

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

ГВОЗДЯ Тараса Валентиновича

«Статистико - механічний опис фазової поведінки полідисперсних колоїдних і полімерних систем в об'ємі та у пористому середовищі»

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю

01.04.24 «фізика колоїдних систем»

Актуальність роботи

Полідисперсні колоїдні і полімерні системи розповсюджені в природі об'єкти. Полідисперсність може визначатися розподілом різних характеристик, таких як розмір і форма частинок, заряд, наявність поверхневих плям тощо. Особливо важливою є прояв полідисперсності у нановимірних частинок розподілених у рідинах і полімерних системах. Для технологічних застосувань бажано передбачення впливу полідисперсності на фізико-хімічні характеристики і фазову поведінку таких систем. У дисертаційній роботі дано розгляд фазової поведінки полідисперсних колоїдних і полімерних систем. При використанні сучасних статистико-механічних засобів аналізується поведінка у об'ємі і у пористому середовищі. Отримані дані можуть бути корисними для вдосконалення нових технологічних процесів, що вказує не лише на актуальність фундаментальних результатів роботи, але і на очевидну практичну важливість дисертації.

Основні наукові положення, висновки і рекомендації, що сформульовані у дисертації, ступінь їх обґрунтованості і достовірності

Наукові положення, висновки і рекомендації, які сформульовані в дисертаційній роботі Гвоздя Тараса Валентиновича є достатньо обґрунтованими. Проведені детальні дослідження фазової поведінки і двохфазної рівноваги типу газ-рідина полідисперсних суміші твердих сфер з різними типами додаткових потенціалів (Морзе, Юкави і інш.). Дано також узагальнення методів розрахунку трифазної рівноваги. Проведені дослідження функцій розподілу і між фазної рівноваги полідисперсних суміші у пористому середовищі. Для суміші полідисперсних по довжині полімерів проведені дослідження між фазної рівноваги у пористих середовищах. В дисертаційній роботі були застосовані методи термодинамічної теорії збурень і різні методи сучасної теорії рідин і зокрема метод обрізаної вільної енергії (ОВЕ), ТТЗ Баркера-Хендersonа, ТТЗ Верхайма для асоціативних рідин, теорія інтегральних рівнянь та теорія масштабної частинки (ТМЧ). Запропоновано оригінальний метод аналітичного розрахунку радіальної функції розподілу рідини твердих сфер в твердосферній матриці.

Висновки, які сформульовані в дисертаційній роботі, містять нові наукові положення по аналізу проблеми. В **висновку 1** підсумовано отримані дані для бінарної суміші асоціативних частинок з сферично-симетричною взаємодією. Розглядається випадок частинок однакового розміру і полідисперсність регулюються амплітудою потенціалу Юкави. Для такої системи продемонстровано можливість фазового співіснування типу рідина-рідина з замкнutoю фазовою діаграмою. В **висновку 2** підсумовано виявлений важливий результат по відсутності перетину лямбда-лінії з бінодалями 'рідина-газ' і появою незмішування 'рідина-рідина' у вигляді замкненої петлі з верхньою і нижньою критичними температурами змішування. В **висновку 3** узагальнюються результати для колоїдних суміші твердих сфер з додатковими взаємодіями типу Морзе і Юкави в об'ємі. Показано, що полідисперсність може призводити до появи особливої критичної точки, а також прояву таких особливостей фазової діаграми, як криві хмари та тіні. В **висновку 4** підсумовано найважливіші результати про вплив ступеня полідисперсності на критичну температуру: при збільшенні полідисперсності вона спочатку

збільшується, а потім, при дуже великих полідисперсностях, починає зменшуватися. В висновку 5 приведені результати вивчення полідисперсних сумішей в пористому середовищі. Показано, в пористому середовищі ефекти полідисперсності підсилюються і зокрема при збільшенні густини матриці в області нижчих температур з'являється трифазне співіснування. В висновку 6 підсумовуються головні результати по вивченню полідисперсних по довжині ланцюгів молекул у пористому середовищі. Показано, що в таких системах фазова поведінка визначається конкуренцією між полідисперсністю та наявністю пористого середовища. Полідисперсність зумовлює розширення області фазового співіснування за рахунок підвищення критичної температури. При збільшенні густини матриці пористого середовища спостерігається зменшення критичної температури і критичної густини, що призводить до звуження області фазового співіснування. Збільшення середньої довжини ланцюга при фіксованих значеннях полідисперсності та густини матриці призводить до збільшення критичної температури та зменшення критичної густини. В висновку 7 підсумовано результат про вплив полідисперсності на фракціонування частинок: при великих полідисперсностях вони фракціонують в високогустинну (рідку) фазу, а при малих – вони фракціонують в низькогустинну (газову) фазу.

