

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук
Отделение физики твердого тела
Лаборатория физики прочности

Борисов Артем Константинович

**Термодинамика и кинетика размытых фазовых переходов в
длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах**

Научный доклад

Направление: 03.06.01 – Физика и астрономия

Специальность: 1.3.8 – Физика конденсированного состояния

Санкт-Петербург

2025

Научный руководитель:

Марихин Вячеслав Александрович

д.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики прочности ФТИ
им. А.Ф. Иоффе

Рецензенты:

Дамаскинская Екатерина Евгеньевна

к.ф.-м.н., ведущий научный сотрудник лаборатории физики прочности ФТИ
им. А.Ф. Иоффе

Иванькова Елена Михайловна

к.ф.-м.н., старший научный сотрудник лаборатории № 8 Механики полимеров
и композиционных материалов филиала НИЦ "Курчатовский институт" -
ПИЯФ - ИВС

ОГЛАВЛЕНИЕ

Общая характеристика работы	4
Актуальность темы	4
Цель работы	4
Задачи работы.....	5
Научная новизна.....	5
Практическая значимость.....	6
Методология и методы исследования.....	7
Достоверность и апробация работы	8
Личный вклад	8
Основное содержание работы.....	9
Характеристика длинноцепочечных молекулярных кристаллов.....	9
Структурные особенности	9
Температурный полиморфизм n-алканов.....	11
Эксперимент	13
Результаты и их обсуждение.....	16
Особенности фазовых переходов в n-алканах разной четности	16
Механизм структурных трансформаций длинных четных n-алканов	22
Влияние габитуса нанозародышей на специфику фазовых переходов в длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах.....	27
Заключение	35
Список публикаций автора по теме исследования	37
Список литературы	38

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

Одним из приоритетных направлений развития современной науки является поиск путей перехода к экологически чистой ("зеленой") и ресурсосберегающей энергетике. Разработка новых материалов с изменяемым фазовым состоянием (Phase Change Materials, PCM) с улучшенными эксплуатационными свойствами является одним из возможных способов решения этой проблемы.

Длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК) представляют собой перспективные материалы как для прикладного применения в качестве PCM, так и для фундаментальных исследований. Являясь недорогими и доступными органическими материалами, обладающими высокой энергоемкостью, ДМК могут обеспечить комфортные условия жизнедеятельности людей и функционирование оборудования в условиях как пониженных, так и повышенных температур от -50 до 70°C . Температурный полиморфизм ДМК, характеризующийся наличием помимо двух основных этапов реструктуризации: твердофазного (структурного) перехода первого рода и фазового перехода типа порядок-беспорядок второго рода, промежуточных ротационно-кристаллических фаз, которые являются малоизученными, ввиду отсутствия в литературе определенного описания, также представляет большой физический интерес.

Таким образом, исследование фазовых переходов в ДМК имеет важное значение для фундаментальной науки, но, кроме этого, полученные знания позволят повысить эффективность и расширить области применения PCM за счет возможности получения необходимых термодинамических характеристик при направленной модификации надмолекулярной структуры.

Цель работы

Выявление специфики термодинамических свойств, особенностей температурных фазовых переходов и кинетики гетерогенных твердофазных

переходов в монодисперсных длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах.

Задачи работы

Исследование гомологического ряда n-алканов разной четности методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Выявление особенностей фазовых переходов в циклах нагревание-охлаждение в четных и нечетных n-алканах, отличающихся симметрией укладки молекул.

Проведение прецизионных исследований процесса фазовых превращений при нагревании длинных четных n-алканов с иной симметрией укладки молекул для установления механизма их структурных трансформаций.

Сравнительное исследование длинноцепочечных молекулярных кристаллов и полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии, установление особенностей фазовых переходов в n-алканах и сверхвысокомолекулярном полиэтилене.

Научная новизна

Впервые фазовые переходы в n-алканах рассмотрены с точки зрения размытых фазовых переходов и проведен анализ формы пиков теплоемкости согласно соответствующей теории.

Впервые установлено, что твердофазный переход в n-алканах, сопровождающийся изменением симметрии кристаллической упаковки молекул, развивается гетерогенно, путем образования зародышей новой фазы в объеме предшествующей, и установлены их нанометровые размеры.

Впервые показано, что эффект четности в n-алканах, вызванный различием в молекулярной симметрии, проявляется в особенностях структурных превращений n-алканов, а не только в термодинамических параметрах ФП-1.

Впервые установлено, что в триаконтане $C_{30}H_{62}$, дотриаконтане $C_{32}H_{66}$ и гексатриаконтане $C_{36}H_{74}$ переход из низкотемпературной моноклинной фазы в триклинную ротационную фазу происходит через промежуточные орторомбическую и высокотемпературную моноклинную фазы.

Впервые установлено, что при количественном увеличении повторяющихся – CH_2 – групп длинноцепочечные молекулярные кристаллы теряют свои индивидуальные термодинамические свойства и приближаются к свойствам полиэтилена вследствие изменения соотношения объемной и поверхностной энергий.

Практическая значимость

Масштабное внедрение материалов, обладающих свойствами изменения фазы (PCM), способствует снижению зависимости от традиционных энергоносителей, используемых для выработки тепла, благодаря способности аккумулировать тепловую энергию из разных окружающих источников посредством собственного эффекта фазового превращения.

Для оптимального выбора вещества PCM с целью работы в заданном диапазоне температур определяют подходящую температуру фазового перехода, обеспечивающую накопление или выделение тепла. Так как в гомологическом ряду ДМК температуры фазовых превращений возрастают пропорционально увеличению числа атомов углерода, целесообразно выбирать соответствующий гомолог либо смесь нескольких для расширения рабочего температурного интервала. Наиболее широко применяются нормальные алканы с количеством атомов углерода $n = 14 - 36$ и температурой плавления $T_m = 6 - 76$ °С, так как они обладают относительно простой структурой. Увеличение числа атомов углерода способно увеличить интервал до $T_m = 115$ °С при $n = 100$, однако при этом возрастает и стоимость синтеза. Следовательно, изменение химического состава смеси путем подбора длин метиленовых цепей, количества смешанных гомологов и их количественного содержания позволяет целенаправленно регулировать термофизические свойства материалов для определенных практических целей.

Тем не менее, повышение эффективности использования нормальных алканов — как индивидуальных соединений, так и смесей — возможно благодаря углубленным исследованиям, проводимым в ходе циклов нагрева и

охлаждения отдельных представителей ряда ДМК, что открывает перспективы дальнейшего развития и широкого внедрения этих материалов.

Существенное многообразие молекулярных и надмолекулярных полимерных структур, содержащих обилие дефектов различного рода, приводит к невозможности установления структурных закономерностей фазовых переходов. Для решения подобных проблем используют модельные объекты, которые должны иметь схожую и максимально простую структуру с минимальным количеством дефектов.

Н-алканы служат удобными моделями для полимеров благодаря простой структуре и высоким показателям чистоты. Исследуя их свойства на наноуровне, можно получать базовые сведения, важные для длинных полимерных цепей. Эти знания помогают устанавливать точные связи между структурой и свойствами, особенно полезны они для разработки ультрапрочных полимерных нитей, способных выдержать нагрузки до 10 ГПа.

Методология и методы исследования

Основной метод данной работы — дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Этот метод позволил зафиксировать температурные области фазовых переходов при нагревании и охлаждении образцов, а также определить важнейшие термодинамические характеристики (температуры, энтальпии, энтропии переходов, наличие гистерезиса). Особенность нашего подхода заключается в записи серии термограмм с различными скоростями сканирования, что устраняет методические погрешности и дает истинные значения термодинамических параметров. Впервые проведен детальный анализ формы пиков теплоемкости, позволяющий оценить размер стабильных зародышей новой фазы и параметры кинетических единиц. Это дало возможность выяснить механизм фазового перехода на наноуровне.

Достоверность и апробация работы

Высокая степень достоверности полученных результатов определяется их согласием с литературными данными, полученными как экспериментальными, так и теоретическими методами. Достоверность результатов также подтверждается воспроизводимостью на аналогичных образцах и установках.

Результаты работы были представлены на 12 международных, всероссийских научных конференциях в виде устных и стендовых докладов. Среди них: «ЕТАСР-2019» (Санкт-Петербург, 2019), «Физика.СПб» (Санкт-Петербург 2019, 2020, 2021, 2022), «Saint Petersburg OPEN 2021» (Санкт-Петербург, 2021), «POLYCHAR 28» World Forum on Advanced Materials (Ереван, 2022), XIX Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы» (Эльбрус, 2023), Всероссийская конференция с международным участием «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2023), XXX Каргинские чтения. Всероссийская конференция «Физика, химия и новые технологии» (Тверь, 2024), Девятая Всероссийская Каргинская конференция «Полимеры – 2024» (Москва, 2024), XI Всероссийский с международным участием Молодежный научный форум «OpenScience» (Гатчина, 2024).

Личный вклад

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии проводились лично автором, включая подготовку образцов, проведение экспериментов, обработку и анализ полученных результатов.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Характеристика длинноцепочечных молекулярных кристаллов

Длинноцепочечные молекулярные кристаллы представляют собой твердые вещества, состоящие из линейных углеводородов, чьи свойства и структура зависят главным образом от взаиморасположения молекул друг относительно друга.

Алканы относятся к числу важнейших представителей таких кристаллических структур. Линейные алканы часто именуют добавлением приставки «н», означающей «нормальную» цепь. Хотя официально система ИЮПАК не требует строгого соблюдения такой терминологии, название стало общепринятым способом отличать изомеры с прямыми и разветвленными цепями.

Структурные особенности

В основе ДМК лежат транс-последовательности из метиленовых $-\text{CH}_2-$ групп [1]. Кристаллы отличаются концевыми группами – метильные $-\text{CH}_3$ группы в н-алканах, гидроксильные $-\text{OH}$ группы в алканолах и алкандиолах, карбоксильные $-\text{COOH}$ группы в моно- и дикарбоновых кислотах. Молекулы связываются друг с другом благодаря вандерваальсовому взаимодействию протяженных цепей из $-\text{CH}_2-$ групп и в н-алканах такому же взаимодействию между концевыми группами. В спиртах и кислотах между концевыми группами образуются более прочные водородные связи.

Величина сил Ван-дер-Ваальса между $-\text{CH}_2-$ цепями прямо пропорциональна их длине, т.е. числу атомов в молекуле. Если количество $-\text{CH}_2-$ групп в цепи меньше 120, молекулы формируют параллельные плоскостные кристаллы (ламели) за счет ван-дер-ваальсовых связей (Рис. 1). Когда число $-\text{CH}_2-$ превышает 1000, образуются складчатые ламели вследствие многократного сворачивания макромолекул (Рис. 2). Отсюда видно, что деление цепочечных

молекул на длинноцепочечные и полимерные обусловлено лишь численностью метиленовых фрагментов.

