различных температурах в камере.

Зависимость скорости таяния/замораживания воды в объеме ВПКМ от температуры процесса представлена на рисунке 65.

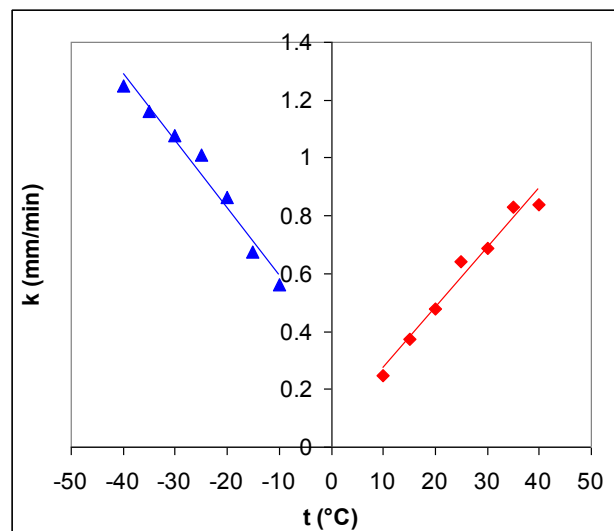


Рисунок 65 – Графики зависимости скорости таяния/замораживания сорбированной воды в объеме ВПКМ от температуры процесса.

Проведенные МРТ исследование замораживания/оттаивания воды в объеме ВПКМ доказало необходимость модификации ВПКМ для придания им гидрофобных свойств и, следовательно, защиты от проникновения воды, которая при переходе через температуру образования льда способна разрушить как сам материал, так и конструкцию в целом.

5.5 Исследование массопереноса воды в объеме МПМ методом МРТ

Для более детального исследования водопоглощения методом МРТ были изготовлены образцы гидрофильного и гидрофобного МПМ, описанные в главе 4. Изначально в каждом втором образце ВПКМ были созданы дефекты – отверстия, которые также заполнялись аэрогелями при получении МПМ (рисунок 66).

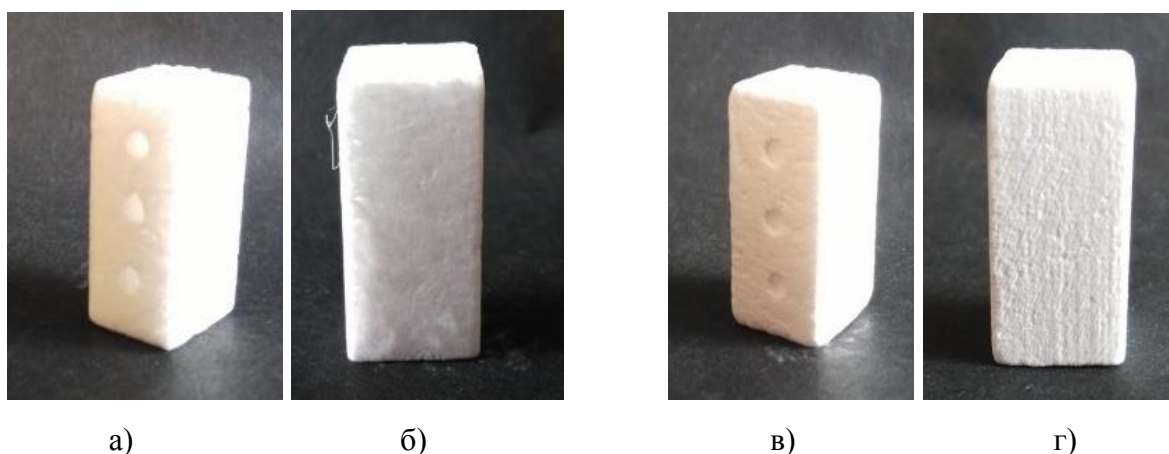


Рисунок 66– Образцы МПМ: гидрофильные АГ(ТМОС)@ВПКМ (а, б) и гидрофобные АГ(МТМС)@ВПКМ (в, г).

Томографические изображения образцов гидрофильного МПМ (АГ(ТМОС)@ВПКМ), погруженного в воду на 16 часов, демонстрируют активное сорбирование воды, молекулы которой обладают высокой локальной подвижностью. На рисунке 67 представлены томограммы образцов помещенных в ампулы с водой. Верхний ряд – вид сверху, нижний ряд – фронтальный вид. Можно видеть, что размеры области с сорбированной водой совпадают с габаритами самого образца, что говорит о высокой степени смачиваемости ВПКМ во всем объеме. Скорость продвижения фронта воды выше у образца с дефектами, у которого сорбированная вода полностью заполнила объем спустя 38 мин, тогда как монолитному образцу понадобилось для этого 55 минут. Разумно предположить, что предварительная вакуумизация позволит интенсифицировать процесс сорбции воды в объем пористой системы ввиду отсутствия в ней воздуха.

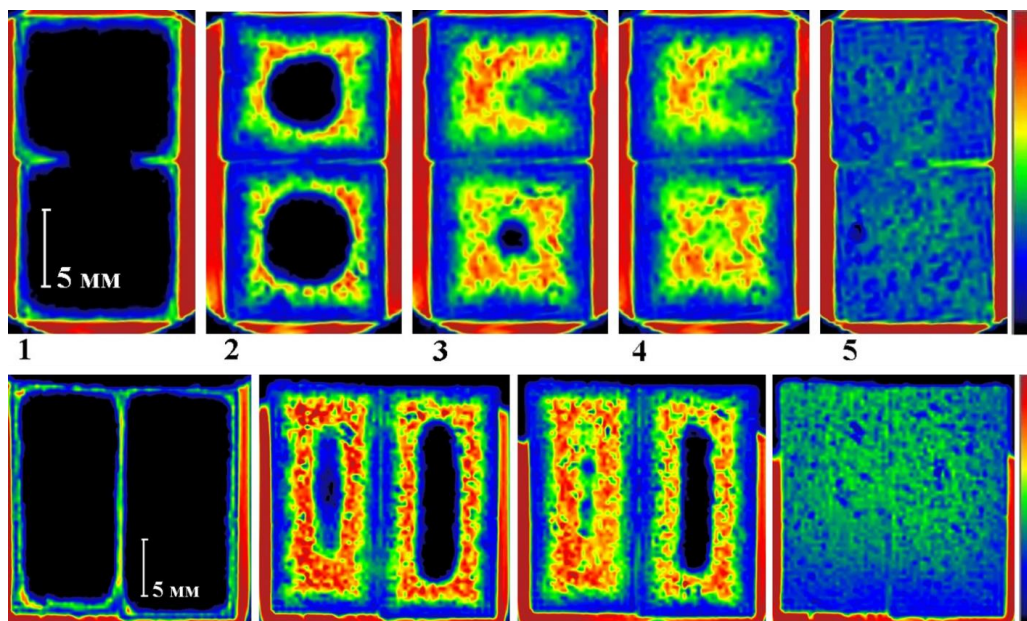


Рисунок 67 – Томограммы образцов гидрофильных МПМ (АГ(ТМОС)@ВПКМ) через 5 минут (1), 18 минут (2), 38 минут (3), 55 минут (4) и 16 часов (5) после погружения в воду.

Образцы МПМ активно сорбирует воду в объем, что, вероятно, связано с большей сорбционной емкостью гидрофильного аэрогеля ТМОС по сравнению с исходным гидрофильным ВПКМ, исходя из более развитой удельной поверхности и меньшего размера капилляров, а, следовательно, с большим значением капиллярного давления жидкости.

