

ОТЗЫВ

официального оппонента Чуппиной Светланы Викторовны на диссертацию Старостина Антона Сергеевича на тему: «ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВОДЫ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ФАЗ НА ТЕКСТУРИРОВАННЫХ ГИДРОФОБНЫХ ПОВЕРХНОСТЯХ», представленную к защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия

Диссертационная работа **Старостина Антона Сергеевича** посвящена установлению новых физико-химических закономерностей конденсации влаги, смачивания, растекания и кристаллизации капель воды на поверхности текстурированных гидрофобных покрытий. Исследования проведены на поверхностях, сформированных химическим травлением алюминиевых подложек с последующей обработкой одним из гидрофобизирующих веществ (нонановая кислота, перфторнонановая кислота, перфтордецилтрихлорсилан), а также на супергидрофобном композиционном покрытии со сферолитами Al_2O_3 , полученными методом гидротермального синтеза.

Особое внимание уделено исследованию влияния температурного градиента поверхности твердого тела на изменение направления движения фронта кристаллизации в капле воды.

Актуальность темы диссертационного исследования обусловлена в первую очередь следующим:

- сохраняется необходимость дальнейшего исследования процессов фазового перехода «вода – лёд» на текстурированных гидрофобных поверхностях (в том числе макрокинетики роста капель и кристаллизации; температурных полей в замерзающей капле), ввиду недостаточной изученности многостадийного процесса замерзания капель воды на таких твердых поверхностях и нерешенности проблемы поверхностного обледенения, в том числе в авиации;

- известные методики ускоренных климатических испытаний покрытий и оценки адгезионной прочности льда к защищаемым поверхностям не лишены недостатков, новые подходы к прогнозированию поведения материалов в условиях воздействия низких температур представляют интерес для теории и практики функциональных покрытий;

- в настоящее время в РФ имеется значительный разрыв между достижениями физической химии поверхности и возможностями промышленного масштабирования технологий получения антиобледенительных покрытий.

Степень обоснованности и достоверности научных положений, выводов и рекомендаций, сформулированных в диссертации Старостина А.С., высокая. Для обоснования цели и задач исследования, положений и выводов разделов диссертации соискатель проводит анализ 144 источников по теме диссертации. Работа содержит обширный массив экспериментальных данных, отличается постановкой интересных задач и хорошей организацией эксперимента, содержит детальное описание получения супергидрофобного композиционного покрытия с использованием синтезированных и гидрофобизированных сферолитов Al_2O_3 . Используются современные физико-химические методы исследования. Достоверность результатов не вызывает сомнений.

В разделе 3.1 главы 3 на примере супергидрофобных поверхностей, полученных травлением алюминиевых пластин с последующей гидрофобизацией одним из веществ (нонановая кислота, перфторнонановая кислота, перфтордецилтрихлорсилан), показано, что наиболее высокий энергетический барьер Касси – Венцель перехода обеспечивает перфтордецилтрихлорсилан – гидрофобизатор, молекулы которого способны образовывать химические связи с развитой поверхностью алюминия. При применении этого вещества получена проявляющая олеофобность поверхность с наименьшим углом скатывания воды (менее 3°) и наименьшим гистерезисом смачивания (не более 6°), высоким значением угла смачивания водой (160°), что говорит и о наименьшем (в ряду рассмотренных агентов) адгезионном взаимодействии жидкости с твердой поверхностью.

В разделах 3.2 и 3.3 главы 3 для рассматриваемых образцов представлены результаты исследования режимов смачивания при конденсации и кинетики роста микроразмерных капель, исследование проведено с помощью растрового электронного микроскопа в ESEM режиме низкого вакуума с использованием водяного пара. Получено подтверждение известных теоретических представлений об определяющей роли локальных энергетических барьеров, разделяющих состояние Касси – Бакстера и состояние Венцеля, и энергетических барьеров гетерогенной нуклеации в формировании режима конденсации (плёночный / капельный). Установлена ступенчатая зависимость роста микроразмерных капель при конденсации в «капельном» режиме на супергидрофобной поверхности. Для каждого из трёх участков кривой предложено аппроксимирующее уравнение (степенная зависимость вида $r(t) \sim t^\alpha$), дана физическая трактовка уравнений, предложена

связь между размером капель и средней длиной свободного пробега молекул воды. Рассмотрен процесс формирования атмосферной влаги на супергидрофобной поверхности при положительной и отрицательной температуре поверхности.