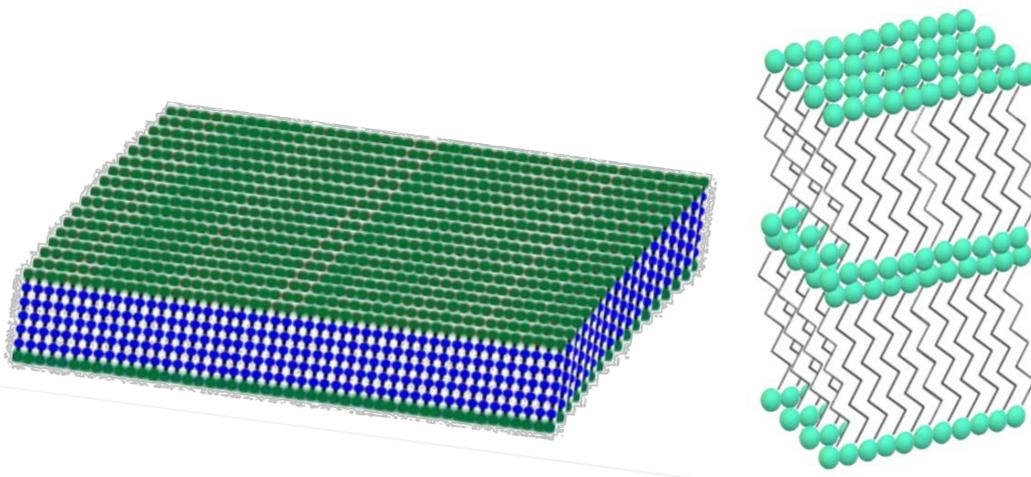


Рис. 1. Схема укладки молекул в ДМК

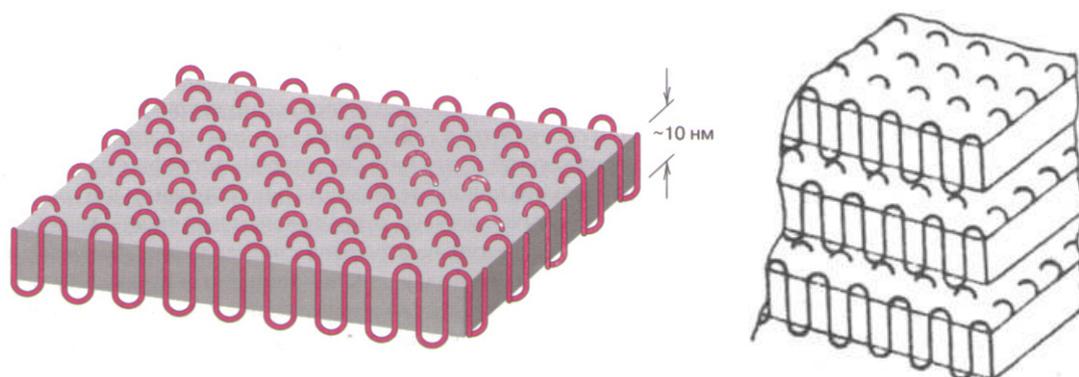


Рис. 2. Схема укладки полимерных молекул

Отдельные ламели собираются в плотные стопки. Каждая такая стопка состоит из кристаллического сердечника, сформированного трехмерно упорядоченными метиленовыми фрагментами, и поверхностного слоя, образованного концевыми группами.

В ДМК выделяют две разновидности кристаллических ячеек [1]: основную ячейку, определяющую укладку ламелей внутри стопок, и суб-ячейку, описывающую организацию метиленовых транспоследовательностей в сердцевинах ламелей. Кристаллические ячейки обоих типов могут обладать различной симметрией: орторомбической, моноклинной, триклинной или

гексагональной, что зависит от природы концевых групп, длины цепи, четности числа атомов углерода и температуры.

Температурный полиморфизм *n*-алканов

При комнатной температуре четные *n*-алканы с числом атомов углерода от 6 до 26 имеют триклинную симметрию основных и суб-ячеек, а начиная с 28 до 36 — моноклинную основных и орторомбическую суб-ячеек. Нечетные алканы с длиной цепи от 9 до 45 атомов углерода и четные с $n \geq 38$ демонстрируют исключительно орторомбическую структуру [2, 3]. Тип упаковки молекул четных и нечетных алканов обусловлен особенностями симметрии их молекул, влияющими на расположение концевых метильных групп.

При повышении температуры *n*-алканы переходят в ротационные фазы, сопровождающиеся дискретным вращением молекул вдоль оси. Около точки плавления наблюдаются гексагональные или близкие к ним структуры, называемые ротационными фазами [4, 5]. Эти фазы представляют собой промежуточное состояние между кристаллом и жидкой фазой, различаются характером симметрии и ориентациями молекул [6, 7].

Выделяют пять ротационных фаз ($R_I - R_V$), различающихся симметрией и ориентацией молекул. Хорошо изучены три фазы: R_I , R_{II} и R_V , встречающиеся у *n*-алканов с числом атомов углерода $n \leq 27$ [8–13]. Остальные фазы, R_{III} и R_{IV} , характерны для длинных *n*-алканов и изучены хуже. Фаза R_I обладает орторомбической симметрией, R_{II} — ромбоэдрической, R_{III} — триклинной, R_{IV} — моноклинной, а R_V — моноклинной симметрией, но с псевдогексагональной суб-ячейкой, как и у R_{III} [3]. Суб-ячейки фаз R_I и R_{IV} — орторомбические, а фазы R_{II} — гексагональная.

В настоящей работе детальному исследованию подлежали длинные четные *n*-алканы с числом атомов углерода от 30 до 36, чьи уникальные свойства вызывают особый интерес. Среди них особо выделяется гексатриаконтан $C_{36}H_{74}$, который имеет как моноклинные, так и орторомбические

кристаллические структуры [14 – 16]. При нагревании до $\sim 70 - 75^\circ\text{C}$ наблюдается переход из моноклинной фазы в фазу R_{III} [17–21]. Но даже при комнатных условиях гексатриаконтан проявляет интересные свойства: при комнатной температуре формируется низкотемпературная моноклинная фаза M_{011} с наклонами молекул в плоскости bc , а при увеличении температуры — высокотемпературная моноклинная фаза M_{101} с наклонами в плоскости ac [22]. Кроме того, между M_{011} и M_{101} , предполагается существование промежуточной орторомбической фазы O , в которой молекулы становятся вертикальными [20, 23 – 25]. Однако, фазовое превращение $M_{011} \rightarrow M_{101}$ носит необратимый характер: при дальнейшем охлаждении материал сохраняет высокотемпературную форму M_{101} [20, 21, 23, 24].

Подобные исследования проведены и для дотриаконтана $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$, имеющего сходство со своими гомологами. Модификация M_{101} не выявлена при переходе из M_{011} в ротационную фазу R_{III} , существование которой подтверждено ранее [3,6,27]. Но выдвинуто предположение, что промежуточная фаза M_{101} существует и в дотриаконтане, так как природа начального и конечного состояний идентична [20]. Дополнительный пик на термограмме дотриаконтана при нагревании ($T = 65^\circ\text{C}$), зафиксированный чувствительным методом ДСК [26], косвенно подтверждает данное предположение.

Что касается триаконтана $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$, то в литературе упоминается лишь низкотемпературная моноклинная фаза M_{011} , а также выделяются две ротационные фазы R_{III} и R_{IV} (при $T = 61^\circ\text{C}$ и $T = 63^\circ\text{C}$ соответственно) [3, 6, 7, 27].

Исходя из литературных данных и из того, что во всех трех n -алканах исходной фазой является M_{011} , а перед плавлением наблюдается фаза R_{III} , можно предположить, что перед ротационным переходом в триаконтане тоже происходит стадия образования M_{101} -модификации, подобно ситуации с дотриаконтаном и гексатриаконтаном.

Эксперимент

Исследование фазовых переходов *n*-алканов C_nH_{2n+2} проводилось на гомологическом ряду монодисперсных образцов с числом атомов углерода *n* от 16 до 36. Обозначим их упрощенно как C_n , например, $C_{16}H_{34}$ будем обозначать как C_{16} .

Эксперимент осуществлялся методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) при скоростях сканирования от 0.1 до 25 К/мин. Монодисперсные образцы «Sigma» чистоты 97% – 99.5% массой 1 – 3 мг помещались в калориметрическую капсулу весом 16 мг для снижения влияния термического сопротивления.

Термограммы, отражающие температурные зависимости теплоемкости в цикле нагревания-охлаждения, сняты для каждого представителя ряда C_{16} – C_{25} при различных скоростях сканирования. Термограммы, соответствующие скорости 1 К/мин, представлены на Рис. 3.

Из анализа Рис. 3, можно заметить, что большинство *n*-алканов демонстрируют наличие двух пиков как при нагревании, так и при охлаждении, что соответствует двухступенчатому характеру перехода между кристаллом и жидкостью. Тем не менее, для молекул с четным количеством атомов углерода, уменьшение длины цепи сопровождается постепенным сближением и дальнейшим слиянием двух пиков теплоемкости в единый пик. Таким образом, можно сделать вывод, что в коротких *n*-алканах с четным числом атомов углерода процессы плавления и кристаллизации включают сразу оба этапа фазового перехода одновременно. В то же время, у всех *n*-алканов с нечетным числом атомов углерода остаются отдельными пики фазовых переходов как при нагревании, так и при охлаждении. Это указывает на различные пути перестройки молекулярной структуры при переходе от твердой фазы к жидкой в зависимости от четности длины углеводородной цепи.

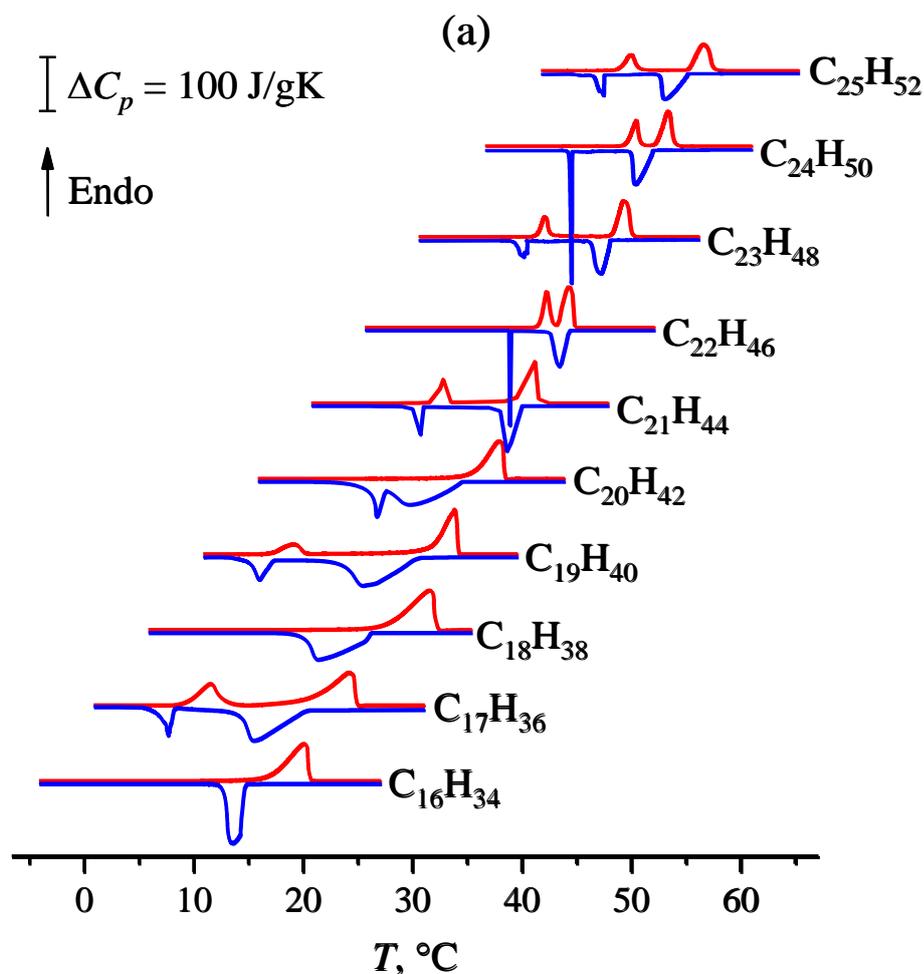


Рис. 3. Кривые ДСК нагревания (красные линии) и охлаждения (синие линии) гомологического ряда н-алканов C16 – C25

Кроме того, важной задачей исследования было изучение процессов фазовых изменений при медленном нагревании длинных четных н-алканов. С этой целью были проведены эксперименты методом ДСК по линейному нагреву н-алканов C30, C32 и C36 со скоростью 0.25 К/мин.

