

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи

Борисов Артем Константинович

**Термодинамика и кинетика размытых фазовых переходов в  
длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах**

Специальность 1.3.8 – «Физика конденсированного состояния»

Автореферат диссертации на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург – 2026

Работа выполнена в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук.

Научный руководитель: **Марихин Вячеслав Александрович**, доктор физ. – мат. наук, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, ведущий научный сотрудник

Официальные оппоненты: **Озерин Александр Никифорович**, доктор хим. наук, чл.-корр. РАН, Институт синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова РАН, главный научный сотрудник

**Орлова Татьяна Сергеевна**, доктор физ. – мат. наук, ФТИ им. А.Ф. Иоффе, главный научный сотрудник

Ведущая организация: Федеральное государственное бюджетное учреждение «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»

Защита состоится «04» июня 2026 г. в \_\_\_\_\_ часов на заседании диссертационного совета ФТИ 34.01.01.25 Федерального государственного бюджетного учреждения науки Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук по адресу: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., д. 26.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Физико-технического института им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, <https://www.ioffe.ru>.

Автореферат разослан « » \_\_\_\_\_ 2026 года.

Отзывы и замечания по автореферату в двух экземплярах, заверенные печатью, просьба высылать по вышеуказанному адресу на имя ученого секретаря диссертационного совета ФТИ 34.01.01.25.

Ученый секретарь  
диссертационного совета  
ФТИ 34.01.01.25



Семина М.А., д.ф.-м.н.

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### Актуальность темы

Выяснение природы и эволюции фазовых переходов в конденсированных средах, включая полимеры и длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК), является одной из важнейших задач физики твердого тела. В настоящее время фазовые переходы подразделяют на два основных типа – переходы первого и второго рода. Оба типа фазовых переходов в полимерах и олигомерах – обычное явление, и они могут быть инициированы различными внешними воздействиями, включая температуру, механические напряжения, гидростатическое давление, электрические и магнитные поля. Таким образом, фазовые переходы реализуются практически во всех технологических процессах получения и переработки полимерных материалов, что и определяет практическую важность их исследования.

Многообразие температурных фазовых переходов в ДМК представляет большой научный интерес для исследований, поскольку в этих соединениях проявляется набор фазовых переходов различных типов. Оказалось, что в них реализуются не только фазовые переходы первого и второго рода, но и твердофазные превращения промежуточных типов, число и последовательность которых существенно видоизменяются при выборе того или иного гомолога ДМК.

Наибольшее число исследований фазовых переходов в ДМК выполнено на простейших представителях семейства – нормальных алканах (н-алканах), вследствие многообразия их полиморфных состояний, а также в силу коммерческой доступности в широком диапазоне длин цепей в монодисперсном виде по молекулярной массе с точностью до одной С-С связи, что открывает возможности установления количественных взаимосвязей структура-свойство.

В зависимости от длины цепи  $n$  (числа атомов углерода в цепи  $C_nH_{2n+2}$ ) и четности  $n$ , определяющей симметрию молекулы (цис/транс), н-алканы принимают кардинально отличающиеся своей симметрией кристаллические фазы (триклинные, моноклинные, орторомбические). Данные фазы при нагревании могут претерпевать структурные фазовые превращения, связанные как с изменением симметрии кристаллической фазы, так и с переходом в ротационную фазу, характеризующуюся появлением дискретного вращения молекул вокруг своих главных осей. В настоящее время установлено пять типов ротационных фаз, отличающихся симметрией и числом равновероятных ориентаций молекул, проявляющихся в н-алканах разных длин цепей в определенных температурных интервалах вблизи температур плавления/кристаллизации.

Активные исследования последних лет совместно с более ранними работами позволили охарактеризовать последовательности полиморфных состояний и типы фазовых переходов между ними в большом числе n-алканов, однако в литературе все еще встречаются пробелы и ряд противоречий относительно проявления тех или иных кристаллических и ротационных фаз в конкретных гомологах n-алканов, что делает необходимым проведение дополнительных фундаментальных исследований. Кроме этого, недостаточно внимания уделяется исследованию кинетики развития фазовых переходов, что чрезвычайно важно для понимания процессов перестройки молекулярной структуры на всех иерархических уровнях структурной организации ДМК.

Актуальность исследования n-алканов подкрепляется их большим практическим значением. Являясь недорогими и доступными органическими соединениями, обладающими высокой энергоемкостью, n-алканы представляют собой перспективные материалы с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM), разработка которых направлена на решении проблем перехода к экологически чистой ("зеленой") и ресурсосберегающей энергетике. Кроме этого, схожесть надмолекулярной структуры n-алканов и полиэтилена позволяет использовать монодисперсные n-алканы в качестве модельных объектов для полидисперсного и химически дефектного полиэтилена при установлении количественных обобщающих закономерностей структура-свойства.

## **Цель работы**

Выявление специфики термодинамических свойств, особенностей температурных фазовых переходов и кинетики гетерогенных твердофазных переходов в монодисперсных длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах.

## **Задачи работы**

Выяснение влияния условий проведения калориметрического эксперимента на получение корректных результатов методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Анализ гомологического ряда n-алканов разной четности, отличающихся симметрией укладки молекул, методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Выявление особенностей фазовых переходов в циклах нагревание-охлаждение в четных и нечетных n-алканах.

Установление последовательности кристаллических и ротационных фаз при нагревании нечетных n-алканов (генейкозана, трикозана и пентакозана), отличающихся сложноустроенным полиморфизмом, а также четных n-алканов

(триаконтана, дотриаконтана и гексатриаконтана) с исходной моноклинной симметрией укладки молекул.

Оценка эффективности применения *n*-алканов в качестве материалов с изменяющейся фазой. Поиск путей улучшения практически важных свойств материалов с изменяющейся фазой.

Сравнительное исследование длинноцепочечных молекулярных кристаллов и полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии, установление взаимосвязи термодинамических свойств ДМК и сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Выявление особенностей развития твердофазных переходов в полимерах, на примере фазового перехода моноклинная – орторомбическая фаза в сверхвысокомолекулярном полиэтилене. Определение мест возможного расположения исходной моноклинной фазы в надмолекулярной структуре полимера.

## Научная новизна

Впервые установлено, что твердофазный переход в *n*-алканах, сопровождающийся изменением симметрии кристаллической упаковки молекул, является размытым фазовым переходом и развивается гетерогенно путем образования нанометровых зародышей новой фазы в объеме предшествующей.

Показано, что в гомологическом ряду *n*-алканов эффект четности, обусловленный различием симметрии молекул, проявляется не только в различии обычно наблюдаемых макроскопических параметров твердофазного перехода, но и на наноуровне, в особенностях структурных превращений молекулярной упаковки *n*-алканов.

Впервые выявлено, что переход из исходной кристаллической фазы в ротационную происходит единым образом в генейкозане  $C_{21}H_{44}$ , трикозане  $C_{23}H_{48}$  и пентакозане  $C_{25}H_{52}$  через две промежуточные кристаллические фазы:  $O_i \rightarrow O_{dci} \rightarrow M_{dci} \rightarrow R_V$ . Последующий переход в жидкое состояние в генейкозане развивается через две ротационные фазы:  $R_V \Rightarrow R_I \xrightarrow{53^\circ C}$  жидкость, тогда как в трикозане и пентакозане последовательность фаз оказалась более сложной:  $R_V \Rightarrow R_I \xrightarrow{53^\circ C} R_{II} \xrightarrow{53^\circ C}$  жидкость.

Впервые установлено, что в триаконтане  $C_{30}H_{62}$ , дотриаконтане  $C_{32}H_{66}$  и гексатриаконтане  $C_{36}H_{74}$  переход из низкотемпературной моноклинной фазы в триклинную ротационную фазу осуществляется последовательно через две промежуточные фазы – орторомбическую и высокотемпературную моноклинную.

Предложен метод многократного увеличения коэффициента теплопроводности *n*-алканов, связанный с перестройкой надмолекулярной

структуры путем введения дополнительных центров кристаллизации, что чрезвычайно важно для их применения в качестве материалов с изменяющейся фазой.

Впервые установлено, что твердофазный переход моноклинная орторомбическая фаза в сверхвысокомолекулярном полиэтилене развивается гетерогенно путем образования нанозародышей новой фазы. Выявлены места возможной локализации исходной моноклинной фазы в надмолекулярной структуре полимера.

### **Практическая значимость**

Помимо высокой значимости для фундаментальных исследований, ДМК, в особенности *n*-алканы, являются одними из наиболее перспективных материалов с изменяющейся фазой (PCM) вследствие высокой энергоемкости и возможности вариации температур фазовых переходов путем выбора определенного гомолога. Широкое использование PCM позволит частично отказаться от необходимости использования источников тепла, непрерывно требующих для своей работы дополнительных энергоресурсов, поскольку PCM могут преобразовать потоки тепловой энергии от различных внешних источников за счет собственных тепловых эффектов в результате фазовых переходов.

В настоящее время существует большое разнообразие PCM с рабочими температурами от -50 до 1300°C, в качестве которых используют как органические, так и неорганические соединения. Выбор определенного вещества для функционирования PCM в конкретном температурном интервале осуществляется подбором соответствующей температуры фазового перехода, при которой запасается латентное тепло, лежащее в основе необходимых процессов преобразования тепловой энергии. Гомологические ряды ДМК могут обеспечить температуру работы PCM в практически важном диапазоне от -50 до 120°C, в том числе для поддержания комфортных условий жизнедеятельности людей и функционирования оборудования в экстремальных условиях южных и северных широт.

Наибольшее распространение в качестве PCM из гомологов ДМК получили *n*-алканы, ввиду относительной простоты своей структуры и невысокой стоимости. Варьированием длины цепи *n*-алканов, а также состава их смесей можно существенно видоизменять теплофизические характеристики получаемых материалов для конкретных применений в качестве PCM. Проведение систематических исследований в циклах нагревание-охлаждение на отдельных гомологах ДМК позволит прогнозировать поведение PCM в реальных условиях и научно-обоснованно выбирать подходящий материал, что повысит эффективность

применения ДМК n-алканов как в смесях, так и индивидуально. Кроме того, за счет создания композитов на основе n-алканов удастся существенно улучшить практически важные характеристики РСМ, такие как энергоемкость и теплопроводность.

