

## Відгук

Офіційного опонента на дисертаційну роботу

**Миронюка Олексія Володимировича**

на тему **“Наукові засади створення структури органо-мінеральних поверхонь зі сталою супергідрофобністю”** подану на здобуття наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 — технологія тугоплавких неметалічних матеріалів

### **1. Актуальність теми дисертаційної роботи**

Технологія поверхонь зі здатністю до суттєво зниженої змочуваності рідинами внаслідок формування ефекту лотоса в останні часи набуває розвитку. Так, на основі різних матеріалів одержані поверхні кут змочування водою яких перевищує  $160^\circ$ . Сформовано поверхні здатні відштовхувати неполярні гідрокарбоніві рідини та поверхні з селективним змочуванням. Такі матеріали могли б в перспективі бути використані як антиадгезивні, здатні до самоочищення, пасивні засоби до зниження кригоутворення, тощо. Але за час інтенсивних досліджень цього ефекту було виявлено що подолати шлях від демонстраційних зразків до технологічного впровадження заважають такі чинники як низька масштабованість поверхонь, одержаних деякими методами, висока вартість процесу текстурування, низька стійкість одержаних текстур в експлуатаційних умовах, тощо. Робота Миронюка О.В, присвячена розв'язанню задач зі зниження впливу названих чинників. Зокрема, розвитку масштабованих методів створення супергідрофобних поверхонь — органо-мінеральних покриттів та фемтосекундної лазерної абляції, встановлення основних хімічних та структурних особливостей таких систем, які зумовлюють їх стійкість до дії ультрафіолету, статичного та динамічного експонування у воді, в умовах абразивного зносу, тощо. Це складає актуальність дисертаційної роботи Миронюка О.В.

## **2. Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами**

Додатково актуальність роботи підтверджується її напрямком виконання, що відповідає пріоритетним напрямкам науково-дослідних робіт, які виконувалися безпосередньо за участі автора на кафедрі хімічної технології композиційних матеріалів КПІ ім. Ігоря Сікорського, зокрема: Розробка методів визначення енергії текстурованих поверхонь (№ держреєстрації 0121U112384) та Дослідження стійкості сформованих фемтосекундним лазером та органічно покритих супергідрофобних поверхонь в УФ-середовищі (№ держреєстрації 0122U002645).

## **3. Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій сформульованих у дисертації та їх достовірність.**

Наукові положення, які виносяться дисертантом на захист є обґрунтованими в повній мірі, в першу чергу за рахунок їх ілюстрації достовірними результатами експериментальних досліджень. Структура роботи є добре вибудованою та послідовною, що покращує сприйняття викладених результатів та логічності сформульованих на їх основі узагальнень, висновків та наукових положень. Достовірність одержаних результатів підтверджується використанням сучасних методів аналізу – скануючої та просвічуючої електронної мікроскопії, інфрачервоної спектроскопії та рентгенофлуоресцентної спектроскопії, профілометрії та гоніометрії у відношенні до кутів змочування одержаних субстратів експериментальними рідинами. Результати, одержані в роботі, порівнюються з тими результатами, які були одержані вітчизняними і закордонними вченими. При виявленні неспівпадінь з наявними або очікуваними результатами проводиться аналіз та обґрунтування розбіжностей, що забезпечує як їх високий рівень достовірності, так і розвиток наукових уявлень в галузі.

Висновки, наукові положення та сформульовані автором роботи рекомендації для обговорення і підвищення достовірності представлялися та апробувалися на наукових конференціях та симпозиумах, зокрема: Міжнародній науково-технічній web-конференції «Композиційні матеріали». (Київ, НТУУ "КПІ", 2014, 2016, 2018, 2023), Хімічних Каразінських читань (м. Харків, ХНУ ім. В.Н. Каразіна, 2015), Міжнародній науково-практичній конференції Системи розробки та постановки продукції на виробництво; (СумДУ, м. Суми, 2016), Міжнародній конференції нанотехнологій та наноматеріалів NANO (м. Львів 2015-2022), EastWest Chemistry Conference (EWCC) (Київ, КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2021), OPAL (м. Тенерифе, Іспанія 2022, 2023), АМРТ (м. Київ. 2022), CLEO/Europe-EQEC (м. Мюнхен, 2023).

Достовірність сформульованих в роботі практичних рекомендацій підтверджується одержанням патенту України на корисну модель № 154355 «Спосіб отримання об'ємного супергідрофобного покриття», та розробленням проекту Технічних Умов на виробництво адитивних покриттів зі здатністю до самовідновлення, які були апробовані на виробництвах підприємства ТОВ «Альфа-Пласт».

