

ОТЗЫВ

официального оппонента 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 наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Актуальность темы диссертационной работы

Выяснение природы и эволюции фазовых переходов в конденсированных средах, включая полимеры и длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК), является важной задачей физики конденсированного состояния. Фазовые переходы реализуются практически во всех технологических процессах получения и переработки полимерных материалов, что и определяет практическую важность их исследования.

В ДМК наблюдается многообразие температурных фазовых переходов различных типов, поэтому их подробное систематическое исследование представляет большой научный интерес. Одними из наиболее удобных для исследования фазовых переходов в ДМК модельных объектов являются нормальные алканы (н-алканы), поскольку они могут присутствовать в различных полиморфных состояниях и доступны для исследований в широком диапазоне длин цепей в монодисперсном виде с точностью до одной С-С связи по молекулярной массе, что открывает принципиально новые возможности установления количественных взаимосвязей структура-свойство.

Несмотря на активные исследования последних лет в области полиморфных состояний и типов фазовых переходов между ними в большом числе н-алканов, исследованию кинетики развития фазовых переходов было уделено недостаточно внимания, хотя это является чрезвычайно важным для понимания процессов перестройки молекулярной структуры на всех иерархических уровнях структурной организации, причем не только ДМК, но и большого числа линейных карбоцепных полимеров, имеющих схожее с ДМК химическое строение.

Актуальность исследования н-алканов подкрепляется их большим практическим значением. Они являются недорогими и доступными органическими соединениями с изменяющейся фазой, обладающими высокой энергоемкостью, разработка которых направлена на решении проблем перехода к экологически чистой ("зеленой") и ресурсосберегающей энергетике.

В этом отношении диссертационная работа А.К. Борисова, направленная на выявление специфики термодинамических свойств, особенностей температурных фазовых переходов и кинетики гетерогенных твердофазных переходов в монодисперсных длинноцепочечных молекулярных кристаллах, является, несомненно, актуальной.

Новизна и практическая значимость проведенных исследований и полученных результатов

В диссертационной работе А.К. Борисова 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 гнейкозане $C_{21}H_{44}$, трикозане $C_{23}H_{48}$ и пентакозане $C_{25}H_{52}$ через две промежуточные кристаллические фазы. Последующий переход в жидкое состояние развивается через ряд последовательных ротационных фаз.

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.

Диссертационная работа А.К. Борисова имеет большое практическое значение, которое подтверждается следующими достигнутыми результатами:

- предложен метод многократного увеличения коэффициента теплопроводности n-алканов, связанный с перестройкой надмолекулярной структуры путем введения дополнительных центров кристаллизации, что имеет важное значение для их применения в качестве материалов с изменяющейся фазой;

- впервые установлено, что твердофазный переход из моноклинной в

орторомбическую фазу в сверхвысокомолекулярном полиэтилене (СВМПЭ) развивается гетерогенно путем образования нанозародышей новой фазы. Выявлены места возможной локализации исходной моноклинной фазы в надмолекулярной структуре полимера, что может быть использовано для оптимизации надмолекулярной структуры реакторных порошков СВМПЭ с целью получения на их основе ориентированных материалов с высокими упруго-прочностными характеристиками.

Обоснованность и достоверность научных положений и выводов

Положения диссертационной работы А.К. Борисова, выносимые на защиту, обладают научной новизной, теоретически обоснованы и экспериментально доказаны. Выводы по работе соответствуют содержанию диссертации, базируются на достоверном экспериментальном материале, не противоречат литературным данным, на которые имеются соответствующие ссылки в тексте диссертации.

Достоверность полученных данных и выводов на их основе подтверждается использованием современных физико-химических методов прецизионного определения численных значений таких теплофизических характеристик исследуемых объектов, как удельная теплоемкость, температура фазового перехода, изменение теплоты и энтропии при фазовом переходе, объем зародышей новой фазы, величина потенциального барьера фазового перехода, основанных на дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) с записью серий термограмм при широкой вариации скоростей сканирования, что позволило устранить методические погрешности, обусловленные эффектами термосопротивления, и получить истинные значения термодинамических параметров.

Использованные опытные установки, приборы, реактивы и методы исследования адекватны намеченной цели и задачам.

Апробация результатов исследования.

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, 13 работах, представленных в материалах всероссийских и международных конференций и симпозиумов.

Анализ содержания диссертационной работы

Диссертация А.К. Борисова 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 обосновывается актуальность исследуемой тематики, определяются цель работы, задачи исследования, объект и предмет исследования.

