

Заключение диссертационного совета 24.2.312.01, созданного на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации,  
по диссертации на соискание ученой степени кандидата наук  
аттестационное дело № \_\_\_\_\_  
решение диссертационного совета от 26.12.2023 г. № 11

О присуждении Старостину Антону Сергеевичу, гражданину Российской Федерации, ученой степени кандидата химических наук.

Диссертация «Физико-химические закономерности кристаллизации воды на границе раздела фаз на текстурированных гидрофобных поверхностях» по специальности 1.4.4. Физическая химия принята к защите 24.10.2023 г. (протокол заседания № 9) диссертационным советом 24.2.312.01, созданным на базе федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования (ФГБОУ ВО) «Казанский национальный исследовательский технологический университет», Министерство науки и высшего образования Российской Федерации, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68; совет утвержден приказом Рособнадзора от 18.01.2008 г. № 1–50 (приказом Минобрнауки России № 714/нк от 02.11.2012 г. диссертационный совет 24.2.312.01, созданный на базе ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет», признан соответствующим действующим требованиям «Положения о совете...», приказом Минобрнауки России №561/нк от 03.06.2021 г. диссертационному совету 24.2.312.01 установлены полномочия по защитах диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук, на соискание ученой степени доктора наук на срок действия номенклатуры научных специальностей).

Соискатель Старостин А.С., 31.05.1988 года рождения, в 2010 г. окончил государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Пермский государственный технический университет». В период подготовки диссертации (с 01.07.2010 г. по 30.06.2013 г.) соискатель Старостин Антон Сергеевич обучался в очной аспирантуре Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук по специальности 02.00.04 (1.4.4) – Физическая химия. Работает в должности научного сотрудника

лаборатории многофазных дисперсных систем «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Минобрнауки России.

Диссертация выполнена в лаборатории многофазных дисперсных систем «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук, Минобрнауки России.

Научный руководитель – доктор технических наук, профессор Вальцифер Виктор Александрович, заведующий лабораторией многофазных дисперсных систем, заместитель директора по научной работе «Института технической химии Уральского отделения Российской академии наук» – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки Пермский федеральный исследовательский центр Уральского отделения Российской академии наук.

Официальные оппоненты:

– **Чуппина Светлана Викторовна** – доктор химических наук, доцент, Общество с ограниченной ответственностью «Стройлайн» (г. Санкт-Петербург), отдел новых технологий, начальник отдела;

– **Емельяненко Александр Михайлович** – доктор физико-математических наук, Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, лаборатория поверхностных сил, заведующий, дали положительные отзывы на диссертацию.

Ведущая организация – федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Волгоградский государственный технический университет» (ВолгГТУ), в своем положительном отзыве, подписанном доктором химических наук, профессором, академиком РАН, заведующим кафедрой аналитической, физической химии и физико-химии полимеров Новаковым Иваном Александровичем, указала, что в работе получены микротекстурированные супергидрофобные поверхности, обладающие антиобледенительными свойствами. Работа представляет собой законченное исследование, выполненное на высоком теоретическом и экспериментальном

уровне, содержит решение задачи выявления основных закономерностей кристаллизации воды на текстурированных гидрофобных поверхностях, что вносит существенный вклад в развитие физической химии, а предложенные подходы для расчета физических барьеров могут быть использованы при разработке технологий, обеспечивающих защиту поверхностей от обледенения. Диссертационная работа Старостина А.С. «Физико-химические закономерности кристаллизации воды на границе раздела фаз на текстурированных гидрофобных поверхностях» по своей актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости полученных результатов соответствует требованиям п.9 Положения о присуждении ученых степеней, утвержденного постановлением Правительства Российской Федерации № 842 от 24 сентября 2013 г. (в действующей редакции), предъявляемым к кандидатским диссертациям, а ее автор, Старостин Антон Сергеевич, заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Соискатель имеет 14 опубликованных работ, все по теме диссертации, в том числе: 10 – статьи (объемом 83 страницы) в изданиях, входящих в Перечень ведущих рецензируемых научных журналов и изданий, рекомендованных ВАК Минобрнауки России, 4 – материалы конференций различного уровня в виде статей и тезисов докладов. В диссертации отсутствуют недостоверные сведения о работах, опубликованных соискателем ученой степени, заимствованный материал без ссылки на его авторов и/или источник заимствования, а также результаты научных работ, выполненных Старостиным А.С. в соавторстве, без ссылок на своих соавторов. Авторский вклад соискателя составляет около 91%.

