

ОТЗЫВ

на автореферат диссертации **Шишулина Александра Владимировича**
«Термодинамические закономерности влияния на фазовые равновесия
состава и морфологии границ раздела малых объемов бинарных
органических расслаивающихся систем»,
представленной на соискание ученой степени кандидата химических наук по
специальности 1.4.4 – «Физическая химия»

Диссертационная работа А.В. Шишулина выполнена в области физической химии и посвящена термодинамическому описанию фазовых равновесий в системах малого объема. Особенностью таких систем является существенное влияние поверхностных явлений на процессы, определяющие их фазовый состав, и на термодинамические параметры, характеризующие фазовые переходы. Ключевую роль в данном случае играет кривизна поверхности раздела фаз. В наибольшей степени описано влияние размерных эффектов на термодинамические характеристики металлических наночастиц, в меньшей степени – мезопористых неорганических материалов. **Актуальность** данной работы и **новизна ее результатов** не вызывают сомнений в связи с тем, что для систем, в которых компонентами являются органические вещества, описание влияния размерных эффектов в научной литературе практически не представлено, а эти системы (содержащие одноатомные спирты и олигомерные вещества) как раз и являлись объектами исследования в данной работе. Диссертант успешно справился с поставленными в работе задачами. Высокую информативность результатов моделирования обеспечило то обстоятельство, что в качестве параметров были использованы не только коэффициенты формы, характеризующие непрерывное изменение капель, но и фрактальные размерности. Наиболее существенными представляются следующие результаты. Для систем, содержащих полистирол и полибутadiен, установлены области размеров капель, при которых существенное влияние на фазовые равновесия оказывает не только кривизна, но и морфология межфазных поверхностей. Получены качественные зависимости взаимных растворимостей компонентов от объема капли и температуры и впервые продемонстрирована возможность образования в подобных системах нескольких метастабильных фаз. Выявлена зависимость равновесного фазового состава смесей полистирола и полибутadiена после расслаивания в каплях малого объема от исходного состава смеси. Этот эффект, обусловленный возможностью реализации нескольких возможных механизмов понижения термодинамической функции Гиббса систем малого объема, вполне обоснован автором. Для расслаивающихся систем, содержащих олигомерные вещества и спирты, получены качественные зависимости влияния морфологии капель на равновесный состав образующихся фаз и их термодинамическую устойчивость. Демонстрирован сложный характер зависимостей взаимных растворимостей компонентов от размера и формы капли, который автор связал с конкуренцией различных механизмов понижения термодинамической функции Гиббса системы.

По работе имеются замечания.

1. В автореферате следовало бы чётче обозначить объекты исследования данной работы – осталось не ясным, полистирол и полибутадиен были высокомолекулярными соединениями или все же олигомерами.
2. Читателю, далекому от аспектов моделирования, все же полезно было бы из автореферата узнать, какие «ключевые слова» характеризуют используемые в работе модели, если это, конечно, возможно.
3. Из автореферата осталось не ясным, являются ли три механизма понижения термодинамической функции Гиббса рассмотренных систем предположением автора или они описаны в каких-либо других научных работах. Полагаю, этот аспект следовало бы отразить в автореферате более четко.
4. Вывод 1 сформулирован неудачно и несколько нивелирует достижения диссертанта. Известно, что, в отличие от систем, содержащих низкомолекулярные компоненты с максимальной эффективной толщиной поверхностного слоя порядка сотен нанометров, в системах полимер-полимер ширина переходных зон (например, при взаимодиффузии компонентов адгезионных соединений) может составлять сотни микрон. В этом аспекте вывод 1 выглядит достаточно ожидаемым и, прямо сказать, лишним. В работе получено достаточно много новых интересных результатов.

Замечания не снижают ценности данной работы, **результаты** которой отличаются **высокой степенью новизны** и характеризуются **высокой степенью достоверности**, поскольку для термодинамического описания фазовых равновесий в системах, содержащих органические низкомолекулярные вещества и высокомолекулярные соединения, были выбраны модели, наиболее адекватно описывающие экспериментальные данные для таких систем в макрофазах. Выводы работы в полной мере обоснованы. **Высокая практическая значимость результатов** работы обусловлена развитием современных жидкофазных технологий получения материалов.

Работа достойным образом апробирована. Ее основные результаты представлены в 20 публикациях, из которых 10 – в рецензируемых научных изданиях, входящих в ведущие международные базы данных Scopus и Web of Science, 2 – главы в коллективных монографиях, индексируемых в Scopus, и 8 – материалы конференций.

Диссертация А.В. Шишулина представляет собой законченное научное исследование, которое по актуальности, объему проведенных исследований, научной новизне и практической значимости соответствует требованиям, изложенным в пп. 9-14 «Положения о порядке присуждения научных степеней», утвержденного Постановлением Правительства от 24 сентября 2013 г. №842 (в действующей редакции), для диссертаций на соискание ученой степени кандидата наук.

Судя по автореферату, работа соответствует Паспорту научной специальности 1.4.4 «Физическая химия» (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»).

Считаю, что автор диссертации Александр Владимирович Шишулин заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата химических наук по специальности 1.4.4 «Физическая химия».

Зам. заведующего кафедрой
коллоидной химии ФГБОУ ВО
МГУ по научно-
исследовательской работе,
кандидат химических наук по
специальности 02.00.11 –
коллоидная химия, старший
научный сотрудник, доцент



Юлия Геннадиевна Богданова

24.04.2023

e-mail: yulibogd@yandex.ru, тел.: +7 (495) 939-32-18

Полное название организации: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова»

Почтовый адрес организации: 119992, г. Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 3

Адрес официального сайта в сети «Интернет»:
<http://www.chem.msu.su/rus/chair/colloid.html>.

