

07,11,13

Влияние термического сопротивления на особенности развития фазовых переходов в н-тетракозана

© А.К. Борисов, С.А. Гурьева, В.А. Марихин

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

E-mail: Borisov.ak@mail.ioffe.ru

Поступила в Редакцию 25 мая 2026 г.

В окончательной редакции 26 мая 2026 г.

Принята к публикации 27 мая 2026 г.

С помощью метода дифференциальной сканирующей калориметрии для монодисперсного н-тетракозана обнаружено, что изменение массы образца может не только вносить методические ошибки вследствие увеличения термического сопротивления, но и оказывать влияние на кинетику развития твердофазного перехода. При значительном уменьшении массы образца наблюдается увеличение объемов нанозародышей новой фазы и исчезновение второй стадии гетерогенного размытого твердофазного перехода, что соответствует более упорядоченной надмолекулярной структуре с меньшим количеством дефектов. Установлено, что для корректного анализа кинетики развития фазовых переходов необходимо проводить исследования на образцах очень малых масс, для н-алканов < 0.1 мг. С целью устранения артефактов, возникающих на таких термограммах и затрудняющих анализ, предложен метод усреднения экспериментальных термограмм, позволяющий значительно увеличить разрешающую способность и информативность методов термического анализа.

Ключевые слова: фазовые переходы, калориметрия, термический анализ, материалы с изменяющейся фазой, н-алканы.

DOI: 10.61011/FTT.2026.06.63574.9875

1. Введение

Глобальная тенденция перехода к экологически чистой и ресурсосберегающей „зеленой“ энергетике в настоящее время требует создания новых источников энергии, способов ее передачи и хранения. В этой связи активно развивается область материалов с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM) [1–5]. Уникальным классом PCM выступают органические нормальные алканы (н-алканы) с общей формулой C_nH_{2n+2} [6–8]. Обладая химической нейтральностью и высокими значениями энтальпии, н-алканы предоставляют возможность вариации температур фазовых переходов в широких пределах от -50 до 100 °С, что позволяет обеспечивать комфортные условия жизнедеятельности людей и функционирования оборудования в экстремальных условиях южных и северных широт. За счет варьирования н-алканов по длине цепи и приготовления различных смесей гомологов н-алканов возможно с высокой точностью задавать необходимую температуру фазового перехода для подстройки PCM под конкретные практические задачи. Эта особенность и делает н-алканы уникальными объектами в сравнении с другими веществами, используемыми в качестве PCM. Исследование эффективности применения н-алканов в качестве PCM [8,9] показало их высокую энергоемкость и перспективность применения при необходимости работы в заданном температурном интервале.

Несмотря на существенное увеличение в последние годы числа публикаций по разработке новых PCM и их применению в различных сферах [3,6,10–16], исследований, посвященных базовым основам функционирования PCM — фазовым переходам и их термодинамическим свойствам — крайне мало [17–19]. Изучение фундаментальных основ фазовых превращений в веществах, используемых в качестве PCM, чрезвычайно важно, так как установление взаимосвязи структура-свойства на количественном уровне позволяет эффективно подбирать вещество для определенного применения PCM, учитывая его особенности, а также научно обоснованно подходить к проблеме улучшения практически важных свойств PCM.

Использование PCM на практике неразрывно связано с постоянным изменением скорости нагрева/охлаждения вследствие изменяющихся температурных условий окружающей среды. В результате этого реальная скорость изменения температуры может существенно отличаться от скорости, используемой при проведении лабораторных исследований этих материалов. Данные различия могут вызвать снижение эффективности используемого в качестве PCM вещества [20].

Существует не менее важная проблема, воздействующая на эффективность PCM, связанная с влиянием термического сопротивления материала на термодинамические параметры и развитие фазовых превращений. Для одного и того же вещества термическое сопротивление может существенно изменяться в зависимости от

геометрических параметров изделия и его массы. При практическом использовании РСМ в зависимости от сферы применения масса вещества может значительно варьироваться от долей миллиграмма при использовании РСМ в микрокапсулах до нескольких килограмм и даже сотен килограмм при использовании РСМ в макроблоках. При проведении лабораторных исследований обычно используются узкие диапазоны масс образцов, рекомендованные в соответствии с инструкциями для определенных приборов. Отличие лабораторных условий от реальных может привести к некорректной работе РСМ устройств, так как при прямом переносе термодинамических свойств, установленных для лабораторных образцов, на используемые на практике микро- и макрообразцы могут возникнуть артефакты и несоответствия. Вследствие этого представляется важным выявление количественных закономерностей термодинамических параметров от массы вещества.

Исследование влияния массы образца имеет большое значение и для фундаментальных вопросов науки о фазовых переходах. Зачастую авторы ограничиваются стандартными навесками образцов и не варьируют массу при проведении исследований. Такой подход может существенно ограничить получаемые экспериментальные результаты, а в некоторых случаях и привести к артефактам [21].

