

Фазовые переходы в молекулярных кристаллах дикарбоновых кислот

© В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе РАН,
Санкт-Петербург, Россия

E-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 11 октября 2012 г.)

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведен сравнительный анализ фазовых переходов в молекулярных кристаллах насыщенных дикарбоновых кислот с разной длиной цепи $\{\text{COOH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}\}$, позволивший выявить ряд новых эффектов, связанных с особенностями фазовых переходов. Проведен количественный анализ температурной зависимости теплоемкости на основе теории размытых (Λ -образных) фазовых переходов первого рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке РФФИ (код проекта 10-03-01127).

1. Введение

Настоящая работа является продолжением цикла публикаций, посвященных изучению влияния типа концевых групп на структуру и свойства молекулярных кристаллов [1–7]. Структура и свойства кристаллов длинноцепочечных насыщенных дикарбоновых кислот изучены существенно хуже, чем для n -парафинов, диолов, спиртов и карбоновых кислот, имеющих одинаковое химическое строение „сердцевины“ кристаллов, так как у всех этих соединений метиленовая часть состоит из одних и тех же повторяющихся групп CH_2 . Вместе с тем перечисленные выше соединения образуют определенную последовательность по степени усиления взаимодействия концевых групп: от сил ван-дер-ваальсового взаимодействия (группы CH_3 для парафинов и спиртов) до так называемого специфического взаимодействия с образованием одинарных и двойных водородных связей (группы COH для спиртов и диолов и группы COOH для карбоновых кислот).

Целью настоящей работы является изучение калориметрическим методом фазовых переходов в насыщенных дикарбоновых кислотах, различающихся длиной цепи метиленовых последовательностей.

2. Эксперимент

Исследовался гомологический ряд дикарбоновых кислот с общей формулой $\text{COOH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$ (где $n = 0, 1, 2, 3, 6, 7, 8$ и 10), включающий четные и нечетные значения CH_2 -групп в метиленовых последовательностях. Тепловые свойства исследовались на калориметре DSC-2 „Perkin-Elmer“ в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне $5\text{--}0.3\text{ K/min}$. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K), а шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Измерения проводились в области тем-

ператур $250\text{--}430\text{ K}$. Небольшой вес образцов для испытаний, составлявший $1\text{--}3\text{ mg}$, обеспечивал минимальное термическое сопротивление калориметрической ячейки и незначительные методические погрешности.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), полученные при нагревании (сплошные линии) и охлаждении (пунктирные линии) образцов кристаллов дикарбоновых кислот с числом метиленовых групп в цепи $n = 10$ (1) и 8 (2). На кривых видны эндо- и экзотермические пики плавления и кристаллизации. Видно, что процесс изменения фазового состояния расплав–кристалл при охлаждении и переход из кристаллического состояния в расплав при нагревании осуществляются по-разному: для кристалла с $n = 8$ эти переходы реализуются в два этапа (на кривых ДСК виден дублет), тогда как для кристалла с $n = 10$ переходы происходят в один этап, минуя промежуточное фазовое состояние. Подобные кривые ДСК получены для всего ряда исследованных кристаллов дикарбоновых кислот с разным n . Оказалось, что параметры и форма эндо- и экзотермических пики для каждого из кристаллов имеют свои особенности.

Такая картина в общем виде соответствует результатам опубликованных работ по калориметрическому исследованию длинноцепочечных кристаллов с метиленовыми последовательностями $\text{C}\text{--}\text{H}_2$ в цепи: парафинов, диолов, спиртов и монокарбоновых кислот [1–9]. Поэтому можно ожидать, что для дикарбоновых кислот, молекулярная цепь которых также состоит из групп CH_2 , эндотермический пик с $T_{\text{max}1}$ при нагревании связан, по-видимому, с фазовым переходом в твердом состоянии $T_{s\text{--}s}$, за которым следует при температуре $T_{\text{max}2}$ плавление образца. При охлаждении из распла-