Глава 1 содержит литературный обзор научно-технической литературы в части описания характеристик ДМК, СВМПЭ, фазовых переходов в олигомерах и полимерах, включая размытые фазовые переходы, вопросы разработки и использования материалов с изменяющейся фазой.

На основании анализа современного состояния проблемы и выявленных при этом актуальных нерешенных задач была сформулирована цель диссертационной работы А.К. Борисова, которая заключалась в исследовании термодинамики и кинетики размытых фазовых переходов в длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах, а также сформулированы следующие задачи исследования:

- выяснение влияния условий проведения калориметрического эксперимента на получение корректных результатов методом ДСК;

- анализ гомологического ряда *n*-алканов разной четности, отличающихся симметрией укладки молекул, методом ДСК. 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 (генийкозана, 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 ДСК, установление взаимосвязи термодинамических свойств ДМК и сверхвысокомолекулярного полиэтилена;

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

Глава 2 содержит описание объектов исследования, методики измерения теплофизических характеристик объектов исследования с использованием ДСК, методики учета влияния скорости нагрева образцов на измеряемые теплофизические характеристики, методики подготовки образцов для исследования.

Глава 3 посвящена исследованию влияния скорости нагрева на развитие фазовых переходов.

Методом ДСК, при использовании широкого диапазона скоростей сканирования от 0.1 до 50 °С/мин, проведено исследование влияния скорости нагрева на развитие фазовых переходов в n-алканах на примере монодисперсного тетракозана n-C₂₄H₅₀. Оценка термодинамических параметров фазовых переходов, таких как температурный интервал и максимальная теплоемкость перехода, температура начала и окончания плавления, показала их существенную зависимость от скорости нагрева.

Впервые показано, что для тетракозана температуры, связанные с началом фазовых переходов, остаются постоянными лишь для средних значений скоростей сканирования 1 – 10 °С/мин. 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 и последующим присоединением новых зародышей на возникшую межфазную границу.

Установлено, что изменение скорости нагрева оказывает существенное влияние не только на термодинамические параметры, но и на кинетику развития фазовых переходов. Невысокие скорости нагрева 0.5 – 2 °С/мин демонстрируют более естественный процесс развития твердофазного перехода с образованием небольших зародышей на первой стадии и более крупных на последующей, что было предложено использовать взамен проведения трудоемкого эксперимента при скорости 0.1 °С/мин.

Показано, что для определения истинных значений различных термодинамических параметров в методе ДСК необходимо использовать разные скорости сканирования.

В главе 4 диссертационной работы изложены результаты изучения кинетики твердофазных переходов в n-алканах разной четности.

Проведенный анализ профилей ДСК кривых позволил автору работы выявить зависимость термодинамических параметров фазового перехода первого рода (ФП-1) от симметрии молекул n-алкана, тогда как параметры фазового перехода второго рода

(ФП-2) не показали такой зависимости. Рассмотрение кинетики развития гетерогенного ФП-1 на наноуровне с помощью теории размытого фазового перехода (РФП) позволило рассчитать элементарные объемы превращений, а также выявить их зависимость от симметрии молекулы n-алкана.

Впервые показано, что 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.

В главе 5 диссертации А.К. Борисова описаны результаты, полученные при исследовании многоступенчатого механизма твердофазных превращений в n-алканах.

В результате проведенных комплексных ДСК исследований соискателю удалось впервые установить полную последовательность чередования кристаллических и ротационных фаз при нагревании нечетных n-алканов: генейкозана, трикозана и пентакозана, которая оказалась схожей для этих гомологов. Подробный анализ термограмм, в том числе в соответствии с теорией размытых фазовых переходов, позволил выявить ряд новых фазовых переходов. Наблюдаемые фазовые переходы были охарактеризованы на основании литературных данных для каждого гомолога и с учетом их максимального сходства по кристаллической структуре и длине цепи.

Помимо этого, удалось впервые установить единую последовательность многостадийных фазовых превращений в твердом состоянии в гомологическом ряду четных n-алканов: триаконтана, дотриаконтана и гексатриаконтана.

В целом гетерогенный характер фазовых превращений в протяженных n-алканах с $n = 32 - 36$ соответствовал двум стадиям твердофазного перехода в более коротких n-алканах, с образованием более мелких зародышей на первой стадии и более крупных на последующей.

В главе 6 изложены результаты разработки материала с изменяющейся фазой (Phase Change Material – PCM) на основе n-алканов.

Исследование эффективности применения n-алканов в качестве PCM показало их высокую энергоемкость и перспективность применения при необходимости работы в заданном температурном интервале.

