

ГИДРОФОБИЗАЦИЯ ПОРИСТЫХ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ КВАРЦЕВЫХ ВОЛОКОН РАСТВОРАМИ ТЕЛОМЕРОВ ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА

© Г. А. Кичигина, П. П. Куш, Д. П. Кирюхин

Институт проблем химической физики РАН,
142432, г. Черноголовка Московской обл., пр. Академика Семенова, д. 1
E-mail: kga@icp.ac.ru

Поступила в Редакцию 12 марта 2019 г.
После доработки 12 июля 2019 г.
Принята к публикации 14 декабря 2019 г.

Исследован процесс гидрофобизации высокопористых теплозащитных керамических материалов на основе кварцевых волокон. В качестве гидрофобизаторов использованы радиационно-синтезированные теломеры тетрафторэтилена, имеющие разную длину цепи и различные химически активные концевые группы. Проведен сравнительный анализ эффективности теломеров для модифицирования материала марки ТЗМК-10. Показано, что обработка растворами теломеров тетрафторэтилена позволяет придать гидрофильным материалам высокогидрофобное состояние, характеризующееся краевым углом смачивания порядка 140°. Это существенно повышает эксплуатационные характеристики модифицированных материалов и расширяет возможности их практического применения в качестве теплозащитных и теплоизоляционных материалов.

Ключевые слова: теломеры; тетрафторэтилен; гидрофобизация; кварцевые волокна
DOI: 10.31857/S0044461820020085

Высокопористые теплозащитные и теплоизоляционные материалы на основе кварцевых волокон имеют низкую плотность и теплопроводность, могут длительно эксплуатироваться при температуре до 1200°C, поэтому широко востребованы в различных отраслях промышленности и в конструкциях сложных технических систем и сооружений, включая транспортные и спасательные средства, предназначенные для работ в Арктике [1]. Основным недостатком таких материалов является их гидрофильность, обусловленная химическим составом волокон и высокоразвитой пористой структурой. Краевой угол смачивания поверхностей оксидов кремния близок к нулю, что приводит к интенсивному впитыванию влаги и воды. Присутствие воды в межволоконном

пространстве тонкого кварцевого волокна (ТКВ) и ТЗМК-10 значительно ухудшает их высокие тепло-, звукоизоляционные и эксплуатационные свойства, а при низких температурах приводит к их разрушению. Материал ТЗМК-10 имеет низкую плотность, высокую пористость и гидрофилен по своей природе, способен сорбировать воду в значительных количествах [600–700% (по массе) при погружении в воду] и ее пары (0.6–1.0%). В процессе эксплуатации пересыщение волокнистого материала водой приводит к существенному ухудшению прочностных характеристик и снижению теплофизических свойств, поэтому гидрофобизация таких материалов весьма актуальна [2–4].

В качестве гидрофобизирующих материалов перспективны фторполимеры, которые позволяют до-

стичь высокогидрофобного состояния [5–7]. В работе [8] показана принципиальная возможность нанесения тонких равномерных покрытий низкомолекулярных фторпарафинов, растворенных в сверхкритическом диоксиде углерода, на высокопористые волокнистые материалы. Предложенная достаточно сложная технология позволила придать материалу супергидрофобное состояние, характеризующееся высоким краевым углом смачивания и длительной плавучестью материала в воде. Авторами [9] предложен способ гидрофобизации ТЗМК-10 и ТКВ с использованием метода радиационной прививочной полимеризации тетрафторэтилена. Предлагаемая обработка существенно улучшает эксплуатационные характеристики материалов, расширяя возможности их практического применения. Следует отметить, что эти технологии (прививочная полимеризация и низкомолекулярные фторпарафины, растворенные в сверхкритическом диоксиде углерода), позволяющие получить материал с хорошими гидрофобными свойствами, достаточно сложны с практической и технологической точек зрения. Альтернативой таким технологиям может послужить применение в качестве фторполимеров растворов теломеров тетрафторэтилена. Ранее с использованием теломеров тетрафторэтилена, радиационно-синтезированных в ряде растворителей, были получены гидрофобные покрытия различных материалов (стеклоткань, кремнеземная и полиэфирная ткани, дерево, металлические сплавы и др.) [10–13].