С другой стороны, n-алканы служат удобными модельными объектами для полимеров благодаря своей простой структуре и высоким показателям чистоты. Существенное многообразие молекулярных и надмолекулярных структур в полимерах, содержащих обилие дефектов различного рода, приводит к невозможности установления корректных структурных закономерностей фазовых переходов на количественном уровне. Для решения подобных проблем используют модельные объекты, которые должны иметь схожую с полимерами молекулярную и надмолекулярную организации и в тоже время максимально простую структуру с минимальным количеством дефектов. N-алканы схожи по строению молекулярной и надмолекулярной организации с полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП), в том числе со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ), что делает их наиболее удачными модельными соединениями для решения дискуссионных вопросов. Исследуя свойства n-алканов на наноуровне, можно получать базовые сведения, которые можно распространить на более протяженные полимерные цепи. Эти знания помогают устанавливать корректные количественные связи между структурой и свойствами, что особенно важно, например, для разработки сверхпрочных высокомодульных СВМПЭ волокон, занимающих лидирующее положение среди всех типов наполнителей для композиционных материалов, включая наиболее прочные прокатанные стальные проволоки, по такому важному показателю, как удельные механические характеристики на единицу веса.

## **Методология и методы исследования**

При выполнении настоящей работы основным методом исследования была выбрана дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Метод ДСК является одним из высокоинформативных методов, позволяющих получить количественную информацию о термодинамических параметрах исследуемого материала, следить за их изменениями при вариации внешних условий, а также исследовать процесс развития фазовых переходов.

Отличительной особенностью наших исследований методом ДСК является то, что для каждого образца записывается серия термограмм при широкой вариации скоростей сканирования, что позволяет специально разработанным методом устранить методические погрешности, обусловленные эффектами термосопротивления, и получить истинные значения термодинамических

параметров. Применение, развитой Г.А. Малыгиным, теории размытых фазовых переходов позволяет, на основе анализа формы пиков теплоемкости в областях твердофазных переходов, определить размеры устойчивых зародышей новой фазы, возникающих при гетерогенном фазовом переходе. Важное значение при этом имеет установление истинной формы пика теплоемкости размытого фазового перехода, в связи с чем были разработаны специальные методические приемы разделения налагающихся пиков.

### **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Твердофазный переход в *n*-алканах является структурным размытым фазовым переходом первого рода, сопровождается изменением симметрии кристаллической упаковки молекул и развивается по гетерогенному механизму путем образования нанометровых зародышей новой фазы в объеме предшествующей.
2. В гомологическом ряду *n*-алканов эффект четности, связанный с различием в симметрии молекул, проявляется как в специфике поведения термодинамических параметров фазовых переходов первого рода, так и в особенностях структурной реорганизации *n*-алканов на наноуровне.
3. В нечетных *n*-алканах ( $C_{21}H_{44}$ ,  $C_{23}H_{48}$  и  $C_{25}H_{52}$ ) твердофазный переход из исходной кристаллической орторомбической фазы  $O_i$  в ротационную моноклинную  $R_V$  происходит единым образом через две промежуточные кристаллические фазы: орторомбическую  $O_{dci}$  и моноклинную  $M_{dci}$ . В четных *n*-алканах ( $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{32}H_{66}$  и  $C_{36}H_{74}$ ) твердофазный переход из исходной кристаллической низкотемпературной моноклинной фазы  $M_L$  в ротационную триклинную фазу  $R_{III}$  осуществляется последовательно через две промежуточные кристаллические фазы – орторомбическую  $O$  и высокотемпературную моноклинную  $M_H$ .
4. Модификация надмолекулярной структуры *n*-алкана за счет введения дополнительных центров кристаллизации в виде наноразмерных частиц металла приводит к многократному увеличению коэффициента теплопроводности, что существенно повышает энергоэффективность *n*-алканов при их применении в качестве материалов с изменяющейся фазой.

### **Достоверность и апробация работы**

Высокая степень достоверности полученных результатов определяется их согласием с представлениями о фазовых превращениях в ДМК, изложенными в литературе. Достоверность результатов также обусловлена использованием

современного высокоточного оборудования и воспроизводимостью на аналогичных образцах и установках.

Результаты работы были представлены на 13 международных, всероссийских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

Среди них: «ЕТАСР-2019» (Санкт-Петербург, 2019), «Физика.СПб» (Санкт-Петербург 2019, 2020, 2021, 2022), «Saint Petersburg OPEN 2021» (Санкт-Петербург, 2021), «POLYCHAR 28» World Forum on Advanced Materials (Ереван, 2022), XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Эльбрус, 2023), Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2023), XXX Каргинские чтения. Всероссийская конференция «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2024), Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024» (Москва, 2024), XI Всероссийский с международным участием Молодежный научный форум «OpenScience» (Гатчина, 2024), VI международная научная конференция, X всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего — наука молодых» (Саратов, 2025).

### **Личный вклад**

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведены лично автором, включая подготовку образцов, постановку экспериментов, обработку и анализ полученных результатов. Кроме этого, автором внесен основной вклад в подготовку публикаций, а также лично представлены результаты работы на конференциях.

### **Публикации**

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 14 статьях в рецензируемых научных журналах, 13 из которых уровня 1 «Белого списка» и/или индексируются базами данных Web of Science Core Collection и Scopus. Список публикаций автора представлен в конце автореферата.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 8 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 172 страницы, включая 46 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 208 наименований.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** обоснована актуальность темы диссертации, сформулированы цель и задачи, изложены научная новизна, практическая значимость работы и методология исследования. Кроме того, сформированы основные положения, выносимые на защиту, и отражены степень достоверности полученных результатов, апробация работы и личный вклад автора.

В **первой главе** представлен обзор научной литературы по теме диссертации. В разделах 1.1 и 1.2 подробно рассмотрены структурные особенности длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), имеющих одинаковые метиленовые транс-последовательности, формирующие сердцевины ламелей. Схожесть надмолекулярной структуры ДМК и СВМПЭ представляет значительный интерес для исследований, поскольку позволяет распространять количественные взаимосвязи структура-свойство, установленные для монодисперсных ДМК, на полидисперсный СВМПЭ. Отдельное внимание уделено актуальным исследованиям температурного полиморфизма n-алканов [1 – 4], включающего определенный набор кристаллических и ротационных фаз в зависимости от гомолога. Ротационные фазы представляют собой некоторое промежуточное состояние между твердым телом и жидкостью, характеризующееся наличием дальнего порядка в расположении молекул, но возникновением ориентационного разупорядочения, связанного с дискретным вращением молекул вокруг своих главных осей.

Кроме того, в разделе 1.3 рассмотрены, установленные на настоящий момент, виды фазовых переходов между полиморфными состояниями ДМК. Проведен обзор новой теории размытых фазовых переходов [5], применяемой для количественного анализа твердофазных переходов, развивающихся по гетерогенному механизму.

В разделе 1.4 представлен обзор практического применения n-алканов в качестве материалов с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM) [6], сформулированы основные проблемы в этой области и показаны возможные пути их решения.

Проведенный обзор литературных данных выявил ряд нерешенных проблем как фундаментальных, так и практических, требующих проведения дополнительных исследований, решению которых посвящена настоящая работа.

Во **второй главе** представлено описание основной экспериментальной методики – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Раздел 2.1 посвящен основам метода ДСК, рассмотрены его преимущества по сравнению с другими методами термического анализа, техника подготовки образца, калибровка

прибора и интерпретация получаемых зависимостей. В разделе 2.2 описано влияние скорости сканирования на регистрируемые термодинамические параметры, отмечаются причины возникновения возможных артефактов. Отдельное внимание, в разделе 2.3, уделено описанию подготовки образцов ДМК и особенностям проведения прецизионного ДСК эксперимента.

В третьей главе рассмотрено влияние скорости нагрева на термодинамические параметры фазовых переходов, а также на кинетику развития твердофазного перехода, на примере тетракозана ( $C_{24}H_{50}$ ).

Оценка термодинамических параметров фазовых переходов в разделе 3.1 показала их существенную зависимость от скорости нагревания (Рис. 1). Так, значения температурных

интервалов и максимальной теплоемкости при изменении скорости от 0.1 до 50 °С/мин отличаются более чем в 20 раз. При этом температура окончания плавления изменила свое значение с 51.5 до 90.2 °С. Данные особенности были отмечены в литературе и ранее [7], но до сих пор считалось, что начало фазовых переходов не подвержено влиянию скорости нагревания.

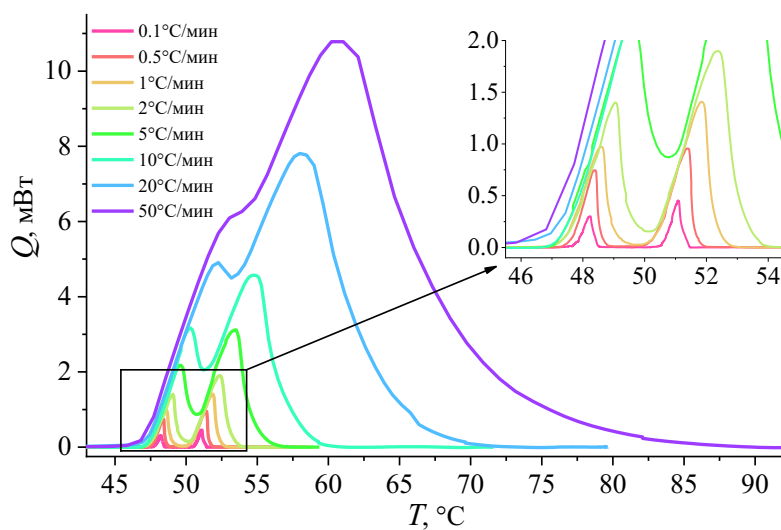


Рис. 1. ДСК термограммы фазовых переходов тетракозана в зависимости от скорости нагревания.

Экспериментальные результаты показали, что температуры начала отклонений от базовой линии и температуры пересечений экстраполированной базовой линии с касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум, остаются постоянными лишь для средних значений скоростей сканирования 1 – 10 °С/мин.

В разделе 3.2 установлено, что в тетракозане фазовый переход в твердом состоянии является размытым и развивается по гетерогенному механизму, путем образования наноразмерных зародышей новой фазы в объеме предшествующей, с последующим присоединением новых зародышей на возникшую межфазную границу. Оказалось, что изменение скорости нагревания оказывает существенное влияние не только на термодинамические параметры, но и на кинетику развития твердофазного перехода, связанную с зародышеобразованием. Установлено, что повышение скорости нагрева приводят к образованию более мелких зародышей новой фазы, что может быть вызвано недостатком времени для стабилизации

системы на каждом этапе развития гетерогенно перехода и возникновением лавинообразного эффекта.

Для решения проблемы точного определения температуры фазового перехода в разделе 3.3 проведено сравнение значений предложенного метода определения истинных температур с температурами, полученными при самой медленной скорости нагрева. Полученное соответствие показывает, что данный метод может быть применен взамен проведения трудоемкого эксперимента при скорости 0.1 °С/мин.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 3, опубликованы в работах [А6, А14].