Автором работы предложен метод определения теплопроводности PCM на основе данных ДСК, заключающийся в анализе формы пика теплоемкости твердофазного перехода. Данный метод позволяет использовать стандартные для ДСК образцы массой ~ 5 мг при скорости нагрева 1 °C/мин.

С целью увеличения теплопроводности РСМ были предложены к использованию композиты на основе *n*-алкана (нонадекана), где наполнителем являлись наноразмерные порошки серебра и алюминия. Добавление в *n*-алкан 10% по массе нанопорошка металла приводило к увеличению коэффициента теплопроводности в несколько раз, что было объяснено существенной перестройкой надмолекулярной структуры нонадекана вследствие наличия добавочных центров кристаллизации и формирования специфической надмолекулярной структуры *n*-алкана в композите.

В главе 7 диссертации проведено обобщение полученных результатов изучения термодинамики и кинетики размытых фазовых переходов исследованных углеводов, включая *n*-алканы, *n*-алканола, *n*-алкандиолы, монокарбоновые и дикарбоновые кислоты, а также полиэтилена, которое показало, на примере температур плавления, общность термодинамических свойств этих материалов.

Для ДМК различных типов наблюдали «размерный эффект», проявляющийся в нелинейном смещении температур фазовых превращений, включая температуру плавления, при увеличении длины молекулярной цепи. В каждом случае, зависимость температуры плавления определяется значением поверхностной энергии, которое существенно отличается для разных типов ДМК.

Установлено, что учет формы (габитуса) зародышей при фазовом переходе, в большей степени зависящей от значения поверхностной энергии, позволяет уложить температуры плавления различных ДМК на единую зависимость от длины цепи. Введение «эффективной» толщины ламели, учитывающей особенности каждого типа ДМК, позволяет установить общую зависимость термодинамических параметров углеводов, включая полимеры.

В главе 8 описаны результаты исследования твердофазного перехода в СВМПЭ.

Методом ДСК проведено исследование специфического фазового перехода в твердом состоянии из нестабильной моноклинной фазы (МФ) в термодинамически устойчивую орторомбическую фазу (ОФ) в СВМПЭ. Впервые применены подходы и методики, развитые для анализа размытых твердофазных переходов в ДМК.

Переход МФ → ОФ рассмотрен с точки зрения гетерогенных фазовых превращений, в соответствии с теорией РФП, что позволило определить нанометровые размеры зародышей новой фазы в объеме предшествующей и выявить их локализацию. На основании данных о зародышеобразовании удалось установить местоположение

исходной МФ.

Полученные результаты имеют большое значение для определения оптимальных технологических параметров в процессах переработки СВМПЭ в сверхпрочные высокомодульные изделия. Они 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 реакторных порошков.

В Заключении приведены основные результаты диссертационной работы, среди которых можно отметить следующее:

- 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.

- Установлен многоступенчатый процесс развития твердофазного превращения и выявлен ряд промежуточных кристаллических и ротационных фаз в гнейкозане (C₂₁H₄₄) и трикозане (C₂₃H₄₈).

Выявлен общий механизм фазовых трансформаций в гомологах *n*-алканов, с увеличенной длиной метиленовых последовательностей, имеющих исходную моноклинную симметрию кристаллической ячейки, – триаконтане (C₃₀H₆₂), дотриаконтане (C₃₂H₆₆) и гексатриаконтане (C₃₆H₇₄).

Обнаружена существенная зависимость термодинамических параметров фазовых переходов от скорости нагрева (температурных интервалов, значений энтальпии и теплоемкости).

- Обнаружено, что за счет модификации надмолекулярной структуры *n*-алкана при введении дополнительных центров кристаллизации можно многократно увеличить коэффициент теплопроводности материала. Разработаны композиты на основе нонадекана (C₁₉H₄₀) и наноразмерных порошков алюминия, отличающиеся увеличенным в 4.25 раза коэффициентом теплопроводности.

- Установлено гетерогенное развитие твердофазного перехода из нестабильной МФ в термодинамически устойчивую ОФ в СВМПЭ.

Вопросы и замечания по диссертационной работе

В качестве замечаний по материалам диссертационной работы А.К. Борисова можно отметить следующее.

1. Замечания по существу вопросов, обсуждаемых в диссертации А.К. Борисова.

Замечание 1.1.

Стр. 22 строка 23. Читаем: "... При этом, вероятно, RIV фаза является состоянием очень близким к расплаву, но в котором еще сохраняется дальний порядок в расположении молекул при наличии ориентационного беспорядка..."

