

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»

АВТОРЕФЕРАТ

Диссертации на соискание учёной степени
кандидата технических наук

Москва 2023 г.

Работа выполнена в федеральном государственном унитарном предприятии «Всероссийский научно-исследовательский институт авиационных материалов» Национального исследовательского центра «Курчатовский институт».

Научный руководитель: **Бузник Вячеслав Михайлович**
Академик РАН, доктор химических наук, профессор
Главный научный сотрудник «Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова» Российской академии наук (ИОНХ РАН)

Официальные оппоненты: **Хатипов Сергей Амерзянович,**
Доктор физико-математических наук,
Генеральный директор ООО «Научно-производственное предприятие «Арфлон»
Солдатов Михаил Александрович,
кандидат химических наук,
доцент кафедры химической технологии полимерных композиционных лакокрасочных материалов и покрытий
«Российский химико-технологический университет им. Д.И. Менделеева» (РХТУ им. Д.И. Менделеева)

Ведущая организация: Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ФГАОУ ВО НИ ТПУ)

Защита состоится «27» декабря 2023 г. в 15:00 часов на заседании диссертационного совета 31.1.002.01 при НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д.17. Тел. 8 (499) 267-86-77, e-mail: admin@viam.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в научно-технической библиотеке НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ и на сайте www.viam.ru

Отзыв на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по адресу: 105005, г. Москва, ул. Радио, д.17, НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ, учёному секретарю диссертационного совета.

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Учёный секретарь диссертационного совета,
кандидат технических наук

М. А. Горбовец

© НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ, 2023

© Беспалов А.С., 2023

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы

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 высокопористые керамические материалы (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 ($0,599 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при 20°C), практически нивелирует основное предназначение теплозащитных и теплоизоляционных материалов, а при замерзании она способна разрушить ВПКМ.

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, нашедшие широкое применение во многих отраслях в качестве протекторных, гидрофобных, антифрикционных, электроизоляционных и биоинертных материалов, обладающие высокой влагостойкостью, 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 фторпарафинов (ФП) марки ППУ-90, ППУ-110, ППУ-180, низкотемпературных фракций ультрадисперсного порошка

политетрафторэтилена марки ФОРУМ®, теломерных растворов тетрафторэтилена (ТФЭ). Молекулы этих материалов обладают низкой молекулярной массой, они технологичны – легче наносятся на твердые поверхности, к ним применимы жидкофазные способы нанесения покрытий через теломерные растворы и невязкие расплавы, получаемые при относительно низких температурах. 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 (СК- CO_2);
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 магнитно-резонансной томографии (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- CO_2 , для придания высокогидрофобных свойств (краевой угол смачивания (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 ($\text{КУС} \sim 145^\circ$);

3. Впервые предложен способ получения высокогидрофобного мультипористого материала (МПМ) на основе ВПКМ и органического аэрогеля с применением технологии сверхкритических флюидов (СКФ), характеризующегося высокой степенью гидрофобности ($\text{КУС} \sim 146^\circ$) и низким значением водопоглощения ($\sim 7\%$) 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.

Положения, выносимые на защиту:

1. Определены оптимальные технологические режимы нанесения тонких гидрофобных покрытий на основе ФП, растворенных в СК- CO_2 , 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 ($145 \div 150$)°, 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 материала на основе ВПКМ и органического аэрогеля;

4. Изготовлены образцы для изучения методом МРТ транспорта воды в объеме контрольных и высокогидрофобных ВПКМ, модифицированных 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, отражающих основное содержание работы. Получен 1 патент РФ.

Структура и объём 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.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении показана актуальность работы, сформулированы цели и задачи исследований, отражены основные достигнутые результаты, которые выносятся на защиту, научная новизна и практическая значимость работы.

Первая глава представляет собой литературный обзор, в котором рассмотрены основные публикации, посвящённые способам получения пористых керамических материалов, в том числе применяющихся в машиностроении жестких ВПКМ типа ТЗМК и ВТИ на основе волокон SiO_2 и Al_2O_3 обладающих пористостью до 95% с характерным размером пор межволоконного пространства до 100 мкм.

Рассмотрены публикации, посвящённые получению отдельного класса пористых материалов – аэрогелей (АГ), отличающихся высокоразвитой трехмерно-разветвленной структурой. В отличие от волокнистых ВПКМ, каркас АГ 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.

Оксидные волокна, как и АГ на основе SiO_2 , гидрофильны, а вследствие капиллярных эффектов ВПКМ на их основе активно сорбируют воду, что приводит к ухудшению их теплофизических и физико-механических свойств.

Рассмотрены гидрофобные покрытия и способы их нанесения на поверхность ВПКМ. В результате анализа литературных источников в качестве гидрофобных покрытий были выбраны ФП, которые можно нанести из СКФ и методом конденсации их продуктов пиролиза; теломерные растворы ТФЭ; мономеры ТФЭ, наносимые методом низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации. Также выбран способ получения высокогидрофобного МПМ методом сверхкритической сушки гелей на основе кремнийорганических соединений в объеме гидрофильных ВПКМ.

Литературный обзор включает библиографию из 138 опубликованных источников.

Вторая глава посвящена изучению процессов нанесения гидрофобных фторпарафиновых покрытий на оксидные волокна в объеме ВПКМ.

1. Проведены исследования по модификации оксидных волокон фторпарафинами, растворенными в СК- CO_2 . Получение микроизображений гидрофобизированных образцов ВПКМ 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 мм^2) при ускоряющем напряжении 20 кВ. Равномерность распределения элементов ФП наблюдается как на волокнах поверхностных слоев, так и

внутри объема, последнее следует из анализа срезов. Идентичность контуров волокон изображений по кислороду и кремнию с изображением фтора, отображает равномерность покрытия волокон фторпарафинами (рисунок 1).

