

ДИНАМИКА ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ В ГОМОЛОГИЧЕСКОМ РЯДУ Н-АЛКАНОВ РАЗНОЙ ЧЕТНОСТИ

Борисов А.К.*, Марихин В.А., Егоров В.М.

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН

*borisov.ak@mail.ioffe.ru

Исследованы особенности фазовых переходов в гомологическом ряду нормальных алканов. Получены истинные значения термодинамических параметров в результате устранения методических погрешностей дифференциальной сканирующей калориметрии. Выявлена гетерогенная природа твердофазных переходов и применена теория размытых фазовых переходов для количественного анализа их пиков теплоемкости. Термодинамические параметры и рассчитанные объемы нанозародышей показали зависимость от симметрии молекул n-алканов.

Ключевые слова: n-алканы, молекулярные кристаллы, фазовые переходы, дифференциальная сканирующая калориметрия, эффект четности.

PHASE TRANSITION DYNAMICS IN THE HOMOLOGOUS SERIES OF DIFFERENT PARITY N-ALKANES

Borisov A.K., Marikhin V.A., Egorov V.M.

A.F. Ioffe Physico-Technical Institute RAS

The features of phase transitions in the homologous series of n-alkanes have been studied. The true values of the thermodynamic parameters were obtained as a result of eliminating the DSC experimental error. The heterogeneous nature of solid-solid phase transitions is revealed. The theory of diffuse phase transitions is applied for the analysis of the heat capacity peaks of such transitions. The dependences of thermodynamic parameters and calculated volumes of nanonuclei on the symmetry of n-alkane molecules are obtained.

Keywords: n-alkanes, molecular crystals, phase transitions, differential scanning calorimetry, parity effect.

Длинноцепочечные молекулярные кристаллы n-алканов в силу высокой энергоэффективности являются наиболее перспективными материалами с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM) [1, 2]. Широкое использование PCM позволяет частично отказаться от источников тепла, требующих для своей работы ограниченных энергоресурсов, поскольку PCM могут преобразовать потоки тепловой энергии от различных источников за счет собственных тепловых эффектов в результате фазовых переходов. Применение n-алканов в качестве PCM особенно ценно для создания комфортных условий жизнедеятельности людей в температурной области от -40 до 70 °C.

В качестве образцов для калориметрических исследований был выбран гомологический ряд n-алканов с длинами цепей от 16 до 25 атомов углерода, имеющих температуры фазовых переходов в наиболее актуальном для создания комфортных условий жизнедеятельности температурном диапазоне: $\Delta T \approx 10-50$ °C. Таким образом, рассмотрение данного гомологического ряда решает как фундаментальные задачи, связанные с исследованием кинетики фазовых переходов в n-алканах, так и практические, связанные с эффективным применением n-алканов как PCM-материалов.

Рассматриваемый в настоящей работе гомологический ряд включает следующие *n*-алканы: гексадекан $C_{16}H_{34}$, гептадекан $C_{17}H_{36}$, октадекан $C_{18}H_{38}$, нонадекан $C_{19}H_{40}$, эйкозан $C_{20}H_{42}$, генэйкозан $C_{21}H_{44}$, докозан $C_{22}H_{46}$, трикозан $C_{23}H_{48}$, тетракозан $C_{24}H_{50}$ и пентакозан $C_{25}H_{52}$, синтезированные фирмой «Sigma», высокой степени чистоты 99,5 %. Исследования проводились на калориметрах ДСК 500 «Спецприбор» ($C_{16}H_{34} - C_{20}H_{42}$) и Seiko DSC 6100 ($C_{21}H_{44} - C_{25}H_{52}$) в атмосфере азота. Скорости сканирования варьировались в широком интервале: 0,25–25 К/мин. Для уменьшения методических погрешностей минимизировалось термосопротивление образцов и калориметрических капсул путем использования образцов малой массы 1–3 мг и уменьшенных калориметрических капсул массой ~ 16 мг.

