

11,13

Анализ процесса образования нанозародышей при структурном фазовом переходе в молекулярных кристаллах нормальных алканов

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

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

E-mail: victor_egorov1@inbox.ru

Поступила в Редакцию 22 октября 2020 г.

В окончательной редакции 22 октября 2020 г.

Принята к публикации 28 октября 2020 г.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследованы фазовые переходы в гомологическом ряду нормальных алканов — гексадекане ($C_{16}H_{34}$), гептадекане ($C_{17}H_{36}$), октадекане ($C_{18}H_{38}$), нонадекане ($C_{19}H_{40}$) и эйкозане ($C_{20}H_{42}$). Устранение методических погрешностей позволило получить истинные значения термодинамических параметров этих переходов. Проведен количественный анализ профилей скачков теплоемкости для твердотельных переходов первого рода на основе теории размытых фазовых переходов, что позволило вычислить размеры нанозародышей новой фазы в объеме старой при структурном фазовом переходе и рассмотреть кинетику их развития. Усовершенствован метод разделения асимметричных пиков теплоемкости на составляющие, позволивший выделить различные стадии развития твердофазных переходов.

Ключевые слова: Длинноцепочечные молекулярные кристаллы, n-алканы, теплофизические свойства, размытые фазовые переходы, дифференциальная сканирующая калориметрия.

DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50595.225

Изучение фазовых переходов (ФП) в молекулярных кристаллах открывает новые возможности для установления обобщающих количественных закономерностей взаимосвязи структура-термодинамические свойства, поскольку в настоящее время доступны монодисперсные молекулярные кристаллы различной химической природы с высокой степенью очистки, не менее 99%. Особый интерес представляют гомологические ряды алифатических углеводородов и их производных, включая нормальные алканы (n-алканы) C_nH_{2n+2} , поскольку они являются перспективными материалами с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM) для решения вопросов поглощения, хранения и преобразования потоков тепловой энергии за счет собственных тепловых эффектов при фазовых переходах (ФП) в циклах нагревание/охлаждение. N-алканы способны эффективно работать как PCM в широкой температурной области от -40 до 80°C , крайне важной как для создания комфортных условий жизнедеятельности людей, так и для обеспечения устойчивой работоспособности устройств различного вида.

Одним из наиболее эффективных методов исследования ФП является метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), достаточно широко используемый для изучения молекулярных кристаллов различного типа, в том числе n-алканов [1–4]. Вместе с тем в большинстве опубликованных работ не были устранены методические погрешности, связанные с эффектом термосопротивления при ДСК измерениях, которые могут приводить к существенным искажениям значений термодинамических характеристик изучаемых

молекулярных кристаллов. В наших предыдущих работах были проведены исследования фазовых переходов в молекулярных кристаллах на примере n-алканов с длинами цепей от 21 (генэйкозан) до 25 (пентакозан) атомов углерода [4,5]. В настоящей работе изучаются n-алканы, с меньшей длиной цепи от 16 (гексадекан), до 20 (эйкозан) атомов углерода, в которых можно ожидать большее влияние концевых групп на протекание ФП.

Исследовались n-алканы производства фирмы „Sigma“ с чистотой 99.9%. Определение тепловых свойств проводилось на калориметре ДСК-500 „Спецприбор“ в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне $0.2–10\text{ K/min}$. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K); шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Измерения проводились в области температур от 250 до 400 K . Небольшой вес образцов для испытаний, составлявший 5 mg , обеспечивал минимальное термическое сопротивление калориметрической ячейки и уменьшал методические погрешности.

На рис. 1 представлены кривые ДСК, полученные при нагревании и охлаждении образцов гексадекана (кривые 1), гептадекана (2), октадекана (3), нонадекана (4) и эйкозана (5). Из рисунка следует, что при нагревании переход из кристаллического состояния в расплав для n-алканов с нечетным числом атомов углерода в цепи осуществляется в два этапа — на кривых ДСК виден дублет эндотермических пиков теплоемкости ΔC_p с температурами максимумов $T_{\text{max}1}$ и $T_{\text{max}2}$. Обратный процесс изменения фазового состояния расплав—кристалл