Томографические изображения (рисунок 68) образцов гидрофобного МПМ (АГ(МТМС)@ВПКМ), погруженных в воду на 16 суток, демонстрируют совершенно противоположный характер поведения процесса сорбции воды в объем.

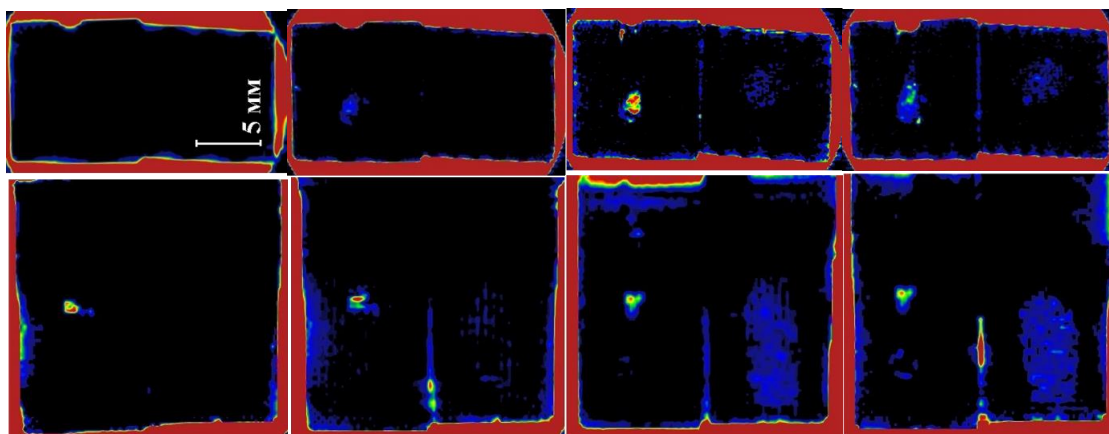


Рисунок 68 – Томограммы образцов гидрофобных МПМ (АГ(МТМС)@ВПКМ) через 5 минут (1), 5 суток (2), 12 суток (3) и 16 суток (4) после погружения в воду.

Как видно из томограмм, в образце МПМ с дефектами, наблюдается прорыв фронта воды в объем материала по траектории, совпадающей с направлением отверстий в исходном ВПКМ, которые заполнены гидрофобным аэрогелем МТМС. Проведенный эксперимент подтверждает необходимость тщательного соблюдения технологических параметров при получении материала, в частности – недопустимости образования дефектов.

Проведенные исследования несут фундаментальную важность, поскольку позволяют отслеживать “in-situ” не только особенности сорбции воды, но и водных растворов солей металлов, что является крайне важным при изучении процесса консолидации оксидных керамических композиционных материалов. Причем возможно отслеживать не только равномерность пропитки волокнистого каркаса, но и процесса миграции основного компонента во время термообработки при удалении дисперсной среды. Также данные исследования помогут в изучении процесса гелирования полимерного состава в объеме пористых систем.

5.6 Выводы к главе 5

Впервые методом МРТ исследован массоперенос воды в объем ВПКМ и показан эффект «гигроскопической памяти»;

Установлено, что метод МРТ позволяет фиксировать влияние дефектности гидрофобного покрытия ВПКМ на проникновение воды. Установлена возможность нахождения «слабых» точек модифицированных образцов;

Проведенными исследованиями методом МРТ продемонстрировано, что нанесение фторпарафиновых покрытий на оксидные волокна с целью гидрофобизации материала и получение высокогидрофобного МПМ является эффективным средством защиты ВПКМ от воздействия воды. Полученные результаты демонстрируют возможности метода МРТ в изучении закономерностей водопоглощения и выявлении путей массопереноса воды в высокопористых материалах;

С помощью метода МРТ показано разрушительное воздействие образования льда в процессе замораживания воды в пористых системах с высокоразвитой структурой;

Показана возможность качественного и количественного наблюдения процессов замораживания/оттаивания воды в ВПКМ, включая фиксацию движения фронтов.

ВЫВОДЫ

1. Разработано три новых способа гидрофобизации для получения высокогидрофобных ВПКМ, перспективных для применения в различных климатических зонах, включая арктическую;

2. Установлено влияние технологических режимов нанесения тонких гидрофобных покрытий на основе фторпарафинов, растворенных в сверхкритическом диоксиде углерода на гидрофобность ВПКМ и определены технологические режимы получения материала с наилучшими свойствами. Изучена микроструктура и показана равномерность распределения гидрофобного покрытия на керамических волокнах во всем объеме образца. Получен патент № 2630523 «Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения». Разработан высокогидрофобный ВПКМ с использованием фторпарафинов, характеризующийся высоким значением краевого угла смачивания и низким значением влаго- и водопоглощения;

3. Отработаны технологические режимы нанесения гидрофобных покрытий методом конденсации газообразных продуктов пиролиза фторпарафинов и разработан высокогидрофобный ВПКМ, характеризующийся значением краевого угла смачивания $\sim 145^\circ$. Изучена микроструктура и показана равномерность распределения гидрофобного покрытия на оксидных волокнах. Разработана технологическая рекомендация (ТР 1.2.2584-2017) «Гидрофобизация высокопористых керамических материалов с помощью фторполимеров», содержащая ноу-хау;

4. Показана возможность и создана двухуровневая иерархическая структура на основе микропористых волокнистых материалов и мезопористых аэрогелей с высокой удельной площадью поверхности в диапазоне $(200 \div 650) \text{ м}^2/\text{г}$;

5. Установлены зависимости гидрофобных свойств мультипористых материалов на основе ВПКМ и органического аэрогеля от типа применяемого

сверхкритического флюида и технологических режимов синтеза; установлен механизм модифицирования поверхности оксидных волокон гидрофобными группами. Разработан высокогидрофобный мультипористый материал на основе ВПКМ и органического аэрогеля (MTMC) с применением технологии сверхкритических флюидов, характеризующийся удельной поверхностью 208 м²/г, повышенной прочностью (1,14 МПа), высоким значением краевого угла смачивания $\sim 146^\circ$ и низким значением водопоглощения (7,2 %) при длительном принудительном погружении в воду;

6. Показана возможность метода МРТ для определения дефектных зон гидрофобизации ВПКМ, формирующих пути массопереноса воды, и продемонстрирована перспектива его применения для изучения процессов заморозки воды и таяния льда в пористых системах с высокоразвитой структурой;

7. Проведены натурные климатические испытания в г. Якутск в течение года разработанного высокогидрофобного ВПКМ, модифицированного фторпарафинами, растворенными в сверхкритическом диоксиде углерода, доказавшие эффективность нового подхода гидрофобизации.

Благодарности

Автор выражает благодарность д.х.н. Лермонтову Сергею Андреевичу и к.х.н. Сипягиной Наталии Александровне за проведение совместных исследований в области формирования двухуровневой иерархической пористой структуры и модификации поверхности оксидных волокон гидрофобными группами, интерпретации результатов экспериментов и важные замечания при оформлении диссертации.

Автор благодарит д.х.н. Кирюхина Дмитрия Павловича, к.ф.-м.н. Николаева Александра Юрьевича и к.ф.-м.н. Чашина Ивана Сергеевича за проведение совместных работ по нанесению тонких гидрофобных покрытий на основе фторпарафинов из сверхкритического диоксида углерода, а также нанесению методом низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации тетрафторэтилена.