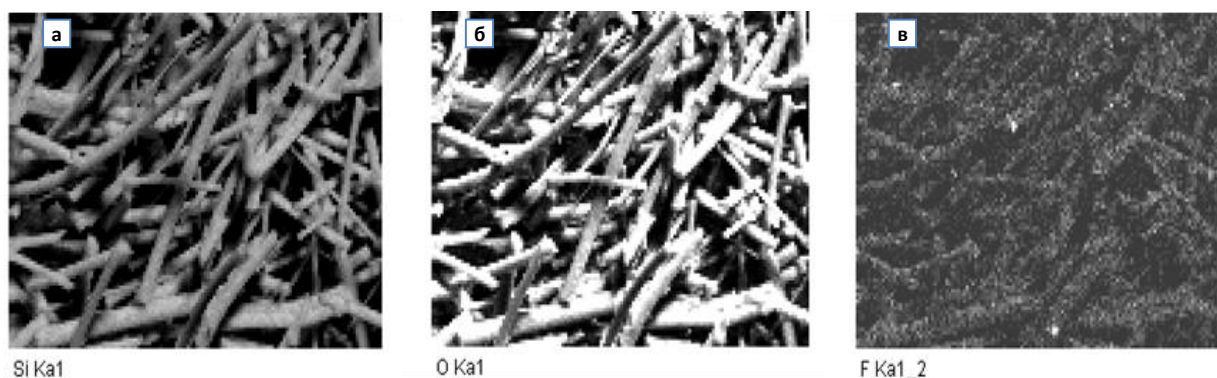


Рисунок 1 – Карта пространственного распределения элементов гидрофобизированных образцов ВПКМ: кремний (а), кислород (б), фтор (в).

Проведенные количественные исследования смачивания гидрофобизированного образца цифровой обработкой изображения капли воды показали, что на некоторых участках КУС достигает 155° , что соответствует значению супергидрофобного состояния. Данные по временному изменению КУС представлены на рисунке 2 для участка с максимальным краевым углом. В целом, за 5 часов контакта угол упал на девять градусов. Схожая тенденция просматривается и для поверхностного натяжения.

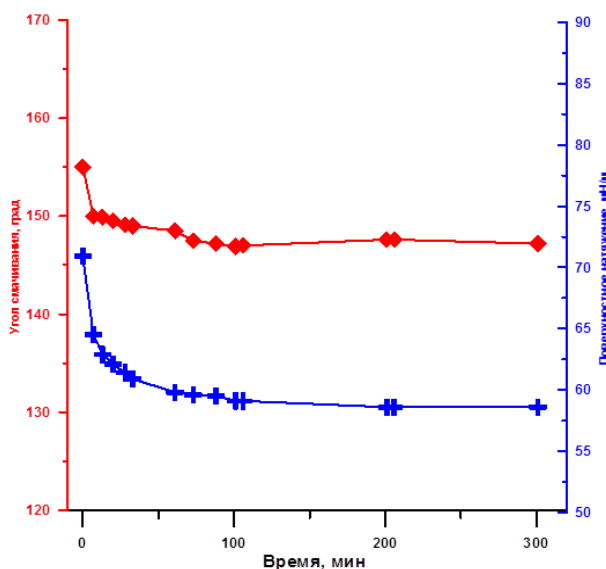


Рисунок 2 – Эволюция угла смачивания и поверхностного натяжения при длительном контакте с гидрофобизированным образцом ВПКМ.

2. Исследования жидкофазного нанесения растворов ФП марки ППУ-90 в органических растворителях, а также теломерных растворов ТФЭ в ацетоне показали неравномерность гидрофобного покрытия на поверхности ВПКМ, что объясняется поверхностными эффектами при удалении растворителя. Также исследовано нанесение на

поверхность ВПКМ фторсополимера Ф-32Л марки «В» с добавлением теломерного раствора ТФЭ в ацетоне. Измерения КУС образцов ВПКМ с данным гидрофобным покрытием, проведенные методом лежащей капли с использованием автоматизированного оптического анализатора марки ОСА 15 Pro, показали сплошность гидрофобного покрытия на поверхности ВПКМ. Недостатком такого покрытия является малая величина глубины проникновения из-за высокой вязкости, что не позволило модифицировать пористый материал во всем объеме.

При нанесении на поверхность ВПКМ фторпарафинов и последующей термической обработке происходит их сублимация, а при дальнейшем охлаждении – конденсация (десублимация) продуктов пиролиза на поверхности оксидных волокон в объеме образца. Проведенные исследования гидрофобизированного таким способом ВПКМ показали, что материал находится в высокогидрофобном состоянии (КУС $\sim 145^\circ$), а при нанесении на поверхность материала воды, она собирается в большую каплю в форме эллипсоида, не растекаясь по поверхности (рисунок 3), а при незначительном наклоне образца (порядка 10°), стекает с него.



Рисунок 3 – Фотография воды на поверхности образца ВПКМ, модифицированного фторпарафином марки ППУ-90.

3. Проведены исследования по нанесению ПТФЭ покрытий на ВПКМ методом низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации на установке «Гамматок-100». Исследование гидрофобных свойств модифицированного ВПКМ по данной технологии показало, что КУС составляет 142° .

4. Таким образом, проведенные исследования показали возможность применения фторпарафинов марки ППУ-90 в качестве гидрофобного агента для получения высокогидрофобных ВПКМ методом нанесения ФП из раствора в СК-СО₂ и методом конденсации продуктов пиролиза ФП.

Третья глава посвящена разработке технологии получения высокогидрофобных керамических материалов с применением фторпарафинов.

