

ОТЗЫВ ОФИЦИАЛЬНОГО ОППОНЕНТА

на диссертационную работу Бузюрова Алексея Владимировича
«Новый подход к определению давления пара труднолетучих
соединений методом сверхбыстрой калориметрии», представленную к
защите на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4.- «Физическая химия»

Представленная к защите Бузюровым Алексеем Владимировичем диссертационная работа посвящена разработке методик для определения давлений пара труднолетучих соединений в широком температурном диапазоне при помощи коммерческих сверхбыстрых калориметров Flash DSC 1 и 2+.

Давления пара являются ключом к широкому кругу термодинамических величин, таких как энтальпия, энтропия и энергия Гиббса парообразования. В свою очередь, представленные термодинамические величины позволяют анализировать межмолекулярные взаимодействия в индивидуальных веществах, что выступает необходимым этапом исследования межмолекулярных взаимодействий с растворителем. С другой стороны, данные о давлениях насыщенного пара являются необходимыми входными параметрами для моделирования процессов распространения различных веществ в окружающей среде, а также в рабочих зонах производств. Причем, согласно имеющимся рекомендациям даже давления на уровне 10^{-5} Па не являются пренебрежимо малыми, и для веществ с такими давлениями необходимо изучать закономерности распространения. Вместе с тем, как было показано в работе, современные методы определения давлений насыщенного пара являются несовершенными. Поэтому зачастую приводят к противоречивым результатам. Таким образом, имеющиеся проблемы в уже существующих методах, а также чрезвычайная важность давлений пара для науки и производства, позволяют сделать вывод об **актуальности** проделанного исследования.

Важным достоинством представленной работы является широкий спектр путей ее дальнейшего развития. Так, например, разработанный в работе подход может быть использован для определения давлений насыщенного пара в диапазоне от 10^{-4} до 10^3 Па, а также термодинамических параметров, с ними связанных. На мой взгляд, диапазон в семь порядков, который доступен для измерений, является значительным достижением. Однако, помимо определения давлений пара, разработанные в работе подходы могут быть использованы для определения коэффициента диффузии в газовой фазе. Этот параметр необходим для моделирования процессов распространения вещества в окружающей среде, а также для оптимизации процессов нанесения тонкослойных покрытий. На сегодняшний день существует весьма ограниченное количество методов, которые могут быть использованы для экспериментального определения коэффициентов диффузии. Особенную сложность вызывает изучение труднолетучих соединений. Также подходы, предложенные в работе, позволят учитывать влияние процесса потери массы на калориметрический сигнал. Это является важным для изучения физико-химических свойств относительно летучих (по сравнению с металлами и полимерами) соединений с использованием сверхбыстрых калориметров. Таким образом, опираясь на вышесказанное, можно заключить, что исследование, выполненное Бузюровым А.В., обладает необходимой **практической и теоретической значимостью.**

Научная новизна работы также не вызывает сомнений. Хотя ранее метод сверхбыстрой калориметрии уже применялся для определения давлений пара ионных жидкостей в научной группе под руководством проф. Шика, представленные в той работе подходы не могут быть использованы, по крайней мере, без существенных модификаций, для работы с серийными сверхбыстрыми калориметрами Flash DSC 1 и 2+. Также стоит отметить, что в работе были **впервые** получены данные о давлениях пара и энтальпиях фазовых переходов для некоторых гормонов и ряда производных ацетанилида.

Диссертационная работа имеет традиционную структуру, состоит из введения, трёх глав, заключения, списка условных обозначений, списка цитируемой литературы, содержащего 277 источников, и приложений. Работа представлена на 150 страницах основного текста и включает 8 таблиц и 32 рисунка. Объём приложений составляет 47 страниц.

Во Введении отражены важные для процесса рецензирования актуальность темы исследования, сформулированы его цели и задачи, отмечены научная новизна, практическая и теоретическая значимость, приведены положения, выносимые на защиту, обоснована достоверность результатов, выделен личный вклад автора, приведена информация об апробации работы.