В этой связи в настоящей работе проводилось исследование влияния массы образца на термодинамические параметры и кинетику развития фазовых переходов на примере представителя монодисперсных длинноцепочечных молекулярных кристаллов *n*-алканов — тетракозана $C_{24}H_{50}$. Тетракозан является одним из наиболее показательных образцов для проведения такого рода исследований, так как обладает двумя близкими по температуре фазовыми переходами. Кроме того, ранее в работе [20] нами было выявлено влияние скорости нагрева на развитие фазовых переходов в тетракозане, что позволит напрямую сравнить полученные ранее результаты с результатами настоящей работы.

Исследования проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). В качестве образцов для калориметрических испытаний использовался монодисперсный *n*-тетракозан высокой степени чистоты > 99.0% производства фирмы Sigma-Aldrich (США), при вариации массы в широких пределах от 0.025 до 15.566 mg. Массы образцов составляли: N 1 — 0.025 mg; N 2 — 0.038 mg; N 3 — 0.059 mg; N 4 — 0.103 mg; N 5 — 0.184 mg; N 6 — 0.393 mg; N 7 — 0.673 mg; N 8 — 1.112 mg; N 9 — 1.816 mg; N 10 — 3.815 mg; N 11 — 10.427 mg; N 12 — 15.566 mg. Образцы N 1, N 2 и N 3 представляют собой отдельные хлопья (продукты синтеза) тетракозана разного размера, остальные образцы — набор из различного числа подобных хлопьев. Масса образцов определялась с точностью 0.001 mg на аналитических микровесах AND BM-22G (Япония). Для каждого из образцов производилась нейтрализация статического электричества с помощью встроенного в

микровесы ионизатора. Определение тепловых свойств проводилось в атмосфере азота на калориметре ДСК-500 „Спецприбор“ (Россия). Скорость сканирования была выбрана 1 °C/min на основе данных работы [20], хорошо демонстрирующая эффект влияния массы образцов, но в то же время позволяющая проводить исследования с высокой точностью. Все образцы, размещенные в калориметрических капсулах были предварительно расплавлены в калориметре со скоростью 5 °C/min и медленно охлаждены до комнатной температуры для улучшения контакта с поверхностью измерительной капсулы и устранения термической предыстории.

Согласно данным работ [22–24], для тетракозана при нагревании характерны два фазовых перехода, твердофазный переход и плавление. При твердофазном переходе происходит изменение симметрии кристаллической ячейки: исходная триклинная фаза трансформируется в ротационную гексагональную фазу. Ротационные фазы характеризуются появлением вращения молекул вокруг своих длинных осей в наноламелях. Выделяют пять ротационных фаз, которые различаются типом симметрии и числом равновероятных ориентаций молекул. Ротационная гексагональная фаза имеет ромбоэдрическую симметрию основной ячейки, гексагональную симметрию суб-ячейки и максимальное число равновероятных ориентаций молекул среди всех ротационных фаз, которое по разным источникам может составлять от шести положений до полного ротационного беспорядка [25,26].

Для каждого из образцов были получены ДСК термограммы при нагревании от комнатной температуры до температуры расплава. Оказалось, что при анализе ДСК термограмм, полученных на образцах малой массы, возникает проблема, связанная с наличием артефактов на базовой линии, обусловленных как „шумами“ прибора, так и колебаниями температуры в измерительной ячейке из-за воздушных потоков окружающей атмосферы. Данные артефакты существенно затрудняют анализ термограмм и усложняют выявление слабых тепловых эффектов. Установлено, что в нашем случае заметные искажения базовой линии наблюдаются для образцов массой 0.1 mg и менее (образцы N 1, N 2, N 3 и N 4).

Для решения этой проблемы нами было предложено для каждого из образцов N 1–N 4 провести ряд идентичных ДСК экспериментов в одинаковых условиях и далее осуществить их усреднение. В результате этого, на усредненной термограмме неповторяющиеся тепловые эффекты, связанные с температурными колебаниями окружающей среды и приборными артефактами, существенно ослабнут по интенсивности. Тогда как, повторяющиеся эндо/экзотермические эффекты, связанные с фазовыми превращениями в образце, сохраняют свою интенсивность, т.е. произойдет „вычищение“ термограммы. Следует отметить, что данный метод применим только к образцам с полной обратимостью фазовых переходов, которыми и являются *n*-алканы. Большинство исследуемых методом ДСК образцов лишены этого свойства, в результате чего их термограммы „индивидуальны“ и

не подлежат усреднению. Вероятно, по этой причине на настоящий момент в литературе не наблюдается применение подобных подходов при ДСК исследованиях.

Такой подход широко используется в ряде экспериментальных методов, например, в ИК-Фурье спектрометрах производится усреднение получаемых спектров по 30–60 сканированиям, что позволяет выявлять слабые полосы поглощения. Однако, подобное усреднение сложно использовать при проведении исследований методом ДСК, так как запись каждой ДСК термограммы требует большого количества времени, обычно составляющего от десятков минут до нескольких часов, что несопоставимо больше по сравнению с записью индивидуальных ИК-спектров — доли секунды. Кроме того, при длительном времени каждого эксперимента существенно сложнее контролировать идентичные условия окружающей среды.

