

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

Актуальність теми дисертаційної роботи

Технологія текстурованих поверхонь з елементами мікро- та нанорозмірів є яскравим прикладом використання принципів, які спостерігаються в природі для одержання нових матеріалів з унікальними властивостями. Основними факторами, які визначають здатність поверхонь до водовідштовхування є, по-перше, їх структурні особливості, а по-друге – власна низька спорідненість до тієї рідини, яка відштовхується. Поєднання цих двох факторів у вигляді ієрархічних структур, складених з гідрофобних матеріалів дозволяє досягти стану супергідрофобності. Він є цінним з практичної точки зору, оскільки дозволяє контролювати долю контакту рідини з поверхнею і через це – ступінь її змочування, утримування краплі на поверхні матеріалу. Це, в свою чергу обумовлює такі технічні властивості як здатність до самоочищення, зниження пристінного тертя рідини, підвищення опору корозії в умовах контакту з агресивними середовищами. Втім, не дивлячись на велику кількість робіт зі створення таких поверхонь, питання їх довготривалої стабільності залишається дослідженим недостатньо. Проблема сталості властивостей посилюється за рахунок значної розвиненості питомої поверхні текстур, що зумовлює їх вразливість до окисників, дуже невеликої площі перерізу одинарних елементів текстури, що зумовлює їх механічну нестабільність та відносної вразливості неполярних полімерів до дії ультрафіолету. Дисертаційна робота Миронюка О.В. спрямована на встановлення ступеня впливу цих факторів на загальну здатність поверхонь до відштовхування рідин, а також формування підходів до підвищення сталості супергідрофобних властивостей таких матеріалів.

Вважаю, що робота Миронюка Олексія Володимировича, яка присвячена вирішенню проблеми забезпечення сталої супергідрофобності текстурованих поверхонь в умовах експлуатації, є актуальною і важливою як у науковому, так і в практичному значенні.

Основною метою дисертаційної роботи було

Розвиток наукових основ одержання текстурованих органо-мінеральних поверхонь зі сталим водовідштовхуванням адитивним та екстрактивним методами.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

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

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

Обґрунтованість наукових положень в дисертації забезпечується по-перше, високою достовірністю одержаних експериментальних результатів, на основі яких зроблені узагальнення. По-друге – тісним зв'язком їх з сучасним науковим знанням в галузі, що підтверджується наявністю дискусії в дисертації та співставленням одержаних дисертантом результатів з результатами інших дослідників. По-третє – використанням існуючого класичного фундаменту: теорій Касі-Бакстера і Венцеля, підходів Оуенса-Вендта і Зісмана для оцінки поверхневої енергії матеріалів, встановлення способів її зниження, меж стабільності, тощо. На основі цих трьох пунктів в роботі сформульовано рекомендації щодо підвищення водовідштовхуючих властивостей (для адитивних покриттів – використання мікро-та наноповерхонь з високою питомою поверхнею та збіднених на плівкоутворювач систем, для екстрактивних – ефективного значення періоду мікротекстур), а також їх стійкості в умовах дії експлуатаційних факторів (ультрафіолету, абразивного зношування, води та її потоку).

Сформульовані наукові положення та рекомендації були винесені на апробацію на наукових конференціях: 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

Анотація відображає основні положення дисертації, містить стислий опис дисертаційної роботи та не містить інформації, яка була б відсутня у дисертаційній роботі.

У вступі Сформульовано проблему, на основі якої обґрунтовано актуальність дослідження, визначено наукову новизну та продемонстровано практичне значення отриманих результатів. Також зазначено особистий внесок здобувача, зокрема щодо наукових публікацій за темою дисертації, в яких викладено основний зміст роботи.

У першому розділі (огляд літератури) було проведено детальний і структурований аналіз сучасних наукових публікацій, які безпосередньо стосуються теми дисертаційної роботи. Зокрема, детально розглянуто теоретичні основи створення стійких супергідрофобних поверхонь, а також описано еволюцію характеристик змочування. Обґрунтовано вибір методів отримання стійких супергідрофобних поверхонь з груп адитивних і екстрактивних. На основі цього аналізу було визначено головні фактори, що обмежують стійкість супергідрофобного стану змочування текстурованих поверхонь, зокрема такі фактори, як низька масштабованість, вразливість до дії експлуатаційних умов і висока собівартість. З урахуванням цих факторів були сформульовані відповідні задачі для подальшого дослідження.

