

**ВІДГУК**  
**офіційного опонента на дисертаційну роботу**  
**Баклана Дениса Віталійовича**  
**«Одержання мікро- та нанотекстурованих водовідштовхуючих органо-  
мінеральних поверхонь»,**  
**представлену на здобуття ступеня доктора філософії**  
**в галузі знань 16 Хімічна та біоінженерія**  
**за спеціальністю 161 Хімічні технології та інженерія**

**Актуальність теми дисертації.**

Створення супергідрофобних поверхонь привертає значний науковий інтерес, про що свідчить постійне зростання кількості публікацій присвячених цьому питанню. Так, за даними Web of Science, ключове слово «superhydrophobic coating» в 2003 році зустрічалося у 8 публікаціях, а в 2022 – вже у 1292 публікаціях. Такий інтерес пояснюється широкими перспективами практичного використання супергідрофобних покриттів, які характеризуються здатністю до самоочищення, здатні захищати поверхні від корозії, обмерзання, запотівання, обростання. Отримані матеріали знаходять призначення в найрізноманітніших галузях, серед яких будівництво, машинобудування, кораблебудування, авіація, сільське господарство, медицина, енергетика, військово-промисловий комплекс.

Вважається, що для розробки супергідрофобної поверхні необхідними умовами є створення ієрархічної структури, яка поєднує мікро- і наношорсткості, та її модифікація сполуками з низькою поверхневою енергією. При цьому використовуються методи електроосадження, напилення, лазерна абляція, хімічне травлення, золь-гель синтез, анодування та інші. Однак, отримані покриття характеризуються і недоліками. Серед них висока вартість матеріалів, необхідність поліпшення стійкості до дії зовнішніх чинників: УФ-випромінювання, намокання, механічного впливу. Крім того, існує потреба в розробці теоретичної моделі, яка б дозволила зрозуміти детальний механізм формування супергідрофобних покриттів і передбачити їх майбутні властивості при використанні того чи іншого способу «конструювання» поверхні.

Дисертаційна робота Баклана Дениса Віталійовича якраз спрямована на дослідження актуальної проблеми встановлення закономірностей отримання стійких до дії факторів зовнішнього середовища водовідштовхуючих поверхонь з різними типами текстур, сформованих методом лазерної абляції, адитивним методом з використанням полімерів наповнених неорганічними частинками різного розміру, а також поєднанням цих методів.

Дисертаційну роботу було виконано на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського в рамках спільної



українсько-литовської НДР за темою «Дослідження стійкості сформованих фемтосекундним лазером та органічно покритих супергідрофобних поверхонь в УФ-середовищі» (№ держ. реєстрації 0122U002645).

**Оцінка обґрунтованості наукових результатів дисертації, їх достовірності та новизни.**

Наукові положення та висновки, сформульовані в дисертаційній роботі, теоретично обґрунтовані та підтверджені результатами експериментальних досліджень з використанням методів інфрачервоної спектроскопії, енергодисперсійної спектроскопії, скануючої електронної мікроскопії, оптичної мікроскопії. Змочування поверхонь було характеризовано методом сидячої краплі. Оцінка поверхневої енергії та стійкості до рідин з різним поверхневим натягом виконана з використанням методу Зісмана. Стійкість отриманих поверхонь до дії факторів навколишнього середовища досліджували методом статичної дії води, методом прискореного старіння в УФ камері та комбінованим методом з УФ випромінюванням та потоком води. Достовірність результатів забезпечується застосуванням стандартних методів, апробованих методик і відтворюваністю експериментальних результатів.

Наукова новизна результатів дисертаційного дослідження полягає в наступному:

Вперше встановлено, що текстури створені за допомогою абляції фемтосекундним лазером на анодованому алюмінії марки 6063 мають рівну поверхню без нанорівня, але на неанодованому алюмінії текстура отримується з ієрархічною структурою, що дозволяє збільшити кут змочування.

Вперше продемонстровано можливість поєднання екстрактивного методу для створення мікротекстури з адитивним методом для створення нанотекстури та оцінено отримані водовідштовхуючі властивості та стабільність гідрофобного стану.