В разделе 3.4 главы 3 на примере полученных супергидрофобных поверхностей показано, что охлаждение капли на супергидрофобной поверхности сопровождается уменьшением величины краевого угла и увеличением площади межфазного контакта. Экспериментально определены скорости снижения краевого угла с понижением температуры в интервале от 20 до минус 15 °С; характерное время движения фронта кристаллизации внутри капли (для капель объемом от 5 до 10 мкл); скорость распространения фронта кристаллизации, максимальный временной интервал задержки кристаллизации объемного льда, в том числе до полного завершения объемной кристаллизации.

Построена модель начальной стадии кристаллизации капли воды на супергидрофобной поверхности, согласно которой замедление процесса кристаллизации возможно лишь за счет уменьшения теплопроводности в зоне контакта капли с подложкой (при уменьшении площади контакта и/или изменении состава граничного слоя). Показана хорошая корреляция расчетного значения скорости распространения фронта кристаллизации с экспериментально полученным результатом.

В разделе 3.5 главы 3 приведены результаты исследования кристаллизации капель воды на поверхностях с неоднородной теплопроводностью. Рассмотрена кристаллизация с образованием конусообразных структур на наклонной поверхности клина из титана и клиньев из следующих полимерных материалов: политетрафторэтилен, полиметилметакрилат, полиуретан. Показано, что ось «ледяного конуса» при кристаллизации на поверхности с неоднородной теплопроводностью не совпадает с нормалью к поверхности, для титанового клина – совпадает. Установлено, что при замерзании эффекты гравитации и межфазного натяжения сопоставимы; объемные эффекты, вызванные кристаллизацией, преобладают над эффектами из-за гравитации и поверхностного натяжения.

Исследована кристаллизация капель воды в условиях контролируемого неоднородного температурного поля в капле. Установлено, что уменьшение коэффициента температуропроводности материала клина приводит к соответствующему увеличению абсолютной величины и изменению

направления градиента температуры; ось «ледяного конуса» капли следует направлению градиента температуры, наложенного на охлаждаемую каплю, который в свою очередь определяет направление фронта кристаллизации внутри капли, а также изменение точки начала кристаллизации.

Изучение процесса кристаллизации при асимметричном охлаждении на супергидрофобной поверхности позволило сделать следующие выводы:

- гравитационная деформация капли при ее замерзании незначительна. замерзающая капля сохраняет сферическую форму до момента пока не сформируется «ледяной корпус»;

- ориентация «ледяного конуса определяется вектором теплового потока внутри охлаждаемой капли, отклонение от нормали меньше для случая супергидрофобной поверхности;

- результирующий вклад естественной конвекции в комбинированный теплообмен в слое воды в капле незначителен, но он важен для формирования устойчивого фронта кристаллизации, отделяющего слой льда от воды над ним;

- на завершающей стадии кристаллизации происходит сильное ускорение движения фронта кристаллизации, резкое уменьшение площади поверхности фронта кристаллизации, имеет место быстрое выделение скрытой теплоты фазового перехода и образование «ледяного конуса».

В разделе 3.6 главы 3 представлены результаты исследования влияния гидрофобных частиц на поверхности на форму закристаллизованных капель. Использован децилтрихлорсилан и его фторсодержащий аналог, сферолиты Al_2O_3 , аэросил и белая сажа. Определены значения эффективного поверхностного натяжения капель воды, покрытых различными видами гидрофобных частиц, методом «максимального растекания». Расчетным способом показано, что упругие свойства капли не оказывают влияния на изменение формы капель при охлаждении. Изменение формы таких капель при замерзании возникает из-за возникающих в капле напряжений, вызванных силой тяжести и, в меньшей степени, тепловыми эффектами.

Показана решающая роль тройной межфазной линии взаимодействия в формообразовании закристаллизованных капель воды. Для количественной оценки растекания тройной линии контакта при замерзании введен безразмерный параметр ξ , определено его значение для капель с различными гидрофобизированными порошками. Рассмотрены различные сценарии формообразования замерзающих капель.