В другому розділі наведено методологію, об'єкти і методи дослідження. Серед використаних методів були скануюча та просвічуюча електронна мікроскопія, рентген флуоресцентна та інфрачервона спектроскопії, гоніометрія методу сидячої краплі, а також ряд методів для випробувань прискореного старіння поверхонь під дією таких факторів, як ультрафіолетове опромінення, абразивний знос, дія статичної та динамічної води, температура і вплив рідин з низьким поверхневим натягом. У цьому розділі також були детально описані суттєво розвинені в роботі методи визначення поверхневої енергії за Оуенсом-Вендтом та Зісманом для текстурованих поверхонь, з урахуванням аномалії змочування за Касі. Наведено обґрунтування вибору матеріалів для адитивного способу нанесення, з використанням полімерних композиційних покриттів, та для екстрактивного способу формування текстури з використанням фемтосекундної лазерної абляції.

В третьому розділі наводяться сформульовані фізико-хімічні основи створення адитивних текстур та формування їх поверхневої енергії. Розглядається одержання нанорозмірних елементів текстур різними методами. Показано, що у випадку золь-гель синтезу можна регулювати розподіл за

розмірами частинок та їх середній діаметр шляхом зміни параметрів реакційного середовища за Хансеном. Також аналізуються мікророзмірні наповнювачі для полімерних матриць, зокрема традиційні для галузі композитів дроблений мармур та оксид алюмінію, а також валоризовані техногенні відходи, такі як фільтр-перліт, що використовується для очищення соняшникової олії, та червоний шлам, який є відходом алюмінієвого виробництва.

В четвертому розділі розглянуто формування текстури поверхонь на основі розглянутих нано- та мікронаповнювачів. Одним з факторів, який її визначає є кількісне співвідношення компонентів. Відповідно проаналізована залежність структури і водовідштовхуючих властивостей покриттів від цього фактору. Показано, що для нанорозмірних частинок значення їх критичного вмісту в покритті, коли досягається максимальне водовідштовхування, значно нижче ніж це значення для мікророзмірних частинок. Показано, що при використанні лускунчастих частинок можуть бути сформовані поверхні з високим показником вільного об'єму. Розглянуто питання досягнення максимальних значень кута змочування покриттів. Показано, що за допомогою використання комплексу нано- та мікрочастинок як елементів для формування текстури можна досягти супергідрофобного стану.

В п'ятому розділі увага приділяється формуванню екстрактивних текстур на поверхнях сталі, алюмінію та шарі оксиду алюмінію. Встановлено, що серед періодичних текстур на поверхні анодованого алюмінію найвищий рівень водовідштовхування демонструють прямокутні періодичні текстури. Проте, через низьку розвиненість поверхонь виступів їх максимальний кут змочування знаходиться на позначці нижче 150° . Автор використовує другий шар текстури адитивного типу з нанорозмірним кремнеземом, що дозволяє одержати супергідрофобне покриття. Однак, в подальших розділах показано, що найефективнішим рішенням є використання комбінації мікророзмірних текстур з субмікроструктурним рівнем поверхні виступів. Також проаналізовано різні методи гідрофобізації поверхонь металів, зокрема, за допомогою кремнійорганічних і фторорганічних сполук, аліфатичних карбонових кислот та інших. Продемонстровано використання удосконалених методів Оуенса-Вендта і Зісмана для порівняння стабільності стану змочування Касі різних поверхонь, а також метод встановлення фазового складу поверхні контакту.

В шостому розділі розглядається питання стійкості водовідштовхувальних властивостей супергідрофобних поверхонь як адитивного так і екстрактивного типів. Основними факторами впливу є механічний абразивний знос, дія

фотооокислювального ультрафіолетового випромінювання, води та також комплексу цих факторів. Також розглянуто стійкість водовідштовхувальних поверхонь під дією рідин зі зниженим поверхневим натягом. Показано, що підвищену стійкість до абразивного зносу покриттів можна забезпечити або за рахунок створення систем з високою початковою пористістю (наприклад, на основі перлітового відсіву або регенованого фільтр-перліту), або при використанні покриттів, які здатні до самовідновлення шляхом видалення зовнішнього шару. Водостійкість текстур визначається наявністю полімерної фази, яка при умові вмісту полярних груп в структурі виявляється здатною до адсорбції молекул води та набрякання. Динамічна дія води аналогічна до абразивної механічної дії за виключенням відсутності тріщин. Показано, що вона може бути подолана за рахунок використання систем, здатних до самовідновлення.