Автор благодарен коллегам – Лонскому Станиславу Леонардовичу и Лешко Степану Сергеевичу за помощь в проведении исследований микроструктурного анализа, включая рентгеноспектральный, и определение краевых углов смачивания поверхности гидрофобных материалов.

Автор благодарит рецензентов: к.т.н. Бабашова Владимира Георгиевича и к.т.н. Севостьянова Николая Владимировича за рекомендации к построению структуры и общие замечания по диссертационной работе.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов // Новосибирск: Наука, 1999. 470 с.
2. Третьяков А.Ф. Методика проектирования технологических процессов изготовления изделий из пористых материалов с заданными свойствами // Инженерный журнал: наука и инновации. 2017. № 2. С. 1-15. DOI:10.18698/2308-6033-2017-02-1588.
3. Ходоренко В.Н., Ясенчук Ю.Ф., Гюнтер В.Э. Биосовместимые пористые проницаемые материалы // Биосовместимые материалы и импланты с памятью формы. Томск: STT, 2001. С. 9-24.
4. Бучилин Н.В., Люлюкина Г.Ю., Варрик Н.М. Влияние режима обжига на структуру и свойства высокопористых керамических материалов на основе муллита // Труды ВИАМ. 2017. № 5 (53). С. 4. DOI:10.18577/2307-6046-2017-0-5-4-4.
5. Истомин А.В., Беспалов А.С., Бабашов В.Г. Придание повышенной огнестойкости теплозвукоизоляционному материалу на основе смеси неорганических и растительных волокон // Авиационные материалы и технологии. 2018. № 4(53). С. 74-78. DOI:10.18577/2071-9140-2018-0-4-74-78.
6. Карролл-Порчинский Ц. Материалы будущего // Издательство «Химия», Москва, 1966.
7. Ganesan K. et al. Review on the production of polysaccharide aerogel particles // Materials. 2018. T. 11. №. 11. С. 2144. DOI:10.3390/ma11112144.
8. Ziegler C. et al. Modern inorganic aerogels // Angewandte Chemie International Edition. 2017. T. 56. №. 43. P. 13200-13221. DOI:10.1002/anie.201611552.
9. Konkova T.V., Gordienko M.G., Alekhina M.B., Menshutina N.V. Synthesis of silica gels with a controlled porous structure // Russian journal of inorganic chemistry, 2014, V. 59, № 11, P. 1214-1218. DOI:10.1134/S0036023614110114.
10. Brovko O., Palamarchuk I., Bogdanovich N., Ivakhnov A., Chukhchin D., Belousova M., Arkhilin M., Gorshkova N. Composite aerogel materials based on

lignosulfonates and silica: Synthesis, structure, properties // *Materials Chemistry and Physics*, 2021, V. 269. DOI:10.1016/j.matchemphys.2021.124768.

11. Yorkov K.E., Baranchikov A.E., Kiskin M.A., Sidorov A.A., Ivanov V.K. Functionalization of aerogels with coordination compounds // *Russian journal of coordination chemistry*, 2022, Vol. 48, № 2, pp. 89-117. DOI:10.1134/S1070328422020014.

12. Pakhomov N.A., Buyanov R.A. Current trends in the improvement and development of catalyst preparations methods // *Kinetics and Catalysis*. 2005. V. 46, № 5. P. 669-683.

13. Markova E.B., Serov Y.M., Krasil'nikova O.K., Grankina T.Y. Effect of conditions of thermal treatment on the porous structure of an aluminum oxide-containing nanofibrous aerogel // *Russian Journal of Physical Chemistry A*. 2016. Vol. 90. № 8. P. 1639-1643. DOI:10.1134/S0036024416080185.

14. Montes S., Maleki H. Aerogels and their applications // *Colloidal Metal Oxide Nanoparticles*. Elsevier, 2020. P. 337-399. DOI:10.1016/B978-0-12-813357-6.00015-2.

15. Wang Y. et al. The advances of polysaccharide-based aerogels: Preparation and potential application // *Carbohydrate polymers*. 2019. P. 115242. DOI:10.1016/j.carbpol.2019.115242.

16. В. М. Ярцева, Е. Б. Брюзгина, В. В. Климов, Е. В. Брюзгин, А. В. Навроцкий. Получение и лиофильные свойства хитозановых аэрогелей, модифицированных сополимерами глицидилметакрилата // *Известия ВолГТУ*. 2020. № 12 (247). С. 82-89. DOI:10.35211/1990-5297-2020-12-247-82-89.

17. M. Cantin, M. Casse, L. Koch, R. Jouan, P. Mestreau, D. Roussel, F. Bonnin, J. Moutel, S.J. Teichner. Silica aerogels used as Cherenkov radiators // *Nuclear Instruments Methods*. 1974. V. 118, № 1. P. 177-182. DOI:10.1016/0029-554X(74)90700-9.

18. Pajonk G.M. Some applications of silica aerogels // *Colloid Polymer Science*. 2003. V. 281, № 7. P. 637-651. DOI:10.1007/s00396-002-0814-9.

19. E. Schreiber, E. Boy, K. Bertsch. Aerogel as a transparent thermal insulation material for buildings // *Aerogels. Springer Proceedings in Physics* / ed. J. Fricke. –

- Berlin, Heidelberg: Springer, 1986. V. 6. P. 133–139. DOI:10.1007/978-3-642-93313-4-17.
20. R. Baetens, B.P. Jelle, A. Gustavsen. Aerogel insulation for building applications: a state-of-the-art review // *Energy and Buildings*. 2011. V. 43. P. 761–769. DOI:10.1016/j.enbuild.2010.12.012.
21. J.P. Randall, M.A.B. Meador, S.C. Jana. Tailoring mechanical properties of aerogels for aerospace applications // *ACS Applied Materials Interfaces*. 2011. V. 3. P. 613–626. DOI:10.1021/am200007n.
22. A.V. Rao, G.M. Pajonk. Effect of methyltrimethoxysilane as a co-precursor on the optical properties of silica aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2001. V. 285, № 1–3. P. 202–209.
23. V. Gibiat, O. Lefeuvre, T. Woignier, J. Pelous, J. Phalippou. Acoustic properties and potential applications of silica aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995. V. 186. P. 244–255.
24. L. Forest, V. Gibiat, T. Woignier. Biot's theory of acoustic propagation in porous media applied to aerogels and alcogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1998. V. 225, № 1–3. P. 287–292. DOI:10.1016/S0022-3093(98)00325-1.
25. T. V. Konkova, M. G. Gordienko, N. V. Menshutina, V. A. Kolesnikov. Adsorption Properties of Aerosilicagels Prepared by Drying in a Supercritical Carbon Dioxide Medium // *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2018, V. 12, No. 7, P. 1120-1124. DOI:10.1134/S1990793118070047.
26. Menshutina N., Tsygankov P., Khudeev I., Lebedev A. Intensification methods of supercritical drying for aerogels production // *Drying Technology*, 2020. DOI:10.1080/07373937.2020.1866005.
27. Леонова, Е. В., Мартынова Д. О., Изаак Т. И. Синтез и свойства пористых аэрогелей оксида кремния и нанокompозитов на их основе // *Известия вузов. Физика*. 2009. Т. 52, № 12-2. С. 64-67.
28. L.W. Hrubesh, J.F. Poco. Thin aerogel films for optical, thermal, acoustic and electronic applications // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995. V. 188, № 1–2. P. 46–53.

