

## **Отзыв**

Официального оппонента Чувилина Евгения Михайловича на диссертацию Молокитиной Надежды Сергеевны «Строение и устойчивость дисперсий льда, стабилизованных гидрофобизированным кремнеземом», представленную на соискание ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.08 – инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение.

### **Актуальность.**

Работа Молокитиной Н.С. посвящена актуальному физико-химическому направлению – созданию новых ледяных дисперсных систем и анализу их устойчивости в условиях нагревания-охлаждения, фазовых переходов, включающих замерзания, оттаивания, образования и разложения газовых гидратов. В работе Молокитиной Н.С. использован инновационный метод получения устойчивых водных (ледяных) дисперсий, основанных на стабилизирующей роли гидрофобизированного нанокремнезема. Экспериментальное получение устойчивых высокодисперсных фаз льда и воды расширяет наши представления об механизмах формирования и условиях существования криогенных дисперсных сред, несет потенциальную возможность открытия их новых свойств и характеристик, которые могут найти практическое применение. В частности, синтез высокодисперсных ледяных образований с низкой плотностью может иметь перспективу использования в газогидратных технологиях. Возможно использование данных ледяных образований и в качестве теплоизоляционных экранов при мелиорации мерзлых грунтов, однако это требует проведение специальных экспериментальных исследований по определению тепловых характеристик этих экранов в широком температурном интервале.

### **Степень обоснованности научных положений, выводов и рекомендаций.**

Работа состоит из 3 глав, введения, заключения и списка используемой литературы и насчитывает 112 страниц. В целом показан достаточно полный литературный обзор по вопросам получения и применения пористого льда, изученности водных дисперсий, стабилизованных гидрофобизированным нанокремнеземом, а также по свойствам поливинилового спирта и его применению для решения задач инженерной геокриологии. Своё изложение автор сопровождает большим количеством иллюстрационного материала, в том числе непосредственно полученным автором. В целом литературный

обзор автор излагал под углом практического использования пористого льда, однако при этом некоторые теоретические аспекты формирования высокодисперсных систем оказались недостаточно раскрыты.

Методическая глава (глава 2) содержит полное и понятное описание объекта исследования, приборов и последовательности действий. Методическая глава представляет наибольшую ценность данной работы. Именно на основе методических разработок автора были получены два патента. Для изучения объекта исследования автор использовал современные, высокоэффективные методы исследования: дифференциальный термический анализ, оптическую микроскопию, ядерный магнитный резонанс. Заслуживает внимание высокое качество проводимых экспериментальных работ, что находит отражение в тщательности подготовки объекта к исследованию, в детальности оценки точности измерений. Следует отметить большой объем экспериментальных работ, выполненных автором для обоснования результатов исследований.

Особое значение имеет глава 3, где на основе физического моделирования анализируется состав и строение замороженных водных дисперсий, а также оценивается их устойчивости к циклам замораживания-оттаивания.

Среди наиболее значимых достижений диссертанта можно выделить следующее:

- 1) Выявлено, что строение замороженной “сухой воды” определяется содержания в ней гидрофобного аэросила.
- 2) Доказано, что гидрофобный аэросил в “сухой воде” инициирует нуклеацию льда.
- 3) Установлен характер влияния гидрофобного аэросила в “сухой воде” и замены воды на водный раствор поливинилового спирта на устойчивость “сухой воды” к циклам замерзания/оттаивания.

### **Оценка новизны и достоверности результатов.**

Если анализировать основные достижения диссертанта, то можно сделать главный вывод, что многое в работе сделано впервые. Действительно до настоящей работы отсутствовали данные о строении дисперсий льда, стабилизованных гидрофобизированным нанокремнеземом, и факторах влияющих на формирование таких дисперсий.

