

## **ОТЗЫВ**

официального оппонента на диссертационную работу **Шишулина Александра Владимировича** «Термодинамические закономерности влияния на фазовые равновесия состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных органических расслаивающихся систем», представленную на соискание ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

**Актуальность работы.** Диссертационная работа **Шишулина Александра Владимировича** посвящена исследованиям пористых гибридных материалов с включениями многокомпонентных жидких систем в порах малого объема. Известно, что аддитивные технологии и технологии на основе химических процессов в порах и каплях малого объема привлекают повышенный интерес исследователей с позиции уникальных физико-химических свойств и особенностями фазового состава систем малого объема. Такие технологии служат основной материалов-моделей биологических тканей, матриц нанореакторов, высокоэффективных теплоизоляционных материалов, и др.

Исследования, связанные с изучением фазового состава систем малого объема сильно усложняется тем, что термодинамические параметры (температуры, давления) фазовых переходов, число и равновесный состав сосуществующих фаз и их термодинамическая стабильность зависят от морфологии всех существующих межфазных границ, а также ряда других факторов. С этим связана проблема, что многочисленные, накопленные в справочной литературе диаграммы, не применимы к микро и наноразмерным объектам.

Таким образом, равновесный фазовый состав систем малого объема, а также факторы, влияющие на него, определяют комплекс функциональных свойств материала, анализ данных факторов и установление закономерностей являются актуальной задачей.

Основу работы представляет созданная автором термодинамическая модель, описывающая влияние состава и морфологии границ раздела органических расслаивающихся систем малого объема на фазовые равновесия и анализ основных закономерностей на примере ряда бинарных смесей. В диссертационной работе приведен ряд не известных ранее эффектов при фазовых превращениях в системах малого объема.

**Научная новизна** данной работы состоит в следующем.

Для органических и полимерных систем проведено моделирование фазовых равновесий в каплях малого объема.

Для полимер-содержащих систем установлены области размеров капель, при которых фазовые равновесия зависят от объема и морфологии. Также получены модельные зависимости взаимных растворимостей компонентов от объема капли и температуры. Продемонстрирована возможность образования в подобных системах нескольких вариантов метастабильных фаз, а также выявлены характерные температурные области их существования.

Выявлен и проанализирован эффект, заключающийся в том, что при расслаивании смесей различного исходного состава в каплях малого объема состав образующихся фаз зависит от исходного состава смеси.

Получены зависимости влияния морфологии капель нестабильных систем, на равновесный состав образующихся при расслаивании фаз и их термодинамическую устойчивость.

Продемонстрирована возможность реализации нелинейных и немонотонных зависимостей взаимных растворимостей компонентов от размера и формы капли, обусловленных конкуренцией ряда механизмов.

**Степень достоверности полученных результатов** основывается на использовании известных теоретических положений химической термодинамики и выборе физико-химических моделей, которые согласно литературным источникам адекватно описывают полученные данные изучаемых систем в макроскопическом состоянии. Основные результаты по теме диссертационного исследования представлены в 20 публикациях, из

которых 10 – в рецензируемых научных изданиях, входящих в ведущие международные базы данных Scopus и Web of Science, 2 – главы в коллективных монографиях, индексируемых в Scopus, и 8 – материалы конференций.

**Анализ содержания диссертации.** Работа представлена в виде рукописи объемом 126 страниц и состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ автора по теме диссертации, содержащего 20 наименований, и списка литературы, содержащего 145 источников. Диссертация также содержит 41 рисунок.

**Во Введении** сформулирована актуальность работы и ее цель и задачи, отмечена научная новизна работы, а также указаны сведения об аprobации и степени достоверности полученных результатов, научных достижениях автора и его личном вкладе в получение результатов исследования, публикациях.

**Глава 1** содержит обзор представленных на данный момент в литературе теоретических и экспериментальных исследований характерных особенностей фазовых равновесий и превращений в структурах малого объема, а также различных факторов, управляющих фазовыми превращениями в таких структурах, и методов теоретического их описания.

Раздел 1.1 посвящен эффектам при фазовых превращениях в однокомпонентных структурах малого объема; раздел 1.2 – особенностям фазовых равновесий и превращений в бинарных системах и различным подходам для их теоретического описания. Раздел 1.3 посвящен обсуждению границ применимости термодинамического подхода для описания состояния структур малого объема и обоснованию возможности его использования при рассмотрении объектов настоящей работы.

