

ОТЗЫВ

официального оппонента о диссертации С. А. Гурьевой «ИК-Фурье спектроскопия метастабильных состояний при фазовых переходах в длинноцепочечных молекулярных кристаллах», представленной на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного состояния

Изучение природы фазовых переходов в полимерах и исследование кинетики их развития являются актуальными задачами физики полимеров. Однако наличие разнообразных молекулярных и надмолекулярных структур в полимерах затрудняет проведение указанных исследований. В этом смысле удобными для исследования объектами являются длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК), имеющие схожее с полиэтиленом строение кристаллических сердцевин ламелей из метиленовых транс-последовательностей. Кроме того, и сами ДМК представляют интерес как материалы с изменяемым фазовым состоянием (Phase Change Materials, РСМ), применение которых основано на использовании тепловых эффектов при фазовых переходах. Среди РСМ, наиболее перспективными считают нормальные алканы (н-алканы) с общей формулой C_nH_{2n+2} , которые при $n > 16$ являются твердыми веществами. В рецензируемой работе для исследования фазовых переходов в ДМК использовали н-алканы с $n = 23$ и 24 , что определяет актуальность темы исследования и выбора материалов. В качестве метода исследования использована ИК-Фурье спектроскопия.

Научная значимость работы состоит в том, что изучение фазовых переходов в образцах н-алканах позволяет количественно оценить корреляцию структура – свойства и интерполировать ее на другие члены гомологического ряда, что способствует раскрытию природы фазовых переходов в конденсированных системах.

Практическая значимость работы заключается в обеспечении фундаментальных основ использования n-алканов в качестве РСМ, что позволит повысить эффективность их практического использования.

Диссертация состоит из введения, четырёх глав, заключения и списка литературы, содержащего 138 источников. Она изложена на 170 страницах, включая 50 рисунков и 7 таблиц.

Введение включает актуальность темы диссертации; цель и задачи исследования; научную новизну и практическую значимость; методологию исследований; основные положения, выносимые на защиту; степень достоверности полученных результатов; апробацию работы, и личный вклад автора.

Глава 1 является обзором научной литературы по теме и объектам исследования. В разделе 1.1 рассмотрены особенности структурной организации n-алканов. Показано, что в ламеллярных кристаллах следует выделять два типа элементарных ячеек: основную ячейку, характеризующую способ укладки ламелей друг относительно друга в стопках, и суб-ячейку, характеризующую способ укладки транс-последовательностей CH_2 групп внутри кристаллических сердечников ламелей. Рассмотрены также типы ячеек n-алканов в зависимости от длин цепей гомологов. В разделе 1.2 рассмотрены имеющиеся в литературе исследования полиморфных превращений в n-алканах. Анализ данных по полиморфным превращениям в n-алканах выявил отсутствие сведений о механизмах структурных перестроений, что означает необходимость проведения исследований кинетики фазовых превращений в гомологах n-алканов различной четности.

Глава 2 посвящена теоретическим основам применяемых методов и подходов. В разделе 2.1 подробно описан метод ИК-спектроскопии, а в разделе 2.2 рассмотрены принципы работы ИК-спектрометров с Фурье-преобразованием. В разделе 2.3 детально проанализированы типы молекулярных колебаний, в частности, в n-алканах. Сделан вывод, что ИК-спектр n-алканов зависит от типа симметрии кристаллических суб-ячеек.

Раздел 2.4 посвящен исследованиям конформационных дефектов в макромолекулах и n-алканах. Показано, что интенсивность ИК-полос поглощения конформеров возрастает в высокотемпературных фазах n-алканов в связи с ожидаемым увеличением концентрации дефектов. Отсюда следует необходимость установления связи между появлением конформационных дефектов в линейных цепях n-алканов при повышении температуры и предполагаемыми полиморфными превращениями. Следует особенно подчеркнуть тщательность планирования и проведения экспериментов. Измерения проводились с шагом $\Delta T = 0.1 - 0.3^\circ\text{C}$. Образцы на каждом шаге выдерживались 10 мин для достижения равновесного состояния, в течение которого записывали от 3 до 10 ИК-спектров. Такой подход гарантирует достоверность полученных результатов.

