

УДК 678.8

*Н.И. Нефедов<sup>1</sup>, М.А. Хасков<sup>1</sup>, А.П. Петрова<sup>1</sup>, В.М. Бузник<sup>1</sup>***ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ФТОРПАРАФИНОВ И ГИДРОФОБНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ ОСНОВЕ**

DOI: 10.18577/2307-6046-2017-0-2-11-11

*Проведены систематические исследования термических свойств низкомолекулярных фторолигомеров – промышленных фторпарафинов марки ППУ. Использовались методы термического анализа – в частности дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и синхронного термического анализа (СТА). Выявлены особенности термического разложения материалов и поведения их при нагревании. Определена кинетика кристаллизации фторпарафинов.*

**Ключевые слова:** *низкомолекулярные фторолигомеры, фторпарафины, гидрофобные покрытия, краевого угол смачивания, термический анализ.*

*The systematic study of thermal properties of low-molecular fluorooligomers – industrial fluorinated paraffins of PPU brand has been carried out. Thermal analysis techniques, in particular a differential scanning calorimetry (DSC) and simultaneous thermal analysis (STA) were used. The features of the thermal decomposition of materials and their behavior under heating have been revealed. Crystallization kinetics of fluorinated paraffins has been determined.*

**Keywords:** *low-molecular fluorooligomers, fluorinated paraffins, hydrophobic coatings, interfacial angle, thermal analysis.*

<sup>1</sup>Федеральное государственное унитарное предприятие «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Государственный научный центр Российской Федерации [Federal state unitary enterprise «All-Russian scientific research institute of aviation materials» State research center of the Russian Federation]; e-mail: admin@viam.ru

**Введение**

Одна из проблем освоения арктического региона, включая моря, шельф и континентальную зону, – отсутствие технических устройств и сооружений, способных работать в сложных климатических условиях. Спецификой климата Арктики являются: низкие температуры, постоянно присутствующая ледовая обстановка, высокая влажность в морских зонах, обледенение конструкций, сильные и постоянные ветра, продолжительность темного времени суток. Все это увеличивает сложности и риски производственной деятельности, в частности возрастает вероятность техногенных аварий и усложняется ликвидация их последствий, затрудняются условия проживания населения в арктической зоне [1].

Наиболее уязвимыми техногенными объектами являются морские нефтяные платформы и в первую очередь устройства, связанные со спасательными работами, поэтому возникает настоятельная необходимость создания надежных сложных технических систем (СТС) [1]. Создание СТС требует большого количества разнообразных материалов, среди которых важное место занимают полимерные покрытия, непосредственно контактирующие с арктической средой. Они должны обладать не только гидрофобными свойствами, но и обеспечивать минимальную адгезию снега и льда к поверхности устройства [2, 3].

Гидрофобные материалы имеют определенное применение, в частности, в легкой промышленности – для придания тканям и волокнистым изделиям улучшенных потребительских свойств, связанных с гидро- и олеофобностью, т. е. с устойчивостью к

загрязнению водными растворами и маслами [4]. Несомненный интерес представляет использование фторполимерных покрытий в машиностроении и в первую очередь в судостроении, где важна защита от воздействия влажной среды и покрытия с хорошим гидродинамическим сопротивлением [3, 4]. Перспективно их применение в авиации в качестве покрытий для полимерных композиционных материалов (ПКМ), обеспечивающих защиту композитов от вредного воздействия влаги [5]. Не исключается применение материалов для наружных покрытий изделий авиационной техники (АТ), поскольку они противодействуют обледенению [6].

Обычно под гидрофобными понимают материалы и покрытия, краевой угол смачивания (КУС) которых водой и водными растворами превышает 90 град. Наилучшей гидрофобностью обладают фторуглеродные органические соединения [7]. Например, на гладкой поверхности политетрафторэтилена (ПТФЭ) краевой угол смачивания составляет 110 град при поверхностной энергии 21 мДж/м<sup>2</sup>. Максимальное значение КУС на плоской поверхности наблюдается у перфторэйкозана: 122 град (6,7 мДж/м<sup>2</sup>), что является пределом для химического фактора. Гидрофобность определяется не только химическими характеристиками материала, но и шероховатостью поверхностного слоя толщиной в несколько нанометров, и достичь больших значений можно варьированием шероховатости поверхности покрытия [7, 8]. Особенностью таких материалов является неустойчивость тонких смачивающих водных слоев на их поверхностях. Гидрофобность – свойство, которое определяется не столько характеристиками материала в целом, сколько свойствами и структурой приповерхностного слоя толщиной в несколько нанометров [7].

Практический интерес представляют высокогидрофобные покрытия с краевыми углами смачивания >120 град. Особое место среди таких покрытий занимают сверхгидрофобные (супергидрофобные) материалы и покрытия, характеризующиеся высокими краевыми углами смачивания (>150 град) и малым углом наклона поверхности к горизонту, при котором капля воды скатывается (соскальзывает) с поверхности [7].

