

ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу Беспалова Александра Сергеевича «Новые подходы гидрофобизации высокопористых керамических материалов», представленной на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов»

Диссертационная работа Беспалова А.С. посвящена разработке технологии модифицирования высокотемпературных теплозащитных и теплоизоляционных материалов на основе оксидных волокон с целью придания им высокогидрофобного состояния. Существенным недостатком современных теплозащитных высокопористых керамических материалов (ВПКМ), активно применяющихся в промышленности, в том числе в авиационной технике, является способность сорбировать воду и пары влаги из воздуха, что приводит к ухудшению теплозащитных характеристик. Поэтому применение ВПКМ в условиях холодного и влажного климата, и особенно в экстремальных условиях Арктики, требует их особой подготовки с целью придания стабильных гидрофобных свойств, позволяющих на протяжении длительного периода эксплуатировать конструкции и технику без ухудшения тепловой защиты. Одним из хорошо известных и высокоэффективных способов гидрофобизации является применение фторполимеров и фторолигомеров, позволяющих придать высоко- и супергидрофобное состояние гидрофильным материалам. Именно этот подход был выбран в качестве основного в диссертационной работе Беспалова А.С.

Целью работы было разработать новые подходы гидрофобизации ВПКМ с использованием фторированных соединений различной молекулярной массы: фторпарафинов (ФП), теломеров ТФЭ, порошков ПТФЭ, что открывает перспективы их эффективного применения в различных климатических зонах, включая Арктику. Такая постановка диссертационной работы представляется чрезвычайно **актуальной**.

Для достижения поставленной цели были сформулированы следующие задачи:

1. Установить зависимость степени гидрофобности ВПКМ от технологических режимов нанесения тонких гидрофобных покрытий на основе фторпарафинов (ФП), 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 ФП;

3. Установить механизм 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 продемонстрирована перспектива метода в изучении процессов заморозки воды и таяния льда в высокопористых материалах.

Научная новизна работы диссертантом сформулирована достаточно четко:

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 (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.

Практическая значимость работы вполне очевидна и заключается в разработке технологических режимов нанесения тонких ФП покрытий на поверхности ВПКМ, получение высокогидрофобного состояния ВПКМ, защищающего в течение длительного времени от проникновения воды в объем пористой структуры, выявлении механизма модифицирования поверхности оксидных волокон гидрофобным покрытием, демонстрации возможности создания мультипористых структур на основе ВПКМ и аэрогелей с микро- и мезопористостью, установлении возможности нахождения дефектных зон гидрофобных покрытий и возможности изучения процесса массопереноса воды в объем пористых материалов методом МРТ.

На защиту вынесены следующие **положения**:

- оптимальные технологические режимы нанесения тонких гидрофобных ФП-покрытий, растворенных в СК- CO_2 , и их влияние на значение КУС;
- доказательства равномерности распределения гидрофобного покрытия на поверхности оксидных волокон при гидрофобизации ВПКМ методом конденсации газообразных продуктов пиролиза ФП;
- механизм модифицирования поверхности оксидных волокон ВПКМ гидрофобными группами и условия формирования двухуровневой иерархической структуры на основе микропористых волокнистых материалов и мезопористых аэрогелей с высоким значением удельной площади поверхности в диапазоне $(200 \div 650) \text{ м}^2/\text{г}$;

- получение высокогидрофобных ВПКМ с высоким значением КУС ($145 \div 150$)°, низким значением влагопоглощения при длительной экспозиции материала в атмосфере, насыщенной водяными парами и со значением $\sim 7\%$ водопоглощения при длительном (20 дней) принудительном погружении в воду;

- данные ЯМР о массопереносе воды и характере замораживания и таяния воды в пористых системах с высокоразвитой структурой.

Структура 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.

Во введении описываются актуальность работы, цель и решаемые задачи, основные достигнутые результаты, защищаемые положения, научная новизна и практическая значимость работы.