Автором впервые получены экспериментальные данные о пороговой температуре замерзания воды, температуре плавления льда в дисперсии “сухая вода”. Это позволило доказать, что пороговая температура замерзания переохлажденной воды в микрокаплях дисперсной фазы «сухой воды» существенно (на десятки градусов) больше пороговой температуры замерзания такого же количества воды, не контактирующей с твердой поверхностью. Заслугой автора является экспериментально установленная устойчивость к циклам замерзания/оттаивания воды в дисперсиях, стабилизованных гидрофобным аэросилом. Было показано, что она возрастает с увеличением содержания гидрофобного аэросила в этих дисперсиях. При этом замена воды на водный 5% раствор поливинилового спирта приводит к значительному повышению устойчивости водных дисперсий, стабилизованных гидрофобным аэросилом, к циклам замерзания/оттаивания.

Достоверность и обоснованность работы Н.С. Молокитиной определяется использованием:

- надежных исходных данных по объекту исследования;
- современных инструментальных методов исследования;

анализа погрешностей при экспериментальных измерениях и детального анализа экспериментальных данных.

Основные положения работы изложены в семнадцати публикациях, в том числе в шести статьях, включенных в Перечень ВАК РФ.

### **Замечания по диссертационной работе.**

- 1) В литературном обзоре недостаточно рассмотрены теоретические аспекты формирования высокодисперсных систем, какими являются изучаемые объекты.
- 2) При исследовании замораживания «сухой воды» массовая доля гидрофобного аэросила в образцах задавалось от 3 мас.%, непонятно почему были выбрана именно эта нижняя граница, хотя логично предположить, что для изучения нуклеации льда следует брать и меньшее содержание.
- 3) В работе отмечается, что при замораживании «сухой воды» ее плотность практически не менялась, а что происходит с пористостью дисперсной системы, наблюдалось ли при этом перераспределение влаги.

- 4) При оценке устойчивости изучаемой среды при циклах замораживания-оттаивания не анализируется влияние скорости охлаждения и диапазона температурных изменение.
- 5) При исследовании устойчивость водных дисперсий к циклам промерзания оттаивания не отмечено, почему был взят именно 5% поливиниловый спирт, а не другой концентрации.
- 6) Нет объяснения почему плотность замороженной воды «сухой воды» с увеличением содержания гидрофобного аэросила уменьшается.
- 7) Неполно обоснована возможность практического использования полученных разработок, в частности нет анализа преимуществ исследуемых ледяных дисперсий, стабилизованных гидрофобным аэросилом в качестве теплоизоляционного материала по сравнению с другими материалами.
- 8) Диссертант отмечает, но не раскрывает значимость выполненных исследований для изучения газогидратных образований.
- 9) В тексте диссертации и в автореферате имеются отдельные повторы, так в автореферате два предложения на четвертой странице полностью воспроизводятся на восьмой странице.
- 10) Утверждение, что уменьшение плотности дисперсий льда приводит к росту ее теплопроводности (тринадцатая страница автореферата) требует обоснований.

## **Заключение.**

Диссертация представляет собой законченный научно-исследовательский, труд, выполненный автором самостоятельно на высоком научном уровне. В работе исследованы особенности строения замороженной сухой воды и замороженных водных дисперсий поливинилового спирта, стабилизованных гидрофобизированным нанокремнеземом и определены их устойчивость к циклам замерзания/оттаивания водной фазы. Выполненная работа находится на стыке различных научных направлений, физики, химии, геокриологии и грунтоведения. В ней рассмотрено поведение высокодисперсных водных и ледяных систем в условиях наличия наночастиц оксида кремния. Эта работа является пионерной, имеющей хорошие перспективы для дальнейших научных разработок и практического использования результатов для решения задач геокриологии.

Автореферат соответствует основному содержанию работы.

Диссертационная работа отвечает основным пребываниям Положения о присуждении ученых степеней ВАК Минобрнауки РФ, а ее автор, Молокитина Надежда Сергеевна, заслуживает присуждения ученой степени кандидата технических наук по специальности 25.00.08 – инженерная геология, мерзлотоведение и грунтоведение

Доцент Геологического факультета

МГУ им. М.В.Ломоносова,

канд.геол.-мин. наук

Е.М.Чувилин