29. C.A. Morris, M.L. Anderson, R.M. Stroud, C.I. Merzbacher, D.R. Rolison. Silica sol as a nanoglue: flexible synthesis of composite aerogels // *Science*. 1999. V. 284, № 5414. P. 622–624. DOI:10.1126/science.284.5414.622.
30. S. Štandeker, Z. Novak, Ž. Knez. Removal of BTEX vapours from waste gas streams using silica aerogels of different hydrophobicity // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 165, № 1–3. P. 1114–1118. DOI:10.1016/j.jhazmat.2008.10.123.
31. T.A. Birks, W.J. Wadsworth, L. Xiao, R. England, M.D.W. Grogan. Stable low-loss optical nanofibres embedded in hydrophobic aerogel // *Optics Express*. 2011. V. 19, № 2. P. 764–769. DOI:10.1364/OE.19.000764.
32. Zheng S., Hu X., Ibrahim A.-R. et.al., Supercritical Fluid Drying: Classification and Applications // *Recent Patents on Chemical Engineering*, V. 3, No. 3, 2010: P. 230 – 244. DOI:10.2174/1874478811003030230.
33. A. Ayral, J. Phalippou, T. Woignier. Skeletal density of silica aerogels determined by helium pycnometry // *Journal of Materials Science*. 1992. V. 27, № 5. P. 1166–1170. DOI:10.1007/BF01142014.
34. K. Tajiri, K. Igarashi, T. Nishio. Effects of supercritical drying media on structure and properties of silica aerogel // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1995. V. 186, P. 83–87. DOI: 10.1016/0022-3093(95)00038-0.
35. S. Yoda, S. Ohshima. Supercritical drying media modification for silica aerogel preparation // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1999. V. 248, № 2. P. 224–234. DOI:10.1016/S0022-3093(99)00250-1.
36. J. Phalippou, T. Woignier, M. Prassas. Glasses from aerogels - Part 1 The synthesis of monolithic silica aerogels // *Journal of Materials Science*. 1990. V. 25, № 7. P. 3111–3117. DOI:10.1007/BF00587659.
37. P.H. Tewari, A.J. Hunt, K.D. Lofftus. Ambient-temperature supercritical drying of transparent silica aerogels // *Materials Letters*. 1985. V. 3, № 9–10. P. 363–367. DOI:10.1016/0167-577X(85)90077-1.
38. N. Hüsing, U. Schubert. Aerogels - airy materials: chemistry, structure, and properties // *Angewandte Chemie*. 1998. V. 37, № 1–2. P. 22–45. DOI:10.1002/(sici)1521-3773(19980202)37:1/2<22::aid-anie22>3.0.co;2-i.

39. M. Reim, G. Reichenauer, W. Körner, J. Manara, M. Arduini-Schuster, S. Korder, A. Beck, J. Fricke. Silica-aerogel granulate - Structural, optical and thermal properties // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004. V. 350. P. 358–363. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2004.06.048.
40. A.S. Dorcheh, M.H. Abbasi. Silica aerogel; synthesis, properties and characterization // *Journal of Materials Processing Technology*. 2008. V. 199, № 1. P. 10–26. DOI:10.1016/j.jmatprotec.2007.10.060.
41. I. Smirnova, W. Arlt. Synthesis of silica aerogels: Influence of the supercritical CO₂ on the sol-gel process // *Journal of Sol-Gel Sciences and Technology*. 2003. V. 28, № 2. P. 175–184. DOI:10.1023/A:1026072914972.
42. A. Hunt, C. Jantzen, W. Cao. Aerogel – a high performance insulating material at 0.1 bar // *Insulation Materials: Testing and Applications* / ed. R. Graves, D. Wysocki. – West Conshohocken, PA: ASTM International, 2009. V. 2. P. 455–463. DOI:10.1520/STP16363S.
43. A.P. Rao, A.V. Rao, J.L. Gurav. Effect of protic solvents on the physical properties of the ambient pressure dried hydrophobic silica aerogels using sodium silicate precursor // *Journal of Porous Materials*. 2008. V. 15, № 5. P. 507–512. DOI:10.1007/c10934-007-9104-8.
44. S. Hæreid, E. Nilsen, M.A. Einarsrud. Subcritical drying of silica gels // *Journal of Porous Materials*. 1995. V. 2, № 4. P. 315–324.
45. J. Estella, J.C. Echeverría, M. Laguna, J.J. Garrido. Effect of supercritical drying conditions in ethanol on the structural and textural properties of silica aerogels // *Journal of Porous Materials*. 2008. V. 15, № 6. P. 705–713. DOI:10.1007/s10934-007-9156-9.
46. J. Zarzycki, M. Prassas, J. Phalippou. Synthesis of glasses from gels: the problem of monolithic gels // *Journal of Materials Science*. 1982. V. 17, № 11. P. 3371–3379.
47. F. Schwertfeger, W. Glaubbitt, U. Schubert. Hydrophobic aerogels from Si(OMe)₄/MeSi(OMe)₃ mixtures // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1992. V. 145. P. 85–89. DOI:10.1016/S0022-3093(05)80435-1.

48. B. Zhou, J. Shen, Y. Wu, G. Wu, X. Ni. Hydrophobic silica aerogels derived from polyethoxydisiloxane and perfluoroalkylsilane // *Materials Science and Engineering: C*. 2007. V. 27. P. 1291–1294. DOI:10.1016/j.msec.2006.06.032.
49. Y. Masmoudi, A. Rigacci, P. Ilbizian, F. Cauneau, P. Achard. Diffusion during the supercritical drying of silica gels // *Drying Technology*. 2006. V. 24, № 9. P. 1121–1125. DOI:10.1080/07373930600778270.
50. Iler R.K. The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry // John Wiley and Sons, Chichester. 1979. 866 p. DOI:10.1002/ange.19800920433.
51. W. Cao, A.J. Hunt. Improving the visible transparency of silica aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 1994. V. 176, № 1. P. 18–25. DOI:10.1016/0022-3093(94)90206-2.
52. Химическая энциклопедия, Кнунянц И. Л. и др. / В 5 т.: т. 2. М: Советская Энциклопедия, 1990.
53. Е.Д. Щукин, А.В. Перцов, Е.А. Амелина. Коллоидная химия // М.: Высшая школа. 2004. 445 с.
54. Л. Б. Бойнович, А. М. Емальяненко. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // *Успехи химии*. 2008. № 77, Т. 7. С. 619 – 638.
55. Гнеденков С.В., Синябрюхов С.Л., Машталар Д.В., Бузник В.М., Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Гидрофобные свойства композиционных фторполимерных покрытий на титане // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. 2011. Т. 47, № 1. С. 86–94.
56. S. Wang, M. Li and Q. Lu. Filter paper with selective absorption and separation of liquids that differ in surface tension // *ACS Applied materials and interfaces*. 2010. V. 2. P. 677 – 683. DOI:10.1021/am900704u.
57. Z. Chu, Y. Feng, S. Seeger. Oil/water separation with selective superantwetwetting/superwetwetting surface materials // *Angewandte chemie international edition*. 2015. V. 54. P. 2328 – 2338. DOI:10.1002/anie.20140578.