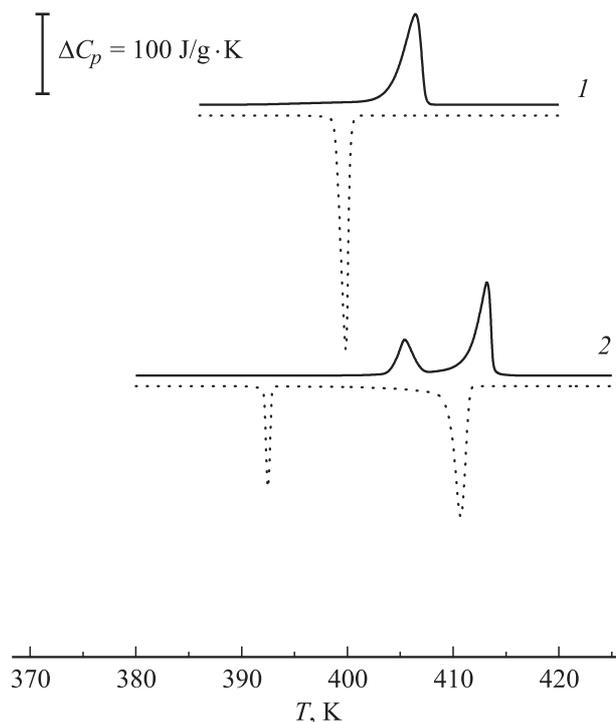


Рис. 1. Кривые ДСК, полученные при нагревании (сплошные линии) и охлаждении (пунктирные линии) образцов себациновой (1) и пропковой (2) кислот. $V = 1.25 \text{ K/min}$.

ва наблюдается обратная картина: при $T_{\min 2}$ происходит кристаллизация и при $T_{\min 1}$ твердофазный переход.

Поэтому для понимания физической природы данных переходов необходимо прояснить картину с наблюдаемым температурным несовпадением пиков: на кривых ДСК видны смещения относительных положений максимумов эндо- и экзопиков в циклах нагревание–охлаждение ($T_{\max 1} - T_{\min 1}$ и $T_{\max 2} - T_{\min 2}$) (рис. 1). Оказалось, что смещения (так называемый эффект гистерезиса) имеют для каждого из пиков дублета свою природу, обусловленную методической и физической причинами. Известно [10], что при использовании метода ДСК возникают методические погрешности (смещение пиков), связанные с наличием термосопротивления испытываемого образца в калориметрической ячейке, которое существенно зависит от массы образца и скорости сканирования. В работе [11] показано, что эти методические погрешности могут быть устранены следующим образом: по экспериментальным данным при вариации скоростей сканирования V (нагревания или охлаждения) строятся зависимости $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, которые при отсутствии структурных трансформаций должны быть линейными. Экстраполяция линейных зависимостей к $V \rightarrow 0$ позволяет получить истинные, методически неискаженные значения температур переходов.

На рис. 2 для примера представлены подобные зависимости для исследованных образцов пропковой кислоты с $n = 8$ в циклах нагревание–охлаждение. В табл. 1 при-

ведены экстраполяционные (истинные) значения температур фазовых переходов $T_{\max 1}^r$, $T_{\min 1}^r$, $T_{\max 2}^r$, $T_{\min 2}^r$, а также T_{\max}^r и T_{\min}^r для всех исследованных образцов. На основании этих данных можно заключить, что в действительности для вторых экстремумов температурный гистерезис в циклах нагревание–охлаждение отсутствует, а наблюдаемая на экспериментальных кривых ДСК разница в их положении на температурной шкале обусловлена методическими причинами. В то же время устранение методической погрешности с помощью экстраполяционных зависимостей позволило выявить для низкотемпературного перехода в этих образцах наличие гистерезиса. Величины температурного гистерезиса ΔT_1 , ΔT_2 и ΔT для всех исследованных образцов указаны в табл. 1.

В табл. 2 приведены экспериментальные данные по энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) переходов в исследованных кислотах, которые в методе ДСК не зависят от скорости сканирования по температуре и определяются с помощью соотношений $\Delta H_{\text{exp}} = \int C_p(T) dT$ и $\Delta S_{\text{exp}} = \int C_p(T) d(\ln T)$. В последних двух столбцах табл. 2 указаны суммарные значения энтальпии (ΔH_{sum}) и энтропии (ΔS_{sum}) переходов.