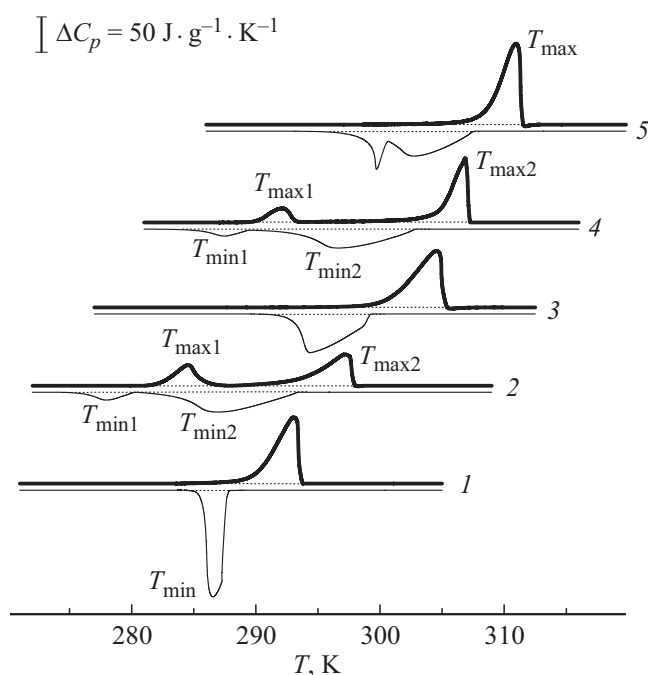


Рис. 1. Кривые ДСК, полученные при нагревании (жирные линии) и охлаждении (тонкие линии) образцов гексадекана (кривые 1), гептадекана (2), октадекана (3), нонадекана (4) и эйкозана (5). Скорость сканирования $V = 2 \text{ K/min}$.

при охлаждении происходит для этих *n*-алканов также в два этапа — наблюдаются экзотермические пики с температурами минимумов $T_{\min 1}$ и $T_{\min 2}$, соответствующие каждому из пиков при нагревании. Однако, для *n*-алканов с четным числом атома углерода в цепи при переходе из кристалла в расплав наблюдается только один эндотермический пик с температурой максимума T_{\max} . При обратном переходе из расплава в кристалл для четных *n*-алканов наблюдаются асимметричные экзотермические пики, форма которых существенно зависит от числа углеродных атомов в цепи (сравните кривые 1, 3 и 5). Можно предполагать, что форма этих пиков обусловлена наложением двух слившихся пиков. Этот вопрос будет обсуждаться нами в дальнейшем.

Представленные на рис. 1 данные в общем виде соответствует результатам опубликованных работ, в том числе и наших [3,4]. Поэтому можно ожидать, что эндотермический пик с $T_{\max 1}$ при нагревании связан со структурным фазовым переходом в твердом состоянии, за которым при температуре $T_{\max 2}$ следует плавление образца. Соответственно, при охлаждении из расплава в этом случае наблюдается обратная картина — при $T_{\min 2}$ происходит кристаллизация *n*-алканов, а при $T_{\min 1}$ — переход, связанный с изменением симметрии кристаллических образований. На кривых ДСК видны смещения по температурной шкале относительных положений максимумов эндо- и экзо-пиков в циклах нагревание—охлаждение ($T_{\max 1} - T_{\min 1}$) и ($T_{\max 2} - T_{\min 2}$) (так называемый эффект гистерезиса). Важно отметить,

что гистерезис для каждого из пиков дублета имеет свою природу, обусловленную как методической, так и физической причинами.

Как известно [5], при отсутствии методических погрешностей, 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 (ФП-1) или второго рода (ФП-2).

Однако в работе [6] 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 зависит от массы образца m и скорости сканирования V по соотношению $\Delta T = R(mV)^{1/2}$. 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 каких-либо 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 .

Для одного из исследуемых образцов (октадекана) нами были получены зависимости $T_{\max 1}, T_{\min 1} = f(V^{1/2})$ и $T_{\max 2}, T_{\min 2} = f(V^{1/2})$, которые показали, что для низкотемпературных переходов в точке экстраполяции ($V \rightarrow 0$) наблюдается истинный гистерезис $\Delta T \sim 1-3 \text{ K}$. Тогда как для высокотемпературного пика гистерезис отсутствует (см. аналогичные данные в [4]).

Наличие гистерезиса для первых максимумов прямо указывает на принадлежность низкотемпературных пиков в дублетах к переходам первого рода (структурным, связанным с изменением симметрии кристалла), тогда как отсутствие гистерезиса у высокотемпературных максимумов позволяет отнести их к переходам второго рода типа порядок—беспорядок.

Полученную нами зависимость $T_{\max 1} = f(V^{1/2})$ для низкотемпературного перехода (рис. 2) можно использовать как градуировочную зависимость характерную для калориметра ДСК-500 и массы исследуемого образца в 5 mg, поскольку значения теплопроводности гомологов *n*-алканов практически одинаковые.

В данном приближении можно полагать, что величина методической погрешности ΔT будет такой же и для других гомологов *n*-алканов с аналогичной массой в 5 mg, при любой скорости нагрева, что существенно упрощает проведение трудоемких ДСК экспериментов для всей серии *n*-алканов.

