

На правах рукописи



Шишулин Александр Владимирович

**ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЛИЯНИЯ НА
ФАЗОВЫЕ РАВНОВЕСИЯ СОСТАВА И МОРФОЛОГИИ ГРАНИЦ
РАЗДЕЛА МАЛЫХ ОБЪЕМОВ БИНАРНЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ
РАССЛАИВАЮЩИХСЯ СИСТЕМ**

1.4.4 – «Физическая химия»

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени

кандидата химических наук

Нижний Новгород – 2023

Работа выполнена на базе лаборатории поисково-прикладных исследований Федерального государственного бюджетного учреждения науки «Институт металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук».

Научный руководитель: **Федосеев Виктор Борисович**,
доктор химических наук, ведущий научный сотрудник
лаборатории фотополимеризации и полимерных материалов
Федерального государственного бюджетного учреждения
науки «Институт металлорганической химии
им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук».

Официальные оппоненты: **Магомедов Махач Насрутдинович**,
доктор физико-математических наук, главный научный
сотрудник Института проблем геотермии и возобновляемой
энергетики – филиала ФГБУН «Объединенного института
высоких температур Российской Академии наук»
(г. Махачкала, республика Дагестан)

Голованова Ольга Александровна,
доктор геолого-минералогических наук, профессор,
заведующая кафедрой неорганической химии Федерального
государственного автономного образовательного учреждения
«Омский государственный университет
им. Ф.М. Достоевского» (г. Омск)

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования «Нижегородский
государственный технический университет
им. Р.Е. Алексеева»

Защита диссертации состоится «18» мая 2023 г. в 12:00 на заседании диссертационного
совета 24.2.340.04 по химическим наукам при ФГАОУ ВО «Национальный
исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» по
адресу 603950, г. Нижний Новгород, пр. Гагарина, д. 23, корп. 5.

С диссертацией можно ознакомиться на сайте <https://diss.unn.ru/1342> и фундаментальной
библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский
государственный университет им. Н.И. Лобачевского».

Автореферат разослан «___» _____ 2023 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
кандидат химических наук



Буланов Е.Н.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Многокомпонентные системы малого объема с фазовыми превращениями в твердом и жидком состояниях (наночастицы, капли), а также гибридные функциональные материалы, содержащие включения таких структур в микро- и наноразмерных порах твердых матриц, имеют широкий набор технологических приложений и являются актуальным объектом исследования на стыке физики конденсированного состояния, физической химии и технологии материалов. Значительный интерес к особенностям фазовых превращений в свободных каплях или каплях, локализованных на подложках, обусловлены интенсивным развитием жидкофазных технологий получения материалов, включая комплекс спрей-технологий, а также аддитивных технологий с участием жидкой фазы. При этом характер распределения капель по размерам в ансамбле также может быть управляемым, распределения могут иметь сложный би- и полимодальный характер, а эволюция таких ансамблей при определенных условиях может реализовываться в виде массопереноса специфического характера (от крупных капель к малым, т.н. «неоствальдовское поведение»).

Пористые гибридные материалы с включениями многокомпонентных жидких систем в порах малого объема служат основной, например, перспективных бронепакетов с повышенной энергопоглощающей способностью, матриц нанореакторов, высокоэффективных теплоизоляционных материалов, материалов-моделей биологических тканей и колонок для жидкостной и газожидкостной хроматографии, сред с управляемым характером распространения тепловых фононов, а также ряда биомедицинских технологий. Формирование подобных пористых структур возможно на начальных этапах электроимпульсного или лазерного спекания нанопорошковых материалов, а также в процессе фотополимеризации в присутствии порообразующего агента. При этом нелинейные распределения пор по размерам могут быть управляемыми, стенки пор могут быть функционализированы, а современные методы получения пористых структур позволяют достигнуть величин удельных площадей поверхности до нескольких тысяч м³/г.

Свойства получаемых таким образом материалов определяются фазовым составом капель растворов (или капель растворов, локализованных в порах), который в случае микро- и наноразмерных пор обладает рядом характерных особенностей. Эти особенности проявляются в существенной зависимости термодинамических характеристик фазовых превращений (температур, давлений), равновесного состава сосуществующих фаз (в частном случае - взаимных растворимостей компонентов) и характера их изменения при росте

температуры и давления от геометрических характеристик межфазных границ (размера и формы частиц и капель), а также ряда других факторов. При этом данные особенности имеют общий характер, проявляясь в одно-, двух- и многокомпонентных системах различной химической природы с различной природой фазовых превращений. В частности, в случае однокомпонентных систем зависимости температур фазовых переходов I и II родов (плавления, кристаллизации, магнитных превращений (переходов между ферромагнитным и парамагнитным состояниями), перехода в сверхпроводящее состояние и т.д.) представлены в литературе как в виде целого ряда теоретических моделей, верифицированных экспериментально, так и в виде значительного набора экспериментальных данных. Физически подобные зависимости обусловлены существенным ростом доли атомов, локализованных в приповерхностном слое и обладающих отличными от атомов «в объеме» характеристиками, при уменьшении характерного размера частицы до нанометровых значений и «усложнении» ее геометрических характеристик (росте величины удельной поверхности). Отметим, что, поскольку высокие величины удельных площадей поверхности достижимы также и в мезопористых материалах, зависимости температур фазовых переходов, характерные для наночастиц, проявляются также и для пористых сред, при этом сами рассматриваемые образцы могут иметь макроскопический размер. Подобные зависимости были продемонстрированы нами ранее на примере зависимостей температур Кюри ряда ферромагнитных материалов^{1,2}, а также температур плавления некоторых металлов от морфологии пор.

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, а также в случае зависимостей от морфологии – узкого класса рассматриваемых геометрических структур без универсального способа их описания. Для подобных систем с фазовыми переходами в твердом состоянии^{3,4,5,6,7} и переходом «твердое тело → жидкость»^{8,9} нами был предложен термодинамический метод, позволивший

¹ *Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В.* // Письма в ЖТФ. 2020. Т. 46. №14. С. 6-8.

² *Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V.* // Eur. phys. tech. j. 2021. V. 18. №2(36). P. 6-11.

³ *Федосеев В.Б., Шишулин А.В., Тутаева Е.К., Федосеева Е.Н.* // ФТТ. 2016. Т. 58. №10. С. 2020-2025.

⁴ *Fedoseev V.B., Potapov A.A., Shishulin A.V., Fedoseeva E.N.* // Eur. phys. tech. j. 2017. V. 14. №1(27). P. 18-24.

⁵ *Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В.* // Бутлеровские сообщения. 2017. Т. 51. №7. С. 31-37.

⁶ *Шишулин А.В., Федосеев В.Б.* // Неорганические материалы. 2018. Т. 54. №6. С. 574-578.

⁷ *Федосеев В.Б., Шишулин А.В.* // ФТТ. 2018. Т. 60. №7. С. 1382-1388.

⁸ *Шишулин А.В., Федосеев В.Б.* // Неорганические материалы. 2019. Т. 55. №1. С. 16-20.