Наиболее значимые работы соискателя:

1. Grynyov R. Superoleophobic Surfaces Obtained via Hierarchical Metallic Meshes / R. Grynyov, E. Bormashenko, G. Whyman, Y. Bormashenko, A. Musin, R. Pogreb, **A. Starostin**, V. Valtsifer, V. Strelnikov, A. Schechter, S. Kolagatla // *Langmuir*. – 2016. – Vol. 32. – Is. 17. – P. 4134–4140. DOI: 10.1021/acs.langmuir.6b00248 (Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; Q1 – согласно международной классификации; согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 22.06.2023 г. №1-пл/2 журнал относится к категории K1).

2. **Starostin A.** Drop-wise and film-wise water condensation processes occurring on metallic micro-scaled surfaces / **A. Starostin**, V. Valtsifer, Z. Barkay, I.

Legchenkova, V. Danchuk, E. Bormashenko // Applied Surface Science. – 2018. – Vol. 444. – P. 604–609. DOI: 10.1016/j.apsusc.2018.03.065 (Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; Q1 – согласно международной классификации; K1 – согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 22.06.2023 г. №1-пл/2).

3. **Starostin A.** Robust icephobic coating based on the spiky fluorinated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles / **A. Starostin**, V. Strelnikov, V. Valtsifer, I. Lebedeva, I. Legchenkova, E. Bormashenko // Scientific reports. – 2021. – V. 11. – Is.1. – Id. 5394. DOI: 10.1038/s41598-021-84283-w (Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; Q1 – согласно международной классификации; K1 – согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 22.06.2023 г. №1-пл/2).

4. **Starostin A.** Three scenarios of freezing of liquid marbles / **A. Starostin**, V. Strelnikov, L. Dombrovsky, S. Shoal, E. Bormashenko // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. – 2022. – Vol. 636. – Id. 128125. DOI: 10.1016/j.colsurfa.2021.128125 (Согласно п.5 Приказа №1586 от 12.12.2016 г. с поправками согласно Приказу № 99 от 12.03.2018 г.; Q1 – согласно международной классификации; K1 – согласно рекомендациям ВАК при Минобрнауки России от 22.06.2023 г. №1-пл/2).

На автореферат диссертации поступили отзывы от: доктора химических наук, профессора, член-корреспондента РАН, руководителя Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова – обособленного структурного подразделения ФГБУН «Федеральный исследовательский центр «Казанский научный центр Российской академии наук» **Карасика А.А.**; кандидата химических наук, научного сотрудника лаборатории гетероциклических соединений ФГБУН Институт органического синтеза им. И.Я. Постовского Уральского отделения Российской академии наук **Квашнина Ю.А.** и доктора химических наук, профессора РАН, директора того же Института **Вербицкого Е.В.**; доктора технических наук, профессора, начальника управления научной деятельностью ФАУ «Центральный аэрогидродинамический институт имени профессора Н.Е. Жуковского» **Ковалева И.Е.**; доктора химических наук, заведующего лабораторией неорганического синтеза ФГБУН Институт химии твердого тела Уральского отделения Российской академии наук **Линникова О.Д.**; кандидата химических

наук, доцента, ведущего научного сотрудника, заведующего лабораторией химии растительных полимеров Института химии Коми научного центра Уральского отделения Российской академии наук ФГБУН Федеральный центр «Коми научный центр Уральского отделения Российской академии наук» **Удратиной Е.В.** и доктора химических наук, профессора, академика РАН, главного научного сотрудника, заведующего лабораторией органического синтеза и химии природных соединений того же Института **Кучина А.В.**;

Все отзывы **положительные**. Имеются замечания, вопросы и пожелания:

1. Будет ли изменяться направление фронта кристаллизации для переохлажденных капель воды? 2. Как объясняются значительное увеличение площади межфазной границы и снижение значения краевого угла при охлаждении капли? (**Карасик А.А.**); 1. Присутствуют немногочисленные опечатки (**Квашнин Ю.А.** и **Вербицкий Е.В.**); 1. Раздел 3.7, посвященный оценке антиоблединительных свойств исследуемых поверхностей, представлен достаточно сжато, хотелось бы увидеть более расширенные исследования по оценке антиоблединительной способности; 2. Желательно также провести исследования более длительного и полного цикла, направленные на оценку стабильности антиоблединительных свойств, а также оценить адгезионное воздействие льда с поверхностью (**Ковалев И.Е.**); 1. Из автореферата не ясно, какой материал (материалы) использовался в качестве подложки для изучения углов смачивания, процессов конденсации и поверхностной кристаллизации воды. Если это оксид алюминия, то почему был выбран именно он? Или имеется в виду плёнка оксида алюминия на поверхности металлического алюминия? 2. В работе также не указан способ подготовки поверхности для последующего исследования смачивания, процессов конденсации и поверхностной кристаллизации воды. Не указана её шероховатость и т.п. Из-за этого все представленные в автореферате результаты носят довольно абстрактный, отвлечённый характер; 3. На рис. 3.1.2. показано, что энергетический барьер смачивания может иметь отрицательные значения. Что это означает? Каков физический смысл полученных отрицательных значений? 4. На рис. 3.3.1.А показана зависимость изменения радиуса капли воды от времени. Автор выделяет три периода роста радиуса капли. На мой взгляд, их на самом деле четыре. Первый период роста, который автор игнорирует, относится к самому началу процесса, к промежутку времени 0-5 с. Тут наблюдается скачкообразный рост