Первая глава основного текста исследования состоит из двух пунктов. В первом пункте рассмотрены существующие методы определения давлений пара, рассмотрены их основные преимущества и ограничения. Отдельно стоит отметить анализ современного состояния подходов для определения давлений при помощи коммерческого оборудования для термогравиметрии. В настоящее время эта техника является распространенной и широко используется для определения давлений пара. Однако существующие подходы для расчета давлений пара из ТГ-кривых опираются на различные модели, которые зачастую противоречат друг другу. Этот вопрос еще ограничено рассмотрен в литературе, поэтому проведенный автором критический анализ в этой области найдет интерес в научном сообществе. По итогам рассмотрения существующих методов в работе был сделан вывод, что все они основаны на длительном выдерживании образца при повышенной температуре. Такой подход для термически нестабильных веществ будет приводить к их значительной деструкции и, как следствие, вызывать значительное искажение результатов. Метод сверхбыстрой калориметрии за счет высоких скоростей нагрева и коротких изотерм в ряде случаев позволяет избежать разложения. Во втором пункте обзора рассмотрены модели испарения капли с поверхности твердого субстрата. Имеющиеся в литературе модели массопереноса зачастую

плохо согласуются между собой. Поэтому разработка собственных моделей являлась актуальной задачей для этой работы.

Во Второй главе приведена информация о веществах, которые являлись объектами исследования, а также рассмотрены методы: сверхбыстрой калориметрии, дифференциальной сканирующей калориметрии и транспирации. Стоит отметить, что в работе сверхбыстрая калориметрия была применена как для определения давлений пара, так и для нахождения теплоемкостей переохлажденной жидкости, а также энтальпий плавления. Метод ДСК был использован для нахождения теплоемкостей и энтальпий плавления.

Третья глава исследования посвящена обсуждению результатов. В ней рассмотрены две методики определения давлений пара. Первая методика основана на испарении/сублимации вещества в движущийся инертный газ. Для вывода уравнения, связывающего скорость потери массы с геометрическими размерами образца, диссертантом была применена теория пограничного слоя. Проверка работоспособности полученного уравнения была проведена путем сопоставления с литературными данными давлений пара и энтальпий испарения для гепта- и октадеканола-1. Как показало сопоставление, отличия не превышают погрешностей эксперимента. Однако далее автор отмечает, что методика на основе движущегося газа имеет существенный недостаток, который заключался в том, что даже незначительное изменение положения иглы для подачи газа-носителя относительно сенсора приводит к изменению коэффициента пропорциональности (k) в уравнении (63) (стр. 72). Этот экспериментальный факт делает методику более трудоемкой, что усложняет ее практическое использование. Вторая методика основана на испарении/сублимации вещества в неподвижный инертный газ. Для оценки достоверности получаемых результатов были изучены давления пара ряда полициклических ароматических и длинноцепочечных соединений. Во всех случаях отклонения не превышали заявленные в работе погрешности. После рассмотрения

методик и их валидации, в отдельном пункте третьей главы представлены основные преимущества и ограничения предложенных методик. В частности, стоит отметить, что метод сверхбыстрой калориметрии позволяет определять не только энтальпии испарения/сублимации, но и, независимо от них, энтальпию плавления. Поэтому этот метод позволяет оценить внутреннюю согласованность получаемых результатов, что является его безусловным преимуществом. После того как работоспособность методики на основе неподвижного газа была тщательно проверена, она была применена для исследования малоизученных в литературе веществ. В частности, были изучены: производные пурина и ацетанилида, ряд гормонов и металлокомплексное соединение. Для многих из этих веществ данные в литературе были весьма противоречивы. Поэтому использование метода сверхбыстрой калориметрии позволило разрешить эти противоречия.

Таким образом, подводя итог рассмотрения третьей главы работы, можно отметить, что представленные в ней результаты являются **достоверными**.

В Заключение сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы. Представленные выводы опираются на факты и результаты, которые изложены в диссертации. Поэтому можно заключить, что выводы являются **обоснованными**.

Хочется отметить несомненную ценность данной работы, в которой проведены методические исследования, которые существенно расширяют экспериментальные возможности уникального калориметрического оборудования – сверхбыстрого калориметра.

Замечания по работе:

Принципиальных возражений по содержанию работы нет, однако хотелось бы обратить внимание автора на следующие замечания и вопросы.