предсказать, наряду с рассмотренными ранее, целый ряд других эффектов (влияние исходного состава, внешней среды, немонотонных зависимостей состава фаз от геометрических характеристик и т.д.). При этом разработанные методы учета морфологии системы позволяют в рамках единого набора параметров исчерпывающе описывать максимально широкий спектр возможных геометрических структур, включая структуры нерегулярной формы, образование которых характерно для множества неравновесных процессов^{10,11}. Полученные результаты позволили предсказать набор «оптимальных» геометрических характеристик наночастиц системы Pt-Au, для которых особенности фазового состава приводят к значительному повышению каталитической активности в ряде реакций гидрирования, а также характеристики морфологии частиц системы Bi-Sb (одной из наиболее эффективных термоэлектрических систем для условий низких температур, имеющей потенциальные приложения как материал для термоэлектрических генераторов космических модулей), при которых происходит скачкообразное падение фононной составляющей коэффициента теплопроводности наночастиц, способствующее росту КПД термоэлектрического преобразования энергии^{12,13}.

Следует отметить, что для органических и полимер-содержащих систем описание подобных эффектов в работах других авторских коллективов практически не представлено, что касается как описания самой сущности эффектов, так и области размеров структур для их реализации. В случае полимер-содержащих систем следует ожидать существенного смещения последней в сторону больших размеров в сравнении с аналогичной областью для металлических систем и органических растворов, не содержащих полимерного компонента.

Целью работы является: создание термодинамической модели, описывающей влияние состава и морфологии границ раздела органических расслаивающихся систем малого объема на фазовые равновесия и анализ основных закономерностей на примере ряда бинарных смесей. **Для достижения данной цели в работе поставлены следующие задачи:**

1) разработка и выбор методов параметрического описания морфологии границ раздела для систем, представляющих собой капли расслаивающихся растворов со структурой *core-shell*;

⁹ Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В. // ЖТФ. 2019. Т. 89. №9. С. 1420-1426.

¹⁰ Федосеев В.Б., Шишулин А.В. // ЖТФ. 2021. Т. 91. №1. С. 39-45.

¹¹ Федосеев В.Б., Шишулин А.В. // ЖТФ. 2022. Т. 92. №4. С. 643-644.

¹² Шишулин А.В., Федосеев В.Б., Шишулина А.В. // ЖТФ. 2019. Т. 89. №4. С. 556-561.

¹³ Shishulin A.V., Potapov A.A., Shishulina A.V. // Eur. phys. tech. j. 2022. V. 19. №3(41). P. 10-17.

- 2) установление области характерных размеров капель, в которой реализуются зависимости фазовых равновесий от объема, исходного состава и морфологии границ раздела;
- 3) моделирование и анализ влияния объема капель расслаивающихся растворов на взаимную растворимость компонентов и термодинамическую устойчивость образующихся при расслаивании фаз; установление механизмов, управляющих полученными закономерностями;
- 4) моделирование и анализ влияния исходного состава капель расслаивающихся растворов на особенности состава образующихся при расслаивании фаз, а также на характер зависимостей состава от объема капли; установление механизмов, управляющих полученными закономерностями;
- 5) моделирование и анализ влияния морфологии капель расслаивающихся растворов на взаимную растворимость компонентов и термодинамическую устойчивость образующихся при расслаивании фаз; установление механизмов, управляющих полученными закономерностями.

Положения, выносимые на защиту сформулированы в цели и задачах работы, научной новизне, а также в Заключение.

Научная новизна данной работы состоит в следующем:

- 1) для органических и полимерных систем выполнено моделирование фазовых равновесий в каплях малого объема;
- 2) для полимерсодержащих систем установлены области размеров капель, при которых фазовые равновесия зависят от объема и морфологии;
- 3) 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;
- 4) 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;
- 5) получены качественные зависимости влияния морфологии капель расслаивающихся систем на равновесный состав образующихся при расслаивании фаз и их термодинамическую устойчивость. Продemonстрирована 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 объёма модели обеспечивают непрерывный переход при изменении объёма от фемто- и пиколитровых до макроскопических значений.

Части представленного диссертационного исследования составили содержание успешно завершённых проектов РФФИ 18-08-013-56-а («Исследование роста фрактальных нано- и микроструктур на поверхности твёрдого тела»), 18-43-520034-р_поволжье_a ("Реализация процессов самоформирования пористых структур при создании 3D-объектов, состоящих из монолитных и пористых областей, методами оптической стереолитографии"), а также проекта РНФ 15-13-00137-П.

Соответствие диссертационного исследования паспорту научной специальности 1.4.4 «Физическая химия».

Диссертационное исследование по поставленным целям, решённым задачам и полученным результатам соответствует п. 2 «Экспериментальное определение термодинамических свойств веществ, расчёт термодинамических функций простых и сложных систем, в том числе на основе методов статистической термодинамики, изучение термодинамики фазовых превращений и фазовых переходов» паспорта специальности.

Апробация результатов работы. Представленные в настоящей работе результаты обсуждались автором в период с 2015 по 2021 г. на семинарах в Национальном исследовательском Нижегородском государственном университете им. Н.И. Лобачевского, Институте физики микроструктур Российской Академии наук и Институте металлорганической химии им. Г.А. Разуваева Российской Академии наук, а также лично докладывались на 9 международных и 5 всероссийских конференциях, в их число входят:

- CHAOS 2021: 14th Chaotic Modeling and Simulation International Conference (Афины, Греция, 8-11 июня 2021 г.);

- VIII и IX Международные конференции "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов" (Москва, Россия, 5-8 ноября 2019 г. и 22-26 ноября 2021 г.);
- XVIII Международная конференция «Алгебра, теория чисел и дискретная геометрия», посвященная 100-летию со дня рождения профессоров Б.М. Бредихина, В.И. Нечаева и С.Б. Стечкина (Тула, Россия, 23-26 сентября 2020 г.);
- XII Всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" ("Крестовские чтения") (Иваново, Россия, 7-11 октября 2019 г.);
- XVIII Международная конференция по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры - 2019" (Нижний Новгород, Россия, 16-21 сентября 2019 г.);
- I Коршаковская Всероссийская с международным участием конференция «Поликонденсационные процессы и полимеры» (Москва, Россия, 18-20 февраля 2019 г.);
- Международная конференция "Фазовые равновесия и прочность кристаллов-2018» (ФППК-2018) (Черноголовка, Россия, 29 октября-2 ноября 2018 г.);
- The Second International Conference on Artificial Intelligence, Medical Engineering, Education (AIMEE-2018) (Москва, Россия, 6-8 октября 2018 г.);
- Кластер конференций "Solvation. Crystallization. Smart Materials" (XIII Международная научная конференция «Проблемы сольватации и комплексообразования в растворах», X Международная научная конференция. Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения», Международный симпозиум «Умные материалы») (Суздаль, Россия, 1-6 июля 2018 г.).

Личный вклад автора в получение результатов. Автор внес определяющий вклад в получение основных результатов диссертационной работы на всех ее этапах: участвовал в постановке и решении теоретических задач, обосновании применяемых моделей, обсуждении и интерпретации результатов расчетов, а также подготовке работ к печати.