Цель данной работы — радиационно-химический синтез теломеров тетрафторэтилена в ряде растворителей (ацетон, хлористый бутил, пентафторхлорбензол, триметилхлорсилан, смеси фреон 113 + аммиак, фреон 113 + этанол) и анализ возможности их использования для получения гидрофобных высокопористых теплозащитных материалов ТЗМК-10 и ТКВ.

Экспериментальная часть

Для синтеза растворов теломеров тетрафторэтилена были использованы следующие реактивы: газообразный тетрафторэтилен, содержащий 0.02% примесей, газообразный аммиак, ацетон, хлористый бутил, пентафторхлорбензол, фреон 113, этанол, триметилхлорсилан марки х.ч. Все реактивы не подвергались специальной очистке. Радиационная полимеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовили по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~100 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77 К намораживали

необходимое количество тетрафторэтилена, ампулу запаивали. Систему перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на установке УНУ Гамма-100, мощность дозы облучения $3.6 \text{ Гр} \cdot \text{с}^{-1}$. Концентрация тетрафторэтилена $\sim 0.5\text{--}1.0 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$. Время облучения зависит от используемого растворителя и составляет $\sim 0.5\text{--}1.0 \text{ ч}$.

В работе использовали образцы материала марки ТЗМК-10 в виде брусков $5 \times 5 \times 10 \text{ мм}$ и волокнистый материал ТКВ. Исходным сырьем для получения ТКВ являются стержни из прозрачного кварцевого стекла повышенного качества с содержанием SiO_2 до 99.9% (ТУ 21-РСФСР-305–82), средний диаметр волокна $0.7\text{--}2.1 \text{ мкм}$. Волокнистый теплозащитный материал марки ТЗМК-10 изготавливают по многостадийной технологии из кварцевых волокон, полученных раздувом расплава природного кварца чистотой SiO_2 99.9%.

Нанесение растворов теломеров на ТЗМК-10 проводили методом пропитки. Образец погружали в раствор на 0.5 ч. Пропитку образцов проводили многократно (до 4 раз). После каждой пропитки образец подвергали сушке при $50\text{--}60^\circ\text{C}$ (2–3 ч), прогреву при 150°C (0.5 ч) и гравиметрически определяли количество нанесенного теломера. Концентрированные растворы теломеров в ацетоне, пентафторхлорбензоле и фреоне 113 с добавками разбавляли ацетоном, а теломеры в триметилхлорсилане — этилацетатом. Концентрация пропиточных растворов составляла $\sim 1.5\text{--}3 \text{ мас}\%$.

Для определения длины цепи теломеров, полученных в хлористом бутиле, пентафторхлорбензоле, смеси фреон 113 + этанол, триметилхлорсилане, проводили элементный анализ на содержание хлора. Теломеры, синтезированные в смеси фреон 113 + NH_3 , были проанализированы на содержание хлора и азота.

Краевые углы смачивания (θ) измеряли на приборе фирмы Datasystems OSA-20. Дифференциальный термогравиметрический анализ (ДТГА) образцов теломеров проводили на дериватографе Q-1500D в стандартных корундовых открытых тиглях. Скорость нагрева составляла $5 \text{ град} \cdot \text{мин}^{-1}$, масса навесок 25–35 мг, в качестве эталона использовался Al_2O_3 .

ИК-спектры измеряли при 300 К на спектрометре Perkin Elmer марки Spectrum с приставкой UATR, позволяющей регистрировать спектры твердых веществ без применения традиционной техники прессования таблеток с бромидом калия.

Фотографии образцов получены при использовании фотокамеры с разрешением 5 Мп.

Обсуждение результатов

Для гидрофобизации ТКВ и ТЗМК-10 были использованы растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена. Используемые теломеры тетрафторэтилена имеют общую структурную формулу $R_1-(CF_2-CF_2)_nR_2$, где n — количество звеньев тетрафторэтилена в теломере; R_1 , R_2 — фрагменты молекулы растворителя, в котором проводился синтез. Свойства теломеров (растворимость, термостабильность) зависят от длины цепи n и, что немаловажно, от химической природы концевых групп. В ранее выполненных исследованиях по модифицированию стеклоткани и кремнеземной ткани [10–12] было показано, что для получения гидрофобных тканей применимы теломеры с длиной цепи до 50 звеньев тетрафторэтилена. Теломеры с длиной цепи $n > 100$ не образуют равномерного покрытия на подложке, оно носит островной характер, не обеспечивающий изделию хорошую гидрофобность. Исходя из этого, на первом этапе выполнения работы для гидрофобизации использовали теломеры тетрафторэтилена с разной длиной цепи, синтезированные в ацетоне, хлористом бутиле и пентафторхлорбензоле, позволившие получить хорошие покрытия на стеклоткани.

