

05.3

Фазовые переходы в смеси молекулярных кристаллов три- и пентакозана

© В.А. Марихин, В.М. Егоров

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

E-mail: v.marikhin@mail.ioffe.ru

Поступило в Редакцию 7 мая 2018 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые переходы (ФП) в смеси нормальных алканов: трикозана ($C_{23}H_{48}$) и пентакозана ($C_{25}H_{52}$). Устранение методических погрешностей позволило получить истинные значения термодинамических параметров ФП и выявить их природу. Проведен сравнительный анализ скачков теплоемкости на основе теории размытых ФП первого рода.

DOI: 10.21883/PJTF.2018.17.46573.17375

Длинноцепочечные *n*-алканы являются материалами с изменяющейся фазой (phase change materials), перспективными для решения вопросов поглощения, хранения и преобразования потоков тепловой энергии за счет собственных тепловых эффектов при фазовых переходах (ФП) в циклах нагревание/охлаждение. При этом *n*-алканы могут обеспечить решение указанных вопросов в температурной области от -40 до 80°C , крайне важной для создания комфортных условий жизнедеятельности людей в экстремальных условиях.

В работе для выяснения температурных интервалов и эффективности теплопреобразования при ФП исследовались наиболее доступные *n*-алканы: трикозан ($C_{23}H_{48}$) и пентакозан ($C_{25}H_{52}$), приобретенные в фирме „Sigma“, а также их молекулярный сплав с соотношением компонентов 3:7. Данное соотношение было выбрано на основании литературных данных, из которых следовало, что при таком соотношении сплав должен находиться в эвтектическом состоянии. Образцы сплава помещались в алюминиевые капсулы и нагревались до температуры 363 К (что выше температуры плавления компонентов на несколько десятков градусов), при которой выдерживались ~ 30 min. Для

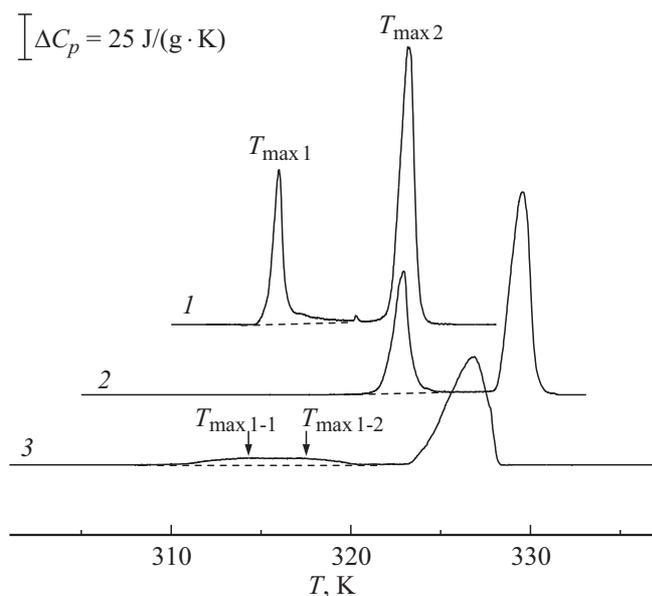


Рис. 1. Кривые ДСК, полученные при нагревании образцов три- (1), пентакозана (2) и их смеси (3). Скорость сканирования $V = 0.6 \text{ K/min}$.

уменьшения вероятности расслоения расплава на исходные компоненты в процессе кристаллизации при охлаждении (фракционирование по молекулярным массам) проводилось быстрое охлаждение расплава — закалка в воду комнатной температуры.

Образцы закаленного сплава исследовались методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), широко используемым для изучения молекулярных кристаллов различного типа, в том числе парафинов [1–3]. Тепловые свойства изучались на калориметре DSC-2 „Perkin–Elmer“ при изменении скоростей нагревания в диапазоне $0.6–5 \text{ K/min}$.

На рис. 1 представлены кривые ДСК, полученные при нагревании образцов трикозана (1), пентакозана (2) и их сплава (3). Как видно из рисунка, при нагревании переход из кристаллического состояния в расплав для этих парафинов и их смеси осуществляется в два

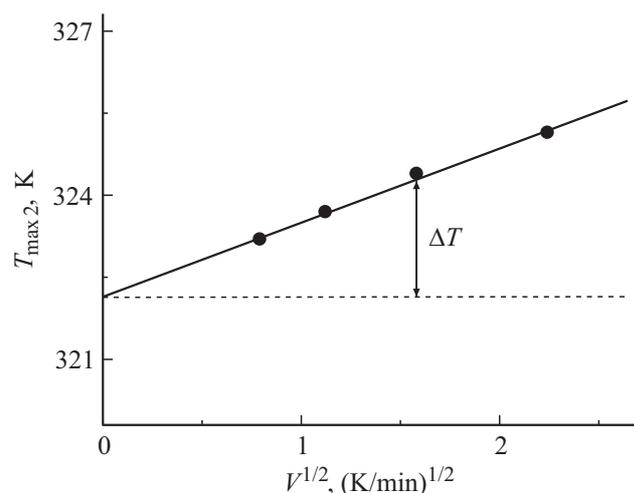


Рис. 2. Определение величины методической погрешности ΔT по зависимости $T_{\max} = f(V^{1/2})$ для трикозана.

