



УТВЕРЖДАЮ:

Проректор по научной работе

А.Ф.М.Н.

А.А. Куркин

«27» апреля 2023 г.

## ОТЗЫВ

ведущей организации федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексеева» 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 (химические науки)

Изучение многокомпонентных систем малого объема с фазовыми превращениями в твердом и жидким состояниях (наночастицы, капли), а также в каплях, локализованных на подложках или в порах, определяется интенсивным развитием жидкофазных технологий получения материалов, включая комплекс спрей-технологий, а также нанореакторов на базе пористых матриц. Однако в таких системах проявляется зависимость некоторых термодинамических характеристик фазовых превращений, равновесного состава существующих фаз от геометрических характеристик межфазных границ (размера и формы частиц и капель). Представленные в литературных источниках данные не дают возможности для формулировки обобщающих положений и выводов о физико-химических закономерностях в системах малых объемов и на границах раздела малых объемов фаз, поскольку достаточно ограничен круг исследуемых объектов, отличаются подходы в методах изучения и описания систем малых размеров. В связи с чем представленная работа актуальна.

**Содержание диссертационной работы.** Работа в виде рукописи объемом 126 страниц имеет традиционную структуру и включает: введение, пять глав,

заключение, список работ автора по теме диссертации, содержащий 20 наименований, и список цитируемой литературы в количестве 145 наименований.

**Во введении** сформулирована актуальность работы, 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.

В **Главе 2** представлена разработанная автором термодинамическая модель, описывающая влияние состава и морфологии границ раздела органических расслаивающихся систем малого объема на фазовые равновесия на примере ряда бинарных смесей (системы «вода – фенол», «вода – бутанол-1», расслаивающаяся смесь олигомерных фракций полибутиадиена и полистирола). Разработаны и использованы 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.

**Глава 3** посвящена исследованию влияния объема капель эквимолярного состава системы «полибутиадиен – полистирол» различного диаметра с *core-shell*-структурой на характеристики фазового равновесия в диапазоне температур до верхней критической температуры растворения.

В **Главе 4** объектами моделирования являются сферические капли систем «полибутиадиен – 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. Выявлен специфический эффект, связанный с влиянием исходного химического состава расслаивающейся смеси на характеристики фазовых равновесий при расслаивании.

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 «полибутиадиен – полистирол»  $T=300$  К на фазовые равновесия при расслаивании.

**Научная новизна и теоретическая значимость** диссертационной работы Шишулина А.В. состоит в создании термодинамической модели,

позволяющей изучать фазовые равновесия в каплях малого объема. С помощью разработанной модели впервые установлены следующие закономерности:

- Для полимерсодержащих систем выявлены 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.
- Показана возможность образования нескольких вариантов метастабильных фаз, выявлены характерные температурные области их существования.
- Выявлен и проанализирован эффект зависимости состава расслаивающихся равновесных фаз в каплях малого объема от исходного состава смеси.
- Получены качественные зависимости влияния морфологии капель 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.
- Сделано предположение, что выявленные термодинамические особенности в системах малого объема являются следствием конкуренции трех путей снижения функции Гиббса системы.

**Степень достоверности полученных результатов и выводов диссертационной работы** основывается на применении основных теоретических положений термодинамики фазовых равновесий и выборе физико-химических моделей, которые, согласно литературным источникам, 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.

По диссертационной работе имеется ряд замечаний.

1. В уравнении (34), представленном на стр. 63, имеется ряд неточностей, в том числе, с точки зрения понятий физической химии:

- пропущен знак  $\ln$  (слагаемое должно быть  $R\ln \gamma$ );
- рассматриваемая система достаточно сложная, поэтому стандартное состояние должно быть  $\mu_i^\theta$  (т.е. состояние чистого гипотетического вещества).

2. Автор использует термин поверхностное натяжение и для границы жидкость-воздух, и для границы с-с. Более корректно в последнем случае применять термин межфазное натяжение. Это бы облегчило восприятие материала диссертации и не вызвало бы необходимости вводить понятие «внешней границы».

3. Некорректно использован термин «механизм» для объяснения факторов, приводящих к снижению функции Гиббса. Например, «перенос вещества во «внешнюю» фазу.....», никак нельзя назвать механизмом чего-либо. Более того, совершенно необоснованно дублирование так называемых «механизмов» на стр. 84, 89-90, 100.

4. Почему в зоне выше зоны III (рис. 32, 34), единственным равновесным состоянием является однофазное состояние **эквимолярного** состава?

5. Стр. 80, п.2 стр. 82 ссылка на сравнение с рис. 1 и 2?

6. Опечатка в подписи к рис. 33 –  $\theta_1$  вместо  $\theta_2$  по вертикали.

7. Выражения «удобная» визуализация (стр. 67), «удобно» использовать (стр. 76), «удобно» изображать (стр. 79) и др. слишком часто встречаются в научном тексте.

8. В работе уровня кандидатской диссертации ссылки на материалы тезисов докладов нежелательны (более 10 ссылок).

Указанные замечания не снижают научной значимости представленной работы.

Основные результаты по теме диссертационного исследования представлены в 20 публикациях, из которых 10 – в рецензируемых научных изданиях, входящих в международные базы данных Scopus и Web of Science, 2 – главы в коллективных монографиях, индексируемых в Scopus, 8 публикаций в сборниках материалов конференций различного уровня.

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 паспорта специальности 1.4.4 – физическая химия «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».

Результаты работы могут быть рекомендованы для использования при разработке жидкофазных аддитивных технологий получения функциональных материалов, а также при создании новых композиционных микро- иnanoструктурных материалов на основе пористых матриц в НИФТИ ННГУ им. Н.И. Лобачевского, Институте металлорганической химии им. Г.А. Разуваева РАН, Институте тепло- и массообмена им. А.В. Лыкова НАН Республики Беларусь, Физическом институте им. П.Н. Лебедева РАН, а также в спецкурсах по физической химии и физическому материаловедению при изучении фазовых равновесий в Нижегородском государственном университете им. Н.И.

Лобачевского, Нижегородском государственном техническом университете им. Р.Е. Алексеева, Пензенском и Воронежском государственных университетах.

**Заключение.** Диссертационная работа Шишулина Александра Владимировича «Термодинамические закономерности влияния на фазовые равновесия состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных органических расслаивающихся систем» по своей актуальности, уровню проведенных исследований, научной новизне и теоретической значимости, достоверности полученных результатов, степени обоснованности научных положений и выводов соответствует требованиям, изложенным в пунктах 9-14 «Положения о присуждении ученых 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 (химические науки).

Отзыв о диссертации заслушан и одобрен на заседании кафедры «Нанотехнологии и биотехнологии» (протокол № 6 от 21 апреля 2023 г.).

Доктор химических наук  
по специальности 02.00.04 – физическая химия,  
профессор, профессор кафедры  
«Нанотехнологии и биотехнологии»

Соколова Татьяна Николаевна



603950, г. Нижний Новгород,  
Ул. Минина, 24.  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«Нижегородский государственный  
технический университет им. Р.Е. Алексеева».  
Телефон: (831)-436-93-57  
Электронная почта: nntu@nntu.ru