В четвертой главе представлены результаты исследований особенностей развития фазовых переходов в гомологическом ряду монодисперсных n-алканов разной четности (C<sub>16</sub>H<sub>34</sub> – C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>). Рассмотрение данного гомологического ряда позволяет решать как фундаментальные задачи, связанные с исследованием кинетики фазовых переходов, так и практические, связанные с выяснением эффективности применения n-алканов как РСМ, поскольку данный ряд имеет температуры фазовых переходов в наиболее актуальном для обеспечения комфортных условий жизнедеятельности людей и функционирования оборудования

температурном диапазоне:  
 $\Delta T \approx 10 - 50$  °С.

В разделе 4.1 для каждого гомолога n-алканов методом ДСК установлены температурные зависимости теплоемкости в циклах нагревание-охлаждение при вариации скоростей сканирования от 0.25 до 25 °С/мин. На Рис. 2 представлены термограммы, полученные при скорости 1 °С/мин.

Проведенный анализ профилей ДСК кривых в разделе 4.2 показал значительную зависимость термодинамических параметров твердофазного

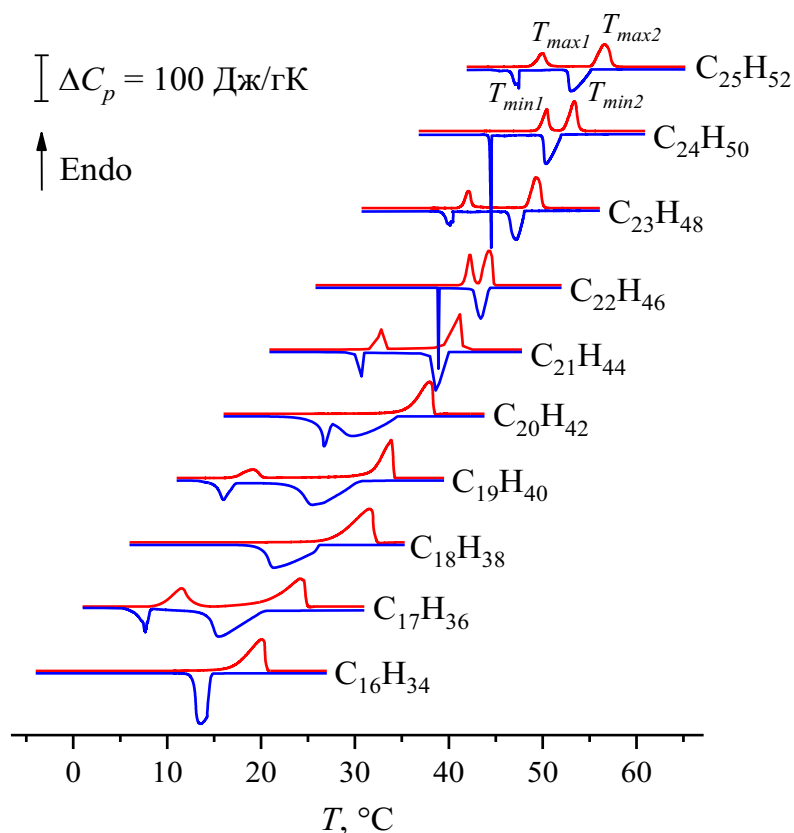


Рис. 2. Кривые ДСК нагревания (красные линии) и охлаждения (синие линии) гомологического ряда n-алканов.

перехода (ФП-1) от симметрии молекул *n*-алкана, тогда как параметры перехода плавление/кристаллизация (ФП-2) не показали такой зависимости (Рис. 3(a)). Температуры ФП-2 при нагревании ( $T_{max2}$ ) и охлаждении ( $T_{min2}$ ) совпадают, вследствие отсутствия температурного гистерезиса, и монотонно возрастают по модели Броджерста с увеличением *n* – числа атомов углерода в цепи *n*-алкана, тогда как температуры максимумов ФП-1 ( $T_{max1}$  и  $T_{min1}$ ) демонстрируют «пилообразные» зависимости от четности *n*. При дальнейшем анализе, оказалось (Рис. 3(b)), что не только температуры фазовых переходов, но и интервалы между переходами при нагревании ( $\Delta T_{max} = T_{max2} - T_{max1}$ ) и при охлаждении ( $\Delta T_{min} = T_{min2} - T_{min1}$ ) также существенно различаются в четных и нечетных *n*-алканах.

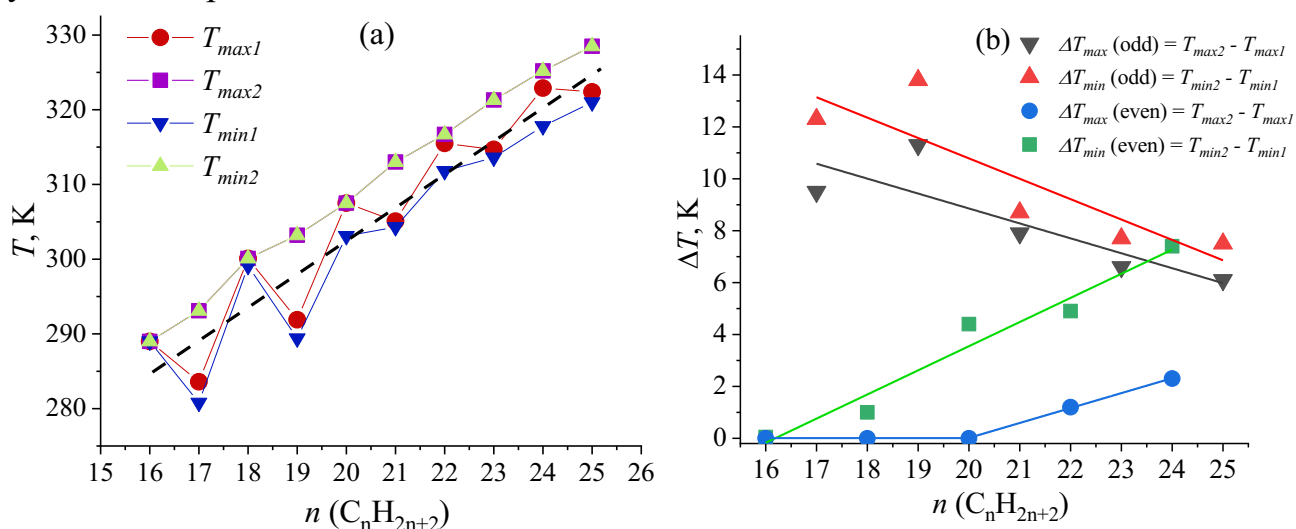


Рис. 3. Истинные температуры фазовых переходов гомологического ряда *n*-алканов  $C_nH_{2n+2}$  при нагревании и охлаждении (a) и температурные интервалы между ФП-1 и ФП-2 (b) в зависимости от длины цепи.

В разделе 4.3 рассмотрена кинетика развития гетерогенного ФП-1 на наноуровне с помощью теории размытых фазовых переходов (РФП). Рассчитаны элементарные объемы превращений, а также выявлена их зависимость от симметрии молекулы *n*-алкана.

Согласно теории РФП рассматриваются симметричные  $\Lambda$ -образные пики теплоемкости. Полученные нами экспериментально пики ФП-1 оказались асимметричной формы. В этой связи проведено разделение на симметричные составляющие согласно специально разработанному методу [А6]. Пример такого разложения представлен на Рис. 4 для  $C_{17}H_{36}$ . Оказалось, что для всех рассматриваемых образцов пики твердофазных переходов разделяются на две симметричные составляющие  $\Lambda$ -образной формы. Таким образом, развитие твердофазных переходов во всех образцах можно рассматривать как двухстадийное.

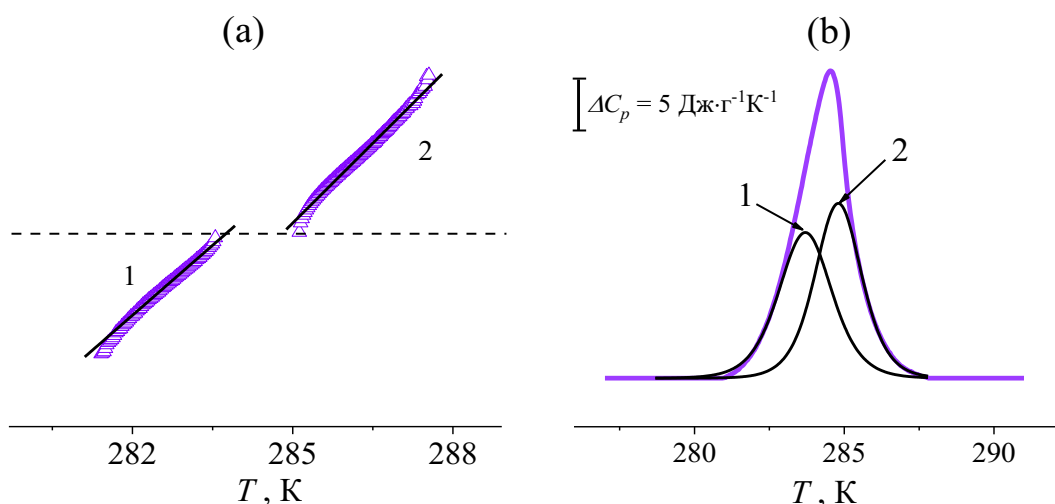


Рис. 4. Разложение несимметричного пика теплоемкости твердофазного перехода на два симметричных пика  $\Lambda$ -образной формы для  $C_{17}H_{36}$  (н-гептадекана). (a) – логарифмическая зависимость, демонстрирующая метод разложения, линии – расчетные зависимости, треугольники – экспериментальные данные. (b) – результат разложения на ДСК термограмме, фиолетовые линии – экспериментальные данные, черные линии – результат расчета.

