

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки  
Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук

на правах рукописи

Борисов Артем Константинович

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

Специальность 1.3.8 – физика конденсированного состояния

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата физико-математических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических наук  
Марихин Вячеслав Александрович

Санкт-Петербург – 2026

## ОГЛАВЛЕНИЕ

<b>Введение</b> .....	5
Актуальность темы .....	5
Цель работы .....	7
Задачи работы.....	7
Научная новизна.....	8
Практическая значимость.....	9
Методология и методы исследования.....	11
Основные положения, выносимые на защиту.....	11
Достоверность и апробация работы .....	12
Личный вклад .....	13
Публикации.....	13
Структура и объем работы .....	13
<b>Глава 1. Обзор литературы</b> .....	14
1.1. Характеристика длинноцепочечных молекулярных кристаллов .....	14
1.1.1. <i>Введение</i> .....	14
1.1.2. <i>Структурные особенности</i> .....	15
1.1.3. <i>Температурный полиморфизм n-алканов</i> .....	18
1.2. Характеристика сверхвысокомолекулярного полиэтилена .....	22
1.3. Фазовые переходы.....	25
1.3.1. <i>Идеальные фазовые переходы</i> .....	27
1.3.2. <i>Размытые фазовые переходы</i> .....	29
1.3.3. <i>Особенности фазовых переходов в ДМК</i> .....	34
1.4. Материалы с изменяющейся фазой .....	38
1.4.1. <i>n-алканы как РСМ</i> .....	44
1.4.2. <i>Энергоемкость n-алканов</i> .....	47
1.5. Выводы к Главе 1.....	49
<b>Глава 2. Методы исследования</b> .....	51
2.1. Основы метода дифференциальной сканирующей калориметрии .....	51

2.1.1. Методы термического анализа .....	51
2.1.2. Техника подготовки образца .....	53
2.1.3. Калибровка прибора ДСК .....	53
2.1.4. Интерпретация ДСК кривых .....	54
2.2. Влияние скорости нагрева в методе ДСК .....	55
2.3. Подготовка образцов и проведение ДСК эксперимента .....	57
2.4. Выводы к Главе 2.....	58
<b>Глава 3. Влияние скорости нагрева на развитие фазовых переходов.....</b>	<b>60</b>
3.1. Калориметрический анализ .....	60
3.2. Количественный анализ кинетики фазовых переходов .....	64
3.3. Определение истинных температур фазовых переходов .....	71
3.4. Выводы к Главе 3.....	73
<b>Глава 4. Кинетика твердофазных переходов в n-алканах разной четности ...</b>	<b>76</b>
4.1. Калориметрический анализ .....	76
4.2. Термодинамические параметры ФП.....	78
4.3. Анализ кинетики развития твердофазного перехода.....	83
4.4. Выводы к Главе 4.....	89
<b>Глава 5. Многоступенчатый механизм твердофазных превращений в n-алканах .....</b>	<b>91</b>
5.1. Многообразие кристаллических и ротационных фаз в генейкозане, трикозане и пентакозане .....	91
5.1.1. Калориметрический анализ .....	91
5.1.2. Характеристика температурного полиморфизма .....	92
5.1.3. Анализ размытых фазовых переходов.....	94
5.1.4. Последовательность фазовых превращений.....	96
5.2. Структурные трансформации триаконтана, дотриаконтана и гексатриаконтана при переходе в ротационную фазу .....	99
5.2.1. Калориметрический анализ .....	99
5.2.2. Количественный анализ структурных фазовых переходов.....	101
5.2.3. Многостадийный механизм твердофазного перехода .....	103

5.2.4. Особенности формирования нанозародышей в гомологическом ряду <i>n</i> -алканов.....	104
5.3. Выводы к Главе 5.....	108
<b>Глава 6. Разработка РСМ на основе <i>n</i>-алканов .....</b>	<b>110</b>
6.1. Эффективность применения <i>n</i> -алканов в качестве РСМ .....	110
6.2. Метод оценки теплопроводности с помощью ДСК.....	115
6.3. Разработка композиционных РСМ .....	118
6.3.1. Приготовление композитов на основе <i>n</i> -алканов .....	118
6.3.2. Калориметрический анализ .....	119
6.3.3. Количественный анализ ФП-1.....	122
6.4. Выводы к Главе 6.....	123
<b>Глава 7. Общность термодинамических свойств длинноцепочечных молекулярных кристаллов и полимеров .....</b>	<b>125</b>
7.1. Размерный эффект в ДМК .....	125
7.2. Влияние габитуса нанозародышей на специфику фазовых переходов .	127
7.3. Зависимость температур плавления углеводородов от надмолекулярной структуры .....	129
7.4. Выводы к Главе 7.....	132
<b>Глава 8. Исследование твердофазного перехода в сверхвысокомолекулярном полиэтилене .....</b>	<b>133</b>
8.1. Моноклинная фаза в СВМПЭ .....	133
8.2. Калориметрический анализ .....	134
8.3. Количественный анализ твердофазного перехода .....	137
8.4. Габитус и локализация нанозародышей.....	138
8.5. Выводы к Главе 8.....	143
<b>Заключение.....</b>	<b>145</b>
<b>Список публикаций автора по теме диссертации .....</b>	<b>148</b>
<b>Благодарности.....</b>	<b>150</b>
<b>Список сокращений и условных обозначений.....</b>	<b>151</b>
<b>Список литературы.....</b>	<b>152</b>

## Введение

### Актуальность темы

Выяснение природы и эволюции фазовых переходов в конденсированных средах, включая полимеры и длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК), является одной из важнейших задач физики твердого тела. В настоящее время фазовые переходы подразделяют на два основных типа – переходы первого и второго рода. Оба типа фазовых переходов в полимерах и олигомерах – обычное явление, и они могут быть инициированы различными внешними воздействиями, включая температуру, механические напряжения, гидростатическое давление, электрические и магнитные поля. Таким образом, фазовые переходы реализуются практически во всех технологических процессах получения и переработки полимерных материалов, что и определяет практическую важность их исследования.

Многообразие температурных фазовых переходов в ДМК представляет большой научный интерес для исследований, поскольку в этих соединениях проявляется набор фазовых переходов различных типов. Оказалось, что в них реализуются не только фазовые переходы первого и второго рода, но и твердофазные превращения промежуточных типов, число и последовательность которых существенно видоизменяются при выборе того или иного гомолога ДМК.

Наибольшее число исследований фазовых переходов в ДМК выполнено на простейших представителях семейства – нормальных алканах (н-алканах), вследствие многообразия их полиморфных состояний, а также в силу коммерческой доступности в широком диапазоне длин цепей в монодисперсном виде по молекулярной массе с точностью до одной С-С связи, что открывает принципиально новые возможности установления количественных взаимосвязей структура-свойство.

В зависимости от длины цепи  $n$  (числа атомов углерода в цепи  $C_nH_{2n+2}$ ) и четности  $n$ , определяющей симметрию молекулы (цис/транс), н-алканы принимают

кардинально отличающиеся своей симметрией кристаллические фазы (триклинные, моноклинные, орторомбические), которые при нагревании могут претерпевать структурные фазовые превращения, связанные как с изменением симметрии кристаллической фазы, так и с переходом в ротационную фазу, характеризующуюся появлением дискретного вращения молекул вокруг своих главных осей. В настоящее время установлено пять типов ротационных фаз, отличающихся симметрией и числом равновероятных ориентаций молекул, проявляющихся в n-алканах разных длин цепей в определенных температурных интервалах вблизи температур плавления/кристаллизации.

Активные исследования последних лет совместно с более ранними работами позволили охарактеризовать последовательности полиморфных состояний и типы фазовых переходов между ними в большом числе n-алканов, однако в литературе все еще встречаются пробелы и ряд противоречий относительно проявления тех или иных кристаллических и ротационных фаз в конкретных гомологах n-алканов, что делает необходимым проведение дополнительных фундаментальных исследований. Кроме этого, недостаточно внимания уделяется исследованию кинетики развития фазовых переходов, что чрезвычайно важно для понимания процессов перестройки молекулярной структуры на всех иерархических уровнях структурной организации ДМК.

Актуальность исследования n-алканов подкрепляется их большим практическим значением. Являясь недорогими и доступными органическими соединениями, обладающими высокой энергоемкостью, n-алканы представляют собой перспективные материалы с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM), разработка которых направлена на решении проблем перехода к экологически чистой ("зеленой") и ресурсосберегающей энергетике. Кроме этого, схожесть надмолекулярной структуры n-алканов и полиэтилена позволяет использовать монодисперсные n-алканы в качестве модельных объектов для полидисперсного и химически дефектного полиэтилена при установлении количественных обобщающих закономерностей структура-свойства.

## **Цель работы**

Выявление специфики термодинамических свойств, особенностей температурных фазовых переходов и кинетики гетерогенных твердофазных переходов в монодисперсных длинноцепочечных молекулярных кристаллах и полимерах.

## **Задачи работы**

Выяснение влияния условий проведения калориметрического эксперимента на получение корректных результатов методом дифференциальной сканирующей калориметрии.

Анализ гомологического ряда *n*-алканов разной четности, отличающихся симметрией укладки молекул, методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Выявление особенностей фазовых переходов в циклах нагревание-охлаждение в четных и нечетных *n*-алканах.

Установление последовательности кристаллических и ротационных фаз при нагревании нечетных *n*-алканов (генийкозана, трикозана и пентакозана), отличающихся сложноустроенным полиморфизмом, а также четных *n*-алканов (триаконтана, дотриаконтана и гексатриаконтана) с исходной моноклинной симметрией укладки молекул.

Оценка эффективности применения *n*-алканов в качестве материалов с изменяющейся фазой. Поиск путей улучшения практически важных свойств материалов с изменяющейся фазой.

Сравнительное исследование длинноцепочечных молекулярных кристаллов и полимеров методом дифференциальной сканирующей калориметрии, установление взаимосвязи термодинамических свойств ДМК и сверхвысокомолекулярного полиэтилена.

Выявление особенностей развития твердофазных переходов в полимерах, на примере фазового перехода моноклинная – орторомбическая фаза в сверхвысокомолекулярном полиэтилене. Определение мест возможного

расположения исходной моноклинной фазы в надмолекулярной структуре полимера.

### Научная новизна

Впервые установлено, что твердофазный переход в *n*-алканах, сопровождающийся изменением симметрии кристаллической упаковки молекул, является размытым фазовым переходом и развивается гетерогенно путем образования нанометровых зародышей новой фазы в объеме предшествующей.

Показано, что в гомологическом ряду *n*-алканов эффект четности, обусловленный различием симметрии молекул, проявляется не только в различии обычно наблюдаемых макроскопических параметров твердофазного перехода, но и на наноуровне, в особенностях структурных превращений молекулярной упаковки *n*-алканов.

Впервые выявлено, что переход из исходной кристаллической фазы в ротационную происходит единым образом в генейкозане  $C_{21}H_{44}$ , трикозане  $C_{23}H_{48}$  и пентакозане  $C_{25}H_{52}$  через две промежуточные кристаллические фазы:  $O_i \rightarrow O_{dci} \rightarrow M_{dci} \rightarrow R_V$ . Последующий переход в жидкое состояние в генейкозане развивается через две ротационные фазы:  $R_V \Rightarrow R_I \xrightarrow{53^\circ C}$  жидкость, тогда как в трикозане и пентакозане последовательность фаз оказалась более сложной:  $R_V \Rightarrow R_I \xrightarrow{53^\circ C} R_{II} \xrightarrow{53^\circ C}$  жидкость.

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 осуществляется последовательно через две промежуточные фазы – орторомбическую и высокотемпературную моноклинную.

Предложен метод многократного увеличения коэффициента теплопроводности *n*-алканов, связанный с перестройкой надмолекулярной структуры путем введения дополнительных центров кристаллизации, что чрезвычайно важно для их применения в качестве материалов с изменяющейся фазой.

Впервые установлено, что твердофазный переход моноклинная орторомбическая фаза в сверхвысокомолекулярном полиэтилене развивается гетерогенно путем образования нанозародышей новой фазы. Выявлены места возможной локализации исходной моноклинной фазы в надмолекулярной структуре полимера.

### **Практическая значимость**

Помимо высокой значимости для фундаментальных исследований, ДМК, в особенности *n*-алканы, являются одними из наиболее перспективных материалов с изменяющейся фазой (PCM) вследствие высокой энергоемкости и возможности вариации температур фазовых переходов путем выбора определенного гомолога. Широкое использование PCM позволит частично отказаться от необходимости использования источников тепла, непрерывно требующих для своей работы дополнительных энергоресурсов, поскольку PCM могут преобразовать потоки тепловой энергии от различных внешних источников за счет собственных тепловых эффектов в результате фазовых переходов.

В настоящее время существует большое разнообразие PCM с рабочими температурами от -50 до 1300°C, в качестве которых используют как органические, так и неорганические соединения. Выбор определенного вещества для функционирования PCM в конкретном температурном интервале осуществляется подбором соответствующей температуры фазового перехода, при которой запасается латентное тепло, лежащее в основе необходимых процессов преобразования тепловой энергии. Гомологические ряды ДМК могут обеспечить температуру работы PCM в практически важном диапазоне от -50 до 120°C, в том числе для поддержания комфортных условий жизнедеятельности людей и функционирования оборудования в экстремальных условиях южных и северных широт.

Наибольшее распространение в качестве PCM из гомологов ДМК получили *n*-алканы, ввиду относительной простоты своей структуры и невысокой стоимости. Варьированием длины цепи *n*-алканов, а также состава их смесей можно

существенно видоизменять теплофизические характеристики получаемых материалов для конкретных применений в качестве РСМ. Проведение систематических исследований в циклах нагревание-охлаждение на отдельных гомологах ДМК позволит прогнозировать поведение РСМ в реальных условиях и научно-обоснованно выбирать подходящий материал, что повысит эффективность применения ДМК n-алканов как в смесях, так и индивидуально. Кроме того, за счет создания композитов на основе n-алканов удастся существенно улучшить практически важные характеристики РСМ, такие как энергоемкость и теплопроводность.

С другой стороны, n-алканы служат удобными модельными объектами для полимеров благодаря своей простой структуре и высоким показателям чистоты. Существенное многообразие молекулярных и надмолекулярных структур в полимерах, содержащих обилие дефектов различного рода, приводит к невозможности установления корректных структурных закономерностей фазовых переходов на количественном уровне. Для решения подобных проблем используют модельные объекты, которые должны иметь схожую с полимерами молекулярную и надмолекулярную организации и в тоже время максимально простую структуру с минимальным количеством дефектов. N-алканы схожи по строению молекулярной и надмолекулярной организации с полиэтиленом высокой плотности (ПЭВП), в том числе со сверхвысокомолекулярным полиэтиленом (СВМПЭ), что делает их наиболее удачными модельными соединениями для решения дискуссионных вопросов. Исследуя свойства n-алканов на наноуровне, можно получать базовые сведения, которые можно распространить на более протяженные полимерные цепи. Эти знания помогают устанавливать корректные количественные связи между структурой и свойствами, что особенно важно, например, для разработки сверхпрочных высокомодульных СВМПЭ волокон, занимающих лидирующее положение среди всех типов наполнителей для композиционных материалов, включая наиболее прочные прокатанные стальные проволоки, по такому важному показателю, как удельные механические характеристики на единицу веса.

## **Методология и методы исследования**

При выполнении настоящей работы основным методом исследования была выбрана дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Метод ДСК является одним из высокоинформативных методов, позволяющих получить количественную информацию о термодинамических параметрах исследуемого материала, следить за их изменениями при вариации внешних условий, а также исследовать процесс развития фазовых переходов.

Отличительной особенностью наших исследований методом ДСК является то, что для каждого образца записывается серия термограмм при широкой вариации скоростей сканирования, что позволяет специально разработанным методом устранить методические погрешности, обусловленные эффектами термосопротивления, и получить истинные значения термодинамических параметров. Применение, развитой Г.А. Малыгиным, теории размытых фазовых переходов позволяет, на основе анализа формы пиков теплоемкости в областях твердофазных переходов, определить размеры устойчивых нанозародышей новой фазы, возникающих при гетерогенном фазовом переходе. Важное значение при этом имеет установление истинной формы пика теплоемкости размытого фазового перехода, в связи с чем были разработаны специальные методические приемы разделения налагающихся пиков.

## **Основные положения, выносимые на защиту**

1. Твердофазный переход в n-алканах является структурным размытым фазовым переходом первого рода, сопровождается изменением симметрии кристаллической упаковки молекул и развивается по гетерогенному механизму путем образования нанометровых зародышей новой фазы в объеме предшествующей.
2. В гомологическом ряду n-алканов эффект четности, связанный с различием в симметрии молекул, проявляется как в специфике поведения

термодинамических параметров фазовых переходов первого рода, так и в особенностях структурной реорганизации *n*-алканов на наноуровне.

3. В нечетных *n*-алканах ( $C_{21}H_{44}$ ,  $C_{23}H_{48}$  и  $C_{25}H_{52}$ ) твердофазный переход из исходной кристаллической орторомбической фазы  $O_i$  в ротационную моноклинную  $R_V$  происходит единым образом через две промежуточные кристаллические фазы: орторомбическую  $O_{dci}$  и моноклинную  $M_{dci}$ . В четных *n*-алканах ( $C_{30}H_{62}$ ,  $C_{32}H_{66}$  и  $C_{36}H_{74}$ ) твердофазный переход из исходной кристаллической низкотемпературной моноклинной фазы  $M_L$  в ротационную триклинную фазу  $R_{III}$  осуществляется последовательно через две промежуточные кристаллические фазы – орторомбическую  $O$  и высокотемпературную моноклинную  $M_H$ .
4. Модификация надмолекулярной структуры *n*-алкана за счет введения дополнительных центров кристаллизации в виде наноразмерных частиц металла приводит к многократному увеличению коэффициента теплопроводности, что существенно повышает энергоэффективность *n*-алканов при их применении в качестве материалов с изменяющейся фазой.

### **Достоверность и апробация работы**

Высокая степень достоверности полученных результатов определяется их согласием с представлениями о фазовых превращениях в ДМК, изложенными в литературе. Достоверность результатов также обусловлена использованием современного высокоточного оборудования и воспроизводимостью на аналогичных образцах и установках.

Результаты работы были представлены на 13 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), VI международная научная конференция, X всероссийский молодежный научный форум «Наука будущего — наука молодых» (Саратов, 2025).

### **Личный вклад**

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии проведены лично автором, включая подготовку образцов, постановку экспериментов, обработку и анализ полученных результатов. Кроме этого, автором внесен основной вклад в подготовку публикаций, а также лично представлены результаты работы на конференциях.

### **Публикации**

Основные результаты по теме диссертации опубликованы в 14 статьях в рецензируемых научных журналах, 13 из которых уровня 1 «Белого списка» и/или индексируются базами данных Web of Science Core Collection и Scopus. Список публикаций автора представлен в конце диссертации.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 8 глав и заключения. Полный объем диссертации составляет 172 страницы, включая 46 рисунков и 9 таблиц. Список литературы содержит 208 наименований.

# Глава 1. Обзор литературы

## 1.1. Характеристика длинноцепочечных молекулярных кристаллов

### 1.1.1. Введение

Кристаллы, образованные из молекул, принято называть молекулярными кристаллами. Для них характерны слабые межмолекулярные связи, обычно образованные за счет сил Ван-дер-Ваальса, тогда как внутри молекул между атомами действуют более сильные ковалентные связи. Молекулярные кристаллы могут быть как органическими, так и неорганическими, а также состоять из молекул одного (гомомолекулярные) или нескольких (гетеромолекулярные) типов. В настоящей работе рассматриваются только органические гомомолекулярные кристаллы, притом образованные предельными углеводородами или их производными.

Для большинства предельных углеводородов характерно цепочечное строение, с так называемым «транс-зигзагом» в скелете молекулы и присоединенными к нему функциональными группами. Такие молекулярные кристаллы цепочечного строения получили название длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) и занимают промежуточное, переходное к полимерам положение. ДМК можно также назвать низкомолекулярными полимерами.

Исторически открытие и изучение ДМК началось с парафинов [1]. В 1830 году К. Рейенбах получил из буковой смолы смесь углеводородов, которую из-за низкой реакционной способности назвал «парафин» (от лат. *parum affinis* — мало сродства) [2]. К середине 19 века открыли и другие углеводороды с аналогичным строением и свойствами, которые английский химик Х. Уэкс предложил объединить в один класс под названием «парафины» [3]. В настоящее время термин «парафин» – это тривиальное (несистематическое) название алканов. Вместе с тем термин «парафин» часто не делает различий между чистыми гомологами алканов и их смесями.

Изомеры с неразветвленной (выпрямленной) цепью обычно обозначаются префиксом «н-» («нормальный»). Такая номенклатура применяется как к алканам в целом – н-алканы, так и отдельным гомологам, например, н-бутан. Альтернативным названием этой группы, часто используемым в нефтяной промышленности, является «линейные парафины» или «н-парафины». Алканы с разветвленной цепью называются изоалканами (изопарафинами).

После открытия рентгеновской дифракции стало возможным изучение кристаллической структуры органических соединений. В 1920-х годах была выявлена [4, 5] сложная надмолекулярная структура ряда нормальных углеводородов и их производных, состоящая из ламеллярных (пластинчатых) образований. Вследствие этого н-алканы были отнесены к длинноцепочечным молекулярным кристаллам [6 – 8].

Н-алканы являются простейшими представителями ДМК. Основу молекулы составляет «транс-зигзаг» из метиленовых  $-\text{CH}_2-$  последовательностей, на концах цепи располагаются концевые метильные  $-\text{CH}_3$  группы. За счет сил Ван-дер-Ваальса молекулы образуют кристаллическую структуру с определенной симметрией укладки молекул. Как в зависимости от температуры, так и в зависимости от числа атомов углерода могут наблюдаться различные полиморфные состояния.

В настоящей работе рассматриваются только монодисперсные ДМК, т.е. определенной длины цепи с точностью до одной С-С связи, количеством примесей в которых можно пренебречь. Кроме того, состоящие из выпрямленных (нормальных) молекул, однако иногда в тексте префикс «н-» будет опущен.

### ***1.1.2. Структурные особенности***

Длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК) и органические полимеры в своей основе имеют транс-последовательности из метиленовых  $-\text{CH}_2-$  групп. Протяженные органические молекулы связываются друг с другом силами Ван-дер-Ваальса и в зависимости от длины могут иметь различную структуру. Если число  $-\text{CH}_2-$  групп в одной цепи менее 150 [9], цепочечные молекулы имеют

выпрямленный вид и, соединяясь друг с другом параллельно силами Ван-дер-Ваальса, образуют ламелярный кристалл из длинноцепочечных молекул (Рис. 1.1(a)). При количестве  $-\text{CH}_2-$  групп в одной цепи более 1000, полимерные молекулы будут многократно складываться и образовывать складчатые пластинчатые кристаллы (Рис. 1.1(б)) [10 – 12]. Из вышесказанного можно заключить, что классификация молекул цепочечного строения на длинноцепочечные и полимерные молекулы весьма условна, ведь отличие только в количестве  $-\text{CH}_2-$  групп.

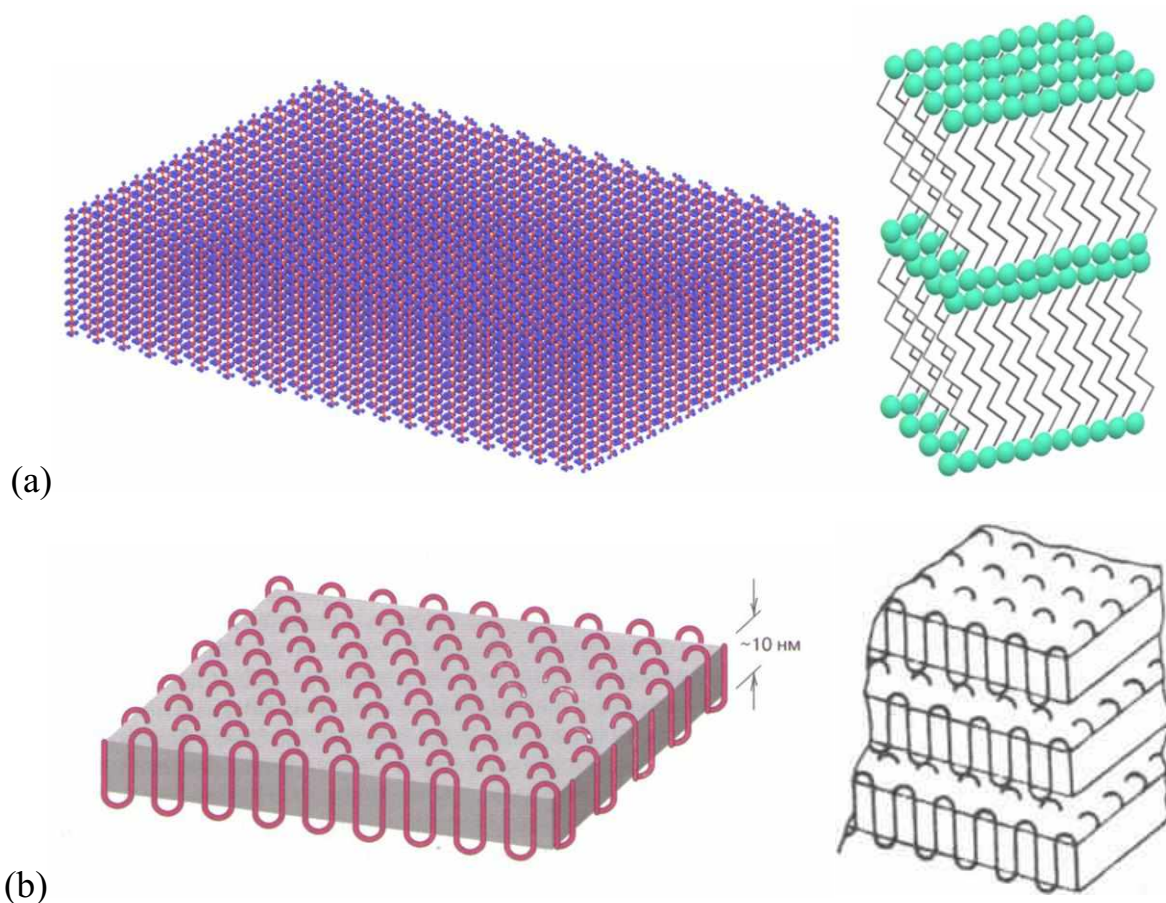


Рис. 1.1. Схема укладки молекул в ламелях ДМК (а) и полиэтилена (б).

Концевые группы молекул ДМК играют важную роль, поскольку они существенно влияют как на термодинамические, так на и физические свойства соединения. У  $n$ -алканов обе концевые группы являются метильными  $-\text{CH}_3$ , у  $n$ -алканолов одна из метильных групп замещена гидроксильной  $-\text{OH}$  группой, а у  $n$ -алкандиолов две гидроксильные концевые группы. Карбоновые кислоты аналогично  $n$ -спиртам отличаются от  $n$ -алканов концевыми группами молекул,

однако замещение метильных групп происходит на карбоксильные –COOH группы. Выделяют моно- и дикарбоновые кислоты по числу карбоксильных групп. Изменение одной или двух концевых групп, при одинаковом углеродном скелете, приводит к значительным отличиям в свойствах ДМК. Например, температура плавления n-алкана и дикарбоновой кислоты с длиной цепи 16 атомов углерода отличается более чем на 100 °С [13].

n-Алканы представляют собой выпрямленные цепи из метиленовых последовательностей, на концах которых расположены метильные группы, с общей структурной формулой  $C_nH_{2n+2}$  ( $H_3C - (CH_2)_{n-2} - CH_3$ ), где  $n$  – число атомов углерода в соединении. Молекулы n-алканов связываются друг с другом благодаря взаимодействию Ван-дер-Ваальса между протяженными цепями из –CH<sub>2</sub>– групп (метиленовые последовательности) и такому же взаимодействию между концевыми группами. Величина сил Ван-дер-Ваальса между –CH<sub>2</sub>– цепями прямо пропорциональна их длине, т.е. числу атомов углерода в молекуле [8].

Между концевыми –ОН группами у n-алканолов образуются водородные связи, которые заметно сильнее сил Ван-дер-Ваальса. Это существенно изменяет термодинамические характеристики алканолов по сравнению с алканами, например, при одинаковой длине цепи у алканолов температура плавления будет выше. Молекулы алкандиолов, в сравнении с алканами и алканолами, связаны еще более прочно, поскольку оба конца молекулы образуют водородные связи, что приводит к более высокой температуре плавления [14].

Между двумя карбоксильными группами соседних молекул карбоновых кислот образуются двойные водородные связи. В этом случае возникают наиболее прочные связи между молекулами и, как следствие, наиболее высокие температуры плавления среди всех ДМК.