Первый этап включал получение термограмм для каждого образца строго в области твердотельных фазовых переходов при нагревании, с последующей процедурой охлаждения до комнатной температуры (см. Рис. 4). Повторный нагрев в этом случае определяет обратимость обнаруженных фазовых переходов.

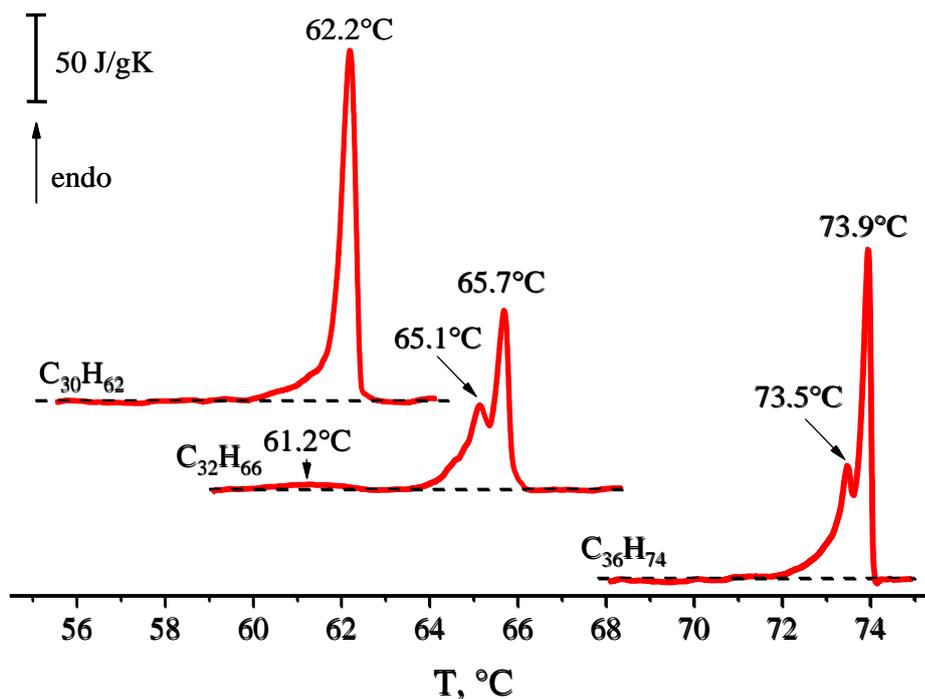


Рис. 4. ДСК термограммы нагревания образцов триаконтана (C_{30}), дотриаконтана (C_{32}) и гексатриаконтана (C_{36}) в области твердофазных переходов

На Рис. 4 для C_{32} и C_{36} наблюдаются сдвоенные пики, соответствующие процессам трансформации твердой фазы, различающиеся между собой всего на несколько долей градуса Цельсия. Асимметрия пика для C_{30} также подтверждает предположение о существовании двух последовательных стадий протекания данных переходов.

Эндотермический эффект при 61.2°C в C_{32} связан, скорее всего, с низкоэнергетическим переходом от орторомбической к моноклинной структуре [27], проявляющимся вследствие пониженной чистоты и присутствия небольшого числа соседних гомологов n -алканов. Образование орторомбической фазы вместо стабильной моноклинной встречается у образцов с чистотой менее 98% [14, 15, 17].

При повторном нагревании, захватывающем твердофазный переход и плавление (см. Рис. 5), установлено следующее: первоначальные два экстремума для C_{36} сменились одним единственным, расположенным при той

же температуре, что и предыдущий высокотемпературный пик, кроме того, значение энтальпии перехода уменьшилось приблизительно на одну треть; для С32 оба пика сохраняются, но наблюдается некоторое уменьшение высоты второго пика при одновременном увеличении общей полуширины; для С30 сохраняется аналогичная конфигурация пика, незначительно уменьшаясь по высоте и увеличиваясь по полуширине. Энтальпия твердофазных переходов для С30 и С32 остается неизменной.

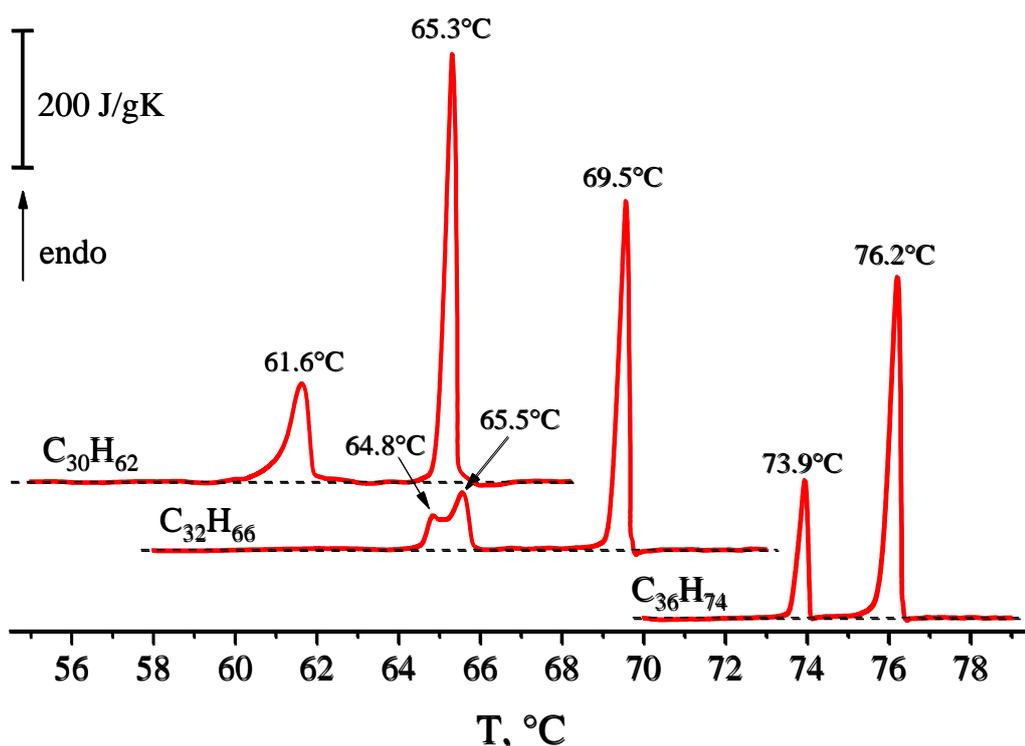


Рис. 5. Термограммы повторного нагрева образцов триаконтана (С30), дотриаконтана (С32) и гексатриаконтана (С36) до состояния расплава

Результаты и их обсуждение

Особенности фазовых переходов в n-алканах разной четности

Ранее было выявлено [3, 28, 29], что для n-алканов характерны два типа фазовых переходов, проявляющихся в виде пиков на ДСК кривых. Низкотемпературный эндотермический пик при нагревании связан со структурным переходом внутри твердой фазы, а высокотемпературный – с

переходом от упорядоченной структуры к беспорядку (плавление). При охлаждении наблюдаются следующие стадии: высокотемпературный пик соответствует процессу кристаллизации, а низкотемпературный пик относится к обратному изменению структуры в твердой фазе.

Оба перехода сопровождаются температурным гистерезисом, связанным со сдвигом точек фазовых переходов при нагревании и охлаждении. Возможные причины включают физико-химические свойства веществ и специфику метода ДСК [30].

Основываясь на методе [31] были устранены методические ошибки, путем экстраполяции линейной зависимости температур фазовых переходов от квадратного корня скорости сканирования к нулевой скорости. Метод показан на примере докозана ($C_{22}H_{46}$) на Рис. 6. Установлено, что при нулевой скорости сканирования температуры плавления и кристаллизации совпадают ($\Delta T_2 < 0.1$ К), а различия для твердофазных переходов ($\Delta T_1 \approx 3.7$ К) подтверждают наличие реального гистерезиса.

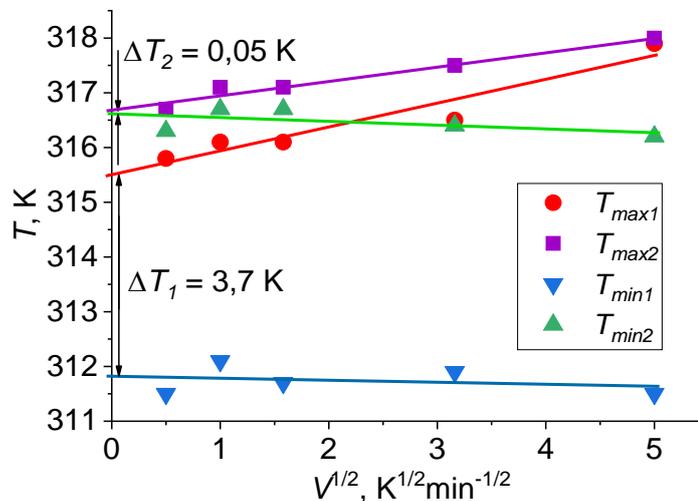


Рис. 6. Метод нахождения истинных температур ФП для докозана ($C_{22}H_{46}$)

Таким образом, гистерезис вторых максимумов (T_{max2} , T_{min2}) обусловлен методическими ошибками, а первых (T_{max1} , T_{min1}) — физикой процесса. Реальный гистерезис показывает, что твердофазный переход относится к первому роду (ФП-1), а плавление-кристаллизация — ко второму (ФП-2) [30].

Рассчитанные указанным методом температуры фазовых переходов для *n*-алканов изображены на Рис. 7(a). Температуры T_{max2} и T_{min2} совпадают и плавно повышаются с ростом числа атомов углерода (*n*). В отличие от них, температуры (T_{max1} и T_{min1}) скачкообразно меняются в зависимости от четности *n*, что вызвано различиями в симметрии упаковки молекул.