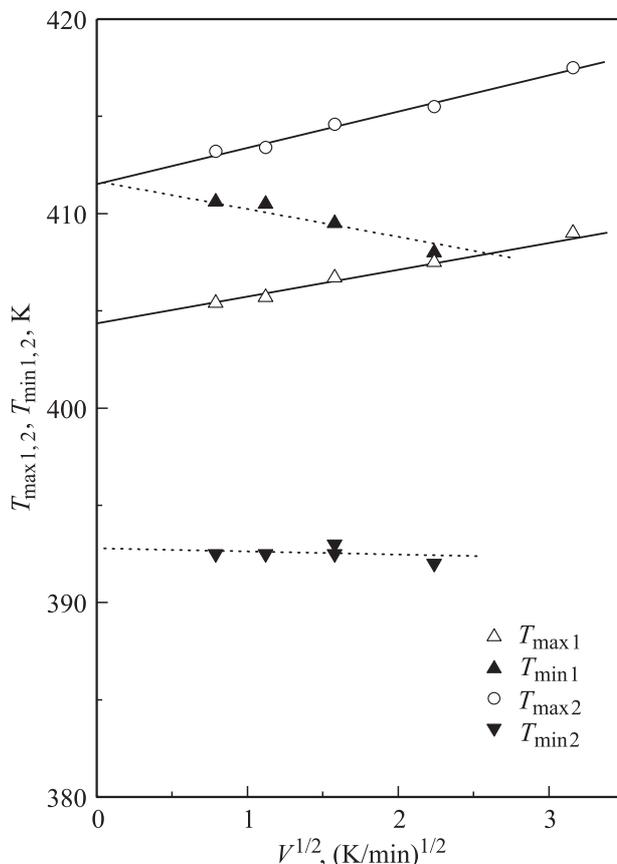


Рис. 2. Зависимость температур фазовых переходов от скорости сканирования для образцов пропковой кислоты при нагревании (сплошные линии) и охлаждении (пунктирные линии).

Таблица 1. Температурные параметры (в К) фазовых переходов в дикарбоновых кислотах

n	$T_{\max 1}^r$	$T_{\min 1}^r$	ΔT_1	$T_{\max 2}^r$	$T_{\min 2}^r$	ΔT_2	T_{\max}^r	T_{\min}^r	ΔT
2	—	—	—	—	—	—	—	—	—
3	368.4	339.8	28.6	406.8	381.5	25.3	—	—	—
5	344	—	—	369	359.4	9.6	—	—	—
8	404.3	393.1	11.2	411.9	411.9	0	—	—	—
9	—	—	—	—	—	—	377.7	375.1	2.6
10	—	—	—	—	—	—	404	402.5	1.5
12	—	—	—	—	—	—	399.5	398.1	1.2

Таблица 2. Термодинамические параметры фазовых переходов в дикарбоновых кислотах

n	ΔH_1 , J/g	ΔS_1 , J/g · K	ΔH_2 , J/g	ΔS_2 , J/g · K	ΔH_{sum} , J/g	ΔS_{sum} , J/g · K
2	—	—	—	—	—	—
3	18.1	0.049	195.4	0.480	213.5	0.529
5	61.1	0.178	141.0	0.382	202.1	0.560
8	52.5	0.130	160.0	0.388	212.5	0.518
9	—	—	—	—	166.0	0.439
10	—	—	—	—	199.2	0.493
12	—	—	—	—	153.2	0.384

Как известно [12], наличие или отсутствие температурного гистерезиса какого-либо физического свойства, в том числе для пиков на температурной зависимости теплоемкости, является одним из признаков, по которому фазовые переходы относят соответственно к переходам первого и второго рода. Поэтому отсутствие гистерезиса для второго максимума у пробковой кислоты ($n = 8$) (табл. 1) прямо указывает на принадлежность высокотемпературных пиков в дублете к переходам второго рода. Если не использовать экстраполяционные зависимости $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, применяемые в настоящей работе, а пользоваться данными, полученными при одной скорости сканирования по температуре, из которых следует наличие „кажущегося“ гистерезиса, то высокотемпературные пики можно ошибочно отнести к переходам первого рода. Таким образом, можно предположить, что в исследованных кислотах переход из кристаллического состояния в расплав совмещает в себе переходы первого и второго рода, которые могут происходить как при очень близких температурах (пики на кривых ДСК в этом случае полностью сливаются), так и при разных температурах (пики разделяются). При обратном превращении расплава в кристалл в процессе охлаждения наблюдалась обратная последовательность переходов.