Публикации. 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 WebofScience, 2 – главы в коллективных монографиях, индексируемых в Scopus, и 8 – материалы конференций.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка работ автора по теме диссертации, содержащего 20 наименований, и списка литературы, содержащего 145 источников. Общий объем диссертации составляет 126 страниц, включая 41 рисунок.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **Введении** обоснована актуальность выбранной темы исследования и степень ее разработанности, сформулированы цели и задачи работы, ее теоретическая и практическая значимость, перечислены применявшиеся при решении поставленных задач методы исследования, приведены положения, выносимые на защиту. Кроме того, указаны сведения об апробации и степени достоверности полученных результатов, научных достижениях автора и его личном вкладе в получение результатов исследования, публикациях, а также структуре и объеме диссертации.

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 применявшиеся 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.

В разделе 2.1 описаны предложенная модель, а также модельные системы, использованные для демонстрации полученных ниже закономерностей – капли различных формы и состава жидких расслаивающихся бинарных смесей (в частности, систем «вода–фенол» при $T=298.15$ К, «вода–бутанол-1» при $T=303.15$ К и смеси олигомерных фракций полибутадиена (**PBD**) и полистирола (**PS**) с молекулярными массами

$M_{\text{PBD}}=2655$ и $M_{\text{PS}}=2400$ а.е.м. соответственно). При рассматриваемых температурах в макроскопических фазах компоненты данных смесей не образуют непрерывных рядов жидких растворов, расслаиваясь с верхними критическими температурами растворения (ВКТР) ~ 340 К (для системы «вода-фенол») и ~ 420 К (для системы PBD-PS). Предполагается, что при расслаивании смеси в каплях образуется единичное включение жидкого раствора, окруженное слоем жидкого раствора другого состава (*core-shell*-структура). Если смесь находится в двухфазном состоянии с конфигурацией *core-shell*, то геометрические характеристики структуры описываются выражениями $V_j = \sum n_{ij}V_i$, $A_c = 4\pi \left(\frac{3}{4\pi} V_c \right)^{2/3}$, $A_s = k \cdot \pi \cdot d^2$, где d – диаметр капли; V_j – объем фазы j ; $j=c, s$; индексам c и s соответствуют *core*- и *shell*-фазы; n_{ij} и V_i – число молей компонента i в фазе j и мольный объем компонента i , $i=1, 2$; индексам 1 и 2 отвечают вода и фенол и полибутадиен и полистирол соответственно; A_c и A_s – площади поверхностей *core*- и *shell*-фаз. k – характеристика, названная ниже «коэффициентом формы» и подробно описанная в разделе 2.2.

Характеристики фазовых равновесий в рамках предложенного подхода определяются путем минимизации функции Гиббса с учетом энергетического вклада всех границ раздела

$$g = \sum_i \sum_j n_{ij} \mu_{ij} + \sigma_s A_s + \sigma_{cs} A_{cs}, \quad \mu_{ij} = \mu_{ij}^0 + RT [\gamma_i(x_{ij}) x_{ij}],$$

где σ_s и σ_{cs} – поверхностные натяжения на внешней (*shell*-) и на внутренней (*core-shell*) границах раздела, μ_{ij} и $\gamma_i(x_{ij})$ – химический потенциал и коэффициент активности компонента i в фазе j соответственно, μ_{ij}^0 – стандартный химический потенциал для соответствующих компонента и фазы. В случае макроразмерных фаз энергетический вклад границ раздела мал, в структурах малого объема его доля растет, зависит от морфологии рассматриваемых структур и влияет на положения фазового равновесия.

В заключительной части раздела приведены полученные из литературы верифицированные экспериментально и/или обоснованные теоретически характеристики рассматриваемых модельных систем. Например, коэффициенты активности для систем «вода-бутанол-1» и «вода-фенол» рассчитываются в рамках модели NRTL, функция Гиббса системы PBD-PS получена в рамках модели Флори-Хаггинса, оценки поверхностных натяжений на границе раздела двух полимерных растворов получены с использованием модели Ф. Фоукса в условиях преобладания энергетической составляющей, связанной с дисперсионными взаимодействиями, и т.д.

В разделе 2.2 описаны два использованных подхода для описания морфологии рассматриваемых структур. Для характеристики сложной и нерегулярной, способной к непрерывным изменениям формы каплей удобно использовать параметр, названный «коэффициентом формы» и численно равный отношению площади поверхности рассматриваемой фигуры A к площади поверхности сферы равного объема A_0 : $k = A/A_0$. Например, для тетраэдра $k=1.49$, для конуса $k=1.52$, для прямоугольной пластины с соотношением сторон 1:1:0.06 $k=3.00$, при деформации капли k изменяется непрерывно. Вторым параметром, удобным для описания структур с нерегулярной морфологией, является фрактальная размерность D , задающая связь площади поверхности A и объема капли V : $A = CV^{2/D}$, где без ограничения общности $C = 4\pi$. Для простых геометрических структур $D=3.00$, для структур с нерегулярной морфологией (см. рис. 1а) $D < 3.00$ и не является целым числом. Преимущество предложенных параметров, помимо их явного геометрического смысла, состоит в том, что каждое их значение соответствует множеству структур различного геометрического облика, но обладающих равным соотношением площади поверхности и объема (см. рис. 1б).

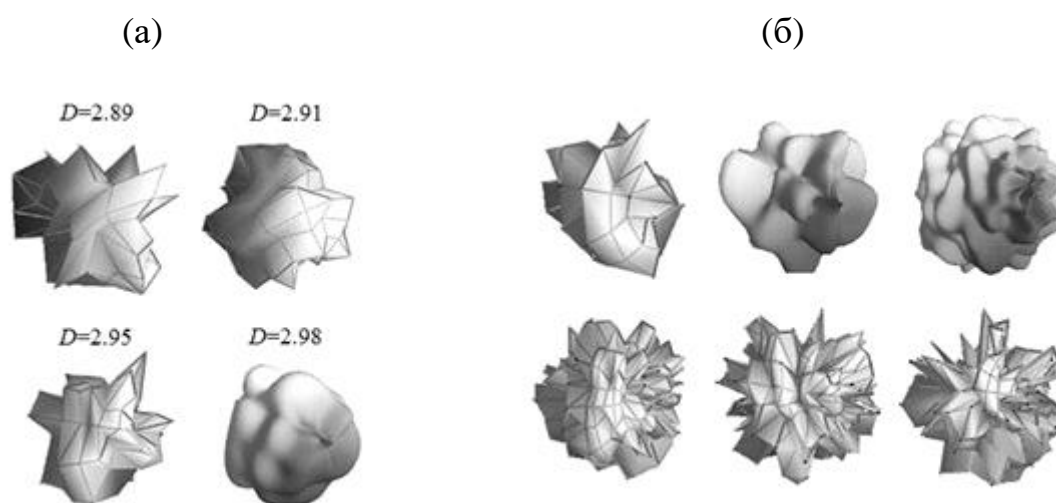


Рисунок 1 – Примеры фрактальных структур с различными величинами фрактальной размерности D (а) и примеры структур различного геометрического облика (б), обладающих одной и той же величиной фрактальной размерности ($D=2.95$ в верхнем ряду и $D=2.90$ в нижнем).

Объем каплей нерегулярной формы задается величинами их эффективного радиусов (диаметров) – радиусов (диаметров) сфер, имеющих тот же объем, что и рассматриваемая капля.