1. Для исследования гидрофобных свойств ВПКМ отработаны технологические режимы экспозиции и декомпрессии образцов ВПКМ с растворенными в СК-СО₂ ФП

марки ППУ-90. Установлена зависимость изменения КУС 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
	m°, мг	V _{реактора} , мл	p, атм	t, °C	τ _{эксп} , час	τ _{дек.} , мин	t _{дек.} , °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° – масса исходного образца ВПКМ;

τ_{эксп} – время экспозиции в реакторе;

τ_{дек} – время декомпрессии реактора;

t_{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 (образцы 6 и 7) значение КУС модифицированных образцов максимально. Полученные данные позволили определить оптимальные режимы получения гидрофобных покрытий.

Лабораторные исследования проводили в эксикаторе над зеркалом воды при относительной влажности порядка 100% и температуре (22 ± 3) °C. Спустя 24 и 336 часов экспозиции измеряли массу образцов и значения КУС. Результаты испытаний приведены в таблице 3.

Таблица 3 – результаты лабораторных исследований модифицированных ВПКМ при относительной влажности порядка 100% и температуре (22 ± 3) °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	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 фторпарафинов 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, когда капля воды находится на границе раздела трех фаз: жидкость/газ/твердое тело.

Проведены натурные климатические испытания в ЦКП ФИЦ ЯНЦ СО РАН в течение 12 месяцев. Были испытаны: образец на открытой площадке, подверженный осадкам и ветрам, а также образец, экспонировавшийся под навесом на открытой площадке. Каждый месяц образцы взвешивали, а образец, экспонируемый при принудительном погружении в солевом растворе воды (3,5% NaCl), имитирующем морскую воду, взвешивали спустя 12 месяцев. Результаты натурных климатических испытаний приведены в таблице 4.

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

Масса, г	Образец № 1. Экспозиция под навесом	Образец № 2. Экспозиция на открытой площадке	Образец № 3. Экспозиция в солевом растворе
До экспозиции	0,37	0,40	0,40
После экспозиции	0,38	0,42	0,59
Изменение массы, %	2,7	5,0	47,5

Проведенные исследования показали крайне низкие значения изменения массы образцов, при этом образец, испытывавшийся при принудительном погружении в солевой раствор, подверженный 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.

Проведенные испытания и расчеты коэффициента теплопроводности методом «лазерной вспышки» на установке LFA 427 фирмы Netzsch показали, что значения 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 11.09.2016 г. «Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения».

2. Проведены исследования образцов исходных ВПКМ и образцов ВПКМ, гидрофобизированных методом конденсации продуктов пиролиза ФП марки ППУ-90. Использовались методы оптической микроскопии на микроскопе «Olympus BX 51M» при увеличениях от x50 до x200, сканирующей электронной микроскопии на микроскопе TESCAN VEGA 3 XMU в режиме вторичных (SE) электронов при увеличениях от x200 до x10000, и рентгеноспектрального микроанализа элементного состава с помощью энергодисперсионного микроанализатора ADVANCED AZTEC Energy (включая Inca Energy 350) на базе энергодисперсионного детектора X-MAX 50 STANDARD.

На микрофотографиях среза торца вблизи внешней поверхности, на которую ручным втиранием наносили ФП, видно, что ППУ-90 частично проникает в объем образца (рисунок 5 а), но не пропитывает его полностью. Локально на торцевой поверхности наблюдаются сплошные пленочные образования ФП, неглубоко проникающие в межволоконное пространство, и покрывающие поверхность оксидных волокон.

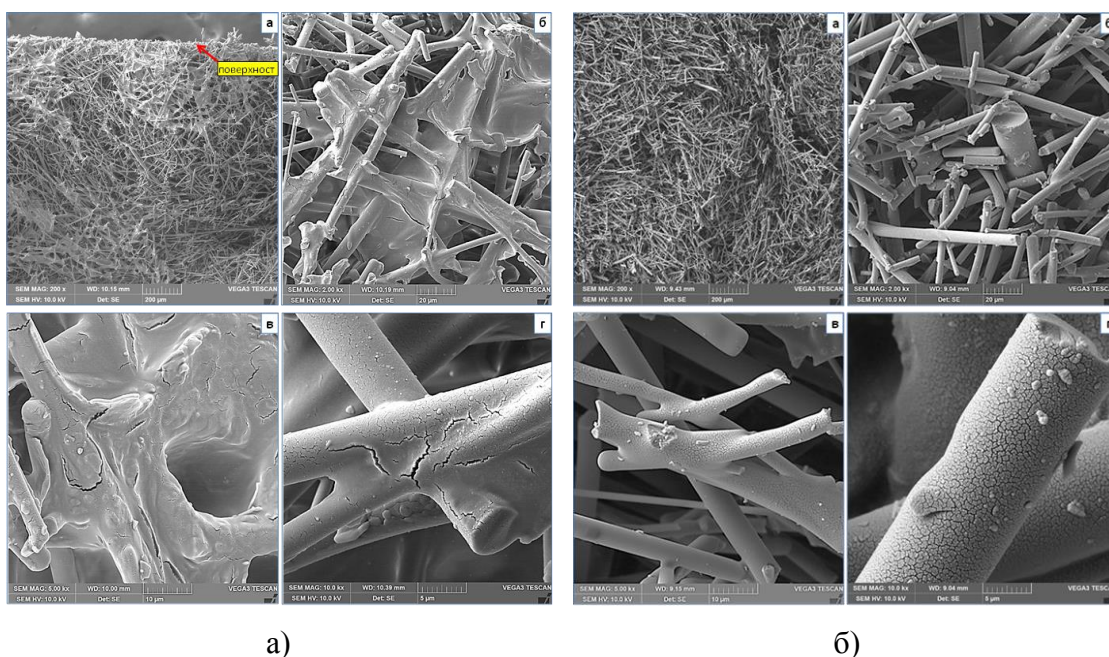


Рисунок 5 – СЭМ-фотографии верхней части среза торца ВПКМ с гидрофобной обработкой ППУ-90 (а) и нижней части среза торца (б).