#### **4. Структура та зміст дисертації**

Структура дисертаційної роботи в повній мірі узгоджується з її назвою, метою і завданнями дослідження. Загальний обсяг дисертації становить 367 сторінок, з них 277 основного тексту, робота містить 105 рисунків, 37 таблиць та 42 формули та 302 найменування бібліографічних джерел, що відповідає чинним вимогам до докторських дисертацій. Повнота висвітленості проблеми дисертації – забезпечення сталого функціонування текстурованих супергідрофобних поверхонь – свідчить про високий рівень наукової компетентності автора.

У вступі (стор. 25-32) здійснено постановку проблеми, виходячи з якої обґрунтовано актуальність дослідження, сформульовано наукову новизну і показано практичне значення результатів, що були отримані в роботі. Також

вказано особистий внесок здобувача, зокрема стосовно наукових публікацій за темою дисертації, в яких викладено основний зміст роботи.

**У першому розділі** (стор. 33-81) наведено структурований аналіз сучасних наукових публікацій за проблематикою дисертаційної роботи. Зокрема, розглянуто теоретичні передумови створення стійких супергідрофобних поверхонь, наведено еволюцію характеристик змочування, обґрунтовано вибір методів одержання стійких супергідрофобних поверхонь з груп адитивних та екстрактивних. На основі цього аналізу висвітлено головні фактори, які обмежують стійкість супергідрофобного стану змочування текстурованих поверхонь: низьку масштабованість, вразливість до дії експлуатаційних факторів, високу собівартість та на їх основі сформульовано відповідні задачі дослідження.

**В другому розділі** (стор. 82-117) представлено методологію, об'єкти і методи досліджень, серед яких скануюча і просвічуюча електронна мікроскопія, рентгенофлюорисцентна та інфрачервона спектроскопія, гоніометрія методу сидячої краплі та ряд методів випробувань прискореного старіння поверхонь під дією таких факторів як ультрафіолетове опромінення, абразивний знос, дія статичної та динамічної води, температура і дія рідин з низьким поверхневим натягом. В цьому розділі також представлені суттєво розвинені в роботі методи визначення поверхневої енергії Оуенса-Вендта та Зісмана для текстурованих поверхонь з урахуванням аномалії змочування Касі. Наведено обґрунтування матеріалів для адитивного способу нанесення (використовуючи полімерні композиційні покриття) та екстрактивного способу формування текстури з використанням фемтосекундної лазерної абляції.

**В третьому розділі** (стор. 118-161) проілюстровано сформульовані фізико-хімічні засади створення топографії адитивних текстур та формування їх поверхневої енергії. Розглянуто одержання нанорозмірних елементів текстур методами золь-гель синтезу Стобера та піролітичним методом з газової фази, показано що в першому випадку розподіл за розмірами частинок,

їх середній діаметр може регулюватися за рахунок зміни параметрів Хансена реакційного середовища. Також розглянуто і мікророзмірні наповнювачі полімерних матриць – починаючи зі звичних в галузі композитів дробленого мармуру та оксиду алюмінію і закінчуючи валоризованими техногенними відходами – фільтр-перлітом (який використовується для очищення соняшникової олії) та червоним шламом – відходом люмінієвих виробництв.

**В четвертому розділі** (стор. 162-199) увага приділяється питанню формування текстури композитів на основі розглянутих нано- та мікронаповнювачів. Зокрема, висвітлено феномен критичної концентрації переходу від двофазної до трьохфазної системи в залежності від вмісту плівкоутворювача. Показано що для нанорозмірних частинок її значення значно нижче ніж для мікророзмірних. Також, вона знижується при наявності гідрофобної поверхневої обробки частинок. Показано, що в залежності від форми частинок можуть бути сформовані поверхні з різними значеннями пористості текстури. Окремо розглянуто питання формування максимальних значень кута змочування покриттів, показано що використовуючи комплекс нано-та мікрочастинок як формуючих текстуру елементів можливо досягти супергідрофобного стану.

**В п'ятому розділі** (стор. 200-242) розглядається формування екстрактивних текстур на поверхні сталі, алюмінію та оксидному шарі  $Al_2O_3$ . Показано, що з періодичних текстур на поверхні анодованого алюмінію найвище водовідштовхування характерне для прямокутних періодичних текстур типу стовпців. Однак, внаслідок низької розвиненості поверхонь виступів супергідрофобного стану досягти не вдається. Автор використовує другий шар текстури адитивного типу з нанорозмірним  $SiO_2$ , яка дозволяє перейти цей поріг. Однак, в наступних розділах показано що найбільш ефективним рішенням є використання комбінації мікророзмірних текстур (проілюстровано на прикладі ізотропних патернів на сталі AISI304) з LIPSS рівнем на поверхні виступів. Проаналізовано використання різних методів гідрофобізації поверхонь металів, зокрема кремнійорганічними та

фторорганічними сполуками, аліфатичними карбоновими кислотами, тощо. В цьому розділі також наведено експериментальні результати, які ілюструють використання удосконалених методів Оуенса-Вендта і Зісмана для порівняння сталості стану Касі текстур, а також фазовий розподіл в композитних поверхнях контакту.