Достовірність результатів була досягнута завдяки використанню сучасних теоретичних методів і вона не викликає сумнівів.

Наукова новизна роботи

Дисертантом вперше отримані наступні основні наукові результати. Показано, що бінарні суміші частинок з сферично симетричною взаємодією можуть проявляти новий тип фазової діаграми з відсутністю перетину лямбда-ліній з бінодалями рідина-газ. Вперше досліджена в широкій області значень полідисперсності фазова поведінка твердих систем з потенціалом Морзе (на основі узагальнення термодинамічної теорії збурень Баркера-Хендersona другого порядку) і потенціалом Юкави (при використанні високотемпературного та середньосферичного наближень). Вперше продемонстровано існування другої критичної точки фазової діаграми типу рідина-газ, зумовленої полідисперсністю, та появи третьої фази. Проведено оригінальні дослідження фазової поведінки полідисперсних сумішей в пористих середовищах, запропоновано оригінальний метод аналітичного розрахунку радіальної функції розподілу. Вперше проведені також дослідження фазової поведінки суміші полідисперсних по довжині полімерів. показано, що ефекти пористого середовища підсилюють ефекти полідисперсності.

Практична значимість роботи

Практичне значення дисертації полягає у тому, що на сьогоднішній день полідисперсні колоїдні системи з різноманітними розподілами по розмірам частинок, їх зарядами і модифікацією поверхні знаходять широке застосування у промисловості при виготовленні батарей живлень, електродів, косметичних, фармацевтичних і медичних препаратів. Передбачення фазової поведінки таких систем, умов їх стійкості і фазового фракціонування є надзвичайно важливим. Знайдені у роботі залежності фазової поведінки від характеристик полідисперсності можуть бути важливими для передбачення властивостей полідисперсних систем та можуть бути використані при розгляді різноманітних поверхневих та міжфазних явищ.

Повнота викладення наукових положень, висновків та рекомендацій в опублікованих працях

Основні положення дисертації опубліковані в 18 наукових працях, з них: 5 – у фахових наукових журналах, 13 – у матеріалах та тезах наукових конференцій. Обсяг друкованих робіт та їх кількість відповідають вимогам МОН України, щодо публікації основного змісту дисертації на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук. Зміст автореферату є ідентичним до змісту дисертації і достатньо повно відображає основні положення дослідження.