На Рис. 7(b) изображены температурные интервалы между фазовыми переходами при нагревании и охлаждении. В зависимости от четности *n*-алкана с ростом длины цепи наблюдается либо увеличение, либо уменьшение разности температур вторых и первых максимумов как при нагревании, так и при охлаждении.

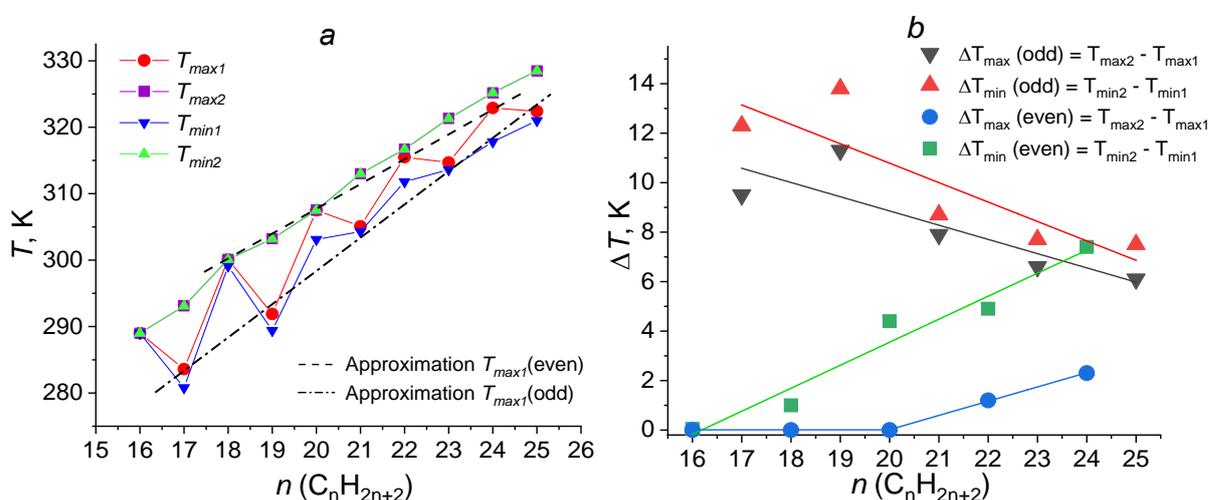


Рис. 7. Истинные температуры фазовых переходов (a) и зависимости температурных интервалов между переходами (b) в зависимости от длины цепи *n*-алкана

Настоящая работа сосредоточена на исследовании кинетики фазового перехода в твердом состоянии. Форма пиков теплоемкости играет ключевую роль, так как отражает особенности этого процесса, в этой связи был проведен ее анализ при нагревании и при охлаждении.

В соединениях $C_{16}H_{34}$, $C_{18}H_{38}$ и $C_{20}H_{42}$ пики твердофазных переходов сливаются с пиками плавления либо кристаллизации (см. Рис. 3), такие совмещенные переходы для дальнейшего анализа не рассматривались.

Твердофазные переходы в n-алканах относят к разряду размытых фазовых переходов (РФП), поскольку их полуширина составляет 1–2 К («размыты» по температуре). Теория РФП [32 – 34] предполагает флуктуационное формирование зародышей новой фазы с появлением межфазной границы. Распространение новой фазы происходит последовательно через наложение зародышей, где каждая новая стадия сопровождается небольшим изменением температуры (ΔT), что дополнительно доказывает гетерогенный механизм кинетики ФП-1.

По теории РФП пики теплоемкости имеют симметричную Λ -образную форму. Экспериментальные данные показывают, что наши пики ФП-1 обладают асимметричностью, которую мы успешно разложили на две симметричных составляющих, используя разработанный ранее метод [35]. Все исследованные образцы показали наличие двух симметричных компонент, следовательно, развитие твердофазных переходов рассматривается нами в два этапа.

Объемы нанозародышей ω рассчитываются исходя из формы пиков теплоемкости $C_p(T)$, которые согласно теории РФП описываются следующей формулой [33]:

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

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

Атермический параметр B , характеризующий структуру материала, влияет на степень размытия фазового перехода по температуре. Связь параметра B с объемом зародыша ω определяется согласно [32]:

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

где q_0 – энтальпия превращения, ρ – плотность вещества, k – константа Больцмана.

По (1) и (2) проведен расчет элементарных объемов ω при нагревании и охлаждении. Выяснилось, что размеры нанозародышей зависят от четности числа атомов углерода n , причем различаются при разных направлениях изменения температуры.

На первом этапе перехода при нагревании (Рис. 6а):

$\omega \sim 110 \text{ нм}^3$ в нечетных n -алканах,

$\omega \sim 240 \text{ нм}^3$ в четных n -алканах.

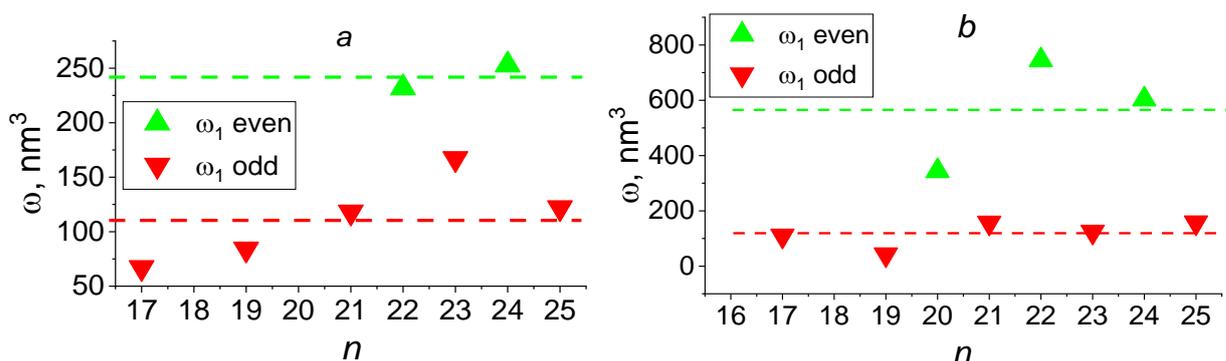
При охлаждении (Рис. 6б):

$\omega \sim 120 \text{ нм}^3$ в нечетных n -алканах,

$\omega \sim 560 \text{ нм}^3$ в четных n -алканах.

На втором этапе при нагревании (Рис. 6с) наблюдается резкое увеличение размеров нанозародышей в нечетных n -алканах, вплоть до 2800 нм^3 . В четных n -алканах на втором этапе значительного роста объемов не обнаружено.

При охлаждении пик ФП-1 в четных n -алканах становится чрезвычайно узким, но его все еще удастся анализировать теоретическими методами для РФП и выявить одну стадию. У коротких нечетных n -алканов ($n = 17, 19$) наблюдаемое уширение пика дает возможность описать его одной Λ -образной функцией. Вторая стадия охлаждения уверенно фиксируется лишь у нечетных n -алканов с $n = 21, 23, 25$ (Рис. 6д).



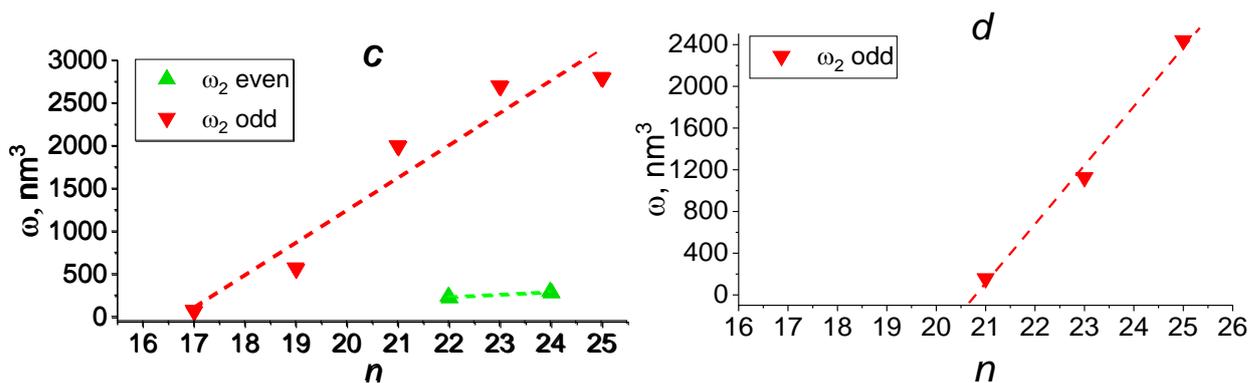


Рис. 6. Элементарные объемы превращения ω в зависимости от длины цепи n -алкана на первой стадии перехода при нагревании (а) и при охлаждении (б) и на второй стадии при нагревании (с) и при охлаждении (д)

Зная объемы ω можно определить количество входящих в них молекул. Оценки показывают, что нанозародыши на первой стадии перехода при нагревании состоят примерно из 150 – 500 молекул, а при охлаждении включают примерно вдвое больше молекул. На второй стадии зародыши содержат существенно большее число молекул — вплоть до 6000 в пентакозане.

Исходя из объемов ω , можно определить толщину нанозародышей L по формуле [36]: $L = 1.1 \cdot \omega^{1/3}$. Расчеты показывают, что толщина нанозародышей на первой стадии различается в зависимости от четности: при нагревании четные n -алканы характеризуются толщиной $L_{\text{Heven}} = 6.8$ нм, тогда как нечетные имеют $L_{\text{Hodd}} = 5.3$ нм; при охлаждении аналогичные показатели составляют $L_{\text{Ceven}} = 9.1$ нм и $L_{\text{Codd}} = 5.4$ нм. При этом толщина ламелей в исследуемых n -алканах практически одинакова вне зависимости от четности и находится в диапазоне 2.2 – 3.4 нм в зависимости от величины n .

Таким образом, сравнивая полученные данные, можно заключить, что как при увеличении температуры, так и при уменьшении толщина нанозародышей нечетных n -алканов одинакова и они охватывают примерно две ламели. У четных же n -алканов толщина нанозародышей при охлаждении превышает значение при нагревании. Это связано с изменением ориентации молекул при

структурном твердофазном переходе, процесс которого отличается при нагревании и охлаждении.

Механизм структурных трансформаций длинных четных n-алканов

В экспериментальной части получены ДСК термограммы нагрева образцов триаконтана (C30), дотриаконтана (C32) и гексатриаконтана (C36) в области ФП-1 (Рис. 4) и повторно до состояния расплава (Рис. 5).

ДСК кривые на Рис. 5 демонстрируют два эндотермических пика: один при низкой температуре (T_{max1}) — твердофазный переход, второй при высокой температуре (T_{max2}) — плавление. Такое поведение соответствует более коротким n-алканам, рассмотренным выше, и ранее опубликованным работам [3,11,26]. Наблюдаются отличия как в температурах, так и в значениях теплот фазовых переходов. Кроме того, присутствуют особенности формы пиков твердофазных переходов для каждого из образцов.

Из анализа Рис. 4 и 5 следует, что в C36 присутствует необратимый фазовый переход ($\sim 73.5^\circ\text{C}$), связанный с изменениями между моноклинными модификациями. У гомологов C30 и C32 подобные переходы отсутствуют.