Таким образом, можно выделить три группы материалов и покрытий по уровню гидрофобности их поверхности:

- гидрофобные – с краевыми углами смачивания 90–120 град;
- высокогидрофобные – с краевыми углами смачивания 120–150 град;
- супергидрофобные – с краевыми углами смачивания >150 град.

Гидрофобные, высокогидрофобные и супергидрофобные материалы и покрытия на их основе обладают рядом уникальных функциональных свойств: водонепроницаемостью, коррозионной стойкостью, устойчивостью к биообрастанию, к неорганическим, а в ряде случаев – и к органическим загрязнениям [8]. Кроме того, такие покрытия позволяют уменьшить снегоналипание и препятствуют обледенению поверхности технических устройств.

Особого внимания заслуживают фторполимеры (ФП), которые составляют особый класс высокомолекулярных соединений, нашедших широкое применение во многих отраслях в качестве протекторных, гидрофобных, трибологических, электроизоляционных и биоинертных материалов [9]. Они используются при нанесении покрытий на металлические, керамические и другие изделия, а также в качестве гидрофобных добавок в лакокрасочные материалы (ЛКМ) для улучшения эксплуатационных свойств лакокрасочных покрытий (ЛКП) [10, 11].

Для защиты от химического воздействия в качестве добавки используют нанодисперсный низкомолекулярный политетрафторэтилен (НПТФЭ) марки ФОРУМ<sup>®</sup>, который применяется в рецептурах различных ЛКМ и показал высокую эффективность [10]. Проведены физико-химические исследования и испытания покрытий, содержащих НПТФЭ марки ФОРУМ<sup>®</sup> и двух его фракций, а также в качестве отвержденного

покрытия на его основе. Такие материалы применяют для защиты металлов от трения, износа, биообрастания и повышения гидрофобности ЛКП.

В работе [11] приведены результаты исследований по возможности повышения химической стойкости ЛКП путем механического натирания отвержденного покрытия порошком политетрафторэтилена (ПТФЭ) марки ФОРУМ®. Толщину слоя варьировали в пределах 1–2 мкм. В качестве ЛКМ в работе использовали фосфатирующую грунтовку ВЛ-02, а также эмали марок ПФ-115 и МЛ-197. Лакокрасочные материалы наносили способом окунания и кистью на пластины из листовой стали марки Ст.3, предварительно очищенные от окалины и ржавчины наждачной шкуркой и обезжиренные ацетоном, с размерами 47×17×0,5 и 50×18×0,11 мм соответственно.

По результатам исследований установлено, что ПТФЭ марки ФОРУМ®, нанесенный на отвержденное покрытие механическим натиранием, повышает его гидрофобность и химическую стойкость. Следует отметить, что расход дорогостоящего фторполимера в 5–10 раз ниже, чем при нанесении фторопластовых ЛКМ, что позволяет рекомендовать его в качестве средства, улучшающего эксплуатационные свойства ЛКП [11].

Высокая молекулярная масса ФП (в базовом ПТФЭ она достигает нескольких миллионов), их стойкость к большинству растворителей, высокие температура и вязкость расплавов, плохая адгезия к твердым поверхностям приводят к ряду технологических проблем при создании из них покрытий [4]. Все эти недостатки ПТФЭ сдерживают активное применение этого материала в промышленности. Следует также отметить, что современные технологии переработки ФП исчерпали свой инновационный потенциал, поэтому необходим поиск новых форм фторполимеров и технологических приемов, которые устранят отмеченные ограничения [4].

По этой причине несомненный интерес представляет использование низкомолекулярных фторолигомеров, например, в качестве гидрофобизаторов при получении гидрофобных покрытий, позволяющих уменьшить снегоналипание и препятствующих обледенению поверхности технического устройства. Длина их цепи составляет несколько десятков звеньев (~20–30). К ним можно отнести: фторпарафины [12, 13], низкомолекулярные фракции ультрадисперсного порошка ПТФЭ марки ФОРУМ® [14] и теломерные растворы тетрафторэтилена (ТФЭ) [6]. Эти материалы более пластичны, легче наносятся на твердые шероховатые поверхности, к ним применимы жидкофазные способы нанесения покрытий с помощью теломерных растворов и невязких расплавов фторпарафинов, получаемых при относительно низких температурах. Применение низкомолекулярных фторолигомеров позволяет решить важный вопрос переработки отходов производства и создания тонких слоев (~10 нм) сверхгидрофобных покрытий (СГФ) [9].

Растворимость отмеченных низкомолекулярных материалов в некоторых органических растворителях и сверхкритическом диоксиде углерода (СК-СО<sub>2</sub>) позволяет наносить наноразмерные по толщине (до 10 нм), сплошные покрытия на изделия с разной геометрической формой и различного химического состава [9].

В работе [6] с целью повышения гидрофобности покрытий из фторопластового лака ФП-5182, получаемого из сополимера трифторхлорэтилена и винилиденфторида (Ф-32Л), впервые проведена модификация фторсополимерного покрытия (введение в объем лака или обработка поверхности) теломерными растворами ТФЭ в различных растворителях. По результатам проведенных исследований установлено, что введение растворов теломеров ТФЭ в лак ФП-5182 способствует повышению КУС, улучшая на 7% гидрофобность покрытия на основе лака ФП-5182.