Очень близко к расплаву, но...

Дальний порядок в каком направлении (их всего три)?

О каком ориентационном беспорядке идет речь?

Замечание 1.2.

Стр. 55 строка 17. Читаем: "...Чтобы увеличить разрешающую способность и информативность метода – необходимо использовать образцы с очень малой массой и подбирать теплоемкость эталона равную или наиболее приближенную к теплоемкости исследуемого образца..."

Какие эталоны с теплоемкостью, равной или наиболее приближенную к теплоемкости исследуемого образца, известны автору?

Сколько таких эталонов нужно для того, чтобы корректно провести измерения для всего ряда образцов, исследованных в работе?

Пустая стандартная чашечка прибора ДСК является таким эталоном или нет?

Замечание 1.3.

Стр. 118 строка 143. Читаем: "...Значение $R_{об}$ с точностью до множителя k , учитывающего геометрические размеры образца, определяет коэффициент (λ) теплопроводности материала образца по соотношению $\lambda = k/R_{об}$ [166]. При испытании образцов одинаковой геометрической формы – например, при использовании одинаковых капсул и равенстве массы образцов, множитель k остается постоянным..."

Множитель k является плохо определяемой величиной. В какой мере это может повлиять на результаты расчета?

Равные геометрические размеры \equiv равные k – это одинаковые капсулы и

одинаковые массы?

А при чем здесь "геометрические размеры" образца?

2. Замечания по оформлению диссертационной работы А.К. Борисова.

Замечание 2.1.

Стр. 14 строка 16. Читаем: "...Для большинства предельных углеводов характерно цепочечное строение, с так называемым «транс-зигзагом» в скелете молекулы и присоединенными к нему функциональными группами..."

О каких группах идет речь? Концевая метильная группа (-CH₃) обычно не считается функциональной группой в классическом понимании органической химии. Она относится к алкильным заместителям (углеводородным радикалам) и, в отличие от функциональных групп (-OH), (-COOH), (-NH₂), не определяет специфические химические свойства класса соединений.

Замечание 2.2.

Стр. 18 строка 17. Читаем: "...Различия в упаковке молекул четных и нечетных n-алканов связаны с типом симметрии индивидуальных молекул: транс или цис, что существенно влияет на упаковку концевых метильных CH₃ групп..."

Известна цис- и транс- изомерия, то есть расположение заместителей в молекуле относительно двойной связи или плоскости цикла. А что такое цис- и транс-симметрия?

Замечание 2.3.

Стр. 36 строка 20.

В подписи к рисунку 1.5 отсутствует отнесение символов на рисунке к типу ротационной фазы, что затрудняет интерпретацию данных

Замечание 2.4.

Стр. 38 строка 13.

Что означает (TtT) и (MP) в подписи к рисунку 1.6?

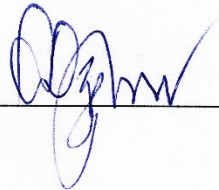
В тексте диссертационной работы А.К. Борисова выявлены опечатки, список которых передан автору.

Замечания по сути диссертационной работы носит дискуссионный характер, остальные замечания не являются принципиальными. Все замечания не снижают высокой оценки диссертационного исследования.

Автореферат соответствует структуре и содержанию диссертации.

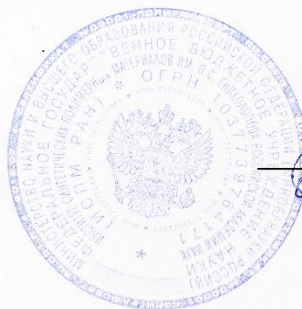
Считаю, что диссертационная работа Борисова Артема Константиновича «Термодинамика и кинетика размытых фазовых переходов в длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах» отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 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.

Доктор химических наук, чл.-корр. РАН,
главный научный сотрудник,
заведующий отделом полимерных
конструкционных материалов
Специальность 1.4.19 – физика
и механика полимеров
Федеральное государственное бюджетное
учреждение науки «Институт синтетических
полимерных материалов им. Н. С. Ениколопова»
Российской академии наук
Адрес: 117393, Москва, Профсоюзная улица, 70
Телефон: +7 (495) 332-58-46
E-mail: ozerin@ispm.ru


_____ А.Н. Озерин

Подпись Озерина Александра Никифоровича удостоверяю.

Ученый секретарь
ИСПМ РАН, к.х.н.




_____ Е.В. Гетманова

05 мая 2026 г.