радиуса от нуля до примерно 0,2 мкм. Правда, в этом периоде измерений имеется всего одна экспериментальная точка. Если эта точка не ошибка эксперимента, то чем объясняется столь резкий рост размеров капли в этот период времени (0-5 с), а затем замедление роста в последующий первый (по классификации автора) период роста (5-23 с) с дальнейшим увеличением во второй период роста (23-53 с) и снова падением в третий период (53-105 с), т.е. почему наблюдаются такие колебания в скорости роста радиуса капли со временем? Чем это объясняется? 5. Замечу, что если же первая экспериментальная точка на рис. 3.3.1.А является ошибкой эксперимента, то тогда экстраполяция прямой 1-й стадии роста капли до момента начала измерений (время равно 0 с) показывает, что уже в момент начала измерений радиус капли был равен примерно 1,4 мкм. Экстраполяция же этой прямой в область отрицательных значений времени до пересечения с осью абсцисс показывает, что время зарождения капли на поверхности подложки равно примерно -20 с. Это свидетельствует о том, что капля образовалась на подложке ещё за 20 с до начала измерений её радиуса. Подобный метод измерения и экстраполяции размеров кристаллов сульфата кальция я использовал в своей старой работе (Linnikov O.D. Investigation of the initial period of sulphate scale formation. Part 1. Kinetics and mechanism of calcium sulphate surface nucleation at its crystallization on a heat-exchange surface // Desalination, 1999, v. 122, p. 1-13.) для определения времени зарождения кристаллов на поверхности металлической подложки. *Для наглядности в тексте отзыва приведена копия рисунка из статьи автора отзыва*; 4. На рис. 3.4.1. в середине первых двух капель имеются какие-то белые прямоугольники. Что это? (**Линников О.Д.**); 1. В автореферате не приведены основные характеристики полученных текстурированных поверхностей, подтверждающих их гидрофобные/супергидрофобные свойства, например, значения краевого угла, угла скатывания, гистерезиса краевого угла; 2. Непонятен состав гидрофобной композиционной поверхности; 3. Нет пояснения, в чем отличие взаимодействия используемых гидрофобизаторов с обрабатываемой поверхностью, каков тип адсорбции характерен для того или иного гидрофобизирующего реагента; 4. Рисунки 3.1.1 и 3.1.2 содержат опisku в легенде: вместо НК (нонановая кислота) написана аббревиатура ПК (**Удоратина Е.В. и Кучин А.В.**).

Выбор официальных оппонентов проводился из числа специалистов, компетентных в области физикохимии гидрофобных и супергидрофобных

поверхностей, а также органосиликатных материалов и покрытий, обосновывался их публикационной активностью в этой области и способностью дать профессиональную оценку новизны и научно-практической значимости диссертационного исследования.

Ведущая организация – ВолгГТУ – широко известна своими достижениями в области физической химии полимеров и защитных гидрофобных и супергидрофобных покрытий. Сотрудниками ВолгГТУ достигнуты большие успехи в изучении супергидрофобных покрытий на основе сополимеров глицидилметакрилата и (фтор)алкилметакрилатов, в частности, их влияния на поверхностную энергию и лиофильные свойства обрабатываемой поверхности, модификации поверхности пленочных хитозановых материалов альдегидами для контроля смачиваемости и биодegradации, а также получении супергидрофобных покрытий на поверхности алюминия. По этому направлению в лаборатории кафедры аналитической, физической химии и физико-химии полимеров, на заседании которой обсуждался отзыв на диссертацию Старостина Антона Сергеевича, опубликовано большое количество статей в таких журналах, как, например, Journal of Applied Polymer Science, Polymers, Polymer Science, Series A, Polymer Bulletin, Коллоидный журнал и др., материалы неоднократно докладывались на международных и российских конференциях.

**Диссертационный совет 24.2.312.01 отмечает, что наиболее существенные результаты, полученные лично соискателем, и их научная новизна заключаются в следующем:**

- *установлено* влияние локальных энергетических барьеров смачивания на формирование режимов конденсации водяного пара на твердых поверхностях при положительных температурах;
- *доказано* влияние межфазной границы раздела жидкость/твердое тело на скорость теплообмена между жидкостью и подложкой, как следствие, на скорость движения фронта кристаллизации в водяной капле;
- *установлена* корреляция направления температурного градиента поверхности с направлением движения фронта кристаллизации в водяной капле;
- *проведена оценка* антиобледенительной способности исследуемых текстурированных поверхностей при отрицательной температуре и

показана их эффективность при нескольких циклах кристаллизации и плавления.