Другими представителями низкомолекулярных фторолигомеров являются фторпарафины [12]. Это низкомолекулярные фторуглеродные системы, которые, как

показали исследования [13], могут растворяться в СК-СО<sub>2</sub>. Такая технология эффективна при нанесении сверхгидрофобных покрытий наноразмерной толщины, чем и объясняется интерес к такому применению фторпарафинов.

Фторполиолефины состоят из олигомерных цепных молекул размером в несколько десятков звеньев (~10–20). В макромолекулах фторпарафинов велика доля концевых трифторметильных групп, благодаря чему они обладают повышенной гидрофобностью [12, 13], вследствие бóльшей, чем у фторполимеров пластичности и текучести расплавов, а также технологической простотой их нанесения на поверхность. Фторполиолефины представляют собой смеси перфтор-,  $\alpha$ -хлорперфтор- и  $\alpha,\omega$ -дихлорперфторалканов – С<sub>12</sub>–С<sub>16</sub> [15]. Композиции из фторированных соединений обладают различной температурой плавления, причем температура плавления смесей ниже, чем температура плавления наиболее высокоплавкого компонента. Например, они применяются в качестве смазочного материала для спортивного инвентаря – в частности лыж и сноубордов [15]. Несмотря на практическое применение низкомолекулярных фторолигомеров, их изученность недостаточна. Необходимо отметить работу, в которой исследовались особенности молекулярного и супрамолекулярного строения фторпарафинов промышленных марок ППУ (перфторированные порошковые ускорители) [13]. В то же время в работе [12] проведены исследования гидрофобных свойств покрытий на основе фторпарафинов различных марок (ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180) по краевым углам смачивания и их растворимость в различных органических растворителях. По результатам исследований КУС различных фторпарафинов установлено, что наиболее гидрофобным будет покрытие на основе образца ППУ-180. Повидимому, это связано с наличием у фторпарафинов более высокомолекулярных фракций с бóльшим количеством трифторметильных групп [12]. Результаты структурных исследований низкомолекулярных фракций продукта ФОРУМ<sup>®</sup> приведены в работе [14], однако этого недостаточно для требуемого понимания строения материалов, технологии их производства и выявления новых областей применения.

Как известно [16], многие свойства поликристаллических полимеров (например, механические и реологические) зависят от состояния кристаллической фазы, т. е. степени кристалличности, размера кристаллитов, их ориентации и т. д. В этой связи кинетика кристаллизации поликристаллических полимеров является одним из важнейших критериев при получении качественных изделий [17], а ее изучение – важной задачей. Более того, значения параметров кристаллизации являются важнейшими характеристиками фторсодержащих полимеров и необходимы при разработке технологий их переработки [18].

Работа выполнена в рамках реализации комплексного научного направления 2.2. «Квалификация и исследования материалов» («Стратегические направления развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года») [19].

В данной работе исследованы термические свойства фторпарафинов с различными температурами плавления (ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180) методами термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии и синхронного термического анализа.

### Материалы и методы

Изучали фторпарафины марок ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180 (цифра в обозначении марок фторпарафинов указывает на температуру плавления материалов: чем она выше, тем длиннее фторуглеродные олигомеры, образующие парафин), производимые в ООО «ГалоПолимер–Кирово-Чепецк». Фторпарафины (ТУ2412-060-13693708–2011) представляют собой бесцветные порошки, состоящие из монолитных и блочных сферических частиц размером от 0,2 до 2 мкм. Частицы порошка склонны к образованию

агломератов размером 2–5 мкм и более крупных ассоциатов (10–50 мкм), которые не являются прочными структурами и разрушаются при слабом внешнем воздействии.

### *Термический анализ*

Исследования образцов проводили с помощью термических методов анализа, в частности дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и синхронного термического анализа (СТА).

Термогравиметрический анализ (ТГА) проводили на приборе Netzsch STA 449 F3 в алюминиевых тиглях в динамической атмосфере азота (80 мл/мин) со скоростью нагревания 10 К/мин. Анализ выделенных газов проводили с использованием ИК Фурье-спектрометра Bruker Tensor 27 в диапазоне волновых чисел от 550 до 4000 см<sup>-1</sup> с разрешением 4 см<sup>-1</sup>. Программы сбора и обработки экспериментальных результатов Netzsch Proteus и Opus позволяли рассчитывать потерю массы с одновременным представлением сигнала Грама–Шмидта.

### *Дифференциальная сканирующая калориметрия*

Дифференциальную сканирующую калориметрию (ДСК) проводили на приборе DSC 204 F1 Phoenix фирмы Netzsch в динамической атмосфере азота (80 мл/мин). Прибор предварительно калибровали по температуре и чувствительности для выбранной скорости по стандартным образцам (табл. 1).