В первой главе представлен очень хороший литературный обзор, который достаточно полно отражает мировой уровень исследований по теме диссертационной работы. Литературный обзор состоит из трех основных разделов. В первом разделе «Пористые материалы» диссертантом представлен обзор имеющиеся в мировой литературе сведений о способах получения, свойствах и областях применения пористых и высокопористых керамических материалов на основе оксидных волокон, а также высокопористых аэрогелей. Во втором разделе «Гидрофобность» описывается процесс смачивания, его количественная характеристика угол смачивания, рассмотрено явление супергидрофобности и способы гидрофобизации поверхностей. Сделан вывод, что применение СК-СО₂ является перспективным способом придания высоких гидрофобных свойств ВПКМ за счет формирования фторсодержащих тонких покрытий на оксидных волокнах. В третьем разделе «Гидрофобные покрытия» рассмотрены свойства и способы нанесения покрытий на основе кремнийорганических соединений, фторполимеров, фторпарафинов, ультра- и нанодисперсных порошков ПТФЭ. Диссертант отмечает, что в качестве гидрофобных покрытий перспективны ФП, которые можно нанести из СКФ и

методом конденсации их продуктов пиролиза, теломерные растворы ТФЭ, а также мономеры ТФЭ, наносимые методом низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации. На основе анализа литературных данных диссертантом выбран также способ получения высокогидрофобного МПМ методом сверхкритической сушки гелей на основе кремнийорганических соединений в объеме гидрофильных ВПКМ. Литературный обзор составлен с использованием 138 опубликованных источников.

Вторая глава, состоящая из 3 разделов, посвящена изучению процессов нанесения гидрофобных фторпарафиновых покрытий на оксидные волокна в объеме ВПКМ.

Автором проведены исследования по модификации оксидных волокон фторпарафинами, растворенными в СК-СО₂. Установлен равномерный характер нанесения гидрофобного покрытия во всем объеме ВПКМ, что позволяет придать ему стабильное высокогидрофобное состояние.

Диссертантом исследовано нанесение на поверхность ВПКМ фторпарафинов с последующей термической обработкой, позволяющей произвести сублимацию фторолигомеров. При последующем охлаждении происходит десублимация продуктов пиролиза на поверхности оксидных волокон в объеме образца, что позволяет придать высокогидрофобное состояние ВПКМ.

Проведены исследования по нанесению ПТФЭ покрытий на ВПКМ методом низкотемпературной пострadiaционной прививочной полимеризации на установке «Гамматок-100». Исследование гидрофобных свойств модифицированного ВПКМ по данной технологии показало, что материал находится в высокогидрофобном состоянии, однако ввиду сложности технологического процесса, автором принято решение о проведении дальнейших исследований и разработки технологий гидрофобизации 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 двумя методами.

Автором установлено влияние технологических режимов нанесения тонких гидрофобных покрытий на основе ФП, растворенных в ск-СО₂ на гидрофобность ВПКМ и определены технологические режимы получения материала с наилучшими свойствами. Проведены натурные климатические испытания в условиях холодного климата в течение 12 месяцев, доказавшие эффективность применения разработанной технологии. По результатам исследований подана заявка и получен патент на изобретение.

Диссертантом проведены исследования микроструктуры образцов ВПКМ, гидрофобизированных методом конденсации продуктов пиролиза ФП марки ППУ-90, показавшие равномерность нанесения гидрофобного покрытия в объеме ВПКМ и возможность обработки данным способом крупногабаритных изделий со сложной геометрией поверхности. По результатам исследований разработана Технологическая рекомендация по гидрофобизации ВПКМ с помощью фторполимеров.

В четвертой главе, состоящей из двух разделов, описаны исследования формирования иерархической двухуровневой мультипористой системы и разработка высокогидрофобного мультипористого материала.

В первом разделе показана возможность создания двухуровневой иерархической структуры на основе микропористых волокнистых материалов и мезопористых аэрогелей с высокой удельной площадью поверхности

Во втором разделе установлена зависимости гидрофобных свойств мультипористых материалов на основе ВПКМ и органического аэрогеля от типа применяемого сверхкритического флюида (ск-СО₂ или ск-ИПС) и технологических режимов синтеза, а также показан механизм модифицирования поверхности оксидных волокон гидрофобными группами. Разработан высокогидрофобный мультипористый материал на основе ВПКМ и органического аэрогеля (МТМС) с применением технологии сверхкритических флюидов.