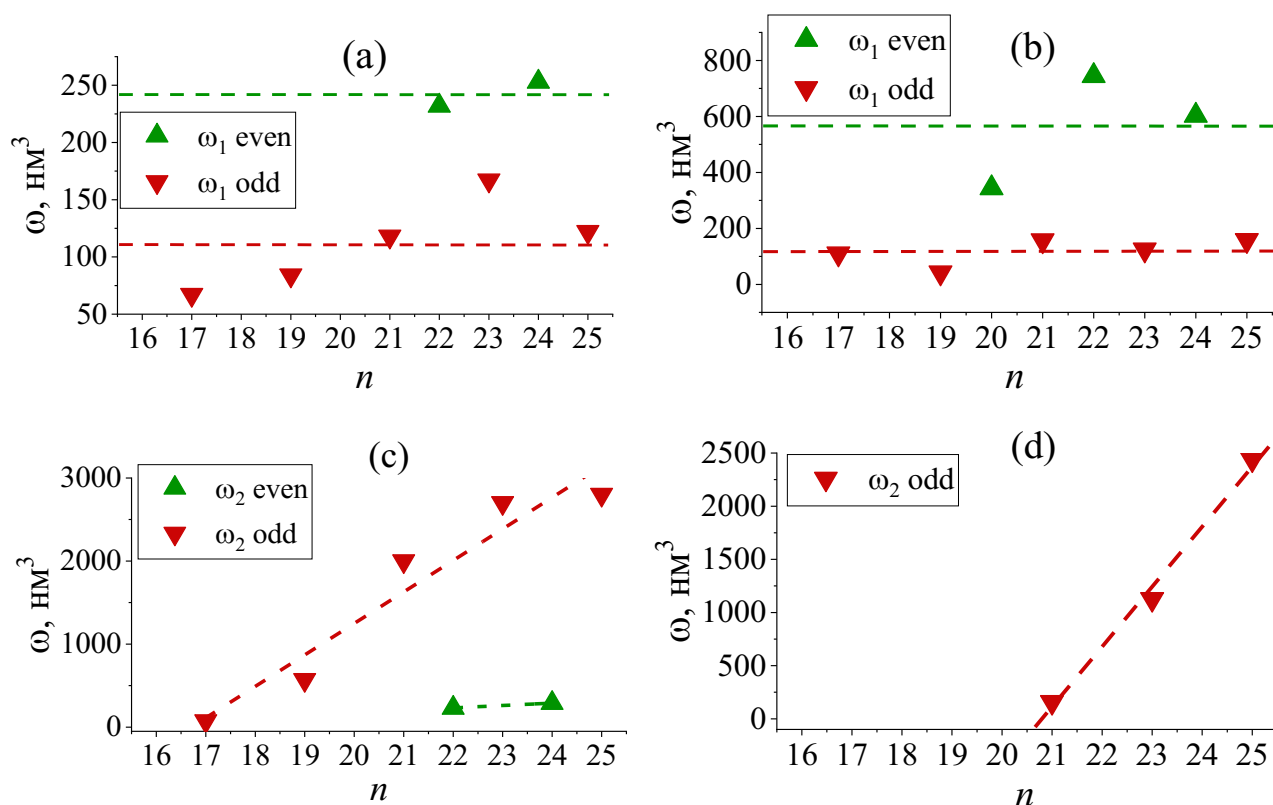


Рис. 5. Рассчитанные объемы зародышей  $\omega_1$  на первой стадии ФП-1 при нагревании (a) и при охлаждении (b) и  $\omega_2$  на второй стадии ФП-1 при нагревании (c) и при охлаждении (d), демонстрирующие проявление эффекта четности в кинетике развития ФП-1.

Элементарные объемы превращения  $\omega$  были рассчитаны для каждой из стадий ФП-1 в рассматриваемых, в соответствии с теорией РФП, н-алканах как при нагревании, так и при охлаждении (Рис. 5).

Заметно большие объемы нанозародышей в четных н-алканах (~2 раза), по-видимому, объясняются более плотной взаимной укладкой молекул в кристаллографических ячейках триклинной симметрии, а также более плотной упаковкой концевых метильных групп и, соответственно, более сильными связями между соседними ламелями.

Таким образом, впервые показано, что в гомологическом ряду н-алканов эффект четности, обусловленный различием симметрии молекул (транс/цис), заключается в различном поведении одновременно нескольких параметров, таких как температуры, величины температурного гистерезиса и размеры элементарных объемов превращения гетерогенного ФП-1.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 4, опубликованы в работах [A1, A2, A6, A9, A10].

В пятой главе рассматривается проблема, связанная с многоэтапным развитием твердофазных превращений в н-алканах. В литературе существует ряд противоречий и пробелов относительно проявления тех или иных кристаллических и ротационных фаз при нагревании н-алканов [8 – 10].

В разделе 5.1 проведено прецизионное исследование последовательности кристаллических и ротационных фаз при нагревании нечетных н-алканов методом ДСК. Для исследований были выбраны три монодисперсных образца: генейкозан  $C_{21}H_{44}$ , трикозан  $C_{23}H_{48}$  и пентакозан  $C_{25}H_{52}$ , характеризующиеся наибольшим числом полиморфных состояний.

Методом ДСК, при нагревании со скоростью  $0.5^\circ\text{C}/\text{мин}$ , получены термограммы исследуемых н-алканов в области фазовых переходов, представленные на Рис. 6. Детальный анализ показывает наличие, кроме основных пиков ФП-1 и ФП-2, слабых эндотермических эффектов, проявляющихся преимущественно между основными пиками. Их удалось выявить благодаря использованию малой скорости сканирования, но при этом достаточно большой массы образцов ~ 10 мг. Данные эффекты связывают с переходами между различными кристаллическими и ротационными фазами [1].

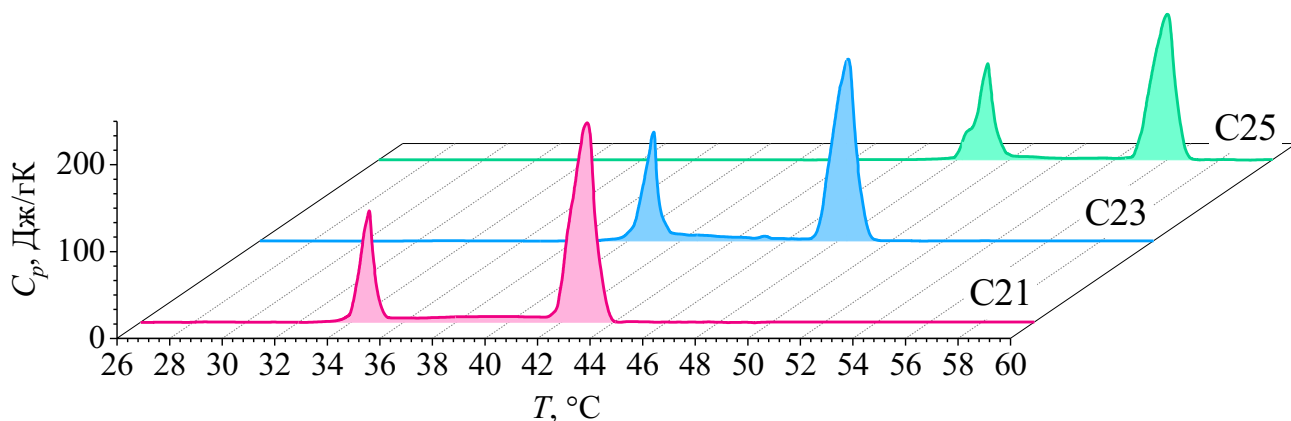
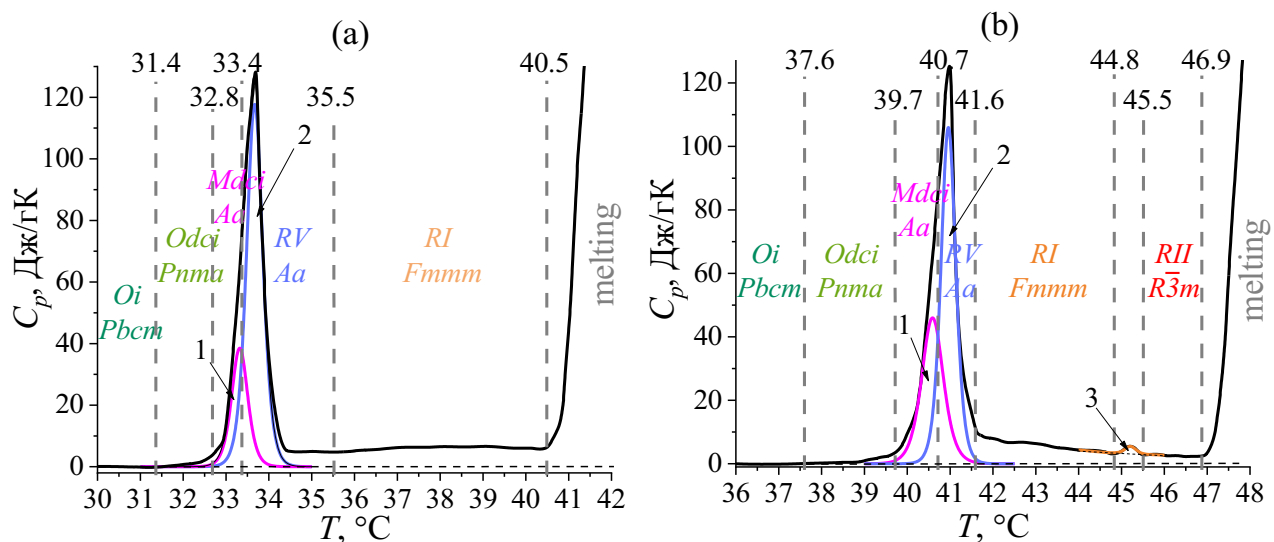


Рис. 6. ДСК термограммы нагревания в области фазовых переходов н-алканов:  $C_{21}H_{44}$  (C21),  $C_{23}H_{48}$  (C23),  $C_{25}H_{52}$  (C25).

На основании полученных термограмм, проведенного анализа по теории РФП применительно к симметричным  $\Lambda$ -образным пикам теплоемкости и в соответствии с данными синхротронной рентгеновской дифрактометрии (СРД) [A12], учитывая известные литературные данные, была установлена полная последовательность фазовых превращений для каждого из образцов (Рис. 7). Предполагается, что во всех трех гомологах фазовые переходы развиваются схожим образом, однако могут присутствовать некоторые отличия, обусловленные длиной молекул.



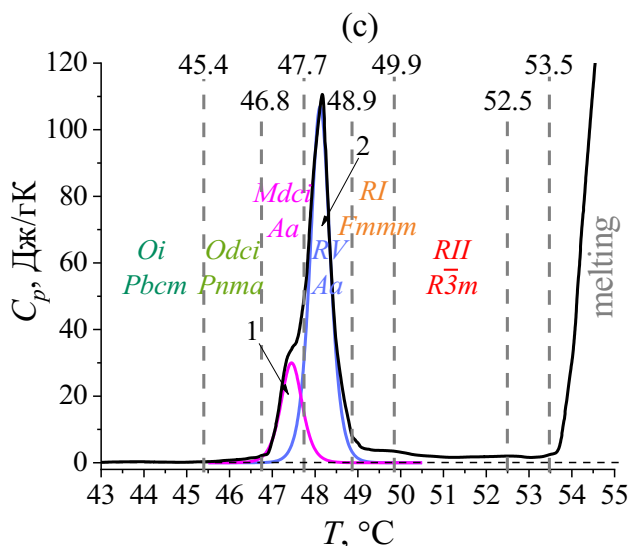


Рис. 7. Последовательность фаз при нагревании н-алканов  $C_{21}H_{44}$  (a),  $C_{23}H_{48}$  (b),  $C_{25}H_{52}$  (c), отмеченная на ДСК термограммах. Цифрами указаны РФП, которые были выделены среди всех твердофазных переходов.