Температурные зависимости теплоемкости при нагревании и последующем охлаждении каждого из образцов гомологического ряда, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скорости сканирования 1 К/мин представлены на *рис. 1*. Для большинства образцов наблюдается два пика при нагревании и при охлаждении, что свидетельствует о двухстадийном протекании перехода из кристаллического состояния в расплав и обратно. Видно, что для образцов с четной длиной цепи по мере ее уменьшения пики сливаются, тогда как у нечетных *n*-алканов всегда наблюдается два пика при нагревании и при охлаждении. В связи с этим, можно предположить, что пики плавления и кристаллизации коротких четных *n*-алканов объединяют в себе обе стадии, что приводит к искажению их формы.

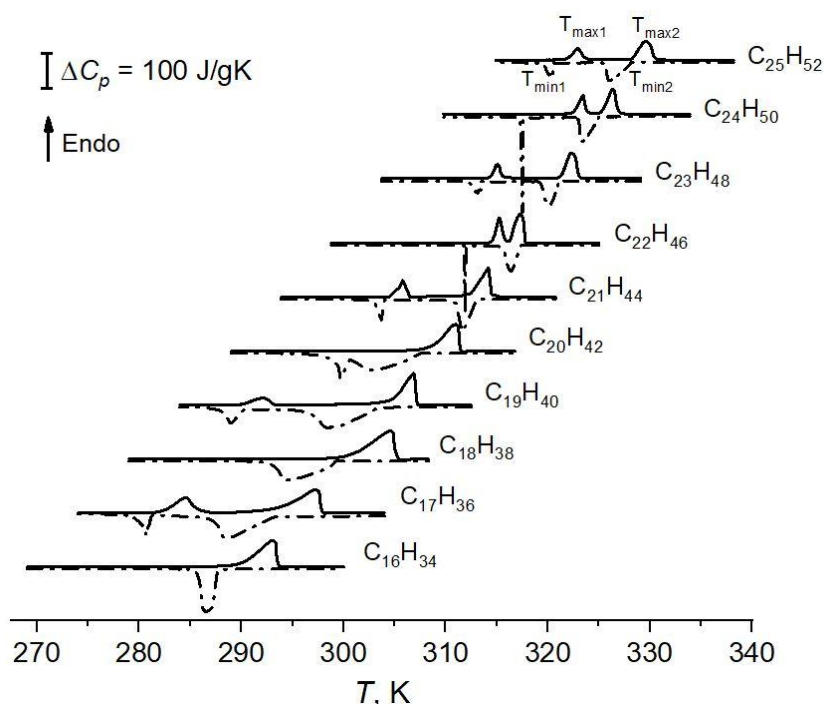


Рис. 1. Кривые ДСК нагревания (сплошные линии) и охлаждения (пунктирные линии) гомологического ряда *n*-алканов

Основываясь на литературных данных [3, 4] можно заключить, что эндотермический пик с T_{max1} связан с твердофазным фазовым переходом, далее по температуре за ним следует плавление образца при T_{max2} . При охлаждении образца из расплава экзотермическому пику с T_{min2} соответствует кристаллизация образца, а при T_{min1} происходит твердофазный переход. Видно, что для каждого образца наблюдается эффект температурного гистерезиса, т. е. несовпадение температур фазовых переходов (ФП) при нагревании и охлаждении. Такой гистерезисный эффект может быть вызван как физическими причинами, так и методическими, связанными с особенностями метода ДСК [5]. Чтобы выяснить природу гистерезиса, для всех *n*-алканов использовался специальный метод [6], позволяющий устранить методическую погрешность.