При кристаллизации из расплава ДМК образуют надмолекулярную структуру из пластин, называемых ламелями. Отдельные цепочечные молекулы за счет сил Ван-дер-Ваальса притягиваются к друг другу и образуют индивидуальные ламели, которые укладываются в плотноупакованные стопки. Внутри ламеллярных стопок выделяют кристаллический сердечник, построенный из трехмерно

упакованных метиленовых последовательностей, и поверхность ламели, образованную концевыми метильными группами. В ДМК рассматривают два типа кристаллических ячеек: основную ячейку (main cell), характеризующую способ укладки ламелей друг относительно друга в стопках, и суб-ячейку (subcell), описывающую характер укладки метиленовых транс-последовательностей в кристаллических сердечниках индивидуальных ламелей [8, 15, 16]. Как основные, так и суб-ячейки ДМК могут иметь различную сингонию: орторомбическую, моноклинную, триклинную или гексагональную, которая определяется типом концевых групп, длиной цепи, четностью числа атомов углерода, а также температурой. При этом, сингонии основной и суб-ячейки могут не совпадать.

### ***1.1.3. Температурный полиморфизм n-алканов***

При комнатной температуре n-алканы  $C_nH_{2n+2}$  с четным числом метиленовых групп от 6 до 26 имеют триклинные основные и суб-ячейки, а с числом от 28 до 36 – моноклинные основные ячейки с орторомбическими суб-ячейками. Тогда как нечетные n-алканы с длиной цепи от 9 до 45 атомов углерода и длинные четные с  $n \geq 38$  – чисто орторомбические структуры [17, 18]. Различия в укладке молекул четных и нечетных n-алканов связаны с типом симметрии индивидуальных молекул: транс или цис, что существенно влияет на упаковку концевых метильных  $CH_3$  групп и приводит к появлению наклонных фаз, которые более энергетически выгодны именно для коротких четных цепей.

Наряду с этим, при повышении температуры n-алканы могут принимать другие фазы, характеризующиеся появлением дискретного вращения молекул вокруг своих осей. Уже в 30-х годах XX века [19, 20] было замечено, что около точки плавления n-алканы проявляют либо истинную гексагональную фазу, либо ее искаженные модификации. Такие фазы получили название ротационных фаз [20] и с физической точки зрения представляют собой промежуточное состояние между кристаллом и изотропной жидкостью. В настоящее время выделяют пять ротационных фаз  $R_I - R_V$  (Рис. 1.2), отличающихся симметрией основных и суб-ячеек, а также числом равновероятных ориентаций молекул в суб-ячейках [21, 22].

Хорошо охарактеризованными являются три из них:  $R_I$ ,  $R_{II}$  и  $R_V$ , характерные именно для  $n$ -алканов с  $n < 27$  атомов углерода [23 – 28]. В структуре  $R_I$  молекулы укладываются вертикально с орторомбической симметрией при двухслойной последовательности укладки ламелей АВВВ. Фаза  $R_{II}$  характеризуется также вертикально расположенными молекулами в ламелях, но с трехслойным типом укладки АВС и истинной гексагональной (ромбоэдрической) симметрией упаковки молекул. Молекулы в фазе  $R_V$  уложены с моноклинной симметрией в ламелях, имеющих в свою очередь укладку типа АВВВ.

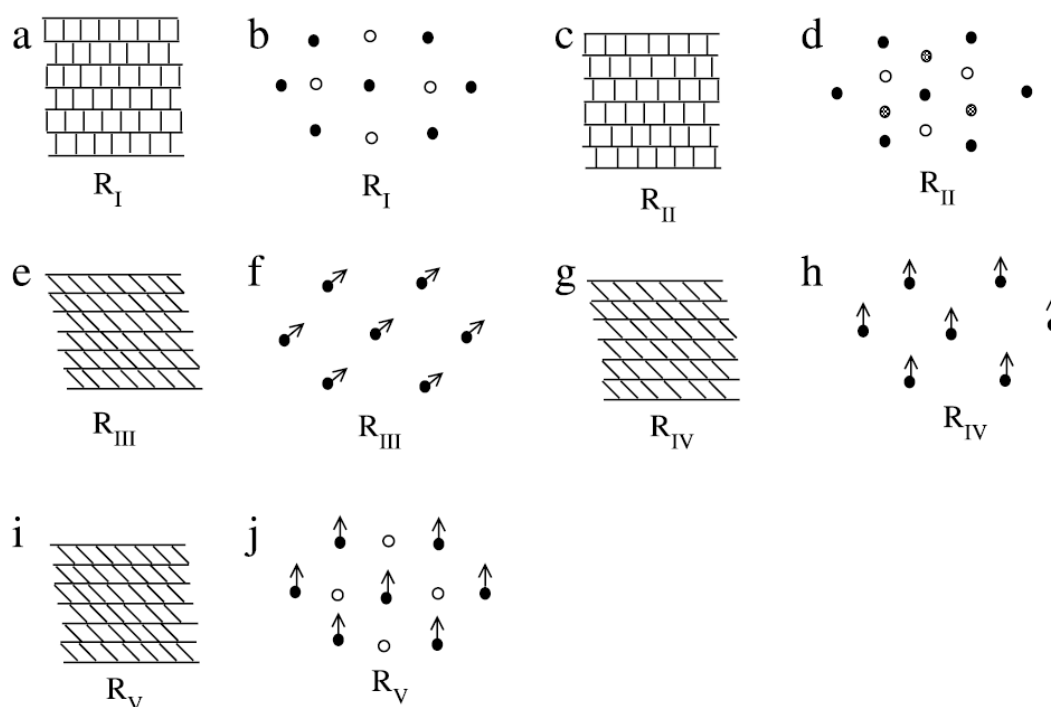


Рис. 1.2. Схема укладки молекул в ротационных фазах  $R_{I-V}$  [21, 22]. Стрелками указаны направления наклона молекул.

Для гомологов  $n$ -алканов с большими значениями  $n$  характерно проявление ротационных фаз  $R_{III}$  и  $R_{IV}$ , которые менее исследованы, чем вышеупомянутые. В работе [18] установлено, что фаза  $R_{III}$  характеризуется триклинной основной элементарной ячейкой, а  $R_{IV}$  – моноклинной, при этом в обоих случаях суб-ячейки – псевдогексагональные. Кроме того, показано, что обе структуры являются однослойными ААА, но близкими к двухслойным, что определяется периодом повторяемости в ламеллярных стопках. Молекулы в обоих случаях наклонены относительно оси, перпендикулярной плоскости ламели, на углы от 0 до 15°.

настоящее время точные параметры как основных, так и суб-ячеек фаз  $R_{III}$  и  $R_{IV}$  не определены.

Стоит отметить, что проявление тех или иных ротационных фаз существенно зависит от длины цепи и четности гомолога [18, 29 – 31]. Рассмотрим сначала нечетные  $n$ -алканы. Так, для  $n$ -алканов с  $n$  менее 9 атомов углерода не обнаруживают промежуточных ротационных фаз, а для  $9 \leq n \leq 21$  проявляется только фаза  $R_I$ . Начиная с  $n = 23$  появляется дополнительная фаза  $R_{II}$ , а при  $n = 25$  проявляется третья фаза  $R_V$ . При дальнейшем увеличении  $n$  ротационные фазы претерпевают существенные изменения и для  $n$ -алканов с  $n = 27, 29$  уже наблюдаются три ротационные фазы:  $R_V, R_{III}$  и  $R_{IV}$ , в сравнении с  $n = 25$ , сохраняется только фаза  $R_V$ . Фазовое поведение  $n$ -алканов с  $n > 29$  изучено хуже из-за сложностей синтеза длинных нечетных монодисперсных образцов. Однако, можно отметить, что фазовое поведение претерпевает дальнейшее изменение, и для  $n = 31, 33, 37$  возникают две моноклинные фазы, но лишь одна из которых является ротационной  $R_V$ . Кроме того, наблюдается фаза  $R_{III}$ , но фаза  $R_{IV}$  отсутствует. При дальнейшем увеличении  $n$  последовательно сначала пропадает фаза  $R_{IV}$ , а затем и фаза  $R_{III}$ . Четные  $n$ -алканы демонстрируют принципиально другую картину, для  $n \leq 20$  не наблюдается промежуточных фаз, а для  $22 \leq n \leq 26$  проявляется только фаза  $R_{II}$ . Для  $n$ -алканов с  $n = 28$  и  $30$  существуют две ротационные фазы  $R_{III}$  и  $R_{IV}$ , а для  $32 \leq n \leq 44$  остается только фаза  $R_{III}$ . Имеются также свидетельства переходов между двумя кристаллическими моноклинными модификациями, что представляет значительный интерес для дополнительных исследований. Показано, что при дальнейшем увеличении  $n$  для  $n$ -алканов с  $n = 48, 60$  наблюдается только одна промежуточная фаза – кристаллическая моноклинная структура.

Рассмотрим более подробно длинные четные  $n$ -алканы с  $n$  от 30 до 36, исследованию многоступенчатых фазовых превращений в которых будет уделено отдельное внимание в настоящей работе. Среди приведенной выше последовательности четных гомологов в литературе наибольшее внимание уделялось гексатриаконтану  $C_{36}H_{74}$ . Например, в работах [32 – 34] определены возможные структуры основных ячеек гексатриаконтана как моноклинные, так и

орторомбические. Кроме того, рядом автором [18, 29, 35 – 38] отмечено, что кристаллы  $n$ - $C_{36}H_{74}$  демонстрируют твердофазный переход из моноклинной структуры в ротационную фазу  $R_{III}$  в диапазоне температур  $\sim 70 - 75^\circ C$ . Однако, не менее интересное поведение структуры  $C_{36}H_{74}$  проявляется и при более низких температурах [39]. При комнатной температуре гексатриаконтан демонстрирует низкотемпературную моноклинную ( $M_{011}$  или  $M_L$ ) модификацию, в которой молекулы наклонены в плоскости  $bc$  относительно ламеллярной поверхности. При повышении температуры кристалл демонстрирует уже высокотемпературную моноклинную ( $M_{101}$  или  $M_H$ ) модификацию, в которой молекулы наклонены в  $ac$ -плоскости, это состояние сохраняется до перехода в ротационную фазу. Авторы [29] предположили, что при переходе от  $M_{011}$  к  $M_{101}$  должна возникать промежуточная вертикальная структура. Позже эта теория была поддержана авторами работ [40, 41], указавшими на возникновение орторомбической ( $O$ ) модификации. Они предположили, что молекулы переходят из наклонного расположения в  $bc$ -плоскости в вертикальную структуру, формируя некоторое промежуточное активированное (метастабильное) состояние, затем повторно наклоняются, но уже в  $ac$ -плоскости. Впоследствии авторы [30] экспериментально подтвердили появление промежуточной орторомбической  $O$  фазы.

Необходимо подчеркнуть, что фазовый переход между двумя моноклинными фазами при нагревании гексатриаконтана ( $T = 72.0 - 73.5^\circ C$ ) оказывается необратимым, и при последующем охлаждении  $n$ -алкан остается в высокотемпературной модификации  $M_{101}$  [29, 40, 41]. Считается, что это связано с тем, что изменение направления наклона молекул в ламелях на  $+90^\circ$  или  $-90^\circ$  имеет равную вероятность. Полагают, что фаза  $M_{101}$  представляет собой поликристалл, в котором появляется множество дефектов, затрудняющих обратимое превращение в процессе охлаждения [40].

Аналогичные исследования проводились для дотриаконтана  $C_{32}H_{66}$  [29] ввиду схожести структур гомологов. Однако, модификация  $M_{101}$  не была обнаружена при переходе из  $M_{011}$  в ротационную  $R_{III}$  (существование последней было установлено многими авторами [18, 21, 42]). Было выдвинуто

предположение: несмотря на то, что соответствующий пик теплоемкости не удалось разрешить, в силу одинаковых исходной и конечной фаз в этих гомологах, промежуточная модификация  $M_{101}$  также должна возникать и в дотриаконтане. Вероятно, именно этот переход удалось зафиксировать авторам работы [43] методом сверхчувствительной дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК). Они обнаружили на термограмме дотриаконтана дополнительный слабый пик ( $T = 65^\circ\text{C}$ ) при нагревании, предшествующий ротационному переходу ( $T = 66^\circ\text{C}$ ). Более того, вследствие наличия температурного гистерезиса, при охлаждении удалось выделить переход  $R_{IV} - R_{III}$  при  $68^\circ\text{C}$ , не наблюдаемый при нагревании.

Триаконтан  $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$  менее подробно рассмотрен в литературе [18, 21, 22, 42]. В настоящее время для данного гомолога не выделяют дополнительных моноклинных модификаций, кроме низкотемпературной  $M_{011}$ , но при этом обнаруживают две ротационные фазы  $R_{III}$  и  $R_{IV}$  с температурами переходов  $T = 61^\circ\text{C}$  и  $T = 63^\circ\text{C}$  соответственно.

Можно заключить, что в перечисленных выше гомологах исходной структурой является моноклинная  $M_{011}$ , а возникновение вращения молекул при нагревании связано с образованием именно ротационной  $R_{III}$  фазы. По аналогии с дотриаконтаном, есть все основания полагать, что в триаконтане при переходе от  $M_{011}$  к  $R_{III}$  должна также появляться высокотемпературная модификация  $M_{101}$ . В свою очередь, в дотриаконтане и гексатриаконтане перестроения структуры должны происходить через две ротационные фазы  $R_{III}$  и  $R_{IV}$ , как это обнаружено в триаконтане. При этом, вероятно,  $R_{IV}$  фаза является состоянием очень близким к расплаву, но в котором еще сохраняется дальний порядок в расположении молекул при наличии ориентационного беспорядка.

## 1.2. Характеристика сверхвысокомолекулярного полиэтилена

В настоящей работе уделяется внимание исследованию особенностей фазовых переходов не только в ДМК, но и в полимерах. Полимеры в целом представляют собой обширный класс соединений, однако наиболее близким по

химическому строению к н-алканам является полиэтилен, структурные особенности которого будут рассмотрены далее.

Общепринята классификация полиэтилена по плотности, обычно выделяют полиэтилен низкой плотности (ПЭНП), полиэтилен средней плотности (ПЭСП) и полиэтилен высокой плотности (ПЭВП). Отдельное внимание заслуживает близкий по плотности к ПЭВП сверхвысокомолекулярный полиэтилен (СВМПЭ), но обладающий большей молекулярной массой в миллионы а.е.м. ПЭВП и СВМПЭ имеют наиболее низкую степень разветвления макромолекул и, соответственно, наиболее упорядоченную надмолекулярную структуру [44]. Таким образом, из всех полимеров, ПЭВП и СВМПЭ оказываются наиболее схожи с н-алканами. В силу уникальных механических характеристик СВМПЭ представляет наибольший интерес для исследований фазовых переходов, которые реализуются практически во всех технологических процессах получения и переработки полимерных материалов.

Изделия из СВМПЭ обладают рекордными значениями удельной прочности на единицу массы, низким коэффициентом трения и химической стойкостью. Промышленное производство сверхпрочных волокон на основе СВМПЭ в настоящее время базируется на использовании метода гель-технологии, экономически затратного и экологически вредного [45]. Однако, также рассматриваются возможности получения сверхпрочных волокон на основе СВМПЭ более дешевым и экологически безопасным способом. Наиболее перспективным направлением в этой области считается производство волокон непосредственно из порошкообразных продуктов синтеза – реакторных порошков (РП) [46, 47]. На первой стадии предполагается монолитизация (компактирование) РП, а затем проведение многоступенчатой ориентационной вытяжки.

В процессе синтеза и одновременно протекающей кристаллизации формируется многоуровневая иерархическая структура СВМПЭ. При определенных условиях синтеза может быть получена надмолекулярная структура, где основным элементом выступают ламели (Рис. 1.1(б)). Как отмечалось выше, надмолекулярная структура ДМК также представляет собой стопки ламелей,

однако в ДМК ламели образованы выпрямленными молекулами, тогда как в СВМПЭ длинные молекулярные цепи укладываются в ламели за счет складок разной степени свернутости. Вместе с тем, ДМК и СВМПЭ имеют одинаковое строение кристаллического сердечника ламелей, образованного метиленовыми транс-последовательностями. Типичная толщина ламелей СВМПЭ составляет 20-50 нм при длине молекул до нескольких десятков микрометров [48]. Поперечные размеры единичных ламелей СВМПЭ и ДМК в зависимости от условий кристаллизации могут составлять единицы – десятки микрометров. Для сравнения, толщина ламелей ДМК в зависимости от длины цепи может быть от 2 до 30 нм.

Схема строения надмолекулярной структуры СВМПЭ, состоящей из ламелей и разделяющих их неупорядоченных областей, образованных концами молекул, регулярными и нерегулярными складками, а также проходными молекулами разной степени свернутости, представлена на Рис. 1.3 [49].

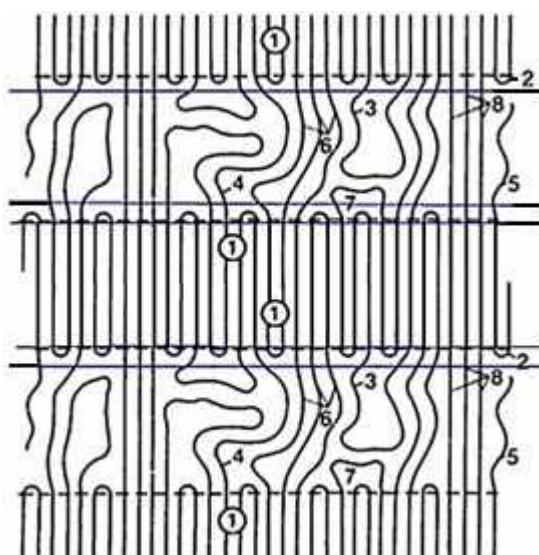


Рис. 1.3. Схема строения ламеллярной структуры СВМПЭ [49].

Ламеллярная структура состоит из кристаллического сердечника (1) и неупорядоченной области, состоящей из набора разных конформеров: регулярных складок (2), нерегулярных складок (3), сильноизогнутых проходных молекул (4), концов молекул (5), слабоизогнутых проходных молекул (6), молекулярных складок, соединяющих 2-3 молекулы на выходе из кристаллита (7) и напряженных проходных молекул (8).

При синтезе СВМПЭ возможно появление других видов надмолекулярной структуры, таких как фибриллярная, сферолитная, а также типа «шиш-кебаб». Фибриллярная структура представляет собой кристаллы из выпрямленных цепей, образование которых в процессе синтеза маловероятно и возможно только при определенных температурно-силовых условиях. В процессе кристаллизации из расплава или раствора могут быть также сформированы радиально-симметричные кристаллические образования – сферолиты [11, 50]. В качестве субструктур для заполнения сферолита могут выступать фибриллы, ламели, ленты и более сложные кристаллические образования. В определенных сдвиговых полях могут быть сформированы структуры типа «шиш-кебаб», которые представляют собой ламели (кебабы) как бы нанизанные на длинные фибриллы (шиши) [51].

Как упоминалось выше, для достижения высоких показателей прочности необходимо преобразовать исходную изотропную надмолекулярную структуру СВМПЭ в высокоориентированную анизотропную. Для этого может быть применена многоступенчатая ориентационная вытяжка. Наиболее подходящей исходной надмолекулярной структурой СВМПЭ для этого метода является ламеллярная. В процессе вытяжки распускаются исходные ламели и формируется фибриллярная морфология, что позволяет добиться значений прочности порядка 4-6 ГПа, в отдельных случаях до 8 ГПа [52 – 54].

Уникальные свойства ориентированного СВМПЭ являются прямым следствием его фибриллярной структуры. Высокие прочность и модуль упругости определяются преимущественно прочными ковалентными связями вдоль углеродной цепи макромолекул, выстроенных в направлении оси ориентации. Высокая ударная вязкость и стойкость к распространению трещин обеспечиваются большим количеством межфибриллярных связей и способностью структуры к пластической деформации (переориентации фибрилл).

### **1.3. Фазовые переходы**

Фазовые переходы (ФП) различного рода представляют собой довольно распространенные явления, с которыми часто приходится сталкиваться физикам,

химикам и другим специалистам весьма широкого профиля. Простейшая теория ФП основывается на термодинамических соображениях и не использует микроскопические представления. Согласно такому подходу любой ФП протекает при одной строго определенной температуре (если заданы другие параметры системы), характерной для данного вещества и типа ФП. При статистическом рассмотрении точечный характер ФП обычно связывается с особенностями в поведении соответствующих физических величин. ФП, имеющие точечный характер, называют четкими (идеальными) ФП. Однако, за последние годы накоплен богатый материал экспериментальных и теоретических исследований в области физики ФП, свидетельствующий о том, что предположение о точечном характере ФП в конденсированных системах является упрощенным. ФП во многих случаях протекают в некотором интервале переменных температур, давлений и пр. Такие ФП принято объединять под общим названием размытые фазовые переходы (РФП) [55].

Наличие принципиальных трудностей, связанных главным образом с сильным взаимодействием между частицами, образующими исследуемую систему, препятствует созданию общей статистической и микроскопической теории ФП. В конце XX в. стало общепризнанным мнение, что проблема ФП относится к числу сложнейших проблем физики [56 – 59, 60]. РФП есть не что иное, как проявление ФП в реальных системах и условиях, что делает проблему РФП еще более сложной, чем проблему четких ФП.

В РФП многие физические величины, которые для четких ФП, согласно термодинамической теории, должны стремиться к бесконечности в точке перехода, остаются конечными, хотя и достигают достаточно больших значений. Кроме того, РФП протекает не при одной строго определенной температуре (температура или точка ФП), а в некотором интервале температур  $\Delta T$ . То же самое может относиться и к другим параметрам системы, характеризующим ФП.

В связи с этим в последнее время термин ФП часто употребляется не в строгом смысле, где условием проявления ФП является разрыв производной термодинамического потенциала, а в более широком смысле, когда под ФП следует

понимать изменение характера температурной или другой зависимости любого измеряемого свойства, вызываемое конкретными структурными изменениями.

### ***1.3.1. Идеальные фазовые переходы***

В 1933 году П. Эренфестом [61] была предложена классификация фазовых переходов, согласно которой многие термодинамические параметры могут быть выражены через частные производные первого и второго порядка от термодинамического потенциала Гиббса  $G(p,T)$ . По этой классификации, ФП при которых первые производные термодинамического потенциала  $G(p,T)$  меняются скачкообразно, называются фазовыми переходами первого рода (ФП-1). Тогда как фазовыми переходами второго рода (ФП-2) называются ФП, при которых первые производные функции  $G(p,T)$  остаются непрерывными, а вторые производные меняются скачкообразно. Согласно определению Эренфеста, скачок первой производной термодинамического потенциала по температуре определяет изменение энтропии

$$\left(\frac{dG}{dT}\right)_p = -S, \quad (1.1)$$

которое сопровождается скачкообразным выделением или поглощением тепла. Величина скачка удельной энтропии  $\Delta S$  равна

$$\Delta S = S_2 - S_1 = \frac{\Delta H}{T_0}, \quad (1.2)$$

где  $T_0$  – температура ФП.

Скачок первой производной термодинамического потенциала по давлению определяет изменение объема  $V$

$$\left(\frac{dG}{dp}\right)_T = V. \quad (1.3)$$

Скачок объема означает, что плотности разных фаз вещества различаются между собой.

ФП-1 также называют прерывными превращениями, тогда как ФП-2 – непрерывными фазовыми переходами, поскольку не происходит скачка в изменении состояния. Состояние системы при этих переходах изменяется

непрерывно, и в точках ФП состояния фаз совпадают. При ФП-2 претерпевают скачок все либо некоторые вторые производные  $G$ , каждой из которых соответствует физическая величина, которая может меняться скачком. Это может быть теплоемкость  $C_p$ :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial^2 T} = - \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = - \frac{C_p}{T}, \quad (1.4)$$

термический коэффициент объемного расширения  $\alpha = V_0^{-1}(\partial V / \partial T)_p$ :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial p \partial T} = \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p, \quad (1.5)$$

термический коэффициент сжатия вещества  $\beta = - V_0^{-1}(\partial V / \partial p)_T$ :

$$\frac{\partial^2 G}{\partial^2 p} = \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T. \quad (1.6)$$

Часто ФП-2 в литературе называют также  $\lambda$  - переходами. Данное название появилось в связи с тем, что форма пика теплоемкости в окрестности ФП-2 напоминает греческую букву  $\lambda$ . Температура фазового перехода называется  $\lambda$  - точкой или точкой Кюри и зависит от давления. Исторически точкой Кюри называют температуру перехода сегнетоэлектрика в диэлектрик, ферромагнетика в парамагнетик и сверхпроводника в проводник. Теория фазовых переходов второго рода все еще разрабатывается и в настоящее время в ней достаточно много «белых» пятен [62 – 64].

Следующим шагом в понимании физических процессов, связанных с фазовыми переходами, следует считать введение в термодинамические соотношения параметра порядка  $\eta$ , характеризующего симметрию термодинамической системы. Такой подход в теории ФП был применен в работах Л.Д. Ландау [65]. Этот параметр порядка равен нулю в более симметричной и отличен от нуля в менее симметричной фазе.

В настоящее время теория Ландау стала классическим инструментом исследования ФП [66]. В современном виде теория Ландау базируется на разложении по степеням параметра порядка  $\eta$  термодинамического потенциала Гиббса в окрестности критической температуры  $T_c$  следующим образом:

$$\Phi(T, \eta) = \Phi_0 + \Phi_1 \eta + \Phi_2 \eta^2 + \Phi_4 \eta^4 + \Phi_6 \eta^6 + \dots, \quad (1.7)$$

где  $\Phi_0$  – величина  $\Phi(T, \eta)$  при  $\eta = 0$ ,  $\Phi_{1,2,4,6}$  – коэффициенты разложения, зависящие от переменных термодинамического потенциала.

Однако у чисто термодинамического подхода и классической теории фазовых превращений Ландау есть один общий недостаток – в этих теориях учитываются только равновесные исходное и конечное состояния системы. В реальном материале важную роль занимают промежуточные состояния, которые являются гетерофазными и кинетически равновесными. Эти состояния связаны с кинетикой перехода, а именно с гетерогенным механизмом возникновения зародышей новой фазы в объеме старой и взаимодействием межфазных границ с различными структурными дефектами в твердом теле.

Обычно различают два механизма: гомогенный (спонтанный), когда зарождение новой фазы происходит во всем объеме старой, и гетерогенный, когда процесс имеет место на границе раздела фаз. Эти промежуточные состояния существуют в окрестностях фазовых переходов. Теоретические оценки, сделанные на предположении о возможности разложения в степенной ряд энергии Гиббса в окрестностях ФП, дают расхождение с экспериментальными данными. В настоящее время установлено, что расхождение может быть обусловлено следующими причинами:

1. Крупномасштабная неоднородность физической системы;
2. Флуктуации физических величин, определяющих состояние системы в области ФП;
3. Влияние внутренних и внешних полей;
4. Геометрические (поверхностные) эффекты (ФП в небольших частицах, нитевидных кристаллах, тонких пленках).

### ***1.3.2. Размытые фазовые переходы***

Как отмечалось выше, в реальных системах и условиях рассматриваемый ФП протекает в некотором интервале соответствующих параметров. Эти ФП принято

объединять под общим названием размытые фазовые переходы (РФП), которые максимально соответствуют реальным фазовым переходам.

Механизм РФП был обобщен [55, 67, 68] на основе теории самосогласованного поля [56, 69], а именно, было показано, что он имеет достаточно универсальный характер. На основе этих обстоятельств развита феноменологическая теория РФП. С помощью данной теории представляется возможность количественного описания пиков теплоемкости  $\Lambda$ -образной формы на температурных зависимостях в области фазовых переходов и анализа их термодинамических параметров [70, 71].

Основываясь на чисто термодинамическом подходе, изменение фазового состояния системы частиц можно описать изменением свободной энергии  $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$ , где  $\Delta U$  – изменение внутренней энергии системы,  $\Delta S$  – изменение энтропии,  $T$  – температура. Изменение внутренней энергии представляет собой две составляющие:

1. Изменение собственной энергии частиц
2. Изменение энергии взаимодействия частиц в разных состояниях.

В приближении самосогласованного поля свободная энергия описывается следующим выражением [55]:

$$\Delta F(\varphi, T) = \Delta U_{12}\varphi + U_0\varphi(1 - \varphi) + kT[\varphi \ln \varphi + (1 - \varphi) \ln(1 - \varphi)], \quad (1.8)$$

где  $\varphi$  – относительное число частиц новой фазы,  $k$  – постоянная Больцмана. Первое слагаемое в выражении (1.8) соответствует изменению собственной энергии частиц, второе – изменению энергии взаимодействия частиц в разных состояниях, а третье – изменению энтропии в результате ФП.  $\Delta U_{12}$  и  $U_0$  – параметры, отвечающие количественному масштабу соответствующих им слагаемых соотношения (1.8).