Установлено, что в  $C_{23}H_{48}$  наблюдается непрерывный фазовый переход второго рода, связанный с переходом фазы  $R_V$  в  $R_I$ , который проявляется на кривых ДСК в виде затянутого эндотермического эффекта [A12]. Для  $C_{21}H_{44}$  определена следующая последовательность фаз:  $O_i \xrightarrow{31.4^\circ\text{C}} O_{dci} \xrightarrow{33.3^\circ\text{C}} M_{dci} \xrightarrow{33.7^\circ\text{C}} R_V \xrightarrow{35.7-40.4^\circ\text{C}} R_I \xrightarrow{40.5^\circ\text{C}}$  жидкость. В  $C_{23}H_{48}$  начальная последовательность переходов оказалась аналогична  $C_{21}H_{44}$ , однако проявляется дополнительная ротационная фаза  $R_{II}$ . Таким образом, последовательность фаз в  $C_{23}H_{48}$  будет иметь следующий вид:  $O_i \xrightarrow{37.6^\circ\text{C}} O_{dci} \xrightarrow{40.6^\circ\text{C}} M_{dci} \xrightarrow{41.0^\circ\text{C}} R_V \xrightarrow{41.6-44.8^\circ\text{C}} R_I \xrightarrow{45.2^\circ\text{C}} R_{II} \xrightarrow{46.9^\circ\text{C}}$  жидкость.

В  $C_{25}H_{52}$  последовательность переходов похожа на  $C_{23}H_{48}$ , но наблюдаются некоторые отличия. В районе  $52.5^\circ\text{C}$  проявляется слабый эндотермический эффект, однако в литературе нет упоминаний о фазовых переходах в этом температурном интервале, а по данным ДСК невозможно охарактеризовать кристаллическую ячейку. На настоящий момент для  $C_{25}H_{52}$  можно определить следующую последовательность фаз:  $O_i \xrightarrow{45.4^\circ\text{C}} O_{dci} \xrightarrow{47.5^\circ\text{C}} M_{dci} \xrightarrow{48.1^\circ\text{C}} R_V \xrightarrow{48.9-49.8^\circ\text{C}} R_I \xrightarrow{49.9^\circ\text{C}} R_{II} \xrightarrow{53.5^\circ\text{C}}$  жидкость.

Таким образом, для  $C_{21}H_{44}$  впервые установлено наличие промежуточной орторомбической фазы  $O_{dci}$ , моноклинной фазы  $M_{dci}$  и ротационной моноклинной фазы  $R_V$ . Для  $C_{23}H_{48}$  впервые выявлена промежуточная моноклинная фаза  $M_{dci}$ . Для пентакозана предложена последовательность фаз в соответствии с генейкозаном и трикозаном, кроме этого, выявлены новые тепловые эффекты, требующие проведения рентгенодифракционных исследований.

В разделе 5.2 исследован процесс фазовых превращений в твердом состоянии при нагревании четных н-алканов: триаконтана  $C_{30}H_{62}$ , дотриаконтана  $C_{32}H_{66}$  и гексатриаконтана  $C_{36}H_{74}$ . Согласно литературным данным [11, 12], твердофазный переход в  $C_{36}H_{74}$  из исходной моноклинной фазы  $M_L$  (низкотемпературной) в ротационную фазу  $R_{III}$  развивается через две промежуточные фазы:

орторомбическую  $O$  и высокотемпературную моноклинную  $M_H$ . Тогда как для  $C_{30}H_{62}$  и  $C_{32}H_{66}$ , имеющих такие же исходную  $M_L$  и ротационную  $R_{III}$  фазы, при твердофазном переходе не удается выявить промежуточные фазы, вероятно, ввиду непосредственной близости переходов. Для  $C_{32}H_{66}$  лишь регистрируют методом ДСК [13] сложную форму пика твердофазного перехода, предполагая наличие промежуточной фазы  $M_H$ .

Анализ твердофазных переходов согласно теории РФП позволил выявить, что для каждого из рассматриваемых образцов пик твердофазного перехода из исходной моноклинной структуры  $M_L$  в ротационную фазу  $R_{III}$  состоит из нескольких симметричных составляющих  $\Lambda$ -образной формы (Рис. 8). Следовательно, в рассматриваемых гомологах  $n$ -алканов переход из  $M_L$  в  $R_{III}$  должен осуществляться единым образом, последовательно через две промежуточные фазы.

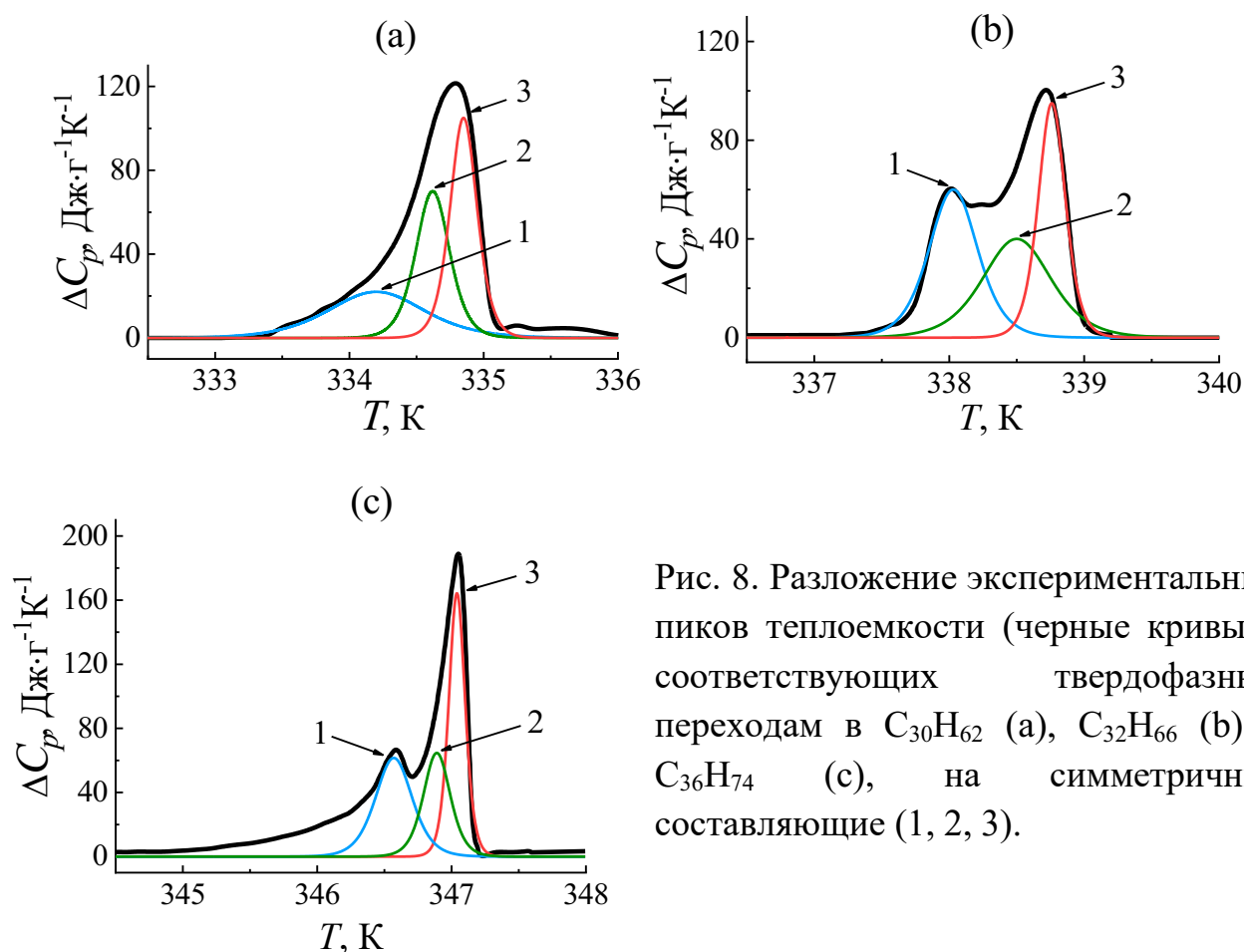


Рис. 8. Разложение экспериментальных пиков теплоемкости (черные кривые), соответствующих твердофазным переходам в  $C_{30}H_{62}$  (а),  $C_{32}H_{66}$  (б) и  $C_{36}H_{74}$  (с), на симметричные составляющие (1, 2, 3).

Установлено, что пик теплоемкости №3, имеющий наибольшую интенсивность, относится к переходу в ротационное состояние вещества (в фазу  $R_{III}$ ). Пик №1 соответствует фазовому переходу  $M_L \rightarrow O$ , а пик №2 – переходу  $O \rightarrow M_H$ .

Таким образом, выявлено трехстадийное развитие твердофазного перехода:  $M_L \rightarrow O \rightarrow M_H \rightarrow R_{III}$ . Установлено, что каждая из стадий является индивидуальным

гетерогенным фазовым переходом, для которых определены объемы зародышей новой фазы, их габитус (форма) – ламеллярный, и число входящих в нанозародыши ламелей – от двух до трех, в зависимости от фазы. Предполагается, что такой механизм твердофазного перехода должен быть единым во всех *n*-алканах с исходной  $M_L$  и ротационной  $R_{III}$  фазами.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 5, опубликованы в работах [A11 – A13].

**Шестая глава** посвящена решению проблем, связанных с практическим применением *n*-алканов в качестве материалов с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM).

В разделе 6.1 проведены оценки энергоэффективности *n*-алканов при их использовании в качестве PCM. Для каждого из основных фазовых переходов, ФП-1 и ФП-2, оценены значения энтальпий ( $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ) для исследованных нами образцов  $C_{16}H_{34}$  –  $C_{25}H_{52}$ , а также их суммарные значения ( $\Delta H_\Sigma$ ,  $\Delta S_\Sigma$ ), которые приведены на Рис. 9(a). Вкладом от слабых эндотермических эффектов, рассмотренных в предыдущей главе, в данном случае можно пренебречь. Представленные на рисунке литературные данные по энтальпиям  $\Delta H_\Sigma = \Delta H_1 + \Delta H_2$  различных *n*-алканов в зависимости от температуры переходов [14] демонстрируют хорошее соответствие экспериментальным результатам, полученным в работе. «Пилообразное» возрастание энтальпия  $\Delta H_\Sigma$  с ростом температуры иллюстрирует проявление эффекта четности.