В разделе 2.3 представлен предложенная авторами метод наглядного представления возможных равновесных состояний в бинарной системе с *core-shell*-структурой, названный « θ -диаграммами», и приведены примеры θ -

диаграмм для различных конфигураций минимумов функции Гиббса. Данные диаграммы в работе используются для дополнительной иллюстрации особенностей фазовых равновесий, продемонстрированных 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 (**ВКТР**). Объектами моделирования являлись капли эквимольного состава системы PBD–PS различного диаметра.

В случае капель с образовавшейся при расслаивании *core-shell*-структурой функция Гиббса обладает двумя минимумами, различающимися тем, какой из сосуществующих растворов находится в положении *core*-фазы (состояния с *core*-фазами на основе PS и PBD всюду ниже обозначаются как «состояние 1» и «состояние 2» соответственно). В системе макроскопического размера, где энергетический вклад межфазных границ пренебрежимо мал, минимумы, соответствующие различным состояниям, имеют равную свободную энергию и состав сосуществующих фаз, соответствующий справочным данным. В каплях малого объема, где вклад энергии границ раздела становится существенным, положение минимумов изменяется в зависимости от диаметра капли (что влечет изменение равновесных состава и объема сосуществующих фаз), и одно из состояний *core-shell*-структуры (имеющее бóльшую поверхностную энергию) становится метастабильным. Фазовые равновесия в системах малого объема удобно изображать на диаграммах, приведенных на рис. 2: наклонные пунктирные кривые на диаграммах соответствуют зависимостям мольной доли PBD в *core* и *shell*-фазах при равновесии от температуры для состояний 1 (рис. 2а) и 2 (рис. 2б); горизонтальные пунктиры – характерным температурам, ограничивающим области термической стабильности различных состояний *core-shell* структуры. Фазовая диаграмма для структур макроскопического размера на рис. 2 приведена сплошной линией.

Анализ полученных диаграмм, описывающих особенности фазовых равновесий в каплях малого объема, позволяет *впервые* выявить следующие закономерности:

(1) на каждой из диаграмм в пределах области гетерогенности могут быть выделены три зоны (рис. 2), соответствующих тому, какое из состояний является метастабильным при данной температуре. При низких температурах (зона I) метастабильным является состояние с *core*-фазой на основе PS (состояние 1). При повышении температуры происходит *инверсия состояний*, и в зоне II метастабильным уже является состояние с *core*-фазой на основе PBD (состояние 2). Температура, при которой происходит инверсия (пунктирная линия, разделяющая зоны I и II), определяется лишь компонентами

рассматриваемой системы и не зависит от размера капли (в рассматриваемой системе она составляет ~ 350 К). Ее величина соответствует температуре, при которой поверхностные натяжения чистых компонентов равны между собой, ниже ~ 350 К поверхностное натяжение чистого PBD на границе раздела с внешней средой выше, чем у чистого PS (и свободная энергия состояния I (определяющаяся в первую очередь энергией внешней границы, вклад энергии внутренней границы существенно ниже) больше); выше ~ 350 К – наоборот. В зоне III оба гетерогенных состояния являются метастабильными по отношению к гомогенному (где расслаивания раствора не происходит), а температура, соответствующая границе между зонами II и III зависит от состояния, реализовавшегося в капле, и ее размера. При уменьшении объема капли данная температура падает, при этом в состоянии 2 (с *core*-фазой на основе PBD) она ниже, чем в состоянии 1. В области выше пунктира, ограничивающего зону III сверху, минимумы функции Гиббса, соответствующие гетерогенным состояниям, исчезают, и однофазное состояние эквимолярного состава является единственным равновесным состоянием в системе. Температуры, отвечающие верхней границе зоны III, соответствуют ВКТР раствора в капле данного объема;

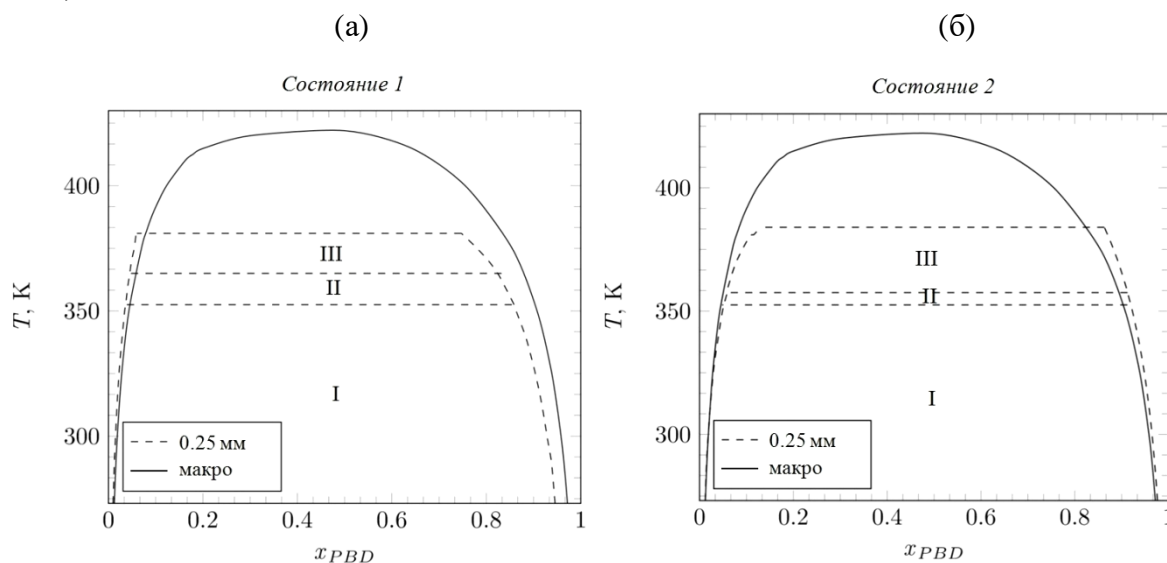


Рисунок 2 – Фазовые равновесия в каплях эквимолярного состава диаметром 0,25 мм для состояния с *core*-фазой на основе PS (а) и PBD (б). Сплошной линией приведена фазовая диаграмма для структур макроскопического размера.

(2) уменьшение объема капли сопровождается существенным понижением ВКТР (ср. рис. 1 и 2). Однако величины ВКТР для состояний 1 и 2 практически не отличаются (ср. диаграммы а и б на рис. 2);

(3) взаимная растворимость компонентов в каплях малого объема при температурах выше комнатной существенно отличается от справочных данных для системы макроскопического размера. В частности, для состояния 1

уменьшение объема капли приводит к значительному повышению растворимости PS в PBD и некоторому снижению растворимости PBD в PS. Для состояния 2 закономерности противоположны – при уменьшении объема растворимость PS в PBD снижается, а растворимость PBD в PS растет;

(4) приведенные выше зависимости фазовых равновесий от объема капли (и других факторов, как будет показано ниже) в системах, содержащих компонент(ы) со значительным молярным объемом (олигомерные или высокомолекулярные фракции) реализуются в области размеров от десятков до сотен мкм вплоть характерных размеров, доступных визуальному наблюдению, в отличие систем, не содержащих таких компонентов, где подобные эффекты характерны для субмикронного или нанометрового диапазона размеров (см. раздел 1.2 или ниже).