Отметим, что в отличие от температурных, экспериментальные данные по энтальпии (ΔH) и энтропии

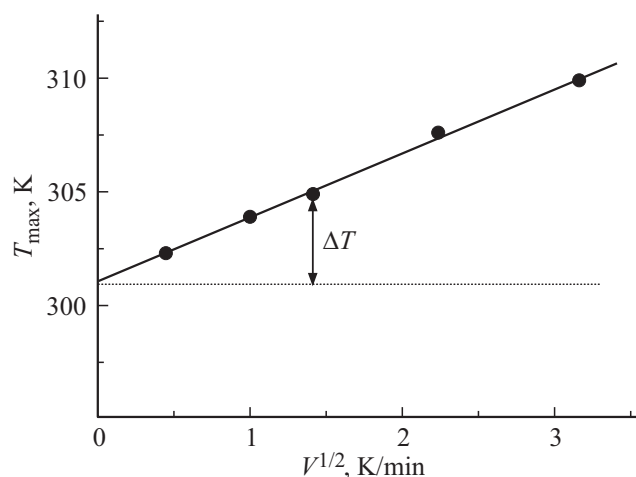


Рис. 2. Определение величины методической погрешности ΔT по зависимости $T_{\max} = f(V^{1/2})$ для октадекана.

(ΔS) в методе ДСК не зависят от скорости сканирования по температуре и определяются по соотношениям ($\Delta H = \int C_p(T)dT$) и $\Delta S = \int C_p(T)d(\ln T)$. Суммарные значения энтальпии (ΔH_{Σ}) и энтропии (ΔS_{Σ}) и их составляющие для переходов I рода ($\Delta H_1, \Delta S_1$) и плавления ($\Delta H_f, \Delta S_f$) для исследованных образцов представлены в табл. 1.

Как видно из рис. 1, эндо- и экзопики C_p для исследуемых образцов, соответствующие ФП-1 и ФП-2 (плавление), в цикле нагревание–охлаждение (переход из кристаллического состояния в расплав и обратный переход из расплава в кристалл) в гептадекане и нонадекане четко разнесены на температурной шкале. Это обстоятельство позволяет надежно выделить эндотермические пики, отвечающие структурным ФП-1.

Анализ формы пиков, полученных вышеуказанным способом, проводился согласно термодинамической теории самосогласованного поля [8,9] применительно к симметричным Λ -образным размытым переходам первого рода. Тот факт, что переход становится размытым (т.е. имеет полуширину $\Delta T \sim 1-2$ К), означает, что изменение фазового состояния происходит не мгновенно во всем объеме образца, а гетерогенно, и осуществляется в пределах определенного температурного интервала.

Таблица 1. Термодинамические параметры фазовых переходов в n-алканах

Образец	ΔH_1	ΔS_1	ΔH_f	ΔS_f	ΔH_{Σ}	ΔS_{Σ}
	J_g^{-1}	$J_g^{-1}K^{-1}$	J_g^{-1}	$J_g^{-1}K^{-1}$	J_g^{-1}	$J_g^{-1}K^{-1}$
C ₁₆ H ₃₄			235.0	0.823	235.0	0.823
C ₁₇ H ₃₆	72.5	0.255	152.5	0.512	225.0	0.767
C ₁₈ H ₃₈			244.0	0.803	244.0	0.803
C ₁₉ H ₄₀	45.8	0.157	176.2	0.574	222.0	0.731
C ₂₀ H ₄₂			248	0.797	248	0.797

Теория анализирует изменение в фазовом состоянии системы взаимодействующих частиц различных фаз, в частности, образование и последующий рост устойчивых зародышей новой фазы в матрице старой фазы. Механизм нуклеации — гетерогенный, причем зародыши новой фазы возникают на дефектах различного типа в кристаллах, что приводит к появлению межфазной границы, которая является характерным признаком перехода первого рода. Основная идея теории состоит в том, что в объеме старой фазы происходит локализация многочисленных флуктуаций в ограниченном объеме в виде стабильных зародышей новой фазы, так называемых элементарных объемов перехода ω . В дальнейшем, по мере развития перехода движение межфазной границы осуществляется путем последовательных добавлений зародышей с объемом ω на возникшую межфазную границу. Образование новых зародышей-доменов требует изменения температуры на малую величину, которая определяется энергией, необходимой для возникновения таких областей. Это и приводит к размытию перехода по температуре. Например, для сегнетоэлектрических материалов было показано, что элементарные объемы превращения сопоставимы с объемом так называемой области Кенцига ($\sim 10^{-18} - 10^{-17}$ см³) и по своему масштабу находятся на мезоскопическом уровне [10].

Размеры устойчивых зародышей ω можно определить из формы пиков C_p , соответствующих ФП-1. В работе [11] получено соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

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

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

$$\Delta C_m = qB/4T_0, \quad (2)$$

где q — теплота превращения. Вводя обозначения $R(T) = \Delta C_p(T)/\Delta C_m$ и $K = [1 - R(T)]^{1/2}$, уравнение (1) можно представить в виде линейных зависимостей от температуры

$$\ln[(1 - K)/(1 + K)] = B(T - T_0)/T_0 \quad (3)$$

для высокотемпературного плеча пика, и

$$\ln[(1 + K)/(1 - K)] = B(T - T_0)/T_0 \quad (4)$$

для низкотемпературного плеча. Согласно соотношениям (3) и (4) наклон этих линейных зависимостей определяется параметром B .