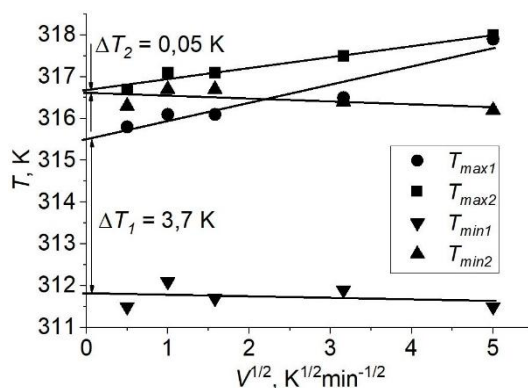


Рис. 2. Экстраполяция температур ФП докозана ($C_{22}H_{46}$) к $V \rightarrow 0$

Применение данного метода на примере докозана $C_{22}H_{46}$ представлено на рис. 2. По экспериментальным данным строятся зависимости $T_{max}(T_{min}) = f(V^{1/2})$, которые при отсутствии структурных изменений в образце должны быть линейными. Экстраполяция этих зависимостей к нулевой скорости сканирования позволяет получить методически неискаженные значения температур ФП. Таким образом, при экстраполяции к нулевой скорости сканирования температуры плавления и кристаллизации с учетом погрешности совпали $\Delta T_2 \approx 0$ К, следовательно, появление эффекта гистерезиса в этом случае связано только с методическими причинами. С другой стороны, для твердофазного перехода гистерезис наблюдается и при нулевой скорости сканирования $\Delta T_1 \approx 3.7$ К (рис. 2), что позволяет судить о его физической природе. Таким образом, наличие истинного температурного гистерезиса позволяет отнести твердофазный переход к фазовым переходам первого рода (ФП-1), тогда как переход плавление-кристаллизация в н-алканах относят к фазовым переходам второго рода (ФП-2). Важно подчеркнуть, что благодаря методу экстраполяции, удастся выяснить истинные температуры ФП.

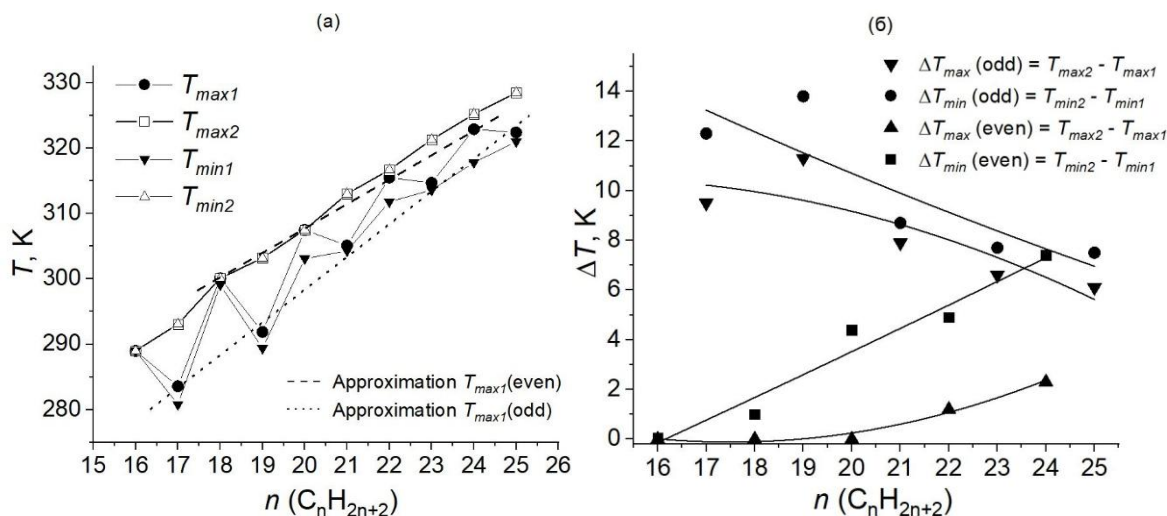


Рис. 3. Истинные температуры ФП гомологического ряда н-алканов C_nH_{2n+2} (а) и зависимости температурных интервалов между ФП-1 и ФП-2 при нагревании и охлаждении от длины цепи (б)