В шостому розділі (стор. 243-300) проаналізована стійкість водовідштовхувальних властивостей супергідрофобних поверхонь адитивного та екстрактивного типів під дією таких факторів як механічний абразивний знос, ультрафіолетове випромінювання, дія статичної води та її потоку, підвищена температура, а також комплексу цих факторів. Показано, що найбільшу стійкість до абразивного зносу виявляють полімерні покриття на основі перлітового відсіву за рахунок лускунчастості частинок а також розроблені в роботі покриття із здатністю до самовідновлювання за рахунок абразивної заміни верхнього шару. Найбільш вразливою до дії ультрафіолету в складі адитивних водовідштовхувальних покриттів є полімерна матриця, проілюстровані підходи до підвищення її довговічності за рахунок введення в склад композиту HALS- стабілізаторів, тощо.

##### **5. Наукова новизна і достовірність отриманих у роботі результатів, сформульованих положень і висновків**

Аналіз наданої дисертаційної роботи, відповідних публікацій дозволяють зробити висновок про наукову обґрунтованість та достовірність одержаних при виконанні досліджень результатів. Результати, які виносяться на захист відповідають критерію наукової новизни. Зокрема, автором вперше розроблено і науково обґрунтовано засади створення стійких супергідрофобних поверхонь ієрархічної дворівневої мікро- та наноструктури, які одержані адитивним та екстрактивним методами. Вперше описано та інтерпретовано нетипові S-подібні криві Зісмана та Оуенса-Вендта при переході між станами змочування Венцеля та Касі, сформульовано критерії стійкості відштовхування рідин такими поверхнями. Удосконалено

золь-гель технологію Стобера за рахунок варіювання термодинамічних параметрів Хансена ( $\delta_D$ ,  $\delta_P$ ,  $\delta_H$ ) реакційного середовища з одержанням частинок регульованих розмірів в діапазоні від 40 до 2000 нм. Сформульовані критерії досягнення стану змочування Касі на адитивних текстурах: концентраційний, за енергією поверхні текстуроутворюючих частинок, за кристалічністю матриці. Вперше описано використання техногенних відходів – червоного шламу та фільтр-перліту для формування водовідштовхувальних адитивних поверхонь. Автором вперше проілюстровано одержання адитивних покриттів зі здатністю до самовідновлення на основі механічного видалення поверхневого шару покриття товщиною 20-30 мкм в умовах експлуатації. В роботі дістало подальший розвиток уявлення про ефективність модифікації текстурованих фемтосекундним лазером металевих поверхонь з періодичною нано-структурою функціональними кремнійорганічними сполуками для одержання супергідрофобних поверхонь з кутом змочування вище  $160^\circ$ , кута скочування – нижче  $5^\circ$ . Автором вперше показано, що гідрофобність тонких шарів кремнійорганічних та фторованих модифікаторів на поверхнях  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaCO}_3$  та  $\text{Al}_2\text{O}_3$  вища на 18 мН/м а також в 3,5-4,0 рази більш стійка ніж при використанні карболанцюгових полімерів та карбонових кислот в умовах фотодеструкції при уф-опроміненні.

## 6. Практична значимість

Основними практичними результатами роботи є розробка способів одержання поверхонь з стійкими водовідштовхуючими властивостями екстрактивним методом на неанодованому алюмінії ( $\theta > 155^\circ$ ), сталі ( $\theta > 160^\circ$ ) та анодованому алюмінії ( $\theta > 145^\circ$ ), а також адитивним методом для неспецифічних субстратів ( $\theta > 155^\circ$ ). В роботі запропоновано уніфіковану схему отримання супергідрофобних поверхонь, в тому числі при використанні таких техногенних відходів як червоний шлам та фільтр-перліт. Показано, що останні мають підвищену стійкість до механічного стирання.

Технічна новизна розробок захищена патентом України на корисну модель № 154355 «Спосіб отримання об'ємного супергідрофобного покриття», розроблено проект Технічних Умов на виробництво адитивних покриттів зі здатністю до самовідновлення, які були апробовані на виробництвах підприємства ТОВ «Альфа-Пласт».