На микрофотографиях среза торца нижней части материала (рисунок 5 б), противоположной той, на которую наносили ФП, отчетливо видно, что пленка расплава ППУ-90 отсутствует.

Согласно данным рентгеноспектрального микроанализа на внешней поверхности ВПКМ, на которую наносили ФП марки ППУ-90, присутствуют кислород, кремний и фтор (рисунок 6).

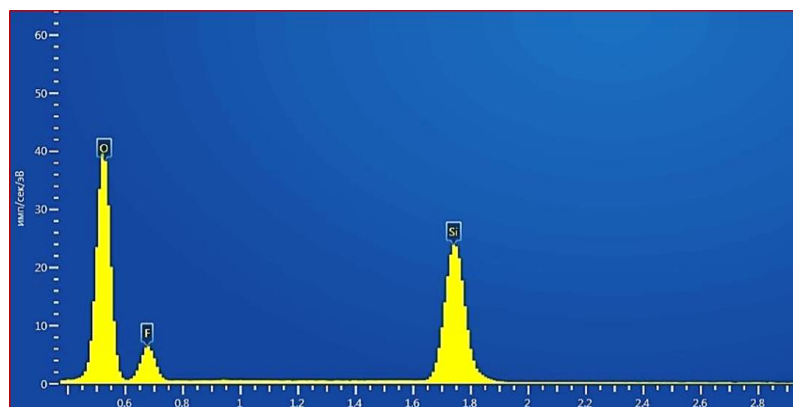


Рисунок 6 – Энергодисперсионные спектры внешней лицевой поверхности ВПКМ с гидрофобной обработкой ППУ-90.

На карте распределения кремния (красный цвет) и фтора (желтый цвет) по торцу видно (рисунок 7), что проникает ФП в объем материала по глубине неравномерно. На глубине порядка 2 мм концентрация фтора значительно выше, однако, видно, что по всей глубине образца присутствует фтор, причем распределение его на глубине свыше 2 мм кажется равномерным.

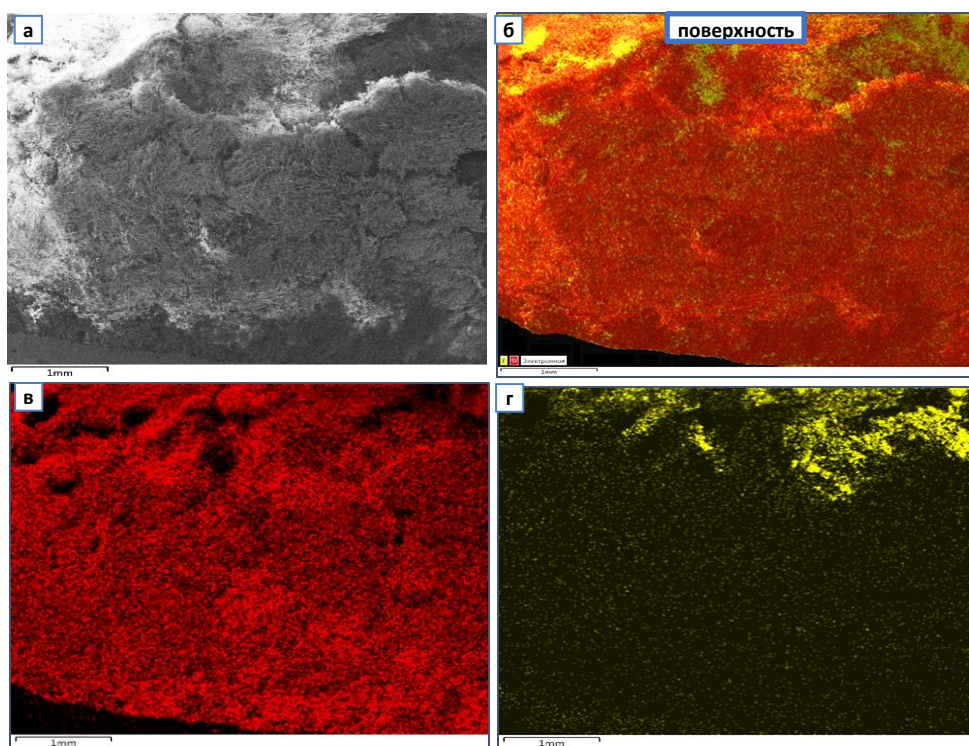


Рисунок 7 – Карта рентгеноспектрального микроанализа торца образца ВПКМ с фторпарафиновым покрытием: а) исследуемая область, б) многослойная карта распределения элементов по цвету: Si (красный цвет) и F (желтый цвет), в) распределение Si, г) распределение F.

Лабораторные исследования влагопоглощения проводили в эксикаторе над зеркалом воды при относительной влажности порядка 100% и температуре $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$ в течение 24 часов. Результаты исследования представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Влагопоглощение исходного и модифицированного ВПКМ при относительной влажности порядка 100% и температуре $(22 \pm 3) ^\circ\text{C}$

Образец	Среднее значение влагопоглощения, %
ВПКМ	$1,7 \pm 0,3$
ВПКМ+ППУ-90	$0,7 \pm 0,3$

Как видно, технология гидрофобизации ВПКМ фторпарафином марки ППУ-90, понижает значение влагопоглощения в 2,4 раза.

