

# **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.** Физические и химические свойства систем малого объема и фазовые превращения в них давно вызывают интерес исследователей. Потребность в этих исследованиях возрастает с развитием аддитивных технологий, спрей-технологий и расширением области применения наноматериалов. Особенности фазовых превращений в системах малого объема проявляются в смещении характеристических линий и точек на фазовых диаграммах по сравнению с диаграммами для макросистем, причем величина смещения может быть весьма значительной и зависит от целого ряда характеристик системы. Поэтому при описании процессов и свойств систем малого объема справочные данные о фазовых равновесиях требуют существенного уточнения с учетом множества эффектов. В двух- и многокомпонентных системах представленные в литературе немногочисленные оценки могут едва ли быть сопоставленными между собой для формирования общей картины явления в силу существенных различий в методах описания, малой его детальности (преимущественно сводящегося к зависимостям температур фазовых превращений от морфологии), узкого класса рассматриваемых систем, ограниченных по преимуществу бинарными сплавами металлов и полуметаллов.

В настоящей работе автором создана термодинамическая модель, описывающей влияние состава и морфологии границ раздела органических расслаивающихся систем малого объема на фазовые равновесия и анализ основных закономерностей на примере ряда бинарных смесей. Автором разработаны и применены методы параметрического описания морфологии границ раздела для систем, представляющих собой капли расслаивающихся растворов со структурой *core-shell*, описывающие широкий спектр возможных реальных геометрических конфигураций, а также учитывающие возможность непрерывной деформации капли. В работе продемонстрирован целый ряд не фиксировавшихся ранее возможных эффектов при фазовых превращениях в системах малого объема.

**Научная новизна** данной работы состоит в следующем. Для органических и полимерных систем выполнено моделирование фазовых равновесий в каплях малого объема.

Для полимерсодержащих систем установлены области размеров капель, при которых фазовые равновесия зависят от объема и морфологии. Для капель малого объема расслаивающихся полимерсодержащих систем получены качественные зависимости взаимных растворимостей компонентов от объема капли и температуры. Также 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. Зависимости состава образующихся фаз от размера капли также различаются при различном исходном составе смеси. Данный эффект обусловлен существованием нескольких возможных механизмов понижения функции Гиббса системы. Получены качественные зависимости влияния морфологии капель расслаивающихся 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 различных механизмов понижения функции Гиббса системы.

**Степень достоверности полученных результатов** основывается на корректном применении известных теоретических положений химической термодинамики и выборе физико-химических моделей, которые согласно литературным источникам адекватно описывают экспериментальные данные исследуемых систем в макроскопическом состоянии. Разработанные для описания систем малого объема модели обеспечивают непрерывный переход при изменении объема от фемто- и пиколитровых до макроскопических значений.

Основные результаты по теме докторской диссертации 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.

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

**В Введении** сформулирована актуальность работы и ее цель и задачи, отмечена научная новизна работы, а также указаны сведения об апробации 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 в настоящей работе, а также применяющие подходы 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 являлись капли эквимолярного состава системы «полибутадиен – полистирол» различного диаметра с *core-shell*-структурой. Анализ построенных в Главе 3 диаграмм, описывающих особенности фазовых равновесий в каплях малого объема, позволяет впервые выявить целый ряд закономерностей, а также предоставить им термодинамическую интерпретацию на основе трех механизмов понижения свободной энергии системы.

В **Главе 4** рассмотрен специфический эффект, связанный с влиянием исходного химического состава расслаивающейся смеси на характеристики фазовых равновесий при расслаивании. Если в структурах макроскопического размера вариация состава смеси приводит лишь к изменению мольной доли существующих фаз (описываемому правилом рычага), но не меняет взаимную растворимость компонентов, то в структурах малого объема исходный состав смеси определяет не только мольную долю фаз, но и их равновесный состав. Объектами моделирования являются сферические капли систем «полибутадиен – полистирол» при  $T=300$  К и «вода–фенол» при  $T=298.15$  К различного состава с образованием *core-shell*-структуры при расслаивании; рассматриваются состояния, когда *shell*-фазы образованы растворами на основе полистирола и фенола. Полученные закономерности являются следствием реализации трех механизмов понижения функции

Гиббса системы, описанных в Главе 3.

В Главе 5 представлены результаты исследования влияния морфологии капель эквимолярного состава расслаивающихся систем «вода–бутанол-1» при  $T=303.15$  К, «вода–фенол» при  $T=298.15$  К и «полибутадиен – полистирол»  $T=300$  К на фазовые равновесия при расслаивании. В гетерогенном состоянии капли имеют *core-shell*-структуру со сферической *core*-фазой, при этом геометрическая конфигурация *shell*-фазы задается величиной коэффициента формы или фрактальной размерности. 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.