Дополнительная информация о природе пиков теплоемкости может быть получена по форме пиков. Для идеальных переходов первого рода предполагается δ -образная форма пика с нулевым температурным интервалом и разрывом в точке перехода зависимости

$C_p(T)$ [12]. В реальных кристаллах взаимодействие межфазной границы (наличие межфазной границы является необходимым признаком перехода первого рода) и структурных дефектов, а также присутствие флуктуаций состава приводит к появлению температурного интервала перехода и размытию формы пика. Из-за своей формы они получили обозначение Λ -пиков [13–15].

Для полимерных материалов ввиду сложности их надмолекулярной структуры и обилия дефектов переход кристалл–расплав проявляется, как правило, в виде несимметричного пика сложной формы с ненулевым температурным интервалом. Наблюдаемая в настоящей работе размытая Λ -образная форма низкотемпературного пика, например, в пробковой кислоте (рис. 1) подтверждает его отнесение к размытому переходу первого рода, сделанное на основании обнаруженного у него истинного гистерезиса. Детальный анализ формы пиков проводился согласно теории самосогласованного поля [13,14] применительно к Λ -образным размытым переходам первого рода. В работе [16] получено соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

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

где T_0 — температура фазового перехода первого рода, ΔC_m — максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$, B — атермический параметр.

Расчет теплоемкости по соотношению (1) производился со значениями T_0 и ΔC_{\max} , соответствующими температуре и амплитуде максимума пика. На рис. 3, *a* точками показан результат расчетов теплоемкости на основании экспериментальных значений ΔC_m и T_0 для пробковой кислоты ($n = 8$). Видно, что пик перехода имеет симметричную Λ -образную форму. Такую же симметричную форму имеют пики переходов в глутаровой и малоновой кислотах с нечетными $n = 5$ и 3 (рис. 3, *b, c*).

Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей для образцов пробковой, глутаровой и малоновой кислот наблюдалось при значениях безразмерного параметра $B = 1200, 500$ и 450 . Этот параметр содержит наиболее интересную информацию о физической природе фазового перехода, поскольку он связан с величиной пика теплоемкости ΔC_m

$$\Delta C_m = q_0 B / 4T_0 \quad (2)$$

(где q_0 — теплота превращения [17]) и с элементарным объемом превращения ω

$$B = \omega \rho q_0 / kT_0, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, ρ — плотность. Этот параметр оказывается структурно-чувствительным, поскольку определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы зародышей новой фазы. Результаты расчета по этим соотношениям (при плотности

кристаллов кислот $\rho \sim 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [18]) дают значение $\omega \sim 50\text{--}150 \text{ nm}^3$ элементарного объема превращения, содержащего ~ 100 молекул кислоты, т.е. область превращения захватывает весьма большой домен.