1. В разделе 1 основного содержания работы сказано о том, что для «увеличения точности определения изменения массы измерения изменения теплоемкости проводились пять раз». На взгляд оппонента, увеличение

количества измерений влияет, скорее, на достоверность и неопределенность величин, а не на точность.

2. При сравнении экспериментальных и литературных величин диссертант использует «средние литературные значения». Было бы желательно в самом начале работы четко обозначить, что имеется в виду.
3. В работе полагали, что образец на поверхности датчика имеет вид капли, круглой в основании и имеющей высоту h . Было бы очень желательно в последующих работах учесть иные формы образца, поскольку это важно для определения площади поверхности, особенно в случае сублимации, когда образец имеет вид кристалла (поликристалла). Иногда при определении высоты образца автор пренебрегал температурной зависимостью плотности вещества (см. стр. 68 ур. 59). Как это влияет на точность получаемых результатов?
4. При оценке достоверности результатов для методики в движущемся газе (пункт 3.2.2 стр. 74-78) вещества были изучены в жидком состоянии. Будет ли применима эта методика для изучения давлений пара над кристаллическими образцами?
5. При валидации методики в неподвижном газе (пункт 3.3.2 стр. 83-90) наряду еще с шестью веществами было изучено соединение – 1,2-бензантрацен. Давления пара этого вещества в жидком состоянии, имеющиеся в литературе, сильно разнятся. Полагаю, что для проверки новой методики было бы целесообразно использовать более согласующиеся данные.
6. Чтобы найти интеграл в правой части уравнения (В16 стр. 174) автором было сделано предположение, что капля является плоской и ее площадь можно аппроксимировать площадью квадрата, имеющего сторону $a\pi^{0.5}$ (a – радиус основания капли). Не понятно, почему высотой капли в этом случае можно пренебречь? А также не вполне понятно, почему задача решалась в декартовых координатах, если использование сферических координат

позволило бы избежать использования аппроксимаций при интегрировании.

7. В работе встречаются опечатки. Например, в разделе 7 при описании результатов, представленных на рис.11, ошибочно указан один из гормонов.

Представленные выше вопросы и замечания не носят принципиального характера, не затрагивают основные выводы и не влияют на общее **положительное впечатление** от работы.

Содержание автореферата соответствует содержанию работы. Диссертация прошла достойную апробацию. Результаты были представлены в рамках 10 конференций и семинаров. Материал, отраженный в рукописи, был опубликован в пяти статьях в международных научных журналах, в которых **полно отражены основные научные результаты, положения и выводы.**

Специальность, которой соответствует диссертация.

Диссертационная работа Бузюрова А.В. является полностью законченной. Представленное исследование полностью соответствует следующим пунктам паспорта специальности 1.4.4 Физическая химия, а именно соответствует следующим пунктам:

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.

П. 4. Теория растворов, межмолекулярные и межчастичные взаимодействия.

П. 6. Неравновесные процессы, потоки массы, энергии и энтропии пространственных и временных структур в неравновесных системах.

Заключение

По актуальности, научной новизне, практической и теоретической значимости, объему выполненных экспериментальных исследований, достоверности полученных результатов и выводов диссертационная работа

Бузюрова Алексея Владимировича «Новый подход к определению давления пара труднолетучих соединений методом сверхбыстрой калориметрии» соответствует требованиям «Положения о присуждении учёных степеней», утвержденного Постановлением Правительства РФ № 842 от 24 сентября 2013 г., предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата химических наук, а ее автор, Бузюров Алексей Владимирович, заслуживает присуждения степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4. Физическая химия.

Официальный оппонент
Заведующий лабораторией
термического анализа и
калориметрии Федерального
государственного бюджетного
учреждение науки Института
общей и неорганической химии
им. Н.С. Курнакова Российской
академии наук
Доктор химических наук по
специальности 02.00.04 –
физическая химия,
Москва, 119991 Ленинский
проспект, д.31, ИОНХ РАН.
Тел. +7(495)7756585 (доб.330)
e-mail: gavrich@igic.ras.ru

К. С. Гавричев