Вперше показано послідовність руйнування ієрархічних покриттів у яких використовується нанонаповнювач та дві фракції мікронаповнювача в умовах абразивного зносу потоком частинок кварцу, де спершу відбувається абляція нанорозмірного наповнювача, що збільшує кут скочування води, а далі утворюються та збільшуються тріщини на поверхні, що призводить до відшарування композиції.

Вперше описана послідовність руйнування при комплексній дії УФ випромінювання та потоку води для текстурованих нано- та мікрочастинками наповнювачів поверхонь у полімерних композиціях, де першим зазнає впливу полімер, що призводить до утворення полярних груп на поверхні, далі відбувається руйнування органічного модифікатора на поверхні частинок наповнювача, а потік води спричиняє відрив частинок, що призводить до втрати гідрофобності за рахунок збільшення концентрації полімеру.



**Практична цінність роботи** базується на наукових результатах проведених досліджень і полягає в тому, що виявлені закономірності є підґрунтям для прогнозування властивостей водовідштовхуючих поверхонь з різними типами текстури створеними екстрактивним методом, адитивним методом з використанням кількох типів наповнювачів, поєднанням екстрактивного методу для створення мікротекстури з адитивним методом для створення нанотекстури. Результати роботи можуть бути корисними для науковців, що працюють у галузі фізичної хімії, інженерам-технологам з виробництва лакофарбових матеріалів, викладачам та аспірантам вищих навчальних закладів, що здійснюють підготовку фахівців в галузі технології переробки полімерів, наноматеріалів, текстурованих поверхонь, створення функціональних покриттів, органічного матеріалознавства тощо.

**Оцінка змісту дисертації, її завершеність та дотримання принципів академічної доброчесності.**

Дисертаційна робота Баклана Д.В. складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, **5** розділів, висновків, списку використаної літератури, що налічує **198** найменування вітчизняних і закордонних авторів та одного додатку. Загальний обсяг дисертації складає **180** сторінок, вона містить **52** рисунки та **16** таблиць.

У **вступі** обґрунтовано актуальність проведення досліджень, сформульовано мету і основні завдання роботи, описано об'єкт і предмет досліджень, вказано наукову новизну, теоретичне значення та практичну цінність отриманих результатів, а також зазначено особистий внесок здобувача.

У **першому розділі** роботи проведено критичний аналіз сучасних літературних даних щодо методів отримання водовідштовхуючих поверхонь, здійснено порівняння властивостей таких поверхонь отриманих різними методами. Крім того, описано основні моделі для прогнозування гідрофобних властивостей та проаналізовано їх переваги та недоліки. Також наведено проблеми, які перешкоджають широкому використанню таких поверхонь.

У **другому розділі** описано використані в роботі способи створення текстурованих поверхонь, наведено перелік необхідних для цього хімічних сполук та їх основні характеристики, вказано методики і методи експериментальних досліджень.

У **третьому розділі** представлено результати дослідження водовідштовхувальних властивостей покриттів з мікротекстурою, нанотекстурою та ієрархічною структурою (поєднує мікро- та нанотекстуру) створених на поверхні анодованого та неанодованого алюмінію методом фемтосекундної лазерної абляції. Охарактеризовано також вплив додаткової модифікації фторсиланом або титаноксисиланом поверхні зразків з мікро- або нанотекстурою. Встановлено, що найбільший кут змочування водою –  $164^\circ$



досягався для зразка з модифікованою фторсиланом нанотекстурою. Значна увага приділена використанню методу Зісмана для оцінки властивостей отриманих покриттів.