Таким образом, в калориметрических исследованиях затруднительно использование большого числа измерений и необходимо установить оптимально-минимальное число ДСК экспериментов. Оказалось, что минимальным числом ДСК экспериментов, которое уже позволяет существенно уменьшить количество артефактов базовой линии, является пять. Большее число экспериментов, конечно, позволило бы еще повысить качество термограммы, однако существенно возрастает и сложность в обеспечении идентичных условий для проведения измерений.

На рис. 1, на примере образца N1, продемонстрировано типичное искажение базовой линии на термограммах образцов малой массы и представлен результат усреднения термограмм по пяти измерениям. Полученные данные показывают, что даже при небольшом числе усреднений удается устранить явные искажения индивидуальных термограмм, которые можно ошибочно отнести к тепловым эффектам от образца.

Усредненные данным методом термограммы для образцов малой массы и полученные экспериментально термограммы для остальных образцов представлены на рис. 2, *a*. Наблюдается существенное изменение формы пиков фазовых переходов и интервалов их развития в зависимости от массы образца одного и того же *n*-алкана, при этом два фазовых перехода могут сливаться, либо полностью разделяться на температурной шкале. Отчетливое разнесение пиков при малых массах позволяет производить прецизионные исследования фазовых переходов независимо друг от друга, а также открывает возможности для выявления новых тепловых эффектов. В тоже время слабая интенсивность пиков при малых массах затрудняет выявление низкоэнергетических фазовых превращений.

Преобразование экспериментальных зависимостей теплового потока $dQ/dT(T)$ в зависимости теплоемкости $C_p(T)$ позволяет проводить количественный анализ фазовых переходов, в частности устанавливать значения теплоемкости, энтальпии, а также проводить анализ формы пиков [21].

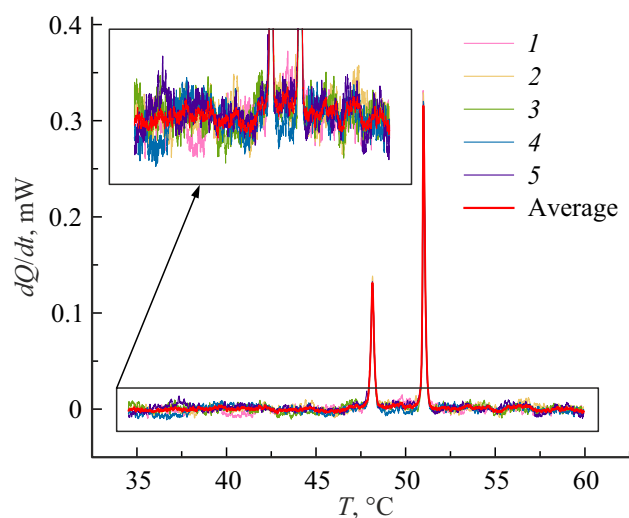


Рис. 1. Метод усреднения экспериментальных ДСК термограмм по пяти измерениям для образца тетракозана N1 массой 0.025 мг: 1–5 — экспериментальные ДСК термограммы; Average — усредненная термограмма.

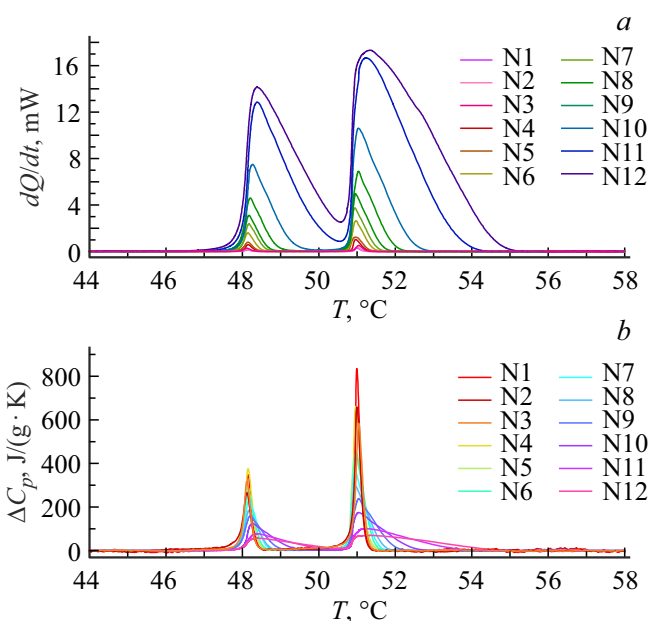


Рис. 2. Термограммы нагревания тетракозана в области фазовых переходов, представленные в разных координатах: *a* — $dQ/dT(T)$; *b* — $C_p(T)$.

