

## ОТЗЫВ

официального оппонента на диссертационную работу

Борисова Артёма Константиновича

на тему «Термодинамика и кинетика размытых фазовых переходов в длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах»,

представленную на соискание ученой степени кандидата физико-механических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Полимерные материалы широко востребованы в современной промышленности. Фазовые переходы играют значительную роль в технологических процессах их получения и переработки. Однако вследствие широкого молекулярно-массового распределения в полимерах не представляется возможным установление корректных взаимосвязей структура - свойства, выявление которых необходимо для достижения высоких эксплуатационных характеристик. Изучение фазовых состояний на модельных образцах – длинноцепочечных молекулярных кристаллах (ДМК), обладающих протяженными метиленовыми последовательностями, характерными для полимеров, но с точностью длин цепей до одной С-С связи, позволяет в значительной степени решить данную проблему. Кроме того, n-алканы представляют большой практический интерес как материалы с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM) для задач «зелёной» энергетики и терморегулирования.

Многообразие температурного полиморфизма в ДМК представляет большой научный интерес и для фундаментальных исследований. Рассматриваемые объекты исследования уникальны, поскольку в них реализуется набор фазовых превращений различных типов. Кроме того, число и последовательность фазовых превращений может существенно видоизменяться в зависимости от типа определенного гомолога ДМК.

Несмотря на многолетнюю историю исследований этих материалов, в литературе сохраняется ряд противоречий относительно последовательностей полиморфных превращений в конкретных гомологах, а также практически отсутствуют систематические исследования кинетики гетерогенных твердофазных переходов на наноуровне. Поэтому диссертационная работа Борисова А.К., направленная на выявление термодинамических особенностей и кинетики размытых фазовых переходов в ДМК и полимерах, является безусловно высоко актуальной.

**Содержание и структура диссертации** логически едины и соответствуют поставленной цели исследования. Диссертация состоит из введения, восьми глав, заключения и списка цитируемой литературы.

**Во введении** диссертации обоснована актуальность темы исследования, сформулированы цель и задачи, отражены научная новизна и практическая значимость полученных результатов, перечислены положения, вынесенные на защиту.

**Первая глава** диссертации посвящена литературному обзору по теме диссертации. Рассмотрены структурные особенности длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) и сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ), имеющих одинаковые метиленовые транс-последовательности, которые формируют сердцевинные ламели – ключевых структурных единиц. Подобие надмолекулярной структуры ДМК и СВМПЭ позволяет распространять количественные взаимосвязи структура-свойство,

установленные для монодисперсных ДМК, на полидисперсный СВМПЭ. Особое внимание уделено исследованиям температурного полиморфизма *n*-алканов, включающего определенный набор кристаллических и ротационных фаз в зависимости от гомолога. Рассмотрены установленные ранее виды фазовых переходов между полиморфными состояниями ДМК. Проведен обзор теории размытых фазовых переходов, позволяющей проводить количественный анализ реализации твердофазных переходов. Обсуждаются вопросы практического применения *n*-алканов в качестве материалов с изменяющейся фазой (Phase Change Materials). В заключение обзора литературных данных отмечен ряд нерешенных проблем как фундаментального, так и практического характера, решению которых и посвящена настоящая диссертационная работа.

**Во второй главе** диссертации приведено исчерпывающее описание основной экспериментальной методики – дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и обоснованы ее преимущества по сравнению с другими методами термического анализа, описана техника подготовки образцов, отмечено возможное влияние скорости сканирования на регистрируемые термодинамические параметры.

**В третьей главе** диссертации подробно рассмотрено влияние скорости нагрева на термодинамические параметры фазовых переходов, а также на кинетику развития твердофазного перехода, на примере тетракозана (C<sub>24</sub>H<sub>50</sub>). Показана существенная зависимость термодинамических параметров фазовых переходов (температурных интервалов, максимальной теплоемкости, температур начала и окончания фазовых переходов) от скорости нагревания в интервале от 0.1 до 50 °С/мин. Выявлено, что в тетракозане твердофазный переход носит размытый характер и реализуется по гетерогенному сценарию: в объеме исходной фазы возникают наноразмерные зародыши новой фазы, к которым впоследствии присоединяются новые зародыши. Обнаружено, что изменение скорости нагрева заметно влияет на кинетику развития твердофазного перехода, определяемую процессами зародышеобразования. Для точного определения температурных параметров фазового перехода предложен метод экстраполяции зависимости температуры перехода от скорости сканирования на нулевое значение, что позволило значительно сократить время проведения ДСК эксперимента.

