



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ ЦЕНТР «КУРЧАТОВСКИЙ ИНСТИТУТ»

ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
«Петербургский институт ядерной физики им. Б. П. Константинова
Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» – ПИЯФ)

мкр. Орлова роша, д. 1, г. Гатчина, Ленинградская область, 188300
Телефон: (81371) 4-60-25, факс: (81371) 3-60-25. E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru
ОКПО 02698654, ОГРН 1034701242443, ИНН 4705001850, КПП 470501001

УТВЕРЖДАЮ

Заместитель директора по научной работе
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ

№ 65

«24» апреля 2026 г.



д.ф.-м.н. **В.В. Воронин**

ОТЗЫВ ВЕДУЩЕЙ ОРГАНИЗАЦИИ

Федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» на диссертационную работу **Борисова Артема Константиновича** на тему: «Термодинамика и кинетика размытых фазовых переходов в длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах», представленную на соискание ученой степени кандидата физико-математических по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния.

Диссертационная работ Борисова Артема Константиновича «Термодинамика и кинетика размытых фазовых переходов в длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах» посвящена решению **актуальной проблемы** физики твердого тела по выяснению дискуссионных вопросов о природе и кинетике развития температурных фазовых переходов в кристаллах углеводородов.

Фазовые переходы реализуются практически во всех технологических процессах получения и переработки полимерных материалов, что и определяет практическую важность их исследования. 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.

Однако вследствие широкого молекулярно-массового распределения не представляется возможным установление корректных температурно-силовых взаимосвязей, необходимых для достижения высоких эксплуатационных характеристик. Изучение фазовых состояний на модельных образцах монодисперсных ДМК *n*-алканов позволит решить рассматриваемую проблему. 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.

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

В литературе встречаются пробелы и ряд противоречивых интерпретаций относительно проявления 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 подкрепляется большим практическим значением *n*-алканов в качестве материалов с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, РСМ), разработка которых направлена на решении проблем перехода к экологически чистой ("зеленой") и ресурсосберегающей энергетике.

Структура и содержание 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.

Во введении обоснована актуальность избранной 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. Приведен список конференций и симпозиумов, на которых в докладах автора была проведена апробация работы.

В главе 1 представлен обзор научной литературы по теме диссертации. Подробно рассмотрены структурные особенности ламеллярной надмолекулярной организации длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), имеющих схожие метиленовые

транс-последовательности, формирующие трехмерно-упорядоченные кристаллические сердцевинки нанолоамелей. Схожесть надмолекулярной организации ДМК и СВМПЭ позволяет распространить количественные взаимосвязи структурно-свойство, выявленные для специфических монодисперсных ДМК, на полидисперсный СВМПЭ. Особое внимание уделено актуальным исследованиям температурного полиморфизма в n-алканах с привлечением представлений о кристаллических и ротационных фазах. Проанализированы современные данные о разновидностях фазовых переходов (ФП) между полиморфными состояниями. Впервые для количественного анализа твердофазных переходов в ДМК применена новая теория размытых фазовых переходов, развивающихся по гетерогенному механизму. Представлен обзор практического применения n-алканов в качестве материалов с изменяющейся фазой. Анализ литературных данных выявил ряд важных нерешенных проблем, требующих проведения дополнительных исследований, решению которых посвящена настоящая работа.

В главе 2 подробно анализируются особенности основной экспериментальной методики – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) по сравнению с другими методами термического анализа. Рассмотрены методы подготовки образцов, калибровки прибора и имеющиеся подходы по интерпретации результатов измерений. Особое внимание уделено рассмотрению влияния скорости нагрева/охлаждения образцов на регистрируемые термодинамические параметры и причины возникновения артефактов. Детально обсуждаются особенности подготовки образцов ДМК и СВМПЭ и специфика проведения прецизионных ДСК экспериментов.

В главе 3 впервые наиболее детально проанализировано влияние важнейшего параметра в методе ДСК – скорости нагрева (сканирования) на термодинамические параметры фазовых переходов, особенно на кинетику развития твердофазного перехода на примере монодисперсного n-алкана – тетракозана $C_{24}H_{50}$. Скорости сканирования варьировали от 0.1 до 50°C/мин, т.е. до 500 раз. Обнаружили существенные изменения температурных интервалов плавления и значений максимальной теплоемкости (до 20 раз).