Значения температур фазовых переходов, полученные методом экстраполяции, для всех н-алканов представлены на рис. 3(а). Температуры ФП-2 при нагревании (T_{max2}) и охлаждении (T_{min2}) совпадают, в силу отсутствия температурного гистерезиса, и возрастают с увеличением n – числа атомов углерода в цепи н-алкана, тогда как температуры максимумов ФП-1 (T_{max1} и T_{min1}) демонстрируют «пилообразные» зависимости от четности n . Это, по-видимому, связано с различной симметрией молекул (цис-транс-изомерия) и, соответственно, с различной укладкой молекул в основные и суб-ячейки в зависимости от четности н-алкана. В связи с разной кристаллографической упаковкой молекул четных и нечетных н-алканов, фазовые превращения в них протекают по-разному, так называемый эффект четности [7].

Интервалы между ФП при нагревании ($\Delta T_{max} = T_{max2} - T_{max1}$) и при охлаждении ($\Delta T_{min} = T_{min2} - T_{min1}$) представлены на рис. 3(б). Как видно из рисунка, температурные интервалы между ФП в нечетных n -алканах в несколько раз больше, чем в четных. Особенно интересно, что в зависимости от четности n -алкана интервалы между ФП демонстрируют противоположные зависимости от длины цепи. Так, в четных n -алканах интервалы увеличиваются с увеличением n , тогда как в нечетных – наоборот, уменьшаются.

Как видно из рис. 3(а), температуры ФП-2 не зависят от четности n и возрастают по известной зависимости [8], следовательно, различия в зависимостях ΔT_{max} и ΔT_{min} n -алканов разной четности определяются положением ФП-1, при котором, как известно [4], в $C_{16}H_{34} - C_{25}H_{52}$ происходит переход из исходной суб-ячейки в гексагональную. Можно предположить, что в коротких n -алканах ($C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$, $C_{20}H_{42}$) потенциальный барьер для перехода из триклинной фазы в гексагональную близок к барьеру для перехода из триклинной фазы в расплав, в связи с чем на зависимостях ДСК при нагревании не удастся выделить твердофазный переход в чистом виде. Тогда как в нечетных n -алканах потенциальный барьер для перехода из орторомбической фазы в гексагональную заметно меньше, чем для перехода из орторомбической фазы в расплав и твердофазный переход отделяется на несколько градусов от плавления. Из рис. 3(а) видно, что возрастающие зависимости температур ФП-1 при нагревании в четных (штрихованная линия) и нечетных (штрихпунктирная линия) n -алканах имеют противоположный наклон относительно зависимости температур ФП-2, следовательно, часть на которую увеличивается с ростом n потенциальный барьер для перехода из исходной фазы в гексагональную в четных n -алканах уменьшается, а в нечетных увеличивается. Для ФП при охлаждении будет справедлив аналогичный подход. Такое предположение позволяет объяснить противоположный характер зависимостей расстояний между ФП-1 и ФП-2 в n -алканах разной четности на рис. 3(б).

Важной задачей также является исследование гистерезисных эффектов ФП-1 в n -алканах. Величины истинных температурных гистерезисов ФП-1 ($T_{max1} - T_{min1}$) в зависимости от длины цепи n -алкана и их аппроксимации представлены на рис. 4. Можно отметить, что и в этом случае наблюдается явное различие в поведении зависимостей для четных и нечетных n -алканов. Для образцов с четным n цепи наблюдается увеличение гистерезиса с ростом n от 16 до 24, тогда как для нечетных n -алканов наблюдается уменьшение гистерезиса при возрастании n от 17 до 21, а затем некоторое возрастание при дальнейшем увеличении n до 25. Выяснение природы гистерезисных эффектов является обширной задачей и требует проведения дополнительного экспериментального и теоретического анализа, что выходит за рамки настоящего исследования.