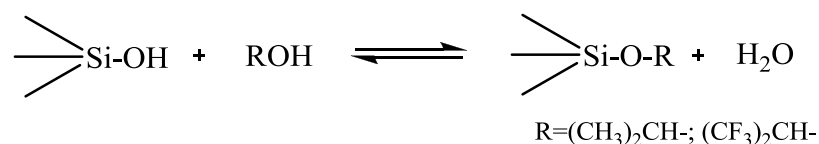
В отличие от технологии СК- CO_2 , при которой размер образцов ВПКМ ограничен размерами реактора, при использовании метода конденсации продуктов пиролиза ФП размер ВПКМ ограничен лишь размерами камеры печи, что позволяет получать крупногабаритные изделия из ВПКМ со сложной геометрией поверхности. Исследования капли воды на поверхности крупногабаритного образца высокогидрофобного ВПКМ показали, что среднее значение КУС составило $\sim 140^\circ$, что свидетельствует о его высокогидрофобном состоянии.

Проведенные испытания и расчеты коэффициента теплопроводности гидрофобного ВПКМ методом «лазерной вспышки» на установке LFA 427 фирмы Netzsch показали, что данное значение составляет $0,08 \text{ Вт/(м}\cdot\text{К)}$ при температуре $30 ^\circ\text{C}$ и находятся 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.

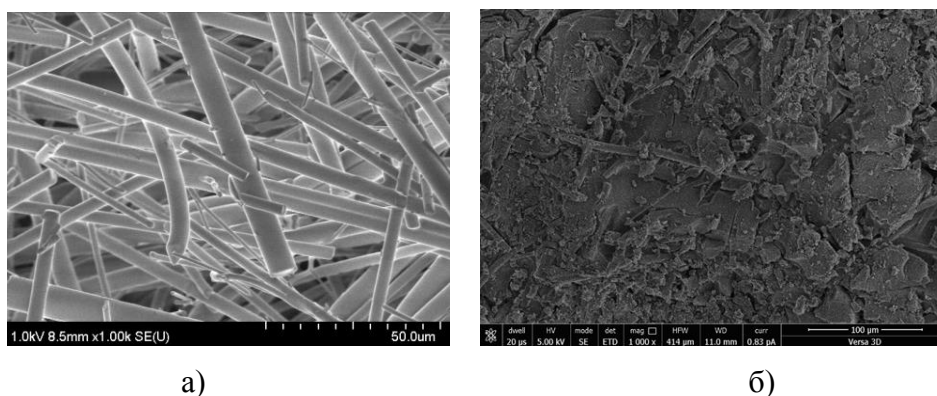
По результатам исследований разработана Технологическая рекомендация ТР 1.2.2584-2017 «Гидрофобизация высокопористых керамических материалов с помощью фторполимеров».

Четвёртая глава посвящена исследованию формирования иерархической двухуровневой мультипористой системы и разработке высокогидрофобного мультипористого материала.

1. Были проведены исследования и установлено, что гидроксильную поверхность оксидных волокон в объеме ВПКМ возможно модифицировать с помощью спиртов, например изопропилового (ИПС) и гексафторизопропилового (ГФИПС), в сверхкритическом состоянии. 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, как это представлено на схеме 1:



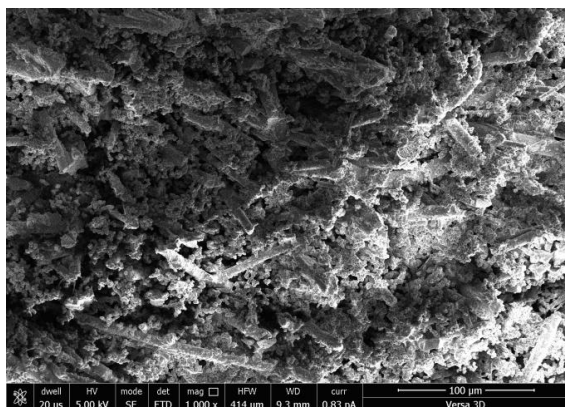
2. Для понимания механизма формирования двухуровневой иерархической системы, были проведены исследования по синтезу гидрогелей на основе тетраметоксисилана (ТМОС), в объеме ВПКМ с последующей их сверхкритической сушкой (СКС). Микроструктуру исходного ВПКМ и образца МПМ на основе ВПКМ, содержащем в своем объеме аэрогель на основе ТМОС (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 9 (а) видно, что исходные образцы ВПКМ состоят из волокон длиной (50 ÷ 500) мкм и диаметром от 1 до 7 мкм, а линейный размер пор варьируется от 10 до 200 мкм. Из рисунка 9 (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.



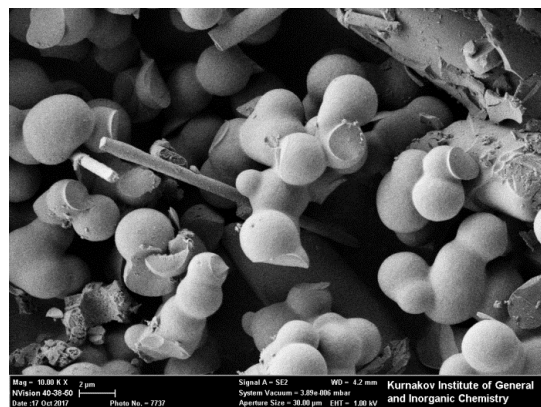
а) б)
Рисунок 9 – Микрофотографии исходного образца ВПКМ (а) и МПМ АГ(ТМОС)@ВПКМ (б).

Одним из способов получения гидрофобного аэрогеля является использование в качестве прекурсоров кремнийорганических соединений с гидрофобными алкильными группами, например метилтриметоксисилана (МТМС). Были проведены исследования формирования двухуровневой иерархической пористой системы с применением в качестве флюида СК-СО₂ и СК-ИПС, и подобраны оптимальные режимы получения МПМ на основе ВПКМ и гидрофобного АГ (соответственно АГ@ВПКМ-СО₂ и АГ@ВПКМ-ИПС).