В случае ФП-2, которые являются чисто ориентационными переходами,  $\Delta U_{12} = 0$ , т.е. собственная энергия частиц остается постоянной. За ориентационное упорядочивание частиц отвечает изменение энергии взаимодействия частиц, а за

разупорядочение – действие только энтропийной составляющей. Условия состояния равновесия имеют вид:

$$\frac{\partial \Delta F}{\partial \varphi} = 0; \quad \frac{\partial^2 \Delta F}{\partial \varphi^2} \geq 0. \quad (1.9)$$

Таким образом, температурная зависимость числа ориентационно упорядоченных частиц в неявном виде представляется следующим соотношением:

$$\frac{T}{T_c} = \frac{2(2\varphi - 1)}{\ln\left(\frac{\varphi}{1-\varphi}\right)}, \quad T_c = \frac{U_0}{2k}. \quad (1.10)$$

В зависимости от температуры частицы могут быть упорядочены или разупорядочены. Полное разупорядочение достигается при температурах выше критической ( $T_c$ ), т.е. число частиц разных ориентаций равно друг другу ( $\varphi = 1/2$ ), это происходит вследствие теплового движения. При уменьшении температуры ниже критической начинается упорядочение частиц по ориентациям, поскольку их взаимодействие оказывается для этого достаточным. При дальнейшем снижении температуры число неупорядоченных частиц уменьшается, а упорядоченных возрастает.

При ФП-1, в соотношении (1.8):  $|\Delta U_{12}| \gg U_0$ , т.е. преобладает изменение собственной энергии частиц. Тогда, согласно первому условию (1.9):

$$\varphi(T) = \left[ 1 + e^{\left(\frac{\Delta U_{12}}{kT}\right)} \right]^{-1}. \quad (1.11)$$

Изменение собственной энергии частиц  $\Delta U_{12} = \omega \Delta u$ , где  $\omega$  – элементарный объем превращения,  $\Delta u$  – изменение энергии частиц на единицу объема кристалла:

$$\Delta u = q \frac{T - T_0}{T_0} - \delta_0 P, \quad (1.12)$$

где  $q$  – теплота превращения,  $\delta_0 = \frac{\Delta V}{V}$  – относительное изменение объема кристалла за счет такой перестройки,  $P$  – приложенное гидростатическое давление,  $T_0$  – критическая температура превращения в отсутствие внешних полей и дефектов.

Температурная зависимость  $\varphi$ , при отсутствии внешних воздействий, согласно (1.11) и (1.12), имеет следующий вид:

$$\varphi(T) = \left[ 1 + e^{\frac{B(T - T_0)}{T}} \right]^{-1}, \quad B = \frac{\omega q}{kT_0}. \quad (1.13)$$

Данная зависимость имеет иное содержание и соответствующие характеристики, по сравнению с чисто ориентационным переходом. Соотношение (1.13) описывает переход системы между двумя упорядоченными состояниями частиц, например, твердофазной переход одной кристаллографической решетки в другую. Тогда как при фазовом переходе второго рода, наоборот, происходит переход из неупорядоченного состояния в упорядоченное или обратно, при критической температуре.

При ФП-1 критическая температура определена нечетко, подобно чисто ориентационному переходу, поскольку это РФП, т.е. он происходит в температурном интервале  $\Delta T$ :

$$\Delta T = \frac{4T_0}{B} = \frac{4kT_0^2}{\omega q}, \quad (1.14)$$

Как видно из (1.14), величина температурного интервала ФП-1 зависит от теплоты превращения  $q$  и элементарного объема превращения  $\omega$ . Т.е. ФП-1 определяется характеристической температурой  $T_0$ , при которой, как видно из (1.13),  $\varphi = 1/2$ .

Очевидно, что кроме истинных ФП-1 и ФП-2 должны существовать фазовые переходы, объединяющие свойства обоих. Учтем в соотношении (1.8) первое и второе слагаемые одновременно, тогда температурная зависимость относительной доли низкотемпературной фазы приобретает следующий вид (в неявной форме):

$$\frac{T}{T_c} = \frac{\left[ B \left( \frac{T_k}{T_c} \right) + 2(2\varphi - 1) \right]}{\left[ B + \ln \frac{\varphi}{1 - \varphi} \right]}. \quad (1.15)$$

Подставляя  $B = 0$  в (1.15), получим соотношение (1.11), а подставляя  $T_c = 0$  – соотношения (1.12) и (1.13). Из (1.15) следует, что  $\varphi(T)$  приобретает высокотемпературный «хвост» при  $T > T_c$ , по сравнению с чисто ориентационным переходом.

В реальности, при исследовании различных свойств кристаллов, зачастую определяются дифференциальные характеристики, например, теплоемкость  $C = \frac{dQ}{dT}$ , где  $Q$  – тепловая энергия кристалла. При протекании фазовых переходов теплоемкость приобретает пикообразную форму, в результате сильного влияния ФП. Например, при ФП-1 вследствие выделения тепла  $\Delta Q(T) = q \times \varphi(T)$

изменение теплоемкости кристалла и скорость выделения тепла будут равны, соответственно:

$$\Delta C(T) = q \times \frac{d\varphi}{dT}; \quad \frac{d\Delta Q}{dt} = q \times \frac{v d\varphi}{dT}, \quad (1.16)$$

где  $v$  – скорость изменения температуры,  $v = \text{const}$ .

Как видно из (1.16), температурная зависимость  $\Delta C(T)$  определяется производной  $\frac{d\varphi}{dT}$ . Нахождение  $\frac{d\varphi}{dT}$  в общем случае (1.8), в соответствии с условием  $\frac{\partial \Delta F}{\partial \varphi} = 0$  дает следующее выражение:

$$\frac{d\varphi}{dT} = - \frac{\{B + \ln[\frac{\varphi}{1-\varphi}]\}^2 \varphi(1-\varphi)}{\{BT_k + T_c[2(2\varphi-1) - 4\varphi(1-\varphi)(B + \ln(\frac{\varphi}{1-\varphi}))]\}}. \quad (1.17)$$

Из (1.3.17) следует, что при ФП-2 ( $B = 0$ ), зависимость  $\frac{d\varphi}{dT}$  примет вид:

$$\frac{d\varphi}{dT} = - \frac{\{\ln[\frac{\varphi}{1-\varphi}]\}^2 \varphi(1-\varphi)}{\{T_c[2(2\varphi-1) - 4\varphi(1-\varphi)(B + \ln(\frac{\varphi}{1-\varphi}))]\}}. \quad (1.18)$$

а при ФП-1 ( $T_c = 0$ ):

$$\frac{d\varphi}{dT} = - BT_k^{-1} \left[ 1 + B^{-1} \ln\left(\frac{\varphi}{1-\varphi}\right) \right]^2 \varphi(1-\varphi) \approx - BT_k^{-1} \varphi(1-\varphi). \quad (1.19)$$

Приближенное выражение в (1.19) справедливо при  $\ln\left(\frac{\varphi}{1-\varphi}\right) \gg B$ . При ФП-1 в области перехода на температурных зависимостях должны наблюдаться размытые пики  $\Lambda$ -образной формы, в отличие от  $\lambda$ -образных пиков ФП-2.

Таким образом, температурная зависимость теплоемкости, связанная с размытым фазовым переходом первого рода, согласно (1.13) и (1.19), имеет вид [70]:

$$\Delta C_p(T) = \frac{4\Delta C_m \exp\left[\frac{B(T-T_0)}{T_0}\right]}{\left[1 + \exp\left(\frac{B(T-T_0)}{T_0}\right)\right]^2}, \quad (1.20)$$

$$\Delta C_m = \frac{qB}{4T_0}, \quad (1.21)$$

где  $\Delta C_m$  – максимальное значение теплоемкости при  $T = T_0$ .

### 1.3.3. Особенности фазовых переходов в ДМК

Особенности фазовых переходов в ДМК представляют большой физический интерес. Как отмечалось выше, ДМК, в частности *n*-алканам, присуще явление полиморфизма, что делает превращение твердое тело – жидкость многостадийным. С середины XX в. активно исследуется широкий спектр фазовых переходов в *n*-алканах и других ДМК [7, 9, 14, 15, 17 – 30, 37, 40 – 42, 71 – 101]. Температурные переходы между кристаллическими, ротационными фазами, а также кристалл – жидкость проявляются на температурной зависимости в виде пиков теплоемкости той или иной интенсивности и формы. Параметры этих пиков определяются типом фазового превращения и его потенциальным барьером. Среди ряда пиков при нагревании/охлаждении *n*-алканов выделяют два наиболее интенсивных, соответствующих при нагревании переходам кристаллическая фаза → ротационная и ротационная фаза → расплав, и в обратном порядке при охлаждении.

Выше отмечалось, что реальные фазовые переходы нельзя строго отнести к первому или второму роду. Однако это все же принято делать в некотором приближении, если фазовый переход имеет характерные черты одного из рассматриваемых родов. Так, основной твердофазный переход кристаллическая ↔ ротационная фазы относят к фазовым переходам первого рода (ФП-1), а ФП ротационная фаза ↔ расплав к фазовым переходам второго рода (ФП-2) типа порядок – беспорядок [71, 98, 99]. Основной твердофазный переход в *n*-алканах имеет температурный гистерезис, т.е. несовпадение температур ФП при нагревании и охлаждении, что является отличительной чертой ФП-1. В зависимости от длины цепи он может достигать десятков градусов Цельсия. Для ФП плавление/кристаллизация на кривых ДСК также обычно наблюдается некий гистерезис, однако для ряда ДМК установлено [99], что этот эффект является артефактом и истинного температурного гистерезиса нет, а наблюдаемое небольшое несовпадение температур обусловлено методическими погрешностями.

Рассмотрим форму пиков, соответствующих основным ФП в *n*-алканах: ФП-1 и ФП-2. Далее под ФП-1 будем понимать именно твердофазный переход первого

рода кристаллическая фаза ↔ ротационная фаза, а под ФП-2 – фазовый переход второго рода плавление/кристаллизация, если не указано иное. Остальные ФП проявляются на ДСК термограммах в виде слабых пиков, анализу их формы будет уделено внимание в ходе работы.

На Рис. 1.4(a) схематично представлен пик теплоемкости, соответствующий ФП-1, характерному для ДМК. Как показано в работах [71, 99], этот твердофазный переход в ДМК относится к РФП, развивается гетерогенно с образованием зародышей и, соответственно, описывается выражением (1.20). Пик имеет симметричную  $\Lambda$ -образную форму, его полуширина составляет обычно 1 – 3 °С.

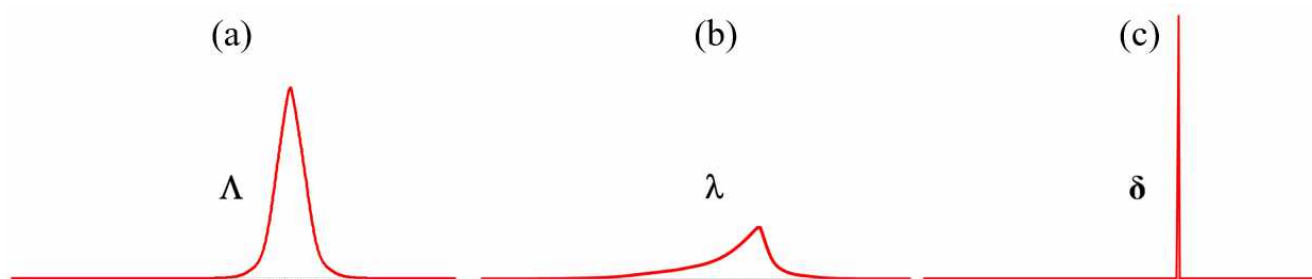


Рис. 1.4. Модели пиков фазовых переходов: (a) размытый ФП-1 в ДМК, (b) ФП-2 в ДМК, (c) плавление в идеальном кристалле.

Типичный пик ФП-2 в ДМК представлен на Рис. 1.4(b). Он имеет ассиметричную, так называемую  $\lambda$ -образную форму. В работах [98, 99] показано, что по ряду признаков его можно отнести к фазовым переходам второго рода. Такой переход описывается следующим степенным выражением:

$$\Delta C_p(T) = A + D \cdot (T_0 - T)^{-\alpha}, \quad (1.22)$$

где  $A, D, \alpha$  – const,  $T_0$  – температура максимума.

Для сравнения, на Рис. 1.4(c) представлен пик плавления идеального кристалла. Он соответствует истинному фазовому переходу первого рода и имеет вид дельта функции:

$$\Delta C_p(T) = A \cdot \delta(T - T_0), \quad (1.23)$$

где  $A$  – const,  $T_0$  – температура максимума.

Рассмотрим более подробно фазовые переходы в *n*-алканах. На настоящий момент *n*-алканы, вследствие проявления тех или иных фаз, обычно подразделяют

на несколько групп в зависимости от длины цепи и ее четности [18, 21, 22, 25, 89, 102]. В п. 1.1.2. подробно рассмотрены полиморфные состояния в различных *n*-алканах и можно заметить, что наибольшее число промежуточных фаз наблюдается у *n*-алканов «средней» длины цепи, в особенности с нечетным числом атомов углерода.

Переход между различными фазами сопровождается изменением симметрии расположения молекул. Для *n*-алканов, имеющих ротационные фазы, наблюдается следующий порядок устойчивости фаз с повышением температуры:

Кристалл → Ротационная фаза → Изотропная жидкость.

Как было показано выше, в *n*-алканах может наблюдаться целый ряд ротационных фаз. При переходах между ними, с повышением температуры ротационная фаза с более низкой симметрией всегда переходит в ротационную фазу с более высокой симметрией. Таким образом, последовательность ротационных фаз должна наблюдаться в следующем порядке при повышении температуры [21]:

$$R_V \rightarrow R_I \rightarrow R_{II} \rightarrow R_{III} \rightarrow R_{IV}.$$

Однако на настоящий момент ни для одного *n*-алкана не наблюдается подобная полная последовательность ротационных фаз (см. Рис. 1.5).

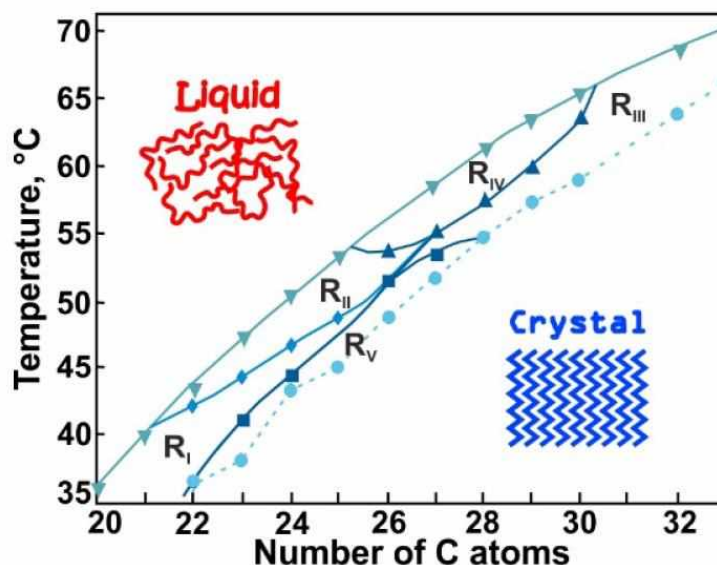


Рис. 1.5. Фазовая диаграмма *n*-алканов с длинами цепей от 20 до 33 атомов углерода, полученная при охлаждении [25].

В работе [29], при исследовании синтезированных *n*-алканов от  $C_{32}H_{66}$  до  $C_{80}H_{162}$ , было обнаружено, что все кристаллические *n*-алканы, за исключением  $C_{80}H_{162}$ , при кристаллизации из раствора демонстрируют необратимые переходы в высокотемпературную моноклинную модификацию до перехода в ротационную фазу или плавления, независимо от четного или нечетного числа атомов углерода. Нечетные *n*-алканы  $C_{33}H_{68}$ ,  $C_{37}H_{76}$  и  $C_{45}H_{92}$  также демонстрируют еще один твердофазный переход при более низкой температуре. Было доказано, что оба типа переходов являются переходами первого рода, а их температура увеличивается с ростом *n*.

Согласно данным калориметрии и рентгеновской дифракции [21, 22], переходы из фазы  $R_V$  в кристаллическую фазу  $Cr$  ( $R_V \rightarrow Cr$ ) или из фазы  $R_I$  в фазу  $Cr$  ( $R_I \rightarrow Cr$ ) являются переходами первого рода. Фазовые переходы  $R_I \rightarrow Cr$  и  $R_V \rightarrow Cr$  демонстрируют значительный гистерезис из-за переохлаждения фаз  $R_I$  и  $R_V$ .

Фазовый переход  $R_{II} \rightarrow R_I$  относят к слабым переходам первого рода [22], что подтверждается наличием острого пика теплоемкости вблизи точки перехода [101]. Определение рода фазового перехода  $R_I \rightarrow R_V$  представляет некоторые сложности, в связи с этим в литературе присутствует неоднозначное мнение касательно его природы [102]. Однако, вследствие непрерывности и отсутствия острого пика теплоемкости, большее число исследователей связывает этот переход с переходом второго рода [103, 104 – 106]. Фазовые переходы  $R_{IV} \rightarrow R_{III}$  и  $R_{III} \rightarrow R_V$  проявляются всего в нескольких *n*-алканах. Ввиду недостатка экспериментальных данных, на настоящий момент они четко не отнесены к первому или второму роду, однако, исследователи отмечают их непрерывный характер [102]. Остальные комбинации переходов между ротационными фазами не охарактеризованы в литературе, поскольку либо проявляются в единичных *n*-алканах, либо не проявляются в реальных условиях вовсе.

Стоит также отметить эффект четности *n*-алканов, вызванный различной симметрией исходной фазы. Эффект четности в поведении температур фазовых переходов наблюдался еще в ранних работах [17, 35, 107]. В зависимости от четности *n*-алкана температуры ФП испытывают некоторый скачок при

увеличении длины цепи (Рис. 1.6). Если рассматривать зависимости температуры ФП от длины цепи отдельно для четных и нечетных *n*-алканов, они будут представлять собой монотонно возрастающие кривые по модели Броджерста [17, 108]. Однако если уложить их на одну зависимость, то она будет иметь пилообразный вид. В настоящее время такой эффект выделяют для основных фазовых переходов ФП-1 и ФП-2. В большей степени эффект четности проявляется для ФП-1. Температуры ФП-2 демонстрируют слабую «пилу» для коротких длин цепей и с увеличением *n* зависимость становится практически монотонной. Промежуточные ротационные и кристаллические фазы сильно изменяются от *n*-алкана к *n*-алкану, вследствие этого, не удастся выявить зависимости в поведении температур фазовых переходов между ними.

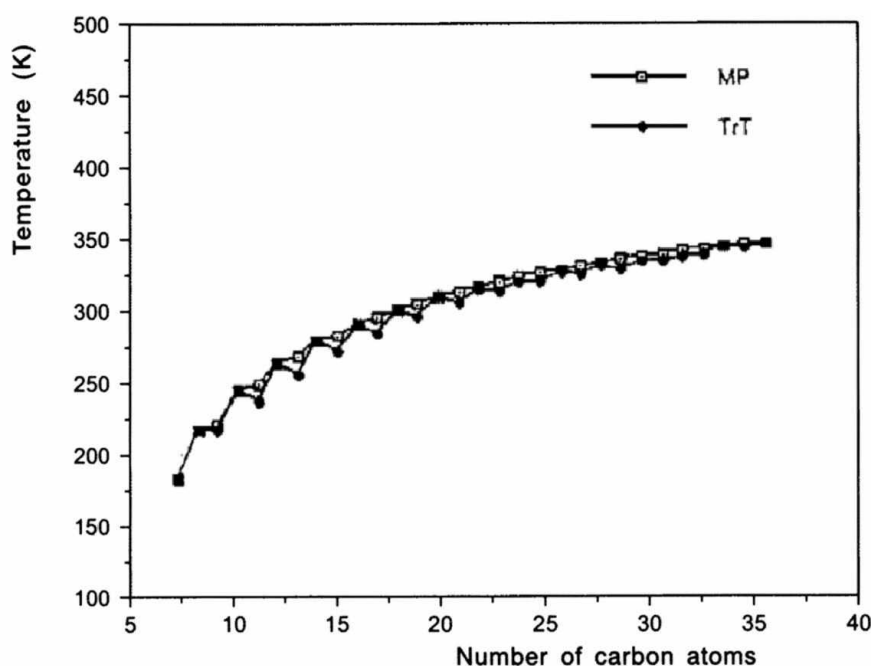


Рис. 1.6. Зависимость температур ФП-1 (TrT) и ФП-2 (MP) от длины цепи *n*-алкана [107].

#### 1.4. Материалы с изменяющейся фазой

Поглощение или выделение тепла любым веществом в газообразном, жидком или твердом состоянии может происходить за счет различных физических и химических процессов, которые могут иметь ряд преимуществ и недостатков [109].

Одним из способов хранения тепла является «Sensible Heat Storage» - хранение явного тепла, при котором тепло запасается/выделяется при изменении интенсивности теплового движения атомов или молекул [110 – 112]. В области обычных температур наблюдается линейная зависимость количества запасенного тепла от температуры, наклон которой определяется теплоемкостью материала. Накопленное таким образом тепло называют «Sensible heat» - явное тепло, а такие материалы – «Sensible Heat Storage Materials (SHSM)». Подобный вид запасаемого/выделяемого тепла обычно реализуется в природе при нагревании/охлаждении окружающих предметов в зависимости от времени суток, солнечной активности, погоды и т.п. Газы имеют очень низкую теплоемкость и поэтому обычно не используются в качестве SHSM.

Оказалось, что можно повысить эффективность использования различных твердых тел в качестве накопителей тепла, если дополнительно использовать в определенных температурных интервалах эффекты фазовых переходов, например, плавления/кристаллизации. Эти эффекты проявляются на зависимостях теплоемкости от температуры в виде дополнительных эндо- и экзо- пиков, при которых накапливается/выделяется так называемое скрытое тепло – «Latent heat». Материалы, использующие принцип хранения скрытого тепла за счет собственных фазовых превращений, по аналогии с SHSM, получили название «Latent Heat Storage Materials (LHSM)». Однако более широкое распространение получило название «Phase Change Materials (PCM)» или «Материалы с изменяющейся фазой» [113 – 115].

При нагревании PCM, скрытое (латентное) тепло, аккумулирующееся при развитии ФП, представляет собой добавку к явному теплу, и оно будет сохраняться, пока PCM находится в состоянии расплава. При охлаждении, явное тепло выделяется пропорционально уменьшению температуры за исключением интервала ФП, при котором будет выделяться также скрытое тепло, а температура PCM будет оставаться практически постоянной. Этот процесс может повторяться многократно, вплоть до разрушения PCM. Это делает перспективным использование PCM в замкнутых системах для поддержания постоянной

температуры в области фазового перехода РСМ [116]. Кроме того, РСМ может использоваться для эффективного отведения тепла от различных источников, также для накопления тепла в дневное время и его выделения в ночное (поддержание температуры внутри сооружений) и т.д. [117 – 119].

Общую зависимость аккумулируемого и высвобождаемого тепла в процессах нагревания и охлаждения РСМ можно схематически представить согласно Рис. 1.7 [120].

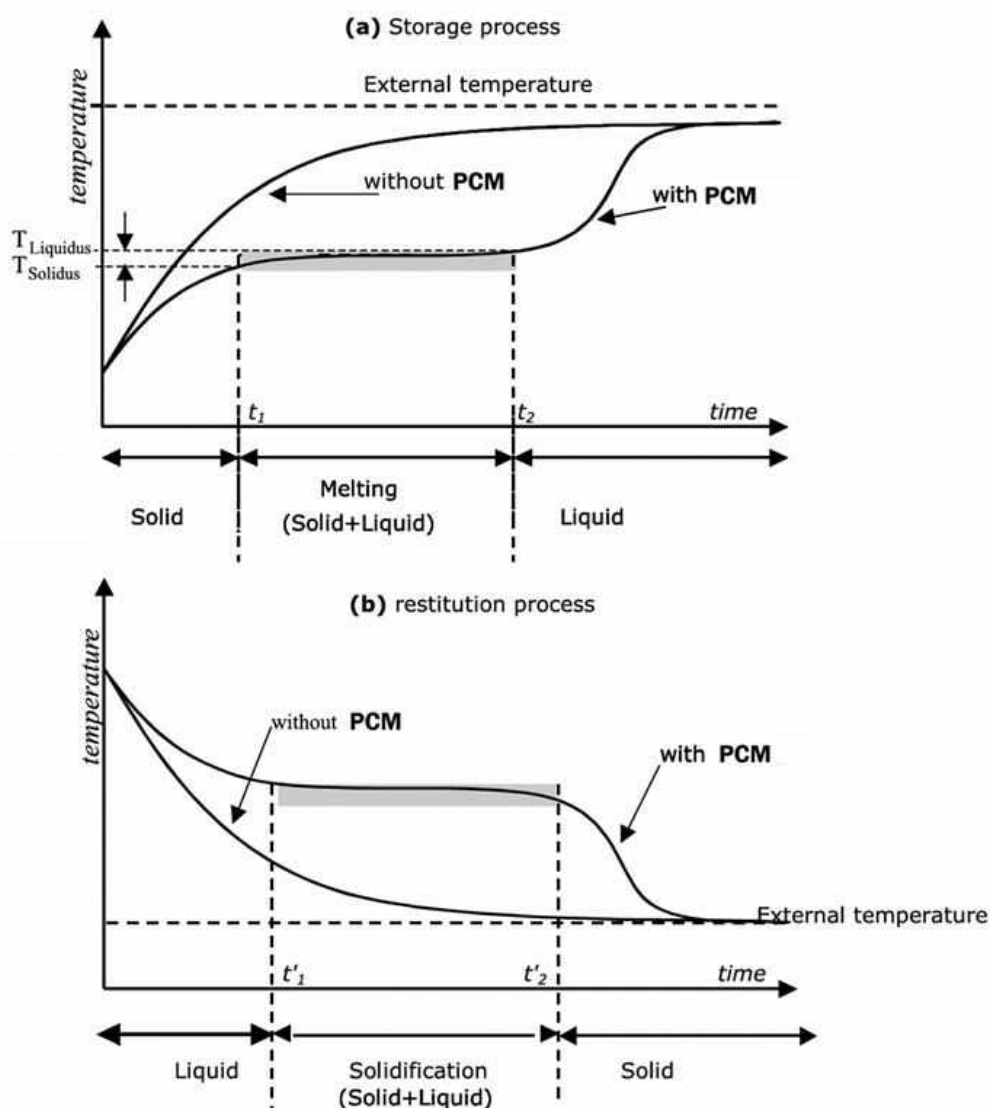


Рис. 1.7. Зависимость температуры от времени для материала с РСМ (with PCM) и материала без РСМ (without PCM) в процессах нагревания (a) и охлаждения (b) [120].

В случае, когда окружающая температура выше, чем температура вещества (Рис. 1.7(a)) происходит его нагрев в течении определенного времени. За это время

материал без РСМ накапливает только явную теплоту, тогда как материал с РСМ дополнительно к явной теплоте накапливает скрытую теплоту в узком интервале температур. При охлаждении (Рис. 1.7(b)), аналогично, материал без РСМ быстро высвобождает накопленное явное тепло, тогда как материал с РСМ «задерживается» в узком температурном интервале и дополнительно выделяет скрытое тепло. Таким образом, материал с РСМ может работать в узком температурном интервале накапливая и выделяя достаточно большое количество скрытой теплоты, что и является его основным достоинством.

Установлено, что теплоемкость, определяющая явную теплоту, для камня или бетона составляет всего  $0.8 - 0.9$  Дж/г $^{\circ}$ С, а для воды  $4.19$  Дж/г $^{\circ}$ С [114]. Тогда как скрытая теплота плавления для воды составляет  $333$  Дж/г. Для н-алканов или их смесей величины оказываются сопоставимы со значениями для воды:  $140 - 270$  Дж/г [113, 114].

На примере воды можно отметить, для того чтобы аккумулировать такое же количество теплоты за счет явной составляющей, которое будет запасено при ФП за счет скрытой теплоты, необходимо нагреть вещество на  $80^{\circ}$ С. Стоит учесть, что ФП обычно происходит в интервале всего нескольких градусов Цельсия. Однако даже с учетом этого факта, РСМ могут накапливать во много раз больше энергии за счет ФП, чем твердые или жидкие материалы за счет обычной теплоемкости [121].

Для РСМ предъявляется ряд важных требований, которым должен удовлетворять материал [116, 122 – 125]:

#### *1. Физические требования*

- выбор подходящей температуры фазового перехода для гарантированного поглощения, хранения и выделения тепла в нужном температурном интервале;
- большие значения энтальпий фазовых переходов для достижения высоких значений плотности сохраняемого скрытого тепла по сравнению с теплом, накапливаемым за счет обычной теплоемкости;

- большие значения теплопроводности для обеспечения возможности поглощения или выделения больших тепловых потоков за короткое время;
- циклическая стабильность (воспроизводимость) для обеспечения возможности устойчивого, многократного использования РСМ;
- малые эффекты переохлаждения, для обеспечения протекания процессов плавления/кристаллизации при одной и той же температуре.