В разделе 3.7 главы 3 приведены результаты исследования, показывающие, что исследованные супергидрофобные поверхности на алюминии и композиционные покрытия сохраняют антиобледенительные свойства при воздействии не менее 10 циклов намораживания при минус 20°C.

Таковы вкратце основные результаты диссертации. В работе рассматривается серьезный математический аппарат для описания предложенных моделей процессов/стадий кристаллизации воды на текстурированных гидрофобных поверхностях. При этом есть проверка предположений, гипотез экспериментом, демонстрируется корреляция теории и практики.

Выводы по диссертации достоверны и возражения не вызывают, рекомендации взвешенные.

Научная новизна диссертационной работы высокая, состоит в том, что автором

- для сформированных текстурированных гидрофобных поверхностей проведена оценка стабильности смачивания по режиму Касси – Бакстера и рассчитаны значения энергетических барьеров изменения режима смачивания от гетерогенного режима Касси – Бакстера к гомогенному режиму Венцеля;

- для сформированных текстурированных гидрофобных поверхностей установлены различные сценарии формирования режима смачивания при конденсации водяных паров (пленочный и капельный); показано, что капельный режим смачивания в процессе конденсации паров воды обусловлен более высоким потенциальным энергетическим барьером гетерогенной нуклеации поверхности, связанным с ее химическим составом;

- для супергидрофобной поверхности, содержащей перфторированные группы, изучена кинетика роста микроразмерных капель в процессе конденсации влаги; установлен ступенчатый характер роста; предложено математическое описание зависимости изменения радиуса капли от времени;

- для исследованных гидрофобных и супергидрофобных поверхностей изучен процесс кристаллизации капель воды при статическом взаимодействии с поверхностью; отмечено, что для супергидрофобной поверхности кристаллизация воды начинается с межфазной границы «твердое тело – жидкость», охлаждение капли сопровождается увеличением площади ее контакта и снижением значения краевого угла; определено характерное время движения фронта кристаллизации и полное время кристаллизации при температуре поверхности минус 15 °С для капель объемом 5–10 мкл; сделан вывод о сравнимости тепловой адвекции внутри капли с величиной ее

температуропроводности; на основании экспериментальных данных построена тепловая модель начальной стадии кристаллизации капли воды на супергидрофобной поверхности, объясняющая замедление кристаллизации капли за счет уменьшения теплопроводности в зоне контакта капли с подложкой из-за уменьшения площади контакта и изменения состава граничного слоя;

- впервые экспериментально исследовано влияние температурного градиента на асимметричное замерзание капель воды и показано, что ось симметрии капли воды следует по направлению градиента температуры, который в свою очередь, определяет направление движения фронта кристаллизации внутри капли.

Практическая значимость диссертации Старостина А.С. очевидна и заслуживает самой высокой оценки. Получены новые супергидрофобные покрытия, представляющие практический интерес для комбинированной защиты металлических поверхностей от обледенения. Проведена оценка антиобледенительной способности поверхностей в условиях циклических перепадов температур; установлено, что рассмотренные супергидрофобные поверхности проявляют стабильность супергидрофобного состояния в этих условиях, предложены новые подходы к исследованию свойств поверхностей при отрицательных температурах, при наличии температурного градиента защищаемой поверхности.

Выявленные в результате диссертационного исследования физико-химические закономерности могут быть использованы для прогнозирования поведения поверхностей в условиях поверхностного обледенения (например, авиационной техники, токонесущих кабелей воздушных линий электропередач), и могут стать теоретической основой для разработки новых эффективных долговечных антиобледенительных покрытий.

Диссертация и автореферат, в целом, оформлены аккуратно, написаны грамотно, из их прочтения ясны существо диссертации, ее научные и практические результаты.

Вопросы и замечания по работе:

1) Описание методики получения супергидрофобных поверхностей на пластинах алюминия методом травления с последующей гидрофобизацией дано неполно.

Не указана марка алюминия.

Не приведены условия травления пластины растворами соляной кислоты и щелочи. Нет информации о шероховатости и содержании активных центров на получаемых после травления гидроксидированных металлических поверхностях. (Есть снимок микроструктуры, полученный методом РЭМ, без

пояснений). Не ясно, есть ли различия между параметрами поверхностей (промежуточными и после операций гидрофобизации), подготовленных травлением растворами кислоты и щелочи.