Отклонения равновесного фазового состава системы от «табличных» значений для макроразмерных фаз и понижение ВКТР (сужение температурного интервала, в котором система при равновесии находится в гетерогенном состоянии) являются следствием понижения системой функции Гиббса, которое реализуется посредством трех различных механизмов (при этом энергетический выигрыш, связанный с уменьшением энергии границ раздела превышает «проигрыш», связанный с формированием пересыщенных по сравнению с макроскопическими значениями растворов).

1. Перенос вещества во «внешнюю» фазу (обоих компонентов или преимущественно компонента с бóльшим молярным объемом), приводящий к уменьшению площади внутренней межфазной границы.
2. Преимущественное обогащение «внешней» фазы компонентом с меньшим поверхностным натяжением (PS), приводящее к уменьшению энергетического вклада внешней границы раздела (энергетический вклад внутренней границы существенно меньше по величине и менее чувствителен к составу сосуществующих фаз);
3. Сохранение гомогенного состояния без образования внутренней межфазной границы.

В рассматриваемом случае для системы в гетерогенном состоянии понижение функции Гиббса достигается путем реализации механизма 1, что приводит к уменьшению площади внутренней межфазной границы. В результате в обоих состояниях с уменьшением объема капли падает объемная доля *core*-фазы, в состоянии 2 *shell*-фаза обогащается PBD, а в состоянии 1 – и PBD, и PS. Падение ВКТР здесь и во всех случаях ниже является следствием реализации механизма 3.

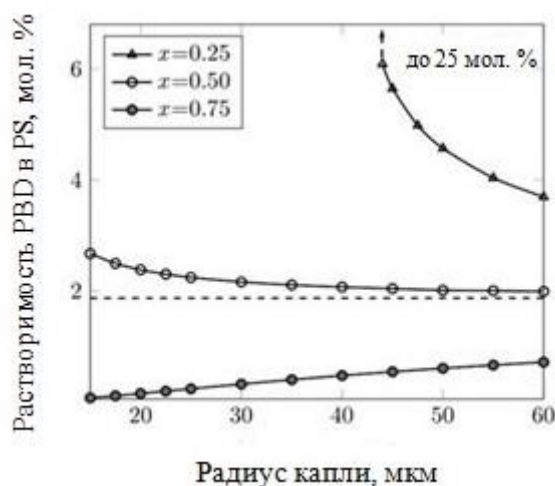


Рисунок 3 – Зависимость растворимости PBD в PS от радиуса капли и доли PBD (x) в капле. Штриховой линией показана растворимость PBD в макроразмерных фазах.

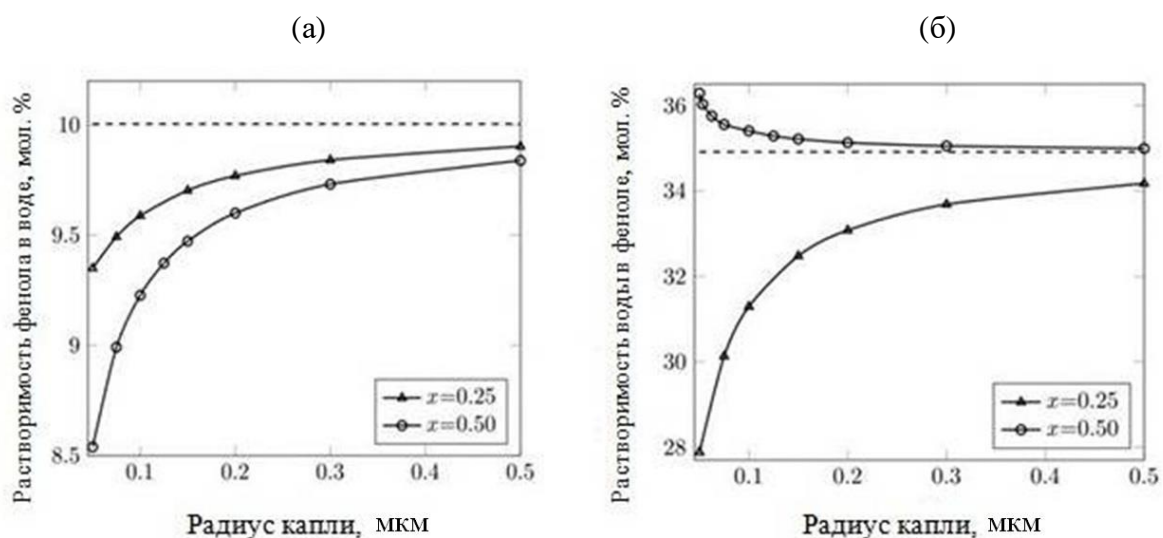


Рисунок 4 – Зависимости растворимостей фенола в воде (а) и воды в феноле (б) от радиуса капли и доли фенола (x) в капле. Штриховой линией показаны соответствующие пределы растворимости в макроразмерных фазах. Капля любого радиуса с $x=0.75$ находится в гомогенном состоянии.

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 сосуществующих 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 PBD–PS 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 PS и фенола (соответствующие глобальному минимуму функции Гиббса).

Как показано на рис. 3, для капель, содержащих 25 мол. % PBD, растворимость PBD в PS растет с уменьшением радиуса капли. Аналогичная тенденция проявляется для капель эквимольного состава, где уменьшение радиуса сопровождается ростом растворимости PBD в PS. В каплях смесей, содержащих 75 мол. % PBD, растворимость PBD в PS снижается при уменьшении радиуса капли, в то время как растворимость PS в PBD в свою очередь снижается при уменьшении размера капли для смесей любого состава. В системе «вода–фенол» (рис. 4) предел растворимости фенола в воде тем меньше, чем меньше радиус капли как в случае капель эквимольного состава, так и в случае, если капля содержит 25 мол. % фенола. Зависимость растворимости воды в феноле, однако, отличается для капель разного исходного состава, возрастая в каплях эквимольного состава и снижаясь в случае капель с 25 мол. % фенола. Также отметим, что в системе PBD–PS для капель, содержащих 25% PBD, имеется «критический» радиус (44 мкм), при котором минимум функции Гиббса, отвечающий гетерогенному состоянию, исчезает – расслаивание раствора «подавляется» и капля существует в гомогенном состоянии (показано вертикальным пунктиром со стрелкой на рис. 3).

Полученные закономерности являются следствием реализации трех механизмов понижения функции Гиббса системы, описанных в Главе 3. В частности, для капель, содержащих 25 мол. % PBD, уменьшение объема капли вызывает перенос в *shell*-фазу компонента с бóльшим мольным объемом (PBD) (механизм 1), сопровождающийся ростом растворимости PBD в PS и падением объемной доли *core*-фазы. Тот же механизм характерен и для капель эквимольного состава, в то время как для капель с 75 мол. % PBD уменьшение капли сопровождается ростом концентрации PS (компонента с меньшим поверхностным натяжением) в *shell*-фазе (механизм 2). «Подавление» расслаивания в каплях малого радиуса с 25 мол. % PBD является следствием реализации механизма 3 и соответствует для данных капель падению ВКТР ниже $T=300$ К. Для капель системы «вода–фенол» с 25 мол. % фенола уменьшение радиуса капли приводит к росту доли фенола в *shell*-фазе (механизм 2), в то время как для капель эквимольного состава реализуется механизм 1. Капля любого радиуса из рассмотренного диапазона с 75 мол. % фенола в составе при рассматриваемой температуре находится в гомогенном состоянии.