Параметр B является структурно чувствительной величиной, поскольку определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы зародышей новой фазы

$$B = \omega \rho q_0 / k T_0, \quad (5)$$

где k — постоянная Больцмана, ρ — плотность.

Из соотношения (2) можно найти значения удельной теплоты (энтальпии) превращения, из соотношения (5) — элементарный объем превращения ω (полагая в первом приближении, что плотность кристаллов парафинов $\rho \sim 0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [1]).

Однако, оказалось, что эндотермические пики теплоемкости твердотельного перехода в гептадекане и нонадекане имеют несимметричную форму, что может быть обусловлено наличием по крайней мере двух составляющих (см. рис. 3).

Из теории размытых фазовых переходов первого рода следует, что форма пика теплоемкости описывается достаточно сложным соотношением (1) (см. выше), которым трудно воспользоваться для разложения пика твердофазного перехода на составляющие используя доступные в настоящее время компьютерные программы. Однако, используя обозначения $R(T)$ и K (см. выше), можно получить соотношения вида (3) и (4), описывающие в соответствующих координатах линейные логарифмические зависимости теплоемкости от темпе-

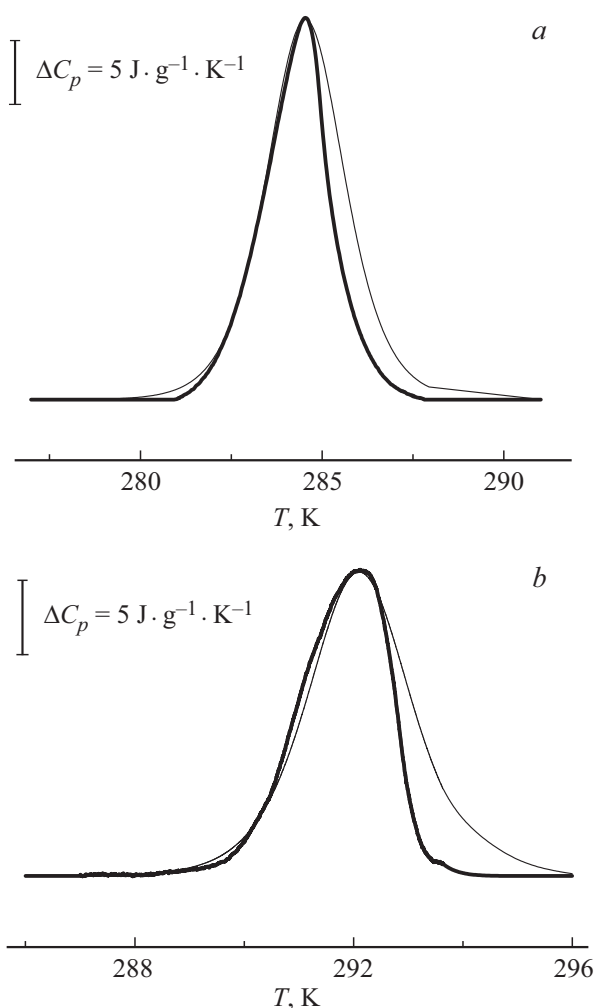


Рис. 3. Эндотермические пики, отвечающие твердофазным переходам в гептадекане (а) и нонадекане (b). Жирные линии — экспериментальные данные, тонкие — схематичные симметричные пики Λ-образной формы.

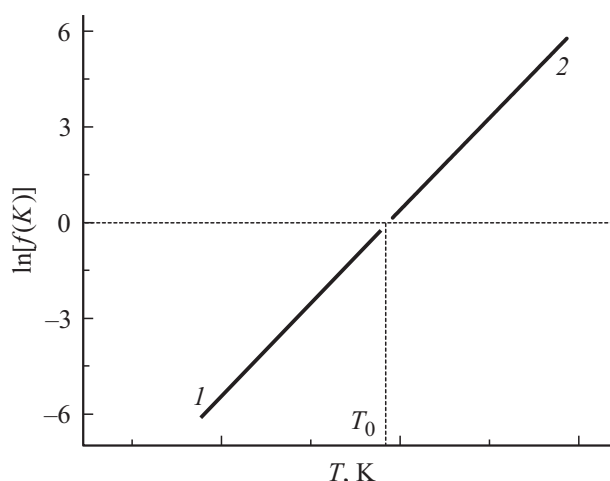


Рис. 4. Схематическая зависимость, рассчитанная по соотношениям (3) и (4) для симметричного пика Λ-образной формы.