Таблица 1

#### **Перечень стандартных образцов для калибровки прибора ДСК**

Стандартный образец	Температура фазового перехода, °С	Теплота фазового перехода, Дж/г
Бифенил	69,2	-120,5
In	156,6	-28,6
Sn	231,9	-60,5
Zn	419,5	-107,5
Bi	271,4	-53,1

Скорость нагревания для большинства исследований составляла 10 К/мин. Для измерений в алюминиевый тигель помещали 5–10 мг исследуемого вещества, накрывали алюминиевой крышкой и завальцовывали в ручном прессе способом холодной сварки. В случае если образец испытывали при температурах >200°С, крышку тигля предварительно перфорировали. При исследовании процессов кристаллизации прибор калибровали по температуре и чувствительности для скоростей 5; 10 и 20 К/мин при нагревании с использованием стандартных образцов, представленных в табл. 1. Получаемые данные обрабатывали с использованием специализированного программного обеспечения Netzsch Proteus.

### *Синхронный термический анализ с анализом выделенных газов*

Синхронный термический анализ (СТА) проводили на приборе STA 449 F3 Jupiter в динамической атмосфере (70 мл/мин). Прибор предварительно калибровали по температуре и чувствительности с использованием аналогичных методу ДСК стандартов. Для измерений в алюминиевый тигель помещали 5–10 мг исследуемого вещества, накрывали предварительно перфорированной алюминиевой крышкой и завальцовывали в ручном прессе способом холодной сварки.

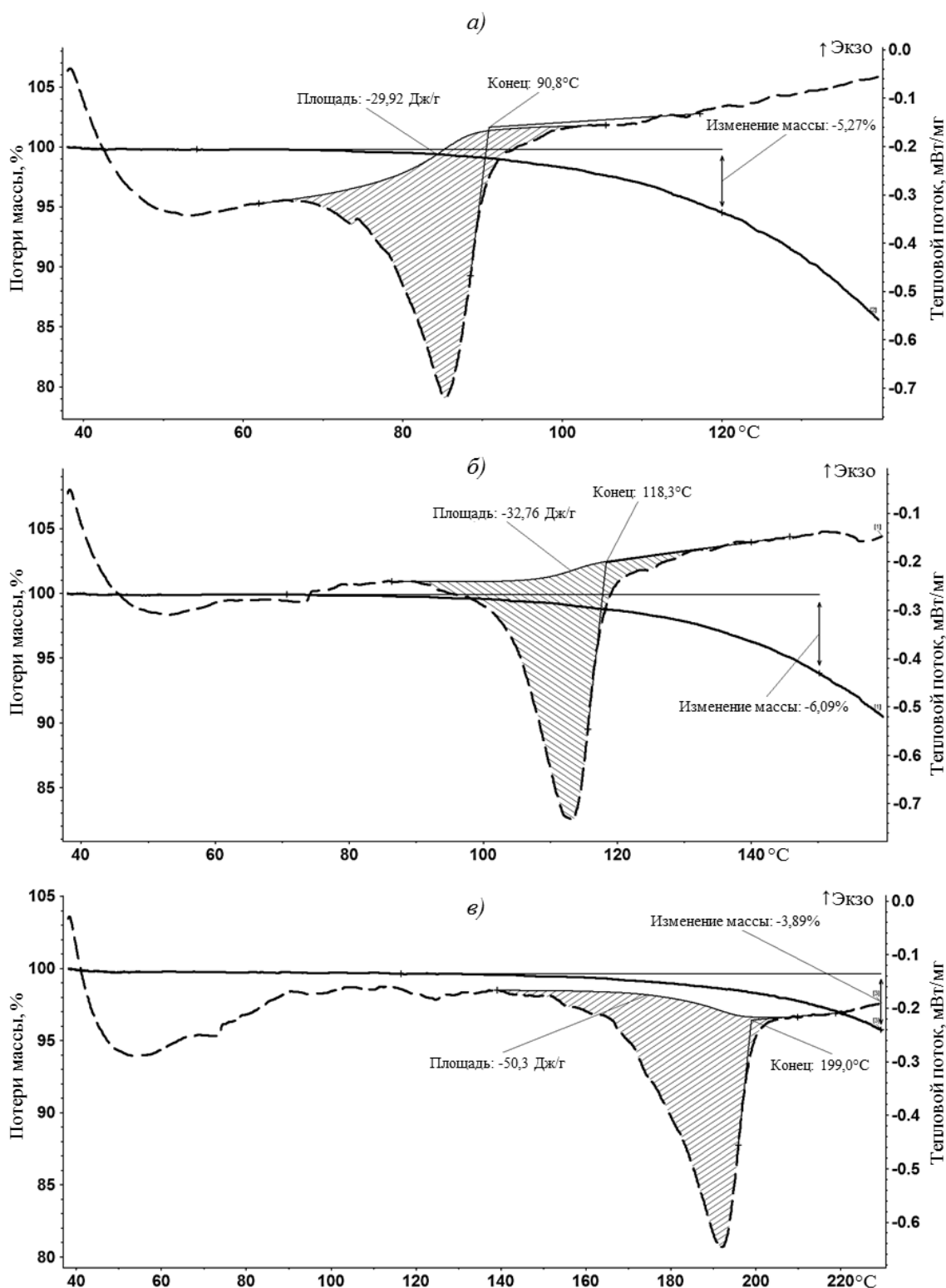


Рис. 1. Данные синхронного термического анализа (СТА) образцов из фторпарафинов марок ППУ-90 (а), ППУ-110 (б) и ППУ-180 (в)

При исследовании методом СТА, навески образцов марки ППУ помещали в измерительную ячейку и нагревали до температуры, рекомендуемой для определения кинетики кристаллизации по ISO 11357-7 [20], на 30°C выше экстраполированной температуры окончания плавления (рис. 1).