## 2. *Технические требования*

- малые давления паров и малые изменения объема для снижения требований к механической стабильности контейнеров, содержащих РСМ;
- химическая и физическая стабильность, необходимые для обеспечения длительного ресурса использования РСМ;
- совместимость с другими материалами, для обеспечения длительной сохранности контейнеров, содержащих РСМ, и окружающих материалов в случае нарушения герметичности контейнеров.

## 3. *Экономические требования*

- низкая цена, сопоставимая с другими типами материалов для хранения тепла/холода.

Селекция РСМ обычно начинается с выбора подходящих температур и энтальпий ФП материала, а также условия длительной циклической стабильности в процессе эксплуатации.

Для предотвращения вытекания РСМ, находящегося в жидком состоянии, принципиально необходимо проводить капсулирование материала, Рис. 1.8 [126 – 130]. При этом улучшается совместимость РСМ с окружающей средой и решаются вопросы размещения РСМ в соответствующих изделиях.

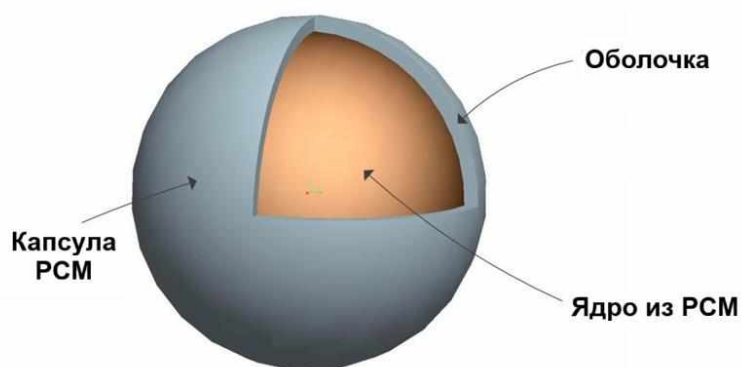


Рис. 1.8. Схема строения наполненных РСМ микрокапсул.

Различают макро и микро капсулирование [131, 132]. В первом случае РСМ помещают в контейнеры с размерами более 1 см. Во втором случае размеры контейнеров составляют меньше 1 мм и могут быть вплоть до единиц мкм, что существенно улучшает передачу тепла за счет увеличения соотношения поверхности к объему в микрокапсулах. В этом случае также снижаются эффекты фазового расслоения, что повышает циклическую стабильность РСМ. На рис. 1.9 представлены снимки типичных микро- и макрокапсул РСМ [116, 133].

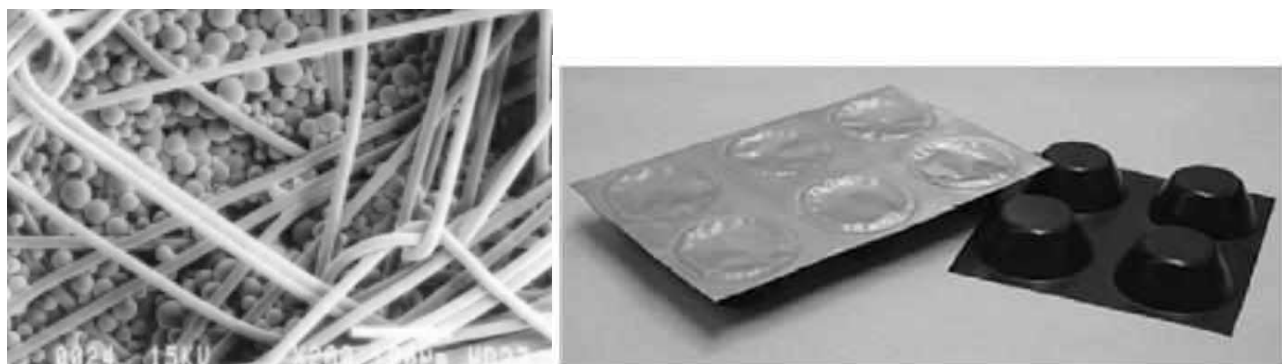


Рис. 1.9. РСМ микрокапсулы в материале одежды (слева) и РСМ макрокапсулы (справа) [116, 133].

Исследования по применению РСМ материалов для создания комфортных условий жизнедеятельности людей и нормального функционирования различного оборудования, в том числе, в космосе, были начаты NASA в 1970-х годах [134, 135]. Многими исследователями в различных странах были проведены фундаментальные научно-исследовательские работы и прикладные исследования

по подбору РСМ материалов различной химической природы, которые можно было бы использовать для решения конкретных практических задач [136 – 138].

В настоящее время известно большое число различных органических и неорганических соединений, способных функционировать в очень широком температурном диапазоне от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $1300^{\circ}\text{C}$  [109, 113 – 115, 139 – 141]. Однако, на практике, для решения задач, связанных с обеспечением жизнедеятельности людей, используется существенно более ограниченное число соединений [121]. Прежде всего это органические соединения – гомологические ряды n-алканов (парафины) и монокарбоновых кислот, реже – полиэтиленгликоли. Из числа неорганических соединений находят применение гидраты ряда солей, используемые в изделиях, обеспечивающих охлаждение человеческого тела.

#### ***1.4.1. N-алканы как РСМ***

В низкомолекулярных соединениях, например, металлах, обычно наблюдается лишь один узкий пик теплоемкости, связанный с резким плавлением/кристаллизацией материала [142]. Во многих органических соединениях, наоборот, наблюдаются широкие по температуре пики теплоемкости, что несравненно является их преимуществом. Стоит отдельно выделить ДМК, большая часть которых обладает двумя интенсивными ФП с достаточно высокими значениями энтальпии. Однако, основное достоинство ДМК, по сравнению с другими органическими соединениями, в возможности целенаправленного изменения температур ФП путем подбора гомолога (или их смеси) определенной длины цепи [121].

Наиболее важной группой органических РСМ являются химически нейтральные монодисперсные n-алканы, т.е. содержащие определенное число С-С связей в молекуле, либо их природные соединения различной длины цепи – парафины (парафиновые воски), получаемые при перегонке нефти, которые являются несопоставимо более дешевыми продуктами [113, 143], Рис. 1.10.



Рис. 1.10. Парафиновый воск слева [143] и монодисперсный н-алкан (тетракозан), имеющий вид хлопьев, справа.

Парафиновые воски в силу своей дешевизны и эксплуатационных характеристик находят широкое практическое применение в качестве РСМ материалов. Они обладают рядом достоинств по аналогии с н-алканами: поглощают/выделяют большое количество удельной тепловой энергии, стабильны вплоть до  $250^{\circ}\text{C}$ , не претерпевают фазового разделения в смесях при многочисленных термоциклах, химически инертны, не корродируют, легко доступны, экологически безопасны [113 – 116, 127]. На международном рынке имеется ряд парафиновых восков, отличающихся кривыми распределения по длинам входящих в них парафинов, и как следствие, шириной интервала плавления и температурой плавления в максимуме этого распределения. Однако, в сравнении с монодисперсными н-алканами парафиновые воски сильно проигрывают, поскольку обладают более низкой удельной теплотой превращения. Обычно для РСМ устройств ставится задача поддержания заданной температуры, в этом случае в парафиновом воске «работает» только один гомолог из всей смеси, а остальные лишь увеличивают массу материала.

Монодисперсные н-алканы в зависимости от длины цепи имеют совершенно разные температуры и энтальпии ФП [114]. Значения температур ФП охватывают практически важный диапазон от  $-10^{\circ}\text{C}$  до  $120^{\circ}\text{C}$ . Значения энтальпий варьируются от 140 до 270 Дж/г, что, несмотря на простоту химической структуры н-алканов, является высоким значением для органических РСМ.

Температуры ФП можно варьировать как путем изменения длины цепи гомолога n-алкана, так и составлять из них различные смеси (т.н. молекулярные сплавы), что позволяет заполнить некоторые пробелы в спектре температур ФП монодисперсных n-алканов. Таким образом осуществляется возможность весьма точного подбора необходимой температуры плавления для конкретного использования РСМ в широком температурном диапазоне.

Стоит отметить, что температуры ФП n-алканов при их охлаждении несколько ниже, чем при нагревании. Это явление называют эффектом переохлаждения, однако в n-алканах в большей степени этот эффект проявляется для ФП в твердом состоянии, тогда как для плавления/кристаллизации он выражен заметно меньше. Другой недостаток n-алканов – низкая теплопроводность,  $\lambda \sim 0.2$  Вт/(мК) [113]. Однако этот недостаток удастся нивелировать, существует возможность создания композиционных материалов с улучшенными свойствами [144 – 149].

Для увеличения теплопроводности наиболее часто используют частицы графита и угольные волокна, в последнее время также углеродные нанотрубки. Основное преимущество этих материалов – достаточно высокие теплопроводящие характеристики, устойчивость к повышенным температурам, коррозионная стойкость к внешним воздействиям.

Существует два подхода к приготовлению композитов РСМ/угольные материалы [115, 143]:

Первый заключается в смешении частиц наполнителя с РСМ в специальных смесителях, последующем экструдировании и получении на выходе смеси в виде гранулята. Из таких полуфабрикатов возможно получить изделия любой формы по технологиям, широко применяемым в полимерной промышленности [150].

При втором подходе прессуют пластины толщиной до 1 см из высокопористого графита (expanded graphite), пористость получаемых пластин достигает до 90%. Затем эти пластины пропитывают необходимым РСМ [146].

За счет создания композитов удастся повысить теплопроводность органических РСМ, обычно составляющую около 0.2 – 0.5 Вт/мК, до значений  $\sim$

10 Вт/мК [151 – 155]. Таким образом, теплопроводность может быть увеличена в десятки раз, естественно, при этом существенно возрастает и стоимость подобных материалов.

#### **1.4.2. Энергоемкость n-алканов**

Известно, что все тела, газообразные, жидкие, кристаллические, при нагревании поглощают тепло, т.е. обладают теплоемкостью. Теплоемкость твердых тел зависит от температуры, тогда как теплоемкость газов и жидкостей остается практически постоянной при изменении температуры. В общем виде поведение теплоемкости от температуры для твердых тел можно описать по модели Дебая [142, 156]. При температурах  $T \rightarrow 0$  теплоемкость  $C_V \sim T^3$ , а при  $T \rightarrow \infty$  теплоемкость  $C_V \rightarrow 3R$ , где  $R$  – универсальная газовая постоянная.

Поведение теплоемкости ДМК отличается от модели Дебая для простых твердых тел. Спектр колебаний молекулярных кристаллов куда более сложный, это не просто фононный спектр решетки, а сложная суперпозиция внутримолекулярных и межмолекулярных мод с очень широким частотным диапазоном. Внутримолекулярные колебания n-алканов включают в себя валентные и деформационные колебания C-C и C-H связей. Они имеют высокие частоты и «размораживаются» при высоких температурах. Межмолекулярные колебания вызваны колебаниями центров масс молекул в кристаллической решетке. Поскольку молекулы тяжелые и связаны слабыми силами Ван-дер-Ваальса, межмолекулярные колебания имеют низкие частоты. Они вносят значительный вклад в теплоемкость при низких температурах. Стоит также отметить крутильные колебания, вызванные вращением частей молекулы вокруг связей C-C. Они имеют средние частоты и «включаются» по мере роста температуры.

Таким образом, теплоемкость n-алканов имеет сложную функцию, подчиняется модели Дебая при низких температурах, затем плавно и монотонно возрастает по мере «включения» новых мод колебаний. В области

рассматриваемых нами температур, теплоемкость имеет монотонно возрастающую зависимость с проявлением аномалий в виде пиков при фазовых переходах.

Эндотермический процесс поглощения энергии в *n*-алканах за счет увеличения теплового движения происходит во всем температурном интервале на величину:

$$\Delta H_{Cp} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta Cp dT. \quad (1.24)$$

Однако за счет фазовых переходов наблюдаются пики теплоемкости с температурами максимумов  $T_{max}$ , также приводящие к поглощению энергии. Энтальпия ФП ( $\Delta H_{PT}$ ) пропорциональна площади пика на зависимости теплоемкости от температуры.

При охлаждении наблюдаются аналогичные экзотермические процессы, т.е. происходит выделение тепла во всем температурном диапазоне, а в особенности при фазовых переходах.

Таким образом, полная энергоемкость *n*-алкана ( $H$ ) суммируется из следующих компонент:

$$H = \Delta H_{Cp} + \sum \Delta H_{PT} \quad (1.25)$$

*n*-алканы обладают большой энергоемкостью за счет ФП, поскольку обычно имеют один или два интенсивных пика теплоемкости, обладающих существенной полушириной в несколько градусов Цельсия.

При малых скоростях сканирования (<0.1К/мин) циклы нагревания и охлаждения по энергоемкости эквивалентны. При увеличении скорости могут наблюдаться некоторые отклонения, связанные с быстрым охлаждением («закалочный» эффект).

Энергоэффективность *n*-алканов для применения в качестве РСМ продемонстрирована в литературе многими авторами [113, 157 – 159] и подробно рассмотрена в п. 1.4.1. Как отмечалось выше, помимо энергоемкости не менее важной характеристикой РСМ является теплопроводность материала, которая определяет мощность поглощаемой или выделяемой в виде тепла энергии [113, 160 – 162].

Теплопроводность РСМ определяет скорость «реакции», что может быть чрезвычайно важно для РСМ устройств, работающих в условиях резких изменений температур. Например, в текстильной промышленности РСМ используется при изготовлении smart-textile. При выходе из помещения на улицу в куртке из такого материала, вещество РСМ испытывает резкий скачок температуры и для поддержания постоянной температуры внутри куртки имеет большое значение величина теплопроводности используемого РСМ. Кроме того, в медицинской области РСМ используется с целью поддержания постоянной температуры внутри контейнеров для перевозки различных органов живых организмов. Здесь также оказывается чрезвычайно важной скоростью «реакции» РСМ. Таким образом, поиск путей улучшения теплопроводности веществ, используемых в качестве РСМ, представляется перспективным направлением для исследований, поскольку позволит улучшить практически важные свойства РСМ устройств и расширить сферы применения таких материалов.

## **1.5. Выводы к Главе 1**

Анализ литературных данных по исследованиям длинноцепочечных молекулярных кристаллов и полимеров показал, что они имеют ряд интересных структурных особенностей, а также многообразие полиморфных состояний, что представляет большой интерес для фундаментальных исследований. Кроме этого, ДМК имеют важное практическое применение в качестве активно развивающихся в последние годы материалов с изменяющейся фазой (РСМ). ДМК n-алканов являются удобными модельными объектами для СВМПЭ, что позволяет устанавливать корректные взаимосвязи структура-свойство на монодисперсных n-алканах, справедливые и для полидисперсного СВМПЭ. Это оказывается чрезвычайно важным при разработке сверхпрочных высокомодульных СВМПЭ волокон.

N-алканы обладают особенностями молекулярной упаковки в зависимости от длины цепи и ее четности. Данные особенности существенно влияют на последовательность и типы фазовых переходов при нагревании/охлаждении. Ряд n-

алканов в некотором температурном интервале вблизи плавления/кристаллизации переходит из кристаллической в ротационную фазу, а также могут наблюдаться дальнейшие переходы между различными ротационными фазами. Однако, в литературе имеется ряд противоречий относительно проявления тех или иных ротационных фаз в некоторых n-алканах, что требует проведения дополнительных прецизионных исследований.

Другой важной проблемой является установление особенностей развития фазовых переходов в зависимости от длины цепи n-алкана, т.е. установление взаимосвязей объемной энергии с термодинамическими свойствами и кинетикой развития твердофазных переходов. Эта задача представляется актуальной, поскольку настоящие исследования демонстрируют наличие эффекта четности в поведении температур фазовых переходов, однако детальные исследования кинетики фазовых переходов в литературе отсутствуют.

## Глава 2. Методы исследования

### 2.1. Основы метода дифференциальной сканирующей калориметрии

#### 2.1.1. Методы термического анализа

Термический анализ представляет собой совокупность методов исследования физико-химических свойств веществ и материалов в зависимости от температуры и времени при заданной программе температурного воздействия [163]. Основополагающий принцип термического анализа заключается в регистрации изменений различных свойств материала при контролируемом нагреве, охлаждении или изотермической выдержке.

Историческое развитие термического анализа берет начало в конце XIX века, когда были заложены методические основы современных подходов. Значительный вклад в становление методологии внесли Ле Шателье, разработавший основы дифференциального термического анализа [164], и Н.С. Курнаков, создавший теорию физико-химического анализа [165].

Из основных методов термического анализа можно выделить: термогравиметрию (Thermogravimetry, TG) – измерение изменения массы образца в функции температуры; дилатометрию (Thermodilatometry, TD) – изменение линейных размеров образца; термомеханический анализ (Thermomechanical Analysis, TMA) – изучение деформационных характеристик материалов, а также дифференциальный термический анализ (Differential Thermal Analysis, DTA) и дифференциальную сканирующую калориметрию (Differential Scanning Calorimetry, DSC) на которых остановимся более подробно [166].

Дифференциальный термический анализ (ДТА) основан на сравнении температур исследуемого вещества и эталона при их совместном нагревании/охлаждении с заданной скоростью. Метод ДТА имеет некоторые ограничения для проведения высокоточных калориметрических измерений. Поскольку измеряемым параметром служит температура, для оценки калориметрических эффектов требуются упрощающие предположения об

однородности распределения теплового поля.

Наиболее информативным и точным методом термического анализа является дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК). Метод ДСК основан на нагревании образца и эталона с заданной скоростью, при поддержании их температур одинаковыми и измерении компенсирующего теплового потока (производная теплоты по времени), либо удельной теплоемкости от температуры. Таким образом, именно метод ДСК является калориметрически «чистым» методом. Общий вид приборов ДСК, на которых проводились измерения в наших исследованиях, представлен на Рис. 2.1.

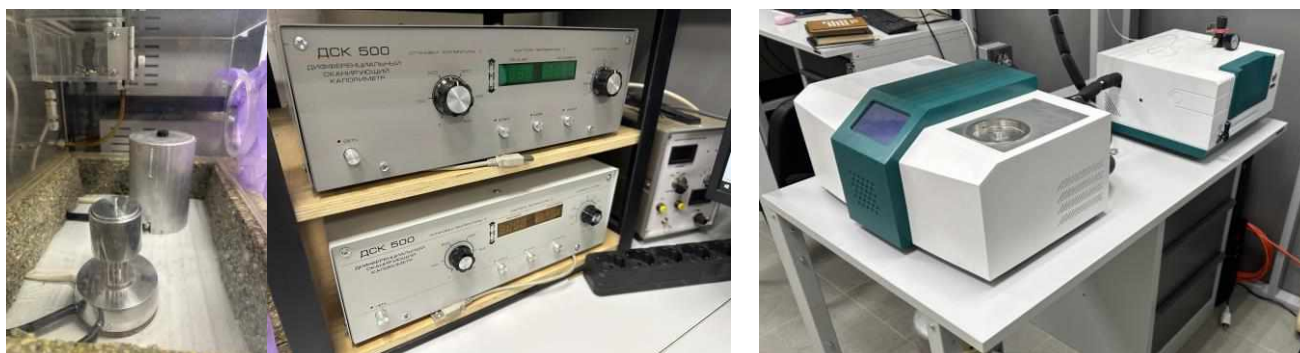


Рис. 2.1. Приборы ДСК. Слева ДСК-500 (СпецПрибор, Россия), справа DSC HSC-4 (Mettler, Китай).

На Рис. 2.2 изображена схема калориметрического прибора типа ДСК [166]. Основной принцип работы заключается в следующем: необходимая скорость сканирования по температуре задается специальной программой, затем образец и эталон нагреваются с данной скоростью индивидуальными нагревателями, а при регистрации чувствительными датчиками разницы в их температурах за счет экзо- или эндотермических эффектов в образце, автоматической регулировкой мощности нагревателя разница устраняется. Измеряемой величиной является тепловой поток в единицу времени  $dq/dt$ . Величина  $dq/dt$  пропорциональна теплоемкости, изменению энтальпии и общему термическому сопротивлению тепловому потоку  $R$ . Величина  $R$  складывается из  $R_0$  (термосопротивление прибора) и  $R_S$  (термосопротивление образца). Чем меньше масса образца и лучше

контакт с капсулой, тем меньше термосопротивление образца. Для металлических образцов, массой несколько мг и предварительно расплавленных в капсуле:  $R_S \approx 0$ .

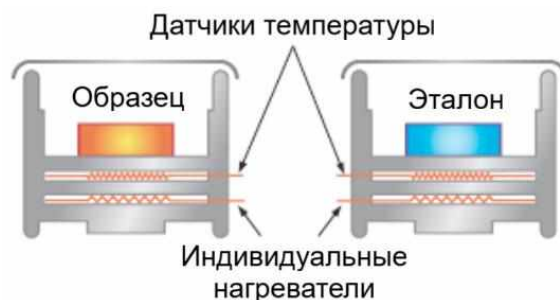


Рис. 2.2. Схема калориметрических ячеек прибора ДСК [166].

### **2.1.2. Техника подготовки образца**

Для обеспечения наилучшего контакта образец-нагреватель и уменьшения эффекта окисления образцов при нагревании, за счет кислорода в воздухе, наиболее широко применяется метод герметизации образцов, который основан на использовании алюминиевой кюветы с выпуклой крышкой. Исследуемое вещество измельчается до состояния мелкодисперсного порошка и упаковывается в специальный предварительно взвешенный алюминиевый контейнер  $V \approx 0.12 \text{ см}^3$ ,  $m \approx 16 \text{ мг}$ , который накрывается крышкой и запечатывается на ручном прессе. Данная техника закрывания крышки позволяет получить плотно, но не герметично закрытую кювету. Для летучих, жидких, чувствительных к окислению и т.п. образцов используют специальные кюветы, учитывающие индивидуальные особенности вещества.

### **2.1.3. Калибровка прибора ДСК**

С помощью записи базовых зависимостей теплового потока от температуры можно откалибровать прибор ДСК. Чтобы определить ноль теплового потока, необходимо провести эксперимент с пустой капсулой (или эталоном, с известной зависимостью теплоемкости). Таким образом мы получим «базовую линию», которая будет соответствовать нулю теплового потока (теплоемкости), для последующих исследуемых образцов. Чтобы откалибровать значения

температуры, необходимо взять эталон, с известными параметрами фазовых переходов и по их значениям проградуировать шкалу температур. Чаще всего в роли эталона ДСК используют образцы цинка, олова, индия, галлия, воды и ртути, так как они обладают устойчивостью на воздухе, химической стабильностью и позволяют проградуировать температурную шкалу в наиболее часто используемом диапазоне. Для калибровки шкалы теплового потока используют калибровку по этальпиям фазовых превращений на уже отградуированной шкале температур.

#### 2.1.4. Интерпретация ДСК кривых

С помощью метода ДСК можно получить экспериментальные зависимости теплоемкости от температуры исследуемого образца. Анализ данных зависимостей позволяет определить ряд термодинамических параметров изучаемых материалов, а также исследовать кинетику фазовых превращений.

В методе ДСК основной интерес представляет появление различных особенностей на графиках зависимости теплоемкости от температуры. Эти искажения могут быть либо в виде плавных изменений зависимости  $C_p(T)$ , либо в виде выраженных максимумов. В последнем случае мы сталкиваемся с развитием фазовых превращений при переходе вещества из одного состояния в другое.

Выделение или поглощение количества теплоты в единицу времени описывается следующим образом:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_{об} - C_{эт}) \cdot \frac{dT}{dt} - R \cdot C_{об} \cdot \frac{d^2q}{dt^2}, \quad (2.1)$$

где  $dq/dt$  – регистрируемый тепловой поток,  $C_{об}$  – теплоемкость образца,  $C_{эт}$  – теплоемкость эталона,  $dT/dt$  – скорость изменения температуры нагревателя.

На Рис. 2.3 приведен пример типичного эндотермического пика, регистрируемого методом ДСК.

*I* – регистрируемый тепловой поток:  $\frac{dq}{dt}$ ,

*II* – смещение базовой линии от нулевого уровня:  $(C_{об} - C_{эт}) \cdot \frac{dT}{dt}$ ,

*III* – тангенс угла наклона переднего фронта  $\varphi = R \cdot C_{об} \cdot \frac{d^2q}{dt^2}$ .

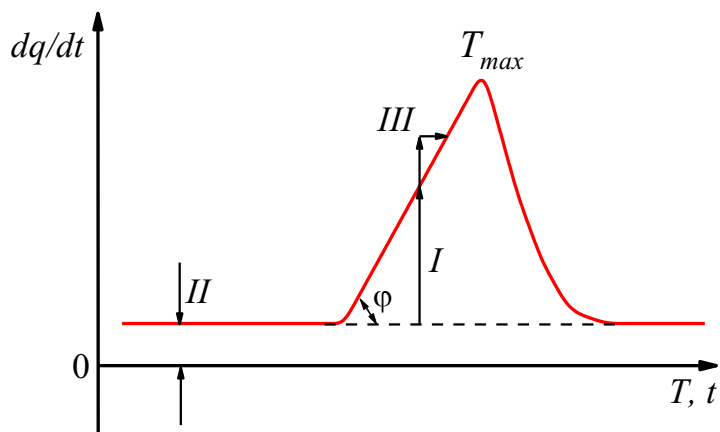


Рис. 2.3. Эндотермический пик, описанный уравнением (2.1).

Если составляющие  $II$  и  $III$  равны нулю, то истинный тепловой поток  $dH/dt$  определяется экспериментальной кривой ДСК. При  $II$  и  $III$  неравных нулю, составляющая  $II$  вызывает смещение экспериментальной кривой по ординате, а  $III$  – изменение формы кривой ДСК и смещение максимума температуры  $T_{max}$  в сторону более высоких температур. Рис. 2.3 иллюстрирует идеализированный случай, в реальных условиях возникают дополнительные факторы, искажающие форму пика. В этом случае необходимо предпринимать дополнительные усилия для устранения методических погрешностей во избежание неправильных трактовок ДСК зависимостей.

Чтобы увеличить разрешающую способность и информативность метода – необходимо использовать образцы с очень малой массой и подбирать теплоемкость эталона равную или наиболее приближенную к теплоемкости исследуемого образца.

## 2.2. Влияние скорости нагрева в методе ДСК

На фоне существенного увеличения числа исследований и публикаций о РСМ в последние годы все более остро встает проблема точного определения температур фазовых переходов. В общей практике принято проводить калориметрический анализ при достаточно высоких скоростях сканирования, зачастую ограничиваясь лишь одним значением скорости, обычно составляющем

5-10 °C/мин [167 – 171]. Однако такое проведение эксперимента накладывает существенные ограничения на спектр получаемых результатов, поскольку выбор той или иной скорости нагрева/охлаждения может существенно видоизменить термодинамические параметры, в особенности температуры фазовых переходов. При высоких скоростях сканирования одни фазовые переходы могут даже «поглотить» другие, т.е. они не будут разрешены на температурных зависимостях, в особенности переходы, имеющие небольшие отличия в энергиях активации.

Кроме этого, в термическом анализе до сих пор нет единого мнения, каким образом определять температуру плавления или температуру любого другого фазового перехода, проявляющегося в виде пика на термограмме. Ряд авторов принимают за искомую температуру начало отклонения пика, соответствующего фазовому переходу, от базовой линии, другие – отмечают температуру максимума пика, в некоторых работах за точку перехода принимают пересечение экстраполированной базовой линии и касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум, для примера [170, 172, 173]. Отметим, что авторы работы [174] в результате комбинированного экспериментального и теоретического анализа характеристик теплопередачи РСМ пришли к выводу, что пиковая температура – это всего лишь температура образца при максимальном теплообмене, и она не указывает на окончание перехода.

Однако, основной проблемой является то, что все эти способы не избавлены от влияния скорости сканирования на температуры фазовых переходов. Например, при высоких скоростях нагрева отличия в температурах фазовых переходов, определяемых разными методами, могут достигать даже десятков градусов.

В некоторых работах для точного измерения температуры перехода рекомендуется сканирование образца с низкой скоростью нагрева/охлаждения [175 – 177]. Однако выбор скорости нагрева/охлаждения всегда является компромиссом между точностью измерения энтальпии и температуры.

Помимо этого, возникает вопрос, как наиболее точно определить весь температурный интервал фазового перехода. Особую сложность представляет определение окончания перехода, поскольку именно оно в наибольшей степени

зависит от скорости сканирования. Авторы [178] предложили новую методологию определения интервала плавления для РСМ путем измерения частично расплавленного образца методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Они циклически нагревали образец от комнатной температуры до температуры в интервале плавления РСМ с шагом  $0.5^{\circ}\text{C}$ . Таким образом была установлена конечная температура плавления, которая в данном методе не зависит от скорости нагрева. Однако, данный метод оказывается весьма трудоемким, поскольку требует проведения большого количества циклических измерений нагрев-охлаждение. Также, авторы отмечают, что конечная температура, определенная с помощью данного метода, почти такая же, как температура, определенная при измерении с низкой скоростью нагрева.