ратуры по обе стороны от максимального значения пика теплоемкости C_p .

Как схематически представлено на рис. 4, в полулогарифмических координатах $\ln[f(K)] = f(T)$ мы должны получить две отдельные линейные зависимости для восходящего (низкотемпературного) и нисходящего (высокотемпературного) плеча пика теплоемкости.

Если анализируемый пик является истинным одиночным симметричным пиком, то эти две линейные зависимости с одинаковым наклоном должны сойтись в одну точку на абсциссе при $\ln[f(K)] = 0$, которая будет соответствовать истинной температуре фазового перехода T_0 (прямые являются продолжением одна другой).

Однако, если форма пика теплоемкости будет несимметричной или не будет описываться соотношением (1), это сразу же проявится на линейных зависимостях $\ln[f(K)] = f(T)$. Наличие асимметрии пика, обусловленное наложением двух симметричных пиков, приведет к смещению друг относительно друга по температурной шкале прямолинейных зависимостей с одинаковым наклоном на величину ΔT , равную разнице между температурами максимумов этих двух пиков (рис. 5, а). В этом случае есть все основания провести разложение сложного пика на два составляющих симметричных пика.

На рис. 5, а представлены зависимости, рассчитанные по соотношениям (3) и (4), применительно к восходящему (кривая 1) и нисходящему (кривая 2) участкам пика для гептадекана. Видно, что в этих координатах зависимости представляют собой прямые линии, за исключением узких нижних и верхних участков. По наклону этих зависимостей, в соответствии с соотношениями 3 и 4, были определены параметры B , а по точке пересечения с осью абсцисс — T_{01} и T_{02} . Это дает возможность воспользоваться соотношением (1) для построения двух симметричных Λ-образных пиков (рис. 5, б). Амплитуды этих пиков, т.е. величины ΔC_{m1} и ΔC_{m2} , определялись из условия равенства энтальпии

Таблица 2. Параметры расчета пика теплоемкости при твердотельном фазовом переходе первого рода в гептадекане и нонадекане

Образец	T_{01}	T_{02}	B_1	B_2	$\Delta C_{\max 1}$	$\Delta C_{\max 2}$	q_{01}	q_{02}	ω_1	ω_2
	К	К			J/gK	J/gK	J/g	J/g	nm ³	nm ³
C ₁₇ H ₃₆	283.7	284.8	480	550	15.0	18.0	35.4	37.1	67	74
C ₁₉ H ₄₀	291.6	292.4	580	1200	18.0	11.0	35.1	10.8	84	570

экспериментально полученного пика сумме энтальпий двух расчетных симметричных пиков ($\Delta H_1 = q_{01} + q_{02}$). Параметры расчета составляющих пиков для гептадекана приведены в табл. 2.

Более сложная ситуация наблюдается в нонадекане (рис. 3, *b*), для которого пик теплоемкости ФП-1 имеет явно выраженную несимметричную форму с резко различающимися наклонами на восходящей и нисходящей ветвях.

Оказалось, что в нонадекане в полулогарифмических координатах линейным оказался только восходящий участок (см. рис. 6, *a*, кривая 1). Это позволило определить параметры B и T_{01} первого симметричного пика разложения, для которого восходящий участок совпадает с восходящим участком исходного пика, полученного экспериментальным путем.

Однако при анализе нисходящего участка исходного экспериментального пика не удастся построить второй пик, поскольку полулогарифмическая зависимость (рис. 6, *a*, кривая 2) не является линейной, что не позволяет пользоваться предложенной аппроксимацией и может привести к существенной ошибке.

Поэтому в данном случае мы провели вычитание из общей интегральной площади экспериментального пика для ФП-1 нонадекана интегральную площадь теоретически рассчитанного пика разложения для восходящего участка ФП-1. На рис. 6, *a*, кривая 2, приведен полученный таким образом разностный второй пик разложения.

Оказалось, что разностный пик является симметричным Λ -образным пиком, для которого приведенные на рис. 6, *a* зависимости, рассчитанные по соотношениям (3) и (4), представляют собой прямые линии имеющие одинаковый наклон и сходящиеся в одной точке, т.е. являются продолжением друг друга, (рис. 6, *a*, прямые 2 и 3), что является строгими признаками симметричного пика. Отметим, что в этом случае база для построения линейной зависимости значительно больше, т.к. включает восходящую ветвь второго пика (рис. 6, *a*, кривая 3), что дает более корректный результат. Амплитуды пиков разложения, т.е. величины ΔC_{m1} и ΔC_{m2} , также определялись из условия равенства энтальпии экспериментально полученного пика сумме энтальпий двух расчетных симметричных пиков ($\Delta H_1 = q_{01} + q_{02}$).