58. T. Young. An Essay on the Cohesion of Fluids // Phil. Trans., Royal Society of London. 1805. V. 95. P. 65. DOI:10.1098/rstl.1805.0005.
59. Zisman, W.A. Relation of the Equilibrium Contact Angle to Liquid and Solid Constitution // Advances in Chemistry. 1964. V. 43. P. 1. DOI:10.1021/ba-1964-0043.ch001.
60. R. Sedev, M. Fabretto, J. Ralston. Wettability and surface energetics of rough fluoropolymer surfaces // The Journal of Adhesion. 2004. V. 80. P. 497-520. DOI:10.1080/00218460490477161.
61. S. Shibuichi, T. Onda, N. Satoh, K. Tsujii. Super Water-Repellent Surfaces Resulting from Fractal Structure // The Journal of Physical Chemistry. 1996. V. 100. P. 19512-19517. DOI:10.1021/JP9616728.
62. Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto. Effects of surface on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets // Langmuir. 2002. V. 18. P. 5818-5822. DOI:10.1021/la020088p.
63. L.B. Boinovich, A.M. Emelyanenko. Anti-icing potential of superhydrophobic coatings // Mendelev Communications. 2013. V. 23. P. 3-10. DOI:10.1016/J.MENCOM.2013.01.002.
64. O.V. Voinov. Hydrodynamics of wetting // Fluid Dynamics. 1976. V. 11. P. 714-721. DOI:10.1007/BF01012963.
65. R. Tadmor, K. Chaurasia, P.S. Yadav, A. Leh, P.B. Lan Dang, W.R. Hoffer. Drop Retention Force as a Function of Resting Time // Langmuir. 2008. V. 24. P. 9370-9374. DOI:10.1021/la7040696.
66. R. N. Wenzel. Resistance of solid surfaces to wetting by water // Industrial & Engineering Chemistry. 1936. V. 28. P. 988-994. DOI:10.1021/IE50320A024.
67. A.B.D. Cassie, S. Baxter. Wettability of porous surfaces // Transactions of The Faraday Society. 1944. V. 40. P. 546-551. DOI:10.1039/TF9444000546.
68. D. Öner, T. J. McCarthy. Ultrahydrophobic Surfaces. Effects of Topography Length Scales on Wettability // Langmuir. 2000. V. 16. P.7777-7782. DOI:10.1021/la000598o.

69. A. Nakajima, K. Hashimoto, T. Watanabe. Recent studies on superhydrophobic films // Monatshefte fuer Chemie/Chemical Monthly. 2001. V. 132. P. 31-41. DOI:10.1007/s007060170142.
70. Z. Yoshimitsu, A. Nakajima, T. Watanabe, K. Hashimoto. Effects of surface on the hydrophobicity and sliding behavior of water droplets / // Langmuir. 2002. V. 18. P. 5818-5822. DOI:10.1021/la020088p.
71. B. Qian, Z. Shen. Fabrication of Superhydrophobic Surfaces by Dislocation-Selective Chemical Etching on Aluminum, Copper, and Zinc Substrates // Langmuir. 2005. V. 21. P. 9007-9009. DOI:10.1021/la051308c.
72. E. Martines, K. Seunarine, H. Morgan, N. Gadegaard, C.D.W. Wilkinson, M.O. Riehle. Superhydrophobicity and Superhydrophilicity of Regular Nanopatterns // Nano Letters. 2005. V. 5. P. 2097-2103. DOI:10.1021/nl051435t.
73. T.-S. Lin, C.-F. Wu, C.-T. Hsieh. Improvement on superhydrophobic behavior of carbon nanofibers via the design of experiment and analysis of variance // Journal of Vacuum Science & Technology B. 2006. V. 24. P. 855-859. DOI:10.1116/1.2184326.
74. M. Reyssat, A. Pépin, F. Marty, Y. Chen, D. Quéré. Bouncing transitions on microtextured materials // Europhysics Letters. 2006. V. 74. P. 306-312. DOI:10.1209/epl/i2005-10523-2.
75. H. Sugimoto, M. Ohashi. Production of fluororesin coated body: Пат. 11116278, Япония. заявитель Central Glass Co Ltd.; опубли. 27.04.1999.
76. K. A. Wier, T. J. McCarthy. Condensation on Ultrahydrophobic Surfaces and Its Effect on Droplet Mobility: Ultrahydrophobic Surfaces Are Not Always Water Repellant // Langmuir. 2006. V. 22. P. 2433-2436. DOI:10.1021/la0525877.
77. Л.Н. Никитин, М.О. Галлямов, Э.Е. Саид-Галиев, А.Р. Хохлов, В.М. Бузник. Сверхкритический диоксид углерода как активная среда для химических процессов с участием фторполимеров // Российский химический журнал. 2008. Т. 52, №3. С. 56-65.
78. М.О. Галлямов, Л.Н. Никитин, А.Ю. Николаев, А.Н. Образцов, В.М. Бузник, А.Р. Хохлов. Формирование ультрагидрофобных поверхностей осаждением

покрытий из сверхкритического диоксида углерода // Коллоидный журнал – 2007. Т. 69. С. 448-462.

79. Галлямов, М.О. Водоотталкивающий элемент и способ получения гидрофобного покрытия: пат. 2331532с2, Рос. Федерация; заявитель и патентообладатель Физический факультет Московского государственного университета им. М. В. Ломоносова; заявл. 28.04.2006; опубл. 20.08.2008, Бюл. №23.

80. Ендовин Ю.П., Перерва О.В., Поливанов А.Н., Чекрий Е.Н., Левченко А.А. Прямой синтез органохлорсиланов: 70 лет в ГНИИХТЭОС // Химическая промышленность. 2015. №11. С. 6–20.

81. Венедиктова М.А., Наумов И.С., Чайкун А.М., Елисеев О.А. Современные тенденции в области фторсилоксановых и силоксановых каучуков и резин на их основе (обзор) // Авиационные материалы и технологии. 2014. № S3. С. 17–24. DOI:10.18577/2071-9140-2014-0-s3-17-24.

82. Нанушьян С.Р. Кремнийорганические материалы ускоренной вулканизации: история создания и развития направления // Химическая промышленность сегодня. 2015. №11. С. 21–27.

83. Воронков М.Г., Ласская Е.А., Пашенко А.А. О природе связи водоотталкивающих кремнийорганических покрытий с поверхностью гидрофобизированных материалов // Журнал прикладной химии. 1965. Т. 38. №7. С. 1483–1487.

84. Stober W. Chemische adsorption von metylchlorsilanen an kristallinem und amorphem siliziumdioxyd // Kolloid-Zeitschrift. 1965. Bd. 149, №1. P. 39-46. DOI:10.1007/bf01501991.

85. Давыдов В.Я., Журавлев Л.Т., Киселев А.В. Исследование поверхностных гидрофильных групп аэросила и их реакции с хлорсиланами методами инфракрасной спектроскопии и масс-спектрометрии // Журнал физической химии. 1964. Т.38, №8. С. 2047-2053.