Полученные зависимости $C_p(T)$ (рис. 2, *b*) демонстрируют совершенно иную картину распределения по интенсивностям пиков. В этом случае, наибольшими интенсивностями характеризуются образцы с наименьшими массами, что является следствием сохранения энтальпии фазовых переходов при их развитии в более узких температурных интервалах.

Анализ зависимостей $C_p(T)$ позволяет установить ряд термодинамических параметров для каждого из фазовых переходов, включая значения $C_{p\max}$ — теплоемкости в

Термодинамические параметры фазовых переходов в зависимости от массы образца

N	Масса, mg	Твердофазный переход						Плавление						ΔH_{full} , J/g
		T_{start} , °C	T_{tang} , °C	T_{max} , °C	T_{end} , °C	$C_{p\ max}$, J/(gK)	ΔH , J/g	T_{start} , °C	T_{tang} , °C	T_{max} , °C	T_{end} , °C	$C_{p\ max}$, J/(gK)	ΔH , J/g	
1	0.025	47.74	47.94	48.14	48.52	346.3	86.7	50.66	50.90	50.99	51.35	835.3	155.2	258.2
2	0.038	47.41	47.90	48.11	48.51	264.2	89.5	50.23	50.85	50.99	51.37	659.7	154.6	256.8
3	0.059	47.56	47.96	48.14	48.58	316.0	80.8	50.30	50.91	51.06	51.45	583.4	152.1	246.5
4	0.103	47.67	47.96	48.12	48.60	373.8	95.8	50.56	50.82	50.94	51.47	658.4	168.3	270.2
5	0.184	47.62	47.97	48.18	48.65	288.0	87.9	50.52	50.80	50.99	51.66	444.9	159.2	254.9
6	0.391	47.48	47.87	48.10	48.75	270.6	97.4	50.42	50.75	50.93	51.71	448.4	169.6	271.1
7	0.673	47.35	47.93	48.13	48.94	231.6	91.5	50.37	50.75	50.90	51.78	368.7	156.5	250.5
8	1.112	47.24	47.92	48.17	49.03	185.2	84.0	50.30	50.80	50.96	51.99	296.5	144.7	232.3
9	1.816	47.19	47.86	48.16	49.33	159.2	93.1	50.31	50.71	50.99	52.28	238.9	157.8	253.2
10	3.815	47.24	48.10	48.34	49.94	123.5	93.2	50.35	50.87	51.11	53.04	174.9	159.3	253.2
11	10.427	47.06	48.05	48.47	—	77.5	97.1	—	50.85	51.32	54.39	100.5	167.0	264.0
12	15.566	46.61	47.93	48.39	—	57.1	90.9	—	50.71	51.33	55.22	70.0	164.3	255.1

максимуме пика, ΔH — энтальпии перехода, а также набор температур, характеризующих фазовый переход: T_{start} — температура начала отклонения от базовой линии, T_{tang} — температура пересечения экстраполированной базовой линии и касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум, T_{max} — температура максимума и T_{end} — температура окончания пика. Установленные параметры для каждого из фазовых переходов, а также значение общей энтальпии перехода из исходной кристаллической фазы в расплав (ΔH_{full}) представлены в таблице.

Из таблицы следует, что увеличение массы образца приводит к существенному размытию фазовых переходов по температуре подобно увеличению скорости сканирования, как это было показано ранее [20]. В наибольшей степени этот эффект проявляется в сдвиге заднего фронта каждого из пиков, что демонстрируют изменения значений температур T_{end} в большую сторону. Также наблюдается небольшой сдвиг температур начала фазовых превращений в сторону меньших значений при увеличении массы, однако температуры экстраполяции переднего фронта каждого из пиков практически сохраняются. Это и приводит к тому, что при больших массах образцов два пика фазовых переходов сливаются. Температуры максимумов пиков заметно изменяются для образцов начиная с N 10 (при массе образца всего 3.815 mg). Таким образом, можно считать, что для скорости 1 °C/min и менее достоверные оценки температур фазовых переходов, за исключением температур окончания, справедливы для масс образцов 1.8 mg и менее.

Значения теплоемкости в максимумах пиков при увеличении массы уменьшаются, так как в силу сохране-

ния энтальпии перехода, при уширении температурного интервала его развития изменяется форма пика, что хорошо продемонстрировано на рис. 2, *b*. В образцах малой массы для твердофазного перехода характерны узкие пики, имеющие симметричную форму. При увеличении массы наблюдается появление асимметричности в форме пика.

Оценки энтальпий демонстрируют заметный разброс в зависимости от образца. Так, значения энтальпии твердофазного перехода находятся в диапазоне от 80.9 до 97.4 J/g, энтальпии плавления — в диапазоне от 144.7 до 169.6 J/g, а общая энтальпия — от 232.3 до 271.1 J/g. Средние значения энтальпии твердофазного перехода — 90.7 J/g, энтальпии плавления — 159.1 J/g, общей энтальпии — 255.5 J/g. Значения общей энтальпии оказывается несколько больше суммы энтальпий твердофазного перехода и плавления, что позволяет предположить наличие слабых тепловых эффектов, связанных с переходами между промежуточными фазами.