Параметры расчета составляющих для нонадекана приведены в табл. 2, а на рис. 6, *b* представлен результат разделения экспериментального пика на две составляющие.

Для широкого круга молекулярных кристаллов *n*-алканов и их производных ранее было установлено [3,4,12,13], что элементарные объемы областей зародышеобразования новой фазы, связанные с твердотельным переходом, зависят от четности числа C–C-связей

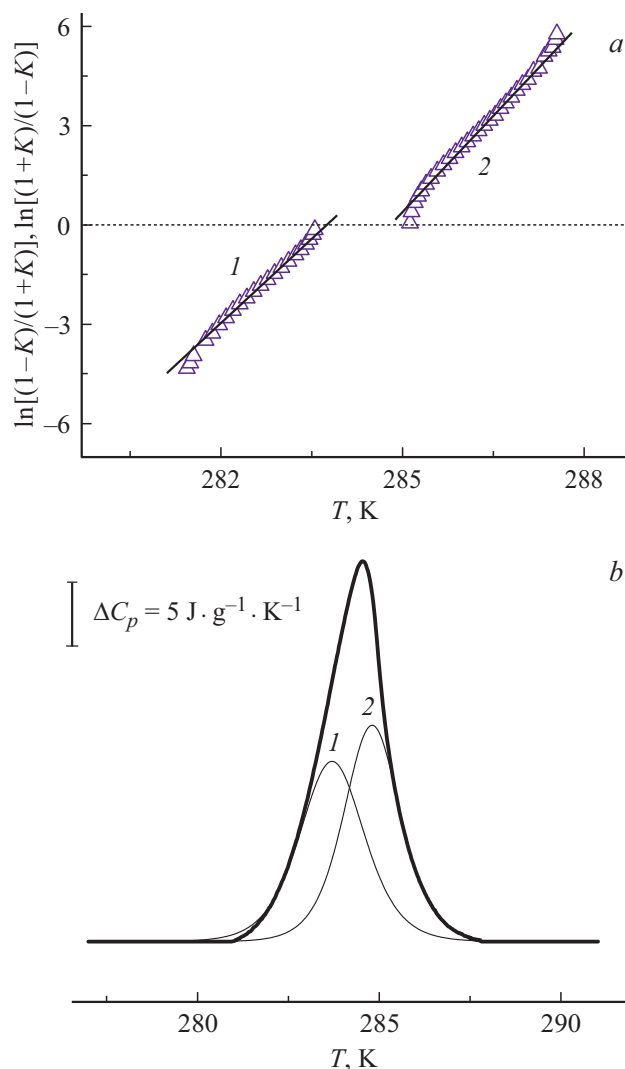


Рис. 5. Разложение несимметричного пика теплоемкости твердофазного перехода на два симметричных пика Λ -образной формы для гептадекана. (а) — зависимости, рассчитанные по соотношениям (3) и (4), треугольники — экспериментальные данные, линии — результат расчета. (б) — эндотермические пики теплоемкости, жирные линии — экспериментальные данные, тонкие линии — результат расчета по зависимости (1).

в молекуле. Так, для четных n объемы ω превышают в два раза объемы ω для нечетных n и составляют, соответственно, величины порядка ~ 200 и $\sim 100 \text{ nm}^3$. Из полученных в работе данных (табл. 2) видно, что для гептадекана и нонадекана значения ω в среднем составляют $70\text{--}80 \text{ nm}^3$, что заметно меньше, чем у n -алканов с более длинной цепью ($n > 20$). Возможно, это обусловлено особенностями взаимной упаковки элементарных ламелей, но для более детального изучения требуется рентгеноструктурный анализ.

Оценка числа молекул, участвующих в образовании зародыша новой фазы в гептадекане и нонадекане, показывает, что в элементарных объемах превращения содержится $\sim 150\text{--}160$ молекул, т.е. область превращения захватывает весьма большой домен.

Форма и местоположение домена или зародыша новой фазы определяются соотношением объемной и поверхностной энергий надмолекулярной структуры, состоящей из стопок ламелей, т.е. кристаллических сердечников и межламелярных „прослоек“. Сердцевину ламелей образуют плотноупакованные „стержни“ — длинноцепочечные молекулы, которые связаны между собой так называемым универсальным (ван-дерваальсовым) взаимодействием между метиленовыми группами. Межслоевые прослойки для n -алканов состоят из концевых групп $-\text{CH}_3$. Для n -алканов было получено ранее [14], что габитус нанозародыша новой фазы захватывает две ламели и фазовая граница проходит через относительно слабые ван-дерваальсовы связи между метиленовыми группами соседних молекул и концевыми группами $-\text{CH}_3$. Таким образом, домен можно представить в виде параллелепипеда, состоящего из параллельно упакованных „стержней“, в основании которых содержится около 80 метиленовых цепей.