**Четвертий розділ** присвячено розгляду водовідштовхувальних властивостей покриттів отриманих адитивним методом, який полягає у введенні до складу полімерної матриці (ацетат-бутират целюлози або кополімер стиролу та ізобутилметакрилату) наповнювачів з різним розміром частинок, а саме: гідрофобізованих стеариною кислотою мікрочастинок карбонату кальцію, гідрофобізованих диметилдихлорсиланом наночастинок пірогенного кремнезему, а також поєднання наповнювачів з різним розміром частинок. Встановлено, що найбільший кут змочування водою –  $150^\circ$  досягався для покриття з ієрархічною текстурою сформованою введенням до кополімеру стиролу та ізобутилметакрилату поєднання кількох фракцій гідрофобізованих наповнювачів: двох фракцій мікрочастинок різного розміру та наночастинок. Також досліджено вплив нанесення на поверхню мікротекстури, сформованої лазерною абляцією, наноструктурованого покриття на основі кополімеру стиролу та ізобутилметакрилату. При цьому найбільший кут змочування водою –  $145^\circ$  досягався для поверхні з мікротекстурою у вигляді отворів діаметром 11 мкм.

У **п'ятому розділі** досліджено стійкість до дії УФ випромінювання та водостійкість покриттів отриманих адитивним методом на основі кополімерів стиролу та ізобутилметакрилату або ж ацетатбутирату целюлози та наповнювачів з мікро- (гідрофобізований стеариною кислотою карбонат кальцію), або ж нанорозмірними (гідрофобізований диметилдихлорсиланом пірогенний кремнезем) частинками. Також досліджено стійкість до дії абразивів ієрархічних покриттів, отриманих адитивним методом. Встановленню механізми руйнування покриттів при дії УФ випромінювання, потоку води та абразивів.

За своїм змістом дисертаційна робота здобувача Баклана Д.В. повністю відповідає Стандарту вищої освіти зі спеціальності 161 «Хімічні технології та інженерія» освітньої програми 16 «Хімічні технології та інженерія».

Дисертаційна робота є завершеним у рамках поставленого наукового завдання дослідженням, сукупність результатів якого свідчить про суттєвий особистий внесок здобувача у розвиток наукового напрямку створення нових речовин та матеріалів. При цьому здобувач повністю оволодів необхідною методологією наукової діяльності.

Розглянувши звіт подібності за результатами перевірки дисертаційної роботи на текстові співпадіння, можна зробити висновок, що дисертаційна робота Баклана Дениса Віталійовича є результатом самостійних досліджень здобувача і не містить плагіату, компіляції та запозичень. Використані ідеї,



результати і тексти інших авторів мають належні посилання на відповідне джерело. Ознак фальсифікації та фабрикації результатів досліджень у роботі не виявлено.

### **Мова та стиль викладення результатів**

Текст дисертації написано українською мовою з використанням сучасної термінології. Наукові положення викладені стисло і точно, що забезпечує доступність їх сприйняття. Дисертаційна робота оформлена відповідно до вимог наказу МОН України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження вимог до оформлення дисертації».

### **Оприлюднення результатів дисертаційної роботи**

Наукові результати дисертації висвітлені у **21** науковій публікації здобувача, з яких **10** статей у фахових наукових виданнях (**3** – у виданнях квартиля **Q2** та **1** – у виданні квартиля **Q3** класифікації SCImago Journal and Country Rank та **6** – у виданнях, які на дату опублікування входили до Переліку наукових фахових видань України). Основні результати роботи також пройшли ґрунтовну публічну апробацію і опубліковані у вигляді **11** тез доповідей на міжнародних та вітчизняних наукових конференціях.

Опубліковані праці здобувача мають високий науковий рівень. Основні наукові результати описані в дисертаційній роботі повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача. У роботах, які опубліковані у співавторстві, особистий внесок здобувача відображає результати зараховані за темою дисертаційного дослідження. У наукових публікаціях здобувач дотримується принципів академічної доброчесності. Опублікування результатів розглянутої дисертації відповідає вимогам наказу МОН України від 23.09.2019 № 1220 «Про опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук» (із змінами).

Проте при розгляді роботи виникають і деякі **зауваження та запитання**:

1. В підрозділі 3.1. «Аналіз лазерного текстуровання анодованого алюмінію» описано створення за допомогою лазерної абляції двох типів мікротекстури. Так «структурні елементи зразка мА (рис. 3.1) мають вигляд стовпчиків з квадратним перерізом з розміром сторони  $28 \pm 1$  мкм та середньою висотою  $14 \pm 1$  мкм.» (с. 77), а поверхня зразків О.1, О.2 та О.3 (рис. 3.2) містить отвори, відстань між центрами яких «складає  $45 \pm 1$  мкм, але діаметри відрізняються і складають 19, 16 та 11 мкм для зразків О.1, О.2 та О.3, відповідно» (с. 79). Чому для дослідження була обрана саме така геометрія текстури?