Для *n*-алканов характерно существенное отличие в энтальпиях фазовых переходов в зависимости от чистоты образца. Для образцов тетракозана чистотой $\leq 99.0\%$ литературные значения суммарной энтальпии фазовых переходов находятся в диапазоне 250–260 J/g [27–31], в некоторых работах сообщается о значениях ~ 270 –276 J/g [32,33]. Такой разброс значений, вероятно, связан с отличиями в чистоте конкретно измеряемых образцов при проведении исследований. При уменьшении чистоты значения энтальпии заметно уменьшаются, например в смесях, суммарная энтальпия фазовых переходов может быть ниже 200 J/g [28,34]. Таким образом, в нашем случае все установленные

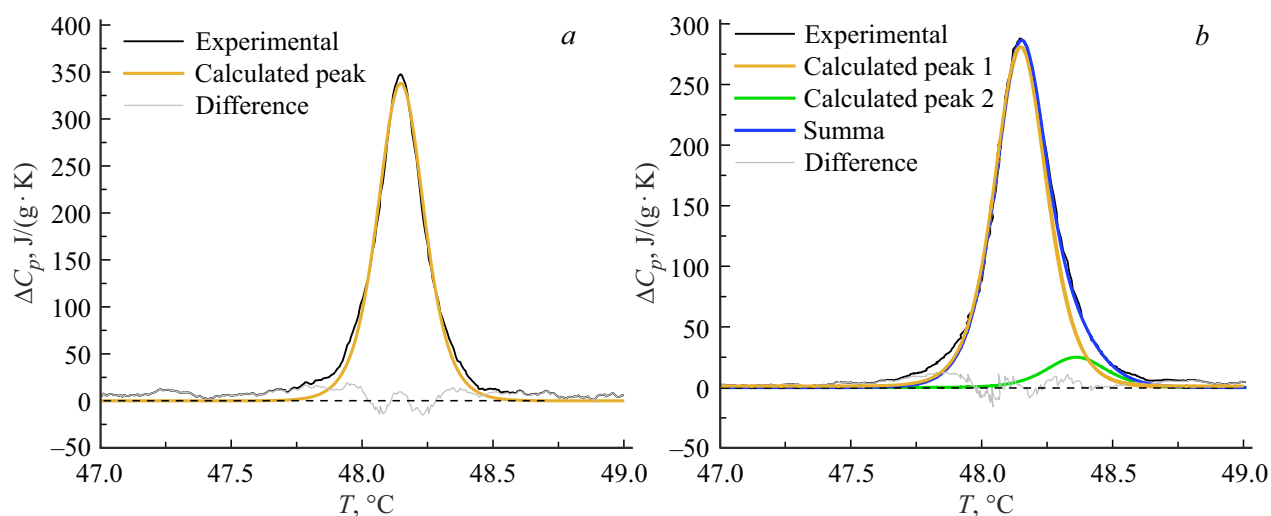


Рис. 3. Разложение пика твердофазного перехода на составляющие по теории РФП в образцах тетракозана массой 0.025 мг (а) и 0.184 мг (b).

значения энтальпий находятся в диапазоне литературных данных, а средние значения хорошо соответствуют литературным данным с чистотой образцов, близкой к чистоте, используемой при проведении настоящих исследований. Разброс энтальпий фазовых переходов в зависимости от массы образцов, как мы полагаем, вызван различиями чистоты индивидуальных хлопьев тетракозана, в некоторых случаях, полностью составляющих исследуемый образец.

Для установления влияния массы образцов на кинетику развития фазовых переходов проводился анализ формы пиков с применением теории размытых фазовых переходов (РФП) [35–37]. Ранее нами было показано [22,24], что в *n*-алканах твердофазный переход в ротационную фазу является размытым фазовым переходом первого рода и для анализа его формы справедливо применение теории РФП. Теория предполагает гетерогенный механизм развития перехода путем флуктуационного образования зародышей новой фазы в объеме предшествующей и дальнейшее распространение новой фазы путем последовательных наслоений зародышей друг на друга.

Согласно теории РФП пики теплоемкости должны иметь симметричную Λ -образную форму. Экспериментальные данные показывают, что пики твердофазных переходов на термограммах асимметричны, что позволяет рассматривать их как состоящие из нескольких элементарных пиков. Разложение на симметричные составляющие проводилось согласно разработанному нами ранее методу [19]. Одним из критериев при таком разделении служит условие равенства энтальпии экспериментально полученного пика сумме энтальпий его составляющих.

Оказалось, что в зависимости от массы образца экспериментально полученные пики теплоемкости твердофазного перехода раскладываются на одну или две симметричных составляющих, т. е. выделяется одна или

две стадии развития твердофазного перехода. На рис. 3, в качестве примера, представлены разложения пиков твердофазных переходов в образцах N1 (одна стадия) и N5 (две стадии).