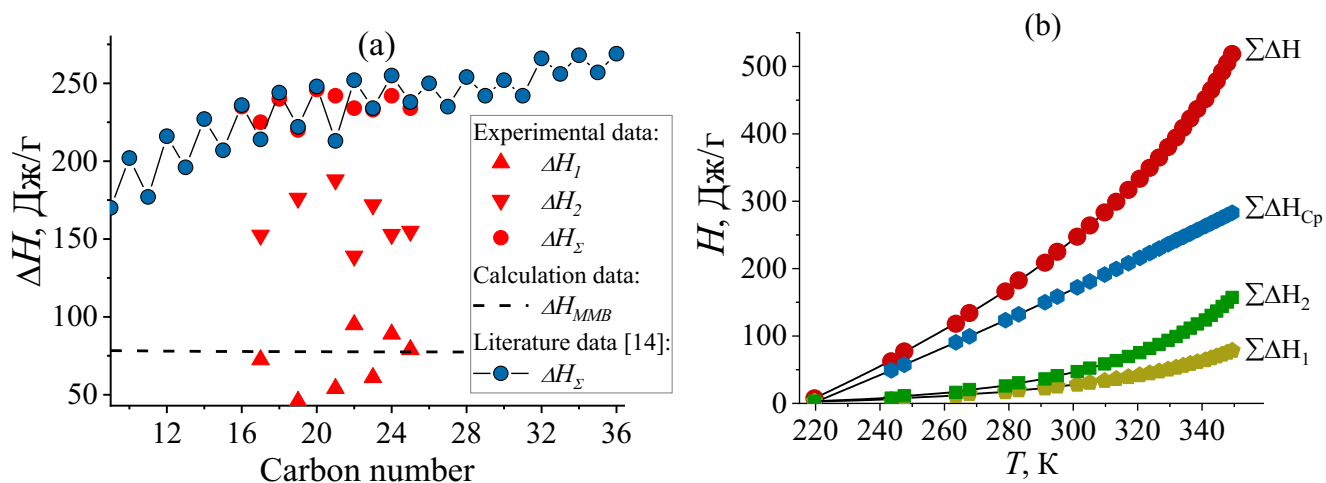


Рис. 9. Энтальпии фазовых переходов *n*-алканов в зависимости от длины цепи (а). Зависимость накопленной тепловой энергии от температуры (б).

Компоненты  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  оценены для каждого гомолога по отдельности, а также рассчитаны их суммарные значения  $\Sigma\Delta H_1$  и  $\Sigma\Delta H_2$  для всех *n*-алканов, входящих в температурный диапазон от  $-50^\circ\text{C}$  до  $75^\circ\text{C}$  (Рис. 9(b)). По зависимости  $\Sigma H$  можно определить количество тепла, которое выделяет (поглощает)

конкретный *n*-алкан или их набор при изменении окружающей температуры. В данном случае рассмотрен широкий температурный интервал, однако, для увеличения эффективности РСМ необходимо подбирать наиболее подходящий набор *n*-алканов для заданного температурного диапазона. Исследование эффективности применения *n*-алканов в качестве РСМ показало их высокую энергоемкость и перспективность применения при необходимости работы в заданном температурном интервале.

Важной характеристикой РСМ является теплопроводность, которая определяет скорость поглощения/выделения тепловой энергии. *n*-алканы в чистом виде обладают достаточно низкими значениями теплопроводности, что ограничивает область практического применения. Кроме этого, существует сложность в определении коэффициента теплопроводности на образцах *n*-алканов малой массы.

В разделе 6.2 рассмотрены возможные пути решения последней проблемы. Представлен новый метод определения коэффициента теплопроводности  $\lambda$  на основе анализа формы пика теплоемкости ФП-1 на кривой ДСК. Данным методом позволяет находить сравнительные характеристики теплопроводности испытываемых образцов.

В разделе 6.3 уделено внимание разработке композитов на основе *n*-алканов с целью решения проблемы низкого значения коэффициента теплопроводности. В п. 6.3.1 представлен метод приготовления композитов с матрицей нонадекана  $C_{19}H_{40}$  и наполнителями в виде наноразмерных порошков серебра и алюминия:  $C_{19}H_{40} + Al$  (50-70 нм), образец II;  $C_{19}H_{40} + Al$  (90-110 нм), образец III;  $C_{19}H_{40} + Ag$  (50-70 нм), образец IV. При исследованиях также рассматривался чистый  $C_{19}H_{40}$ , образец I.

Калориметрический анализ, проведенный в п. 6.3.2, выявил, что ДСК термограммы композитов претерпевают существенные изменения в области ФП-1 (Рис. 10). У образцов (II – IV) значительно выросли амплитуды пиков ФП-1 и уменьшились их температурные интервалы, тогда как пики плавления остаются практически без изменений.

Линейность переднего фронта ФП-1 при увеличении температуры для всех образцов в значительной степени сохраняется и, следовательно, термосопротивление в процессе фазового перехода остается постоянным. По углу наклона переднего фронта  $\varphi$  для всех исследуемых образцов были определены значения термосопротивления  $R$ . Используя табличное значение теплопроводности для чистого  $C_{19}H_{40}$  был определен коэффициент  $k$ , который позволил определить величину  $\lambda$  для исследуемых композитов.

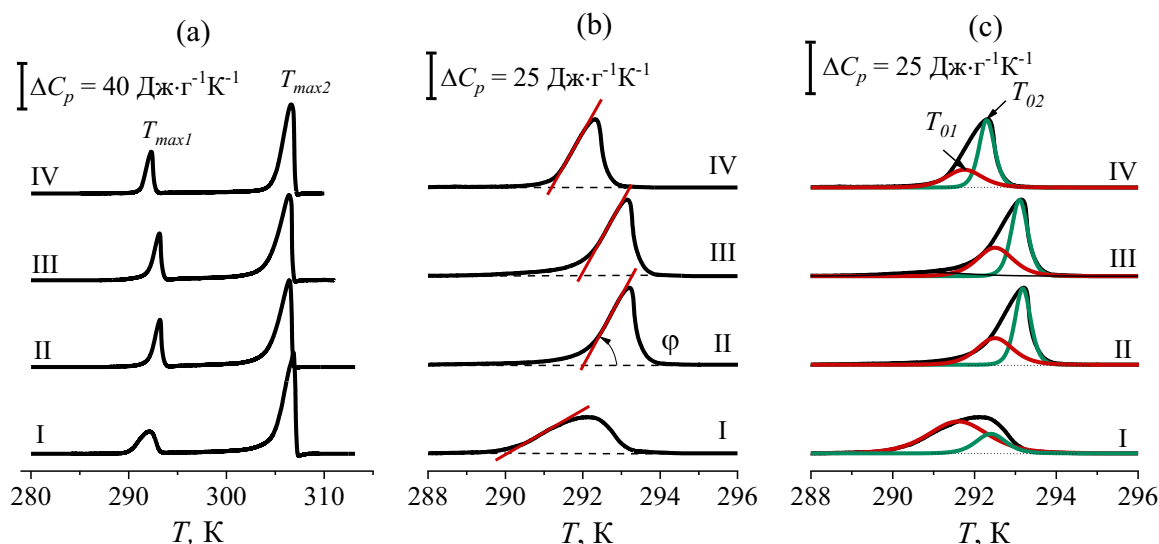


Рис. 10. ДСК термограммы нагревания образцов I – IV до состояния расплава (а) и фрагменты термограмм в области ФП-1 (b), где черными линиями показаны экспериментальные данные, пунктирными линиями – базовые линии, а красными линиями – линейные экстраполяции передних фронтов пиков. Разложение экспериментальных пиков ФП-1 исследуемых образцов I – IV (с). Черные линии – экспериментальные данные, красные и зеленые линии – результат разложения.

Оказалось, что добавление в н-алкан 10% по массе нанопорошка металла приводит к увеличению коэффициента теплопроводности в несколько раз (от 3 до 4.25). Наибольшее увеличение теплопроводности в 4.25 раза наблюдается в образце II при введении в нонадекан частиц Al размером 50-70 нм. Анализ кинетики фазовых превращений, согласно теории РФП, проведенный в п. 6.3.3, позволил установить, что в композитах ФП-1 развивается по гетерогенному механизму с образованием в несколько раз более крупных зародышей новой фазы, чем в исходном нонадекане.

Выявлено, что значительное увеличение теплопроводности в композитах вызвано существенной перестройкой надмолекулярной структуры нонадекана вследствие наличия добавочных центров кристаллизации. Поскольку границы раздела элементарных объемов являются преобладающими дефектами в поликристаллах н-алканов, то их отсутствие должно способствовать увеличению свободного пробега фононов и, соответственно, увеличению теплопроводности кристаллов композитов.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 6, опубликованы в работах [А4, А7, А8].

В **седьмой главе** продемонстрирована взаимосвязь термодинамических свойств ДМК и полиэтилена.

В разделе 7.1 определены зависимости температур плавления различных углеводородов в зависимости от длины цепи  $n$  по данным настоящей работы для  $n$ -алканов и по литературным данным для других типов ДМК [15 – 18] (Рис. 11). Выявлено, что нелинейный рост  $T_m$  объясняется так называемым «размерным эффектом», характерным для малых частиц, к которым можно отнести наноразмерные ламели ДМК.

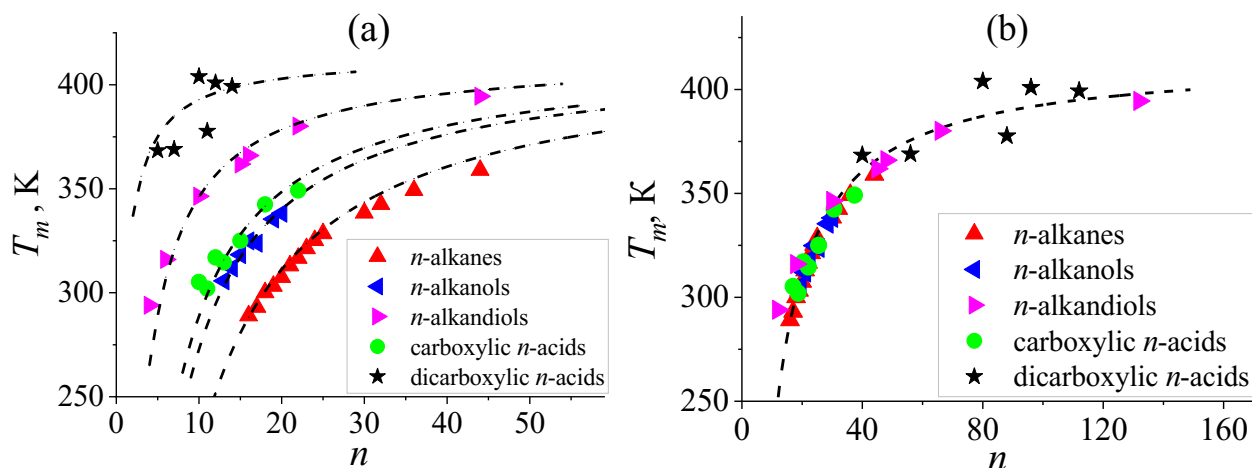


Рис. 11. Зависимость температуры плавления ( $T_m$ ) длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) от числа метиленовых групп  $n$ , содержащихся в единичных ламелях (a) и в стопках ламелей с фактической толщиной  $L^*$  (b).