- 86.** Davidov V.Ya., Kiselev A.V., Zhuravlev L.T. Study of the surface and bulk hydroxyl groups of silica by infra-red spectra and D₂O-exchange // Transaction of the Faraday Society. 1964. №504. V. 60. P. 2254-2264. DOI:10.1039/TF9646002254.
- 87.** Макаров О.А., Павлов В.В. Свойства азотсодержащих кремнийорганических мономеров в реакциях с ОН-группами поверхности SiO₂ // Тезисы докладов всесоюзной конференции по химии и применению кремнийорганических соединений, г. Тбилиси, 1980. М.: ГНИИХТЭОС, 1980. С. 565.
- 88.** Hertl W., Hair M.L. Reaction of hexamethyldisilazane with silica // The Journal of Physical Chemistry. 1971. V. 75, №14. P. 2181-2185. DOI:10.1021/j100683a020.
- 89.** Buzek F., Rathousky I. Stoichiometry and kinetics of the reaction of silica with organosilicon compounds // Journal of Colloid and Interface Sci.. 1981. V. 79, №1. P. 47-55.
- 90.** Stark F.O., Johansson O.K., Vogel G.E., Chsffee R.G., Lacefield R.M. The interactions between trialkylsilanes and E-glass or aerosol surface. Reactions of trimethylsilanol, trimethylchlorosilane and hexamethyldisilazane // Journal of Physics Chemistry. 1968. V. 72, №8. P. 2750-2754.
- 91.** Eakins W.J. Silanol groups on silica and their reactions with trimethylchlorosilane and trimethylsilanol // Industrial & Engineering Chemistry: Product research and development. 1968. V. 7, №1. P. 39-43. DOI:10.1021/I360025A009.
- 92.** Пашенко А.А., Воронков М.Г., Михайленко Л.А. Гидрофобизация // Киев: Наук. думка. 1973. 239 с.
- 93.** Kaas R.L., Kardos J.L. The interactions of alkoxysilane coupling agents with the silica surfaces // Polymer engineering and Science. 1971. V. 11, № 1. P. 11-18. DOI:10.1002/pen.760110104.
- 94.** Hyde J.F., DeLong R.C. Condensation products of the organosilane diols // Journal of the American Chemical Society. 1941. V. 63, № 5. P. 1194-1196. DOI:10.1021/ja01850a009.
- 95.** Н. Исикава, Е. Кобояси. Фтор. Химия и применение // Пер. с японск. – М.: Мир, 1982. 280 с.

- 96.** J. Zhang, J. Li, Y. Han. Superhydrophobic PTFE Surfaces by Extension // *Macromolecular Rapid Communications*. 2004. V. 25. P. 1105–1108. DOI:10.1002/marc.200400065.
- 97.** J. Shiu, C. W. Kuo, d P. Chen. Fabrication of Tunable Superhydrophobic Surfaces by Nanosphere Lithography // *Chemistry of material*. 2004. V.16, № 4. P. 561–564. DOI:10.1021/cm034696h.
- 98.** Hao Yang, Pihui Pi, Zhuo-ru Yang, Zhong Lu, Rong Chen. Design of a superhydrophobic and superoleophilic film using cured fluoropolymer@silica hybrid // *Applied Surface Science*. 2016. V. 388. P. 268-273. DOI:10.1016/j.apsusc.2016.01.099.
- 99.** H.J. Yu and Z.H. Luo. Novel Superhydrophobic Silica/Poly(siloxane-fluoroacrylate) Hybrid Nanoparticles Prepared via Two-Step Surface-Initiated ATRP: Synthesis, Characterization, and Wettability // *Journal of Polymer Science Part a-Polymer Chemistry*. 2010. V. 48, I. 23. P. 5570-5580. DOI:10.1002/pola.24371.
- 100.** Li Wang, Xiaolong Li, Mingfu Huang, Zushun Xu, Changfeng Yi. Preparation and characterization of silica sol/fluoroacrylate core-shell nanocomposite emulsion // *Iranian Polymer Journal*. 2012. V. 21. P. 343-352.
- 101.** Mahendra S. Kavale, D.B. Mahadik, V.G. Parale, P.B. Wagh, Satish C. Gupta, A.Venkateswara Rao, Harish C. Barshilia. Optically transparent, superhydrophobic methyltrimethoxysilane based silica coatings without silylating reagent // *Applied Surface Science*. 2011. V. 258, I. 1. P. 158-162. DOI:10.1016/j.apsusc.2011.08.023.
- 102.** Hsieh C.-T., J.-M. Chen C.-T., Huang Y.-H., Kuo R.-R., Li C.-T., Shih H.-C., Lin T.-S., Wu C.-F. Influence of fluorine/carbon atomic ratio on superhydrophobic behavior of carbon nanofiber arrays // *Journal of Vacuum Science & Technology B*. 2006. V. 24. P. 113-117. DOI:10.1116/1.2150224.
- 103.** Mukhopadhyay S. M., Joshi P., Datta S., Zhao J. G., France P. Plasma Assisted Hydrophobic Coatings in Porous Materials // *Journal of Physics D: Applied Physics* . 2002. V. 35. P. 1927. DOI:10.1088/0022-3727/35/16/305.
- 104.** Sahin H.T., Manolache S., Young R.A., Denes F. Fluorination of paper under CF₄-plasma treatment // *Cellulose*. 2002. V. 9. P. 171-181. DOI:10.1023/A:1020119109370.

- 105.** Corzani, I., et al. Textile articles or clothing having super hydrophobic coating. Патент WO 00/14323. заявитель: Procter & Gamble; заявл. 07.09.1999; опубл. 16.03.2000.
- 106.** Кирюхин Д.П., Невельская Т.И., Ким И.П., Баркалов И.М. Высокомолекулярные соединения. А. 1982. Т. 24. С. 307-311.
- 107.** Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Радиационно-химические методы получения защитных, гидрофобных и антифрикционных покрытий с использованием тетрафторэтилена. 7-я всерос. конф. «Химия фтора». Москва, 2006.
- 108.** Кирюхин Д.П., Ким И.П., Бузник В.М. Химическая технология: Сб. тез. докл. междунар. конф. по химической технологии ХТ 07. М.: ЛЕНАНД, 2007. Т. 3. С. 181-182.
- 109.** Kondrashov E.K., Nefedov N.I., Vereninova N.P., Kushch P.P., Kichigina G.A., Kiryukhin D.P., Buznik V.M. Modification of fluorocopolymer coatings by telomers to improve their hydrophobicity // Polymer Science. Series D. 2016. V. 9. No. 2. P. 212–218. DOI:10.1134/S1995421216020106.
- 110.** Teshima K., Sugimura H., Takano A., Inoue Y., Takai O. Ultrahydrophobic/Ultrahydrophilic Micropatterning on a Polymeric Substrate // Chemical Vapor Deposition. 2005. V. 11. P. 347-349. DOI:0.1002/cvde.200504208.
- 111.** Пророкова Н. П. Кумеева Т. Ю., Завадский А. Е., Никитин Л. Н. Модификация поверхности полиэтилентерефталатных тканей посредством нанесения гидрофобизирующего покрытия в среде сверхкритического диоксида углерода / Н.П. Пророкова и др. // Химические волокна. 2009. № 1. С. 26–30.
- 112.** Патент РФ № 1763210. МКИ5 В29В 17/00, 30.03.1993. Патент РФ № 2035308. МКИ5 В29В 17/00, 20.05.1995. Патент РФ № 2100376. МКИ6 С08J 11/04, 17.10.1995.
- 113.** Товарный знак FORUM № 140122.
- 114.** Паншин Ю.А., Малкевич С.Г., Дунаевская Ц.С. Фторопласты. Л.: Химия, 1978.