Ранее [14] было показано, что длина цепи теломеров зависит не только от химической активности используемого растворителя, но и от концентрации тетрафторэтилена. Чтобы исключить влияние на длину цепи получаемого теломера концентрации мономера, последнюю во всех экспериментах поддерживали постоянной (~ 1.0 моль·л⁻¹). Анализ на содержание хлора позволил оценить среднюю длину цепи теломеров, синтезированных в хлористом бутиле и пентафторхлорбензоле (~ 8 –12 и 50 звеньев тетрафторэтилена соответственно). Длина цепи теломеров в ацетоне ~ 15 –20 звеньев. Длина цепи в свою очередь определяет термостабильность теломеров. Очевидно,

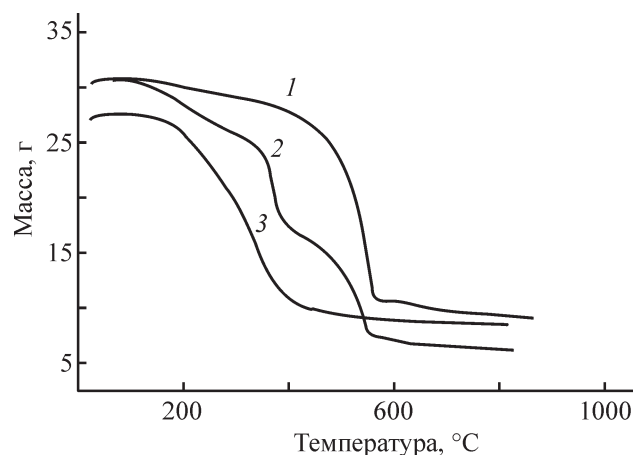


Рис. 1. Термогравиметрические кривые теломеров, синтезированных в пентафторхлорбензоле (1), ацетоне (2), хлористом бутиле (3).

что теломеры, полученные в пентафторхлорбензоле (рис. 1, кривая 1), существенно стабильнее теломеров в хлористом бутиле (рис. 1, кривая 3). Потеря 50% массы теломеров в пентафторхлорбензоле наблюдается при температуре выше 500°C, в то время как теломеров тетрафторэтилена в хлористом бутиле и ацетоне — при 280 и 350°C соответственно.

Концентрация пропиточных растворов теломеров тетрафторэтилена в ацетоне составляла 1.6 и 3.0 мас%, в пентафторхлорбензоле — 1.6 мас%, в хлористом бутиле — 3.0 мас%. Выбор концентрации обуславливался удобством пользования раствором и определялся их вязкостью. Привес образцов, обработанных теломерами тетрафторэтилена в пентафторхлорбензоле, минимален, не более 1%. Это свидетельствует о том, что длинноцепочечные молекулы теломеров не проникают в поры ТЗМК-10, находятся лишь на внешней поверхности, не позволяют получить полностью гидрофобный материал (табл. 1).

Теломеры в ацетоне позволяют получить гидрофобный материал, причем независимо от концен-

Таблица 1

Привес образцов ТЗМК-10, обработанных различными теломерами тетрафторэтилена

Состав теломера	$c_{p-ра}$, мас%	Кратность пропиток	Привес, %	Температура прогрева, °C
Тetraфторэтилен/ацетон	1.6	1	5.7	150
		2	8.8	
Тetraфторэтилен/ацетон	3	1	12.6	
		2	10	
Тetraфторэтилен/хлористый бутил	3	1	17	60
			8.1	150

трации пропиточного раствора. Привес образцов с теломерами в хлористом бутиле достаточно велик после прогрева при 60°C, но существенно уменьшается при прогреве при 150°C. Этот результат, вероятно, связан с тем, что в состав этих теломеров входит достаточно большое количество короткоцепочечных молекул, которые испаряются вместе с растворителем при прогреве. Это позволяет сделать заключение о возможном температурном интервале, в котором будет использован модифицированный материал ТЗМК-10. Отметим, что прогрев образцов с теломерами в ацетоне при 150°C приводит к потере привеса не более 5%.