Во всех образцах, за исключением N1, N2 и N3, выделяются две стадии развития твердофазного перехода, однако в зависимости от массы существенно изменяется весовое соотношение двух стадий. Оценки энтальпий для каждой из стадий в зависимости от массы образца представлены графически на рис. 4, а.

Данные по энтальпиям двух стадий твердофазного перехода демонстрируют противоположные зависимости от массы образца, что следует из сохранения общей энтальпии. Так как имеется зависимость между энтальпиями двух стадий перехода можно рассмотреть поведение энтальпии на примере одной из них. Рассмотрим значения энтальпий первой стадии, так как она содержит начальную и основную информацию о развитии перехода, кроме того, при малых массах вторая стадия и вовсе отсутствует. При массе образца 0.025–0.059 мг значения энтальпии первой стадии составляют 70–80 Дж/г, вторая стадия при этом отсутствует. Для масс образцов 0.103 мг и более появляется вторая стадия, а энтальпия первой увеличивается до 75–85 Дж/г. Постепенное уменьшение энтальпии наблюдается для образцов начиная с массы 0.673 мг и хорошо описывается экспоненциальной зависимостью $y = A + B \cdot \exp(Cx)$ с коэффициентами $A = 27.12$, $B = 52.94$ и $C = -0.41$. Увеличение энтальпии для второй стадии при этом описывается соотношением $y = A + B \cdot \exp(Cx)$ с коэффициентами $A = 59.58$, $B = -57.19$ и $C = -0.48$. Сравнение коэффициентов B и C для первой и второй стадий показывает их близость по модулю и разный знак у коэффициентов B , что соответствует противоположному характеру экспоненциальных зависимостей, который наблюдается на рис. 4, а.

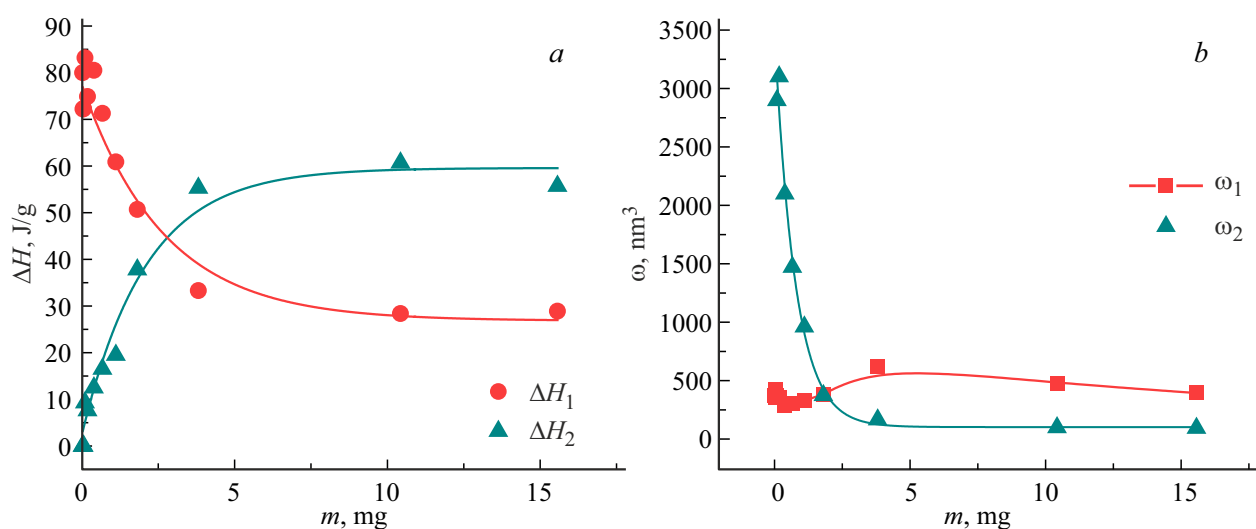


Рис. 4. Зависимости параметров твердофазного перехода от массы образца: *a* — изменение энтальпии на первой (ΔH_1) и второй (ΔH_2) стадиях; *b* — объемы зародышей первой (ω_1) и второй (ω_2) стадий.

Согласно теории РФП из параметров симметричных Λ -образных пиков теплоемкости удастся рассчитать объемы зародышей новой фазы ω . Во всех случаях зародыши оказались наноразмерными, однако результаты расчетов демонстрируют еще более интересные зависимости от массы образца (см. рис. 4, *b*). Так, объемы зародышей второй стадии перехода экспоненциально убывают по зависимости $y = A + B \cdot \exp(Cx)$ с коэффициентами $A = 102.79$, $B = 3434.89$ и $C = -1.30$. Объемы зародышей на первой стадии описываются более сложной зависимостью. Для малых масс образцов 0.025–0.673 mg значения объемов зародышей находятся в диапазоне 350–450 nm³. Затем наблюдается их уменьшение до 280 nm³ при увеличении массы до 0.391 mg. При дальнейшем увеличении массы наблюдается плавный рост и последующий спад объемов зародышей с максимумом 620 nm³ при массе образца 3.815 mg.