этапа (на кривых ДСК виден дублет с температурами максимумов $T_{\max 1}$ и $T_{\max 2}$). Такая картина в общем виде соответствует результатам опубликованных работ: эндотермический пик с $T_{\max 1}$ при нагревании связан с фазовым переходом в твердом состоянии, за которым следует плавление образца при температуре $T_{\max 2}$. В температурном интервале, соответствующем пику теплоемкости с $T_{\max 1}$, происходит изменение симметрии молекулярных кристаллов: орторомбическая элементарная ячейка превращается в структуру, взаимная упаковка молекул в которой близка к гексагональной (так называемая ротационная фаза, „rotor phase“). При температурах выше $T_{\max 1}$, вплоть до температуры плавления $T_{\max 2}$, эта гексагональная упаковка молекул сохраняется, что свидетельствует о сохранении дальнего порядка. Такое строение структуры можно охарактеризовать как жидкокристаллическое типа смектик.

В работе [4] показано, что при использовании метода ДСК возникает методическая погрешность (смещение пиков по температуре на величину ΔT), обусловленная наличием термосопротивления R испытываемого образца в калориметрической ячейке. Величина погрешности

Термодинамические параметры фазовых переходов в трикозане, пентакозане и их смеси

Образец	ΔH_1 , J/g	ΔS_1 , J/(g · K)	ΔH_2 , J/g	ΔS_2 , J/(g · K)	ΔH_{summ} , J/g	ΔS_{summ} , J/(g · K)
Трикозан	61	0.193	172	0.534	233	0.727
Пентакозан	79	0.245	155	0.472	234	0.717
Смесь	27	0.089	160	0.489	188	0.578

зависит от массы образца m и скорости сканирования V в соответствии с соотношением $\Delta T = R(mV)^{1/2}$. Однако в большинстве опубликованных работ, как правило, не устраняют эту методическую погрешность, что приводит к существенным искажениям значений термодинамических характеристик ФП. Этот недостаток может быть устранен следующим образом: по экспериментальным данным, полученным при вариации скоростей нагревания V , строится зависимость $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, которая при отсутствии структурных трансформаций должна быть линейной. Экстраполяция линейной зависимости к $V \rightarrow 0$ позволяет получить истинные, методически неискаженные значения температур переходов и определить методическую погрешность ΔT . В настоящей работе сначала была получена зависимость $T_{\max} = f(V^{1/2})$ для одного из исследуемых образцов определенного веса. В дальнейшем это позволило избежать трудоемких испытаний с разными скоростями нагрева для определения истинных значений T_{\max} пиков на кривых ДСК. На рис. 2 представлена эта зависимость для образцов трикозана массой 5 мг. Из рисунка видно, что величина ΔT для образцов массой 5 мг может быть определена для любой скорости нагревания; в частности, для $V = 0.6$ K/min она составила 1.1 К.

Отметим, что в отличие от температурных экспериментальные данные по энтальпии (ΔH) и энтропии (ΔS) в методе ДСК не зависят от скорости сканирования по температуре и определяются по соотношениям $\Delta H_{\text{exp}} = \int C_p(T)dT$ и $\Delta S_{\text{exp}} = \int C_p(T)d(\ln T)$. Суммарные значения энтальпии (ΔH_{summ}) и энтропии (ΔS_{summ}) и их составляющие для переходов первого рода ($\Delta H_1, \Delta S_1$) и второго рода ($\Delta H_2, \Delta S_2$) для исследованных образцов представлены в таблице.

Как видно из рис. 1, эндопики C_p для исследуемых образцов, соответствующие ФП первого и второго рода, четко разнесены на температурной шкале. Это обстоятельство позволяет выделить эндотермические пики, отвечающие структурным ФП первого рода. Анализ пиков для трикозана и пентакозана проведен ранее [2] в рамках термодинамической теории самосогласованного поля применительно к Λ -образным размытым ФП первого рода [5]. По форме пиков C_p , соответствующих переходам первого рода, были определены размеры устойчивых зародышей новой фазы — элементарные объемы перехода ω . Физический смысл этих элементарных объемов состоит в следующем: при фазовом переходе внутри старой фазы происходит локализация многочисленных флуктуаций в ограниченном объеме в виде стабильных зародышей новой фазы. В дальнейшем по мере развития перехода движение межфазной границы осуществляется путем последовательных добавлений зародышей с объемом ω на возникшую межфазную границу. Оценка числа молекул, участвующих в образовании зародыша новой фазы в трикозана и пентакозана, показала, что в элементарных объемах превращения ($\omega \sim 100\text{--}130 \text{ nm}^3$) содержится $\sim 200\text{--}250$ молекул, т. е. область превращения захватывает весьма большой домен. Габитус (форму) этого домена можно представить в виде параллелепипеда, состоящего из параллельно упакованных „стержней“, в основании которых содержится 200–250 метиленовых цепей [6].