Как видно из микрофотографий (рисунок 10), поры ВПКМ заполнены сфероподобными частицами диаметром от 0,5 до 5 мкм, которые формируют трехмерную сшитую структуру, образованную частицами размером (10 ÷ 20) нм.



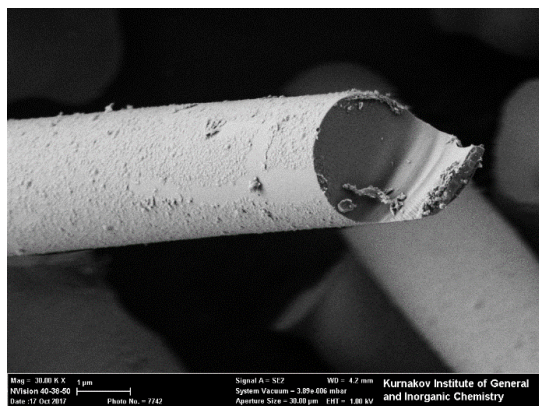
а)



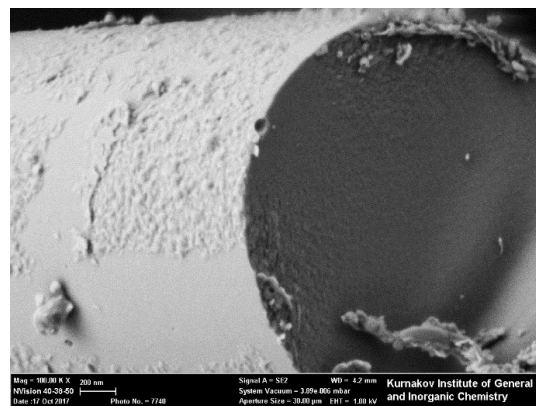
б)

Рисунок 10 – Микрофотографии образцов гидрофобизированного МПМ (АГ@ВПКМ- CO_2).

Кроме того, все волокна ВПКМ имеют сплошное покрытие слоем МТМС толщиной в десятки нанометров (рисунок 11).



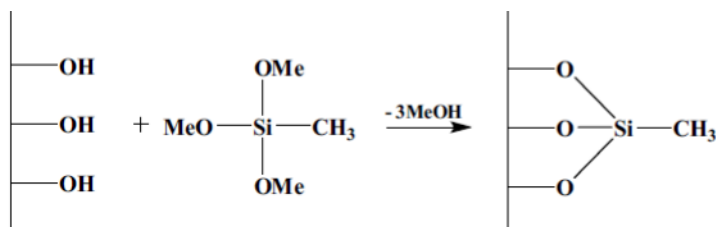
(а)



(б)

Рисунок 11 – Микрофотографии элементарного волокна образца гидрофобного МПМ (АГ@ВПКМ- CO_2).

Разумно предположить, что модификация гидроксильной поверхности кварцевого волокна происходит по схеме.



Исследование поверхности МПМ показало, что материал находится в высокогидрофобном состоянии с усредненным значением КУС $\sim 146^\circ$. При помещении гидрофобного МПМ в воду он в течение длительного времени (более одного года) находится на поверхности (рисунок 12).

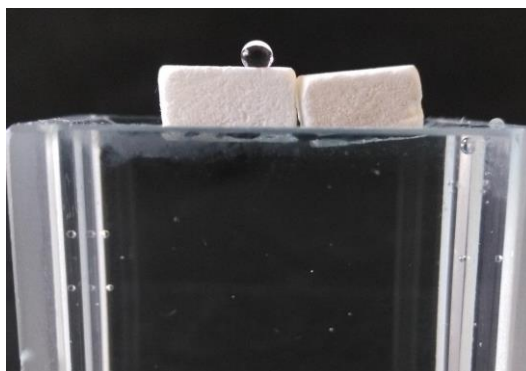


Рисунок 12 – Фотография образцов гидрофобного МПМ (АГ@ВПКМ-СО₂) в кювете с водой.

Проведены лабораторные исследования по влагопоглощению высокогидрофобных МПМ (АГ@ВПКМ-СО₂) в эксикаторе над зеркалом воды при относительной влажности порядка 100% и температуре $(22 \pm 3)^\circ\text{C}$. Спустя 24 и 336 часов экспозиции измеряли массу образцов и значения КУС. Результаты испытаний приведены в таблице 6.

Таблица 6 – результаты лабораторных исследований высокогидрофобных МПМ (АГ@ВПКМ-СО₂) при относительной влажности порядка 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 связано с конденсацией паров воды на поверхности МПМ, на что указывает и вариация краевого угла смачивания, вероятно вследствие понижения значения поверхностного натяжения на границе раздела трех фаз: жидкость/газ/твердое тело.

На рисунке 13 представлена гистограмма значений водопоглощения образцов двух типов МПМ, полученных сверхкритической сушкой аэрогеля в ИПС и в СО₂. Как видно, первый проявляет на порядок большую устойчивость к водопоглощению, что можно объяснить прочной ковалентной прививкой гидрофобных частиц аэрогеля к поверхности оксидных волокон из-за более высокого значения температуры процесса СКС. Следует отметить, что водопоглощение исходного образца ВПКМ составляет более 500% за первые сутки.