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 PBD–PS $T=300$ 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 k или фрактальной размерности D .

При исследовании зависимости характеристик фазовых равновесий от объема и фрактальной размерности капель систем «вода–бутанол-1» и «вода–фенол» рассматриваются состояния, когда *shell*-фазы образованы растворами на основе органического компонента (соответствующие глобальному минимуму функции Гиббса).

Для системы «вода–бутанол-1» уменьшение объема и фрактальной размерности капли ведет к монотонному снижению как растворимости бутанола-1 в воде, так и растворимости воды в бутаноле-1. При этом для капель равного объема с уменьшением фрактальной размерности повышается растворимость бутанола-1 в воде и понижается растворимость воды в бутаноле-1. Доля объема, занимаемого *core*-фазой, монотонно возрастает при уменьшении как объема, так и фрактальной размерности поры.

Для системы «вода–фенол» (рис. 5) уменьшение объема капли понижает растворимость фенола в воде. Так же, как и для смеси «вода–бутанол-1», при заданном объеме капли уменьшение фрактальной размерности сопровождается увеличением растворимости фенола в воде.

Необычной особенностью системы «вода–фенол» является то, что с изменением фрактальной размерности качественно меняется характер размерной зависимости растворимости воды в феноле. В сферических каплях ($D=3$) растворимость с уменьшением объема возрастает. В каплях низкой фрактальной размерности ($D=2.90$, $D=2.85$ на рис. 5б) уменьшение объема капли ведет к снижению растворимости воды в феноле. При этом при заданном объеме растворимость тем ниже, чем ниже фрактальная размерность капли. Для капель с высокой фрактальной размерностью ($D>2.95$) растворимость в каплях малого объема превышает растворимость в макроскопических фазах, в каплях большего объема она стремится к справочному значению снизу, что говорит о существенной немонотонности зависимости растворимости воды в феноле от объема капли.

На рис. 6 более детально продемонстрировано существование экстремума растворимости как функции объема капли в определенном интервале фрактальных размерностей ($2.94<D<2.96$). С ростом фрактальной размерности экстремум смещается в сторону больших объемов поры и «сглаживается». Существование точек пересечения кривых с линией, соответствующей

макроскопическому значению растворимости (рис. б) свидетельствует о том, что в каплях малого объема определенных объема и формы растворимость может совпадать с макроскопическим значением. С уменьшением фрактальной размерности данные точки пересечения смещаются в сторону капель меньшего объема. Насколько известно автору, немонотонные зависимости взаимной растворимости компонентов от геометрических параметров структуры продемонстрированы впервые.

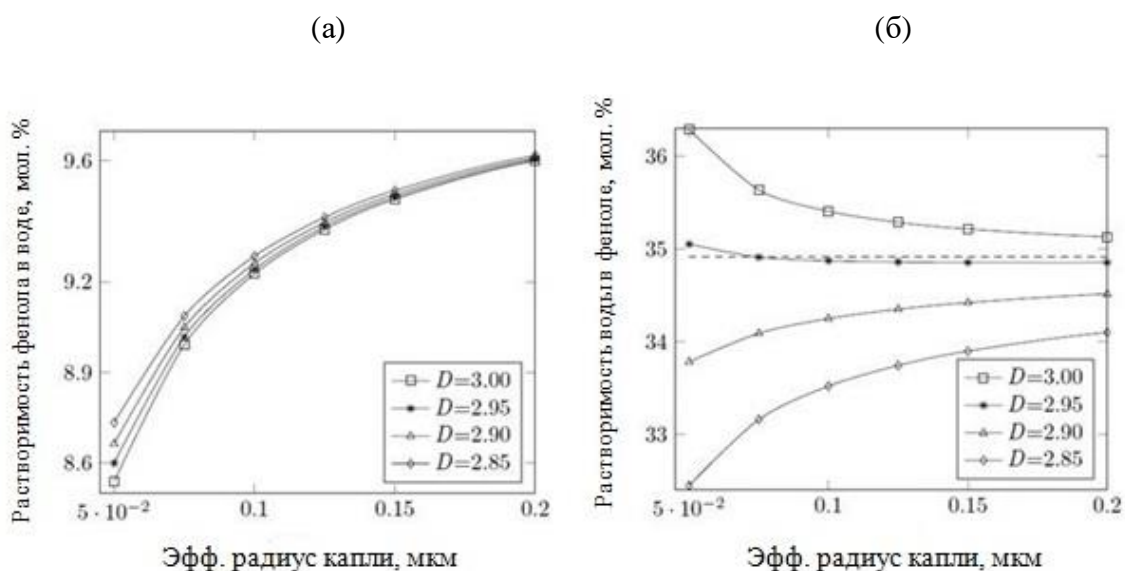


Рисунок 5 – Зависимости растворимостей фенола в воде (а) и воды в феноле (б) от эффективного радиуса и фрактальной размерности капли. Пунктир соответствует растворимости воды в феноле в макроразмерных фазах. Растворимость фенола в воде в составляет для макрофаз ~10 мол. %.

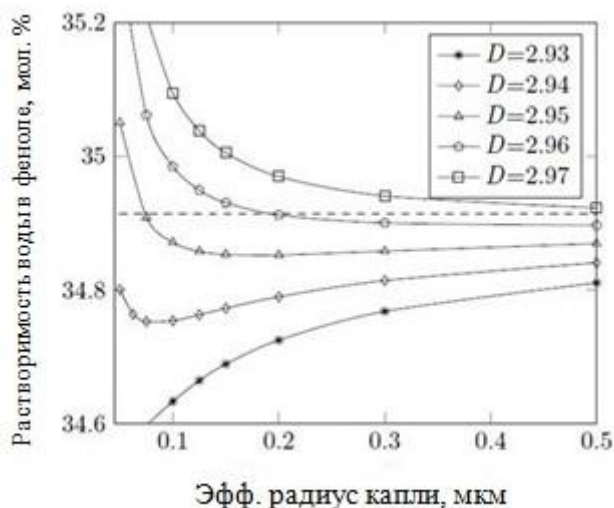


Рисунок 6 – Зависимость растворимости воды в феноле от эффективного радиуса и фрактальной размерности капли. Пунктир соответствует растворимости в макроразмерных фазах.

Полученные закономерности являются следствием реализации различных механизмов понижения свободной энергии Гиббса системы, описанных в Главе 3. Для системы «вода-фенол» в каплях с высокой фрактальной размерностью ($D \geq 2.97$) реализуется механизм 1, и объемная доля *core*-фазы уменьшается. Для капель с малой фрактальной размерностью ($D \leq 2.93$) реализуется механизм 2, в этом случае объемная доля *core*-фазы растет, а уменьшение поверхностной энергии достигается за счет повышения в *shell*-фазе концентрации фенола. Для капель с фрактальной размерностью из «промежуточного» диапазона ($2.94 < D < 2.96$) экстремум растворимости соответствует смене основного пути понижения поверхностной энергии. В системе «вода-бутанол-1» реализуется механизм 1 во всем диапазоне рассмотренных фрактальных размерностей.