**Теоретическая значимость исследования обоснована тем, что:**

- *выявлены* закономерности кристаллизации водяных капель в зависимости от физико-химических параметров твердой поверхности;
- *определены* основные физико-химические параметры поверхности, обеспечивающие формирование гетерогенного режима смачивания типа Касси-Бакстер;
- *установлены* основные теплофизические параметры подложки и условия изменения нестационарного температурного поля, при которых происходит изменение направления движения фронта кристаллизации в водяной капле.

**Значение полученных соискателем результатов исследования для практики подтверждается тем, что** текстурированные гидрофобные поверхности, обладающие высоким энергетическим барьером смачивания, могут служить в качестве эффективных материалов в борьбе с поверхностным обледенением в таких областях как авиационная промышленность, электроэнергетика, телекоммуникации, спутниковая связь и других смежных областях. В работе содержится новый фактический материал, который может быть полезен при обсуждении насущных вопросов физической химии: о роли межфазной границы раздела при взаимодействии твердой поверхности с водными растворами; о роли энергетических барьеров смачивания и теплопереносе при межфазных взаимодействиях.

**Оценка достоверности результатов исследования выявила:**

- *применение* современных методов исследования, а также сбора и обработки информации с привлечением международных баз данных;
- *воспроизводимость результатов*, полученных с использованием комплекса современных физико-химических методов исследования в сочетании с методами математического расчета теплофизических параметров;
- *подкрепление выводов*, сформулированных в диссертации, убедительными экспериментальными данными.

Все это подтверждает **достоверность и обоснованность** полученных результатов и сделанных на их основе выводов.



**Личный вклад соискателя** состоит в том, что в диссертации представлены результаты исследований, выполненных лично автором или при его непосредственном участии. Диссертант принимал участие в постановке цели и решаемых в работе задач; выполнении экспериментов по получению и исследованию гидрофобных характеристик текстурированных поверхностей, исследованию процессов конденсации и кристаллизации водяных капель; в получении и обработке экспериментальных данных для проведения расчета локальных энергетических барьеров, а также теплофизических параметров процесса кристаллизации; в моделировании процесса поверхностного обледенения; в обсуждении, систематизации, обобщении полученных результатов, а также в написании статей, представлении докладов по теме диссертации на научных конференциях и семинарах.

По своему содержанию диссертация соответствует паспорту специальности 1.4.4. Физическая химия по следующим его пунктам: в части п. 2. Изучение термодинамических аспектов фазовых превращений и фазовых переходов; п. 3. Определение термодинамических характеристик процессов на поверхности, установление закономерностей адсорбции на границе раздела фаз и формирования активных центров на таких поверхностях; п. 7 Макрокинетика, механизмы сложных химических процессов, физико-химическая гидродинамика, растворение и кристаллизация.

**Рекомендации по использованию результатов диссертационного исследования.** Материалы диссертации могут быть использованы научными организациями и учебными заведениями, работающими в области физической химии, такими как ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», ФГБУН Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина Российской академии наук, ФГБУН Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семенова (г. Москва), ФГБОУ ВО «Казанский национальный исследовательский технологический университет» (г. Казань), ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет», ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный технологический институт (технический университет)» (г. Санкт-Петербург), ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» (г. Нижний Новгород) и другими.

В ходе защиты диссертации не было высказано критических замечаний; соискатель исчерпывающе ответил на вопросы, задаваемые ему в ходе заседания.

Диссертационным советом сделан вывод, что рассматриваемая диссертация является законченной научно-квалификационной работой и соответствует п. 9 «Положения о присуждении ученых степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ №842 от 24.09.2013 г. (в действующей редакции).

На заседании 26.12.2023 г. диссертационный совет 24.2.312.01 принял решение: за установление основных закономерностей кристаллизации воды на текстурированных гидрофобных поверхностях, получение обширного фактического материала о локальных энергетических барьерах смачивания и нуклеации в зависимости от химической природы поверхности, установление роли межфазной границы и режима смачивания на теплопередачу присудить Старостину А.С. ученую степень кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

При проведении тайного голосования диссертационный совет 24.2.312.01 в количестве 19 человек, из них 5 докторов наук по специальности 1.4.4. Физическая химия, участвовавших в заседании, из 22 человек, входящих в состав совета, проголосовал: за – 19, против – нет, недействительных бюллетеней – нет.

Председатель  
диссертационного совета

Ученый секретарь  
диссертационного совета



В.П. Барабанов

Е.В. Николаева

26.12.2023 г.