Таким образом, можно сделать вывод, что для получения гидрофобного ТЗМК-10 наиболее перспективными являются теломеры тетрафторэтилена в ацетоне. Исходя из этого, обработку образцов ТКВ проводили с применением таких теломеров тетрафторэтилена.

Привес образцов ТКВ, обработанных теломерами и прогретых при 150°C, составляет 14 и 40% при концентрации раствора теломеров тетрафторэтилена в ацетоне 1.6 и 3.0 мас% соответственно. Образец ТКВ становится гидрофобным уже при содержании 14% теломеров, поэтому очевидно, что пропитку волокон следует проводить разбавленным раствором теломеров.

Измерить краевые углы смачивания на ТКВ невозможно. Исходный образец ТКВ гидрофилен, он тонет в воде за несколько секунд. Образцы ТКВ, обработанные теломерами ($c_{p-ра} \sim 1.6$ мас%), гидрофобны, обладают длительной плавучестью в воде. Наблюдения за образцом, обработанным раствором теломеров, проводились в течение нескольких суток.

Концевые функциональные группы R_1 и R_2 оказывают влияние на свойства полученных теломеров при их практическом применении, в частности, при создании композитов и защитных гидрофобных покрытий. Однако часто концевые фрагменты телогена (ацетон, хлористый бутил, пентафторхлорбензол) являются химически малоактивными, а при создании композиционных материалов желательнее химическое присоединение молекул теломера к матрице. В связи с этим необходимо получать теломеры с активными концевыми группами, например силановыми, гидроксильными и аминогруппами. Ранее [15] были проведены исследования по изучению теломеризации тетрафторэтилена в бинарных растворителях фреон 113 + этанол и фреон 113 + аммиак. Во фреоне 113, как и во всех фторсодержащих растворителях, процесс протекает очень эффективно, образуются длинноцепочечные теломеры. Добавки этанола и

аммиака выполняют роль дополнительных передатчиков цепи, позволяя получить теломеры, имеющие регулируемую длину цепи и по крайней мере одну активную концевую группу (ОН или NH_2). Синтез таких теломеров и кинетика процесса были достаточно подробно изучены. Наличие концевых активных групп подтверждено результатами ИК-спектроскопии и элементного анализа на содержание азота в теломерах, полученных во фреоне 113 + аммиак. Показано, что при определенной концентрации тетрафторэтилена длину цепи можно регулировать, изменяя концентрацию этанола или аммиака в составе растворителя.

Для гидрофобизации ТЗМК-10 были использованы теломеры с ОН- и NH_2 -концевыми группами, синтезированные в бинарных растворителях фреон 113 + этанол и фреон 113 + аммиак. Были проведены термогравиметрический и элементный анализы полученных теломеров. Теломеры, синтезированные в смеси фреон 113 + этанол, были проанализированы на содержание хлора, а в смеси фреон 113 + аммиак — на содержание хлора и азота. Если предположить, что при добавлении аммиака образуются теломеры, которые в среднем содержат одну концевую аминогруппу, то по содержанию азота можно качественно оценить длину цепи теломера. Длина цепи полученных теломеров составляет ~ 25 –30 звеньев тетрафторэтилена. Оценить длину цепи теломеров, синтезированных с добавками этанола, по содержанию хлора более проблематично, поскольку наиболее вероятно, что одной концевой группой будет ОН, а другой — остаток фреона $C_2F_3Cl_2$ или Cl . В предположении, что одной концевой группой теломеров является Cl , длина цепи составляет $n \sim 10$ –15, для концевой группы $C_2F_3Cl_2$ $n \sim 20$ –30 звеньев тетрафторэтилена.

Оценить длину цепи полученных теломеров косвенно позволил и термогравиметрический анализ, который показал, что потеря массы теломеров с ОН-группой начинается при 140°C, а при 300°C составляет 15%. Потеря массы образцов с NH_2 -группой начинается при более высокой температуре — 210°C, при 350°C образец теряет 4% массы, что свидетельствует об образовании более длинноцепочечных теломеров в смеси фреон 113 + аммиак.