Далее представлены результаты анализа влияния морфологии капли на фазовые равновесия при расщеплении в системе PBD–PS при $T=300$ К, при этом форма капли задавалась величиной ее коэффициента формы k .

В состоянии (метастабильном при $T=300$ К) с раствором PS в PBD в положении *shell*-фазы, уменьшение объема капли и увеличение коэффициента формы капли k сопровождаются заметным повышением растворимости полистирола в полибутADIENE. В свою очередь доля объема, занимаемого *core*-фазой в *core-shell*-структуре падает при уменьшении объема капли и росте k .

В состоянии, где *shell*-фаза образована раствором PBD в PS, соответствующем глобальному минимуму функции Гиббса, закономерности отличаются большей сложностью. Растворимость PBD в PS в каплях любого объема монотонно уменьшается при увеличении k (см. рис. 6a), при этом реакция растворимости PBD в PS на изменение объема капли различна для капель разной формы: для сферических и близких к сферическим капель растворимость при уменьшении объема повышается, однако при значительном увеличении коэффициента формы каплям меньшего объема соответствует меньшее значение растворимости. Более детально это показано на рис. 6b, где приведены зависимости растворимости от эффективного диаметра капли для различных коэффициентов форм (от $k=1.00$ до $k=1.50$). В интервале малых k ($1.00 < k < 1.15$) с уменьшением объема капли растворимость растет, в области больших k ($k > 1.15$) – уменьшается. Линия, соответствующая определенному значению коэффициента формы ($k=1.15$), служит своего рода «сепаратрисой» между этими областями – при данном значении k растворимость практически не зависит от размера капли и близка к значению для макроразмерных фаз (пунктир на рис. 6b).

Еще одним эффектом является *подавление расщепления в капле сложной формы*: в состоянии, где *shell*-фаза представляет собой раствор PS в PBD (метастабильном при $T=300$ К), например, в каплях с эффективным диаметром

250 мкм и $k > 1.5$ делает расслаивание раствора термодинамически невыгодно. В этом случае исчезает локальный минимум функции Гиббса, отвечающий метастабильному гетерогенному состоянию, и метастабильным состоянием становится *гомогенное* без образования внутренней межфазной границы. При уменьшении объема капли гомогенизация в метастабильном состоянии происходит при все меньших k , и, например, при в каплях с эффективным диаметром менее 100 мкм метастабильное гомогенное состояние заменяет гетерогенное метастабильное уже в сферических каплях (и оно существует наряду с гетерогенным состоянием, соответствующим глобальному минимуму свободной энергии Гиббса). В состоянии, где *shell*-фаза образована раствором PBD в PS, в каплях с $d=40$ мкм расслаивание подавляется при $k > 1.90$, с $d=30$ мкм – при $k > 1.70$; а с $d < 15$ мкм гомогенное состояние соответствует глобальному минимуму функции Гиббса и в сферических каплях. В этих случаях глобальный и локальный минимумы функции Гиббса «сливаются», и гомогенное состояние становится единственным возможным в системе.

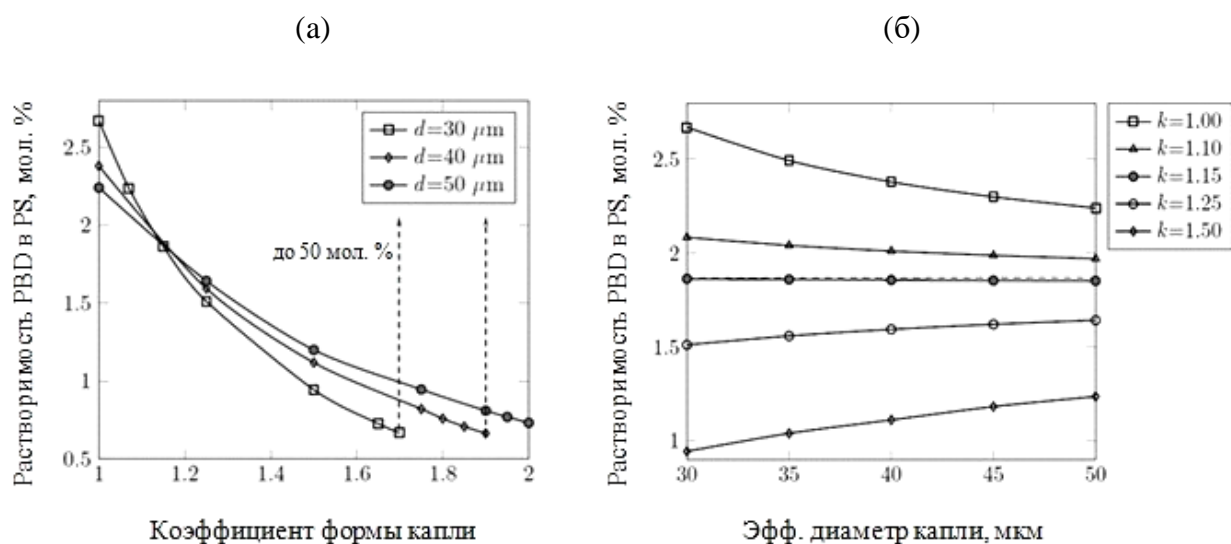


Рисунок 7 – Зависимости растворимости полибутадиена в полистироле от коэффициента формы капли (а) и ее размера (б) для состояния, где *shell*-фаза образована раствором на основе PS. Горизонтальным пунктиром показана растворимость в фазах макроскопического размера.

При малых k ($1.00 < k < 1.15$), когда форма капли близка к сферической, в состоянии с *shell*-фазой, образованной раствором на основе PS, реализуется механизм 1. В этом случае при уменьшении объема капли растет доля полибутадиена в *shell*-фазе, а объемная доля *core*-фазы снижается. В несферических каплях при больших величинах коэффициента формы ($k > 1.15$), когда площадь внешней межфазной границы велика, происходит смена механизма, и реализуется механизм 2: уменьшение объема капли приводит к росту доли PS в *shell*-фазе. При постоянном объеме капли увеличение ее

коэффициента формы также вызывает реализацию механизма 2. При определенном значении k ($k=1.15$) два конкурирующих механизма 1 и 2 «компенсируют» друг друга, и поэтому растворимость PBD слабо чувствительна к изменению объема капли и практически не отличается от макроскопического значения. В состоянии с *shell*-фазой, образованной раствором на основе PBD, механизм 1 реализуется при любых объемах капли и любом ее коэффициенте формы из рассмотренного диапазона. В каплях малых размеров с высокими k реализуется механизм 3, расслаивание «подавляется» (это соответствует падению ВКТР раствора в капле ниже температуры $T=300$ К).

В Заключение сформулированы основные результаты диссертационного исследования.

1. В случае расслаивающихся полимерсодержащих смесей зависимости фазовых равновесий от морфологии реализуются для систем, имеющих размеры от десятков до сотен мкм (в отличие от смесей с низкомолекулярными компонентами, где подобные эффекты реализуются в субмикронном или нанометровом диапазоне размеров).