2. В підрозділі 3.2 «Порівняння нанотекстури та мікроструктури на поверхні неанодованого алюмінію» описано зразки, в яких, як стверджується в роботі (с. 87), «присутня тільки нанотекстура». Однак пояснення до рис. 3.6а свідчить, що «створена текстура у мікромасштабах (рис. 3.6а) є однорідною за



виглядом, але присутні включення у вигляді каверн або тріщин шириною до 0,5 мкм та довжиною до 10 мкм. При більших збільшеннях на СЕМ фото (рис. 3.6б) видно, що стінки цих тріщин сформовані з агрегатів наночастинок з середнім розміром на рівні 100 нм.» Чи можуть виявлені каверни і тріщини вказаного розміру створювати певну мікроструктуру, яка в поєднанні з наведеною наноструктурою буде впливати на гідрофобність зразків?

3. В підрозділі 3.3. йдеться про ієрархічні структури створені за рахунок поєднання мікро- та нанотекстури. При цьому спершу за допомогою лазера створювали мікротекстури у вигляді канавок, потім на їх поверхні – нанотекстури. Не зрозуміло чому була обрана саме мікротекстура у вигляді канавок, якщо в підрозділі 1.1 були використані інші типи мікротекстури, адже за однакового типу мікротекстури отримані результати можна було б порівняти між собою і виявити вплив саме додаткового створення нанотекстури.

4. В цьому ж підрозділі 3.3 кути змочування досліджено на прикладі зразка, для якого наноструктура створена «за рахунок багатократного проходження лазера по патерну мікроструктури». Цікаво було б порівняти властивості поверхні цього зразка з іншим зразком, для якого не використовували багатократну обробку лазером.

5. В підрозділі 4.2. «Створення ієрархічних покриттів з поєднанням двох мікророзмірних фракцій створених адитивним методом», описано покриття на основі стирол-акрилового полімеру Neocryl B880 та системи з трьох наповнювачів: двох мікророзмірних фракцій карбонату кальцію («Normcal-2 та Normcal-100 з розміром частинок 2,4 та 26,5 мкм відповідно», с. 116) оброблених стеариновою кислотою та нанорозмірного наповнювача Aerosil R972 обробленого диметилдихлорсиланом. Використання двох співвідношень наповнювачів: «А – 5,3:31,6:63,2 та Б – 15,0:26,1:58,9 для наповнювачів R972:Normcal-2:Normcal-100 відповідно» (с. 116), дозволило встановити вплив вмісту наноповнювача на кут змочування композиту. Крім того, були отримані композиції з різним співвідношенням мікронаповнювачів (табл. 4.1), але вплив цих співвідношень на кут змочування чомусь не досліджували.

6. В підрозділі 4.3. «Додання нанорозмірного шару на поверхні створені екстрактивним способом» для додаткового збільшення кута змочування на анодовані текстуровані поверхні алюмінію було нанесено нанокомпозитний шар, що «складався з 66 мас. % гідрофобізованого нанорозмірного кремнезему Aerosil R972 та 33 мас. % полімерного зв'язуючого» (с.121). Що зумовило саме такий вибір співвідношення компонентів?

7. В розділі 5 досліджено стійкість до дії УФ випромінювання та водостійкість полімерних покриттів з мікротекстурою, створеною за рахунок введення гідрофобізованого стеариновою кислотою карбонату кальцію, або ж нанотекстурою, отриманою додаванням обробленого диметилдихлорсиланом



нанорозмірного пірогенного кремнезему Aerosil R972. Однак ці покриття не є супергідрофобними. Цікаво було б дослідити стійкість отриманих у роботі зразків з ієрархічними поверхнями, які характеризуються максимальними кутами змочування.