**В четвёртой главе** диссертации приведены результаты исследования 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>).

Установлена значительная зависимость термодинамических параметров (температуры переходов первого рода, величины температурного гистерезиса для твердофазного перехода (ФП-1) от симметрии молекул *n*-алкана (транс/цис). Проанализирована кинетика развития гетерогенного ФП-1 с помощью теории размытых фазовых переходов (РФП). Показано, что для всех рассматриваемых образцов твердофазный переход ФП-1 развивается как двухстадийный процесс. Проведена оценка элементарных объемов превращений на обеих стадиях, выявлена их зависимость их размеров от симметрии молекулы *n*-алкана. Предложено объяснение заметно больших объемы нанозародышей в четных *n*-алканах (примерно в 2 раза) по сравнению с нечетными.

**В пятой главе** представлены результаты прецизионного исследования твердофазных превращений в *n*-алканах на примере трех нечетных гомологов: генейкозана C<sub>21</sub>H<sub>44</sub>, трикозана C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> и пентакозана C<sub>25</sub>H<sub>52</sub> и трех четных гомологов: триаконтана C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>, дотриаконтана C<sub>32</sub>H<sub>66</sub> и гексатриаконтана C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>. На основании полученных термограмм, проведенного анализа по теории РФП применительно к симметричным Λ-

образным пикам теплоемкости, данных синхротронной рентгеновской дифрактометрии (СРД) и ряда известных литературных данных установлена полная многостадийная последовательность фазовых превращений для каждого из исследованных гомологов.

Для генейкозана (C<sub>21</sub>H<sub>44</sub>) впервые установлено наличие промежуточной орторомбической фазы *O<sub>dci</sub>*, моноклинной фазы *M<sub>dci</sub>* и ротационной моноклинной фазы *R<sub>v</sub>*. Для трикозана (C<sub>23</sub>H<sub>48</sub>) впервые выявлена промежуточная моноклинная фаза *M<sub>dci</sub>*. Для пентакозана (C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>) предложена последовательность фаз в соответствии с генейкозаном и трикозаном, кроме этого, выявлены новые тепловые эффекты.

Показано, что в четных n-алканах (C<sub>30</sub>H<sub>62</sub>, C<sub>32</sub>H<sub>66</sub> и C<sub>36</sub>H<sub>74</sub>) твердофазный переход из исходной кристаллической низкотемпературной моноклинной фазы *M<sub>L</sub>* в ротационную триклинную фазу *R<sub>III</sub>* осуществляется последовательно через две промежуточные кристаллические фазы – орторомбическую *O* и высокотемпературную моноклинную *M<sub>H</sub>*. Выявлено, что каждая из стадий такого трехстадийного развития твердофазного перехода является индивидуальным гетерогенным фазовым переходом, для каждого из которых определены объемы зародышей новой фазы, их габитус (форма) – ламеллярный, и число входящих в нанозародыши ламелей – от двух до трех, в зависимости от фазы.

**В шестой главе** диссертации показаны перспективы применения n-алканов в качестве материалов с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM). Показана высокая энергоемкость n-алканов и перспективность их применения в качестве PCM в жизненно важном температурном интервале от -50°C до 75°C. Представлен новый метод определения коэффициента теплопроводности на основе анализа формы пика теплоемкости ФП-1 на кривой ДСК. Предложен метод многократного увеличения коэффициента теплопроводности n-алканов путем создания композитов n-алкан – наночастицы металла. Показано, что такое увеличение теплопроводности связано с особенностями перестройки надмолекулярной структуры за счет введения дополнительных центров кристаллизации.

**Седьмая и восьмая главы** диссертации посвящены дополнительным исследованиям по выявлению общности термодинамических свойств и кинетики протекания фазовых переходов в ДМК и полимерах.

**В седьмой главе** продемонстрирована взаимосвязь термодинамических свойств ДМК и полиэтилена. Для ДМК установлена общая универсальная зависимость температуры плавления *T<sub>m</sub>(n)* от числа повторяющихся групп -CH<sub>2</sub>-, содержащихся в ключевых структурных единицах - стопках ламелей с некоторой эффективной толщиной. Данная зависимость универсальна и применима ко всем классам ДМК независимо от их химического строения. На примере температур плавления показана общность в поведении термодинамических характеристик углеводородов ламеллярного строения, включая n-алканы, n-алканолы, n-алкандиолы, нормальные монокарбоновые и дикарбоновые кислоты, а также полиэтилен.