2. В расслаивающихся системах малого объема возможна реализация нескольких гетерогенных и гомогенного состояний, часть из которых метастабильны. Для систем со структурой *core-shell*

- выделены температурные области, в которых одно из гетерогенных состояний метастабильно по отношению к другому;
- показано, что при температурах вблизи верхней критической температуры растворения оба гетерогенных состояния метастабильны по отношению к гомогенному;
- фазовый состав систем малого объема в различных состояниях различен и отличается от равновесного состава систем макроскопического размера.

3. В системах малого объема взаимная растворимость компонентов и верхняя критическая температура растворения зависят от объема системы. При этом уменьшение объема приводит к заметному снижению верхней критической температуры растворения. Качественный характер зависимостей взаимных растворимостей компонентов от объема системы различен для различных гетерогенных состояний.

4. В системах малого объема взаимная растворимость компонентов зависит также и от исходного состава расслаивающейся смеси (в отличие от систем макроскопического размера, где состав расслаивающейся смеси (правило рычага) определяет лишь объемную долю фаз при равновесии).

5. В системах малого объема равновесный состав и объемная доля сосуществующих в гетерогенном состоянии фаз зависят от геометрических характеристик системы. Для гетерогенных состояний с различным взаимным расположением фаз качественный характер таких зависимостей может существенно различаться.

Основные публикации по теме диссертации

Основные результаты, представленные в диссертации, отражены в 20 работах, из них 10 – статьи в научных периодических изданиях, индексируемых в базах данных Scopus и WebofScience, 2 – разделы в коллективных монографиях, индексируемых в Scopus. Апробация представленных результатов проводилась на 6 конференциях, из которых 4 имеют международный статус.

Статьи.

1. **Shishulin, A.V.** On some peculiarities of stratification of liquid solutions within pores of fractal shape / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // Journal of molecular liquids. – 2019. – V. 278. – P. 363-367.
2. **Шишулин, А.В.** О взаимной растворимости компонентов каталитической системы Pt-Au в частицах субмикронного размера / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Кинетика и катализ. – 2019. – Т. 60. – Вып. 3. – С. 334-338.
3. **Шишулин, А.В.** Особенности фазовых превращений растворов полимеров в деформируемых пористых матрицах / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Письма в Журнал технической физики. – 2019. – Т. 45. – Вып. 14. – С. 10-12.
4. **Шишулин, А.В.** Некоторые особенности высокотемпературных фазовых равновесий в наночастицах системы $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 268-276.
5. **Шишулин, А.В.** Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr / А.В. Шишулин, А.В. Шишулина // Физико-химические аспекты изучения кластеров, наноструктур, наноматериалов. – 2019. – Вып. 11. – С. 380-388.
6. **Шишулин, А.В.** Полимерные растворы в порах деформируемых матриц: фазовые переходы, индуцированные деформацией пористого материала / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Журнал технической физики. – 2020. – Т. 90. – Вып. 3. – С. 358-364.
7. **Shishulin, A.V.** Thermal stability and phase composition of stratifying polymer solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, V.B. Fedoseev // J. eng. phys. thermophys. – 2020. – V. 93. – I. 4. – P.802-809.

8. **Шишулин, А.В.** Особенности влияния исходного состава органических расслаивающихся смесей в микроразмерных порах на взаимную растворимость компонентов / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Письма в Журнал технической физики. – 2020. – Т. 46. – Вып. 18. – С. 52-54.
9. **Shishulin, A.V.** The initial composition as an additional parameter determining the melting behaviour of nanoparticles (a case study on $\text{Si}_x\text{-Ge}_{1-x}$ alloys) / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Eur. phys. tech. j. – 2021. – V. 18. – I. 4(38). – P. 5-13.
10. **Shishulin, A.V.** One more parameter determining the stratification of solutions in small-volume droplets / A.V. Shishulin, A.B. Shishulina // J. eng. phys. thermophys. – 2022. – V. 95. – I. 6. – P. 1374-1382.

Разделы в монографиях.

1. **Shishulin, A.V.** Phase equilibria in fractal *core-shell* nanoparticles of $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$ – $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$ system: the influence of size and shape / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, V.B. Fedoseev // Advances in artificial systems for medicine and education II. Ed. by Z. Hu, S. Petoukhov, M. He. – Springer, Cham 2020. – P. 403-413.
2. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // Springer proceedings in complexity. Ed. by C.H. Skiadas, Y. Dimotikalis. – Springer, Cham 2022. – P. 421-432.

Материалы конференций.

1. **Шишулин, А.В.** Об особенностях расслаивания жидких растворов в порах нанометрового размера, имеющих фрактальную форму / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Сборник тезисов докладов Кластера конференций "Solvation. Crystallization. Smart materials": X международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Суздаль, 1-6 июля 2018 г. С. 70 (**награжден дипломом за лучший доклад**).
2. **Шишулин, А.В.** О влиянии внешней среды на фазовые равновесия в системе малого объема на примере распада твердого раствора Bi-Sb / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев, А.В. Шишулина // Сборник тезисов докладов Кластера конференций "Solvation. Crystallization. Smart materials": X международная научная конференция "Кинетика и механизм кристаллизации. Кристаллизация и материалы нового поколения", Суздаль, 1-6 июля 2018 г. С. 317-318.

3. **Шишулин, А.В.** Об особенностях фазовых диаграмм растворов полимеров в системах ограниченного объема / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Тезисы докладов I Коршаковской Всероссийской с международным участием конференции «Поликонденсационные процессы и полимеры», Москва, 18-20 февраля 2019 г. С. 53.
4. **Шишулин, А.В.** Some properties of phase transitions in polymer solutions within strainable porous matrices / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // Сборник трудов XVIII международной конференции по химии и физикохимии олигомеров "Олигомеры - 2019" (т. 2). Нижний Новгород, 16-21 сентября 2019 г. С. 143.
5. **Шишулин, А.В.** Specific features of phase diagrams of liquid polymer solutions in systems of a limited volume / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // XII всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" ("Крестовские чтения"), тезисы докладов. Иваново, 7-11 октября 2019 г. С. 24.
6. **Шишулин, А.В.** On size- and shape-dependent mutual solubilities of liquid stratifying mixtures within fractal nanopores / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев // XII всероссийская школа-конференция молодых ученых "Теоретическая и экспериментальная химия жидкофазных систем" ("Крестовские чтения"), тезисы докладов. Иваново, 7-11 октября 2019 г. С. 24-25.
7. **Shishulin, A.V.** Fractal nanoparticles of phase-separating solid solutions: nanoscale effects on phase equilibria, thermal conductivity, thermoelectric performance / A.V. Shishulin, A.A. Potapov, A.V. Shishulina // CHAOS 2021: 14th chaotic modeling and simulation international conference. Book of abstracts. Athens, Greece, 8-11 June 2021. P. 114-115.
8. **Шишулин, А.В.** Равновесный фазовый состав и взаимная растворимость компонентов в наночастицах фрактальной формы тяжелого псевдосплава W-Cr. / А.В. Шишулин, В.Б. Федосеев / А.В. Шишулина // Сборник тезисов докладов Девятой международной конференции "Кристаллофизика и деформационное поведение перспективных материалов". Москва, 22-26 ноября 2021 г. С. 194.