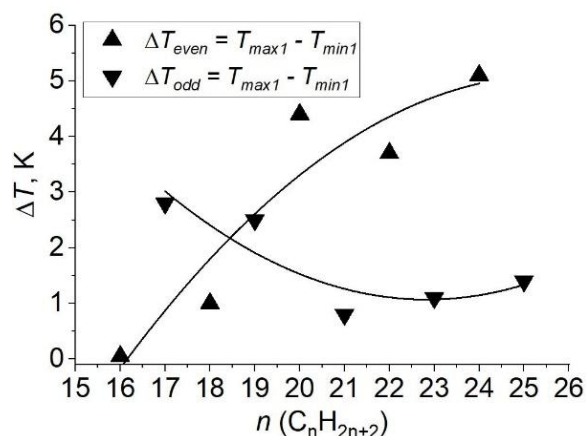


Рис. 4. Зависимость температурного гистерезиса от длины цепи в гомологическом ряду n -алканов

В данной работе мы акцентируем внимание на изучении кинетики протекания ФП-1, в этой связи далее представлен анализ формы пиков ФП-1. В $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$ и $C_{20}H_{42}$ пики твердофазных переходов не выделяются от пиков плавления, поэтому при дальнейшем анализе они не рассматривались.

Как видно из рис. 1, пики твердофазных переходов размыты по температуре, что позволяет применить для их анализа теорию размытых фазовых переходов (РФП) [9, 10]. Основная идея теории РФП состоит в том, что зародышеобразование новой фазы происходит на различных дефектах с образованием межфазной границы, которая является характерным признаком ФП-1. Стабильные зародыши новой

фазы, так называемые элементарные объемы превращения ω , образуются в результате многочисленных флуктуаций. Движение возникшей межфазной границы, по мере развития ФП, происходит последовательно, путем наслаения подобных нанозародышей друг на друга. Такое поэтапное развитие ФП приводит к его размытию, поскольку для образования нового нанозародыша требуется дополнительное изменение энергии, что необходимо при гетерогенном механизме кинетики ФП, этот факт позволяет установить природу ФП-1 в *n*-алканах как гетерогенную.

Согласно теории РФП для анализа рассматриваются симметричные пики теплоемкости. Разделение экспериментально полученных пиков проводилось согласно разработанному нами методу, подробно описанному в [11]. Оказалось, что для всех рассматриваемых образцов пики твердофазных переходов разделяются на две симметричные составляющие, что позволило выделить для всех образцов по две стадии ФП-1.

Данная теория позволяет рассчитать объемы нанозародышей ω на основании анализа формы пиков $C_p(T)$. В работе [10] получено соотношение для температурной зависимости теплоемкости при РФП в виде:

$$\Delta C_p(T) = \frac{4\Delta C_m \exp\left[\frac{B(T - T_0)}{T_0}\right]}{\left[1 + \exp\left(\frac{B(T - T_0)}{T_0}\right)\right]^2}, \quad (1)$$

где T_0 – температура ФП-1, B – атермический параметр, ΔC_m – максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$.

Выражая атермический параметр B из (1), который является структурно чувствительной величиной, можно определить элементарный объем превращения:

$$\omega = \frac{BkT}{\rho q_0}, \quad (2)$$

где q_0 – теплота превращения, ρ – плотность, k – постоянная Больцмана.

Элементарные объемы превращения были рассчитаны по (1) и (2) для каждой из стадий ФП-1 в рассматриваемых, в соответствии с теорией РФП, *n*-алканах. Элементарные объемы превращений первой стадии представляют наибольший интерес, поскольку именно с этой стадии зарождается твердофазный переход. Объемы нанозародышей первой стадии также демонстрируют общую зависимость от четности n : $\omega \sim 110 \text{ nm}^3$ в нечетных *n*-алканах и $\omega \sim 240 \text{ nm}^3$ в четных (рис. 5). На второй стадии происходит значительное увеличение объемов нанозародышей нечетных *n*-алканов и наблюдается линейный рост от 150 до 2800 nm^3 с возрастанием n , тогда как в четных *n*-алканах увеличения не прослеживается и объемы нанозародышей первой и второй стадий оказываются примерно равны.