Стоит отметить, что низкие скорости сканирования требуют продолжительное и непрерывное время проведения эксперимента, что может быть затруднительным при проведении систематических исследований. Кроме этого, ДСК эксперименты при низких скоростях очень чувствительны к условиям окружающей среды, в особенности к колебаниям температуры и к воздушным потокам, которые могут возникать при работе кондиционеров, открытии окон или дверей и даже при небольшом движении персонала. Более быстрые скорости менее чувствительны к этим факторам, поскольку пропорционально скорости увеличивается отношение сигнал/шум. Таким образом, высокоточное проведение ДСК экспериментов при низких скоростях в реальных условиях весьма затруднительно, что требует разработки специальных методик, позволяющих избежать проведение таких экспериментов без существенной потери в точности измерений.

### **2.3. Подготовка образцов и проведение ДСК эксперимента**

Для исследования особенностей фазовых превращений в *n*-алканах  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  был выбран гомологический ряд монодисперсных образцов с длинами цепей *n* от 16 до 36 атомов углерода: гексадекан  $\text{C}_{16}\text{H}_{34}$ , гептадекан  $\text{C}_{17}\text{H}_{36}$ , октадекан  $\text{C}_{18}\text{H}_{38}$ , нонадекан  $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ , эйкозан  $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ , генэйкозан  $\text{C}_{21}\text{H}_{44}$ , докозан  $\text{C}_{22}\text{H}_{46}$ , трикозан

$C_{23}H_{48}$ , тетракозан  $C_{24}H_{50}$ , пентакозан  $C_{25}H_{52}$ , триаконтан  $C_{30}H_{62}$ , дотриаконтан  $C_{32}H_{66}$  и гексатриаконтан  $C_{36}H_{74}$ . Введем сокращенное обозначение для гомологов n-алканов как  $C_n$ , например,  $C_{16}H_{34}$  обозначим как C16.

В качестве образцов для калориметрических исследований взяты монодисперсные порошки n-алканов фирмы Sigma-Aldrich, США, высокой степени чистоты от 97% до 99.5%. Небольшое количество образца помещалось в предварительно взвешенную алюминиевую кювету, затем кювета накрывалась крышкой и запечатывалась на ручном прессе в соответствии со стандартной техникой подготовки образца. Вес образцов определялся с точностью до 0.001 мг на аналитических микровесах AND VM-22G, Япония.

Исследования методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) проводились в атмосфере азота (100 мл/мин) при использовании калориметров «ДСК 500 «Спецприбор»», Россия, «Seiko DSC 6100», Япония и «HENVEN HSC-4», Китай. Скорости сканирования варьировались в широком интервале от 0.1 до 25 °C/мин. Для уменьшения методических погрешностей минимизировалось термосопротивление образцов и калориметрических капсул путем использования малой массы образцов и калориметрических капсул.

Стандартный ДСК эксперимент проводится следующим образом. Приготовленная капсула с образцом помещается в одну из ячеек прибора, во вторую ячейку помещается пустая капсула с крышкой, используемая в качестве эталона. В специальном ПО, поставляемом с прибором ДСК, задаются условия проведения эксперимента: нагревание/охлаждение, температурный диапазон, скорость сканирования. Охлаждение образца возможно до -100 °C за счет охлаждения потоком паров жидкого азота. В результате проведения эксперимента регистрируется температурная зависимость теплового потока, поглощаемого и выделяемого образцом.

## 2.4. Выводы к Главе 2

Метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) является высокоинформативным современным методом термического анализа, позволяет

устанавливать термодинамические характеристики исследуемых материалов, а также исследовать процессы фазовых превращений как функции температуры/времени.

Метод ДСК не избавлен от методических погрешностей, вызванных термосопротивлением образца и калориметрической капсулы, что делает необходимым применение или разработку специальных методик, позволяющих нивелировать эти недостатки.

## Глава 3. Влияние скорости нагрева на развитие фазовых переходов

Как отмечалось выше, в настоящее время существует проблема точного определения температур фазовых переходов и других термодинамических параметров, поскольку они имеют существенную зависимость от скорости нагревания/охлаждения. Поэтому возможность выбора скорости является одним из важнейших показателей при проведении исследований такого рода. Точно заданная скорость сканирования (нагревания/охлаждения) является ключевым параметром в методе ДСК и имеет возможность вариации в широких пределах, что делает использование ДСК наиболее предпочтительным для решения подобных проблем. С целью определения наиболее корректных условий проведения эксперимента, с наименьшей методической погрешностью, представляется важным выяснение зависимостей термодинамических параметров фазовых переходов от скорости сканирования в режиме нагревания.

Н-алканы являются наиболее показательными для исследования влияния скорости нагревания на развитие фазовых переходов, поскольку подавляющее большинство из них имеет два четко выраженных фазовых перехода, разделенных, но при этом расположенных в непосредственной близости (до 10°C), с интенсивными пиками на ДСК термограммах. Изменение скорости нагревания может приводить как к слиянию этих пиков при высоких скоростях, так и к их полному разделению при низких скоростях. Существенное снижение скорости сканирования способствует выявлению истинной формы пиков теплоемкости, что принципиально важно для выяснения природы фазовых переходов, в особенности, при использовании представлений о размытых фазовых переходах.

### 3.1. Калориметрический анализ

В качестве образца для решения данных вопросов был выбран типичный представитель н-алканов – монодисперсный тетракозан  $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ , производства фирмы Sigma-Aldrich с чистотой 99.0%. Тетракозан обладает обратимыми фазовыми переходами, что позволяет проводить циклические калориметрические

исследования влияния скорости нагрева на одном и том же образце, тем самым избегая искажений термограмм, связанных с индивидуальными особенностями каждого образца.

Определение тепловых свойств проводилось на калориметре Henven HSC-4 при вариации скоростей сканирования от медленных ( $0.1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ) до быстрых ( $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ ). Масса образца составила  $9.7\text{ мг}$ , что обеспечивает достаточную для регистрации интенсивность фазовых переходов при всех рассматриваемых нами скоростях сканирования, а также минимизирует влияние термического сопротивления.

ДСК термограммы получены при нагревании образца тетракозана в температурном диапазоне от  $T_{room}$  до  $T_{melt}$  при скоростях  $0.1; 0.5; 1; 2; 5; 10; 20$  и  $50\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ , представленные в области фазовых превращений на Рис. 3.1. Из рисунка видно, что увеличение скорости нагрева ведет к увеличению значений температур в максимумах пиков, их полуширин, и, в особенности, к специфическому сдвигу заднего фронта пика в высокотемпературную область.

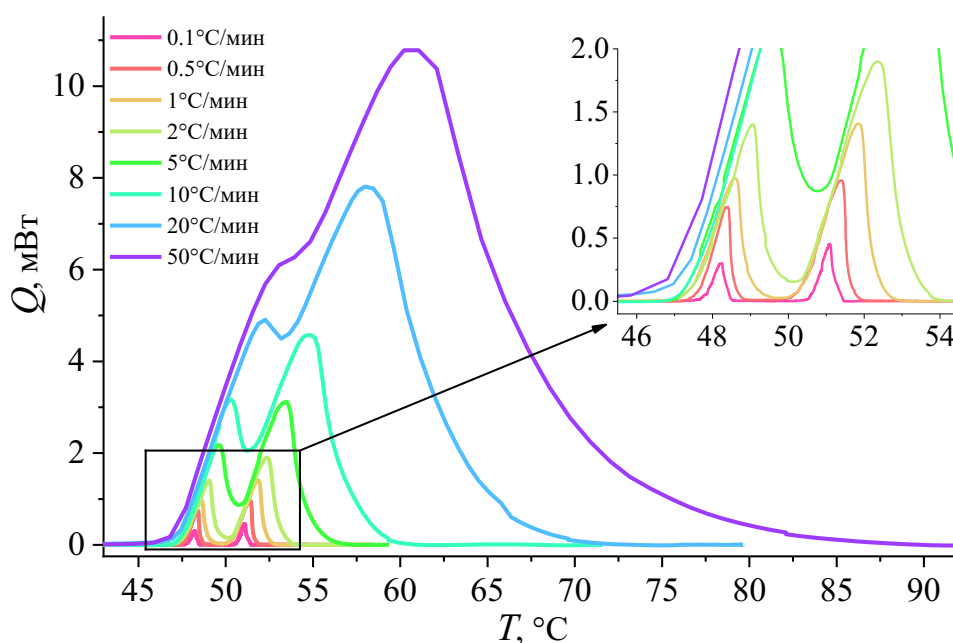


Рис. 3.1. ДСК термограммы образца тетракозана при вариации скоростей сканирования [A14].

Стоит отметить, что в тетракозанае фазовое превращение твердое тело – расплав происходит как минимум в два этапа [18, 179]. На термограммах ДСК

наблюдаются два интенсивных пика, первый из которых соответствует твердофазному переходу (ФП-1), а второй – плавлению (ФП-2). При твердофазном переходе происходит изменение типа кристаллической ячейки упаковки молекул в сердцевинах наноламелей, а именно, исходная фаза, характеризующаяся триклинной симметрией, претерпевает переход в ротационную фазу  $R_{II}$  с ромбоэдрической (гексагональной) симметрией. ФП-1 и ФП-2 в тетракозанае являются обратимыми фазовыми переходами, т.е. при охлаждении из состояния расплава сначала наблюдается кристаллизация в ротационную фазу, а затем твердофазный переход в устойчивую кристаллическую фазу.

В работах [172, 180] отмечалось, что наблюдаемый на Рис. 3.1 сдвиг пиков к более высоким температурам при увеличении скорости нагрева обусловлен тепловым сопротивлением образца, которое приводит к неравномерному распределению температур по образцу. Т.е. в образце возникает градиент температур, в результате которого внутренняя температура образца оказывается ниже температуры его поверхности, где размещен измерительный датчик прибора ДСК. Например, при фазовом переходе твердое тело – жидкость внутренняя часть образца будет поглощать тепло, необходимое для процесса фазового превращения, в то время, когда поверхность уже будет находиться в состоянии расплава. В результате этого, прибор ДСК регистрирует температуру расплавленной части образца, а количество теплоты, которое поглотилось в том числе и внутренней частью образца, все еще претерпевающей фазовое превращение. В результате на термограмме будет наблюдаться затянутый задний фронт пика плавления, который простирается в сторону более высоких температур, чем известная температура плавления данного образца. Но на самом деле этот эффект вызван плавлением только части образца, которая в момент записи имела более низкую температуру. Затянутость заднего фронта пиков фазовых переходов существенно усугубляется с ростом скорости сканирования.

Аналогичные явления проявляются и при охлаждении, но в меньшей степени вследствие более быстрого протекания процессов фазовых превращений. При плавлении процесс фазового перехода начинается за счет теплопроводности

образца и продолжается в результате естественной конвекции, тогда как при кристаллизации, наоборот. Поскольку теплопроводность в твердой фазе выше, чем в жидкой, процесс кристаллизации развивается быстрее плавления, что также справедливо и для твердофазных переходов кристаллическая фаза – ротационная фаза. Таким образом, фазовые переходы при охлаждении происходят в более узком диапазоне температур.

Следует отметить, что увеличение массы образца также приводит к существенному росту температурного градиента и, как следствие, к сдвигу температур фазовых переходов в высокотемпературную область [181].

Аналогичные закономерности демонстрируют и результаты численного моделирования. Так, авторы работы [182] провели численное моделирование кривой теплового потока чистого индия в зависимости от температуры. Показано, что даже для металлического образца с высокой теплопроводностью при увеличении скорости нагрева наблюдается расширение пика плавления при сохранении точки начала перехода. Кроме этого, в работе [183] путем моделирования на основе метода конечных элементов также установлено, что только начало пика плавления не зависит от скорости нагрева. Экспериментально этот эффект отметили авторы работы [172] при исследованиях адипиновой кислоты методом ДСК при изменении скорости нагрева от 0.25 °С/мин до 10 °С/мин.

В результате наших экспериментов в более широком диапазоне скоростей нагрева (Рис. 3.1) были установлены следующие температуры для каждого из фазовых переходов: температуры начала отклонений от базовой линии  $T_{start}$ ; температуры пересечений экстраполированной базовой линии и касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум,  $T_{tang}$ ; температуры максимумов  $T_{max}$  и температуры окончания пиков фазовых переходов  $T_{end}$ .

Из Рис. 3.1 видно, что при высоких скоростях нагрева пики, соответствующие ФП-1 и ФП-2, сливаются. Вследствие этого температуры окончания пиков ФП-1 ( $T_{end1}$ ) и начала пиков ФП-2 ( $T_{start2}$ ) удалось выделить только для скоростей до 1 °С/мин. Температуры пересечений экстраполированной базовой линии и касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум, для ФП-2

( $T_{tang2}$ ) удалось выделить только для скоростей нагрева до 5 °С/мин. Температуры максимумов ФП-1 ( $T_{max1}$ ) – только для скоростей нагрева до 20 °С/мин. Все установленные температуры фазовых переходов в зависимости от скорости нагрева представлены на Рис. 3.2.

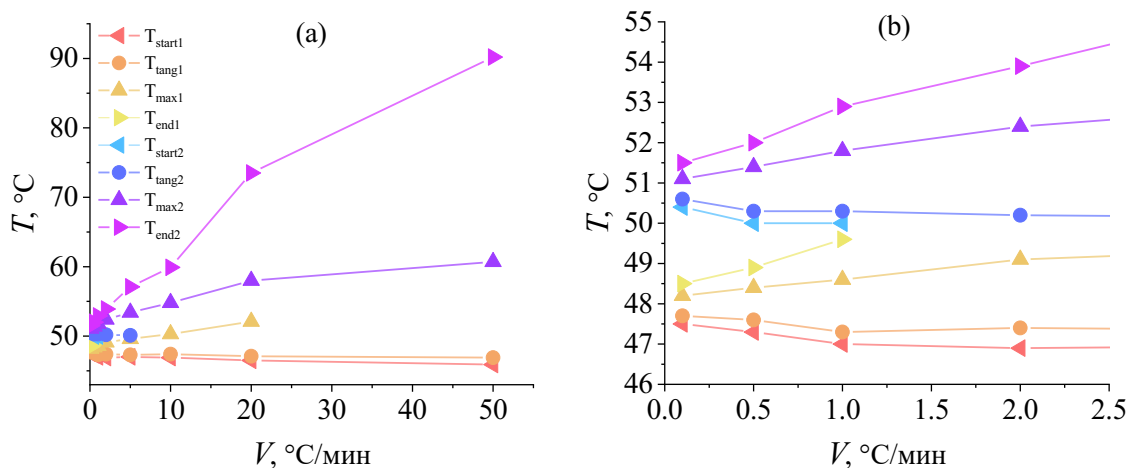


Рис. 3.2. Температуры, характеризующие фазовые переходы в образце тетракозана в зависимости от скорости нагрева (а), увеличенный фрагмент при медленных скоростях (b) [A14].

На основании данных Рис. 3.2 можно сделать вывод, что наибольшее влияние скорость нагрева оказывает на температуру окончания фазового перехода, как и ожидалось согласно литературным данным. Значения  $T_{max}$  также заметно убывают с уменьшением скорости нагрева. Однако, как видно из рисунка, значения  $T_{start}$ , а также значения  $T_{tang}$  не остаются постоянными, а возрастают с уменьшением скорости нагрева, что особенно заметно для скоростей 1 °С/мин и менее. Таким образом, все температуры, характеризующие фазовый переход, имеют зависимость от скорости нагрева, но в разной степени.

### 3.2. Количественный анализ кинетики фазовых переходов

Для исследования влияния скорости нагрева на остальные термодинамические параметры и кинетику развития твердофазного перехода был проведен количественный анализ формы пиков фазовых переходов. Однако, поскольку количественный анализ может быть проведен только на зависимостях теплоемкости от температуры, исходные ДСК зависимости теплового потока от

температуры (Рис. 3.1) были перестроены в зависимости теплоемкости от температуры (Рис. 3.3), используя значения скоростей нагрева, массы образца и приборной константы.

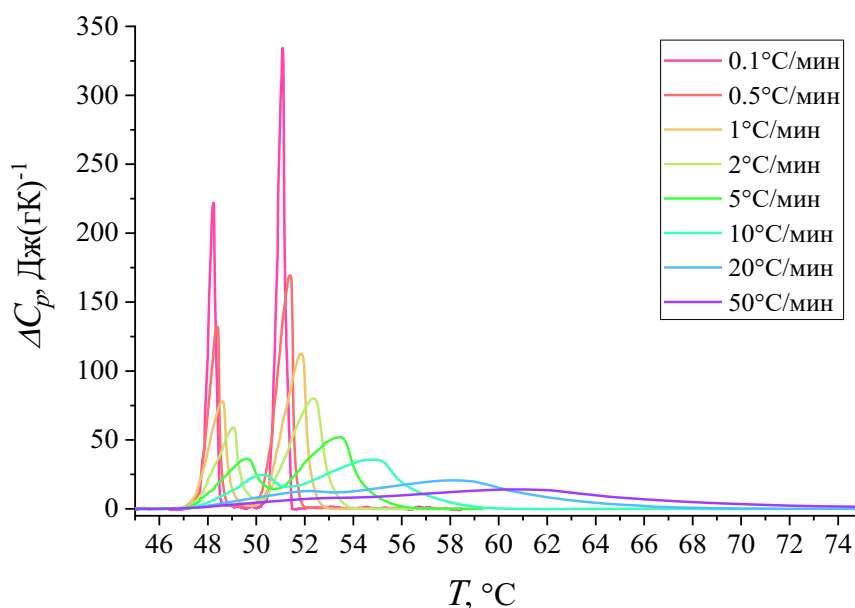


Рис. 3.3. Зависимости  $\Delta C_p(T)$  образца тетракозана в области фазовых переходов при разных скоростях нагрева [A14].

Представленные на Рис. 3.3 зависимости теплоемкости от температуры демонстрируют противоположную зависимость интенсивности пиков фазовых переходов от скорости нагрева в сравнении с Рис. 3.1. Вследствие сохранения энтальпии при фазовом переходе наиболее «растянутые» по температуре пики при высоких скоростях имеют минимальную интенсивность на шкале теплоемкости, а «узкие» пики при низких скоростях, имеющие слабую интенсивность на исходных ДСК кривых, проявились на зависимости теплоемкости в виде интенсивных максимумов.

Как было отмечено выше, теория РФП позволяет получить информацию о развитии фазового перехода на наноуровне на основе анализа формы пиков фазовых переходов. Твердофазные переходы в *n*-алканах как раз и являются размытыми фазовыми переходами, поскольку их полуширина составляет 1-2 °C, т.е. «размыты» по температурной шкале. Вследствие этого анализ формы соответствующих им пиков теплоемкости проводился согласно теории РФП.

Поскольку при высоких скоростях нагрева не удается выделить твердофазный переход в чистом виде, для дальнейшего анализа были выбраны пики теплоемкости при скоростях 0.1; 0.5; 1; 2 и 5 °С/мин.

Размеры устойчивых зародышей  $\omega$  можно определить из формы пиков  $C_p$ , соответствующих ФП-1. В п. 1.3.2 было приведено соотношение (1.20) для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

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

где  $T_0$  - температура ФП-1,  $B$  - атермический параметр,  $\Delta C_m$  - максимальное значение теплоемкости при  $T=T_0$ , равное (1.21):

$$\Delta C_m = \frac{qB}{4T_0},$$

где  $q$  – теплота превращения. Вводя обозначения  $R(T) = \Delta C_p(T)/\Delta C_m$  и  $K = [1 - R(T)]^{1/2}$ , уравнение (1.20) можно представить в виде линейных зависимостей от температуры

$$\ln[(1-K)/(1+K)] = B(T-T_0)/T_0 \quad (3.1)$$

для высокотемпературного плеча пика, и

$$\ln[(1+K)/(1-K)] = B(T-T_0)/T_0 \quad (3.2)$$

для низкотемпературного плеча. Согласно соотношениям (3.1) и (3.2) 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

$$B = \omega \rho q_0 / k T_0, \quad (3.3)$$

где  $k$  - постоянная Больцмана,  $\rho$  - плотность.

Из соотношения (1.21) можно найти значения удельной теплоты (энтальпии) превращения, а из соотношения (3.3) – элементарный объем превращения  $\omega$  (полагая в первом приближении, что плотность кристаллов *n*-алканов  $\rho \sim 0.8 \text{ г} \cdot \text{см}^{-3}$  [13]).

По теории РФП пики теплоемкости должны иметь симметричную  $\Lambda$ -образную форму. Экспериментальные данные (Рис. 3.3) показывают, что наши пики ФП-1 обладают асимметричностью, что позволяет рассматривать их как состоящие в первом приближении из двух пиков.

Достаточно трудно воспользоваться соотношением (1.20) для разложения пика твердофазного перехода на составляющие используя доступные в настоящее время методы. Однако, используя обозначения  $R(T)$  и  $K$  (см. выше), можно получить соотношения вида (3.1) и (3.2), описывающие в соответствующих координатах линейные логарифмические зависимости теплоемкости от температуры по обе стороны от максимального значения пика теплоемкости  $C_p$ .

Как это схематически представлено на Рис. 3.4(a), в полулогарифмических координатах  $\ln[f(K)] = f(T)$  мы должны получить две отдельные линейные зависимости для восходящего (низкотемпературного) и нисходящего (высокотемпературного) плеча пика теплоемкости.

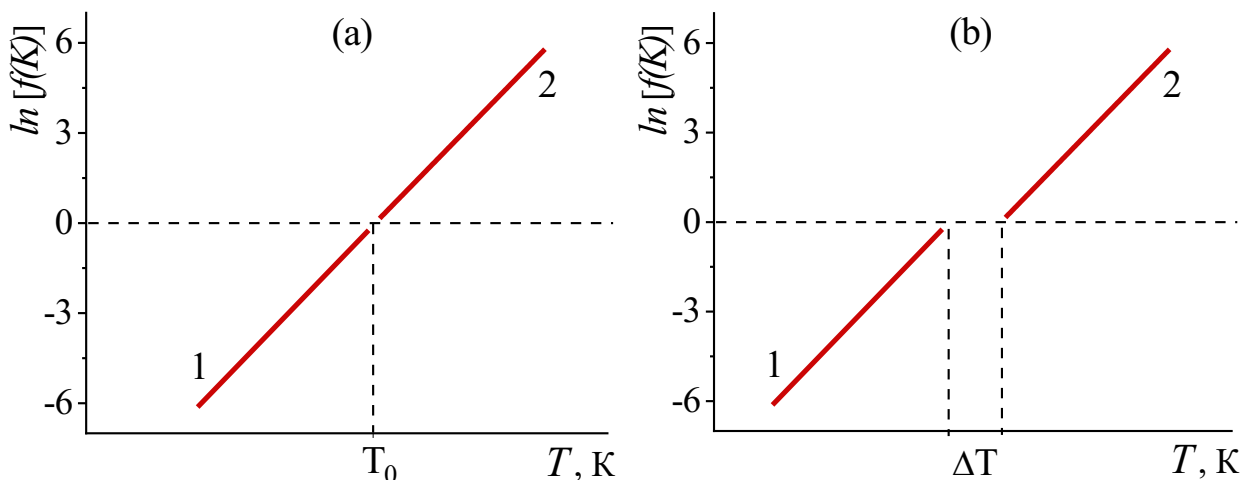


Рис. 3.4. Схематически представленная зависимость, рассчитанная по соотношениям (3.1) и (3.2) для симметричного пика  $\Lambda$ -образной формы (a) и асимметричного пика (b).

Если анализируемый пик является истинным одиночным симметричным пиком, то эти две линейные зависимости с одинаковым наклоном должны сойтись в одну точку на оси абсцисс 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 (1.20), 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  $\Delta T$ , равную разнице между температурами максимумов этих двух пиков (Рис. 3.4(b)). В этом случае есть все основания провести разделение сложного пика на два составляющих симметричных пика. Одним из критериев при таком разделении служит условие равенства энтальпии экспериментально полученного пика сумме энтальпий его составляющих.

Термограммы твердофазного перехода при разных скоростях нагрева и его разложения на симметричные составляющие представлены на Рис. 3.5.

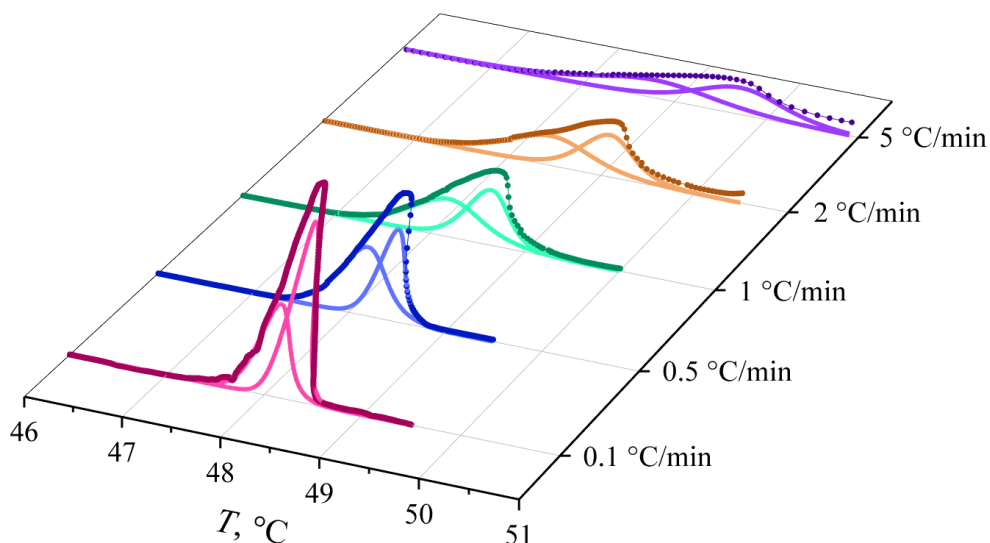


Рис. 3.5. Разложение экспериментальных пиков твердофазного перехода в тетракозани на симметричные составляющие в зависимости от скорости нагрева [A14].

Согласно теории РФП из параметров симметричных  $\Lambda$ -образных пиков теплоемкости можно рассчитать объемы зародышей новой фазы  $\omega$  по

соотношению (3.3). Результаты расчетов  $\omega_i$ , где  $i$  – номер пика по температуре, приведены в Табл. 3.1. Также в таблице представлены термодинамические параметры твердофазного перехода (ФП-1) и плавления (ФП-2).

Табл. 3.1. Термодинамические параметры фазовых переходов в тетракозанае при различных скоростях нагрева.

$V$ , °C/мин	ФП	$T_{start}$ , °C	$T_{tang}$ , °C	$T_{max}$ , °C	$T_{end}$ , °C	$C_{max}$ , Дж(Г·К) <sup>-1</sup>	$\Delta H$ , Дж·Г <sup>-1</sup>	$\omega$ , нм <sup>3</sup>
0.1	ФП-1	47.5	47.7	48.2	48.5	222	92	470
								499
0.5	ФП-1	47.3	47.6	48.4	48.9	132	77	259
								628
1	ФП-1	50	50.3	51.4	52	170	135	n/a
2	ФП-1	47	47.3	48.6	49.6	78	75	187
								366
5	ФП-1	50	50.3	51.8	52.9	113	130	n/a
10	ФП-1	46.9	47.4	49.1	n/a	59	207	168
								300
20	ФП-1	n/a	50.2	52.4	53.9	80	210	n/a
50	ФП-1	47	47.3	49.6	n/a	36	210	125
								161
10	ФП-1	n/a	50.1	53.4	57.1	52	209	n/a
20	ФП-1	46.9	47.4	50.3	n/a	25	211	n/a
								36
50	ФП-1	46.5	47.1	52.1	n/a	21	207	n/a
								73.5
50	ФП-1	45.9	46.9	n/a	n/a	14	207	n/a
								90.2

Примечание. n/a – данные отсутствуют

Объемы зародышей новой фазы составили от 125 до 628 нм<sup>3</sup> в зависимости от стадии твердофазного перехода и скорости нагрева. Из анализа значений  $\omega$  следует, что при увеличении скорости нагрева объемы зародышей новой фазы ФП-1 уменьшаются как для первой, так и для второй стадий. Это можно объяснить тем, что быстрый нагрев стимулирует быстрое образование зародышей, которые оказываются более мелкими. Медленный нагрев, наоборот, способствует образованию более крупных равновесных зародышей новой фазы. При скорости

нагрева  $0.1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$  зародыши первой и второй стадий оказываются примерно одинаковыми, что может свидетельствовать о некотором равновесном значении  $\omega \approx 500 \text{ nm}^3$ . При увеличении скорости нагрева значения объемов зародышей начинают уменьшаться и отличаться на разных стадиях. Образуются небольшие зародыши на первой стадии и более крупные на последующей. При скорости нагрева  $5 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{min}$ , когда начинается слияние ФП-1 и ФП-2, наблюдается дальнейшее уменьшение объемов зародышей и приближение  $\omega_2$  к  $\omega_1$ , что может быть связано с образованием градиента температур в образце и, как следствие, со смешением двух стадий перехода. При более высоких скоростях, ввиду невозможности выделения твердофазного перехода, объемы зародышей установить не удалось, однако можно предположить дальнейшее уменьшение значений объемов и полное смешение двух стадий из-за большого градиента температур. На основании значений объемов зародышей можно оценить число входящих в них молекул тетракозана. Такие оценки показывают, что нанометровые зародыши охватывают от 200 до 1000 молекул в зависимости от стадии перехода и скорости нагрева, но в любом случае представляют собой довольно крупный домен.