### Результаты и обсуждение

На рис. 2 представлены данные термогравиметрического анализа (ТГА) фторпарафинов при постоянной скорости в динамической атмосфере азота. Видно, что образцы ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180 практически полностью переходят в газовую фазу при температурах соответственно 190, 230 и 340°C.

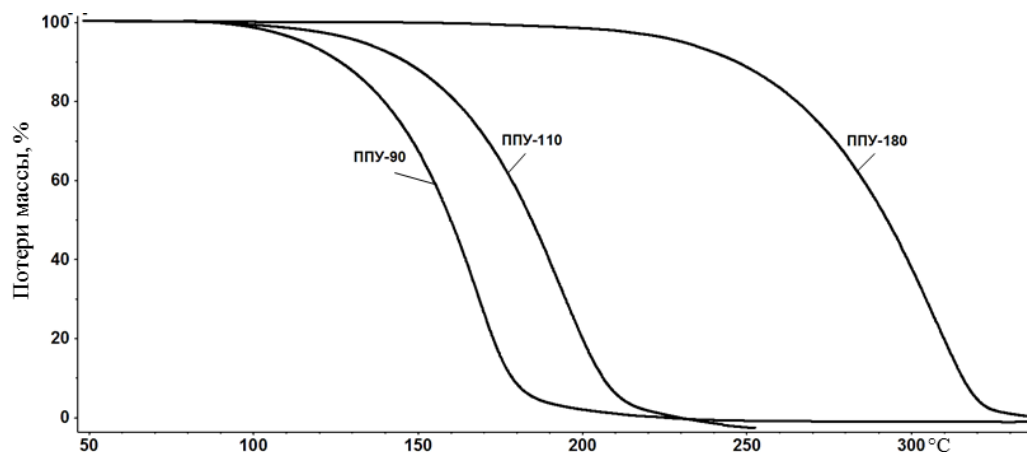


Рис. 2. ТГА-кривые при нагревании образцов из фторпарафинов марок ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180 в динамической атмосфере азота

Данные ДСК в области плавления и изменения массы образцов в данном температурном интервале представлены на рис. 1. Нагрев образцов до температуры, рекомендованной для определения кинетики кристаллизации, сопровождается потерей массы, которая составляет 5; 6 и 4% соответственно для образцов ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180. В связи с этим кинетику кристаллизации измеряли в герметично закрытых тиглях, после измерений на тиглях следов деформации не наблюдалось.

Кинетику кристаллизации исследовали для образцов из фторпарафинов ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180 при охлаждении с различными скоростями согласно стандарту ISO 11357-7 [20], результаты исследований приведены на рис. 3. Рассчитанные из данных ДСК характеристики кристаллизации представлены в табл. 2.

Таблица 2

#### Результаты экспериментов по изучению кинетики кристаллизации образцов из фторпарафинов

Фторпарафин	Значения показателей*						
	$v_{\text{охл}}$ , К/мин	$T_{\text{н}}$	$T_{\text{к}}$	$\Delta T$	$T_{\text{пик}}$	$\alpha$ при $T_{\text{пик}}$ , %	$\Delta H_{\text{кр}}$ , Дж/г
		°C					
ППУ-90	10	82,0	41,8	40,2	78,8	26,3	36
	5	82,8	50,5	32,3	80,5	14,2	36
	2,5	82,5	58,8	23,7	81,4	10,8	32
ППУ-110	10	110,6	71,3	39,3	108,0	15,4	39
	5	111,8	76,1	35,7	109,5	13,6	39
	2,5	111,9	80,4	31,5	110,1	5,7	37
ППУ-180	10	190,3	86,1	104,2	187,7	12,1	51
	5	190,4	98,1	92,3	189,1	7,8	49
	2,5	190,6	105,8	84,8	189,8	5,7	47

\*  $v_{\text{охл}}$  – скорость охлаждения;  $T_{\text{н}}$ ,  $T_{\text{к}}$  – температура начала и окончания кристаллизации;  $\Delta T$  – температурный интервал кристаллизации;  $T_{\text{пик}}$  – температура максимума пика;  $\alpha$  – относительная степень кристалличности;  $\Delta H_{\text{кр}}$  – тепловой эффект кристаллизации (энтальпия).