Впервые показано, что наблюдаемый в n-алканах твердофазный (структурный) переход является размытым фазовым переходом первого рода (ФП-1) и развивается по гетерогенному механизму, путем образования наноразмерных зародышей новой фазы в объеме предшествующей, с последующим распространением межфазной границы путем последовательного присоединения новых зародышей. Выявлено влияние скорости нагрева на термодинамические параметры, размеры нанозародышей и кинетику развития твердофазного перехода.

В главе 4 представлены результаты впервые проведенных корректных исследований особенностей развития фазовых переходов в 10 представителях гомологического ряда монодисперсных n-алканов разной четности, от $C_{16}H_{34}$ до $C_{25}H_{52}$. Для каждого гомолога n-алканов методом ДСК установлены температурные зависимости теплоемкости в циклах нагревание/охлаждение при варьировании скоростей сканирования от 0.25 до 25°C/мин. Впервые показано, что в гомологическом ряду n-алканов эффект четности, обусловленный различием

симметрии молекул (транс/цис – форма), проявляется в различном поведении одновременно нескольких параметров, включая температуры фазовых переходов, величины температурного гистерезиса и размеры элементарных объемов превращения (нанозародышей) гетерогенного ФП-1.

В главе 5 рассматривается очень важная, возникшая в последние годы проблема, связанная с обнаружением в монодисперсных *n*-алканах многоэтапных твердофазных превращений. В диссертации проведены прецизионные исследования последовательностей кристаллических и ротационных фаз в трех нечетных гомологах монодисперсных *n*-алканов ($C_{21}H_{44}$, $C_{23}H_{48}$ и $C_{25}H_{52}$), характеризующихся наибольшим числом полиморфных состояний. На основании анализа термограмм в соответствии с теорией размытых фазовых переходов и с учетом полученных автором температурных зависимостей данных синхротронной рентгеновской дифрактометрии для каждого гомолога однозначно установлена полная последовательность кристаллических и ротационных фаз. Впервые для $C_{21}H_{44}$ установлено наличие промежуточной орторомбической фазы O_{dci} , моноклинной фазы M_{dci} и ротационной моноклинной фазы R_V , а для $C_{23}H_{48}$ – моноклинной фазы M_{dci} . Для $C_{25}H_{52}$ выявлены новые тепловые эффекты, требующие проведения дополнительных рентгенодифракционных исследований. Для более протяженных четных гомологов монодисперсных *n*-алканов ($C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$ и $C_{36}H_{74}$) исследован многоступенчатый твердофазный переход, данные о развитии которого в литературе расходятся. Впервые однозначно показано, что в данных гомологах твердофазный переход осуществляется единым многостадийным образом, последовательно через две промежуточные фазы: орторомбическую O и высокотемпературную моноклинную M_H . Установлено, что каждая стадия твердофазного перехода является индивидуальным гетерогенным фазовым переходом, для каждого из которых определены объемы нанозародышей новой фазы и их габитус – ламеллярный, с числом входящих ламелей от двух до пяти в зависимости от фазы.

В главе 6 рассматриваются актуальные вопросы практического применения *n*-алканов в активно развивающейся области «зеленой» энергетики – материалах с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM). Исследование эффективности применения *n*-алканов в качестве PCM показало их высокую энергоемкость и перспективность применения при необходимости работы в заданном температурном интервале. *n*-Алканы обладают уникальным свойством для PCM – возможностью выбора определенного температурного интервала фазовых переходов путем подбора соответствующего гомолога или их смеси. Важной характеристикой PCM является теплопроводность, которая определяет скорость поглощения/выделения тепловой энергии. *n*-Алканы в чистом виде обладают достаточно низкими значениями теплопроводности, что ограничивает области их практического применения. С целью решения данной проблемы в диссертации предложен метод многократного увеличения коэффициента теплопроводности *n*-алканов, связанный с перестройкой надмолекулярной структуры путем введения дополнительных центров кристаллизации и формированием специфической надмолекулярной структуры *n*-алкана в композите. Полученные результаты важны для понимания перспектив применения *n*-алканов в качестве материалов с изменяющейся фазой для

обеспечения комфортных условий жизнедеятельности людей и функционирования оборудования в экстремальных условиях.