Другие термодинамические параметры также зависят от скорости нагрева. Как следует из таблицы, максимальная теплоемкость  $C_{max}$  значительно уменьшается с ростом скорости, что также наглядно продемонстрировано на Рис. 3.3. При изменении скорости от  $0.1 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$  до  $50 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$  значение  $C_{max}$  уменьшилось более чем в 20 раз, что при сравнении температурных интервалов переходов оказывается вполне естественным. Изменения температур, характеризующих фазовые переходы, уже рассматривалось ранее при анализе Рис. 3.2. Дополнительно отметим, что несмотря на то, что при скорости нагревания  $2 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$  начинается слияние пиков ФП-1 и ФП-2, значения  $T_{start}$  и  $T_{tang}$  остаются практически постоянными в диапазоне скоростей  $1 - 10 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Дальнейшее увеличение скорости нагрева приводит к уменьшению этих значений, а уменьшение – наоборот, к увеличению  $T_{start}$  и  $T_{tang}$ . Как и следовало ожидать, значения общей энтальпии переходов остаются практически постоянными и для скоростей  $0.5 - 50 \text{ } ^\circ\text{C}/\text{мин}$  лежат в пределах  $205 - 212 \text{ Дж}\cdot\text{г}^{-1}$ , что делает этот

диапазон скоростей пригодным для определения значений энтальпии. Однако, для тетракозана пик твердофазного перехода удается отделить от пика плавления только при скоростях 1 °С/мин и менее, поэтому для независимой оценки энтальпий двух фазовых переходов необходимо использовать скорости 0.5 – 1 °С/мин. Значения  $\Delta H$  при скорости 0.1 °С/мин являются немного завышенными, как суммарное, так и индивидуальные для ФП-1 и ФП-2, что может быть связано с большим искажением такой медленной скорости нагрева во время фазовых переходов. Значительный эффект поглощения тепла при фазовом переходе может на некоторое время замедлить нагрев образца, т.е. исказить скорость нагрева. Наибольшее влияние этот эффект оказывает как раз при малых значениях скоростей сканирования.

Таким образом, оказалось, что при скоростях сканирования, необходимых для получения наиболее достоверных значений температур фазовых переходов, наблюдаются значения энтальпий с наибольшей ошибкой. Поэтому для корректного и полноценного ДСК анализа необходимо проведение как минимум двух экспериментов. Кроме этого, изменение температур при низких скоростях нагрева позволяет предположить, что значения температур переходов, полученные при скорости 0.1 °С/мин, будут отличаться от полученных при еще более медленных скоростях. Вследствие этого, желательна разработка методики, позволяющей более простым способом получить значения температур фазовых переходов максимально приближенные к значениям, установленным путем проведения трудоемких экспериментов.

### **3.3. Определение истинных температур фазовых переходов**

Ранее было показано [98], что на основании съемки серии термограмм с вариацией скоростей сканирования с помощью специального метода можно установить, так называемую, истинную температуру фазового перехода, которая практически избавлена от методических погрешностей. Покажем, что данным методом можно получить значения, которые дают наилучшее соответствие эксперименту при очень медленных скоростях, а сам метод является весьма

простым в использовании.

Метод основан на экстраполяции зависимости температур максимумов пиков от скорости сканирования в степени  $1/2$  к нулевому значению скорости. В случае отсутствия необратимых структурных изменений в образце в процессе нагревания/охлаждения, например, вследствие отжига образца, должна наблюдаться линейная зависимость [184]. На Рис. 3.6 представлены температуры максимумов пиков фазовых переходов  $T_{max}$  в зависимости от скорости нагрева  $V$  в степени  $1/2$ . В исследуемых в настоящей работе образцах при используемых скоростях сканирования все фазовые превращения обратимы, поэтому есть основания полагать полученную зависимость  $T_{max}(V^{1/2})$  линейной. Линейная экстраполяция к нулевому значению позволяет установить истинные температуры фазовых переходов.

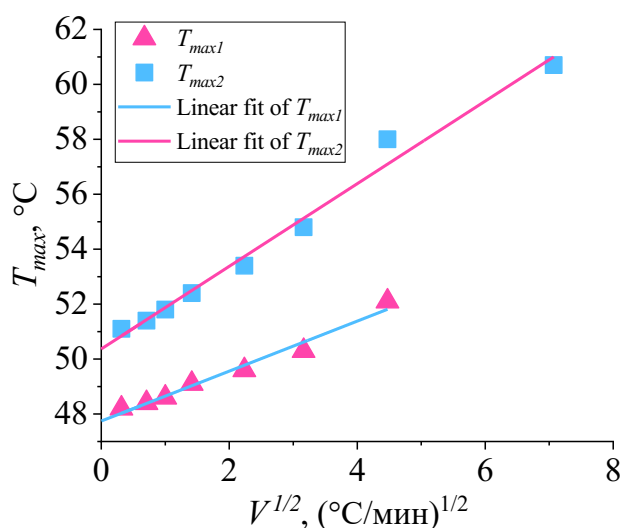


Рис. 3.6. Определение истинных температур фазовых переходов при нагревании тетракозана [A14].

Для предварительных оценок можно использовать лишь несколько значений температур при разных скоростях сканирования, однако повышение точности требует увеличение числа точек для экстраполяции. В настоящей работе получен достаточно большой массив значений  $T_{max}$ , который мы используем для данного метода. Результаты экстраполяции показывают, что истинные температуры твердофазного перехода и плавления тетракозана составили  $47.74 \pm 0.15$  °C и

$50.37 \pm 0.25$  °C соответственно.

Оказалось, что установленные данным методом истинные температуры ФП-1 и ФП-2 тетракозана лежат в диапазоне  $T_{start} - T_{tang}$  для наименьшей скорости нагрева  $0.1$  °C/мин, что отличается от диапазона  $T_{start} - T_{tang}$  для скоростей  $0.5$  °C/мин и выше, дающих более искаженные значения. Поскольку значения  $T_{start}$  и  $T_{tang}$  являются наиболее общепринятыми для определения температур фазовых переходов, наш метод можно считать аналогичным проведению ДСК эксперимента при скорости сканирования  $0.1$  °C/мин.

Таким образом, метод экстраполяции может заменить трудоемкое проведение эксперимента при медленной скорости сканирования, такой как  $0.1$  °C/мин или меньше, поскольку для получения аналогичных значений температур фазовых переходов достаточно провести несколько экспериментов при значительно более быстрых скоростях, например  $2, 5, 10$  °C/мин, что займет заметно меньшее количество времени. Стоит заметить, что именно такие скорости сканирования позволяют получить точные значения энтальпии, в отличие от медленных скоростей. Однако для качественных исследований все же необходимо проведение ДСК экспериментов при очень медленных скоростях, создающих в каждый момент времени тепловое равновесие во всем объеме образца, поскольку только такое исследование позволяет проследить за кинетикой развития фазовых переходов, в особенности переходов между метастабильными фазами, различающихся малыми значениями в энергии активации.

### 3.4. Выводы к Главе 3

Методом ДСК, при использовании широкого диапазона скоростей сканирования от  $0.1$  до  $50$  °C/мин, проведено исследование влияния скорости нагрева на развитие фазовых переходов в *n*-алканах на примере монодисперсного тетракозана  $n\text{-C}_{24}\text{H}_{50}$ . Оценка термодинамических параметров фазовых переходов показала их существенную зависимость от скорости нагрева. Так, значения температурных интервалов и максимальной теплоемкости при изменении скорости от  $0.1$  до  $50$  °C/мин отличаются более чем в  $20$  раз. При этом температура

окончания плавления также значительно изменила свое значение с 51.5 до 90.2 °С. Подобные наблюдения отмечались в литературе и ранее, но до сих пор считалось, что начало фазовых переходов не подвержено влиянию скорости нагрева.

Впервые показано, что для тетракозана температуры, связанные с началом фазовых переходов, а именно температуры начала отклонений от базовой линии и температуры пересечений экстраполированной базовой линии и касательной к переднему фронту пика, проходящей через максимум, остаются постоянными лишь для средних значений скоростей сканирования 1 – 10 °С/мин. Меньшие скорости приводят к сдвигу температур в сторону бóльших значений, т.е. фазовый переход начинается позже. Высокие скорости, наоборот, приводят к сдвигу температур в сторону меньших значений, т.е. фазовый переход начинает развиваться раньше.

Установлено, что в тетракозани фазовый переход в твердом состоянии является размытым и развивается по гетерогенному механизму, путем образования наноразмерных зародышей новой фазы в объеме предшествующей и последующим присоединением новых зародышей на возникшую межфазную границу.

Оказалось, что изменение скорости нагрева оказывает существенное влияние не только на термодинамические параметры, но и на кинетику развития фазовых переходов. Установлено, что высокие скорости нагрева приводят к развитию твердофазного перехода путем образования мелких зародышей новой фазы, что может быть вызвано недостатком времени для стабилизации системы на каждом этапе развития гетерогенно перехода и возникновением лавинообразного эффекта. Кроме этого, при таких скоростях в образце возникает большой градиент температур, вследствие которого две стадии развития твердофазного перехода смешиваются и тогда средние объемы зародышей оказываются практически равны. Невысокие скорости нагрева 0.5 – 2 °С/мин демонстрируют более естественный процесс развития твердофазного перехода с образованием небольших зародышей на первой стадии и более крупных на последующей. При сверхмедленном нагреве 0.1 °С/мин образуются крупные зародыши новой фазы, которые оказываются равными на первой и второй стадиях. Тепловое равновесие при такой скорости

нагрева позволяет предположить, что значение объемов зародышей  $\sim 500 \text{ нм}^3$  можно рассматривать как истинное для гетерогенного перехода в тетракозанае, что может быть подтверждено в дальнейшем проведением экспериментов при еще более медленных скоростях сканирования.

Для решения проблемы наиболее точного определения температуры фазового перехода было проведено сравнение значений предложенного метода определения истинных температур с температурами, полученными при самой медленной скорости нагрева  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ . Соответствие значений истинных температур, полученных методом экстраполяции, температурам начала фазовых переходов показывает, что данный метод может быть применен взамен проведения трудоемкого эксперимента при скорости  $0.1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

Кроме того, показано, что для определения истинных значений различных термодинамических параметров в методе ДСК необходимо использовать разные скорости сканирования.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 3, опубликованы в работах [А6, А14].

## Глава 4. Кинетика твердофазных переходов в n-алканах разной четности

n-алканы подразделяют на четные и нечетные по количеству атомов углерода в цепи. Однако причина этого разделения лежит глубже, чем просто порядковый номер гомолога. Как было описано в Главе 1, n-алканы разной четности имеют различную симметрию укладки молекул в кристаллические ячейки, что вызвано цис или транс симметрией индивидуальных молекул. Вследствие этого, четные и нечетные n-алканы имеют совершенно разные термодинамические свойства, а также и набор полиморфных состояний при нагревании/охлаждении, что представляет значительный интерес для исследований.

### 4.1. Калориметрический анализ

С целью выявления надежных взаимосвязей между термодинамическими свойствами и четностью n-алкана, а также для установления причин их появления, исследовался широкий гомологический ряд n-алканов при варьировании длины цепи (гексадекан  $C_{16}H_{34}$ , гептадекан  $C_{17}H_{36}$ , октадекан  $C_{18}H_{38}$ , нонадекан  $C_{19}H_{40}$ , эйкозан  $C_{20}H_{42}$ , генэйкозан  $C_{21}H_{44}$ , докозан  $C_{22}H_{46}$ , трикозан  $C_{23}H_{48}$ , тетракозан  $C_{24}H_{50}$  и пентакозан  $C_{25}H_{52}$ ), имеющих температуры фазовых переходов в наиболее актуальном для практического применения температурном диапазоне:  $\Delta T \approx 10 - 50$  °C. Таким образом, рассмотрение данного гомологического ряда позволяет решать кроме фундаментальных задач, связанных с исследованием кинетики фазовых переходов в n-алканах, практические, связанные с выяснением эффективности применения n-алканов в качестве РСМ.

Исследования проводились методом ДСК при использовании калориметров типа «ДСК 500 «Спецприбор»», Россия (для  $C_{16} - C_{20}$ ) и «Seiko DSC 6100», Япония (для  $C_{21} - C_{25}$ ) в атмосфере азота. Температурные зависимости теплоемкости в циклах нагревание-охлаждение были получены для каждого из

образцов при вариации скоростей сканирования от 0.25 до 25 °С/мин. На Рис. 4.1 представлены термограммы, полученные при скорости 1 °С/мин.

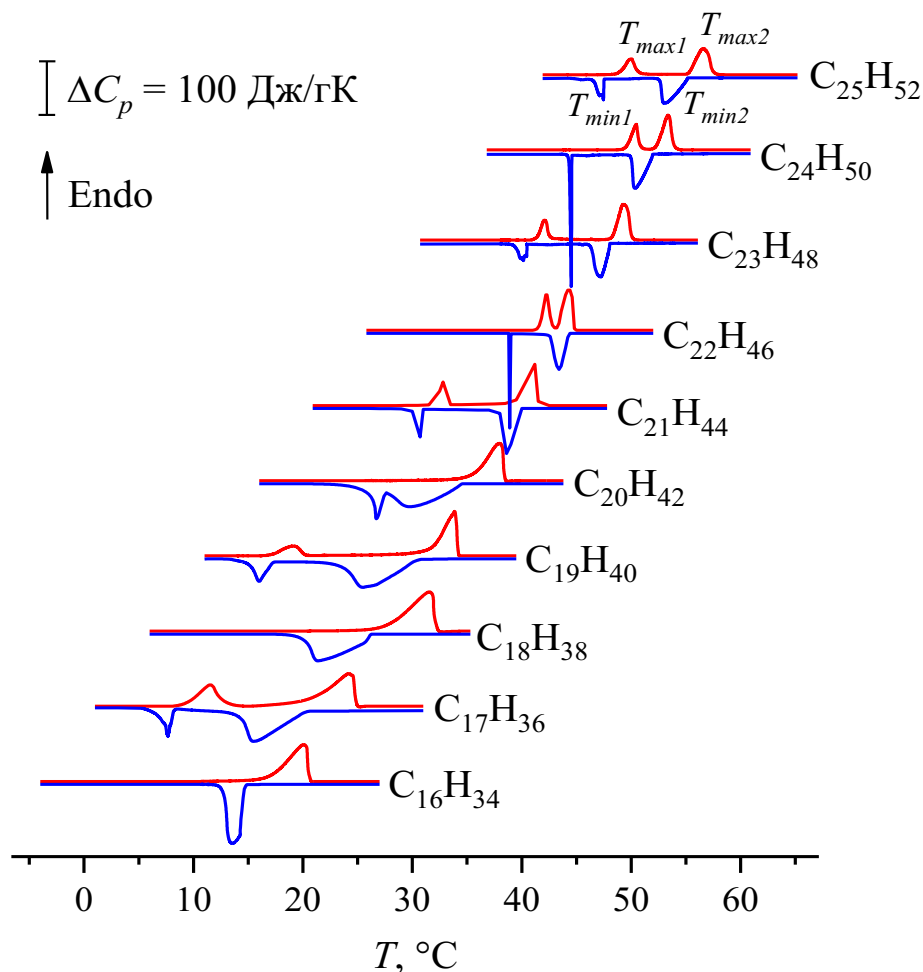


Рис. 4.1. Кривые ДСК нагревания (красные линии) и охлаждения (синие линии) гомологического ряда н-алканов С16 – С25.

Как видно из Рис. 4.1, для большинства н-алканов наблюдается по два пика при нагревании и охлаждении, что свидетельствует о двухстадийном протекании перехода из кристаллического состояния в расплав и обратно. Однако, для образцов с четным числом атомов углерода в цепи, по мере уменьшения их числа наблюдается слияние двух пиков теплоемкости в один. В связи с этим, можно предположить, что пики плавления и кристаллизации коротких четных н-алканов объединяют в себе обе стадии фазового превращения, что приводит к искажению формы пиков. Для нечетных н-алканов всех длин цепей наблюдается по два пика при нагревании и охлаждении, что позволяет предположить разные механизмы

перестроения молекулярной структуры при фазовом превращении твердое тело – расплав у *n*-алканов с четной и нечетной длиной цепи.

#### 4.2. Термодинамические параметры ФП

Как отмечалось выше, для *n*-алканов характерны два интенсивных пика на ДСК кривых, низкотемпературный эндотермический пик  $T_{max1}$  обусловлен структурным фазовым переходом ФП-1, осуществляющимся в твердой фазе, а высокотемпературный  $T_{max2}$  – переходом типа порядок-беспорядок ФП-2, сопровождающимся плавлением (см. Рис. 4.1). При охлаждении образца из расплава экзотермическому пику  $T_{min2}$  соответствует кристаллизация образца, а  $T_{min1}$  – структурный твердофазный переход. Как видно из Рис. 4.1, для обоих фазовых переходов наблюдается эффект температурного гистерезиса, т.е. несовпадение температур ФП при нагревании и охлаждении. Такой гистерезисный эффект может быть вызван как физическими причинами, так и методическими, связанными с особенностями метода ДСК. Чтобы выяснить природу гистерезиса, для всех исследуемых *n*-алканов использовался специальный метод, подробно описанный в разделе 3.3, позволяющий установить истинные температуры ФП.

На Рис. 4.2 приведен пример использования данного метода для докозана  $C_{22}H_{46}$ . Как видно из рисунка, при экстраполяции к нулевой скорости сканирования температуры плавления  $T_{max2}$  и кристаллизации  $T_{min2}$  с учетом погрешности совпали  $\Delta T_2 \approx 0$  °С, тогда как температуры твердофазного перехода при нагревании  $T_{max1}$  и охлаждении  $T_{min1}$  отличаются и при нулевой скорости на  $\Delta T_1 \approx 3.7$  °С, т.е. наблюдается истинный температурный гистерезис.

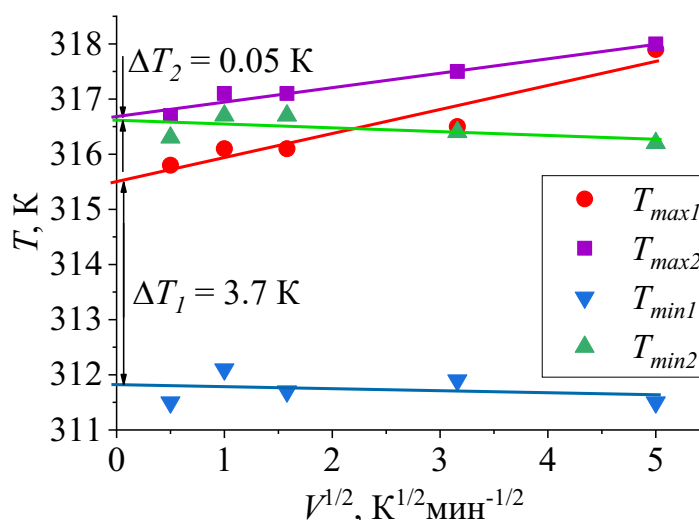


Рис. 4.2. Определение истинных температур ФП в докозане ( $C_{22}H_{46}$ ) [A10].

На основании полученных данных можно заключить, что появление эффекта гистерезиса у вторых максимумов ( $T_{max2}$ ,  $T_{min2}$ ) только на ДСК термограммах связано с методическими причинами, тогда как наличие истинного гистерезиса у первых максимумов ( $T_{max1}$ ,  $T_{min1}$ ) обусловлено физическими причинами. Таким образом, наличие истинного температурного гистерезиса подтверждает отнесение твердофазного перехода к фазовым переходам первого рода.

Значения истинных температур фазовых переходов для всех n-алканов представлены на Рис. 4.3. Температуры ФП-2 при нагревании ( $T_{max2}$ ) и охлаждении ( $T_{min2}$ ) совпадают, вследствие отсутствия температурного гистерезиса, и монотонно возрастают по модели Бродхерста [17, 108] с увеличением  $n$  – числа атомов углерода в цепи n-алкана, тогда как температуры максимумов ФП-1 ( $T_{max1}$  и  $T_{min1}$ ) демонстрируют «пилообразные» зависимости от четности  $n$ . Причина данного эффекта как раз и кроется в различной симметрии молекул (транс и цис) четных и нечетных n-алканов и, соответственно, в особенностях их различной взаимной укладки в основные и суб-ячейки. Явление зависимости термодинамических параметров от четности длины цепи n-алкана получило название эффекта четности.

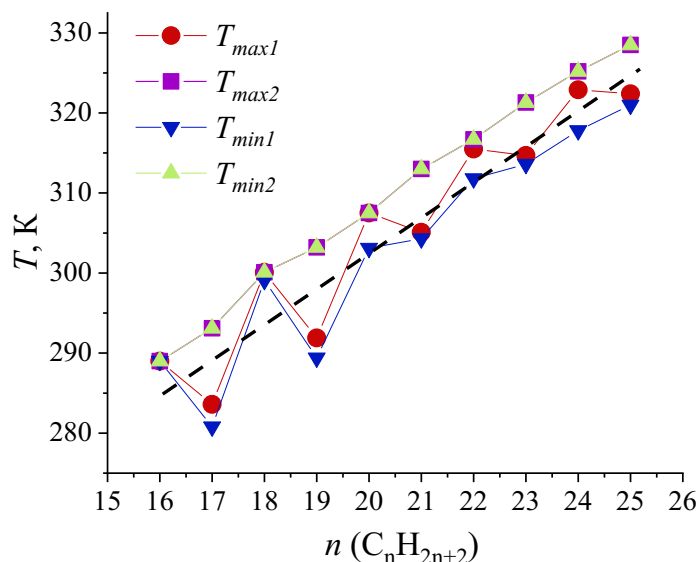


Рис. 4.3. Истинные температуры ФП гомологического ряда н-алканов  $C_nH_{2n+2}$  при нагревании и охлаждении в зависимости от длины цепи [A10].

При дальнейшем анализе, оказалось, что не только температуры ФП, но и интервалы между ФП при нагревании ( $\Delta T_{max} = T_{max2} - T_{max1}$ ) и при охлаждении ( $\Delta T_{min} = T_{min2} - T_{min1}$ ) также существенно различаются в четных и нечетных н-алканах. Из Рис. 4.4 следует, что в нечетных н-алканах  $\Delta T_{max}$  и  $\Delta T_{min}$  в несколько раз больше, чем в четных. Кроме этого,  $\Delta T_{max}(n)$  и  $\Delta T_{min}(n)$  демонстрируют противоположный характер зависимостей с ростом  $n$ , а именно, в четных н-алканах  $\Delta T_{max}(n)$  и  $\Delta T_{min}(n)$  возрастают, тогда как в нечетных – наоборот, спадают.

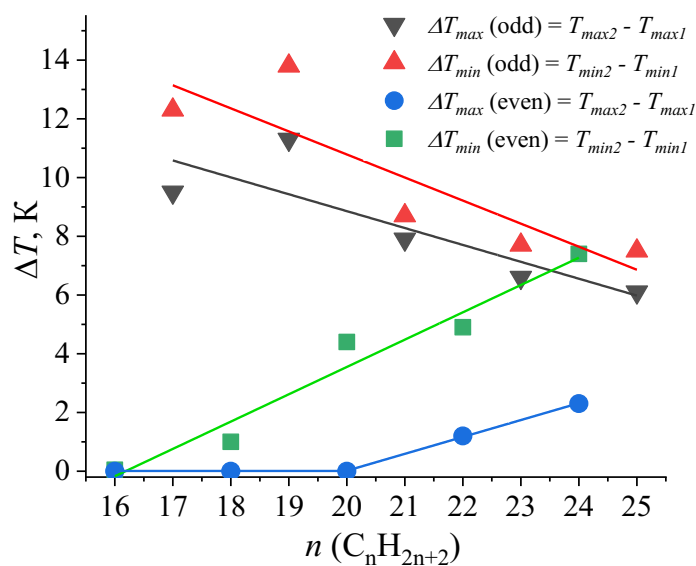


Рис. 4.4. Температурные интервалы между ФП-1 и ФП-2 в зависимости от длины цепи н-алкана [A10].

Стоит заметить, что температуры ФП-2 не зависят от четности  $n$  и возрастают монотонно (Рис. 4.3). Таким образом, различия в зависимостях  $\Delta T_{max}$  и  $\Delta T_{min}$   $n$ -алканов разной четности определяются только положением ФП-1, при котором происходит твердофазный структурный переход из исходной суб-ячейки в промежуточную ротационную фазу, обусловленный увеличением межмолекулярных расстояний за счет теплового расширения, ослаблением Ван-дер-Ваальсовых взаимодействий и возникновением вращения молекул вокруг их главной оси при сохранении дальнего порядка в расположении молекул. Вследствие различной симметрии кристаллических ячеек, для четных и нечетных  $n$ -алканов переход в расплав развивается посредством различных последовательностей полиморфных превращений (см. п. 1.1.2 и п. 1.3.3). Однако как для четных, так и для нечетных  $n$ -алканов конечной фазой перед расплавом оказывается одинаковая ротационная фаза  $RI$  или  $RII$ , в зависимости от длины цепи, и они становятся эквивалентными для последующего ФП-2.

Можно предположить, что в коротких  $n$ -алканах ( $C_{16}H_{34}$ ,  $C_{18}H_{38}$ ,  $C_{20}H_{42}$ ) потенциальный барьер перехода из исходной триклинной фазы в промежуточную ротационную близок к барьеру перехода из триклинной фазы сразу в расплав, в связи с чем на зависимостях ДСК при нагревании соответствующие ФП пики теплоемкости сливаются и не удается выделить твердофазный переход в чистом виде при разрешающей способности доступных моделей ДСК. С другой стороны, в нечетных  $n$ -алканах потенциальный барьер перехода из исходной орторомбической фазы в промежуточную ротационную фазу заметно меньше, чем барьер перехода из орторомбической фазы сразу в расплав. По этой причине в данных  $n$ -алканах проявляется твердофазный переход на несколько градусов раньше плавления.

Из Рис. 4.3 видно, что возрастающие по  $n$  зависимости температур ФП-1 при нагревании в четных (штрихованная линия) и нечетных (штрихпунктирная линия)  $n$ -алканах имеют противоположный наклон относительно зависимости температур ФП-2. Следовательно, доля увеличения потенциального барьера для перехода из исходной фазы в промежуточную ротационную ( $\Delta E$ ) в каждом следующем четном

н-алкане уменьшается ( $\Delta E_{n+1}/\Delta E_n < 1$ ), а в нечетном увеличивается ( $\Delta E_{n+1}/\Delta E_n > 1$ ). Для ФП-1 при охлаждении также будет справедлив аналогичный подход. Потенциальный барьер перехода из промежуточной ротационной фазы в равновесную в твердом состоянии (триклинную фазу в четных и орторомбическую в нечетных н-алканах) с ростом  $n$  увеличивается на меньшую долю в четных, и большую долю в нечетных н-алканах. Такое предположение позволяет объяснить противоположный характер зависимостей для н-алканов разной четности, наблюдаемый на Рис. 4.4.

Исследование гистерезисных эффектов ФП-1 в н-алканах также представляет значительный интерес, поскольку они демонстрируют подобное поведение от четности  $n$ . Величины истинных температурных гистерезисов ФП-1 ( $T_{max1} - T_{min1}$ ) в зависимости от длины цепи н-алкана и их аппроксимации полиномами 2-го порядка представлены на Рис. 4.5. Можно отметить, что и в этом случае наблюдается явное различие в поведении зависимостей от  $n$  для четных и нечетных н-алканов. Для четных образцов наблюдается увеличение гистерезиса с ростом  $n$  от 16 до 24, тогда как для нечетных наблюдается уменьшение гистерезиса при возрастании  $n$  от 17 до 21, а затем некоторое возрастание при дальнейшем увеличении  $n$  до 25. В настоящее время, выяснение природы этих гистерезисных эффектов представляется отдельной обширной задачей и выходит за рамки текущих исследований.

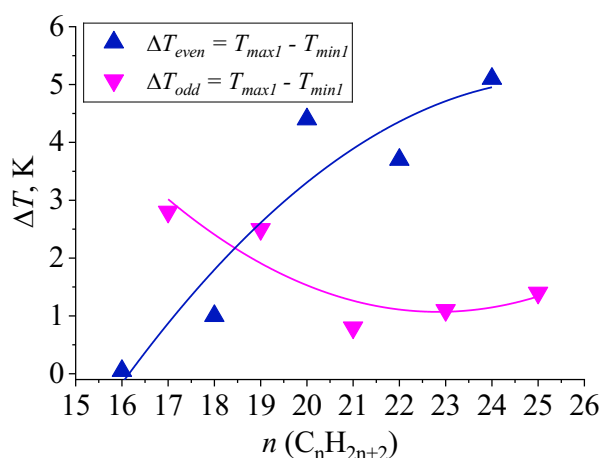


Рис. 4.5. Зависимость температурного гистерезиса от длины цепи в гомологическом ряду н-алканов [A10].