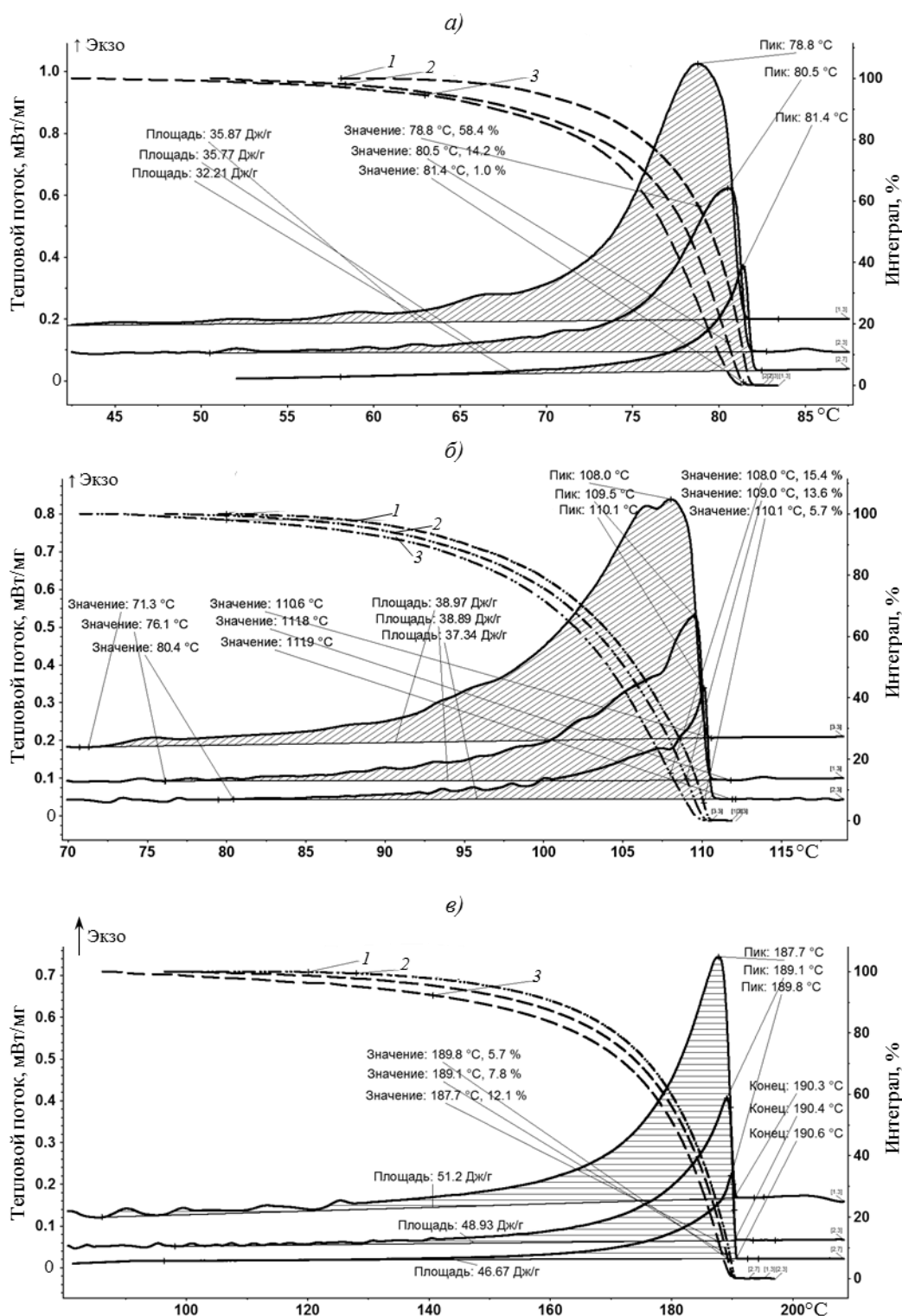


Рис. 3. ДСК-кривые образцов из фторпарафинов марок ППУ-90 (а), ППУ-110 (б) и ППУ-180 (в) при скоростях кристаллизации 2,5 (1), 5 (2) и 10 К/мин (3)

Видно (табл. 2), что с увеличением скорости охлаждения экзотермический пик кристаллизации смещается в область более низких температур и его протяженность по температуре увеличивается, что характерно для процессов, контролируемых на стадии зародышеобразования [21]. Можно предположить, что при низких скоростях охлаждения образец находится при повышенной температуре более длительное время и этого

времени достаточно для стадий зародышеобразования и роста кристаллов. При более высоких скоростях кристаллизации времени становится недостаточно и длительность процесса по температуре увеличивается. Как видно из данных табл. 2, энтальпия кристаллизации уменьшается с понижением скорости охлаждения, что характерно для многих полимерных систем [17, 21]. Однако следует отметить, что прибор ДСК калибруется только для стадий нагревания образцов, при этом ошибка определения энтальпии составляет 3%, а для пересчета энтальпии при охлаждении используется калибровочный коэффициент, полученный при нагреве. Как видно из данных табл. 2, разница значений энтальпии составляет от 5 до 11%, что может быть одинаковым в пределах ошибки эксперимента (при точности определения энтальпии – более 5%). Отметим, что производители оборудования для термического анализа фирмы Netzsch не подразумевают калибровку прибора при охлаждении.