Помимо описанных теломеров для пропитки были использованы теломеры тетрафторэтилена с силановыми концевыми группами. Выбор этих соединений обусловлен тем, что фторкремниорганические соединения являются одними из самых востребованных при создании гидрофобных и супергидрофобных покрытий различных материалов. Одним из способов

получения соединений такого типа является теломеризация фторолефинов в силанах [16–18], поэтому в качестве растворителя был использован триметилхлорсилан. Синтез таких теломеров тетрафторэтилена и пример их использования для гидрофобизации стеклоткани описан в [19]. Образцы стеклоткани, обработанные теломерами в триметилхлорсилане, приобретают хорошую гидрофобность при минимальном количестве теломера (3%), но краевые углы смачивания не превышают 115°.

Синтезированные теломеры, вероятнее всего, имеют концевые группы Cl и $(\text{CH}_3)_3\text{Si}$. Для определения их длины цепи был проведен элементный анализ на содержание хлора, который показал, что средняя длина цепи использованных теломеров составляет 20–25 звеньев тетрафторэтилена. Синтезированный раствор теломеров в триметилхлорсилане был разбавлен этилацетатом до концентрации ~1.5 мас%.

Суммарный привес образцов ТЗМК-10 после двух пропиток и прогрева при 150°C для теломеров с OH- и NH_2 -группами составляет 14.2 и 15.6% (табл. 2). Общий привес образцов, модифицированных теломерами с силановыми концевыми группами, после 4 пропиток составил 6.8%. Одной из причин такого малого привеса является использование разбавленного раствора. Гидрофобные свойства поверхности модифицированного материала были оценены экспресс-методом, заключающимся в определении времени впитывания капли воды, нанесенной на поверхность образца. Образцы, обработанные всеми теломерами, гидрофобны, поскольку время впитывания капли превышает 60 мин, что соответствует критериям гидрофобного материала.

Было измерено водопоглощение образца ТЗМК-10, обработанного теломерами тетрафторэтилена в ацетоне. Образец был принудительно помещен в воду на

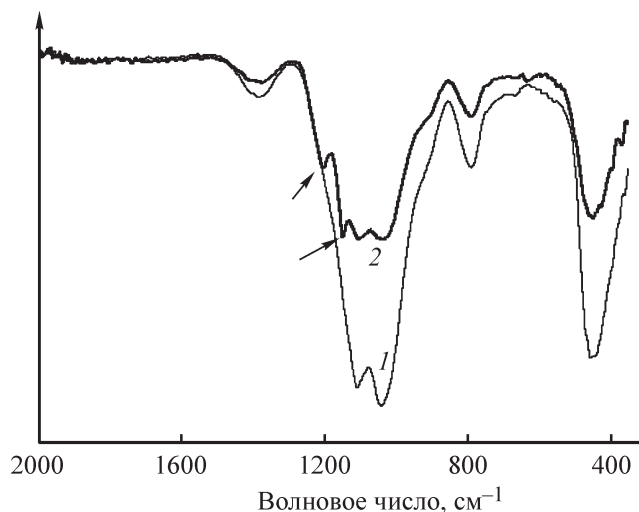


Рис. 2. ИК-спектры пропускания исходного ТЗМК-10 (1) и обработанного теломерами тетрафторэтилена в смеси фреон 113 + NH_3 (2).

24 ч. Водопоглощение уменьшается на 2 порядка по сравнению с исходным образцом (600%) и составляет ~5–7%.

Краевые углы смачивания для образцов с гидрофобным покрытием из теломеров с ацетоновыми, NH_2 -, OH- и силановыми группами составляют 139.5, 140.1, 106.8 и 101.50° (табл. 2). Самые малые краевые углы смачивания получены для ТЗМК-10, обработанного теломерами, синтезированными в триметилхлорсилане и бинарном растворителе фреон 113 + этанол. Наличие концевых гидроксильных групп в теломере приводит к уменьшению θ при контакте поверхности ТЗМК-10 с водой.