В Главе 2 представлен термодинамический метод моделирования фазовых равновесий в структурах малого объема, использованный Александром Владимировичем в диссертационной работе, а также подходы, применяемые для описания морфологии структур и наглядного представления полученных закономерностей. С помощью описанных в Главе 2 методов получены результаты, представленные в Главах 3, 4 и 5.

**Глава 3** посвящена исследованию влияния объема капель расслаивающейся смеси на характеристики состояния фазового равновесия в диапазоне температур до верхней критической температуры растворения. Объектами моделирования являются капли эквимолярного состава «полибутиадиен – полистирол» различного диаметра с *core-shell*-структурой. При этом анализ построенных в Главе 3 диаграмм, описывающих особенности фазовых равновесий в каплях малого объема, позволил впервые выявить ряд закономерностей, а также предоставить им термодинамическую интерпретацию на основе трех механизмов понижения свободной энергии системы.

В **Главе 4** приведен специфический эффект, связанный с влиянием исходного химического состава расслаивающейся смеси на характеристики фазовых равновесий при расслаивании. Объектами моделирования являются сферические капли систем «полибутиадиен – полистирол» и «вода–фенол» различного состава. Полученные закономерности являются следствием реализации трех разных механизмов.

В **Главе 5** представлены результаты исследования влияния морфологии капель систем «вода–бутанол-1», «вода–фенол» и «полибутиадиен – полистирол» на фазовые равновесия при расслаивании. Рассмотрение таких структур представляет особенный интерес при моделировании изменения равновесного фазового состава в каплях расслаивающихся смесей, локализованных в порах различной формы, или, например, в случае капель на подложках при их растекании, что может быть легко реализовано в рамках предложенных автором моделей.

**Заключение** содержит основные результаты диссертационного исследования.

В ходе ознакомления с результатами работы, возникли следующие вопросы и замечания:

1. В диссертации и автореферате «продемонстрирована возможность образования в подобных системах нескольких вариантов метастабильных

*фаз, а также выявлены характерные температурные области их существования» уточните, какие определены варианты метастабильных фаз?*

*2. В диссертации и автореферате «установление области характерных размеров капель, в которой реализуются зависимости фазовых равновесий от объема, .....» объясните, что означает понятие **характерный размер капель**?*

*3) В диссертации и автореферате «для капель малого объема расслаивающихся полимерсодержащих систем получены качественные зависимости взаимных растворимостей компонентов» - уточните, что означает **качественные** зависимости, не количественные или понятие несет другой смысл?*

*4) В диссертации и автореферате (научная новизна) «выявлен и проанализирован эффект, заключающийся в том, что при расслаивании смесей различного исходного состава в каплях малого объема состав образующихся фаз зависит от исходного состава смеси. Известны ли экспериментальные результаты, подтверждающие это утверждение?*

*5) В диссертации (стр. 74) и автореферате «для характеристики сложной и нерегулярной, способной к непрерывным изменениям формы капель удобно использовать параметр, названный «коэффициентом формы» уточните, это общепринятый термин?*

*6) В диссертации и автореферате «для полимерсодержащих систем установлены области размеров капель, при которых фазовые равновесия зависят от объема и морфологии». Какие экспериментальные данные, подтверждающие это утверждение?*

*7) Замечания технического характера – ряд рисунков в диссертации (36,37 и др.) и автореферате (4-6) плохого качества.*

Научные публикации и автореферат в полной мере отражают содержание и основные выводы диссертации.

Диссертационное исследование по поставленным целям, решенным задачам и полученным результатам соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчет термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности. Диссертационная работа Шишулина Александра Владимировича «Термодинамические закономерности влияния на фазовые равновесия состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных органических расслаивающихся систем» соответствует требованиям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного Постановлением Правительства от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), а ее автор заслуживает присуждения ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. – физическая химия.

Официальный оппонент:

*Голованова Ольга Александровна,*

доктор геолого-минералогических наук, профессор, заведующая кафедрой неорганической химии, Федеральное государственное автономное образовательное учреждение «Омский государственный университет им. Ф.М. Достоевского»,

644077, г. Омск, пр-кт Мира, 55а.

E-mail: [golovanova2000@mail.ru](mailto:golovanova2000@mail.ru). тел. 89039804078

Дата *07. 04. 2023*

Подпись О.А. Головановой заверяю

Ученый секретарь ученого совета

ФГБОУ ВО «ОмГУ им.

Ф.М. Достоевского»



*Рогалева*  
О.С. Рогалева