Энергию активации определяли по модели Киссинжера, используемой для определения энергии активации кристаллизации полимеров, согласно формуле [21]:

$$\frac{d \left[ \ln \left( \frac{\varphi}{T_p^2} \right) \right]}{d \left( \frac{1}{T_p} \right)} = - \frac{\Delta E}{R},$$

где  $\varphi$  – скорость охлаждения, °С/мин;  $T_p$  – температура максимума пика кристаллизации, К;  $\Delta E$  – энергия активации, Дж/моль;  $R$  – универсальная газовая постоянная (8,314 Дж/(моль·К)).

На рис. 4 представлена зависимость  $\ln(\varphi/T_p^2)$  от  $1/T_p$  для определения энергии активации кристаллизации. На основании этих данных рассчитаны значения энергии активации процесса кристаллизации:

Фторпарафин	ППУ-90	ППУ-110	ППУ-180
$\Delta E$ , кДж/моль	542	807	1136

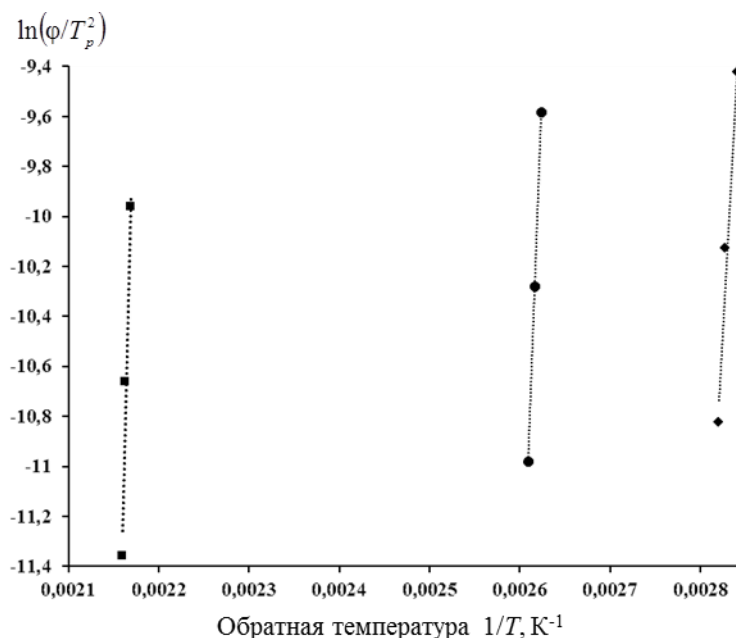


Рис. 4. Кривые для расчета энергии активации (см. формулу в тексте) процесса кристаллизации фторпарафинов марок ППУ-90 (◆), ППУ-110 (●) и ППУ-180 (■)

Однако несмотря на достаточно частое использование метода Киссинжера для нахождения энергии активации кристаллизации полимеров, имеются сведения [22] о недопустимости использования данного метода при охлаждении образцов, поскольку он разработан для случая нагрева образцов.

На основании проведенных исследований впервые разработаны лакокрасочные покрытия, модифицированные низкомолекулярными фторолигомерами, обладающие высокими гидрофобными свойствами и позволяющие защитить поверхности от обледенения [23, 25].

Установлено, что гидрофобные свойства покрытий на основе фторпарафинов находятся в прямой зависимости от их молекулярной массы и высокомолекулярный фторпарафин ППУ-180 позволяет получить высокогидрофобные материалы [26].

### Заключения

Проведено систематическое изучение термических свойств низкомолекулярных фторполимеров (фторпарафинов). Методами термического анализа – дифференциальной сканирующей калориметрии и синхронного термического анализа – проведены исследования фторпарафинов с различной молекулярной массой.

Определены значения энергии активации процесса кристаллизации фторпарафинов марок ППУ-90, ППУ-110 и ППУ-180.

Установлено, что все образцы фторпарафинов отличаются по динамике кривых и могут быть идентифицированы термическими методами анализа.

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда (проект №14-33-00032).