Структура роботи

Результати дисертації викладено у 3 оригінальних розділах, яким передує короткий вступ і огляд літератури, та підсумовано у висновках. Загальний обсяг дисертації складає 169 сторінок, де міститься 26 рисунків, та 145 цитованих джерел. У вступній частині дисертації сформульовано актуальність, мету і задачі роботи, а також дано виклад наукової новизни, практичного значення і апробації роботи у наукових конференціях. У першому розділі наводиться результати роботи автора з літературними джерелами. Описано попередні фундаментальні дослідження в рамках наближень ван дер Ваальса, Онзагера і Майєра-Заупе. Дано огляд різних теоретичних підходів а також методів комп'ютерного моделювання. Дано огляд також досліджень фазової поведінки систем в пористому середовищі. Аналіз виконаних робіт проведено на високому рівні, що свідчить про високий ступінь підготовки дисертанта. Додаткові огляди по стану проблем наведено також у вступах до відповідних глав. У другому розділі наведено результати досліджень фазових переходів змішування - незмішування з у двокомпонентній системі частинок з сферично-симетричною взаємодією. Модель представлено сумішшю юкавівських твердих сфер при врахуванні асоціативної взаємодії. Правило фаз Гіббса передбачає, що для бінарної суміші можуть одночасно співіснувати до чотирьох фаз і для такої системи очікувано є складна фазова поведінка. Фазова діаграма розраховувалася за допомогою термодинамічної теорії збурень для асоціативного потенціалу типу центральних сил та високотемпературного наближення при врахуванні рівності хімічних потенціалів і тисків в різних фазах. Отримані фазові діаграми представлені на рис. 2.1-2.5. На додаток до відомих 4 типів фазових діаграм для цієї моделі вдалося визначити новий тип фазової діаграми, який характеризується відсутністю перетину лямбда-лінії з бінодаліями 'рідина-газ' і появою незмішування 'рідина-рідина' у вигляді замкненої петлі з верхньою і нижньою критичними температурами змішування. Третій розділ присвячений дослідженню фазової поведінки полідисперсних колоїдних систем. В пункті 3.1. аналізується застосування термодинамічної теорії збурень Баркера Хандерсона для суміші твердих сфер з взаємодією типу Морзе. Для цього потенціалу можна ефективно застосовувати теорію збурень Баркера Хандерсона. Було вибрано логарифмічний розподіл для двох типів полідисперсності: 1) тільки по енергії взаємодії 2) по енергії взаємодії і розміру твердих сфер. При малих полідисперсностях спостерігалася лише одна критична точка фазового переходу газ-рідина. При збільшенні полі дисперсності у цій системі виникала друга критична точка. Цікавим є той факт, що при великих полідисперсностях ці дві критичні точки рухаються одна до одної і врешті решт вони зливаються в одну точку. При відносно високих полідисперсностях спостерігалося досить незвичайна форма для кривих хмари та тіні (Рис.3.2-3.3). В пункті 3.2 досліджується фазова поведінка суміші твердих сфер з взаємодією Юкави. Для потенціалу Юкави можна ефективно застосовувати досить точні високотемпературне та середньо сферичне наближення. Вибрано логарифмічний розподіл тільки по силі взаємодії парного потенціалу. Для цієї моделі спостерігалася фазова поведінка (рис. 3.5-3.7), що є подібною до суміші з потенціалом Морзе. Досліджено також особливості трифазного фракціонування на фази з різною густинною. Четвертий розділ присвячений дослідженню фазової поведінки полідисперсних колоїдних та полімерних систем в пористому середовищі. В пункті 4.1 досліджено суміші твердих сфер з потенціалом Юкави при наявності логарифмічного розподілу по енергіям взаємодії. Пористе середовище моделюється матрицею твердосферних перешкод. В розрахунках застосовано поєднання високотемпературного наближення та теорії масштабної частинки. Фазові діаграми розраховано при різних характеристиках пористого середовища (густини матриці та розмірів частинок матриці). Показано, що густина матриці вливає на положення двох критичних точок полідисперсної системи, при зростанні ці критичні точки і криві "хмара-тінь" рухаються одна до одної, і при певному значенні густини вони зливаються. Наявність матриці діє в подібний спосіб, як і зростання полідисперсності. В пункті 4.2 досліджено фазову поведінку і ефекти фракціонування між фазами для полідисперсної рідини ланцюгових полімерних молекул. Розраховано

фазові діаграми для таких систем і показано, що фазова поведінка визначається конкуренцією між ефектами полідисперсності та пористого середовища.

Дискусійні положення та зауваження щодо дисертаційного дослідження

В цілому робота виконана на високому теоретичному рівні і вона значно поглилює сучасний рівень знань в області фізики колодних систем. Однак, з огляду на загальну складність теоретичних викладок і велику кількість аналітичного матеріалу у мене виникли такі зауваження до змісту дисертаційної роботи і автореферату.