## **7. Повнота викладення результатів роботи в наукових працях**

Основні положення дисертаційного дослідження, які виносяться на захист, засновані на отриманих автором експериментальних результатах та в повній мірі викладені в наукових працях автора. Ці положення та результати не викликають сумнівів по достовірності, зроблені висновки є аргументованими і спираються як на достовірність самих результатів, так і на їх добру теоретичну аргументованість. Основні результати роботи відображено в 15 статтях у наукових періодичних виданнях, включених до Переліку наукових фахових видань України (в т.ч. 4 включених до категорії "А"), 8 статей у наукових іноземних періодичних виданнях, що індексуються у міжнародних наукометричних базах Scopus та/або Web of Science Core Collection); 10 статей у виданнях, віднесених до другого — третього квартилів (Q2—Q3) відповідно до класифікації SCImago Journal and Country Rank або Journal Citation Reports. Результати досліджень представлені також в 2 статтях у виданнях, які не відносяться до фахових, та 15 доповідях на наукових конференціях.

## **8. Мова і стиль дисертації**

Дисертація виконана державною мовою, структурована, результати добре репрезентовані та інтерпретовані, загалом робота сприймається легко. Прослідковується чітка логічна послідовність у викладенні матеріалу роботи, розділи добре взаємопов'язані, читається їх обумовленість відповідним задачам роботи і загалом її меті. Тема і зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.17.11 — технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.



## 9. Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційної роботи

1. В роботі використовуються модифікатори мінеральних і металевих поверхонь (напр. при модифікації крейди на с. 141 Рис. 27 при гідрофобізації меленого перліту Табл. 11 с. 151 ), але основи вибору тих чи інших модифікаторів не наводяться.
2. В роботі розроблено метод регенерації фільтр-перліту (с. 147-148), який полягає в тривалому випалюванні органічних залишків фільтрації. Потребує уточнення чи можуть бути використані більш карбон-нейтральні методи (наприклад, екстрагування або ензиматичного розкладу)?
3. В роботі основним плівкоутворювачем для багатьох систем виступають акрилові полімери. В той же час відомо, що кремнійорганічні плівкоутворювачі характеризуються вищою атмосферостійкістю.
4. Автор розглядає різні варіанти організації мікротекстур як двохвісних, в основі яких знаходиться елемент квадратної форми, так і одновісних (с. 217-219) з різною долею поверхні виступів і западин а також періодом. З роботи неясно які саме передумови використовувалися для вибору тих чи інших геометричних параметрів таких текстур.
5. При розгляді кривих змочування в координатах Зісмана (с. 229-233) не повністю розкрито питання відмінності положень точок С і D, потребує пояснення відмінності прямого зв'язку між точками В і D.
6. При моделюванні композиції, яка має здатність до самовідновлення обрано ряд складів для тестування (с. 247 Табл 24). Потребує уточнення – виходячи з цього обрані саме такі склади?
7. В тексті дисертації присутні технічні неточності, зокрема:
  - на с. 146 пропущено пробіл після згадки (рис. 30);
  - деякі рисунки (наприклад Рис. 70 на стор. 224) виглядали б краще при наявності апроксимаційних кривих;

- автор використовує термін «статична дія води» (наприклад. на с. 257), хоча доречніше було б використовувати «витримка у воді»

Висловлені зауваження мають уточнюючий характер і не зменшують загальної наукової цінності роботи, яка виконана на належному експериментальному і теоретичному рівні.

#### **10. Відповідність реферату змісту дисертаційної роботи**

За своїм змістом реферат ідентичний до тексту дисертаційної роботи, відображає її головні результати та наукові здобутки автора. За структурою та технічним оформленням реферат відповідає чинним вимогам.

#### **11. Загальний висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам**

Дисертаційна робота **Миронюка Олексія Володимировича “Наукові засади створення структури органо-мінеральних поверхонь зі сталою супергідрофобністю”** є завершеною науковою працею, в якій отримано нові науково-практичні результати щодо теоретичного обґрунтування і вирішення проблеми стійкості супергідрофобних поверхонь в умовах дії експлуатаційних факторів.

Реферат за змістом ідентичний до тексту дисертаційної роботи, яка відповідає паспорту спеціальності 05.17.11 — технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Дисертація Миронюка О.В. за комплексом актуальності, наукової новизни, обґрунтованості та достовірності наукових положень, за отриманими новими науково-обґрунтованими результатами, висновками, практичними рекомендаціями та реалізацією в промисловості сприяє вирішенню проблеми одержання нових водовідштовхувальних поверхонь на основі тугоплавких неметалічних матеріалів. Робота відповідає вимогам пп. 7,8,9 «Порядку

присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 17 листопада 2021 р. № 1197, а її автор Миронюк Олексій Володимирович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 — технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Професор кафедри технології  
кераміки, вогнетривів, скла та емалей  
Національного технічного університету  
«Харківський політехнічний інститут»,  
д.т.н., проф.



Підпис Ярослав ЦТАК  
СВІДЧУЮ:  
СЕКРЕТАР  
"О-ТЕХНІЧНОГО УНІВЕРСИТЕТУ  
"ХАРКІВСЬКИЙ ПОЛІТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ"  
ЗАЦЕВ Ю.І.  
" 20 р.