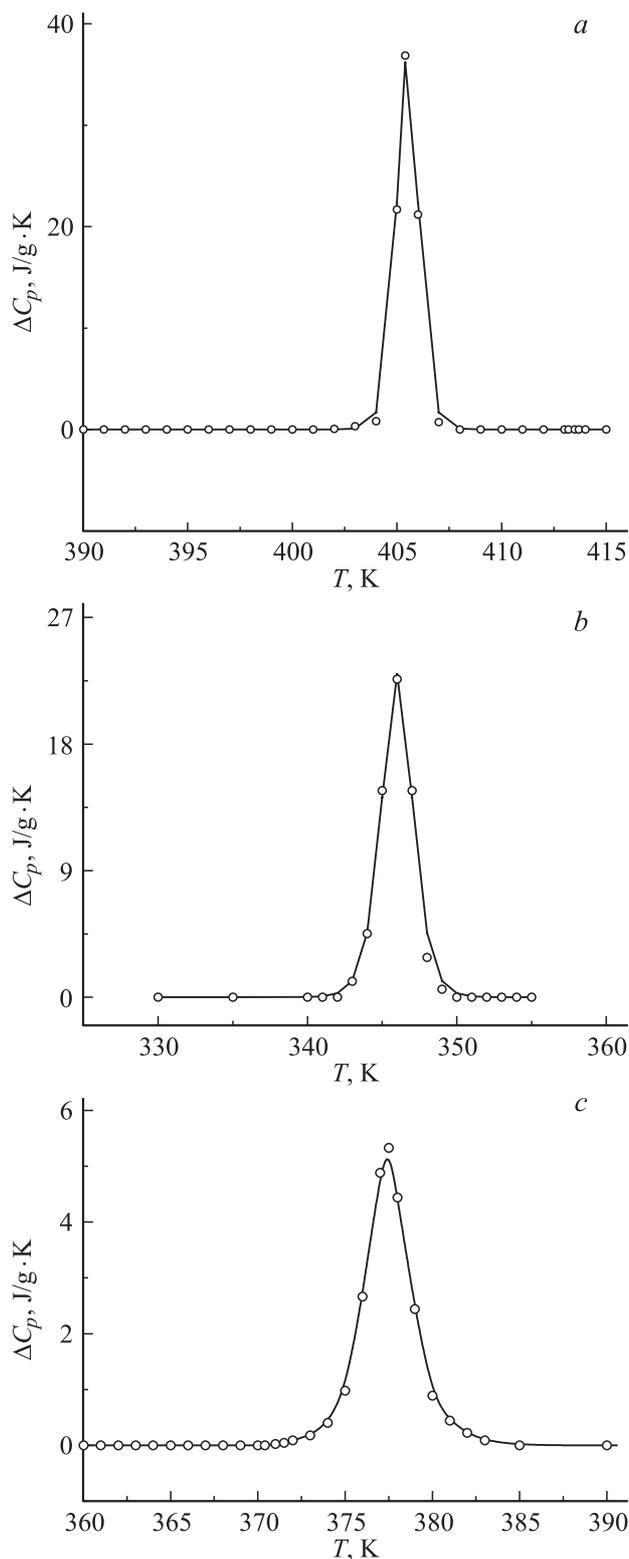


Рис. 3. Твердофазный переход в пробковой (а), глутаровой (b) и малоновой (с) кислотах. Точки — расчетная зависимость (1).

Форма и местоположение этого домена или зародыша новой фазы определяются соотношением объемной и поверхностной энергий надмолекулярной структуры кислот, состоящей из стопок ламелей, т.е. кристаллических сердечников и межламелярных „прослоек“.

Сердцевину ламелей образуют „стержни“ — достаточно длинные метиленовые последовательности, которые связаны между собой так называемым универсальным (ван-дер-ваальсовым) взаимодействием. Поверхность ламелей состоит из концевых групп COOH . В связи с этим интересно выяснить соотношение энергетических вкладов составляющих в общее изменение энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) при фазовом переходе. Особенно это относится к вкладу от концевых сильнополярных групп COOH , образующих циклические водородные связи с двух сторон молекул дикарбоновых кислот, что приводит к образованию протяженных (полимерных) последовательностей из взаимосвязанных через водородные связи молекул.