Ряд зауважень стосується *оформлення роботи*:

8. Пункт 1.2.9. огляду літератури присвячений порівнянню методів створення текстурованих супергідрофобних поверхонь. В таблицях 1.1 та 1.2 наведені основні переваги і недоліки відомих методів, але відсутні жодні чисельні значення, які б дозволили порівняти ефективність їх використання, зокрема значення кута змочування поверхні. Крім того, в цих таблицях відсутні посилання на джерела літератури, на основі яких можна зробити висновок про вказані переваги і недоліки.

Нестача порівняльних таблиць відчувається і в деяких інших фрагментах роботи. Наприклад на с. 84. вказано, що «при надлишку гідрофобізатора не вдається досягти супергідрофобного стану (Табл. 3.1), хоча і отримані кути змочування є близькими до теоретично розрахованих значень» Було б добре теоретично розраховані значення навести в цій же таблиці.

9. В літературному огляді зустрічається не зовсім коректний переклад з англійської:

На с. 40 знаходимо вираз «фторовані поліедральні олігомерні волокна силсесквіоксан–полівініліденфторидгексафторпропілену (POSS-PVDF-HFP)», тоді як мова йде про волокна композитів, що містять наночастинки фторованих поліедральних олігомерних силсесквіоксанів введені до складу кополімеру полівініліденфториду та полігексафторпропілену.

На с.43 наведено речення «У роботі [89] було виготовлено супергідрофобне покриття на алюмінієвій підкладці золь-гель синтезом зі полістирольним сферичним шаблоном із кремнеземом». У роботі ж полістирольні сферичні темплати використовували для створення текстури при золь-гель синтезі частинок діоксиду кремнію і потім видаляли. Отриману поверхню гідрофобізували перфторалкілсиланом.

На с. 43 «У роботі [91] було виготовлено нефторовану супергідрофобну прозору та стабільну кремнеземну поверхню за допомогою використання тетраетоксисилану і гідрофобних частинок кремнезему отриманих золь-гелевим методом». В даній роботі частинки кремнезему вводили як наповнювач. А гідролітичну конденсацію тетраетоксисилану (золь-гель процес) використовували для формування покриття.

10. На рис.3.10 (с. 94) є позначення В і Г, а в підписах до рисунку В відсутнє, але є Д.

11. Зустрічаються скорочені назви полімерів англійською та українською мовами. Наприклад на с.41 PVDF – англійською, а ПВХ -українською.



Вказані зауваження не є принциповими і не зменшують загальну наукову новизну та практичну значимість результатів та не впливають на позитивну оцінку дисертаційної роботи.

### **Висновок про дисертаційну роботу**

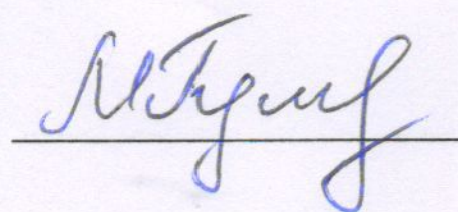
Таким чином, дисертаційна робота Баклана Дениса Віталійовича на тему «Одержання мікро- та нанотекстурованих водовідштовхуючих органо-мінеральних поверхонь» виконана на високому експериментальному і теоретичному рівні, не порушує принципів академічної доброчесності та є завершеним в рамках поставлених завдань дослідженням, сукупність результатів якого сприяє вирішенню актуальної проблеми в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія».

Дисертаційна робота за актуальністю тематики, науковим рівнем, новизною, достовірністю, практичною цінністю та обґрунтованістю отриманих результатів і зроблених висновків, повнотою опублікування відповідає вимогам чинного законодавства України, що передбачені в п.6 – 9 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12 січня 2022 р. № 44.

Здобувач Баклан Денис Віталійович заслуговує на присудження ступеня доктора філософії в галузі знань 16 «Хімічна та біоінженерія» за спеціальністю 161 «Хімічні технології та інженерія».

### **Офіційний опонент:**

Старший науковий співробітник  
відділу хімії олігомерів і сітчастих полімерів  
Інституту хімії високомолекулярних сполук  
НАН України  
Кандидат хімічних наук



Мар'яна ГУМЕННА