### 4.3. Анализ кинетики развития твердофазного перехода

В теории размытых фазовых переходов (РФП) при изучении кинетики протекания ФП-1 важное значение имеет анализ истинной формы пиков теплоемкости, поскольку именно она содержит наиболее ценную информацию о процессе развития ФП. В этой связи впервые был проведен анализ формы пиков ФП-1 как при нагревании, так и при охлаждении.

Как видно из Рис. 4.1, в С16, С18 и С20 пики твердофазных переходов не выделяются на фоне пиков плавления при нагревании, а в С16 и С18 и на фоне пиков кристаллизации при охлаждении. Поэтому пики этих совмещенных переходов в дальнейшем не рассматривались.

Из Рис. 4.1 также видно, что пики ФП-1 имеют достаточно большую полуширину (1 – 2 °С, т.е. «размыты» по температуре), что соответствует РФП.

Как отмечалось выше, согласно теории РФП рассматриваются симметричные  $\Lambda$ -образные пики теплоемкости. Полученные нами экспериментально пики ФП-1 имеют асимметричную форму, что позволило нам провести их разделение на симметричные составляющие согласно методу, подробно описанному в п. 3.2. Пример такого разложения представлен на Рис. 4.6 для С17. Оказалось, что для всех рассматриваемых образцов пики твердофазных переходов разделяются на две симметричные составляющие  $\Lambda$ -образной формы. В этой связи мы рассматриваем развитие твердофазных переходов во всех исследуемых образцах как двухстадийное.

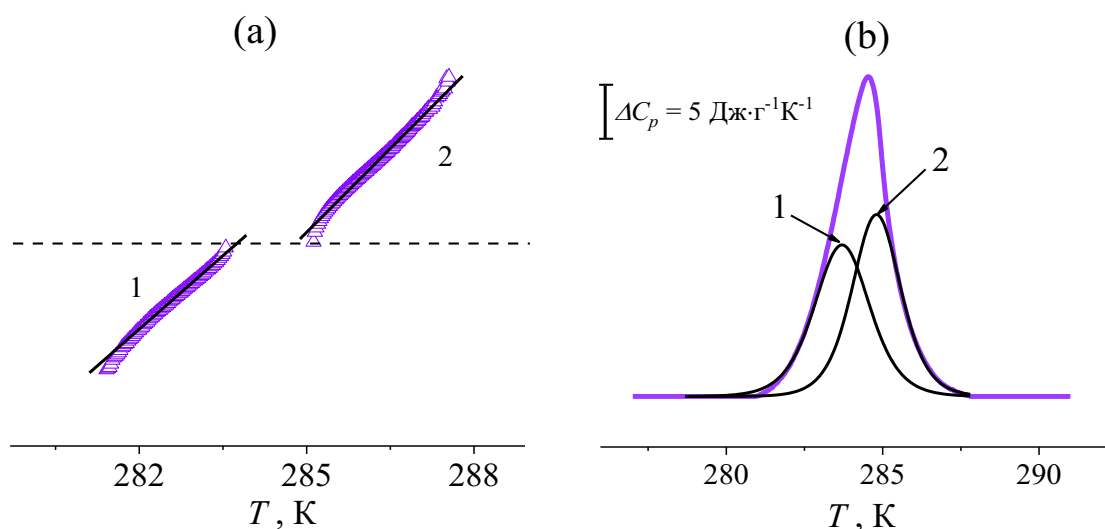


Рис. 4.6. Разложение несимметричного пика теплоемкости твердофазного перехода на два симметричных пика  $\Lambda$ -образной формы для С17 (гептадекана). (а) – зависимости, рассчитанные по соотношениям (3.1) и (3.2), треугольники – экспериментальные данные, линии – результат расчета. (б) – эндотермические пики теплоемкости, фиолетовые линии – экспериментальные данные, черные линии – результат разложения [Аб].

Теория РФП позволяет рассчитать объемы зародышей новой фазы  $\omega$  на каждой стадии перехода на основании анализа формы пиков  $C_p(T)$ . Элементарные объемы превращения  $\omega$  были рассчитаны для каждой из стадий ФП-1 в рассматриваемых, в соответствии с теорией РФП,  $n$ -алканах как при нагревании, так и при охлаждении. Элементарные объемы превращений на первой стадии ФП-1 представляют наибольший интерес, поскольку именно здесь зарождается твердофазный переход. Оказалось, что объемы нанозародышей на первой стадии также демонстрируют общую зависимость от четности  $n$ , но при этом, отличаются при нагревании и охлаждении:  $\omega \sim 110 \text{ nm}^3$  в нечетных  $n$ -алканах и  $\omega \sim 240 \text{ nm}^3$  в четных при нагревании (Рис. 4.7а); тогда как при охлаждении  $\omega \sim 120 \text{ nm}^3$  в нечетных  $n$ -алканах и  $\omega \sim 560 \text{ nm}^3$  в четных (Рис. 4.7б).

Оказалось, что на второй стадии при нагревании происходит значительное увеличение объемов нанозародышей нечетных  $n$ -алканов. С увеличением  $n$  наблюдается существенный линейный рост от 150 до 2800  $\text{nm}^3$  с возрастанием  $n$

(Рис. 4.7с), тогда как в четных  $n$ -алканах увеличения не прослеживается и объемы нанозародышей первой и второй стадий оказываются примерно равными.

Пик ФП-1 при охлаждении в четных  $n$ -алканах очень узкий, напоминающий  $\delta$ -функцию, однако он все еще поддается анализу согласно теории РФП, что позволяет надежно выделить одну стадию. В то же время в коротких нечетных  $n$ -алканах ( $n = 17, 19$ ) форма пиков теплоемкости более широкая и достаточно симметричная, в этом случае также была выбрана одна  $\Lambda$ -образная функция для описания в рамках теории РФП. Вторую стадию при охлаждении удалось надежно выделить только у наиболее длинных нечетных  $n$ -алканов ( $n = 21, 23, 25$ ) (Рис. 4.7d).

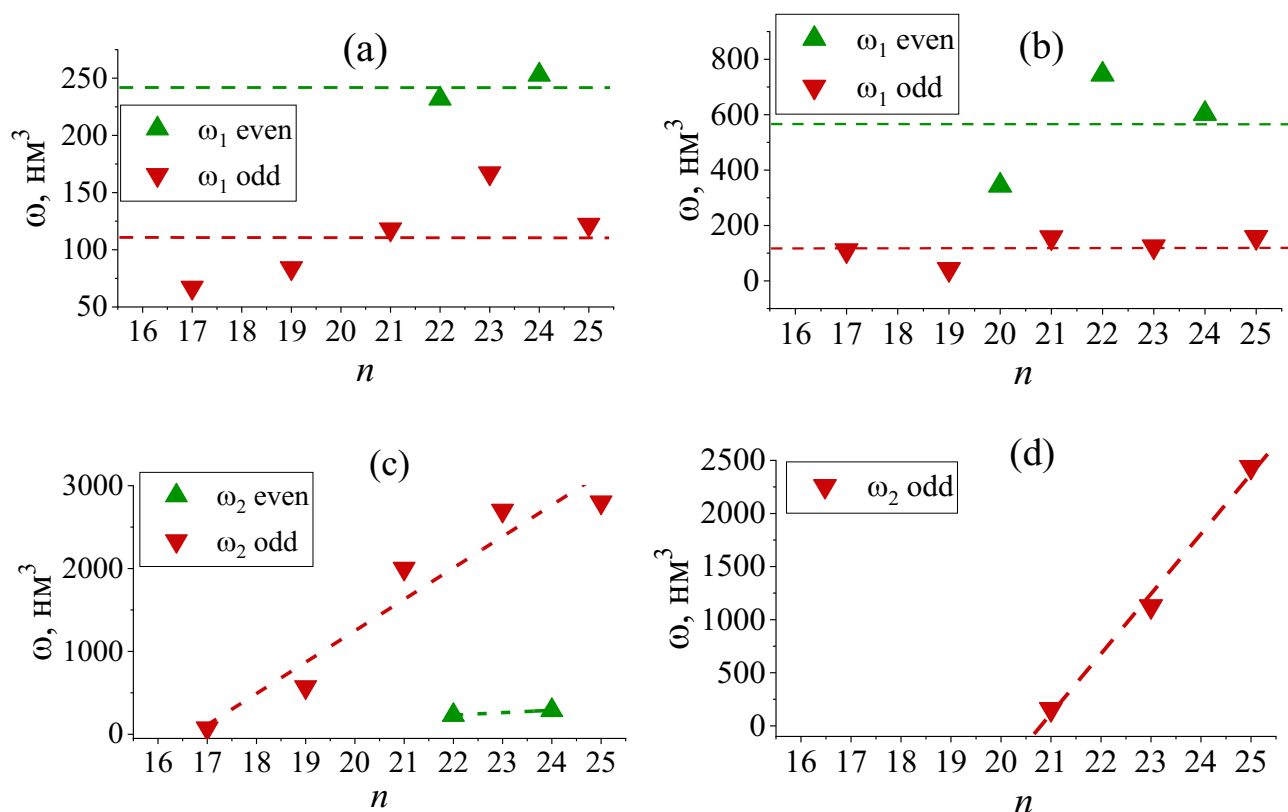


Рис. 4.7. Элементарные объемы превращения  $\omega_1$  на первой стадии ФП-1 при нагревании (а) и при охлаждении (b) и  $\omega_2$  на второй стадии ФП-1 при нагревании (c) и при охлаждении (d) [А6].

Зная элементарные объемы превращений, можно оценить число молекул, входящих в нанозародыш новой фазы. Данные оценки при нагревании для первой

стадии ФП-1 в исследуемых образцах показывают, что нанозародыши включают достаточно большое число молекул  $N \sim 150 - 500$ , в зависимости от гомолога. Однако нанозародыши второй стадии содержат существенно большее число молекул, которое доходит до  $N = 6000$  в пентакозане. Оказалось, что на первой стадии при охлаждении нанозародыши включают  $\sim$  в 2 раза большее число молекул ( $N = 300 - 1100$  молекул), чем на данной стадии при нагревании у соответствующих *n*-алканов.

Вторые стадии при охлаждении удалось выделить лишь у нескольких *n*-алканов и в этом случае нанозародыши включают  $N \sim 300, 2500$  и  $5000$  молекул для  $n = 21, 23$  и  $25$ , соответственно. В данном случае не прослеживается взаимосвязи с процессом нагревания, однако с увеличением  $n$  наблюдается очень существенный линейный рост объемов нанозародышей и, соответственно, числа входящих в них молекул (Рис. 4.7d).

Для определения формы (габитуса) и местоположения нанозародыша необходимо выяснить соотношение объемной и поверхностной энергий надмолекулярной структуры *n*-алкана. В работе [185] отмечалось, что габитус нанозародыша новой фазы в *n*-алканах представляет собой параллелепипед, включающий две соседние ламели. Границы нанозародыша проходят через наиболее слабые силы Ван-дер-Ваальса между цепями и концевыми группами соседних молекул.

Как показано выше, ФП-1 развивается путем последовательного присоединения нанозародышей новой фазы друг к другу по мере распространения межфазной границы. Такой рост объема новой фазы будет продолжаться до тех пор, пока боковая поверхностная энергия не станет слишком большой за счет возникновения препятствий. Тогда для объединения зародышей необходимо будет преодолеть дополнительный силовой барьер.

Для *n*-алканов силами межмолекулярного взаимодействия (ММВ) являются силы Ван-дер-Ваальса как для боковых поверхностей элементарного объема, так и для торцевых поверхностей. Количественной мерой ММВ является энергия когезии  $E_k$ , а уменьшение энергии ММВ при фазовом переходе происходит

вследствие частичного уменьшения энергии когезии  $\Delta E_k$ . Однако, определить  $\Delta E_k$  экспериментально для ДМК – затруднительно.  $\Delta E_k$  можно сопоставить с величиной потенциального барьера движения молекулы в локальных жидкоподобных актах движения в твердом теле. Величина данного потенциального барьера, определенного экспериментальным путем, составляет величину  $\sim 0.35E_k$  [186]. Определить энергию когезии экспериментально для полимеров и молекулярных кристаллов невозможно, поскольку процессу испарения предшествует деструкция, в отличие от низкомолекулярных тел. Таким образом, для ДМК и полимеров  $E_k$  определяется только косвенным путем, либо рассчитывается [187]. В настоящей работе используются значения энергии когезии, приведенные в монографии [186] для вкладов от  $-\text{CH}_2-$  групп:  $E_{k1} = 3.6$  кДж/моль (0.86 ккал/моль) и от  $-\text{CH}_3$  групп:  $E_{k2} = 4.14$  кДж/моль (0.99 ккал/моль).

На первой стадии ФП-1 в исследуемых *n*-алканах происходит фазовое превращение, инициированное зарождением доменов новой фазы, что приводит к исчерпанию малодефектных областей и появлению областей кристалла 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. Чтобы оценить потенциальные барьеры, создаваемые этими препятствиями, необходимо обратиться к зависимости, основанной на предположении о преодолении дополнительного барьера путем присоединения новых объемов к боковой поверхности новой фазы, то есть без изменения величины  $E_{k1}$  [179]:

$$E_k = \omega_2^{\frac{1}{2}} \omega_1^{-\frac{1}{2}} E_{k1}, \quad (4.1)$$

Величина равная  $U = 0.35E_k$  определяет искомое значение потенциального барьера. Значения  $U$  для исследуемых *n*-алканов, имеющих отдельно выраженный ФП-1, приведены в Табл. 4.1.

Табл. 4.1. Значения потенциального барьера в исследуемых n-алканах.

Образец	C17	C19	C21	C22	C23	C24	C25
$U$ , ккал/ моль	0.36	0.90	0.99	0.34	1.38	0.37	1.65

Из Табл. 4.1 следует, что значения потенциального барьера для четных и нечетных n-алканов существенно отличаются. Кроме того, можно отметить рост  $U$  с увеличением длины цепи n-алкана, в особенности для нечетных гомологов. Полученные данные были сопоставлены с известными литературными значениями для n-алканов [77]. Сравнение по порядку величины позволило трактовать эти потенциальные барьеры как барьеры, препятствующие движению конформационных дефектов типа кинков  $2g1$  по механизму «флип-флоп» вдоль оси молекулы. Эти дефекты, движение которых связано со смещением на одну –  $\text{CH}_2$ – группу с одновременной ротацией транс-зигзага на  $180^\circ$ , имеют два потенциальных барьера.

Один из этих барьеров ( $\sim 0.6$  ккал/моль) препятствует перемещению концевой группы  $-\text{CH}_3$  в межламелярную прослойку и тем самым затрудняет выход молекулы парафина наружу из ламелярного сердечника. По порядку величины этот барьер сопоставим с расчетной величиной барьера для C17, C22, C24 ( $\sim 0.4$  ккал/моль) и C19, C21 ( $\sim 0.9 - 1$  ккал/моль). Для C23 и C25 на второй стадии фазового превращения потенциальный барьер ( $\sim 1.4 - 1.7$  ккал/моль) для движения фазовой границы сопоставим с барьером ( $\sim 1.7$  ккал/моль), который препятствует смещению выступающей в межламелярную прослойку концевой группы  $-\text{CH}_3$  в противоположном направлении.

Зная объемы нанозародышей  $\omega$  можно приблизительно рассчитать их толщину  $L$ , согласно [185] для n-алканов  $L = 1.1 \cdot \omega^{1/3}$ . Расчет величины  $L$  для первых стадий, демонстрирующих явную зависимость от четности, дает при нагревании  $L_{\text{Even}} = 6.8$  nm и  $L_{\text{Odd}} = 5.3$  nm для четных и нечетных n-алканов, соответственно, а при охлаждении, аналогично,  $L_{\text{Even}} = 9.1$  nm и  $L_{\text{Odd}} = 5.4$  nm. Толщина ламелей в n-алканах рассматриваемого гомологического ряда

значительно не отличается в зависимости от четности гомолога, но с ростом  $n$  заметно варьируется от 2.2 до 3.4 nm.

Таким образом, толщины нанозародышей нечетных  $n$ -алканов совпадают при нагревании и при охлаждении. Сопоставляя их значения со значениями толщин ламелей, можно установить, что в среднем нанозародыши нечетных  $n$ -алканов охватывают две ламели. Толщины нанозародышей четных  $n$ -алканов при охлаждении больше, чем при нагревании. Поскольку при структурном ФП-1 в четных  $n$ -алканах происходит изменение наклона молекул, то процесс перестроения кристаллографической ячейки при нагревании и при охлаждении заметно отличается. Нанозародыши четных  $n$ -алканов охватывают две – три ламели при нагревании и три – четыре ламели при охлаждении.

#### 4.4. Выводы к Главе 4

Проведенный анализ профилей ДСК кривых показал значительную зависимость термодинамических параметров ФП-1 от симметрии молекул  $n$ -алкана, тогда как параметры ФП-2 не показали такой зависимости. Рассмотрение кинетики развития гетерогенного ФП-1 на наноуровне с помощью теории РФП позволило рассчитать элементарные объемы превращений, а также выявить их зависимость от симметрии молекулы  $n$ -алкана. Заметно большие объемы нанозародышей в четных  $n$ -алканах (~2 раза), по-видимому, объясняются более плотной взаимной укладкой молекул в кристаллографических ячейках триклинной симметрии, а также более плотной упаковкой концевых метильных групп и, соответственно, более сильными связями между соседними ламелями.

Впервые показано, что в гомологическом ряду  $n$ -алканов эффект четности, обусловленный различием симметрии молекул, заключается в различном поведении одновременно нескольких параметров, таких как температуры фазовых переходов первого рода, величины температурного гистерезиса ФП-1 и размеры элементарных объемов превращения гетерогенного ФП-1. Таким образом, эффект четности проявляется не только в различии обычно наблюдаемых

макроскопических параметров ФП-1, но и на наноуровне, в особенностях структурных превращений молекулярной упаковки n-алканов.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 4, опубликованы в работах [А1, А2, А6, А9, А10].

## Глава 5. Многоступенчатый механизм твердофазных превращений в n-алканах

### 5.1. Многообразие кристаллических и ротационных фаз в генойкозанае, трикозанае и пентакозанае

#### 5.1.1. Калориметрический анализ

Для установления механизма структурных трансформаций в нечетных n-алканах: генойкозанае  $C_{21}H_{44}$  (C21), трикозанае  $C_{23}H_{48}$  (C23) и пентакозанае  $C_{25}H_{52}$  (C25) – применялся метод дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК).

В качестве образцов для исследования были выбраны монодисперсные n-алканы производства фирмы Sigma-Aldrich с чистотой >99.0%. Определение тепловых свойств проводилось на калориметре Henven HSC-4 (Китай) в атмосфере азота. Вес образцов для испытаний был выбран ~ 10 мг, достаточный для регистрации низкоэнергетических переходов между ротационными фазами, но при этом обеспечивающий минимизацию термического сопротивления калориметрической ячейки. Скорость сканирования была выбрана 0.5°C/мин, оптимальная для образцов данной массы, с одной стороны, для достижения наилучшего разрешения пиков теплоемкости, с другой стороны, чтобы обеспечить достаточную для регистрации интенсивность пиков от слабых эндо-эффектов. Измерения проводились в области температур от 10 до 70°C. На Рис. 5.1 представлены ДСК термограммы исследуемых n-алканов в области фазовых переходов, полученные при нагревании со скоростью 0.5°C/мин.

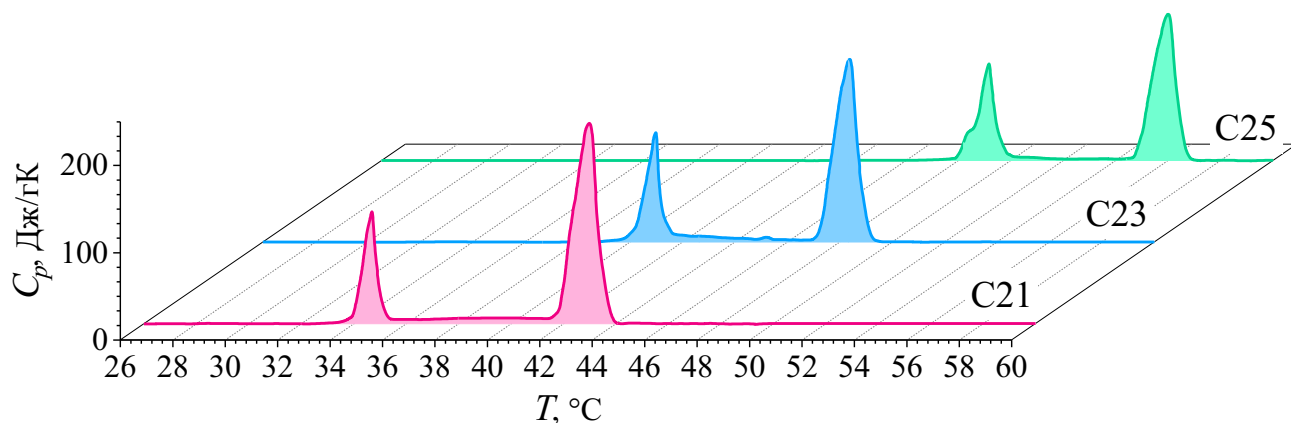


Рис. 5.1. ДСК термограммы нагревания в области фазовых переходов н-алканов:  $C_{21}H_{44}$  (C21),  $C_{23}H_{48}$  (C23),  $C_{25}H_{52}$  (C25) [A13].

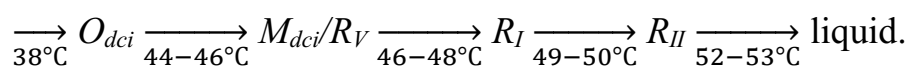
Как было показано выше, для C21, C23, C25 характерны два типа фазовых переходов, проявляющихся в виде ярко выраженных пиков на ДСК кривых. Низкотемпературный эндотермический пик при нагревании связан со структурным переходом внутри твердой фазы, а высокотемпературный – с переходом от упорядоченной структуры к беспорядку (плавление). Однако, более детальный анализ полученных зависимостей также показывает наличие слабых эндотермических эффектов, проявляющихся преимущественно между основными пиками. Можно предположить, что данные эффекты связаны с переходами между ротационными фазами.

### 5.1.2. Характеристика температурного полиморфизма

В настоящее время в литературе среди трех рассматриваемых гомологов наиболее полно исследованы фазовые превращения при нагревании именно для C23. В нашей работе детально изучена кинетика полиморфных превращений в C23 при использовании взаимодополняющих методов синхротронной рентгеновской дифрактометрии (СРД) и ДСК [A12]. На основании литературных данных [21 – 24, 28, 31, 188, 189] можно принять следующую последовательность фазовых переходов различной природы в C23:  $O_i \xrightarrow{38^\circ\text{C}} O_{dci} \xrightarrow{40-41^\circ\text{C}} R_V \xrightarrow{41-42^\circ\text{C}} R_I \xrightarrow{45^\circ\text{C}} R_{II} \xrightarrow{47-48^\circ\text{C}}$  жидкость, где  $O_i$  – низкотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза ( $Pbcm$  (57)),  $O_{dci}$  – высокотемпературная орторомбическая кристаллическая фаза

( $Pbnm$  (62)),  $R_V$  – моноклинная ротационная фаза ( $Aa$  (9)),  $R_I$  – орторомбическая ротационная фаза ( $Fmmm$  (69)),  $R_{II}$  – ромбоэдрическая (гексагональная) ротационная фаза ( $R\bar{3}m$  (166)),  $R_V \xrightarrow[41-42^\circ\text{C}]{} R_I$  – непрерывный переход второго рода.

Можно предположить, что для ближайших нечетных гомологов с одной и той же исходной структурой должна наблюдаться аналогичная последовательность твердофазных переходов. Однако, в литературе имеются разногласия по поводу возникновения моноклинной ротационной фазы  $R_V$  в гомологах C23 и C25. Например, авторы работы [191] подтверждают появление всех указанных выше полиморфных модификаций в C25, однако отрицают возникновение моноклинной фазы в C23. В работах [189, 192] авторы обнаруживают все перечисленные полиморфные модификации и в C23, и в C25, между тем выделяя для последнего дополнительную моноклинную фазу  $M_{dci}$  ( $Aa$ ) при  $T \approx 46 - 47^\circ\text{C}$ , предшествующую ротационной  $R_V$  и обладающую той же пространственной группой. Авторы работы [31] для C25 также выделяют моноклинную неротационную фазу, однако для обоих гомологов C23 и C25 вместо фазы  $R_V$  обнаруживают неротационную фазу  $Fmmm$ . На основании представленных выше литературных данных, а также [18], можно ожидать в C25 следующую последовательность фаз и переходов между ними:  $O_i$



Несмотря на близость гомолога C21 к C23, для него в литературе не рассматривается вышеприведенная широкая и противоречивая последовательность фазовых переходов. Для C21 обнаруживают, что исходная орторомбическая фаза  $O_i$  ( $Pbcm$  (57)) переходит только в орторомбическую ротационную фазу  $R_I$  ( $Fmmm$  (69)) [18, 21, 22, 27]. Однако, в работе [31] также отмечают и возникновение неротационной фазы  $Fmmm$  в C21. Таким образом, последовательность фаз может иметь следующий вид:  $O_i \xrightarrow[32^\circ\text{C}]{} Fmmm/R_I \xrightarrow[40^\circ\text{C}]{} \text{liquid}$ .

Следует отметить, что наиболее интенсивный на ДСК термограммах твердофазный переход авторы работы [31] относят к переходам типа порядок-беспорядок (order-disorder, o-d), поскольку при нем происходят значительные изменения ориентации молекул вокруг их главной оси – появляется вращение.

Таким образом, этот твердофазный переход является переходом в ротационное состояние и не может быть отнесен к переходу в неротационную фазу  $Fmmm$ . Однако возможно возникновение близкой по строению неротационной фазы, предшествующей переходу в ротационное состояние.

### **5.1.3. Анализ размытых фазовых переходов**

С целью устранения имеющихся в литературе разночтений о последовательностях фазовых состояний проводился анализ фазовых переходов, наблюдаемых на Рис. 5.1.

Эндотермические пики рассмотрены на основании представлений теории РФП применительно к симметричным  $\Lambda$ -образным пикам теплоемкости (см. п. 1.3.2). Экспериментальные данные показывают, что пики ФП-1 в C21, C23 и C25 обладают асимметричностью, что позволяет провести разложение на симметричные составляющие, используя подробно описанный в разделе 3.2 метод. В Главе 4 уже проводился количественный анализ пиков ФП-1 в C21, C23 и C25, однако прецизионное исследование фазовых превращений требует при изменении условий эксперимента (масса образцов, скорость нагревания) проводить повторный анализ согласно теории РФП. Все исследуемые образцы показали двухстадийное развитие твердофазных переходов, что соответствует результатам, полученным выше. Термограммы твердофазных переходов и их разложения на симметричные составляющие представлены на Рис. 5.2.