Для дальнейшего детального анализа использовались кривые повторного нагрева образцов C30 и C32. Это позволило свести к минимуму влияние дефектов на форму пиков теплоемкости. Для C36, в связи с наличием необратимого перехода, рассматривалась первоначальная кривая ДСК-нагрева.

В результате выделения эндотермических пиков твердофазных переходов (Рис. 7, черные кривые), была обнаружена их асимметричность, что свидетельствует о сложном процессе перехода.

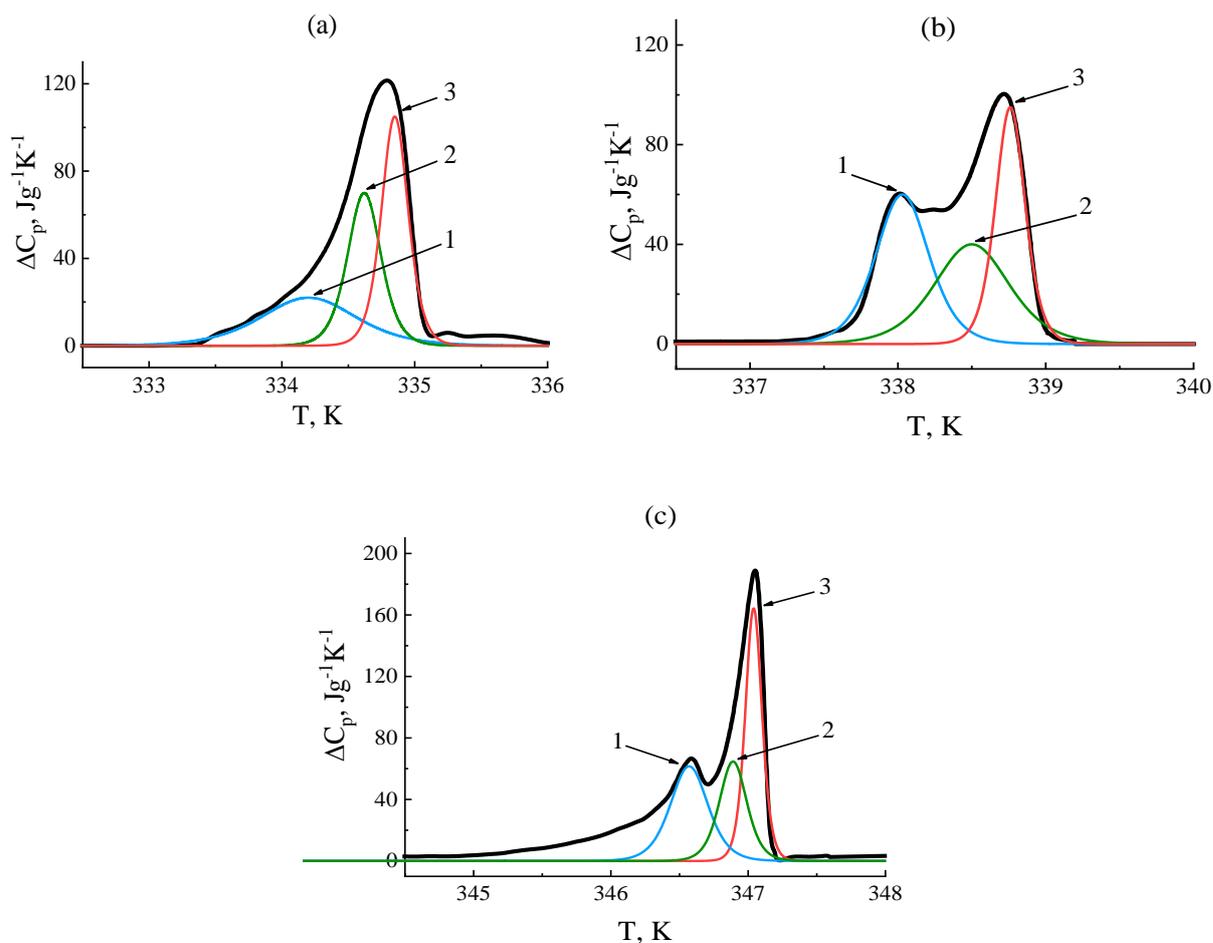


Рис. 7. Разложение экспериментальных пиков теплоемкости (черные кривые) ФП-1 на симметричные составляющие (1, 2, 3) в С30 (а), С32 (б) и С36 (с)

Анализ формы пиков осуществлялся методом, аналогичным используемому для ряда алканов С16 – С25, исходя из теории РФП, применимой к Λ -образным переходам первого рода.

Отмечено, что экспериментальные пики твердофазных переходов обладают выраженной асимметрией. Согласно теории РФП, пики должны обладать симметричной формой, соответствующей уравнению (1). Исходя из предложенного метода [35], проведен анализ и выделение симметричных компонент из асимметричных пиков. Важным условием являлось сохранение суммарной энтальпии: сумма энтальпий симметричных компонент должна равняться общей энтальпии исходного пика.

В результате анализа было выделено по три симметричных составляющих (Рис. 7, кривые 1–3); расчетные параметры приведены в таблице 1 ($\rho(\text{C30}) = 0.810$; $\rho(\text{C32}) = 0.812$; $\rho(\text{C36}) = 0.814 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$ [37]).

Для С36 не рассматривался передний затяжной фронт пика, так как эта область, вероятно, связана с возникновением конформационных дефектов, аналогичных тем, что обнаружены на исходных ДСК кривых в С30 и С32, и отсутствующих на повторных.

Таблица 1. Термодинамические параметры фазовых переходов в исследуемых образцах

Образец	№ пика	T_0	q_0	V	ΔC_m	ω	Фазовый переход
		К	Дж/г		Дж/гК	нм ³	
Триаконтан С30	1	334.20	21.0	1400	22	380	$M_{011} \rightarrow O$
	2	334.62	23.4	4000	70	975	$O \rightarrow M_{101}$
	3	334.85	28.1	5000	105	1015	$M_{101} \rightarrow R_{III}$
Дотриаконтан С32	1	338.03	29.0	2800	60	554	$M_{011} \rightarrow O$
	2	338.50	27.1	2000	40	425	$O \rightarrow M_{101}$
	3	338.77	25.4	5500	95	1247	$M_{101} \rightarrow R_{III}$
Гексатриакон тан С36	1	346.57	22.5	3800	62	992	$M_{011} \rightarrow O$
	2	346.89	17.3	5200	65	1768	$O \rightarrow M_{101}$
	3	347.04	26.5	8600	164	1909	$M_{101} \rightarrow R_{III}$

Рис. 7 демонстрирует, что каждый исследуемый образец характеризуется фазовым переходом от исходной моноклинной структуры к ротационной фазе, выраженным несколькими симметричными Λ -образными компонентами. Это свидетельствует о многоступенчатом процессе изменения ориентации молекул. Из данных таблицы 1 следует, что на разных этапах происходит появление различных типов зародышей: сначала образуются мелкие зародыши, затем более крупные и самые крупные — на финальной стадии перехода от M_{011} в R_{III} .

Таким образом, каждому тепловому пику можно сопоставить определенный этап фазового преобразования (таблица 1). Наиболее интенсивный пик (№3) можно интерпретировать как переход в ротационную фазу (R_{III}), аналогично коротким *n*-алканам [3, 6–9]. Ранее отмеченный промежуточный этап $M_{011} \rightarrow M_{101}$ осуществляется через образование орторомбической фазы (O), следовательно, пик №1 соответствует переходу $M_{011} \rightarrow O$, а пик №2 — $O \rightarrow M_{101}$.

Объединяя полученные значения ω со значениями для ряда C16 – C25 можно установить зависимость изменения фазовых объемов от длины цепи *n* (Рис. 8).

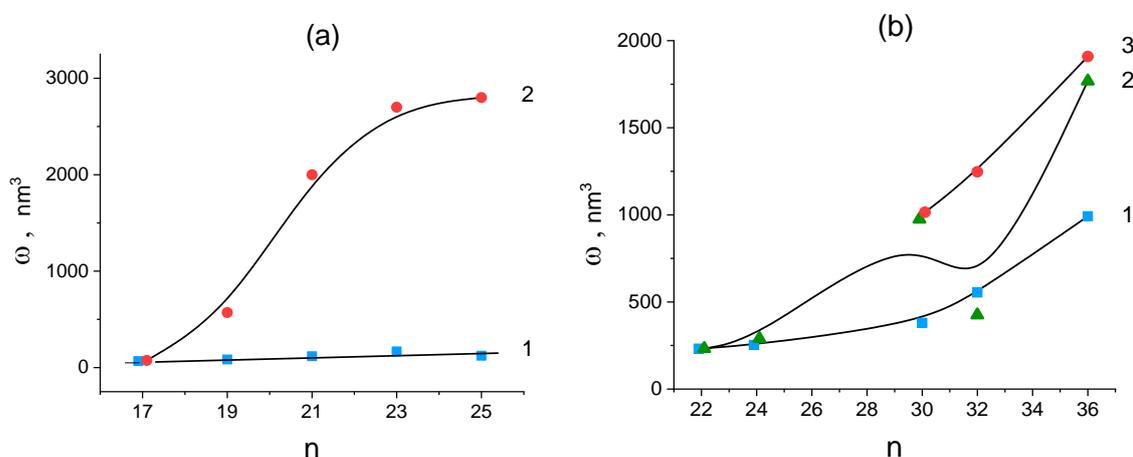


Рис. 8. Элементарные объемы превращения ω для каждой из стадий ФП-1 (1, 2, 3) в зависимости от длины цепи нечетных (а) и четных (б) *n*-алканов

Данные, представленные на Рис. 8, отчетливо иллюстрируют различие в поведении функций $\omega(n)$ для *n*-алканов разной четности.

На первой стадии в нечетных *n*-алканах ω практически постоянны независимо от длины цепи (Рис. 8а, кривая 1), как и в коротких четных *n*-алканах (Рис. 8б, кривая 1). Но при увеличении *n* в последних ($n > 24$) наблюдается значительное увеличение ω примерно вдвое, сопровождаемое дальнейшим быстрым ростом до уровня около 1000 nm^3 в диапазоне $n = 32 - 36$.

На второй стадии у нечетных *n*-алканов наблюдается значительный рост (Рис. 8б, кривая 2), достигая плато при $\omega \approx 2700 \text{ nm}^3$ для сравнительно малых

размеров молекул ($n = 25$). Четные *n*-алканы на второй стадии демонстрируют более сложную картину роста постепенно доходя до уровня $\omega \approx 2000 \text{ нм}^3$.

Третья стадия, наблюдаемая исключительно в длинных четных *n*-алканах, выделяется резко возрастающей функцией $\omega(n)$. Эта стадия ассоциируется со второй стадией в более коротких образцах, поскольку оба этапа включают переход в ротационную фазу.