О наличии фторполимерного покрытия, обеспечивающего гидрофобность ТЗМК-10, свидетельствуют ИК-спектры поглощения. Наиболее интенсивные

Таблица 2

Привес образцов ТЗМК-10, обработанных различными теломерами тетрафторэтилена

Состав теломера	$c_{\text{р-ра}}$, мас%	Кратность пропиток	Привес, %	Краевой угол смачивания θ , град
Тetraфторэтилен/фреон 113 + этанол	3	1	7.4	106.8
		2	6.8	
Тetraфторэтилен/фреон 113 + NH_3	3	1	7.1	140.1
		2	8.5	
Тetraфторэтилен/триметилхлорсилан	1.5	1	2.2	101.5
		2	2.0	
		3	1.7	
		4	0.9	

полосы поглощения в спектре исходного ТЗМК-10 (рис. 2, 1) наблюдаются в области 1100–1200 см⁻¹ (валентные колебания связи Si–O) и 470 см⁻¹ (деформационные колебания связи Si–O). В спектре гидрофобного образца (рис. 2, 2), обработанного теломерами ТФЭ с аминными концевыми группами, появляются дополнительные полосы поглощения (отмечены стрелками) в области 1150 и 1200 см⁻¹, которые относятся к валентным колебаниям νC–F групп CF₂ теломерной цепи.

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение, что теломеры, синтезированные в ряде растворителей, имеющие разную длину цепи и различные концевые группы, могут быть использованы для гидрофобизации высокопористых теплозащитных материалов на основе кварцевых волокон.

Выводы

На полученных образцах высокогидрофобных материалов ТЗМК-10 и ТКВ была продемонстрирована принципиальная возможность использования растворов ряда теломеров тетрафторэтилена для гидрофобизации высокопористых керамических материалов на основе кварцевых волокон. Наиболее перспективными для такого применения являются теломеры, синтезированные в ацетоне и смеси растворителей фреон 113 + аммиак. Предложенный метод гидрофобизации существенно повышает эксплуатационные характеристики теплозащитных и теплоизоляционных материалов и расширяет возможности их практического применения.

Благодарности

Авторы выражают благодарность сотрудникам ИПХФ РАН Т. Н. Рудневой и Е. Н. Кабачкову за регистрацию ИК-спектров и измерения краевых углов смачивания. Работа выполнена с использованием УНУ Гамматок-100 и оборудования Аналитического центра коллективного пользования ИПХФ РАН.

Финансирование работы

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы фундаментальных исследований Президиума РАН КП 19-280 (П 22) «Арктика — научные основы новых технологий освоения, сохранения и развития» и темы государственного задания № 0089-2019-0008.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов, требующего раскрытия в данной статье.

Информация об авторах

Кичигина Галина Анатольевна, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-6246-3823>

Куц Павел Прокофьевич, к.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8133-0161>

Кирюхин Дмитрий Павлович, д.х.н., ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7022-8014>

Список литературы

- [1] Бузник В. М., Каблов Е. Н., Кошурина А. А. Научно-технические проблемы освоения Арктики. Российская академия наук. М.: Наука, 2015. С. 275–285.
- [2] Ивахненко Ю. А., Бабахов В. Г., Зимичев А. М., Тинякова Е. В. Высокотемпературные теплоизоляционные и теплозащитные материалы на основе волокон тугоплавких соединений // *Авиац. материалы и технологии*. 2012. № 5. С. 380–385.
- [3] Щетанов Б. В., Ивахненко Ю. А., Бабахов В. Г. Теплозащитные материалы // *Рос. хим. журн.* 2010. Т. 54. № 1. С. 12–19 [Shchetanov B. V., Ivakhnenko Yu. A., Babashov V. G. Heat shield materials // *Russ. J. Gen. Chem.* 2011. V. 81. N 5. P. 978–985. <https://doi.org/10.1134/S1070363211050288>].
- [4] Кутаева Н. С., Муханова Е. Е., Деев И. С. Высокотеплостойкие гидрофобные покрытия для теплозащитного материала на основе кварцевого волокна // *Тр. ВИАМ: Электрон. науч.-техн. журн.* 2013. № 6. Ст. 03.
- [5] Неведов Н. И., Кондрашов Э. К., Пономаренко С. А., Горбенко О. М., Бузник В. М., Петрова А. П. Особенности строения фторпарафинов и покрытий на их основе // *Все материалы. Энциклопед. справ.* 2017. № 2. С. 26–32 [Nefedov N. I., Kondrashov E. K., Ponomarenko S. A., Buznik V. M., Gorbenko O. M., Petrova A. P. Structural features of fluorinated paraffins and coatings based on them // *Polym. Sci. Ser. D*. 2017. V. 10. N 3. P. 269–273. <https://doi.org/10.1134/S1995421217030133>].
- [6] Бузник В. М. Сверхгидрофобные материалы на основе фторполимеров // *Авиац. материалы и технологии*. 2013. № 1. С. 29–34.
- [7] Кондрашов Э. К., Неведов Н. И., Веренинова Н. П., Куц П. П., Кичигина Г. А., Кирюхин Д. П., Бузник В. М. Модификация фторсополимерных покрытий теломерами с целью повышения их гидрофобности // *Все материалы. Энциклопед. справ.* 2016. № 1. С. 2–10 [Kondrashov E. K., Nefedov N. I., Vereninova N. P., Kushch P. P., Kichigina G. A., Kiryukhin D. P., Buznik V. M. Modification of