В разделе 7.2 показано, что отдельные ламели формируют многослойные структуры, сохраняющие пространственный кристаллографический порядок и увеличивающие толщину эффективного кристалла  $L^*$ , которая зависит от значения поверхностной энергии, отличающегося для каждого типа ДМК. Оценки реальных («эффективных») толщин  $L^*$  позволили установить общую зависимость  $T_m(n)$ , представленную на Рис. 11(b), где в качестве  $n$  представлено число повторяющихся групп  $-\text{CH}_2-$ , содержащихся в стопках ламелей с фактической толщиной  $L^*$ . Данная зависимость универсальна и применима ко всем классам ДМК независимо от их химического строения.

В разделе 7.3 установлено, что оценки реальных толщин  $L^*$  позволяют использовать уравнение Томсона-Гиббса для описания температур плавления ДМК (Рис. 12), поскольку последние сочетают в себе как черты частиц малых размеров, для которых наблюдается фазовый размерный эффект, так и «полимерной» надмолекулярной структуры с наноразмерной толщиной ламелей. Наблюдается хорошее совпадение температур плавления ДМК с уравнением Томсона-Гиббса для полиэтилена. Показано, что при увеличении длины цепи ( $L^*$ ), температуры плавления ДМК стремятся к значениям для полиэтилена, приведенным на Рис. 12 для широкого спектра образцов [19].

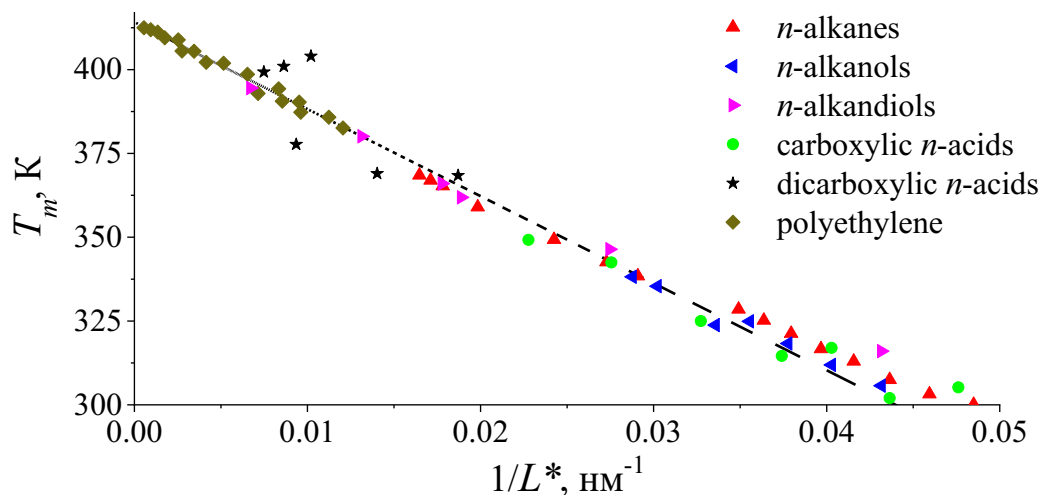


Рис. 12. Зависимость температуры плавления ( $T_m$ ) полиэтилена и длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) от толщины эффективной ламели.

Таким образом, продемонстрирована общность в поведении термодинамических характеристик углеводородов ламеллярного строения, включая *n*-алканы, *n*-алканолы, *n*-алкандиолы, нормальные монокарбоновые и дикарбоновые кислоты, а также полиэтилен, на примере температур плавления.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 7, опубликованы в работе [A5].

В **восьмой главе** рассматривается применение подходов, развитых для ДМК, к исследованию фазовых переходов в полимерах. Впервые охарактеризован твердофазный переход в СВМПЭ и установлена его гетерогенная природа.

Для переработки реакторных порошков (РП) СВМПЭ в сверхпрочные высокомодульные волокна чрезвычайно важной является проблема установления параметров надмолекулярной структуры, включая наличие кристаллической моноклинной фазы (МФ). В разделе 8.1 показано, что моноклинная фаза в полиэтилене является термодинамически нестабильной и под воздействием времени и температуры превращается в стабильную орторомбическую фазу (ОФ), что сопровождается фазовым переходом первого рода, имеющим релаксационный характер.

В разделе 8.2 методом ДСК получена термограмма нагревания таблетки из РП СВМПЭ (Рис. 13), демонстрирующая эндотермический эффект, отвечающий процессу плавления, с температурой максимума  $T_{max}$ , а также слабый экзотермический эффект в температурном диапазоне 315 – 385 К, соответствующий переходу МФ → ОФ.

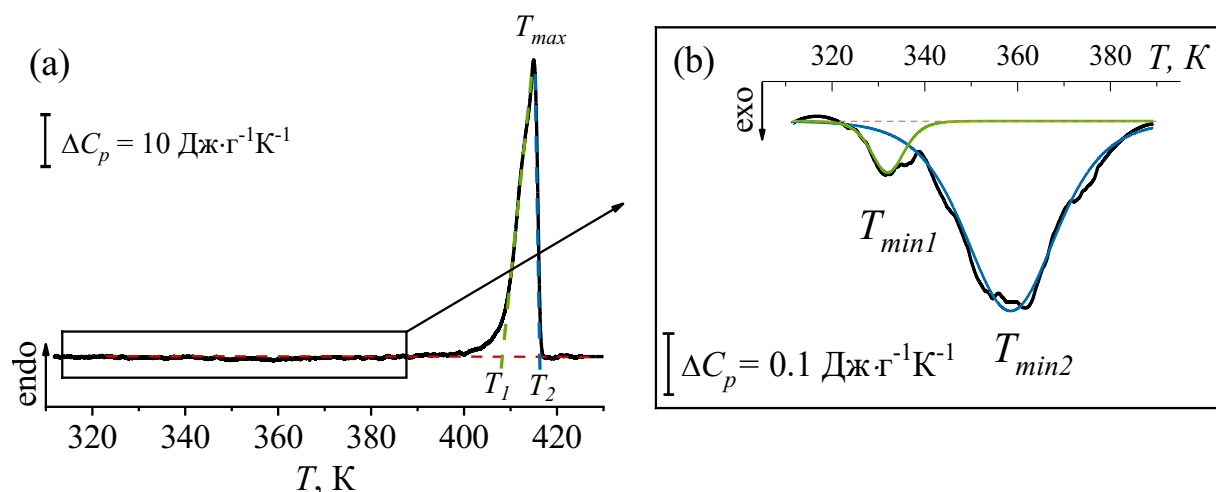


Рис. 13. (a) – кривая ДСК нагревания таблетки из РП СВМПЭ со скоростью 2 К/мин. (b) – увеличенный фрагмент в области 315 – 385 К, черная линия – экспериментальные данные, зеленая и синяя линии – расчетные зависимости.

В разделе 8.3 проведено сопоставление энтальпии наблюдаемого экзо-эффекта с данными содержания МФ от температуры отжига в таблетке РП СВМПЭ, полученными методом СРД [20] (Рис. 14). Согласием данных подтверждается, что наблюдаемый на кривой ДСК экзотермический эффект обусловлен фазовым переходом МФ → ОФ.

Установлен гетерогенный механизм фазового перехода МФ → ОФ, в соответствии с теорией РФП проведено разложение на симметричные  $\Lambda$ -образные пики. Определены нанометровые размеры зародышей новой фазы в объеме предшествующей.

В разделе 8.4, на основании данных о зародышеобразовании, установлена локализация исходной МФ. Анализ тепловых эффектов показал, что в исходном реакторном порошке возможно существование МФ в виде наномостиков, соединяющих между собой от 2-х до 4-х отдельных ламелей, а также внутри микрофибрилл. Полученные результаты позволяют научно обоснованно выбирать наиболее подходящие образцы СВМПЭ для последующего метода твердофазной переработки, а также корректировать температурные и силовые режимы с учетом морфологии исходной структуры.

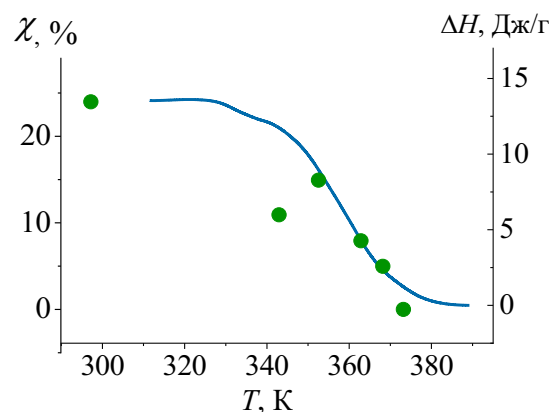


Рис. 14. Содержание МФ в таблетке РП СВМПЭ в зависимости от температуры. Зеленые точки –  $\chi$ , данные СРД [20]; Синяя линия –  $\Delta H$ , значение избыточной энтальпии.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 8, опубликованы в работе [А3].