Таким образом, основываясь на вышеприведенных данных, можно сделать вывод, что при твердофазном превращении длинноцепочечных *n*-алканов (С30, С32, С36):

- На первом этапе возникают зародыши орторомбической фазы O с углом наклона молекулы относительно плоскости ламели $\beta = 90^\circ$ и параметром элементарной ячейки $c = L_0$, определенными ранее для С30, С32 и С36 [38].
- На втором этапе формируются зародыши моноклинной фазы M_{101} с известными значениями $c = 4.827 \text{ нм}$ и $\beta = 106.0^\circ$ для С36 [25]; аналогичные параметры для С30 и С32 в литературе отсутствуют, но могут быть приближенно оценены исходя из значений для С36.
- Наконец, на третьем этапе появляются зародыши ротационной фазы R_{III} , параметры которой на настоящий момент не определены. Тем не менее, приблизительные значения L_0 для данной фазы в С30, С32 и С36 могут быть рассчитаны на основе результатов исследования [27].

Рост зависимости $\omega(n)$ (Рис. 8) коррелирует с утолщением ламелей *n*-алкана вследствие увеличения длины цепи *n*. Толщину ламели можно выразить как $L_0 = c \cdot \sin\beta$. Расчетные значения толщин ламелей L_0 для всех указанных фаз приведены в таблице 2.

Таблица 2. Толщины ламелей в каждой из новых фаз при твердофазном переходе

Образец	$L_0 (O)$ [38]	$L_0 (M_{101})$	$L_0 (R_{III})$
	нм	нм	нм
Триакоктан С30	4.00	3.90	4.03
Дотриакоктан	4.27	4.16	4.30

С32			
Гексатриаконтан С36	4.76	4.64	4.84

В коротких *n*-алканах с числом атомов углерода от 17 до 25 на обеих этапах твердофазного перехода образуются зародыши ротационных фаз R_I и R_{II} для нечетных и четных *n*-алканов соответственно. Так как молекулы ориентированы вертикально, толщину ламелей L_0 можно аппроксимировать формулой $L_0 = l_0 \cdot n$, где $l_0 = 0.1273$ нм – длина проекции связи С-С. Толщина нанозародыша L оценивается по уравнению $L = 1.1 \cdot \omega^{1/3}$ [36]. Число ламелей k , занятых зародышем, определяется как $k = L/L_0$. Полученные результаты расчетов показаны на Рис. 9.

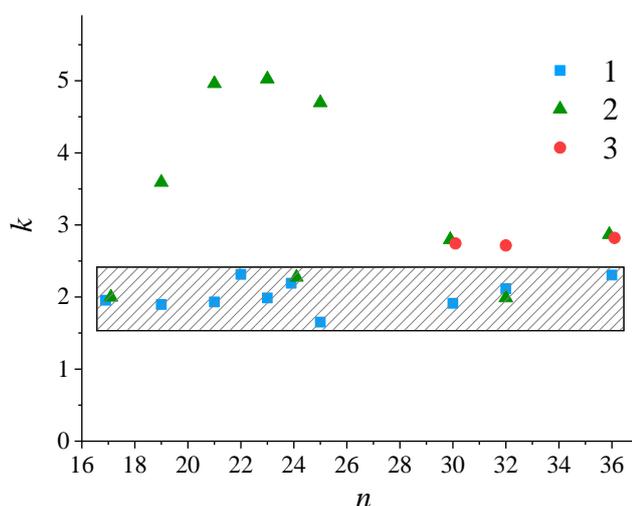


Рис. 9. Число ламелей, входящих в элементарный объем ω в зависимости от n , на первой (1), второй (2) и третьей (3) стадиях перехода

Из Рис. 9 можно сделать вывод, что увеличение зависимости $\omega(n)$, отмеченное на Рис. 8, вызвано удлинением цепей *n*-алканов. Учет этой закономерности показывает, что зародышеобразование в длинных четных *n*-алканах и более короткоцепочечных происходит схожим образом, не смотря на различия молекулярной упаковки.

Влияние габитуса нанозародышей на специфику фазовых переходов в длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах

Ранее были проведены исследования, посвященные количественной оценке фазовых превращений в гомологических сериях *n*-алканолов [39], *n*-алкандиолов [29, 30, 40 – 41], монокарбоновых и дикарбоновых кислот [42, 43]. Настоящая работа посвящена изучению серии *n*-алканов. Все перечисленные ДМК формируют ламеллярную структуру, состоящую из слоев толщиной порядка нескольких нанометров. Ламели имеют сердцевину из метиленовых звеньев –CH₂– и поверхность, образованную различными концевыми группами (например, –CH₃, –OH, –COOH).

Поскольку основу структуры молекулярных кристаллов составляют одинаковые повторяющиеся метиленовые группы –CH₂–, основное влияние на энергию взаимодействия между молекулами оказывает природа концевых групп: слабое ван-дер-ваальсово взаимодействие характерно для *n*-алканов и *n*-алканолов с метильной группой, более сильные водородные связи возникают в *n*-алканолах и монокарбоновых *n*-кислотах и удваиваются в *n*-алкандиолах и дикарбоновых *n*-кислотах. Это существенно влияет на температуру плавления, увеличивая ее за счет повышения энергии поверхностей ламелей. С ростом числа метиленовых звеньев объемные эффекты начинают преобладать, уменьшая влияние концевых групп, и свойства системы приближаются к характеристикам полиэтилена.

Температура плавления демонстрирует нелинейную зависимость от длины цепи, усиливаясь при малых значениях n вследствие значительных изменений поверхностной энергии

Изменение температуры плавления T_m исследованных молекулярных кристаллов и других ДМК относительно длины цепи n представлено на Рис. 10 [29, 30, 39 – 43]. Анализ показывает две важные тенденции: рост поверхностной энергии способствует значительному повышению температуры плавления, особенно при коротких длинах цепей $n \leq 20$; кроме того, с увеличением n зависимость температуры плавления становится нелинейной.

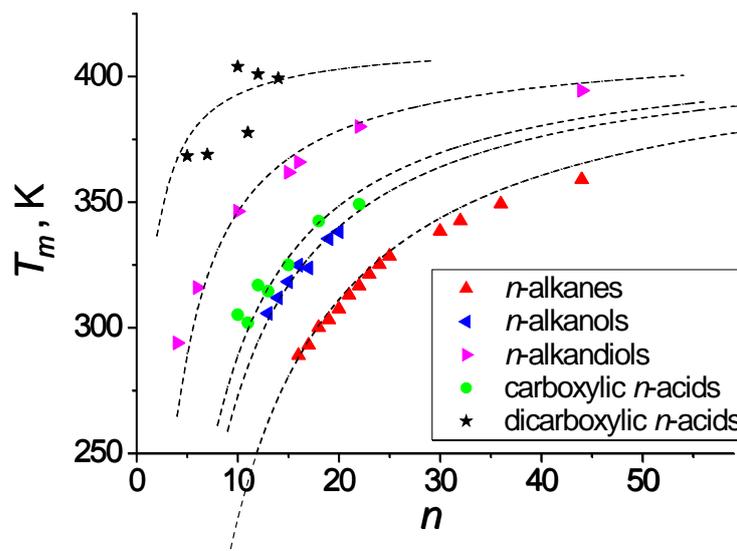


Рис. 10. Зависимость температуры плавления (T_m) длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) от числа метиленовых групп n

Рост температуры плавления T_m нелинейный вследствие проявления так называемого «размерного эффекта», типичного для мелких частиц, включая нанокристаллические слои ДМК. Особенности фазового состояния небольших частиц определяются множеством внутренних факторов, но связанных друг с другом [44 – 46]. Размерный эффект проявляется в изменении температуры фазовых превращений, включая температуру плавления. Величина сдвига температуры ΔT обусловлена несколькими факторами и в общем виде рассчитывается следующим образом:

$$\Delta T/T_0 = \gamma \cdot K / (\Delta H \cdot \rho \cdot R),$$

где γ - поверхностная энергия; ρ - плотность кристалла, ΔH – энтальпия перехода; R – характерный размер малой частицы или толщина тонкой пленки; K – коэффициент формы; $\Delta T = T_0 - T_m$, где T_0 и T_m – температуры фазового перехода в массивном материале и малой частице, соответственно.

Применительно к ДМК это уравнение записывается в следующем виде:

$$T_m = T_0 \cdot \left(1 - \frac{A}{L}\right), \quad (3)$$

где $T_0 = 414.5\text{K}$ – температура плавления полиэтилена (массивный материал); $L = a \cdot n$ – толщина ламели, n – число атомов углерода в молекулярной цепи, a

$= 0.1273$ нм – длина С–С связи вдоль оси молекулы, A – константа, зависящая от поверхностной энергии, плотности кристаллического сердечника и энтальпии перехода.

Параметры ρ и ΔH приблизительно одинаковы для всех исследуемых образцов ДМК, поскольку сердечник образован последовательностью идентичных метиленовых звеньев $-\text{CH}_2-$.

Анализируя данные, представленные на Рис. 10, можно отметить, что температуры плавления различных молекулярных кристаллов достаточно хорошо согласуются с рассчитанными зависимостями (Рис. 10, пунктирные кривые), полученной согласно (3). Значения параметра A составили следующие величины: 0.95 для дикарбоновых n -кислот; 2.25 для n -алкандиолов; 4.15 для карбоновых n -кислот; 4.68 для n -алканолов и 7.30 для n -алканов.

Однако полученные данные показывают парадоксальное поведение параметра A , пропорционального поверхностной энергии, свидетельствующее о том, что усиление межмолекулярных взаимодействий (от слабых Ван-дер-Ваальсовых до специфических, включающих образование водородных связей) сопровождается неожиданным уменьшением эффективной поверхностной энергии для кристаллов сопоставимой длины. Данный феномен противоречит исходному ожиданию увеличения поверхностной энергии пропорционально интенсивности взаимодействия концевых групп.

Это несоответствие можно объяснить структурными особенностями молекулярных кристаллов. Если предположить, что молекулярные кристаллы состоят из одиночных ламелей, тогда зависимость (3) должна была бы выглядеть иначе. Но если учитывать, что отдельные ламели формируют многослойные структуры, сохраняющие пространственный кристаллографический порядок и увеличивающие толщину эффективного кристалла, становится понятным расхождение. Таким образом, используемое значение толщины единичной ламели L существенно меньше реальной

(«эффективной») толщины L^* , что объясняет полученный эффект уменьшения поверхностной энергии.

Чтобы установить взаимосвязь между параметрами L и L^* , важно проанализировать энергетические аспекты фазового перехода и достичь равновесия между объемной и поверхностной энергией формирующихся зародышей новой фазы. Такой анализ проводился путем исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) формы тепловых пиков структурного фазового перехода первого рода [36].

Количественная оценка формы тепловых пиков, выполненная на основании теории размытых фазовых переходов (РФП), позволила определить размеры зародышей новой фазы. Установлено, что форма зародышей изменяется от нанопризматической (для *n*-алканов) до нанопризматической структуры, включающей стопку из 6-7 наложенных друг на друга ламелей, характерную для дикарбоновых кислот. Это изменение обусловлено особенностями симметрии укладки молекул внутри ламелей и самих ламелей в стопке, а также формированием димерных водородных связей между соседними ламелями [36].

Фактическая толщина ламели (L^*) рассчитывается по формуле:

$$L^* = \omega^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{E_{cn}}{E_{c1}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4)$$

где ω – объемы зародышей новой фазы, E_{c1} и E_{cn} - энергии когезии метиленовой и концевых групп, соответственно. Используемые в данной работе значения энергий когезии были заимствованы из монографии [47]: энергия когезии CH_2 -группы составляет 3.6 кДж/моль, CH_3 -группы — 4.14 кДж/моль, OH -группы — 13.4 кДж/моль, а димерной водородной связи COOH -группы равна 26.8 кДж/моль.