Рассмотрим энергетическую составляющую системы, состоящей из двух структурных единиц — метиленовых последовательностей (CH_2) и концевых групп (COOH). Суммарная энтальпия перехода ΔH_1 (табл. 2) является интегральной характеристикой и отражает общее уменьшение энергии ММВ ΔE^* . В кислотах ММВ складывается из универсального (ван-дер-ваальсового) взаимодействия (ΔE_1), к которому можно отнести взаимодействие метиленовых групп между собой, и специфического взаимодействия (ΔE_2) между концевыми группами COOH , образующими водородные связи. Количественной мерой ММВ является энергия когезии E_c , определяемая как энергия, необходимая для разрушения межмолекулярных контактов и перевода твердого тела через жидкое состояние в газообразную фазу. Уменьшение же энергии ММВ ΔE^* происходит вследствие частичного уменьшения энергии когезии E_c при фазовом переходе. Экспериментально определить это уменьшение (ΔE_c) для веществ, состоящих из многоатомных молекул, затруднительно. ΔE_c можно сопоставить с величиной потенциального барьера движения молекулы в локальных жидкоподобных актах движения в твердом теле. Величина этого барьера, определенного экспериментальным путем для застеклованных жидкостей и твердых олигомеров, резко различающихся по характеру ММВ, строению и форме молекул, включая вещества с развитой системой водородных связей, равна mE_c , где $m = 0.35\text{--}0.4$ [10].

Тогда изменение энергии такой системы при фазовом переходе можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta E^* &= \Delta E_1 + \Delta E_2 = N_1 m E_{c1} + N_2 m E_{c2} \\ &= (n/M_c) m E_{c1} + (2/M_c) m E_{c2} = m(n E_{c1} + 2 E_{c2})/M_c. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь N_1 и N_2 — относительные доли каждой из компонент; n — число молей метиленовых групп CH_2 в одной молекуле кислоты; $M_c = nM(\text{CH}_2) + 2M(\text{COOH})$ — мо-

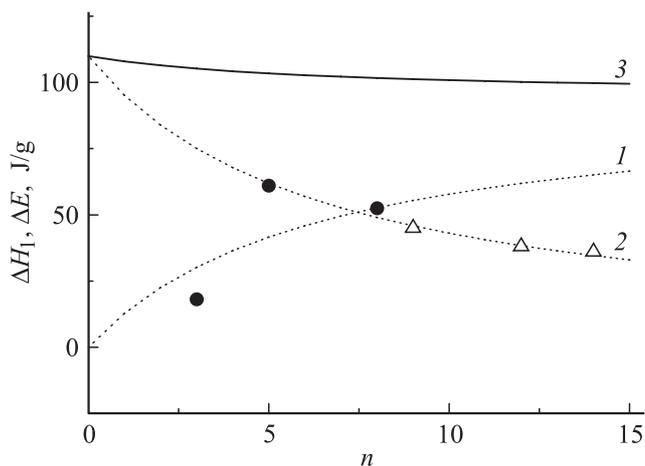


Рис. 4. Зависимость энтальпии ΔH_1 фазового перехода (кружки — экспериментальные данные, полученные в настоящей работе; треугольники — в [7]) и рассчитанных по соотношению (4) изменений вкладов ΔE_1 (кривая 1) и ΔE_2 (кривая 2) в общую энергию межмолекулярного взаимодействия ΔE^* (кривая 3) от числа метиленовых групп в дикарбоновых кислотах.

лекулярная масса кислоты; $M(\text{CH}_2) = 14$ — молекулярная масса группы CH_2 ; $M(\text{COOH}) = 45$ — молекулярная масса группы COOH ; E_{c1} и E_{c2} — энергии когезии групп CH_2 и COOH соответственно. Экспериментально E_c определяется только для низкомолекулярных тел, способных существовать в газовой фазе. Для большей части олигомеров, полимеров и молекулярных кристаллов процессу испарения предшествует деструкция, поэтому энергия когезии для них определяется косвенным путем либо рассчитывается [18,19]. В настоящей работе используется значение энергии когезии, приведенное в монографии [19] для вклада от группы CH_2 ($E_{c1} = 860 \text{ cal/mol}$), а для группы COOH величина принимается равной удвоенному значению энергии когезии водородной связи в спиртах ($E_{c2} = 6400 \text{ cal/mol}$ [19]).

На рис. 4 приведены результаты расчета по соотношению (4) вкладов от универсального (ΔE_1) (кривая 1) и специфического ММВ (ΔE_2) (кривая 2). Из рисунка видно, что вклады внутриламелярного и межламелярного взаимодействия в энергетику перехода существенно зависят от длины молекулы: вклад взаимодействия в межламелярных прослойках за счет водородных связей уменьшается, а вклад в энергию перехода от ММВ в кристаллических сердечниках ламелей возрастает с ростом длины цепи. На рисунке также представлены экспериментальные данные по энтальпии фазового перехода для карбоновых кислот (треугольники), полученные нами в предыдущей работе [7].