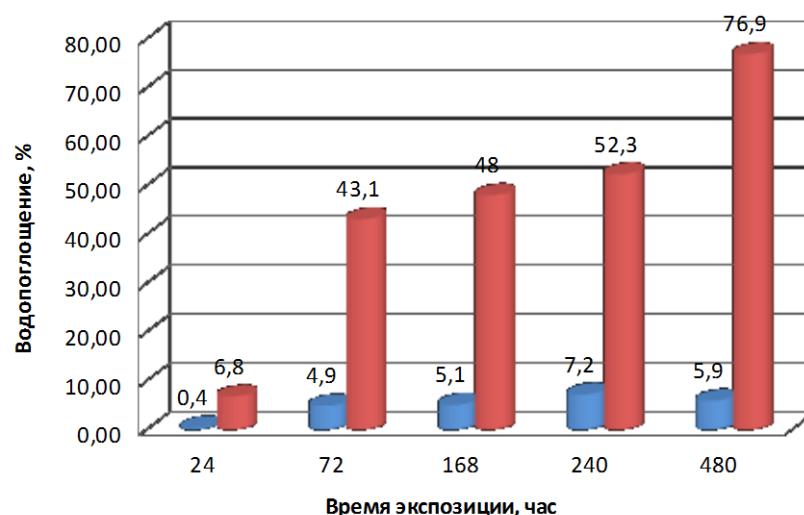


Рисунок 13 – Гистограмма распределения значений водопоглощения образцов МПМ, полученных методом СК-ИПС (синий) и СК-СО₂ (красный).

Таким образом, впервые получен МПМ на основе ВПКМ и гидрофобного аэрогеля МТМС. Разработаны технологические режимы, позволившие применить технологию СКФ, синтезировать МТМС-аэрогели в порах ВПКМ и обеспечить химическую пришивку гидрофобных групп на поверхности оксидных волокон.

Выявлены особенности строения и ряда характеристик МПМ в сравнении с ВПКМ и установлено, что МПМ существенно превосходит исходные образцы по гидрофобности, прочностным характеристикам, удельной поверхности, незначительно уступая в повышенных значениях плотности и коэффициента теплопроводности (таблица 7).

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

Данный материал сохраняет высокогидрофобное состояние даже после длительного (336 часов) воздействия атмосферы, насыщенной водяными парами, не тонет более года в воде и не подвержен разрушительному действию при циклическом перепаде внешних температур, захватывающих переход через область замораживание/таяние воды.

Пятая глава посвящена изучению массопереноса воды при водопоглощении в объем ВПКМ методом магнитно-резонансной томографии.

В диссертационных исследованиях МРТ был впервые использован для изучения распределения воды внутри гидрофобизированных ВПКМ. МРТ визуализация производилась на ЯМР спектрометре Bruker Avance DPX 200, оборудованного

томографической приставкой, обеспечивающей максимальную амплитуду градиента магнитного поля 1 Тл/м.

Продолжительное пребывание в воде гидрофобизированного ФП в СК-СО₂ образца ВПКМ №1 не приводит к формированию внутренних областей с высоким содержанием сорбированной воды. Только через 24 часа на томограммах, представленных на рисунке 16 (верхний ряд), можно обнаружить следы незначительного присутствия воды в областях размером менее 1 мм.

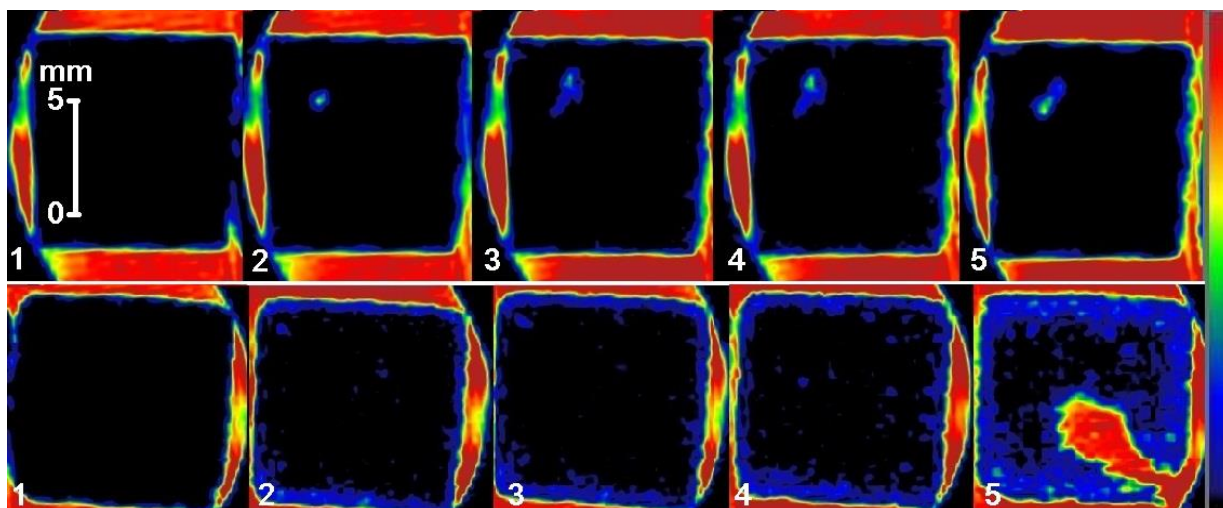


Рисунок 16 – Томограммы образца ВПКМ №1(верхний ряд) через 5 минут (1), 24 ч (2), 120 ч (3), 192 ч (4) и 312 ч (5) после погружения в воду; томограммы образца ВПКМ №2 (нижний ряд) через 5 минут (1), 120 ч (2), 192 ч (3), 312 ч (4) и 456 ч (5) после погружения в воду.

Образец ВПКМ №2 демонстрирует устойчивость в течение первых 4 суток после контакта с водой – отсутствуют как объемные, так и локальные области влагосодержания (рисунок 16 нижний ряд). Но 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 проникновение значительного количества воды внутрь образца.