В соответствии с теорией размытых ФП-1, рост объема новой фазы, как отмечалось выше, будет легче происходить за счет присоединения новых объемов к боковой поверхности. Этот рост будет продолжаться до тех пор, пока на боковой поверхности не появятся или не накопятся препятствия, увеличивающие боковую поверхностную энергию. В этом случае метиленовым группам необходимо преодолеть помимо сил межмолекулярного взаимодействия (ММВ) дополнительный барьер, препятствующий присоединению новых объемов к боковой поверхности.

В случае молекулярных кристаллов n -алканов силами межмолекулярного взаимодействия (ММВ) выступают силы ван-дерваальса как для боковых поверхностей элементарного объема (взаимодействие между группами $-\text{CH}_2-$), так и для торцевых поверхностей (взаимодействие между группами $-\text{CH}_3$). Количественной мерой ММВ является энергия когезии E_k , а уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия при фазовом переходе происходит вследствие частичного уменьшения энергии когезии ΔE_k . Экспериментально определить это уменьшение для веществ, состоящих из многоатомных молекул, затруднительно. ΔE_k можно

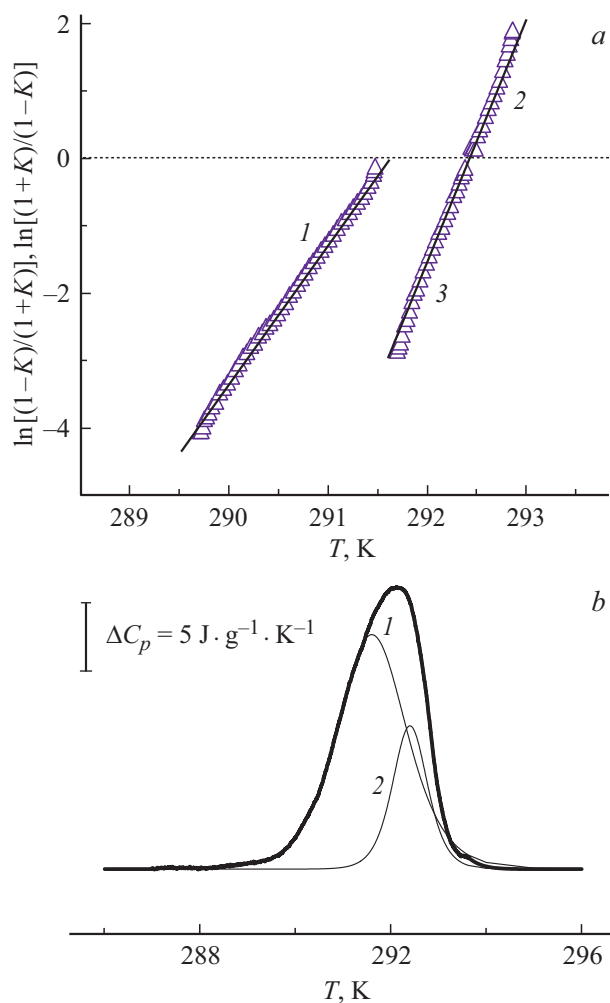


Рис. 6. Разложение несимметричного пика теплоемкости твердофазного перехода на два симметричных пика Λ -образной формы для нонадекана. (а) — зависимости, рассчитанные по соотношениям (3) и (4); треугольники — экспериментальные данные, линии — результат расчета. (б) — эндотермические пики теплоемкости; жирные линии — экспериментальные данные, тонкие линии — результат расчета по зависимости (1).

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, составляет величину $\sim 0.4E_k$ [15]. Экспериментально E_k 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 [15,16]. В настоящей работе используются значения энергии когезии, приведенные в монографии [15] для вкладов от $-\text{CH}_2-$

групп: $E_{k1} = 3.6 \text{ kJ/mol}$ (0.86 kcal/mol) и от $-\text{CH}_3$ групп: $E_{k2} = 4.14 \text{ kJ/mol}$ (0.99 kcal/mol).

Как видно из рис. 4, на первой стадии фазового перехода в гептадекане и нонадекане происходит фазовое превращение, инициированное зарождением доменов новой фазы с преодолением барьера ММВ $0.4E_{k1}$ размером $\omega_1 = 67$ и 84 nm^3 соответственно. Фазовое превращение в основной части кристалла (это следует из соотношения теплоты превращения на первой и второй стадиях; см. табл. 2) приводит к исчерпанию малодфектных областей кристалла и появлению областей с повышенной поверхностной энергией вследствие накопления в них дефектов. На второй стадии фазового перехода происходит фазовое превращение в оставшейся части кристалла, связанное с преодолением появившихся и накопившихся препятствий. Процесс развивается с возникновением более крупных нанозародышей с $\omega_2 = 74$ и 570 nm^3 для гептадекана и нонадекана соответственно.