### ЛИТЕРАТУРА

1. Бузник В.М., Каблов Е.Н., Кошурина А.А. Материалы для сложных технических устройств арктического применения // Научно-технические проблемы освоения Арктики. М.: Наука, 2015. С. 275–285.
2. Каблов Е.Н. Материалы и химические технологии для авиационной техники // Вестник Российской академии наук. 2012. Т. 82. №6. С. 520–530.
3. Каблов Е.Н. Конструкционные и функциональные материалы – основа экономического и научно-технического развития России // Вопросы материаловедения. 2006. №1. С. 64–67.
4. Бузник В.М. Фторполимерные материалы: применение в нефтегазовом комплексе. М.: Нефть и газ, 2009. Сер.: Академические чтения. Вып. 61. С. 31.
5. Бузник В.М., Фомин В.М., Алхимов А.П., Игнатьева Л.Н. и др. Металлополимерные нанокompозиты // Интеграционные проекты СО РАН. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2005. Вып. 2. С. 260.
6. Кондрашов Э.К., Нефедов Н.И., Веренинова Н.П., Куш П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Бузник В.М. Модификация фторсополимерных покрытий теломерами с целью повышения их гидрофобности // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2016. №1. С. 2–10.
7. Бойнович Л.Б., Емельяненко А.М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания, свойства и применение // Успехи химии. 2008. №77 (7). С. 619–638.
8. Voinovich L.B., Emelyanenko A.M. 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. Vol. 179–182. P. 133–141.
9. Бузник В.М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 29–34.
10. Цветников А.К., Матвеев Л.А., Пузь А.В., Егоркин В.С. и др. Нанодисперсный политетрафторэтилен Форум и его влияние на физические свойства лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2016. №1–2. С. 63–67.

11. Цветников А.К., Калачева Т.А., Бузник В.М. Влияние ультрадисперсного политетрафторэтилена ФОРУМ<sup>®</sup> на химическую стойкость лакокрасочных покрытий // Лакокрасочные материалы и их применение. 2001. №1. С. 20–21.
12. Нефедов Н.И., Кондрашов Э.К., Пономаренко С.А., Горбенко О.М., Петрова А.П., Бузник В.М. Особенности строения фторпарафинов и покрытий на их основе // Все материалы. Энциклопедический справочник. 2017. №2 (в печати).
13. Buznik V.M., Vopilov Yu.T., Yurkov G.Yu., Ignat'va L.N., Toropov A.N., Smirnov M.A. The structural features of fluorinated paraffins // Polymer Science. Ser. A. 2015. No. 4. P. 415–424.
14. Ignatieva L.N., Gorbenko O.M., Kuryavyi V.G., Savchenko N.N., Pavlov A.D., Mashtalyar D.V., Bouzник V.M. Characteristics of the structure and properties of low-temperature fractions recovered from the powder ultradispersed polytetrafluoroethylene by sublimation // Journal of Fluorine Chemistry. 2013. Vol. 156. P. 246–252.
15. Порошок-ускоритель для обработки поверхности пластиковых лыж и способ его получения: пат. 2264375 Рос. Федерация. №2009146365/05; заявл. 14.12.2009; опубл. 20.11.2005. Бюл. №23 (II ч.). 7 с.
16. Walczak M. Role and properties of the confined amorphous phase of polymers. Dissertation: Ecole nationale supérieure d'arts et métiers – ENSAM. 2012. P. 160.
17. Zinet M., Refaa Z., Boutaous M., Xin S., Bourgin P. Thermophysical Characterization and Crystallization Kinetics of Semi-Crystalline Polymers // Journal of Modern Physics. 2013. Vol. 4. P. 28–37.
18. Ebnesajjad S. Fluoroplastics. William Andrew, 2000. Vol. 1: Non-Melt Processible Fluoroplastics 370 p.
19. Каблов Е.Н. Инновационные разработки ФГУП «ВИАМ» ГНЦ РФ по реализации «Стратегических направлений развития материалов и технологий их переработки на период до 2030 года» // Авиационные материалы и технологии. 2015. №1 (34). С. 3–33. DOI: 10.18577/2071-9140-2015-0-1-3-33.
20. ISO 11357-7:2002 Plastics-Differential scanning calorimetry (DSC). Part 7: Determination of crystallization kinetics.
21. Meng Z., Yang L., Geng W., Yao Y., Wang X., Liu Y. Kinetic Study on the Isothermal and Non-isothermal Crystallization of Monoglyceride Organogels // The Scientific World Journal. 2014. Article ID 149753.
22. Freire E., Bianchi O., Martins J.N., Monteiro E.E.C., Forte M.C.M. Non-isothermal crystallization of PVDF/PMMA blends processed in low and high shear mixers // Journal of Non-Crystalline Solids. 2012. Vol. 358. P. 2674–2681.
23. Нефедов Н.И., Гусева М.А., Хасков М.А., Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. Особенности температурного поведения низкомолекулярных фторолигомеров // Высокомолекулярные соединения. 2017 (в печати).
24. Нефедов Н.И., Семенова Л.В. Тенденции развития в области конформных покрытий для влагозащиты и электроизоляции плат печатного монтажа и элементов радиоэлектронной аппаратуры // Авиационные материалы и технологии. 2013. №1. С. 50–52.
25. Лукина Н.Ф., Дементьева Л.А., Петрова А.П., Сереженков А.А. Конструкционные и термостойкие клеи // Авиационные материалы и технологии. 2012. №S. С. 328–335.
26. Вopilov Ю.Е., Никитин Л.Н., Хохлов А.Р., Бузник В.М. Сепарация низкомолекулярных фракций ультрадисперсного политетрафторэтилена сверхкритическим диоксидом углерода // Сверхкритические Флюиды: Теория и Практика. 2009. Т. 4. №2. С. 4–14.