В **заключении** описаны основные выводы диссертации:

- Установлена гетерогенная природа размытых твердофазных переходов первого рода в *n*-алканах, связанная с образованием нанозародышей новой фазы в объеме предшествующей и дальнейшим развитием перехода путем последовательных присоединений нанозародышей на возникшую межфазную границу.
- В гомологическом ряду *n*-алканов выявлен эффект четности, обусловленный симметрией индивидуальных молекул. Эффект заключается в различном поведении одновременно нескольких параметров, таких как температуры фазовых переходов первого рода, величины температурного гистерезиса ФП-1 и размеры элементарных объемов превращения гетерогенного ФП-1. Таким образом, эффект четности проявляется не только в различии обычно наблюдаемых макроскопических параметров ФП-1, но и на наноуровне, в особенностях структурных превращений молекулярной упаковки *n*-алканов.
- Установлен многоступенчатый процесс развития твердофазного превращения и выявлен ряд промежуточных кристаллических и ротационных фаз в генейкозане ( $C_{21}H_{44}$ ) и трикозане ( $C_{23}H_{48}$ ). Впервые выявлено наличие в генейкозане орторомбической фазы  $O_{dci}$ , моноклинной фазы  $M_{dci}$  и ротационной моноклинной фазы  $R_V$ , а в трикозане впервые выявлена промежуточная моноклинная фаза  $M_{dci}$ , которые не удается зарегистрировать классическими структурными методами, ввиду непосредственной близости по энергиям активации.
- Выявлен общий механизм фазовых трансформаций в гомологах *n*-алканов, с увеличенной длиной метиленовых последовательностей, имеющих исходную моноклинную симметрию кристаллической ячейки, – триаконтане ( $C_{30}H_{62}$ ), дотриаконтане ( $C_{32}H_{66}$ ) и гексатриаконтане ( $C_{36}H_{74}$ ). Впервые установлено, что в рассматриваемых гомологах переход из низкотемпературной моноклинной  $M_L$  в ротационную триклинную  $R_{III}$  фазу должен осуществляться последовательно через две промежуточные фазы – орторомбическую  $O$  и высокотемпературную моноклинную  $M_H$ . Кроме того, такой механизм можно предположить единым во всех *n*-алканах с исходной моноклинной  $M_L$  фазой, претерпевающий переход в ротационную  $R_{III}$  фазу.
- Обнаружена существенная зависимость термодинамических параметров фазовых переходов от скорости нагрева (температурных интервалов, значений энтальпии и теплоемкости). Впервые установлено, что малые скорости приводят к сдвигу температур, связанных с началом фазовых

переходов, в сторону больших значений, а высокие скорости, наоборот, приводят к сдвигу температур в сторону меньших значений. Оказалось, что изменение скорости нагрева оказывает существенное влияние и на кинетику развития фазовых переходов. Установлено, что увеличение скорости нагрева приводит к развитию твердофазного перехода путем образования более мелких зародышей новой фазы.

- Обнаружено, что за счет модификации надмолекулярной структуры н-алкана при введении дополнительных центров кристаллизации можно многократно увеличить коэффициент теплопроводности. Разработаны композиты на основе нонадекана ( $C_{19}H_{40}$ ) и наноразмерных порошков Al, отличающиеся увеличенным в 4.25 раза коэффициентом теплопроводности. Показано, что благодаря высокой энергоэффективности н-алканы находят широкое применение в качестве материалов с изменяющейся фазой.
- Установлено гетерогенное развитие твердофазного перехода из нестабильной моноклинной фазы в термодинамически устойчивую орторомбическую фазу в сверхвысокомолекулярном полиэтилене. Применение методов, развитых для анализа твердофазных переходов в н-алканах, позволило определить возможные области существования исходной моноклинной фазы в надмолекулярной структуре полиэтилена. В реакторном порошке СВМПЭ возможно существование моноклинной фазы в виде наномостиков, соединяющих между собой от 2-х до 4-х отдельных ламелей, или внутри микрофибрилл.

## СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

- A1. Borisov A. K., Egorov V. M., Marikhin V. A. An investigation of the thermodynamic properties of molecular crystals by the differential scanning calorimetry // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1236. – Art. 012010. – DOI: 10.1088/1742-6596/1236/1/012010.
- A2. Borisov A. K., Egorov V. M., Marikhin V. A. An investigation of the thermodynamic properties of long-chain molecular crystals and the possibility of their application as phase change materials // *Journal of Physics: Conference Series*. – 2019. – Vol. 1400. – Art. 055020. – DOI: 10.1088/1742-6596/1400/5/055020.
- A3. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Борисов А.К., Иванькова Е.М., Иванчев С.С. Тепловой эффект перехода моноклинной фазы в орторомбическую в сверхвысокомолекулярном полиэтилене // *Физика твердого тела*. – 2019. – Т. 61, № 10. – С. 1965–1970. – DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48278.500.

- A4. Егоров В.М., Борисов А.К., Марихин В.А. Энергоемкость РСМ-материалов на основе n-алканов // Письма в Журнал технической физики. – 2019. – Т. 45, № 23. – С. 38-42. – DOI: 10.21883/PJTF.2019.23.48718.17744.
- A5. Borisov A. K., Egorov V. M., Marikhin V. A. Investigation of the influence of the nano-nuclei habit on the specifics of phase transitions in long-chain molecular crystals and polymers // Journal of Physics: Conference Series. – 2020. – Vol. 1697. – Art. 012102. – DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012102.
- A6. Егоров В.М., Борисов А.К., Марихин В.А. Анализ процесса образования нанозародышей при структурном фазовом переходе в молекулярных кристаллах нормальных алканов // Физика твердого тела. – 2021. – Т. 63, № 3. – С. 406-412. – DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50595.225.
- A7. Borisov A. K., Egorov V. M., Marikhin V. A., Myasnikova L. P. Thermal conductivity of PCM materials based on a composite consisting of n-alkane and nanoscale additives // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2103. – Art. 012094. – DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012094.
- A8. Егоров В.М., Борисов А.К., Марихин В.А. Теплопроводность композита на основе n-алкана и наноразмерных добавок // Письма в Журнал технической физики. – 2022. – Т. 48, № 2. – С. 7-10. – DOI: 10.21883/PJTF.2022.02.51911.18915.
- A9. Борисов А.К., Марихин В.А., Егоров В.М. Динамика фазовых переходов в гомологическом ряду n-алканов разной четности // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т. 13, № 4. – С. 43–48.
- A10. Борисов А.К., Марихин В.А., Егоров В.М. Эффект четности --- симметрии молекул n-алканов // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66, № 5. – С. 752–757. – DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58081.46.
- A11. Борисов А.К., Гурьева С.А., Егоров В.М., Марихин В.А. Гетерогенная природа многостадийных твердофазных переходов в четных нормальных алканах – триаконтане, дотриаконтане и гексатриаконтане // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66, № 10. – С. 1810–1819. – DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59089.238.
- A12. Гурьева С.А., Борисов А.К., Марихин В.А., Байдакова М.В., Куликова Е.С., Дороватовский П.В. Кинетика полиморфных превращений трикозана n-C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> при нагревании // Физика твердого тела. – 2025. – Т. 67, № 4. – С. 711–723. – DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60554.99-25.
- A13. Борисов А.К., Гурьева С.А., Марихин В.А. Ротационные фазы при нагревании нечетных нормальных алканов — генейкозана, трикозана и пентакозана // Физика твердого тела. – 2025. – Т. 67, № 9. – С. 1706-1711. – DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61624.237-25.

- A14. Борисов А.К., Гурьева С.А., Марихин В.А. Влияние скорости нагрева на развитие фазовых переходов в материалах с изменяемым фазовым состоянием // Физика твердого тела. – 2025. – Т. 67, № 11. – С. 2136-2144. – DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62140.280-25.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Briard A.-J., Bouroukba M., Petitjean D., Hubert N., Dirand M. Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous n-alkane series (C18 to C38 and C41, C44, C46, C50, C54, and C60) // J. Chem. Eng. Data. – 2003. – Vol. 48, N 3. – P. 497-513.
2. Nene S., Karhu E., Flemming R.L., Hutter J.L. A diffusionless transition in a normal alkane // J. Cryst. Growth. – 2009. – Vol. 311. – P. 4770-4777.
3. Blázquez-Blázquez E., Barranco-García R., Cerrada M.L., Martínez J.C., Pérez E. Synchrotron and Raman Study of the Rotator Phases and Polymorphism in Tricosane Paraffin // Polymers. – 2020. – Vol. 12, N. 6. – P. 1341.
4. Cholakova D., Tsvetkova K., Tcholakova S., Denkov N. Rheological properties of rotator and crystalline phases of alkanes // Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp. – 2022. – Vol. 634. – P. 127926.
5. Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы // Ж. УФН. – 2001. – Т.171, № 2. – С. 187-212.
6. Pielichowska K., Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage // Progress in Materials Science. – 2014. – Vol. 65. – P. 67-123.
7. Fatahi H., Claverie J., Poncet S. Thermal characterization of phase change materials by differential scanning calorimetry: a review // Appl. Sci. – 2022. – Vol. 12, N. 23. – P. 12019.
8. Dirand M., Bouroukba M., Chevallier V., Petitjean D., Behar E., Ruffier-Meray V. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization // Journal of Chemical & Engineering Data. – 2002. – Vol. 47, N 2. – P. 115-143.
9. Robles L., Bouroukba M., Dirand M. Mise au point sur le comportement énergétique et cristallographique des n-alcane. II. Série de C22H46 à C27H56 // Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique. – 1998. – Vol. 95, N 1. – P. 92-111.
10. Nozaki K., Higashitani N., Yamamoto T., Hara T. Solid–solid phase transitions in n-alkanes C23H48 and C25H52: X-ray power diffraction study on new layer stacking in phase V // The Journal of chemical physics. – 1995. – Vol. 103, N 13. – P. 5762-5766.

11. Takamizawa K., Ogawa Y., Oyama T. Thermal behavior of n-alkanes from n-C<sub>32</sub>H<sub>66</sub> to n-C<sub>80</sub>H<sub>162</sub>, synthesized with attention paid to high purity // Polym. J. – 1982. – Vol. 14, N 6. – P. 441-450.
12. Mina M.F., Asano T., Takahashi H., Hatta I., Ito K., Amemiya Y. Dynamic investigation of the solid-solid phase transition of normal-alkane (hexatriacontane) by simultaneous measurements with differential scanning calorimetry, small-angle X-ray scattering and X-ray television detector // Jpn. J. Appl. Phys. – 1997. – Vol. 36. – P. 5616-5618.
13. Tozaki K., Inaba H., Hayashi H., Quan C., Nemoto N., Kimura T. Phase transitions of n-C<sub>32</sub>H<sub>66</sub> measured by means of high resolution and super-sensitive DSC // Thermochimica Acta. – 2003. – Vol. 397. – P. 155-161.
14. Himran S., Suwono A., Mansoori G.A. Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium // Energy Sources. – 1994. – Vol. 16, N 1. – P. 117-128.
15. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Фазовые переходы в парафинах, n-алканоспиртах и -алкандиолах с разной длиной цепи // ФТТ. – 2008. – Т. 50. – С. 126-131.
16. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Nakamura N. Особенности фазовых переходов в молекулярных кристаллах диолов // ФТТ. – 2009. – Т. 51. – С. 2006-2011.
17. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах карбоновых кислот // Высокомолекул. соед. Сер. А. – 2011. – Т. 53, № 10. – С. 1722-1729.
18. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах дикарбоновых кислот // ФТТ. – 2013. – Т. 55. – С. 975-980.
19. Wunderlich B. Macromolecular Physics, Volume 1: Crystal Structure, Morphology, Defects. – New York: Academic Press, 1973. – 578 p.
20. Байдакова М.В., Дороватовский П.В., Зубавичус Я.В., Иванькова Е.М., Иванчев С.С., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Яговкина М.А. Формирование и трансформация моноклинной и орторомбической фаз в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена // Физика твердого тела. – 2018. – Т. 60, № 9. – С. 1847-1851.