- 115.** Мадорский С. Термическое разложение органических полимеров. М.: Мир, 1967, С. 328.
- 116.** Бузник В.М. Состояние отечественной химии фторполимеров и возможные перспективы развития // Российский химический журнал. 2008. Т. 52. № 3. С. 7-12.
- 117.** Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатьева Л.Н., и др. Металлополимерные нанокомпозиты. Новосибирск: Издательство СО РАН. Интеграционные проекты СО РАН. Вып. 2. 2005. С. 260.
- 118.** Логинов Б.А., Виллемсон А.Л., Бузник В.М. Российские фторполимеры: история, технологии, перспективы. Москва. 2013. 320 с.
- 119.** Цветников А.К., Матвеев Л.А., Пузь А.В., Егоркин В.С., Голуб А.В., Масленников С.И., Павлов А.Д., Гнеденков С.В. Нанодисперсный политетрафторэтилен Форум и его влияние на физические свойства лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. № 1-2. С. 63-67.
- 120.** Цветников А.К., Калачева Т.А., Бузник В.М. Влияние ультрадисперсного политетрафторэтилена ФОРУМ® на химическую стойкость лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. № 1. С. 20-21.
- 121.** Способ переработки политетрафторэтилена: пат. 1775419 Рос. Фед. №4872647/05. Заявл. 10.09.1990. Оpubл. 15.11.1992. Бюл. № 42. 4 с.
- 122.** Охлопкова А.А., Адрианова О.А., Попов С.Н. Модификация полимеров ультрадисперсными полимерами. Якутск: Издательство СО РАН. 2003. 222 с.
- 123.** Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П. и др. Металлополимерные нанокомпозиты (получение, свойства, применение). Новосибирск: Издательство СО РАН, 2005. 260 с.
- 124.** White R. Chromatography/Fourier Transform Infrared Spectroscopy and its Applications. CRC Press. 1989. 344 p. DOI:10.1201/9781003066323.
- 125.** Buznik V.M., Vopilov Yu.E., Yurkov G.Yu., Ignat'tva L.N., Toropov A.N., Smirnov M.A. The structural features of fluorinated paraffins // Polymer Science Series A. 2015. V. 57. № 4. P. 415-424.

- 126.** Mohler F.L., Dibeler V.H., Reese R.M. Mass Spectra of Fluorocarbons // Journal of Research of the National Bureau of Standards. 1952. V. 49. № 5. P. 343-347. DOI:10.6028/JRES.049.035.
- 127.** Бузник В.М., Михалин И.Н., Семянников П.П., Кухлевская Т.С., Цветников А.К., Карташов А.В. Особенности термодеструкции и калориметрии ультрадисперсного политетрафторэтилена // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 5. С. 605-610.
- 128.** W.J. Malfait, R. Verel, M.M. Koebel. Hydrophobization of silica aerogels: Insights from quantitative solid-state NMR spectroscopy // The Journal of Physical Chemistry C. 2014. V. 118, № 44. P. 25545–25554. DOI:10.1021/jp5082643.
- 129.** W.J. Malfait, S. Zhao, R. Verel, S. Iswar, D. Rentsch, R. Fener, Y. Zhang, B. Milow, M.M. Koebel. Surface Chemistry of Hydrophobic Silica Aerogels // Chemistry of Materials. 2015. V. 27, № 19. P. 6737–6745. DOI:10.1021/acs.chemmater.5b02801.
- 130.** H. Yokogawa, M. Yokoyama. Hydrophobic silica aerogels // Journal of Non-Crystalline Solids. 1995. V. 186. P. 23–29. DOI:10.1016/0022-3093(95)00086-0.
- 131.** A.P. Rao, A.V. Rao. Modifying the surface energy and hydrophobicity of the low-density silica aerogels through the use of combinations of surface-modification agents // Journal of Materials Science. 2010. V. 45, № 1. P. 51–63. DOI:10.1007/s10853-009-3888-7.
- 132.** G. Liu, B. Zhou, X. Ni, J. Shen, G. Wu, A. Du, G. Zu. Influence of thermal process on microstructural and physical properties of ambient pressure dried hydrophobic silica aerogel monoliths // Journal of Sol-Gel Science and Technology. 2012. V. 62, № 2. P. 126–133. DOI:10.1007/s10971-012-2694-x.
- 133.** A.V. Rao, S.D. Bhagat, H. Hirashima, G.M. Pajonk. Synthesis of flexible silica aerogels using methyltrimethoxysilane (MTMS) precursor // Journal of Colloid and Interface Science. 2006. V. 300, № 1. P. 279–285. DOI:10.1016/j.jcis.2006.03.044.
- 134.** A.V. Rao, M.M. Kulkarni, D.P. Amalnerkar, T. Seth. Surface chemical modification of silica aerogels using various alkyl-alkoxy/chloro silanes // Applied Surface Science. 2003. V. 206. P. 262–270. DOI:10.1016/S0169-4332(02)01232-1.

- 135.** T.M. Tillotson, K.G. Foster, J.G. Reynolds. Fluorine-induced hydrophobicity in silica aerogels // *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2004. V. 350. P. 202–208. DOI:10.1016/j.jnoncrysol.2004.08.233.
- 136.** A. Roig, E. Molins, E. Rodríguez, S. Martínez, M. Moreno-Mañas, A. Vallribera. Superhydrophobic silica aerogels by fluorination at the gel stage // *Chemical Communications*. 2004. № 20. P. 2316–2317. DOI:10.1039/B407987F.
- 137.** K. Kanamori, M. Aizawa, K. Nakanishi, T. Hanada. Elastic organic-inorganic hybrid aerogels and xerogels // *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 2008. V. 48, № 1. P. 172–181. DOI:10.1007/s10971-008-1756-6.
- 138.** S. Yun, H. Luo, Y. Gao. Superhydrophobic silica aerogel microspheres from methyltrimethoxysilane: rapid synthesis via ambient pressure drying and excellent absorption properties // *RSC Advances*. 2014. V. 4, № 9. P. 4535–4542. DOI:10.1039/C3RA46911E.
- 139.** Reid R.C., Prausnitz J.M., Sherwood T.K. *The Properties of Gases and Liquids* (third edition) // McGraw Hill. 1977. V. 4. I. 6. 688 p. DOI:10.1002/aic.690240634.
- 140.** Besspalov A.S., Buznik V.M., Grashchenkov D.V., Nikitin L.N., Chashchin I.S., Ivanov V.K., Lebed' V.O., Hydrophobization of porous ceramic materials using supercritical carbon dioxide // *Inorganic Materials*. 2016. V. 52, №. 4. P. 386 – 392. DOI:10.1134/S0020168516040038.
- 141.** Емельяненко А.М., Бойнович Л.Б. Применение динамической пороговой обработки видеоизображений для определения поверхностного натяжения жидкостей и углов смачивания // *Приборы и техника эксперимента*. 2002. № 1. С. 52–57.
- 142.** Л.Б. Бойнович, А.М. Емельяненко. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применения // *Успехи Химии*. 2008. Т. 77. № 7. С. 619-638. DOI:10.1070/RC2008v077n07ABEH003775.
- 143.** L. B. Boinovich, A. M. Emelyanenko. A wetting experiment as a tool to study the physicochemical processes accompanying the contact of hydrophobic and superhydrophobic materials with aqueous media // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2012. V. 179–182. P. 133-141. DOI:10.1016/j.cis.2012.06.010.