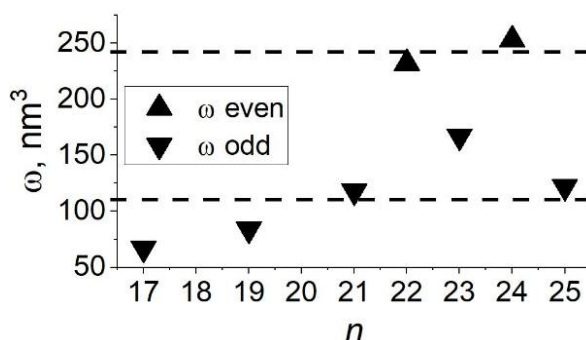


Рис. 5. Элементарные объемы превращения ω на первой стадии ФП-1

Зная элементарные объемы превращений, можно оценить число молекул, входящих в нанозародыш новой фазы. Данные оценки для первой стадии ФП-1 показывают, что нанозародыши включают достаточно большое число молекул $\sim 150\text{--}500$, в зависимости от образца, однако нанозародыши второй стадии содержат большее число молекул, которое доходит до 6000 в пентакозане.

Проведенный в данной работе анализ профилей ДСК кривых показал значительную зависимость термодинамических параметров ФП-1 от симметрии молекул *n*-алкана, тогда как параметры ФП-2 не показали такой зависимости. Рассмотрение кинетики развития гетерогенного ФП-1 на наноуровне с помощью теории РФП позволило рассчитать элементарные объемы превращений, а также выявить их зависимость от симметрии молекулы *n*-алкана. Заметно большие объемы нанозародышей в четных *n*-алканах (~2 раза), по-видимому, объясняются более плотной укладкой молекул с триклинной симметрией и, соответственно, более сильными связями между соседними ламелями, вследствие этого [12], в отличие от нечетных *n*-алканов, нанозародыши новой фазы четных *n*-алканов охватывают две ламели.

Библиография

1. Lazaro A., Peñalosa C., Solé A. et al. Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter // *Applied Energy*. 2013. V. 109. P. 415–420.
2. Егоров В.М., Борисов А.К., Марихин В.А. Энергоемкость РСМ-материалов на основе *n*-алканов // *Письма в ЖТФ*. 2019. Т. 45, № 23. С. 38–42.
3. Ogawa Y., Nakamura N. Phase Transitions of Pure Long-Chain α,ω -Alkanediols from C_{13} to C_{24} // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1999. V. 72. P. 943–946.
4. Briard A.-J. et al. Experimental Enthalpy Increments from the Solid Phases to the Liquid Phase of Homologous *n*-Alkane Series (C_{18} to C_{38} and C_{41} , C_{44} , C_{46} , C_{50} , C_{54} , and C_{60}) // *J. Chem. Eng. Data*. 2003. V. 48. P. 497–513.
5. Illers K. Die ermittlung des schmelzpunktes von kristallinen polymeren mittels wärmeflusskalorimetrie (DSC) // *Eur. Polym. J.* 1974. V. 10. P. 911–916.
6. Yamamoto T., Nozaki K., Hara T. X-ray and thermal studies on the rotator phases of normal higher alcohols $C_{17}H_{35}OH$, $C_{18}H_{37}OH$, and their mixtures // *J. Phys. Chem.* 1990. V. 92, N 1. P. 631–641.
7. Gureva S.A., Borisov A.K., Marikhin V.A., Egorov V.M. Solid-state phase transition in *n*-alkanes of different parity // *J. Phys.: Conf. Ser.* 2021. V. 2086. P. 012182.
8. Егоров В.М., Марихин В.А. Общность термодинамических свойств кристаллов нормальных длинноцепочечных алифатических соединений и полиметилена // *Физика твердого тела*. 2018. Т. 60, № 7. С. 1441–1444.
9. Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы // *УФН*. 2001. Т. 171. С. 187–212.
10. Фишер М. Природа критического состояния. М.: Мир, 1968. 221 с.
11. 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.
12. Егоров В.М., Марихин В.А. Габитус длинноцепочечных молекулярных кристаллов // *Физика твердого тела*. 2016. Т. 58, № 11. С. 2269–2273.