Исследованиями методом МРТ подтверждена высокая эффективность нанесения тонких ФП покрытий из СК-СО₂, защищающих от проникновения воды в объем пористых систем даже при принудительном погружении под воду в течение длительного времени. Показана необходимость строгого соблюдения технологии нанесения гидрофобных покрытий, ведь даже при незначительных дефектах с течением времени фронт воды способен проникнуть в объем ВПКМ.

Представлялось разумным МРТ-исследование процесса замораживания/оттаивания воды в объеме ВПКМ. При замораживании наблюдается движение фронта замерзания в

вертикальном направлении – затемнение и исчезновение нижней части изображения. При последующем охлаждении наблюдается вмерзание ледовых клиньев в верхней части образца, которые будут способствовать его разрушению (рисунок 17).

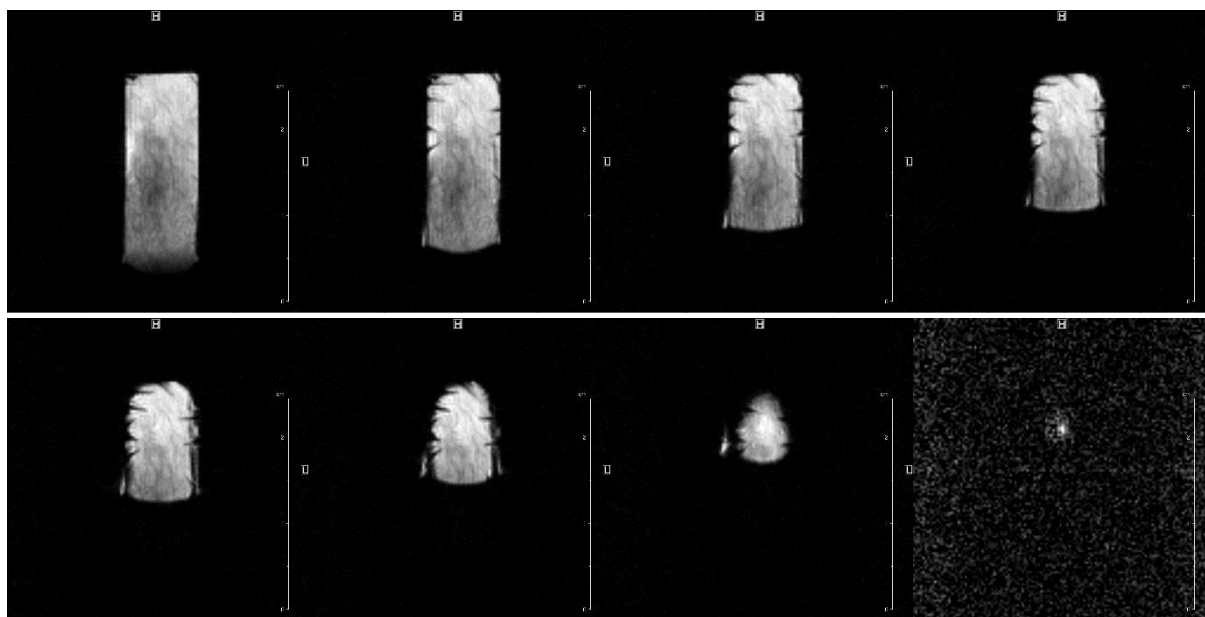


Рисунок 17 – Томограммы с фиксированием процесса намораживания льда области с поглощенной водой образца ВПКМ при температуре -10°C .

Проведенные МРТ исследования процесса замораживания/оттаивания сорбированной воды в объеме ВПКМ доказали необходимость проведения модификации ВПКМ с целью придания им гидрофобных свойств, а следовательно, для защиты от проникновения воды, которая может разрушить пористый материал и конструкцию в процессе заморозки/оттаивания.

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 (МТМС) с применением технологии сверхкритических флюидов, характеризующийся удельной поверхностью $208 \text{ м}^2/\text{г}$, повышенной прочностью (1,14 МПа), 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.

Список основных трудов по теме диссертации, опубликованный в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:

1. Bepalov 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.
2. Кирюхин Д.П., Беспалов А.С., Бузник В.М., Гращенко 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.
3. С.А. Лермонтов, Н.А. Сипягина, А.Н. Малкова, С.Г. Васильев, А.С. Беспалов, Д.В. Гращенко, В.М. Бузник. Технология гидрофобизации высокопористых теплозащитных материалов с использованием спиртов в сверхкритическом состоянии // *Химическая технология*. 2018. Т. 19, № 3. С. 119–124.
4. 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.
5. Морозов Е.В., Бузник В.М., Беспалов А.С., Гращенко 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.
6. Lermontov S.A., Sipyagina N.A., Malkova A.N., Buznik V.M., Bepalov A.S., Grashchenkov D.V., Baranchikov A.E. Hierarchical porous composite ceramic material modified by hydrophobic methyltrimethoxysilane-based aerogel // *Journal of porous materials*. 2021. Т. 28. № 4. С. 1237-1244. DOI:10.1007/s10934-021-01075-3.
7. S.A. Lermontov, A.N. Malkova, N.A. Sipyagina, A.E. Baranchikov, G.P. Kopitsa, A.S. Bepalov. Hydrophobization of organic resorcinol-formaldehyde aerogels by fluoroacylation // *Journal of Fluorine Chemistry*. 2021. V 244. P 109742. DOI:10.1016/j.jfluchem.2021.109742.
8. Каблов Е.Н., Бузник В.М., Гращенко Д.В., Беспалов А.С., Никитин Л.Н., Чашин И.С. Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения. Патент РФ №2630523 (2016).

«Новые подходы гидрофобизации высокопористых керамических материалов»

Подписано в печать

Формат бумаги 60×90/16. Печ. Л 1,00. Тираж 80 экз.

Отпечатано в типографии НИЦ «Курчатовский институт – ВИАМ
105005, г. Москва, ул. Радио,17