Висновки до дисертації логічно випливають з описаних результатів та відповідають змісту дисертаційної роботи.

Наукова новизна і достовірність отриманих у роботі результатів, сформульованих положень і висновків

Інформація, наведена в дисертаційній роботі, рефераті, відповідних публікаціях і супроводжувальних документах дозволяє зробити висновок про наукову обґрунтованість та достовірність одержаних дослідницьких результатів. Положення, що виносяться на захист задовольняють вимоги критерію наукової новизни.

Зокрема, в роботі 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 реакційного середовища з одержанням частинок регульованих розмірів в діапазоні від 40 до 2000 нм.

Сформульовані критерії досягнення стану змочування Касі на адитивних текстурах: досягнення критичної концентрації, мінімізація енергії поверхні елементів текстури за рахунок обробки її гідрофобізаторами, використання плівкоутворюючих полімерів зі зниженим ступенем кристалічності.

Вперше підтверджено, що техногенні відходи – червоний шлам та фільтр-перліт можуть ефективно бути використані для створення адитивних водовідштовхувальних текстур.

Вперше проілюстровано одержання адитивних покриттів зі здатністю до самовідновлення на основі механічного видалення поверхневого шару покриття товщиною 20-30 мкм в умовах експлуатації.

Розвинені 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° , кута скочування – нижче 5° .

Вперше виявлено та показано, що гідрофобність тонких шарів кремнійорганічних та фторованих модифікаторів на поверхнях SiO_2 , CaCO_3 та Al_2O_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.

Практична значимість

Запропоновано методи отримання стійких водовідштовхуючих поверхонь на алюмінії, сталі та інших субстратах за допомогою екстракційного та адитивного методів. Розроблено уніфіковану схему створення супергідрофобних поверхонь з модифікованих промислових відходів, стабільних до старіння. Також створено технології для нанесення органо-мінеральних покриттів і водовідштовхуючих LIPSS-текстур на металах через лазерну абляцію та гідрофобізацію.

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

Результати цієї роботи можуть використовуватися науковцями, що досліджують фізико-хімію поверхні, інженерами-технологами з обробки та підготовки поверхонь і лакофарбових покриттів, а також дослідникам, які спеціалізуються на технології тугоплавких неметалевих матеріалів, наноматеріалів, нанотекстурованих поверхонь, полімерних композитів, обробці поверхонь та створенні функціональних покриттів, органічного матеріалознавства тощо.

Повнота викладення результатів роботи в наукових працях

Відображені наукові результати повністю відповідають вимогам Наказу МОН України № 1220 від 23.09.2019 р. «Вимоги до опублікування результатів дисертацій на здобуття наукових ступенів доктора і кандидата наук».

Основні тези дисертаційного дослідження, які представляються для захисту, ґрунтуються на експериментальних результатах, отриманих автором, і повністю відображені в його наукових публікаціях. Ці положення та результати є достовірними, а зроблені висновки добре аргументовані, базуючись як на надійності самих даних, так і на їхній теоретичній обґрунтованості.

Основні результати роботи відображено в 41 науковій праці зокрема: 15 статей у виданнях з Переліку наукових фахових видань України, 8 статей у наукових іноземних періодичних виданнях, що індексуються у міжнародних наукометричних базах Scopus та/або Web of Science Core Collection). При цьому 10 статей в журналах другого — третього квантилів (Q2—Q3) по 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 і в 1 патенті України на корисну модель.

Відповідність реферату змісту дисертаційної роботи

Реферат відповідає змісту дисертаційної роботи, він відображає її головні наукові результати в необхідних для сприйняття подробицях. Реферат відповідає чинним вимогам за структурою та технічним оформленням.

Мова і стиль дисертації

Мова дисертації — державна. Структура дисертаційної роботи та стиль викладу втілені на зручному для сприйняття рівні. Наявність ілюстрацій, таблиць з відповідними поясненнями в тексті, пов'язаність огляду сучасного стану проблеми з викладом експериментальних результатів робить роботу зрозумілою для широкого загалу читачів. Прослідковується лінія зв'язку між поставленою метою і задачами роботи та одержаними результатами, узагальненнями сформульованими у висновках та рекомендаціях. Тема і зміст дисертації відповідають паспорту спеціальності 05.17.11 — технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційної роботи

Робота оформлена з дотриманням наявних вимог щодо структури та змісту проте, не дивлячись на високу наукову якість дослідження, до рецензованої роботи є деякі зауваження:

1. Автор наводить діаграму розподілу частинок за розмірами (Рис. 35 с. 156), з якої випливає, що термічна обробка призводить до зменшення розміру частинок. Слід пояснити природу цього явища.
2. На стор. 177 наведено припущення, що в умовах формування текстури поверхні покриттів на основі високодисперсних частинок полімер знаходиться у вигляді тонкої плівки, тобто крапля пробної рідини контактує виключно з плівкоутворювачем. Втім, з тексту незрозуміло на основі чого було зроблено таке припущення.
3. При розгляді водовідштовхувальної здатності структур на поверхні алюмінію на с. 201 неясно чи це була анодована поверхня (з огляду на те що далі по тексту трапляються згадки шару оксиду алюмінію і судячи з даних мікроскопії цей шар досить товстий і щільний) чи такої попередньої обробки не було?
4. З опису кривих змочування на с. 233 не зрозуміло як на положення характерних точок може впливати хімічний склад та орієнтація молекул гідрофобізатора на поверхні текстури. Які наслідки будуть при зміні типу гідрофобізатора на більш ефективний?
5. При розгляді характеру абразивного руйнування водовідштовхувальних поверхонь на с.250-252 констатуються недоліки системи, що зумовлюють втрату її стійкості в тому чи іншому випадку, але аналіз гіпотетичних можливостей підвищення стійкості не наведено.
6. На рис 81 наведено фотографії поверхні, а не кінетичні криві зношування покриттів. Крім того з наведених рисунків видно, що при збільшенні кількості абразивних частинок стійкість покриттів є не лінійною. Бажан було б навести оцінку зношування покриттів в числовому вигляді.
7. В тексті дисертації зустрічаються невдалі вирази та деякі технічні неточності як то: підвисити (ст.. 26, 29, 107, 302), продукти синтезу Стобера (ст.. 88, 301), на с. 187 замість «Гістерезис куту» має бути «Гістерезис кута», використання ком замість крапок і т.д.
8. Прізвище Стобер яке зустрічається в дисертації 22 рази написано не вірно. В перекладі з німецької Werner Stöber перекладається як Вернер Штебер.
9. Підписи до деяких рисунках (рис. 18, 80, 84, 100) зроблені не вдало та не пояснюють реально відображені на цих рисунках результати.
10. На рисунках мікрофотографій (рис. 22, 23, 24, 29, 36, 48, 66, 68) необхідно було навести мітку масштабу, для більш чіткого сприйняття розмірності зображених структур.

Відмічені зауваження не зменшують загальної наукової цінності роботи, яка виконана на належному для даного типу робіт експериментальному і теоретичному рівні.

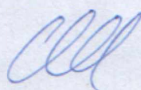
Висновок щодо відповідності дисертації встановленим вимогам

Дисертаційна робота **Миронюка Олексія Володимировича “Наукові засади створення структури органо-мінеральних поверхонь зі сталою супергідрофобністю”** є завершеною науковою працею яка за комплексом актуальності, наукової новизни, обґрунтованості та достовірності наукових положень, отриманими новими науково-обґрунтованими результатами, висновками, практичними рекомендаціями та реалізацією в промисловості відповідає паспорту спеціальності 05.17.11 — технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Дисертаційна робота відповідає вимогам Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах), затвердженого постановою Кабінету Міністрів України №261 від 23 березня 2016 року «Про затвердження Порядку підготовки здобувачів вищої освіти ступеня доктора філософії та доктора наук у закладах вищої освіти (наукових установах)» (зі змінами внесеними згідно з Постановами КМУ № 283 від 03.04.2019, № 502 від 19.05.2023, № 507 від 03.05.2024) та вимогам пп. 7, 8, 9 «Порядку присудження та позбавлення наукового ступеня доктора наук» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 1197 від 17 листопада 2021 р. (зі змінами, внесеними згідно з Постановами КМУ № 502 від 19.05.2023, та із змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ №507 від 03.05.2024), а її автор Миронюк Олексій Володимирович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора технічних наук за спеціальністю 05.17.11 — технологія тугоплавких неметалічних матеріалів.

Офіційний опонент

В.о. заступника директора з наукової роботи
Інституту загальної та неорганічної хімії
ім. В. І. Вернадського НАН України,
доктор хімічних наук, старший дослідник



Сергій СОЛОПАН

Підпис д.х.н. Сергія Солопана **ЗАСВІДЧУЮ**
Вчений секретар ІЗНХ ім. В.І. Вернадського НАН України,
к.х.н.



Людмила ЛИСЮК