Расчетная зависимость теплоемкости от температуры достаточно хорошо совпадает с экспериментальным Λ -образным пиком эндотермического фазового перехода первого рода, что указывает на наличие только одного из вкладов ММВ (внутриламелярного либо межламе-

лярного). Отсутствие одного из вкладов в дикарбоновых кислотах может быть также причиной низкого по сравнению с парафинами, диолами и спиртами значения суммарной энтальпии перехода ΔH_1 (табл. 2), которая является интегральной характеристикой и отражает общее уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE^* . Это уменьшение может происходить либо из-за нарушения взаимодействия метиленовых групп между собой внутри ламелей, т.е. внутри кристаллических сердечников, либо вследствие ослабления водородных связей в межламелярных „прослойках“. Одновременно проявления обоих факторов, которое приводило к несимметричной форме пика в спиртах и диолах, в дикарбоновых кислотах нами не наблюдалось.

На рис. 4 кружками показаны полученные в настоящей работе данные по энтальпии фазового перехода в кислотах. Видно, что экспериментальные значения ΔH_1 удовлетворительно совпадают с расчетной зависимостью специфического межмолекулярного взаимодействия ΔE_2 (кривая 2), обусловленного взаимодействием между концевыми группами COOH , образующими водородные связи. Отсюда можно сделать вывод, что универсальное ММВ метиленовых групп между собой в дикарбоновых кислотах при температурах ниже температуры перехода нарушено ($\Delta E_1 = 0$). Таким образом, кристаллические сердечники ламелей этих соединений образуют мезофазу, подобную жидкокристаллическому состоянию. В этом случае переход в кристаллическое состояние и восстановление универсального взаимодействия метиленовых групп между собой могут либо происходить при более низких температурах, либо не происходить вообще. В последнем случае причиной нарушения универсального ММВ может быть влияние концевых групп COOH , образующих водородные связи, которые создают большие стерические трудности для внутриламелярной упаковки метиленовых групп.

Подобная картина, по-видимому, наблюдается и в алкано-спиртах с предельно малыми длинами метиленовых цепей [5]. В этих спиртах в закристаллизованном при низких температурах состоянии ММВ метиленовых групп соседних молекул нарушено, а сильные водородные связи образуют своеобразную слоевую структуру.

Список литературы

- [1] V. Marikhin, V. Egorov, E. Ivankova, L. Myasnikova. *Macromol. Symp.* **214**, 317 (2004).
- [2] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *Высокомолекуляр. соединения А* **48**, 2138 (2006).
- [3] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *Высокомолекуляр. соединения Б* **47**, 2191 (2005).
- [4] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *Высокомолекуляр. соединения А* **49**, 2182 (2007).
- [5] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *ФТТ* **50**, 126 (2008).
- [6] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, N. Nakamura. *ФТТ* **51**, 2006 (2009).

- [7] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. ФТТ **53**, 2010 (2011).
- [8] T. Yamamoto, K. Nozaki, T. Hara. J. Phys. Chem. **92**, 631 (1990).
- [9] В.В. Важев. ЖСХ **46**, 963 (2005).
- [10] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology. Ellis Horwood, N.Y. (1994). 320 p.
- [11] K. Illers. Eur. Polym. J. **10**, 911 (1974).
- [12] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 584 с.
- [13] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Рост. ун-та, Ростов н/Д (1983). 350 с.
- [14] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [15] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1973). 240 с.
- [16] Г.А. Малыгин. ФТТ. **43**, 1911 (2001).
- [17] D.M. Small. The physical chemistry of lipids. Plenum Press, N.Y.–London. (1986). 450 p.
- [18] А.А. Аскадский, Л.К. Колмакова, А.А. Тагер, Г.Л. Слонимский, В.В. Коршак. Высокомолекуляр. соединения А **19**, 1004 (1977).
- [19] D.W. Van Krevelen. Properties of polymers correlations with chemical structure. N.Y. (1972). 480 p.