**В восьмой главе** рассматривается применение подходов, развитых для ДМК, к исследованию фазовых переходов в полимерах. Выявлено присутствие моноклинной фазы (МФ) в исходном реакторном порошке СВМПЭ, которая является термодинамически нестабильной и под воздействием времени и температуры превращается в стабильную орторомбическую фазу (ОФ) в результате гетерогенного фазового перехода первого рода. Определены нанометровые размеры зародышей новой фазы в объеме предшествующей. Установлена локализация исходной МФ в исходном реакторном порошке (в виде наномостиков между отдельными ламелями, а также внутри микрофибрилл).

В заключении сформулированы основные результаты и выводы диссертационной работы.

Таким образом, по своей структуре и содержанию диссертация А.К. Борисова представляет собой целостную научную работу, построенную логично от фундаментального исследования особенностей фазовых переходов в *n*-алканах с определением их термодинамических параметров и кинетических характеристик протекания этих переходов в зависимости от симметрии и длины молекулы до развития подхода по управлению функциональными свойствами (теплопроводностью) этих материалов за счет создания композитов на их основе путем добавления наночастиц металла. Далее, используя фактор подобия (схожести) надмолекулярной структуры *n*-алканов и более сложных по структуре полимеров проведены исследования по выявлению общности их термодинамических свойств (на примере температуры плавления) и кинетики протекания фазовых переходов.

**Научная новизна** работы заключается в том, что в результате диссертационного исследования А.К. Борисовым получен целый ряд принципиально **новых** и важных результатов:

Впервые твердофазные переходы в *n*-алканах классифицированы как размытые фазовые переходы первого рода, развивающиеся гетерогенно путем образования нанозародышей новой фазы, что существенно углубляет понимание природы данных переходов.

Впервые эффект четности в *n*-алканах исследован на наноуровне и показано, что объемы нанозародышей, температурный гистерезис и даже количество ламелей, входящих в зародыш, систематически различаются для четных и нечетных гомологов. Ранее эффект четности рассматривался только на макроскопическом уровне (температуры, энтальпии).

Установлены новые промежуточные фазы, ранее не идентифицированные в литературе:

Для генайкозана ( $C_{21}H_{44}$ ) впервые обнаружены фазы  $O_{dci}$ ,  $M_{dci}$  и  $R_V$ .

Для трикозана ( $C_{23}H_{48}$ ) впервые выявлена фаза  $M_{dci}$ .

Для четных *n*-алканов  $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{32}H_{66}$  впервые доказано, что переход  $M_L \rightarrow R_{III}$  проходит через две промежуточные фазы ( $O$  и  $M_H$ ), а не непосредственно.

Предложен подход для многократного увеличения теплопроводности *n*-алканов за счет введения наночастиц металлов, выступающих дополнительными центрами кристаллизации. Установлено, что эффект обусловлен перестройкой надмолекулярной структуры.

Впервые исследована кинетика перехода моноклинная  $\rightarrow$  орторомбическая фаза в СВМПЭ в рамках теории размытых фазовых переходов; определены локализация и габитус нанозародышей.

Полученные результаты вносят весомый вклад в физические основы создания новых материалов на основе *n*-алканов и полиэтиленов с улучшенными функциональными свойствами.

Работа имеет также ярко выраженную **практическую значимость**. Полученные количественные зависимости температур фазовых переходов, энтальпий и теплопроводности *n*-алканов позволяют научно обоснованно подбирать РСМ для работы в

заданном температурном интервале (от  $-50$  до  $+70^{\circ}\text{C}$ ). Разработанные композиты нонадекан + Al/Ag с повышенной теплопроводностью могут найти применение в системах терморегулирования зданий, электроники и жизнедеятельности в экстремальных условиях северных и южных широт. Кроме того, использование n-алканов в качестве модельных объектов для полиэтилена открывает новые возможности для прогнозирования свойств СВМПЭ при твердофазной переработке.