Причины возникновения особенностей фазовых переходов при изменении массы образца могут быть вызваны различными факторами. Зависимость установленных параметров от массы образца в первую очередь обусловлена термическим сопротивлением. Результаты показывают, что при увеличении массы образца существенные изменения термодинамических параметров начинаются со значения 1.112 mg (образец N 8). Можно заключить, что в таких образцах уже возникает градиент температур по толщине при скорости нагревания 1 °C/min, что приводит к неравномерному нагреву образца во время развития фазового перехода и, как следствие, некорректным результатам анализа. Для образцов массой более 1.816 mg наблюдаются существенные изменения в температурах, характеризующих фазовые переходы. Значения энтальпий фазовых переходов при этом соответствуют значениям энтальпии остальных образцов, однако наблюдаются различия в распределении энтальпии

по первой и второй стадиям твердофазного перехода, что говорит о существенных изменениях в кинетике развития перехода. Кроме того, последнее подтверждается результатами расчетов объемов зародышей новой фазы. Наблюдается неестественное формирование более крупных зародышей на первой стадии и более мелких на второй, что является обратным для развития твердофазного перехода в *n*-алканах [24]. Таким образом, для повышения достоверности результатов при проведении ДСК экспериментов со скоростью сканирования 1 °C/min на образцах *n*-алканов и им подобных длинноцепочечных молекулярных кристаллов может быть рекомендовано использование образцов массой 1 mg и менее.

Кроме методических факторов, влияющих на кинетику развития твердофазного перехода, могут оказывать влияние и структурные различия, возникающие в образцах малой массы. Это подтверждается отличиями в кинетике развития твердофазного перехода в образцах N 1–N 6, где термическое сопротивление уже не оказывает значительного влияния при используемой скорости нагрева. В образцах N 1–N 3 пик теплоемкости твердофазного перехода соответствует симметричной Λ -образной форме, в этой связи вторая стадия перехода не выделяется вовсе. В образцах N 4–N 6 наблюдается появление асимметричности в форме пика твердофазного перехода и при разложении выделяется слабый симметричный пик, соответствующий второй стадии фазового перехода, доля которой постепенно увеличивается с ростом массы образца.

Подобные особенности в развитии твердофазного перехода в образцах очень малой массы можно объяснить следующим образом. При значительном уменьшении массы образцов до долей миллиграмма, поперечные размеры образцов составляют миллиметры, а толщины — микрометры, тем самым приближаясь к размерам ламел-

лярных кластеров, обычно имеющих микронные размеры. Можно предположить, что такие размеры облегчают выход конформационных дефектов на поверхность, тем самым улучшается структурная организация, увеличиваются размеры бездефектных областей и облегчается зародышеобразование новой фазы. Это предположение подтверждает увеличение объемов зародышей первой стадии и полное исчезновение второй стадии при очень малых массах образцов. Кроме того, более высокие значения энтальпий фазовых переходов для образцов N 1–N 6, чем для образцов N 7–N 12, также свидетельствуют об их более совершенной кристаллической структуре.

Сравнение результатов настоящей работы с данными влияния скорости нагрева на развитие фазовых переходов демонстрирует некоторое сходство в поведении зависимостей термодинамических параметров. Так, и при увеличении массы, и при увеличении скорости нагрева наблюдается уширение температурных интервалов фазовых переходов, в особенности сдвиг температур окончаний переходов в сторону высоких температур. Форма пиков на ДСК термограммах также меняется схожим образом при увеличении массы и скорости сканирования. Кроме того, подобные зависимости демонстрируют и объемы зародышей новой фазы, представляющие информацию о кинетике развития твердофазного перехода. Таким образом, увеличение массы образцов в некотором смысле эквивалентно увеличению скорости нагрева. Изменения термодинамических параметров в диапазоне масс от 0.184 до 15.566 mg при скорости нагрева 1 °C/min в целом соответствуют изменению термодинамических параметров в диапазоне скоростей от 0.1 до 5 °C/min для образца массой 9.7 mg [20].