Для всех рассмотренных расслаивающихся систем продемонстрировано существенное влияние формы и размера капель на взаимные растворимости компонентов и объемную долю фаз, сосуществующих при расслаивании. Отдельного упоминания заслуживает интересный эффект, связанный с существованием в экстремумах растворимости как функции объема капли в определенном интервале фрактальных размерностей, продемонстрированный на примере системы «вода – фенол». Немонотонные зависимости взаимной растворимости компонентов от геометрических параметров структуры продемонстрированы авторами впервые.

В Заключении сформулированы основные результаты диссертационного исследования.

Вместе с тем, в ходе ознакомления с результатами работы возникли следующие замечания и вопросы по тексту диссертации:

1. На стр. 64 при упрощении уравнения Шишковского сказано, что при «больших» концентраций) оно аппроксимируется линейной функцией:  $\sigma_s(x_{1s}) = x_{1s}\sigma_1 + (1 - x_{1s})\sigma_2$ . Причем эта линейная зависимость используется и далее. Здесь не вполне ясен переход от уравнения Шишковского к данной формуле, и не объяснено значение «больших» концентраций, при которых этот переход правомерен. Почему же тогда на Рис. 24-27 изучается весь диапазон концентраций от 0 до 1.

2. На стр. 65 при расчете поверхностного натяжения внутренней (*core-shell*) границы используется формула среднего арифметического между поверхностными натяжениями внешней границы и вещества в *core*. Почему использована такая формула, а не другая, например, разность между поверхностными натяжениями этих двух веществ?

3. На стр. 76 для описания формы наночастиц предложено использование методов фрактальной геометрии. При этом связь поверхности с объемом осуществляется через

фрактальную размерность  $D$ . Однако в этом случае коэффициент формы оказывается зависимым от объема наносистемы через формулу (41). Такое определение коэффициента формы приведет в дальнейшем к большим трудностям. Мы не сможем сохранять форму при изотермическом всестороннем сжатии системы, либо при ее изобарическом нагреве. Это ясно видно из Рис. 30. Поэтому считаю, что объем системы (в отличие от площади поверхности) не должен зависеть от коэффициента формы. Поэтому считаю первый вариант определение коэффициента формы (на стр. 74) менее перспективным, чем второй со стр. 76.

4. Не ясно – о каких рис. 1-2 идет речь в начале стр. 78?
5. На стр. 79 и далее речь идет о термодинамической устойчивости *core-shell* наноструктуры. Однако неясно – каким образом описывалась зависимость поверхностной энергии системы PBD–PS различного диаметра от температуры? И также неясно – каким образом описывалась зависимость их поверхностной энергии диаметра наносистемы?
6. Каким критерием на стр. 81 определяется «низкая температура»?
7. Не ясно – какие параметры были неизменными при получении графиков Рис. 37, т.е. зависимости растворимости от эффективного радиуса и фрактальной размерности капли? Температура, давление, объем, форма (коэффициент формы) капли?
8. Неясно – каким путем определялся эффективный радиус капли с разной фрактальной размерностью?
9. Не ясно – какие параметры были неизменными при получении графиков Рис. 40, т.е. зависимости растворимости и объемной доли *core*-фазы от эффективного диаметра и коэффициента формы капли? Температура, давление, объем, фрактальная размерность?
10. На стр. 103 в п.5 сказано: «В каплях малого объема равновесный состав и объем сосуществующих в гетерогенном состоянии фаз являются функцией геометрических характеристик капли». Неясно – что такое «малый объем капли»? При каких температурах или давлениях это может нарушаться? Является ли этот вывод всеобщим или он касается только изученных веществ?

Приведенные замечания не снижают научную значимость полученных докторантом результатов и выводов работы и не влияют на ее положительную оценку. В целом докторская диссертация представляет собой законченную научно-квалификационную работу, актуальную в сфере расчета физических и химических свойств систем малого объема и при фазовых превращениях в них. Диссертация выполнена автором на достаточно высоком научном уровне.

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

Докторская диссертация 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** на тему «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.**

Я, Магомедов Махач Насрутдинович, даю согласие на включение своих персональных данных в документы, связанные с работой диссертационного совета, и их дальнейшую обработку.

Официальный оппонент:

**Магомедов Махач Насрутдинович,**

доктор физико-математических наук, главный научный сотрудник,

Института проблем геотермии и возобновляемой энергетики – филиала Федерального государственного бюджетного учреждения науки объединенного института высоких температур Российской академии наук (ИПГВЭ ОИВТ РАН),

367030, Республика Дагестан, г. Махачкала, ул. Шамиля, 39а.

E-mail: [mahmag4@mail.ru](mailto:mahmag4@mail.ru)

Отзыв составлен 15 апреля 2023

Подпись д. ф.-м. н. Магомедова Махача Насрутдиновича заверяю:

ученый секретарь ИПГВЭ ОИВТ РАН,

кандидат физико-математических наук

Казбеков Ачакан Гамзатович