- fluorocopolymer coatings by telomers to improve their hydrophobicity // *Polym. Sci. Ser. D*. 2016. V. 9. N 2. P. 212–218.
<https://doi.org/10.1134/S1995421216020106>.
- [8] Беспалов А. С., Бузник В. М., Гращенков Д. В., Никитин Л. Н., Иванов В. К., Лебедь В. О., Чащин И. С. Гидрофобизация пористых керамических материалов с применением технологии сверхкритического диоксида углерода // *Неорган. материалы*. 2016. Т. 52. № 4. С. 431–437. <https://doi.org/10.7868/S0002337X16040035> [Bespalov A. S., Buznik V. M., Grashchenkov D. V., Nikitin L. N., Ivanov V. K., Lebed' V. O. Hydrophobization of porous ceramic materials using supercritical carbon dioxide // *Inorg. Mater.* 2016. V. 52. N 4. P. 386–392.
<https://doi.org/10.1134/S0020168516040038>.
- [9] Кирюхин Д. П., Беспалов А. С., Бузник В. М., Гращенков Д. В., Иванов В. К., Зверева И. А., Кичигина Г. А., Куц П. П. Применение низкотемпературной пострадационной прививочной полимеризации политетрафторэтилена для гидрофобизации пористых керамических материалов на основе оксидных волокон // *Перспектив. материалы*. 2018. № 10. С. 54–62.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2018-10-54-62> [Kiryukhin D. P., Bespalov A. S., Bouzник V. M., Grashchenkov D. V., Ivanov V. K., Zvereva I. A., Kichigina G. A., Kushch P. P. Application of low-temperature postradiation polymerization of polytetrafluoroethylene for hydrophobization of porous ceramic materials based on oxide fibers // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2019. V. 10. N 2. P. 467–472.
<https://doi.org/10.1134/S2075113319020229>.
- [10] Кичигина Г. А., Куц П. П., Кирюхин Д. П., Барелко В. В., Дорохов В. Г., Быков Л. А., Кузнецов М. В. Использование растворов радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена для модифицирования стеклоткани // *Хим. технология*. 2015. № 6. С. 326–334 [Kichigina G. A., Kushch P. P., Kiryukhin D. P., Barelko V. V., Dorokhov V. G., Bykov L. A., Kuznetsov M. V. Use of solutions of radiation-synthesized telomers of tetrafluoroethylene to modify glass // *Theoret. Foundations Chem. Eng.* 2016. V. 50. N 4. P. 519–525.
<https://doi.org/10.1134/S0040579516040>.
- [11] Кирюхин Д. П., Кривоногова Е. А., Кичигина Г. А., Куц П. П., Дорохов В. Г., Барелко В. В. Получение и исследование свойств композитов на основе карамелизованной алюмоборосиликатной ткани и теломеров тетрафторэтилена // *ЖПХ*. 2016. Т. 89. № 5. С. 624–632 [Kiryukhin D. P., Krivonogova E. A., Kichigina G. A., Kushch P. P., Dorokhov V. G., Barelko V. V. Preparation and properties of composites based on caramelized aluminoborosilicate fabric and tetrafluoroethylene telomers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2016. V. 89. N 5. P. 758–765.
<https://doi.org/10.1134/S1070427216050128>.
- [12] Кичигина Г. А., Куц П. П., Кривоногова Е. А., Кирюхин Д. П., Дорохов В. Г., Барелко В. В. Использование теломеров тетрафторэтилена для получения фторсодержащей гидрофобной кремнеземной ткани // *Перспектив. материалы*. 2018. № 2. С. 36–43.
<https://doi.org/10.30791/1028-978X-2018-2-36-45> [Kichigina G. A., Kushch P. P., Krivonogova E. A., Kiryukhin D. P., Dorokhov V. G., Barelko V. V. Tetrafluoroethylene telomers used to prepare fluorine-containing hydrophobic silica fabric // *Inorg. Mater.: Appl. Res.* 2018. V. 9. N 5. P. 861–867.
<https://doi.org/10.1134/S2075113318050155>.
- [13] Горбачева Г. А., Иванкин А. Н., Санаев В. Г., Агеев А. К., Кирюхин Д. П., Кичигина Г. А., Куц П. П., Бадамшина Э. Р. Поверхностная модификация целлюлозосодержащих материалов растворами теломеров тетрафторэтилена // *ЖПХ*. 2017. Т. 90. № 8. С. 1104–1110 [Gorbacheva G. A., Ivankin A. N., Sanaev V. G., Ageev A. K., Kiryukhin D. P., Kichigina G. A., Kushch P. P., Badamshina E. R. Surface modification of cellulose-containing materials with solutions of tetrafluoroethylene telomers // *Russ. J. Appl. Chem.* 2017. V. 90. N 8. P. 1365–1371.
<https://doi.org/10.1134/S1070427217080286>.
- [14] Кирюхин Д. П., Кичигина Г. А., Бузник В. М. Теломеры тетрафторэтилена: радиационно-химический синтез, свойства и перспективы использования // *Высокомолекуляр. соединения*. 2013. Т. 55. № 11. С. 1321–133.
<https://doi.org/10.7868/S0507547513110019> [Kiryukhin D. P., Kichigina G. A., Bouzник V. M. Tetrafluoroethylene telomers: Radiation-initiated chemical synthesis, properties, and application prospects // *Polym. Sci. Ser. A*. 2013. V. 55. N 11. P. 631–642.
<https://doi.org/10.1134/S0965545X13110011>.
- [15] Куц П. П., Кичигина Г. А., Кирюхин Д. П., Баринов Д. Я. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена во фреоне 113 с функциональными гидроксильными и аминогруппами // *Химия высоких энергий*. 2018. Т. 52. № 1. С. 38–43. <https://doi.org/10.7868/S0023119718010076> [Kushch P. P., Kichigina G. A., Kiryukhin D. P., Barinov D. Ya. Radiation synthesis of tetrafluoroethylene telomers with functional hydroxyl and amino end groups in freon 113 // *High Energy Chem.* 2018. V. 52. N 1. P. 52–57.
<https://doi.org/10.1134/S0018143918010071>.
- [16] Li X.-M., Reinhoudt D., Crego-Calama M. What do we need for a superhydrophobic surface? A review on the recent progress in the preparation of superhydrophobic