В главе 7 продемонстрирована общность в поведении термодинамических характеристик углеводородов ламеллярного строения, включая *n*-алканы, *n*-алканолы, *n*-алкандиолы, нормальные монокарбоновые и дикарбоновые кислоты, а также полиэтилен. Для ДМК различных типов установлен «размерный эффект», проявляющийся в нелинейном смещении температур фазовых превращений, включая температуру плавления, при увеличении длины молекулярной цепи.

В главе 8 рассматривается применение подходов, развитых для ДМК, к исследованию фазовых переходов в полимерах. В частности, решается важная проблема установления параметров надмолекулярной структуры реакторных порошков СВМПЭ. Методом ДСК проведено исследование специфического фазового перехода в твердом состоянии из нестабильной моноклинной фазы в термодинамически устойчивую орторомбическую фазу. Данный твердофазный переход в СВМПЭ впервые охарактеризован с точки зрения теории размытых фазовых переходов и установлена его гетерогенная природа. Определены нанометровые размеры зародышей новой фазы в объеме предшествующей и выявлена их локализация, что позволило установить местоположение исходной моноклинной фазы. Полученные результаты имеют большое значение для определения оптимальных технологических параметров в процессах переработки СВМПЭ в сверхпрочные высококомодульные изделия.

В заключении автором сформулированы основные результаты проведенных исследований. Все поставленные в диссертации задачи решены.

Личный вклад автора диссертации в полученные результаты представляется несомненным, поскольку автор в совершенстве освоил метод дифференциальной сканирующей калориметрии и все исследования включая подготовку образцов, постановку экспериментов, обработку и анализ полученных результатов провел лично. Кроме того, автором внесен основной вклад в подготовку публикаций, а также лично представлены результаты работы на многочисленных конференциях.

Научная новизна работы не вызывает сомнений, поскольку основная часть результатов получена автором впервые. Так, 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. Впервые выявлено, что переход из исходной кристаллической фазы в ротационную происходит единым образом в генейкозанах $C_{21}H_{44}$, трикозанах $C_{23}H_{48}$ и пентакозанах $C_{25}H_{52}$ через две промежуточные кристаллические фазы: $O_i \rightarrow O_{dci} \rightarrow M_{dci} \rightarrow R_V$. Последующий переход в жидкое состояние в генейкозанах развивается через две ротационные фазы: $R_V \Rightarrow R_I \xrightarrow{53^\circ C}$ жидкость, тогда как в трикозанах и пентакозанах 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 триаконтанах $C_{30}H_{62}$, дотриаконтанах $C_{32}H_{66}$ и гексатриаконтанах $C_{36}H_{74}$ переход из

низкотемпературной моноклинной фазы в триклинную ротационную фазу осуществляется последовательно через две промежуточные фазы – орторомбическую и высокотемпературную моноклинную. Предложен новый 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.

Научная и практическая значимость результатов диссертации обусловлена тем, что фазовые переходы играют значительную роль в технологических процессах получения полимерных материалов. Однако вследствие широкого молекулярно-массового распределения не представляется возможным установление корректных температурно-силовых взаимосвязей, необходимых для достижения высоких эксплуатационных характеристик. Изучение фазовых состояний на выбранных модельных образцах монодисперсных n-алканов позволило решить рассматриваемую проблему. Кроме того, n-алканы являются одними из наиболее перспективных материалов с изменяющейся фазой (PCM) вследствие высокой энергоемкости и возможности вариации температур фазовых переходов. Проведенные систематические исследования в циклах нагревание-охлаждение на отдельных гомологах ДМК позволяют прогнозировать поведение PCM в реальных условиях и научно-обоснованно выбирать подходящий материал, что повысит эффективность применения n-алканов как в смесях, так и индивидуально. За счет создания композитов на основе n-алканов удалось существенно улучшить практически важные характеристики PCM, такие как энергоемкость и теплопроводность.

