

**TOMSK
POLYTECHNIC
UNIVERSITY**



**ТОМСКИЙ
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
федеральное государственное автономное
образовательное учреждение высшего образования
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет» (ТПУ)



УТВЕРЖДАЮ

И. о. проректора по науке
и стратегическим проектам, к. ф.-м. н.

А.С. Гоголев

29.11.2023

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

**федерального государственного автономного образовательного
учреждения высшего образования «Национальный исследовательский
Томский политехнический университет» на диссертационную работу
Беспалова Александра Сергеевича на тему: «НОВЫЕ ПОДХОДЫ
ГИДРОФОБИЗАЦИИ ВЫСОКОПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ
МАТЕРИАЛОВ», представленную на соискание ученой степени кандидата
технических наук по научной специальности
2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных
полимеров и композитов» (технические науки)**

Актуальность темы выполненной работы

Диссертационная работа посвящена разработке новых технических средств и конструкций в машиностроении, в том числе при производстве летательных и плавательных аппаратов, диктует необходимость создания новых и модификацию разработанных ранее материалов, которые позволят работать в сложных климатических условиях, например, в 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.

Во многих случаях гидрофобизация пористых материалов связана с кремнийорганическими соединениями. 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. Потому

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 сложности применения жидкостных технологий применительно к фторполимерам из-за плохой растворимости и высокой вязкости расплавов, особый интерес представляет использование фторолигомеров в качестве гидрофобизирующих материалов, разработанных и выпускаемых в РФ: промышленных фторпарафинов 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 упрощает нанесение 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 тем самым число способов модифицирования гидрофильных ВПКМ. Создание высокогидрофобных керамических материалов определенно является актуальной задачей как с научной, так и с практической точек зрения.

Новизна исследования и полученных результатов

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 более 120°) и защиты материала от проникновения влаги и воды.
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 (краевой угол смачивания $\sim 145^\circ$).
3. Впервые предложен способ получения высокогидрофобного мультипористого материала на основе ВПКМ и органического аэрогеля с применением технологии СКФ, характеризующегося высокой степенью гидрофобности (краевой угол смачивания $\sim 146^\circ$) 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. Таким образом, выполненная соискателем работы имеет достаточно высокий научный и практический уровень применения. Полученные автором результаты носят фундаментальный характер и обеспечивают научную новизну работы.

Общая характеристика работы

Диссертационная работа Беспалова А.С. изложена на 144 стр. печатного текста, содержит 68 рисунков, 7 таблиц. Она состоит из: введения, пяти основных глав, в том числе литературного обзора, позволившего оценить глубину проработанности проблемы, конкретизировать направление исследования и обосновать его актуальность, экспериментальной части работы, лабораторных исследований, связанных с созданием высокогидрофобных керамических материалов с использованием фторпарафинов и фторолигомеров в качестве агентов, а также выводов, списка сокращений и условных обозначений и библиографического списка из 168 работ отечественных и зарубежных авторов.

Исследование построено последовательно, логично и доступно для прочтения. Результаты работы изложены в 8-х публикациях в рецензируемых журналах, из которых 3 включены в международные базы данных Scopus и Web of Science, отражающих основное содержание работы. Получен 1 патент Российской Федерации. Автореферат и опубликованные работы соответствуют основному содержанию исследований.

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, посвященные способам получения пористых керамических материалов, в том числе применяющихся в машиностроении жестких ВПКМ на основе волокон SiO_2 и Al_2O_3 обладающих пористостью до 95%. Рассмотрены публикации, посвященные получению отдельного класса пористых материалов - аэрогелей (АГ), отличающихся высокоразвитой трехмерно-разветвленной структурой.

Рассмотрены гидрофобные покрытия и способы их нанесения на поверхность высокопористых керамических материалов. В результате анализа литературных источников в качестве гидрофобных покрытий были выбраны фторированные соединения различных классов, наносимых разными способами. В завершение обзора дано обобщающее заключение по представленному в открытых источниках материалу. 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 сверхкритическом диоксиде углерода.
2. Рассмотрен способ жидкофазного нанесения растворов фторпарафинов в органических растворителях, а также теломерных растворов тетрафторэтилена. Были выявлены определенные его недостатки.
3. Проведены исследования по нанесению ПТФЭ покрытий на ВПКМ методом низкотемпературной пострадиационной прививочной полимеризации.
4. Проведенные исследования показали возможность применения фторпарафинов в качестве гидрофобного агента для получения высокогидрофобных высокопористых керамических материалов методом нанесения фторпарафинов из раствора в сверхкритическом диоксиде углерода и методом конденсации продуктов пиролиза фторпарафинов.

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

1. Для исследования гидрофобных свойств высокопористых керамических материалов отработаны технологические режимы экспозиции и декомпрессии образцов высокопористых керамических материалов с растворенными в сверхкритической углекислоте фторпарафинами. Установлена зависимость изменения краевого угла смачивания от технологических режимов. По результатам исследований получен патент РФ на изобретение № 2630523 «Гидрофобный пористый керамический материал и способ его получения».
2. Проведены исследования образцов исходных высокопористых керамических материалов и образцов высокопористых керамических материалов, гидрофобизированных методом конденсации продуктов пиролиза фторпарафинов. Технология гидрофобизации высокопористых керамических материалов фторпарафином существенно понижает значение влагопоглощения. При использовании метода конденсации продуктов пиролиза фторпарафинов размер фторпарафинов ограничен лишь размерами камеры печи, что позволяет получать крупногабаритные изделия из высокопористых керамических материалов со сложной геометрией поверхности.