Приняв наименьшую поверхностную энергию *n*-алкана равной единице, получили следующую серию значений параметра L^* : *n*-алканы ($L^*_1 = 1$), *n*-алканола ($L^*_2 > 1.5$), монокарбоновые *n*-кислоты ($L^*_3 > 1.7$), *n*-алкандиолы ($L^*_4 > 3.0$), и дикарбоновые *n*-кислоты ($L^*_5 > 6.9$).

Рис. 11 демонстрирует зависимость температуры плавления T_m различных ДМК от количества метиленовых $-\text{CH}_2-$ групп в ламелях различной толщины L_{1-5}^* . Как видно из рисунка, экспериментальные данные хорошо согласуются с единой зависимостью $T_m(n)$, полученной расчетным путем согласно уравнению (3) для *n*-алканов. Таким образом, установленная зависимость $T_m(n)$ универсальна и применима ко всем классам ДМК независимо от их химического строения.

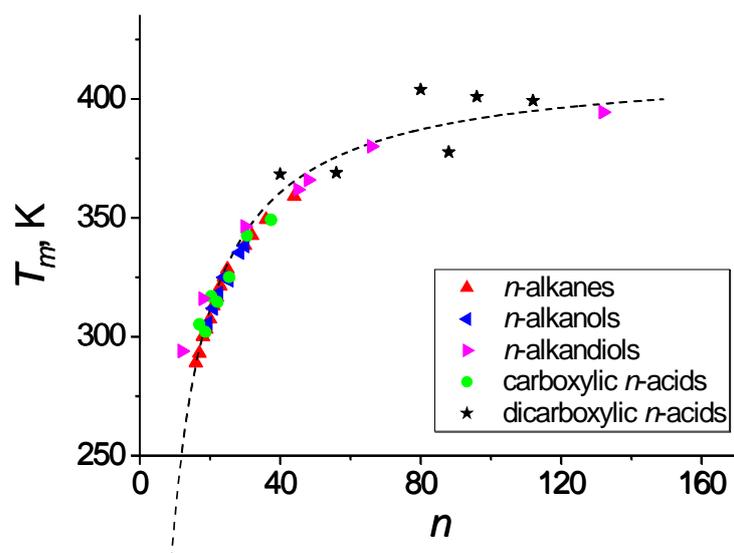


Рис. 11. Зависимость температуры плавления (T_m) длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) от числа метиленовых групп n , содержащихся в ламелях с фактической толщиной L_{1-5}^*

Ранее было отмечено, что молекулярные кристаллы при значительном росте количества мономеров типа $-\text{CH}_2-$ утрачивают специфические характеристики и приобретают свойства, присущие полиэтилену. Исследование процессов плавления и кристаллизации ламеллярных полимерных структур, включая полиэтилен, часто основывается на применении уравнения Томсона-Гиббса [48, 49]:

$$T_m = T_0 \left(1 - \frac{2\gamma}{\Delta H_0 \cdot \rho \cdot L_0} \right), \quad (5)$$

Оно эквивалентно уравнению (3), где в качестве размерного параметра выступают толщина ламели (L_0), торцевая поверхностная энергия (γ),

энтальпия ΔH_0 и температура плавления T_0 идеального кристалла. Например, для полиэтилена $\Delta H_0 = 290$ Дж/г, $T_0 = 414.5$ К [50].

При расчетах обычно игнорируют боковую поверхностную энергию, так как при значительных поперечных размерах доминирует вклад торцевой поверхности. Молекулярные кристаллы объединяют признаки маленьких частиц, подверженных влиянию размера фаз, и полимеров с характерной многослойностью и наноразмерной толщиной слоев, что делает необходимым учет реальной («эффективной») толщины слоистых кристаллов.

Анализируя влияние температуры плавления ламеллярных кристаллов полиэтилена, авторы работы [50] изучили широкий спектр образцов. Полученные значения приведены на Рис. 12 в виде зависимости T_m от обратного значения толщины ламели. Экспериментальные значения хорошо соответствуют уравнению (5) представленному на рисунке в виде пунктирной прямой.

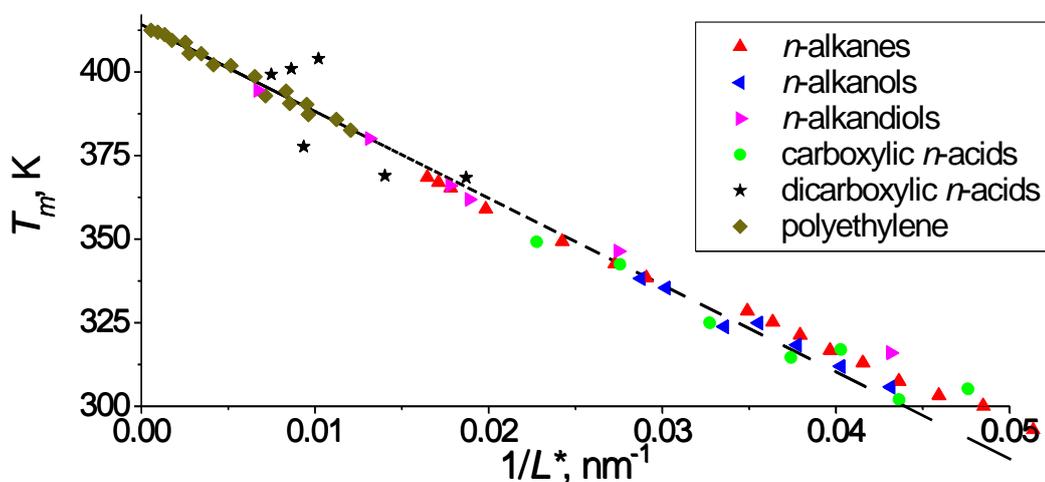


Рис. 12. Зависимость температуры плавления (T_m) полиэтилена [51] и длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) от толщины ламели

На данном рисунке также приведены значения температуры плавления T_m рассмотренных выше ДМК, в том числе полученные в работе для *n*-алканов, относительно обратных толщин L^*_{1-5} . Наблюдается хорошее совпадение экспериментальных точек с линейной зависимостью, характерной для

полиэтилена. Однако проявляются расхождения с теоретической линией для короткоцепочечных молекул ДМК.

Вероятно, причина отклонений кроется в нарушении универсального межмолекулярного взаимодействия метиленовых звеньев $-\text{CH}_2-$, обусловленного влиянием концевых групп ($-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$, $-\text{COOH}$). Последние создают значительные пространственные препятствия для упорядоченной укладки метиленовых звеньев внутри ламели, формируя дефекты слоистой структуры. Из-за этого кристаллизация и восстановление универсального взаимодействия метиленовых групп возможно лишь при понижении температуры либо исключается полностью. В результате образуется мезофаза с характеристиками, близкими к жидким кристаллам [39, 42, 43].

Исходя из уравнения (4), уменьшение параметра E_{cl} ведет к увеличению величины L^* , а удаленные от экстраполяционной прямой точки стремятся приблизиться к ней. Таким образом, явление формирования специфических промежуточных фаз в короткоцепочечных структурах усиливает родство между ДМК и полиэтиленом.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ ДСК кривых гомологов *n*-алканов выявил сильную зависимость термодинамических характеристик ФП-1 от симметрии молекул, в отличие от ФП-2. Расчет элементарных объемов превращений методом ренормгрупповой теории подтвердил большую плотность упаковки молекул четных алканов, что объясняет увеличенные размеры нанозародышей (~в два раза больше).

Исследование профилей ДСК кривых различных *n*-алканов продемонстрировало выраженную зависимость термодинамических характеристик первого фазового перехода (ФП-1) от молекулярной симметрии, тогда как для второго перехода (ФП-2) такая связь отсутствует.

Теория РФП позволила установить связь размеров нанозародышей новой фазы с молекулярной симметрией *n*-алканов. Увеличение их объемов в четных *n*-алканах объясняется более плотной упаковкой молекул в триклинных ячейках. Впервые показано влияние эффекта четности на ключевые свойства *n*-алканов — температуру перехода, величину гистерезиса и размер элементарных областей превращения. Эффект четности затрагивает не только традиционные макроскопические параметры, но и проявляет себя на уровне тонких структурных преобразований на наноразмерном масштабе.

Исследования длинных четных *n*-алканов позволили впервые выявить общую схему многостадийных фазовых превращений в твердом состоянии для гомологов $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$ и $C_{36}H_{74}$.

Обнаружено, что твердофазный переход состоит из трех этапов: $M_{011} \rightarrow O$; $O \rightarrow M_{101}$; $M_{101} \rightarrow R_{III}$, каждый из которых представляет собой отдельный гетерогенный процесс. Следовательно, переход от начальной моноклинной фазы M_{011} к конечной ротационной фазе M_{011} осуществляется поэтапно через промежуточные орторомбическую O и вторую моноклинную M_{101} фазы. Предполагается, что подобный механизм применим ко всем *n*-алканам с начальными фазами M_{011} и финальной фазой R_{III} .

Первый этап $M_{011} \rightarrow O$ характеризуется изменением ориентации молекул из наклоненного положения в плоскости *bc* к вертикальному положению,

зародыш охватывает две ламели. Следующий этап $O \rightarrow M_{101}$ возвращает молекулы обратно в моноклинную форму, но теперь с другим направлением наклона в плоскости ac , при этом число ламелей зародыша увеличивается до двух-трех. Завершающий этап $M_{101} \rightarrow R_{III}$ переводит n -алкан в триклинную ротационную фазу, позволяющую молекулам в ламелях дискретно вращаться, и формирует наиболее крупные зародыши, включающие три ламели. Общая картина твердофазных превращений аналогична той, что наблюдается в коротких n -алканах, но многоэтапность процесса в длинных четных n -алканах показывает большую сложность их фазовых перестроений.

Анализ температур плавления различных типов длинноцепочечных молекулярных кристаллов с разной длиной цепи показал, что форма элементарных объемов фазового превращения непосредственно влияет на температуру самого фазового перехода. По мере увеличения количества повторяющихся метиленовых групп соотношение между объемной и поверхностной энергиями изменяется настолько, что у ДМК исчезают уникальные термодинамические свойства и они начинают вести себя подобно полиэтилену.

СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ АВТОРА ПО ТЕМЕ ИССЛЕДОВАНИЯ

1. Borisov A. K., Egorov V. M., Marikhin V. A. An investigation of the thermodynamic properties of molecular crystals by the differential scanning calorimetry // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — Vol. 1236. — Art. № 012010.
2. Borisov A. K., Egorov V. M., Marikhin V. A. An investigation of the thermodynamic properties of long-chain molecular crystals and the possibility of their application as phase change materials // Journal of Physics: Conference Series. — 2019. — Vol. 1400. — Art. № 055020.
3. Егоров В. М., Борисов А. К., Марихин В. А. Энергоемкость РСМ-материалов на основе n-алканов // Письма в ЖТФ. — 2019. — Т. 45, вып. 23. — С. 38–42.
4. Borisov A. K., Egorov V. M., Marikhin V. A. Investigation of the influence of the nano-nuclei habit on the specifics of phase transitions in long-chain molecular crystals and polymers // Journal of Physics: Conference Series. — 2020. — Vol. 1697. — Art. № 012102.
5. Егоров В. М., Борисов А. К., Марихин В. А. Анализ процесса образования нанозародышей при структурном фазовом переходе в молекулярных кристаллах нормальных алканов // Физика твердого тела. — 2021. — Т. 63, вып. 3. — С. 406–412.
6. Борисов А. К., Марихин В. А., Егоров В. М. Динамика фазовых переходов в гомологическом ряду N-алканов разной четности // Известия КБГУ. — 2023. — Т. 13, № 4. — С. 43–48.
7. Борисов А. К., Марихин В. А., Егоров В. М. Эффект четности — симметрии молекул n-алканов // ФТТ. — 2024. — Т.66, №5. — С.752–757.
8. Борисов А. К., Гурьева С. А., Егоров В. М., Марихин В. А. Гетерогенная природа многостадийных твердофазных переходов в четных нормальных алканах — триаконтане, дотриаконтане и гексатриаконтане // ФТТ. — 2024. — Т. 66, № 10. — С. 1810–1819.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Китайгородский А. И. Молекулярные кристаллы. — М.: Наука, 1971. — 424 с.
2. Broadhurst M. G. An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* — 1962. — Vol. 66A, № 3. — P. 241–249.
3. Briard A.-J., Bouroukba M., Petitjean D., Hubert N., Dirand M. Experimental enthalpy increments from the solid phases to the liquid phase of homologous n-alkane series (C18 to C38 and C41, C44, C46, C50, C54, and C60) // *J. Chem. Eng. Data.* — 2003. — Vol. 48, № 3. — P. 497–513.
4. Müller A. The crystal structure of the normal paraffins at temperatures ranging from that of liquid air to the melting points // *Proc. Royal Soc. Lond.* — 1930. — Vol. A127. — P. 417–430.
5. Müller A. An X-ray investigation of normal paraffins near their melting points // *Proc. Royal Soc.* — 1932. — Vol. A138, № 836. — P. 514–530.
6. Sirota E. B., King H. E., Singer D. M., Shao H. H. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study // *J. Chem. Phys.* — 1993. — Vol. 98, № 7. — P. 5809–5824.
7. Sirota E. B., Singer D. M. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes // *J. Chem. Phys.* — 1994. — Vol. 101, № 12. — P. 10873–10882.
8. Nene S., Karhu E., Flemming R. L., Hutter J. L. A diffusionless transition in a normal alkane // *J. Cryst. Growth.* — 2009. — Vol. 311. — P. 4770–4777.
9. Blázquez-Blázquez E., Barranco-García R., Cerrada M. L., Martínez J. C., Pérez E. Synchrotron and Raman Study of the Rotator Phases and Polymorphism in Tricosane Paraffin // *Polymers.* — 2020. — Vol. 12, № 6. — P. 1341.

10. Cholakova D., Tsvetkova K., Tcholakova S., Denkov N. Rheological properties of rotator and crystalline phases of alkanes // *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* — 2022. — Vol. 634. — P. 127926.
11. Earnest C. M., Jones J., Dunn A. On the Study of Thermal Transitions in Selected n-Paraffins Using Differential Scanning Calorimetry // *Thermo.* — 2022. — Vol. 2. — P. 302–311.
12. Doucet J., Denicolo I., Craievich A. X-ray study of the "rotator" phase of the odd-numbered paraffins C₁₇H₃₆, C₁₉H₄₀, and C₂₁H₄₄ // *The Journal of Chemical Physics.* — 1981. — Vol. 75, № 3. — P. 1523–1529.
13. Ungar G. Structure of Rotator Phases in n-Alkanes // *J. Chem. Phys.* — 1983. — Vol. 87, № 4. — P. 689–695.
14. Shearer H. M. M., Vand V. The Crystal Structure of the Monoclinic Form of n-Hexatriacontane // *Acta Cryst.* — 1956. — Vol. 9. — P. 379.
15. Teare P. W. The Crystal Structure of Orthorhombic Hexatriacontane C₃₆H₇₄ // *Acta Cryst.* — 1959. — Vol. 12. — P. 294.
16. Keller A. Some new habit features in crystals of long chain compounds. Part I. Paraffins // *Philos. Mag.* — 1961. — Vol. 6. — P. 329.
17. Schaerer A. A., Busso C. J., Smith A. E., Skinner L. B. Properties of Pure Normal Alkanes in the C₁₇ to C₃₆ Range // *J. Am. Chem. Soc.* — 1955. — Vol. 77. — P. 2017.
18. Templin P. R. Coefficient of volume expansion for petroleum waxes and pure n-paraffins // *Ind. Eng. Chem.* — 1956. — Vol. 48. — P. 154.
19. Sullivan P. K. Solid-phase behavior of several long-chain n-paraffins, esters, and a ketone // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* — 1974. — Vol. 78A, № 2. — P. 129.
20. Takamizawa K., Ogawa Y., Oyama T. Thermal behavior of n-alkanes from n-C₃₂H₆₆ to n-C₈₀H₁₆₂, synthesized with attention paid to high purity // *Polym. J.* — 1982. — Vol. 14, № 6. — P. 441.
21. Atkinson C. M. L., Richardson M. J. Phase behaviour of n-alkanes and polyethylene. A thermodynamic study // *Trans. Faraday Soc.* — 1969. — Vol. 65. — P. 1749.

22. Sullivan P. K., Weeks J. J. The intensity as a function of temperature of the low-angle x-ray diffraction maxima of the n-paraffins: Hexatriacontane, tetratetracontane, and Tetranonacontane // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* — 1970. — Vol. 74A, № 2. — P. 203.
23. Asano T. Solid-solid phase transition of hexatriacontane (n-C₃₆H₇₄) // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1985. — Vol. 54, № 4. — P. 1403.
24. Asano T., Mina M. F., Hatta I. Twin Formation Mechanism in the Solid-Solid Phase Transition of Normal Hexatriacontane (n-C₃₆H₇₄) // *J. Phys. Soc. Jpn.* — 1996. — Vol. 65, № 6. — P. 1699.
25. Mina M. F., Asano T., Takahashi H., Hatta I., Ito K., Amemiya Y. Dynamic Investigation of the Solid-Solid Phase Transition of Normal-Alkane (Hexatriacontane) by Simultaneous Measurements with Differential Scanning Calorimetry, Small-Angle X-Ray Scattering and X-Ray Television Detector // *Jpn. J. Appl. Phys.* — 1997. — Vol. 36. — P. 5616.
26. Tozaki K.-i., Inaba H., Hayashi H., Quan C., Nemoto N., Kimura T. Phase transitions of n-C₃₂H₆₆ measured by means of high resolution and super-sensitive DSC // *Thermochimica Acta.* — 2003. — Vol. 397. — P. 155.
27. Doucet J., Denicolò I., Craievich A. F., Germain C. X-ray study of the rotator phase of paraffins (iv): C₂₇H₅₆, C₂₈H₅₈, C₂₉H₆₀, C₃₀H₆₂, C₃₂H₆₆, and C₃₄H₇₀ // *J. Chem. Phys.* — 1984. — Vol. 80, № 4. — P. 1647.
28. Ogawa Y., Nakamura N. Phase Transitions of Pure Long-Chain. α,ω -Alkanediols from C₁₃ to C₂₄. // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* — 1999. — Vol. 72. — P. 943.
29. Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Особенности фазовых переходов первого рода в 1,22-докосандиоле и 1,44-тетратетракондандиоле // *Высокомолек. соедин.* — 2006. — Т. 48А. — С. 2138.
30. Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Фазовые переходы в α,ω -алкандиолах с разной длиной цепи // *Высокомолек. соедин.* — 2005. — Т. 47Б. — С. 2191.

31. Illers K. Die ermittlung des schmelzpunktes von kristallinen polymeren mittels wärmeflusskalorimetrie (DSC) // Eur. Polym. J. — 1974. — Vol. 10. — P. 911.
32. Малыгин Г. А. К теории размытых мартенситных переходов в сегнетоэластиках и сплавах с памятью формы // ФТТ. — 1994. — Т. 36, № 5. — С. 1489.
33. Малыгин Г. А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы // Ж. УФН. — 2001. — Т. 171. — С. 187.
34. Фишер М. Природа критического состояния. — М.: Мир, 1968. — 221 с.
35. Егоров В. М., Борисов А. К., Марихин В. А. Анализ процесса образования нанозародышей при структурном фазовом переходе в молекулярных кристаллах нормальных алканов // ФТТ. — 2021. — Т. 63, № 3. — С. 406.
36. Егоров В. М., Марихин В. А. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах парафинового ряда: генэйкозана и докозана // ФТТ. — 2016. — Т. 58, № 11. — С. 2269.
37. Haynes W. M. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 96th ed. — Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor and Francis, 2015. — 2677 p.
38. Nyburg S. C., Potworowski J. A. Prediction of Units Cells and Atomic Coordinates for the n-Alkanes // Acta Cryst. B. — 1973. — Vol. 29. — P. 347.
39. Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Фазовые переходы в парафинах, n-алканоспиртах и -алкандиолах с разной длиной цепи // ФТТ. — 2008. — Т. 50. — С. 126.
40. Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П., Nakamura N. Особенности фазовых переходов в молекулярных кристаллах диолов // ФТТ. — 2009. — Т. 51. — С. 2006.
41. Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Фазовые переходы в парафинах, n-алканоспиртах и α,ω -алкандиолах с разной длиной цепи // Высокомол. соед. — 2007. — Т. 49(A). — С. 2182.

42. Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах карбоновых кислот // *Высокомол. соед.* — 2011. — Т. 53, № 10. — С. 1722.
43. Егоров В. М., Марихин В. А., Мясникова Л. П. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах дикарбоновых кислот // *ФТТ.* — 2013. — Т. 55. — С. 975.
44. Гладких Н. Т., Дукаров С. В., Крышталь А. П., Ларин В. И., Сухов В. Н., Богатыренко С. И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных пленках. — Харьков: ХНУ им. В. Н. Каразина, 2004. — 276 с.
45. Гусев А. И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Наука, 2007. — 416 с.
46. Gusev A. I., Rempel A. A. Nanocrystalline Materials. — *Intern. Sci. Publ.*, 2004. — 351 p.
47. Аскадский А. А., Колмакова Л. К., Тагер А. А., Слонимский Г. Л., Коршак В. В. Об оценке энергии когезии низкомолекулярных жидкостей и полимеров // *Высокомол. соед.* — 1977. — Т. 19А, № 5. — С. 1004.
48. Lauritzen J. I., Hoffman J. D. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution // *J. Res. Nat. Stand.* — 1960. — Vol. 64A. — P. 73.
49. Hoffman J. D., Weeks J. J. Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene // *J. Res. Nat. Stand.* — 1962. — Vol. 66A. — P. 13.
50. Вундерлих Б. Физика макромолекул. Т. 3. — М.: Мир, 1984. — 484 с.