Скомкано описание операций гидрофобизации – не ясно, в каком виде использовали гидрофобизирующие вещества (в виде растворов или паров), применяли ли специальное оборудование; как оценивали эффективность данного процесса (проводили или нет дополнительно к углам смачивания, углам скатывания, гистерезисам краевого угла какой-либо контроль). Соответственно, нужно уточнить тип образовавшейся после гидрофобизации поверхности (мономолекулярные слои или плотные сплошные пленки, образованные в результате гидролиза и последующей ангидроконденсации фторорганотрихлорсилана, или др.) и рассказать, как контролировали плотность прививки гидрофобизаторов.

Эта информация была бы полезной для установления более детальной взаимосвязи «состав материалов – технология операций травления и гидрофобизации – структура и состав поверхности – свойства гидрофобных и супергидрофобных поверхностей». К слову сказать, ценным вкладом для успешной практики использования антиобледенительных покрытий является оценка стабильности слоев, сохраняемости свойств полученных модифицированных поверхностей (частично проведенная соискателем).

2) В разделе 3.4 диссертации при обсуждении кристаллизации воды на гидрофобных и супергидрофобных поверхностях отмечается, что максимальный временной интервал задержки объемной кристаллизации на изучаемых поверхностях заметно больше (91 и 12 мин), чем максимальный временной интервал задержки, указанный в работе [88]. Можно попытаться дать объяснение, почему имеет место столь значительное замедление кристаллизации на рассматриваемых в диссертации супергидрофобных поверхностях? Почему замедление на поверхностях работы [88] не столь существенное?

3) В работе дано практически исчерпывающее описание синтеза частиц Al_2O_3 с интересной морфологией и получения композиционного супергидрофобного покрытия с применением эпоксидного олигомера, аминопропилтриэтоксисилана и тетраэтоксисилана, сферолитов Al_2O_3 , перфтордецилтрихлорсилана. Хотелось бы уточнить, при каком давлении проведен гидротермальный синтез? Были использованы индивидуальные вещества или их растворы для формирования полимерматричного покрытия? В диссертации приведены примеры визуализации поверхности этого покрытия, некоторая информация по топологии, приведите характеристики многоуровневой текстуры (если есть такая информация).

Автореферат и работы диссертанта, опубликованные по теме диссертации, полностью отражают ее содержание. Результаты диссертации опубликованы в 10 статьях в высокорейтинговых зарубежных изданиях из списка ВАК (из них 7 Q1 и 3 Q2) и прошли апробацию на международных и всероссийских конференциях и семинарах.

Незначительные поправки не снижают очень хорошего впечатления, высказанные замечания не снижают положительную оценку работы, выполненной на высоком уровне.

Учитывая все перечисленное, считаю, что диссертация Старостина Антона Сергеевича является законченной научно-квалификационной работой, которая содержит новое решение актуальной научной задачи установления физико-химических закономерностей кристаллизации воды на супергидрофобных поверхностях, имеющей большое значение для физической химии, в частности теории фазовых переходов, кристаллизации воды и разработки физико-химических основ технологии антиобледенительных покрытий, ее результаты представляют интерес для специалистов.

Диссертационная работа **«Физико-химические закономерности кристаллизации воды на границе раздела фаз на текстурированных гидрофобных поверхностях»** по своим актуальности, новизне, объему и достигнутым результатам соответствует критериям, установленным п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации от 24 сентября 2013 г. № 842 (с последующими изменениями), а ее автор, **Старостин Антон Сергеевич** заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Доктор химических наук

(специальность. 02.00.04 – Физическая химия), доцент

Начальник отдела новых технологий

ООО «Стройлайн»

Тел.: 8(951)667-55-95

E-mail: tchoup@mail.ru

Чуппина

Светлана Викторовна

13.11.2023

Подпись Чуппиной С.В. заверяю

Генеральный директор ООО «Стройлайн»

Адрес организации: 192019, г. Санкт-Петербург,

пр-кт Обуховской Обороны, д. 17 ЛИТЕР А, пом. 3-н

<https://stroylinespb.ru>



Кесарева Е.А.

Вход. № 05 - 4447
« 21 » 11 2023 г.
подпись