Из рис. 3 видно, что форма пика для смеси оказалась несимметричной, что может быть обусловлено наличием по крайней мере двух составляющих. Разделение на два пика симметричной Λ -образной формы проводилось при условии равенства энтальпии экспериментально полученного пика сумме энтальпий двух симметричных пиков. При вариации параметров, используемых для расчета ω для каждого из симметричных пиков, наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей наблюдалось при значениях $\omega = 96 \text{ nm}^3$ для низкотемпературного пика с максимумом теплоемкости при $T_{\max 1-1} = 313.8 \text{ K}$ и $\omega = 110 \text{ nm}^3$ для более высокотемпературного пика с максимумом теплоемкости при $T_{\max 1-2} = 317.3 \text{ K}$. На рис. 3 зависимости $\Delta C_p(T)$, полученные в результате расчета Λ -образных пиков, показаны штриховыми линиями.

Природа этих Λ -образных пиков связана, по-видимому, с ФП в отдельных фракциях трикозана и пентакозана, частично выделившихся вследствие расслоения и закристаллизовавшихся из расплава при

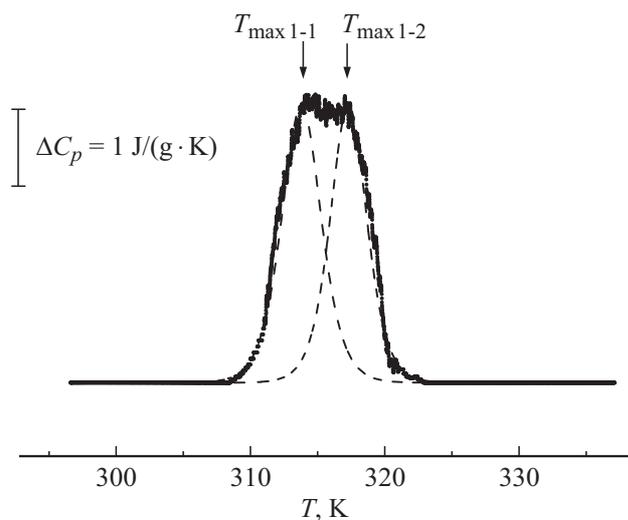


Рис. 3. Эндотермический пик, отвечающий твердофазному переходу в смеси три- и пентакозана. Жирная линия — экспериментальные данные, тонкие штриховые линии — результат расчета.

охлаждении. По значению ΔH_1 смеси (см. таблицу) можно определить величину избыточной энтальпии незакристаллизовавшейся части смеси. Для этого необходимо из величины $\Delta H_1 = 73 \text{ J/g}$ твердофазного перехода исходных парафинов в соотношении 3:7 вычесть ΔH_1 смеси. Эта разница составляет $\Delta H_{exc} = 46 \text{ J/g}$, или 63% от величины ΔH_1 исходных компонентов. В том случае, если эта доля избыточной энергии пропорциональна объемной доле смеси парафинов, находящихся в жидкокристаллическом состоянии, можно предположить, что надмолекулярная структура смеси имеет весьма необычное строение: кристаллические образования в виде ламелей из молекул $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ и $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$, составляющие 37% объема, окружены жидкокристаллической фазой из смеси параллельно упакованных „стержней“, т. е. молекул трикозана $\text{C}_{23}\text{H}_{48}$ и пентакозана $\text{C}_{25}\text{H}_{52}$. Поскольку эти „стержни“ имеют разную длину, жидкокристаллическую фазу можно определить как нематическую.

Работа выполнена при финансовой поддержке Программы Президиума РАН № 32 „Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий“ и Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 16-03-00493А).

Список литературы

- [1] Qi W.H. // Acc. Chem. Res. 2016. V. 49. N 9. P. 1587–1595.
- [2] Егоров В.М., Марихин В.А. // ФГТ. 2016. Т. 58. В. 12. С. 2482–2487.
- [3] Ukrainczyk N., Kurajica S., Špirušić J. // Chem. Biochem. Eng. Q. 2010. V. 24. N 2. P. 129–137.
- [4] Illers K.-H. // Eur. Polym. J. 1974. V. 10. N 10. P. 911–916.
- [5] Малыгин Г.А. // УФН. 2001. Т. 171. № 2. С. 187–212.
- [6] Егоров В.М., Марихин В.А. // ФГТ. 2016. Т. 58. В. 11. С. 2269–2273.