Для оценки потенциальных барьеров, создаваемых этими препятствиями, обратимся к зависимости, полученной из предположения о том, что дальнейший рост объема новой фазы при преодолении дополнительного барьера будет происходить за счет присоединения новых объемов к боковой поверхности, т.е. без изменения величины E_k [14]:

$$E_k = \omega_2^{1/2} \omega_1^{-1/2} E_{k1}, \quad (6)$$

где величина, равная $\sim 0.4E_k$, определяет искомое значение потенциального барьера. Для гептадекана и нонадекана эти величины оказались равны 1.6 kJ/mol (0.4 kcal/mol) и 9.4 kJ/mol (3.7 kcal/mol) соответственно.

Сопоставление полученных значений по порядку величины с известными из литературы данными по n -алканам [17] позволяют трактовать эти потенциальные барьеры как барьеры, препятствующие движению вдоль оси молекулы конформационных дефектов типа кинков $2g1$ по механизму „флип–флоп“. Эти дефекты, движение которых связано со смещением на одну $-\text{CH}_2-$ группу с одновременной ротацией трансизгага на 180° , имеют два потенциальных барьера.

Один из них ($\sim 0.6 \text{ kcal/mol}$) препятствует перемещению в межламелярную прослойку концевой группы $-\text{CH}_3$ и тем самым затрудняет выход молекулы парафина наружу из ламелярного сердечника. По порядку величины этот барьер сопоставим с расчетной величиной барьера для гептадекана ($\sim 0.4 \text{ kcal/mol}$). Для нонадекана на второй стадии фазового превращения потенциальный барьер для движения фазовой границы состоит, по-видимому, из комбинации не только описанного выше потенциального барьера, но и включает другой барьер ($\sim 1.7 \text{ kcal/mol}$), который препятствует смещению выступающей в межламелярную прослойку концевой группы $-\text{CH}_3$ в противоположном направлении.

Таким образом, предложенный метод разделения асимметричных профилей скачков теплоемкости в обла-

сти структурного ФП-1 позволил выявить двух-стадийное развитие фазового перехода в нечетных n -алканах — гептадекане ($\text{C}_{17}\text{H}_{36}$) и нонадекане ($\text{C}_{19}\text{H}_{40}$). На первой стадии развитие фазового перехода осуществляется с образованием нанозародышей новой фазы примерно одинакового объема: $\omega_1 = 67$ и $\omega_1 = 84 \text{ nm}^3$ для $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ и $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ соответственно. На второй стадии процесса элементарные объемы превращения существенно различаются: $\omega_2 = 74 \text{ nm}^3$ для $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ и $\omega_2 = 570 \text{ nm}^3$ для $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$.

Оказалось, что в гептадекане объемные доли превращения исходной кристаллографической модификации в новую на первой и второй стадиях ФП-1 примерно одинаковы: $q_{01}/q_{02} \sim 1$, тогда как для нонадекана эти объемные доли различаются существенно: $q_{01}/q_{02} \sim 3$ (табл. 2).

Показано, что эти различия обусловлены отличием потенциальных барьеров, препятствующих распространению межфазной границы при развитии фазового перехода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] D.M. Small. The Physical Chemistry of Lipids. Plenum Press, N.Y. (1986). 262 p.
- [2] Y. Ogawa, N. Nakamura. Bull. Chem. Soc. Jpn. **72**, 943 (1999).
- [3] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясников. ФТТ **55**, 975 (2013).
- [4] В.М. Егоров, В.А. Марихин. ФТТ **58**, 2482 (2016).
- [5] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. Статистическая физика. Наука, М. (1976). 514 с.
- [6] В.М. Егоров, В.А. Марихин. ФТТ **59**, 2044 (2017).
- [7] K. Illers. Eur. Polym. J. **10** 911 (1974).
- [8] М. Фишер. Природа критического состояния. Мир, М. (1968). 221 с.
- [9] Г.А. Малыгин. Успехи физ. наук. **171**, 187 (2001).
- [10] В. Кендиг. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики. ИЛ, М. (1960). 347 с.
- [11] Г.А. Малыгин. ФТТ **43**, 1911 (2001).
- [12] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, N. Nakamura. ФТТ **51**, 2006 (2009).
- [13] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. Высокомолярн. соединения **53**, 1722 (2011).
- [14] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, П.Н. Якушев. ФТТ **59**, 2044 (2017).
- [15] D.W. Van Krevelen. Properties of polymers correlations with chemical structure. N. Y. (1972). 480 p.
- [16] А.А. Аскадский, Л.К. Колмакова, А.А. Тагер, Г.Л. Слоимский, В.В. Коршак. Высокомолярн. соединения **19**, 1004 (1977).
- [17] G. Strobl, B. Even, E.W. Fischer, W. Piesczek. J. Chem. Phys. **61**, 5257 (1974).

Редактор К.В. Емцев