Обоснованность и достоверность полученных результатов подтверждается применением современных высокоточных методов измерения, достоверных методов обработки данных, а также воспроизводимостью экспериментальных результатов на аналогичных образцах и установках. Полученные результаты находятся в согласии с представлениями о фазовых превращениях в ДМК, изложенными в литературе.

Результаты, полученные в диссертации, могут быть рекомендованы для ознакомления и использования в научных и учебных организациях, в которых ведутся исследования по схожей тематике: ФГБОУ ВО «СПбГУ» (г. Санкт-Петербург), ФГАОУ ВО «СПбПУ» (г. Санкт-Петербург), ФГБОУ ВО «МГУ им. М.В. Ломоносова» (г. Москва), ФГБУ НИЦ «Курчатовский институт» (г. Москва), ФГБУН «ИФТТ РАН» (г. Черноголовка), ФГБУН «ИНХС РАН» (г. Москва), ФГБУН «ИПМаш РАН» (г. Санкт-Петербург), ФГБУН «ФИЦ ХФ РАН» (г. Москва), а также других научно-исследовательских институтах и высших учебных заведениях.

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, а также прошли апробацию на 13 международных и всероссийских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов.

К диссертации А.К. Борисова имеются следующие вопросы:

1. Что происходит при введении нанодобавок в полимер, и как это влияет на его надмолекулярную структуру?
2. Насколько длинной может быть молекула длинноцепочечных n-алканов? Зависит ли размер ламелей от условий кристаллизации?
3. Влияет ли размер кристаллитов на физические свойства длинноцепочечных n-алканов?
4. Как происходит образование «правильных» ламелей, где концы молекул чётко совпадают при кристаллизации?

Заключение

Автореферат полностью отражает содержание диссертации, защищаемые положения и выводы. Диссертационная работа Борисова Артема Константиновича «Термодинамика и кинетика размытых фазовых переходов в длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах» представляет собой самостоятельное и законченное исследование, содержащее новые результаты в области физики фазовых переходов, в частности, полиморфных превращений длинноцепочечных молекулярных кристаллов. Диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния согласно Положению о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук, а ее автор Борисов Артем Константинович заслуживает присуждения ему ученой степени кандидата физико-математических наук.

Доклад Борисова Артема Константиновича по материалам диссертации был заслушан и обсужден на расширенном семинаре лаборатории физической химии полимеров Филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС (протокол № 2 от 21.04.2026 г.) в присутствии 13 человек, включая 4 докторов физико-математических наук.

Отзыв подготовил:

Советник директора Филиала НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС,
доктор физико-математических наук, профессор по кафедре прикладной физики

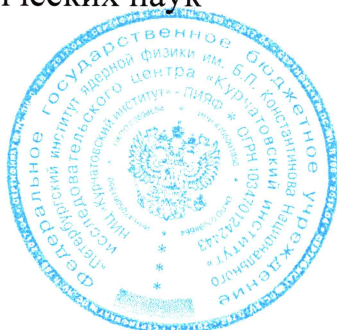
(аттестат профессора ПР № 007287, решение Министерства образования РФ от 19.06.2002 № 316-п),
Тел.: +7 (911) 156 65 66,
E-mail: bronnikov_sv@pnpi.nrcki.ru, sergebronnikov@gmail.com

Бронников Сергей Васильевич

Подпись Бронникова Сергея Васильевича заверяю

Учёный секретарь
НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ,
кандидат физико-математических наук

С.И. Воробьев
Vorobyev_SI@pnpi.nrcki.ru



Контакты ведущей организации:

ФГБУ «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт»
(НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ).
188300, Россия, Ленинградская область, г. Гатчина, мкр. Орлова роша, д. 1.
Тел.: +7 (81371) 460-25, E-mail: dir@pnpi.nrcki.ru, <https://www.pnpi.nrcki.ru>

Филиал федерального государственного бюджетного учреждения «Петербургский институт ядерной физики им. Б.П. Константинова Национального исследовательского центра «Курчатовский институт» – Институт высокомолекулярных соединений (Филиал НИЦ «Курчатовский институт» - ПИЯФ - ИВС).
199004, Россия, г. Санкт-Петербург, В.О. Большой пр. 31.
Тел.: +7(812) 323-74-07, E-mail: imc@pnpi.nrcki.ru