- 144.** Кирюхин Д.П. Радиационная химия низких температур // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 3. С. 195-213.
- 145.** Давранов А.А., Кирюхин Д.П., Баркалов И.М. Низкотемпературная полимеризация тетрафторэтилена, инициированная облученным оксидом алюминия // Химия высоких энергий. 1988. Т. 22. № 5. С. 423-426.
- 146.** Кузина С. И., Ким И. П., Кирюхин Д. П., Михайлов А. И., Бузник В. М. Пострадиационная полимеризация тетрафторэтилена на минеральных подложках при низких температурах // Химия высоких энергий. 2008. Т. 42. № 6. С. 476-484.
- 147.** Кирюхин Д.П., Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенков Д.В., Иванов В.К., Зверева И.А., Кичигина Г.А., Куш П.П. Применение низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации политетрафторэтилена для гидрофобизации пористых керамических материалов на основе оксидных волокон // Перспективные материалы. 2018. № 10. С. 54-62. DOI:10.30791/1028-978X-2018-10-54-62.
- 148.** Sarbu T., Styranec T., Beckman E. Design and synthesis of low cost, sustainable CO₂-philes // Industrial & Engineering Chemistry Research. 2000. V. 39. N 12. – P. 4678–4683. DOI:10.1021/ie0003077.
- 149.** Каблов Е.Н., Бузник В.М., Гращенков Д.В., Беспалов А.С., Никитин Л.Н., Чашин И.С. Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения. Патент РФ №2630523 (2016).
- 150.** А.С. Беспалов, Н.И. Нефедов, И.С. Деев, Е.В. Куршев, С.Л. Лонский, В.М. Бузник. Особенности гидрофобизации высокопористых керамических материалов с помощью фторолигомеров // Труды ВИАМ: электрон. науч.-технич. журн. 2019. №5. С. 41-45. DOI:10.18577/2307-6046-2019-0-5-41-51.
- 151.** С.А. Лермонтов, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова, С.Г. Васильев, А.С. Беспалов, Д.В. Гращенков, В.М. Бузник. Технология гидрофобизации высокопористых теплозащитных материалов с использованием спиртов в сверхкритическом состоянии // Химическая технология. 2018. Т. 19, № 3. С. 119-124.
- 152.** M.A. Aegerter, N. Leventis, M.M. Koebel. Aerogels Handbook // Springer New York, Dordrecht, Heidelberg, London. 2011. 932 p.

- 153.** Новое в технологии соединений фтора // под ред. Н. Исикава. М.: Мир, 1984. 592 с.
- 154.** S.A. Lermontov, A.N. Malkova, N.A. Sipyagina, A.E. Baranchikov, G.P. Kopitsa, A.S. Bupalov. Hydrophobization of organic resorcinol-formaldehyde aerogels by fluoroacylation // Journal of Fluorine Chemistry. 2021. V 244. P 109742. DOI:10.1016/j.jfluchem.2021.109742.
- 155.** Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N., Buznik V.M., Bupalov A.S., Grashchenkov D.V., Baranchikov A.E. Hierarchical porous composite ceramic material modified by hydrophobic methyltrimethoxysilane-based aerogel // Journal of porous materials. 2021. T. 28. № 4. С. 1237-1244. DOI:10.1007/s10934-021-01075-3.
- 156.** S.A. Lermontov, N.A. Sipyagina, A.N. Malkova, A.E. Baranchikov, K.E. Eroev, D.I. Petukhov, V.K. Ivanov. Methyltrimethoxysilane-based elastic aerogels: Effects of the supercritical medium on structure-sensitive properties // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. V. 60. P. 488-492. DOI:10.1134/S0036023615040117.
- 157.** S.A. Lermontov, A.N. Malkova, N.A. Sipyagina, A.E. Baranchikov, D.I. Petukhov, V.K. Ivanov. Hexafluoroacetone: A new solvent for manufacturing SiO₂-based aerogels. Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2015. V. 60, P. 541-545. DOI:10.1134/S0036023615050137.
- 158.** S. Lermontov, A. Malkova, L. Yurkova, E. Straumal, N. Gubanov, A. Baranchikov, M. Smirnov, V. Tarasov, V. Buznik, V. Ivanov. Hexafluoroisopropyl alcohol as a new solvent for aerogels preparation // Journal of Supercritical Fluids. 2014. V. 89. P. 28-32. DOI:10.1016/j.supflu.2014.02.011.
- 159.** И.В. Коптюг, Р.З. Сагдеев. Современные физико-химические приложения ЯМР-томографии. Специфика метода и его применение для исследования объектов, содержащих жидкости // Успехи химии. 2002. Т. 71. № 7. С. 672-699. DOI:10.1070/RC2002v071n07ABEH000725.
- 160.** B. Blumich, P. Blumler, L. Gasper, A. Guthausen, V. Gobbels, S. Laukemper-Ostendorf, K. Unseld, G. Zimmer. Spatially resolved NMR in polymer science // Macromolecular Symposia. 1999. V. 141. P. 83-93. DOI:10.1002/masy.19991410109.

- 161.** J.C. Sharp, R.W. Bowtell, P. Elimination of susceptibility distortions and reduction of diffusion attenuation in NMR microscopy by line-narrowed 2DFT // *Mansfield. Magnetic Resonance in Medicine*. V. 29. P. 407-410. DOI:10.1002/mrm.1910290321.
- 162.** I. Sersa, S. Macura. Excitation of complex profiles by CARVE sequence: accounting for spectral dispersion and relaxation // *International Journal of Imaging Systems and Technology*. 1999. V. 10. P. 225-241. DOI:10.1002/(SICI)1098-1098(1999)10:3<225::AID-IMA4>3.0.CO;2-P.
- 163.** Морозов Е.В., Коптюг И.В., Бузник В.М. ЯМР-томография как инструмент исследования и диагностики композиционных материалов и изделий на их основе // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. № S1. С. 17-29. DOI:10.18577/2071-9140-2014-0-s1-17-29.
- 164.** Авилова И.А., Бузник В.М., Волков В.И., Железина Г.Ф., Морозов Е.В., Раскутин А.Е., Фалалеев О.В. Исследования взаимодействия воды с полимерными композиционными материалами методом ядерного магнитного резонанса // *Авиационные материалы и технологии*. 2014. №S1. С. 30-36. DOI:10.18577/2071-9140-2014-0-s1-30-36.
- 165.** Koptug I.V. MRI of mass transport in porous media: Drying and sorption processes // *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 2012. V. 65. P. 1-65. DOI:10.1016/j.pnmrs.2011.12.001.
- 166.** Морозов Е.В., Бузник В.М., Беспалов А.С., Гращенков Д.В. Магнитно-резонансная томография водопоглощения высокопористыми керамическими материалами // *Доклады академии наук*. 2019. Т. 484. № 5. С. 563-567. DOI:10.31857/S0869-56524845563-567.
- 167.** Sahimi M. *Flow and Transport in Porous Media and Fractured Rock: From Classical Methods to Modern Approaches: Second Edition*. Wiley-VCH. 2011. 733 p. DOI:10.1002/9783527636693.
- 168.** Parlar M., Yortsos Y.C. Nucleation and Pore Geometry Effects in Capillary Desorption Processes in Porous Media // *Journal of Colloid and Interface Science*. 1989. V.132. №2. P. 425-443. DOI:10.1016/0021-9797(89)90257-9.