1. На початку роботи приведено список скорочень. Але тут не зовсім зрозумілим є використання україномовних і англомовних скорочень, наприклад БХ -Баркера-Хендersonа (теорія збурень) і MSA mean spherical approximation. До речі в самій роботі для mean spherical approximation використовується також скорочення ССН.
2. Стор. 36. Речення про те що «на такі об'єкти як наностержні золота [31–34], вуглецеві нанотрубки в колoidному та полімерному середовищах [35–42]. Такі системи є рідкокристалічними.» не є точним. Вони можуть проявляти рідкокристалічність лише за певних умов. На цій же стор. ««рідкокристалічні частинки розглядаються, як тонкі і нескінченно довгі сфероциліндри (по відношенню до діаметра).»-? Що таке рідкокристалічні частинки?
3. Обґрутування використаних моделей та їх зв'язок з існуючими моделями є не повністю зрозумілим. Наприклад, для 1 моделі на сторінках 47-48 написано, що це бінарна суміш твердих сфер з взаємодією Юкави і додатковою сферично симетрично асоціативною взаємодією, яка описується квадратною потенційною ямою, що зосереджено всередині твердо-сферної області. Потенціали представлені формулами 2.1-2.4 в дисертації. Чому ця взаємодія діє тільки між частинками різних сортів і як ця модель корелює з експериментально перевіреною теорією ДЛВО для взаємодії між частинками, що мають різний заряд або розмір?
4. Опис змінних в формулах не є повним. Наприклад, формула 2.2. на стор. 49. Написано, що z_n є довжина екранування, але це обернена величина (в розрахунках використовувався добуток z_nd який також чомусь називався довжиною екранування, стор. 56). Теж саме на стор. 67 і 85 (формула 3.49). В деяких формулах використовується z_n (формула 2.1) в деяких z (формула 4.1). Не уніфіковано є система позначень. У другому розділі діаметр твердої сфери позначено символом d , а у третьому символом σ . Теж саме в авторефераті.
5. При розрахунках вибираються певні і досить специфічні значення параметрів, наприклад $z_nd=1.8$, $\omega = 0.0000404981$ (??), без жодних пояснень чому. Теж саме на стор. 76, 95: $z_l=1.8\sigma_0$. На стор. 77 $\sigma(\xi)=\sigma_0\xi^{1/4}$. Чому саме так а не інакше?
6. Функція розподілу з аналогічним текстом приведена в формулах 1.1. 3.48, 3.109 і 4.2. Цей розподіл можна визначити тільки 1 раз в оглядовій частині і потім до нього тільки посилятись. Крім того, для того, що визначити внесок «великих» частинок або «великих» енергій варто було виконати більш детальні дослідження для бінарних розподілів. Чи можна чекати для цих розподілів такої ж поведінки, як для неперервних розподілів?
7. На жаль у роботі практично немає порівнянь з експериментальними даними для полідисперсних систем. Чи можливою є експериментальна реалізація чи адаптація теоретично вивчених систем?

Загалом ці зауваження є побажанням для організації подальшої роботи, однак, вони не є істотними і не знижують загальну високу оцінку роботи.

Загальна оцінка дисертаційної роботи

Дисертаційна робота ГВОЗДЯ Тараса Валентиновича є цілісною, завершеною науково-дослідною роботою. В ній отримані важливі наукові результати щодо фазової поведінки полідисперсних колоїдних систем, полімерних сумішей в об'ємі та у пористому середовищі, а також ефектів фракціонування частинок між різними фазами. Результати ґрунтуються на застосуванні сучасних методів теорії рідкого стану, термодинамічної теорії збурень, теорії інтегральних рівнянь і теорії масштабної частинки. Отримані результати є важливими для поглиблення розуміння фазової поведінки полідисперсних систем. Запропоновані в роботі нові підходи є корисними для опису складних поверхневих та міжфазних явищ. Отримані результати опубліковані в авторитетних журналах та доповідалися на багатьох конференціях.

В цілому, дисертаційна робота викладена в чіткій логічній послідовності. Зміст автореферату у повній мірі відображає основні положення дисертації. Оформлення дисертації і автореферату відповідає діючим нормативним документам. Дисертація повністю задовільняє вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого Кабінетом Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, із змінами, внесеними згідно із Постановами КМ № 40 від 12.01.2017 р. які висуваються до оформлення кандидатських дисертацій, а її автор – ГВОЗДЬ Тарас Валентинович – безумовно, заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.24 «фізика колоїдних систем».

Микола Іванович Лебовка

М.І. Лебовка

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач відділу фізичної хімії дисперсних мінералів
Інституту біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка НАН України, м. Київ
Лауреат державної премії України в галузі науки і техніки

Підпис проф. М.І. Лебовки засвідчує:



Войтенко Олена Юріївна
кандидат хімічних наук
учений секретар Інституту
біоколоїдної хімії ім. Ф.Д. Овчаренка
Національної академії наук України.