Пятая глава посвящена изучению массопереноса воды при

водопоглощении в объем ВПКМ методом магнитно-резонансной томографии. Автором работы установлено, что после продолжительного пребывания в воде образец ВПКМ, гидрофобизированный ФП в СК-СО₂, не поглощает воду. Иными словами – 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.

Замечания по тексту диссертации и автореферата.

1. Имеется замечание к фразам, поясняющим рис. 10 в автореферате и рис. 48 в тексте диссертации: «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 $(10 \div 20)$ нм». Но на рис. 10 невозможно увидеть частицы размером 10-20 нм, поскольку этому не соответствует масштаб изображения. Относительно того же изображения (рис. 48) в тексте диссертации следует фраза: «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 $(10 \div 20)$ нм». По-видимому, нужно было либо получить изображение при большем увеличении, позволяющем подтвердить образование частиц 10-20 нм, либо привести ссылку, где это наблюдалось.

2. Согласно утверждению на стр. 94 диссертации «..... ввиду рекордно низких значений коэффициента теплопроводности SiO₂-аэрогеля, полученный МПМ может найти применение в качестве теплоизоляционного материала». Согласно данным, приведенным в табл. 7 (стр. 102), полученный МПМ по теплопроводности стал хуже исходного и гидрофобизированного ВПКМ приблизительно в 2 раза. Причины повышения теплопроводности МПМ в тексте диссертации, к сожалению, не обсуждены.

3. Не достаточно обосновано утверждение на стр. 102 о том, что рост прочности МПМ можно объяснить синэргетическим эффектом. Если

предположить, что свойства аэрогеля, синтезированного непосредственно в объеме ВПКМ (удельная поверхность, плотность, прочность), отличаются от типичных, рост прочности можно объяснить аддитивным влиянием аэрогеля.

4. Имеются мелкие терминологические и стилистические замечания.

В англоязычной литературе для обозначения краевого угла принят термин «*contact angle*», в русскоязычной литературе общепринятым является термин «краевой угол» и реже используется термин «угол смачивания». Словосочетание «краевой угол смачивания» выглядит избыточным.

Несколько неудачной кажется формулировка положений выносимых на защиту: «Определены режимы....», «Показан механизм ...», «Разработаны ...» и др. Защищаемые положения следовало бы сформулировать конкретно: «технологические режимы», «механизм модифицирования поверхности....», «супергидрофобность ВПКМ» и тд.

Неудачным можно считать перевод англоязычных терминов «*advancing/receding contact angle*» как наступающий/отступающий угол. В русскоязычной литературе обычно пишут «краевой угол натекания/оттекания».

Сделанные замечания не снижают общей высокой оценки работы. Текст диссертации написан на хорошем профессиональном уровне, а сама диссертационная работа является законченным научным исследованием. Результаты диссертации опубликованы в 8 научных работах в рецензируемых журналах, из которых 5 включены в перечень ВАК, 3 включены в международные базы данных Scopus и Web of Science. Материалы работы доложены на пяти всероссийских и одной международной конференциях. Автореферат полностью отражает основное содержание диссертации.

Диссертационная работа Беспалова А.С. представляет собой законченную научно-квалификационную работу, в которой разработаны новые подходы гидрофобизации ВПКМ с использованием растворов фторпарафинов в ск-СО₂ и получены супергидрофобные ВПКМ на основе волокон SiO₂.

Считаю, что диссертационная работа по критериям актуальности, научной новизны, практической значимости, достоверности полученных результатов, обоснованности разработанных рекомендаций соответствует требованиям «Положения о порядке присуждения учёных степеней», предъявляемым ВАК Минобрнауки РФ к кандидатским диссертациям, а ее автор Беспалов Александр Сергеевич безусловно заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 2.6.11. «Технология и переработка синтетических и природных полимеров и композитов».

Генеральный директор
ООО НПП Арфлон,
доктор физико-математических наук


14.12.2023 г. Хатипов С.А.

Подпись С.А. Хатипова удостоверяю
Зам. генерального директора

ООО НПП Арфлон,
кандидат химических наук


Конова Е.М.

МП



Общество с ограниченной ответственностью «Научно-Производственное
Предприятие «Арфлон» (ООО «НПП Арфлон»)

Адрес: г. Москва, 1-й Вешняковский пр-д, д.2, стр.1, +7(499)390-62-02,
info@npp-arflon.ru