- surface // Chem. Soc. Rev. 2007. V. 36. P. 1350–1368. <https://doi.org/10.1039/b602486f>
- [17] Бойнович Л. Б., Емельяненко А. М. Гидрофобные материалы и покрытия: принципы создания // Успехи химии. 2008. Т. 77. № 7. С. 619–638. [Boinovich L. B., Emelyanenko A. M. Hydrophobic materials and coatings: principles of design, properties and applications // Russ. Chem. Rev. 2008. V. 77. N 7. P. 583–600. <https://doi.org/10.1070/RC2008v077n07ABEH003775>].
- [18] Ameduri B., Boutevin B. // Well_Architected Fluoropolymers: Synthesis, Properties and Applications. Amsterdam; Boston; Heidelberg; London; New York: Elsevier, 2004. P. 31.
- [19] Кичигина Г. А., Куш П. П., Кирюхин Д. П. Радиационный синтез теломеров тетрафторэтилена в хлорсиланах и их использование для модифицирования алюмоборосиликатной ткани // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. № 2. С. 103–108. <https://doi.org/10.7868/S0023119317020061> [Kichigina G. A., Kushch P. P., Kiryukhin D. P. Radiation synthesis of tetrafluoroethylene telomers in chlorosilanes and their use for modification of aluminoborosilicate class fabric // High Energy Chem. 2017. V. 51. N 2. P. 96–100. <https://doi.org/10.1134/S0018143917020060>].
-