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 высокопористых керамических материалов возможно модифицировать с помощью спиртов в сверхкритическом состоянии.
2. Были проведены исследования по синтезу гидрогелей на основе тетраметоксисилана, в объеме высокопористых керамических материалов с последующей их сверхкритической сушкой. Также рассмотрено формирование двухуровневой иерархической пористой системы с применением в качестве флюида сверхкритической углекислоты и сверхкритического изопропилового спирта.

Таким образом, впервые получен мультипористый материал на основе высокопористого керамического материала и гидрофобного аэрогеля метилтриметоксисилана.

Пятая глава посвящена изучению массопереноса воды при водопоглощении в объем ВПКМ методом магнитно-резонансной томографии. Исследованиями данным методом подтверждена высокая эффективность нанесения тонких ФП покрытий из сверхкритической углекислоты.

Основные научные результаты и их научная значимость.

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 - 145° . 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 - 650) м²/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 м²/г, повышенной прочностью (1,14 МПа), значением краевого угла смачивания ~ 146° 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.

Вышеописанные результаты демонстрируют практическую значимость проведенной работы, которая 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".

Обоснованность научных результатов, основных выводов и положений, представленных к защите, не вызывает сомнений. В пользу этого свидетельствует использование автором современных физических, физико-химических и механических методов исследований, выполненных на оборудовании мирового уровня. Диссертация прошла апробацию на конференциях российского и международного уровней, а материалы были опубликованы в журналах с высоким импакт-фактором.

Конкретные рекомендации по использованию результатов и выводов диссертации

Материал диссертационной работы представляет интерес для специалистов, работающих над созданием и совершенствованием технологий строительства зданий, сооружений, коммуникаций, возводимых в условиях низких температур, высокой влажности, в том числе в условиях конденсированной влаги, а также создания

конструкционных материалов для авиа- и судостроения. Результаты диссертационной работы Беспалова Александра Сергеевича могут быть использованы в следующих научных учреждениях: Институт Катализа СО РАН (г. Новосибирск), Национальный исследовательский Томский политехнический университет, Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, Томский государственный архитектурно-строительный университет, Институт проблем нефти и газа СО РАН (г. Якутск), Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина, Институт физики прочности и материаловедения СО РАН (г. Томск), Институт мерзлотоведения СО РАН (г. Якутск), Дальневосточный Федеральный университет (г. Владивосток).

Автореферат по своей структуре и содержанию соответствует диссертации. При прочтении диссертации у Ведущей организации появились следующие вопросы и замечания:

По оформлению и структуре:

1. Вероятно, название диссертационной работы должно звучать как «Подходы к гидрофобизации...» и далее по тексту?
2. В автореферате диссертации отсутствует раздел «Практическая значимость». В диссертации и автореферате отсутствует раздел «Методология и методы диссертационного исследования».
3. В разделе диссертации «Научная новизна» пункт 1, на наш взгляд, должен находиться в разделе «Практическая значимость».

По научно-исследовательской части:

5. Проводилась ли количественная оценка растворимости фторпарафинов и фторолигомеров в сверхкритической углекислоте?
6. Не ясно, как было определено оптимальное время экспозиции раствора фторпарафинов в высокопористом керамическом материале?
7. Существует ли связь эволюции угла смачивания с молекулярной массой (или длиной цепи) фторпарафинов?
8. Каков механизм осаждения и закрепления продуктов пиролиза фторполимеров на гидрофильных волокнах ВПКМ?

Высказанные замечания не затрагивают существа, основных результатов и выводов диссертационной работы А.С. Беспалова и носят скорее дискуссионный характер.

Заключение

Диссертационная работа Беспалова Александра Сергеевича является законченным исследованием, проведенным на высоком научном уровне. Полученные автором результаты достоверны, выводы и заключения обоснованы. По своей актуальности, новизне, объему проделанных работ и достигнутым результатам диссертация Беспалова Александра Сергеевича «Новые подходы гидрофобизации высокопористых керамических материалов» полностью соответствует требованиям п. 9 «Положения о порядке присуждения ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ от 24.09.2013 г. № 842, а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов» (технические науки).

Отзыв на диссертационную работу Беспалова Александра Сергеевича «Новые подходы гидрофобизации высокопористых керамических материалов» обсужден и одобрен на заседании отделения химической инженерии Инженерной школы природных ресурсов Национального исследовательского Томского политехнического университета (протокол № 6 от 9 ноября 2023 г.)

Профессор отделения химической инженерии ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет», доктор технических наук по специальности 02.00.13 - Нефтехимия, 634050, г. Томск, пр. Ленина, д. 30,

Бондалетов Владимир Григорьевич

телефон: +7 (3822) 606121, доб. 1409

email: bondaletov@tpu.ru



09.11.23

Подпись Бондалетова Владимира Григорьевича заверяю: Ученый секретарь ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

к.т.н. Кулинич Екатерина Александровна



09.11.23