**Достоверность полученных результатов и обоснованность научных положений и выводов**, изложенных в диссертации и публикациях автора, обусловлена применением современных экспериментальных методик, высокой статистикой проведенных экспериментов, тщательным анализом полученных результатов и их согласием с представленными в научной литературе данными (там, где они пересекаются). Следует особо отметить исключительно высокий методический уровень проведенных исследований. Метод ДСК использован с вариацией скоростей нагрева от  $0.1$  до  $50^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , что позволило впервые корректно разделить методические и физические причины температурного гистерезиса фазового перехода.

Кроме того, полученные результаты хорошо апробированы их представлением на 13 международных и всероссийских научных конференциях. Новизна и достоверность полученных результатов дополнительно подтверждается тем, что они опубликованы в ведущих рецензируемых научных журналах. 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.

Полученные в работе результаты достаточно подробно и ясно описаны и проанализированы, сделанные в диссертации выводы обоснованы и соответствуют как задачам исследования, так и полученным результатам.

**Личный вклад** автора заключается в непосредственном проведении экспериментов исследований, включая подготовку образцов, постановку экспериментов, обработку и анализ полученных результатов. Кроме этого, автором внесен определяющий вклад в подготовку публикаций. Результаты работы лично представлены на конференциях.

По диссертационной работе имеются следующие вопросы и замечания:

1. Автор связывает размытие пиков ФП-1 и асимметрию их формы с двухстадийным гетерогенным зародышеобразованием. Не могли бы Вы пояснить, почему во всех исследованных n-алканах разложение пика даёт именно два симметричных  $\Lambda$ -образных пика? Связано ли это с двумя разными типами зародышей, возникающих различным образом (например, в объёме и на дефектах)?
2. В работе, основываясь на объёме  $\omega$  зародыша, делается вывод о числе ламелей, охватываемых зародышем (2–5 ламелей). Насколько обосновано использование соотношения  $L = 1.1 \cdot \omega^{1/3}$  для оценки толщины зародыша? Чем определяется коэффициент 1.1 в используемой формуле? Учитывалась ли возможная анизотропия формы зародыша (разные размеры в направлении цепи и перпендикулярно)?
3. В главе 6 показано значительное увеличение теплопроводности композитов. Авторы объясняют это введением дополнительных центров кристаллизации в виде наноразмерных частиц металлов, что приводит к формированию более крупных зародышей. Не могли бы Вы пояснить, каким образом эти дополнительные центры

могут способствовать формированию больших по размеру зародышей? Казалось бы, увеличение количества центров кристаллизации должно приводить к формированию одновременно большего количества зародышей и, следовательно, к уменьшению их размера?

Сделанные замечания никак не затрагивают основных результатов и выводов диссертации и не снижают ее общей высокой положительной оценки. В целом, работа представляет законченное научное исследование, объединенное единой целью и логично построенное. Научные положения и выводы обоснованы в достаточной степени. Материал диссертации полно отражен в опубликованных автором работах. Автореферат соответствует содержанию диссертации.

Диссертационная работа «Термодинамика и кинетика размытых фазовых переходов в длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах» полностью соответствует требованиям Положения о присуждении ученых степеней в Федеральном государственном бюджетном учреждении науки Физико-техническом институте им. А. Ф. Иоффе Российской академии наук, является самостоятельным и завершенным исследованием, которое содержит в себе решение научной задачи, вносящей значительный вклад в развитие физики фазовых переходов. Автор исследования – Борисов Артем Константинович – заслуживает присуждение ему учёной степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8 – физика конденсированного состояния.

18 мая 2026 г.

Официальный оппонент,  
главный научный сотрудник  
Физико-технического института  
им. А.Ф. Иоффе РАН,  
отделения физики твердого тела,  
лаборатории физики профилированных кристаллов,  
доктор физико-математических наук

Т.С. Орлова

Докторская диссертация защищена  
по специальности 01.04.07 – Физика конденсированного состояния

Почтовый адрес: 194021, Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26  
ФТИ им. А.Ф. Иоффе  
Телефон: (812) 297-2245  
Факс: (812) 297-1017  
E-mail: [orlova.t@mail.ioffe.ru](mailto:orlova.t@mail.ioffe.ru)



Подпись Орловой Т.С. удостоверяю,  
ученый секретарь ФТИ им. А.Ф. Иоффе  
к.ф.-м.н.

М.И. Патров

18.05.2026