Представленный впервые метод устранения артефактов базовой линии путем усреднения экспериментальных ДСК термограмм открывает возможности для проведения прецизионных исследований на образцах очень малых масс и при медленных скоростях сканирования. Такие условия эксперимента существенно уменьшают интенсивность тепловых эффектов от образца, что затрудняет или делает невозможным вовсе их выявление на фоне неоднородностей базовой линии. В то же время, эти условия способствуют разделению по температуре исследуемых тепловых эффектов различной природы и позволяют проводить их независимый анализ. Разработанный в работе метод позволил устранить недостатки использования малых масс образцов и скоростей сканирования, сохранив при этом достоинства прецизионных исследований. Удалось нивелировать артефакты базовой линии, являющиеся случайными тепловыми эффектами и, как следствие, усилить на их фоне „истинные“ тепловые эффекты от образца. Таким образом, применение представленного подхода позволяет существенно повысить разрешающую способность, чувствительность и надежность результатов метода ДСК, что чрезвычайно важно при решении прецизионных физических задач.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] K. Pielichowska, K. Pielichowski. *Prog. Mater. Sci.* **65**, 67 (2014).
- [2] L.F. Cabeza. *Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications*. Woodhead Publishing, Cambridge (2015). 708 p.
- [3] I. Dincer, M.A. Rosen. *Thermal Energy Storage: Systems and Applications*. 3rd ed. Wiley, Hoboken, NJ (2021). 672 p.
- [4] N. Kaushik, P. Saravanakumar, S. Dhanasekhar, R. Saminathan, M.L. Rinawa, R. Subbiah, R. Sharma, P.M. Kumar. *Mater. Today: Proc.* **62**, 1702 (2022).
- [5] M. Zare, K.S. Mikkonen. *Adv. Funct. Mater.* **33**, 2213455 (2023).
- [6] A.S. Fleischer. *Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications*. Springer, Cham, Switzerland (2015). XIV, 256 p.
- [7] B. Zalba, J.M. Marín, L.F. Cabeza, H. Mehling. *Appl. Therm. Eng.* **63**, 3, 251 (2003).
- [8] S.D. Sharma, H. Kitano, K. Sagara. *Res. Rep. Fac. Eng. Mie Univ.* **29**, 31 (2004).
- [9] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин. *Письма в ЖТФ* **45**, 23, 38 (2019).
- [10] S.H. Lee, S.J. Yoon, Y.G. Kim, Y.C. Choi, J.H. Kim, J.G. Lee. *Korean J. Chem. Eng.* **24**, 2, 332 (2007).
- [11] S. Mondal. *Appl. Therm. Eng.* **28**, 1536 (2008).
- [12] N.R. Jankowski, F.P. McCluskey. *Appl. Energy*. **113**, 1525 (2014).
- [13] R. Vicente, T. Silva. *Appl. Therm. Eng.* **67**, 1–2, 24 (2014).
- [14] A. Sari, C. Alkan, D.K. Döğüşcü, A. Bişer. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. **126**, 42 (2014).
- [15] Y. Cui, J. Xie, J. Liu, J. Wang, S. Chen. *Adv. Mech. Eng.* **9**, 6, 1 (2017).
- [16] D.K. Mishra, C. Bhowmik, S. Bhowmik, K.M. Pandey. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **29**, 43556 (2022).
- [17] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray. *J. Chem. Eng. Data*. **47**, 2, 115 (2002).
- [18] T. Barz, A. Sommer. *Int. J. Heat Mass Transfer. Part C* **127**, 701 (2018).
- [19] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин. *ФТТ* **63**, 3, 406 (2021).
- [20] А.К. Борисов, С.А. Гурьева, В.А. Марихин. *ФТТ* **67**, 11, 2136 (2025).
- [21] В.А. Берштейн, В.М. Егоров. *Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров*. Химия, Ленингр. отд-ние, Ленинград (1990).
- [22] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, П.Н. Якушев. *ФТТ* **59**, 10, 2044 (2017).
- [23] M. Ryu, M. Romano, J.C. Batsale, C. Pradere, J. Morikawa. *Quant. InfraRed Thermogr. J.* **13**, 2, 123 (2016).
- [24] А.К. Борисов, В.А. Марихин, В.М. Егоров. *ФТТ* **66**, 5, 752 (2024).
- [25] G. Ungar. *J. Chem. Phys.* **87**, 4, 689 (1983).
- [26] Y. Cho, M. Kobayashi, H. Tadokoro. *J. Chem. Phys.* **84**, 8, 4636 (1986).

- [27] A.A. Schaerer, C.J. Busso, A.E. Smith, L.B. Skinner. J. Am. Chem. Soc. **77**, 2017 (1955).
- [28] D.M. Small. The Physical Chemistry of Lipids: From Alkanes to Phospholipids. Plenum Press, N.Y. (1986).
- [29] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean. J. Chem. Eng. Data. **47**, 115 (2002).
- [30] D. Mondieig, F. Rajabalee, V. Metivaud, H.A.J. Oonk, M.A. Cuevas-Diarte. Chem. Mater. **16**, 786 (2004).
- [31] S.D. Sharma, K. Sagara. Int. J. Green Energy. **2**, 1, 1 (2005).
- [32] A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. J. Chem. Eng. Data. **48**, 3, 497 (2003).
- [33] A. Sari, C. Alkan, D.K. Döğüşcü, Ç. Kızıl. Solar Energy. **115**, 195 (2015).
- [34] Z. Achour-Boudjema, M. Bouroukba, D. Balesdent, E. Provost, M. Dirand. J. Therm. Anal. **50**, 685 (1997).
- [35] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. Физика размытых фазовых переходов. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983). 350 с.
- [36] Г.А. Малыгин. УФН **171**, 187 (2001).
- [37] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1911 (2001).

Редактор А.Н. Смирнов