Глава 3 посвящена экспериментальному исследованию структурных трансформаций при фазовых переходах в n-алканах. В разделе 3.1 обоснован выбор объектов исследования – гомологов n-алканов: трикозана $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ (цис-симметрия молекул) и тетракозана $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ (транс-симметрия молекул), а в разделе 3.2 описаны результаты их предварительных исследований методом ДСК. На основании полученных данных сделан вывод, что ИК-спектроскопические исследования необходимо проводить при варьировании температуры для $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ в интервале $40 - 48^\circ\text{C}$, а для $\text{C}_{24}\text{H}_{50}$ – в интервале $47 - 51^\circ\text{C}$. В разделе 3.3 приведены условия проведения ИК-спектроскопических экспериментов и представлены результаты ИК-спектроскопических исследований, позволяющие выявить кинетику полиморфных превращений кристаллических и ротационных фаз n-алканов при нагревании от комнатной температуры до температуры плавления. В разделе 3.4 представлены результаты изучения кинетики полиморфных превращений в n-алканах на основании анализа температурных трансформаций полос поглощения *деформационных* колебаний CH_2 групп. В результате, установлена следующая последовательность фазовых состояний в n-алканах вне зависимости от их четности и исходной симметрии кристаллов:

орторомбический/триклинный кристалл →
моноклинная ротационная R_V фаза →
орторомбическая ротационная R_I фаза →
ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная R_{II} фаза →
жидкость.

Установлено, что различие в кинетике фазовых превращений в $C_{23}H_{48}$ и $C_{24}H_{50}$ связано с метастабильным развитием одной из ротационных фаз (R_V или R_I), что вызвано строением исходной низкотемпературной модификации гомолога (орторомбической или триклинной). В разделе 3.5 приведены результаты исследований изменения частот валентных колебаний С-Н связей как в CH_2 группах в сердцевинах ламелей, так и в концевых CH_3 группах при температурах, соответствующих полиморфным превращениям *n*-алканов. Таким образом, удалось подтвердить выявленную кинетику полиморфных превращений, основанную на перестроениях в сердцевинах ламелей и изучить структурные перестроения межламелярного пространства. Оказалось, что в нечётном *n*-алкане (трикозане) начальные перестроения структуры при нагревании возникают в межламелярном пространстве, содержащем концевые CH_3 и ближайшие к ним CH_2 группы, в то время как в чётном *n*-алкане (тетракозане) твердофазный переход зарождается в сердцевинах ламелей.

В главе 4 проведён детальный анализ температурных изменений ИК спектров *n*-алканов в областях наиболее интенсивных прогрессий полос поглощения: прогрессий маятниковых колебаний CH_2 групп и валентных (скелетных) колебаний С-С связей (раздел 4.2), а также прогрессии веерных колебаний CH_2 групп (раздел 4.3), что позволило проследить за постепенным изменением транс-конформации молекул при различных фазовых переходах. Обнаружено, что интенсивность полос в прогрессиях уменьшается при каждом переходе между ротационными фазами, что свидетельствует об увеличении числа молекул, содержащих конформационные дефекты. Установлено, что термическая активация нерегулярных конформационных

дефектов различных типов происходит скачкообразно при каждом переходе в промежуточную фазу. Можно заключить, что даже незначительное увеличение концентрации конформационных дефектов различного типа при нагревании способствует структурным перестроениям при последовательных полиморфных превращениях. На основании выполненных исследований предположен механизм структурных перестроений *n*-алканов при нагревании, связывающий локальные структурные трансформации, происходящие на молекулярном уровне, и полиморфные превращения.

Замечания

1. Можно ли экстраполировать обнаруженные закономерности для трикозана и тетракозана на другие члены гомологического ряда *n*-алканов?

2. Возможно ли в полимерных материалах обнаружить последовательность фазовых переходов и полиморфных состояний, аналогичную выявленной в *n*-алканах?

3. В работе обнаружено появление различных метастабильных состояний (R_V или R_I) в зависимости от четности гомолога. Выявленные фазовые состояния развиваются во времени при выдерживании образцов при постоянной температуре. Возможно ли подтвердить этот эффект другими экспериментальными методами?

Приведенные замечания не влияют на общее положительное впечатление о работе.

По результатам исследований автором опубликованы 12 статей в реферируемых научных журналах, 11 из которых относятся к уровню 1 «Белого списка» и/или включены в базы данных Web of Science и Scopus. Автореферат, статьи и тезисы полностью отражают содержание диссертации.

Диссертация С.А. Гурьевой является завершенной научно-квалификационной работой, содержащей научно обоснованные результаты. Диссертационная работа отвечает всем требованиям, предъявляемым к диссертациям на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук по специальности 1.3.8. Физика конденсированного