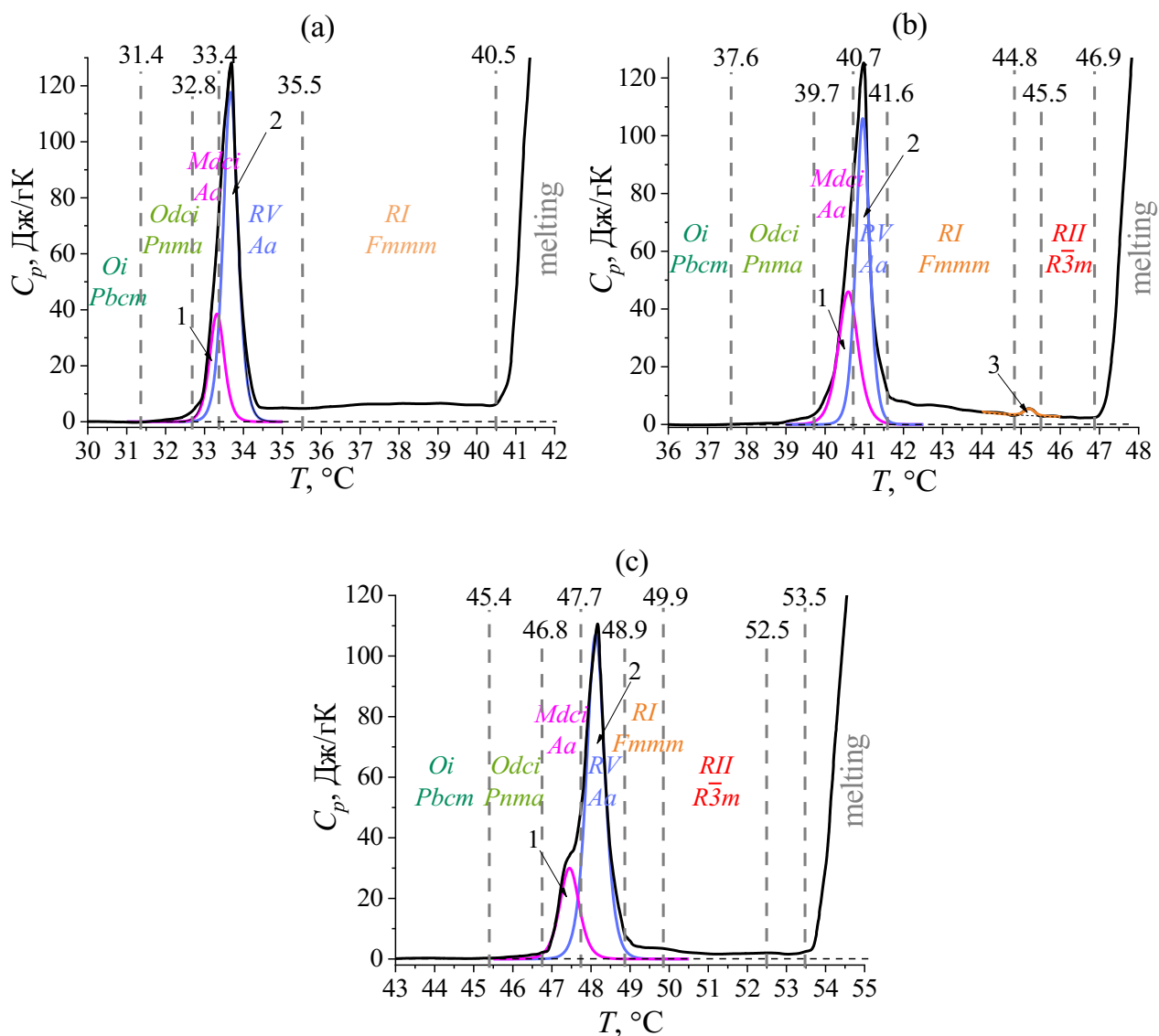


Рис. 5.2. Последовательность фаз при нагревании н-алканов C21 (а), C23 (б), C25 (с), отмеченная на ДСК термограммах [А13]. Цифрами указаны РФП, которые были выделены среди всех твердофазных переходов.

По теории РФП рассматривается гетерогенное развитие фазового перехода через образование нанозародышей новой фазы в объеме предшествующей и удастся рассчитать объемы нанозародышей  $\omega$  согласно (3.3) исходя из формы пиков теплоемкости  $C_p(T)$  через атермический параметр  $B$ , характеризующий структуру материала и влияющий на степень размытия фазового перехода по температуре. Результаты расчетов  $\omega_i$  а также термодинамические параметры твердофазных переходов приведены в Табл. 5.1. Номера пиков отмечены на Рис. 5.2.

Табл. 5.1. Термодинамические параметры размытых твердофазных переходов в генайкозани (С21), трикозани (С23) и пентакозани (С25).

Образец	№ пика	$T_{max}$ , °С	$C_{max}$ , J/gK	$\Delta H$ , J/g	$\omega$ , nm <sup>3</sup>
С21	1	33.3	117.7	19.3	672
	2	33.7	38.5	59.2	220
С23	1	40.6	46.0	30.9	328
	2	41.0	106.0	48.4	308
	3	45.2	5.5	7.5	24604
С25	1	47.5	30.0	19.8	547
	2	48.1	107.5	65.7	178

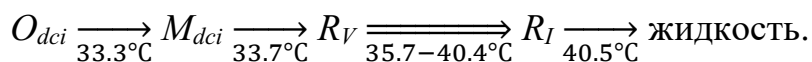
Во всех исследованных образцах пик основного твердофазного перехода был разложен на два симметричных пика по теории РФП (№1 и №2). Для С23 при более высокой температуре удалось выделить дополнительно размытый фазовый переход, имеющий также симметричную форму пика (пик №3).

#### 5.1.4. Последовательность фазовых превращений

На основании полученных термограмм и проведенного анализа по теории РФП, с учетом литературных данных, можно установить последовательность фазовых превращений для каждого из образцов (Рис. 5.2). Из рисунка видно сходство в положениях и формах эндотермических эффектов на кривых ДСК для С21, С23 и С25. Можно сделать вывод, что во всех трех гомологах фазовые переходы развиваются схожим образом, однако могут присутствовать некоторые отличия, обусловленные длиной молекул.

В С21 при температуре 31.4°С наблюдается отклонение от базовой линии, что может быть связано с переходом  $O_i \xrightarrow{38^\circ\text{C}} O_{dci}$ , аналогично более протяженным n-алканам. При 32.8°С начинается РФП с пиком при 33.3°С, который наиболее вероятно связан с появлением фазы  $M_{dci} (Aa)$ , которая практически сразу начинает переходить в ротационную фазу  $R_V$  путем РФП с пиком при 33.7°С. Затем, наблюдающееся отклонение от базовой линии в диапазоне температур 35.7 – 40.0°С, вероятно связанное с непрерывным переходом в фазу  $R_I$ . Методом

синхротронной рентгеновской дифракции (СРД) показано [А12], что в С23 наблюдается непрерывный фазовый переход второго рода, обусловленный с переходом фазы  $R_V$  в  $R_I$ , который проявляется на кривых ДСК в виде затяжного эндотермического эффекта. При  $40.5^\circ\text{C}$  начинается плавление кристалла. Таким образом, для С21 можно предложить следующую последовательность фаз:  $O_i \xrightarrow{31.4^\circ\text{C}}$



Обнаружено, что начальная последовательность переходов в С23 аналогична С21. Переход  $O_i \xrightarrow{38^\circ\text{C}} O_{dci}$  при  $37.6^\circ\text{C}$ ; переход  $O_{dci} \rightarrow M_{dci}$  при  $40.6^\circ\text{C}$ , переход  $M_{dci} \rightarrow R_V$  при  $41.0^\circ\text{C}$ . Согласно [15], в температурной области, соответствующей переходу  $O_{dci} \rightarrow M_{dci}$ , наблюдалось заметное изменение рентгенограмм, что может также служить подтверждением наличия промежуточной неротационной фазы  $M_{dci}$ . Далее по температуре следует непрерывный переход  $R_V \rightarrow R_I$ , который в С23, в отличие от С21, начинается сразу после перехода в фазу  $R_V$  около  $41.6^\circ\text{C}$  и протекает вплоть до  $44.8^\circ\text{C}$ . Кроме этого, в С23 наблюдается слабый по интенсивности, но симметричный по форме пик при  $45.2^\circ\text{C}$ , который соответствует РФП в фазу  $R_{II}$ . При  $46.9^\circ\text{C}$  начинается плавление. Тогда последовательность фаз в С23 будет иметь следующий вид:  $O_i \xrightarrow{37.6^\circ\text{C}} O_{dci} \xrightarrow{40.6^\circ\text{C}} M_{dci} \xrightarrow{41.0^\circ\text{C}} R_V \xrightarrow{41.6-44.8^\circ\text{C}} R_I \xrightarrow{45.2^\circ\text{C}} R_{II} \xrightarrow{46.9^\circ\text{C}} \text{жидкость}.$

Последовательность переходов в С25 похожа на С23, но наблюдаются определенные отличия. В литературе [18, 31] переход  $O_i \xrightarrow{38^\circ\text{C}} O_{dci}$  в С25 относят к очень слабому эндотермическому эффекту при  $38^\circ\text{C}$ , напротив в С23 его связывают с отклонением от базовой линии, предшествующему переходу в ротационную фазу. В С25 наблюдается аналогичное отклонение, предшествующее пику №1 на Рис. 5.2с. В этой связи можно предположить, что переход  $O_i \xrightarrow{38^\circ\text{C}} O_{dci}$  происходит при  $45.4^\circ\text{C}$ . Однако, в этом случае природа эффекта при  $38^\circ\text{C}$  остается неизвестной и требуется проведения дальнейших исследований, в том числе методом синхротронной рентгеновской дифрактометрии. Аналогично С21 и С23 пик №1 связан с переходом  $O_{dci} \rightarrow M_{dci}$  при  $47.5^\circ\text{C}$ , а пик №2 с переходом  $M_{dci} \rightarrow R_V$  при

48.1°C, что подтверждается и литературными данными. Непрерывный переход  $R_V \rightarrow R_I$  начинается аналогично C23 сразу после перехода в фазу  $R_V$  при 48.9°C. Однако, в соответствии с литературными данными около 50°C должен наблюдаться переход в фазу  $R_{II}$ . Из-за близости переходов их пики могут сливаться на ДСК кривых, но при 49.9°C можно отметить максимум, который вероятно и связан с РФП в фазу  $R_{II}$ . Таким образом, можно считать, что переход  $R_V \rightarrow R_I$  заканчивается переходом в фазу  $R_{II}$ . В районе 52.5°C наблюдается слабый эндотермический эффект, однако в литературе нет упоминаний о фазовых переходах в этом температурном интервале. Поскольку на основании данных ДСК невозможно напрямую определить симметрию кристаллической ячейки, в этом случае также требуется проведение рентгенодифракционных исследований, которые мы планируем для C25 в дальнейшем. При 53.5°C начинается плавление. На основании вышеприведенных данных для C25 можно определить следующую последовательность фаз:  $O_i \xrightarrow{45.4^\circ\text{C}} O_{dci} \xrightarrow{47.5^\circ\text{C}} M_{dci} \xrightarrow{48.1^\circ\text{C}} R_V \xrightarrow{48.9-49.8^\circ\text{C}} R_I \xrightarrow{49.9^\circ\text{C}} R_{II} \xrightarrow{53.5^\circ\text{C}}$  жидкость.

Анализируя ДСК термограммы с учетом вышеописанных последовательностей фаз, можно отметить взаимосвязь энергии перехода с типом превращения. Так, низкоэнергетические переходы, проявляющиеся в виде слабых эндотермических эффектов, являются переходами между ротационными фазами, поскольку энергетические отличия таких фаз незначительны. В тоже время, превращение кристаллическая фаза – ротационная фаза требует большого количества энергии. При этом переходе у молекул появляется вращательное движение, что проявляется на кривых ДСК в виде пиков наибольшей интенсивности из всех, наблюдаемых при твердофазных переходах. Переходы между кристаллическими фазами характеризуются промежуточным значением энергии и представляют собой средние по интенсивности пики, которые различаются в зависимости от типа кристаллических ячеек. Например, переход из одной орторомбической фазы в другую орторомбическую проявляется в виде слабого отклонения от базовой линии, поскольку является низкоэнергетическим, а

переход из орторомбической в моноклинную фазу проявляется уже в виде достаточно интенсивного пика (см. переходы  $O_i \xrightarrow{38^\circ\text{C}} O_{dci}$  и  $O_{dci} \rightarrow M_{dci}$  на Рис. 5.2).

## 5.2. Структурные трансформации триаконтана, дотриаконтана и гексатриаконтана при переходе в ротационную фазу

### 5.2.1. Калориметрический анализ

Одной из задач работы являлось прецизионное исследование процесса фазовых превращений при нагревании протяженных четных n-алканов. Для решения этой задачи был проведен ряд ДСК экспериментов при нагревании n-алканов триаконтана  $C_{30}H_{62}$  (C30), дотриаконтана  $C_{32}H_{66}$  (C32) и гексатриаконтана  $C_{36}H_{74}$  (C36) с небольшой скоростью  $0.25^\circ\text{C}/\text{мин}$ .

На первом этапе исследования для каждого образца были получены термограммы исключительно в областях твердофазных переходов при нагревании (без плавления) с последующим охлаждением до комнатной температуры (Рис. 5.3). Такой подход при повторном нагревании позволяет установить, являются ли наблюдаемые переходы обратимыми.

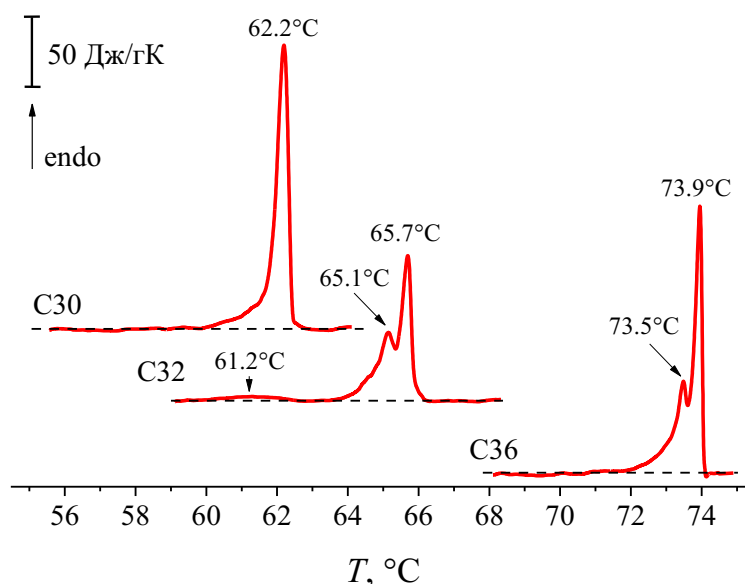


Рис. 5.3. ДСК термограммы нагревания образцов триаконтана (C30), дотриаконтана (C32) и гексатриаконтана (C36) в области твердофазных переходов [A11].

На термограммах Рис. 5.3 видны двойные пики твердофазных переходов в С32 и С36, разнесенные по температурной шкале на несколько десятых градуса Цельсия, а также асимметричный пик в С30, что позволяет предположить наличие как минимум двух этапов в развитии этих переходов.

Слабый эндотермический эффект при 61.2°C в С32, вероятно, обусловлен низкоэнергетическим переходом исходной орторомбической фазы в моноклинную [42]. Наличие орторомбической фазы может быть вызвано меньшей чистотой гомолога С32 по сравнению с другими образцами фирмы Sigma-Aldrich, т.е. связано с большей дефектностью, обусловленной присутствием минимального количества ближайших гомологов других n-алканов. Появление орторомбической фазы вместо энергетически стабильной моноклинной фазы характерно для образцов с чистотой < 98% [32 – 34].

На втором этапе исследования с целью установления обратимости твердофазных переходов для каждого из образцов проводился повторный нагрев с «полным циклом»: твердофазный переход + плавление (Рис. 5.4). Как видно из рисунка, для С36 изменилась форма пика твердофазного перехода: вместо двух ранее зарегистрированных максимумов наблюдается лишь один, при этом по температуре он соответствует высокотемпературному максимуму на прежней кривой (Рис. 5.3). Кроме того, энтальпия твердофазного перехода при повторном нагреве уменьшилась на 30%. Для С32 по-прежнему наблюдается сдвоенный пик твердофазного перехода, однако видно, что интенсивность второго пика немного уменьшилась, но при этом увеличилась общая полуширина. Для С30 в целом форма пика твердофазного перехода сохраняется, но также наблюдается незначительное уменьшение интенсивности и увеличение полуширины пика. Важно отметить, что для С30 и С32 энтальпии твердофазного перехода при повторном нагреве полностью сохраняются.

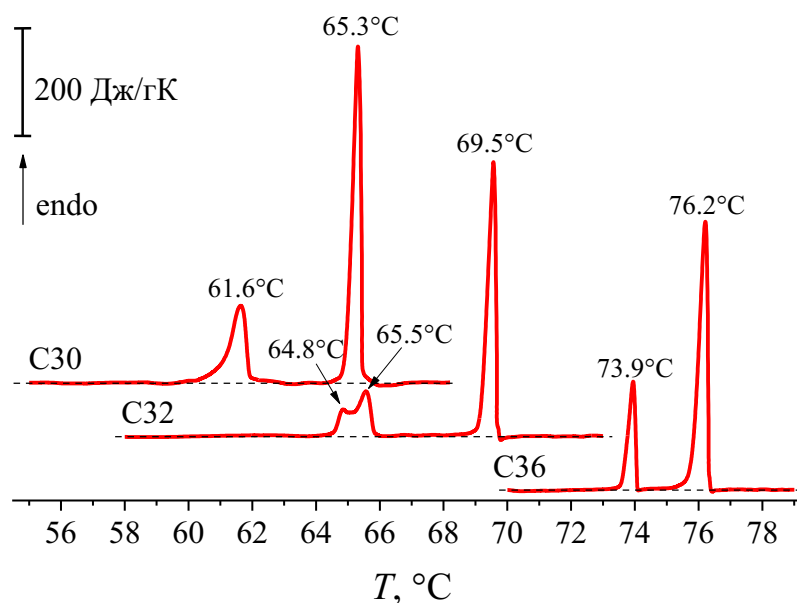


Рис. 5.4. Термограммы повторного нагрева образцов триаконтана (C30), дотриаконтана (C32) и гексатриаконтана (C36) до состояния расплава [A11].

Из сравнения Рис. 5.3 и Рис. 5.4, можно заключить, что низкотемпературный переход в гексатриаконтане C36 (при 73.5°C) является необратимым фазовым переходом, вероятно, связанным с переходом между двумя моноклинными модификациями. В гомологах триаконтане C30 и дотриаконтане C32 отсутствуют необратимые фазовые переходы. Наблюдаемые небольшие изменения в форме пиков, особенно в C32, мы связываем с наличием конформационных дефектов в исходных образцах из-за их недостаточной чистоты.

### 5.2.2. Количественный анализ структурных фазовых переходов

Как видно из Рис. 5.4, все термограммы демонстрируют низкотемпературный пик твердофазного перехода с  $T_{max1}$ , а также высокотемпературный пик плавления с  $T_{max2}$ . При этом заметна разница как энтальпий переходов, пропорциональных площади пиков, так и температур  $T_{max1}$  и  $T_{max2}$ . Следует отметить, что форма эндотермических пиков при температуре  $T_{max1}$  для каждого из исследованных материалов имеет свои особенности. Такая картина в общем виде соответствует результатам, представленным в ранее опубликованных работах [18, 26, 43].

Для полноценного анализа особенностей пиков твердофазных переходов, включая необратимый переход, были выбраны кривые ДСК повторного нагрева образцов С30 и С32 (Рис. 5.4), поскольку повторный нагрев позволяет в заметной степени устранить конформационные дефекты, влияющие на форму ФП-1. Для С36 такой подход дополнительно устраняет необратимый фазовый переход, поэтому, в этом случае для анализа была выбрана кривая ДСК нагрева исходного образца (Рис. 5.3), учитывая в дальнейшем возможные отличия от остальных образцов.

Из кривых ДСК были выделены эндотермические пики, отвечающие структурным фазовым переходам I рода (Рис. 5.5, черные кривые). Действительно, форма этих пиков оказалась явно несимметричной, что позволяет предположить наличие нескольких составляющих. Эти особенности формы пиков будут рассмотрены ниже.

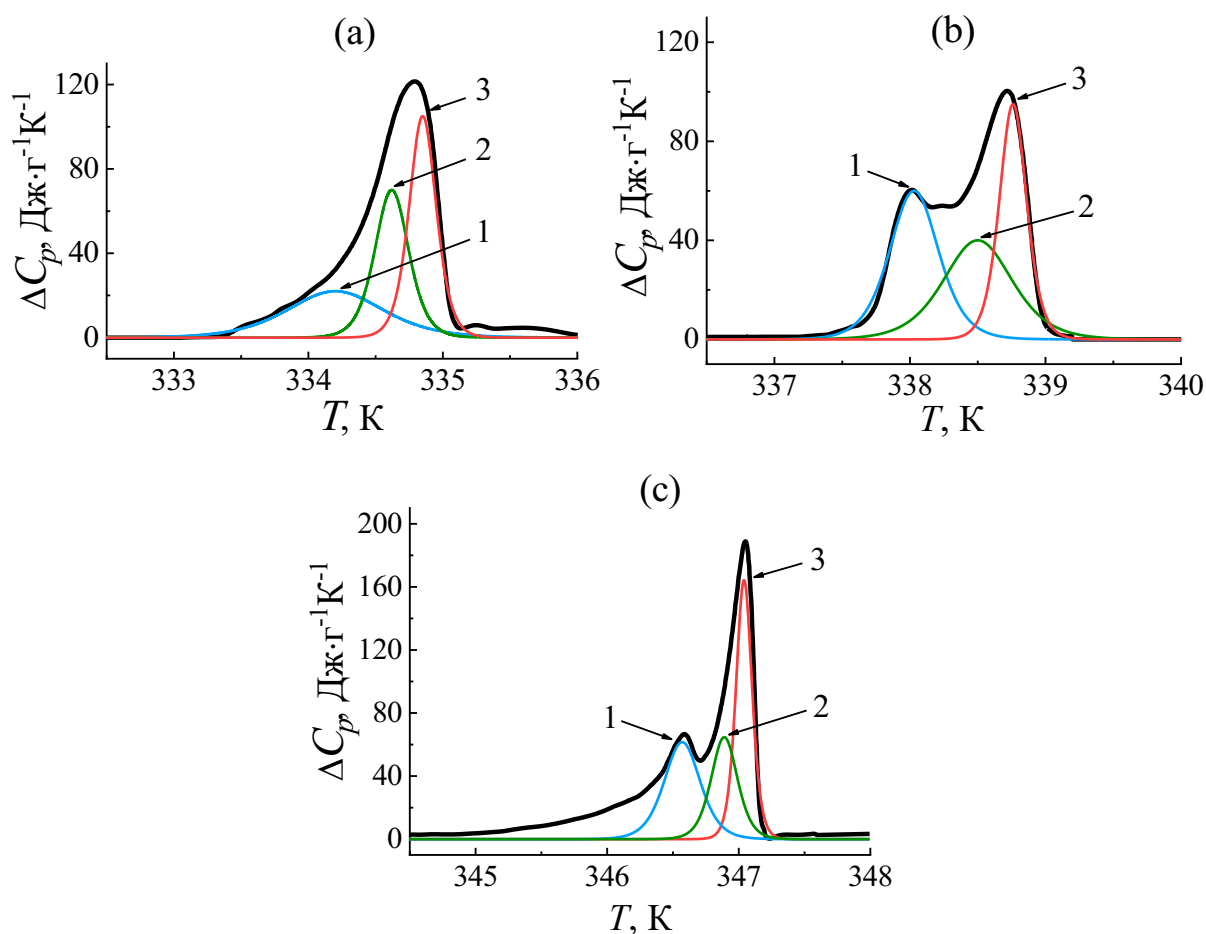


Рис. 5.5. Разложение экспериментальных пиков теплоемкости (черные кривые), соответствующих твердофазным переходам в триаконтане С30 (а), дотриаконтане С32 (б) и гексатриаконтане С36 (с), на симметричные составляющие (1, 2, 3) [А11].

Анализ пиков, полученных вышеуказанным способом, проводился подробно изложенным выше для С16 – С25 методом, согласно теории размытых фазовых переходов (РФП) применительно к  $\Lambda$ -образным твердофазным переходам первого рода.

Выше отмечалось, что полученные экспериментально пики фазовых переходов первого рода в исследованных образцах *n*-алканов имеют асимметричную форму. Было произведено разделение асимметричных пиков на симметричные составляющие, результаты такого разделения представлены на Рис. 5.5 (кривые 1,2,3), а параметры, рассчитанные по соотношениям (2,3,4) – в Табл. 5.2 (полагая, что плотность кристаллов  $\rho(\text{C30}) = 0.810$ ;  $\rho(\text{C32}) = 0.812$ ;  $\rho(\text{C36}) = 0.814 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  [13]). Для С36 не проводилось разложение затяжного переднего фронта, т.к., вероятно, он связан с образованием конформационных дефектов, что наблюдалось и для остальных образцов на исходных кривых ДСК, в отличие от повторных.

Табл. 5.2. Термодинамические параметры фазовых переходов в исследуемых образцах.

Образец	№ пика	$T_0$ , К	$q_0$ , Дж/г	$B$	$\Delta C_m$ , Дж/гК	$\omega$ , нм <sup>3</sup>	Фазовый переход
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	$M_{101} \rightarrow R_{III}$
Гексатриаконтан 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	$M_{101} \rightarrow R_{III}$

### 5.2.3. Многостадийный механизм твердофазного перехода

Из Рис. 5.5 следует, что для каждого из рассматриваемых образцов пик твердофазного перехода из исходной моноклинной структуры в ротационную фазу

включает несколько симметричных составляющих  $\Lambda$ -образной формы. В этой связи мы рассматриваем развитие твердофазного перехода как многостадийный процесс, связанный с дискретным изменением в данном случае кристаллографической группы моноклинной ячейки, сопровождающийся изменением наклона молекул по отношению к расположению молекул в конечной ротационной структуре. Кроме того, как следует из Табл. 5.2, каждая из стадий характеризуется определенным типом зародышей новой фазы. Можно выделить два типа зародышей, сравнительно небольшие на первых стадиях и более крупные на второй-третьей стадиях фазового превращения из  $M_{011}$  в  $R_{III}$ . На всех стадиях зародыши имеют нанометровые размеры, но также увеличивающиеся и с ростом длины цепи  $n$ -алкана.

Таким образом, во всех трех образцах можно провести соотнесение пиков теплоемкости с протекающими фазовыми превращениями (см. Табл. 5.2). Пик теплоемкости №3, имеющий наибольшую интенсивность, мы относим к переходу в ротационное состояние вещества (в фазу  $R_{III}$ ). Аналогичный эффект наблюдался ранее в более коротких  $n$ -алканах [18, 21 – 24]. Как отмечалось выше, до перехода в ротационное состояние должен наблюдаться переход  $M_{011} \rightarrow M_{101}$ , протекающий через образование промежуточной орторомбической  $O$  фазы. Вследствие этого мы связываем пик №1 с фазовым переходом  $M_{011} \rightarrow O$ , а пик №2 – с переходом  $O \rightarrow M_{101}$ . Переход в фазу  $R_{IV}$  при нагревании не удается зарегистрировать ни для одного из образцов вследствие малой интенсивности соответствующего ему пика теплоемкости на фоне пика плавления.

#### **5.2.4. Особенности формирования нанозародышей в гомологическом ряду $n$ -алканов**

Анализ полученных значений  $\omega$  с соответствующими данными для ряда C16 – C25 позволяет составить общую картину изменения объемов нанозародышей при фазовых переходах в зависимости от длины цепи  $n$  гомологов. На Рис. 5.6 представлены такие зависимости для  $n$ -алканов с нечетным (а) и четным  $n$  (б).

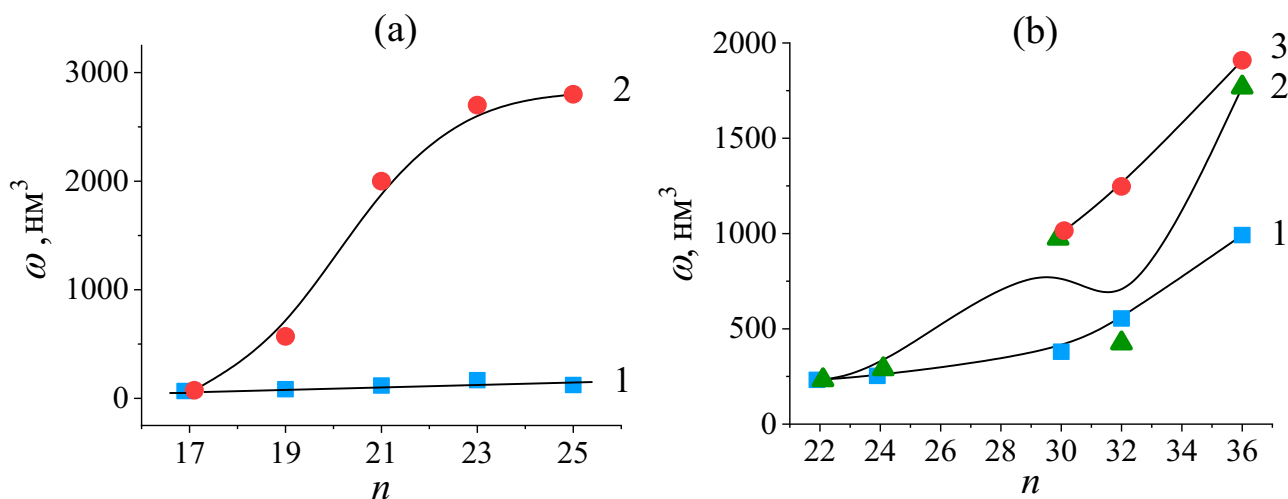


Рис. 5.6. Элементарные объемы превращения  $\omega$  на первой (кривые 1), второй (кривые 2) и третьей (кривая 3) стадиях фазового перехода в *n*-алканах с нечетным (a) и четным (b) числом углеродных атомов в цепи [A11].

Представленные на Рис. 5.6(a) и Рис. 5.6(b) результаты демонстрируют существенные различия в характере поведения зависимостей  $\omega(n)$  для четных и нечетных *n*-алканов.

На первой стадии твердофазных переходов для нечетных *n*-алканов (Рис. 5.6(a), кривая 1) элементарные объемы превращения  $\omega$  почти не зависят от длины цепи. Это наблюдается и для коротких четных *n*-алканов (Рис. 5.6(b), кривая 1). Однако, с ростом длины цепи четных *n*-алканов характерно непрерывное возрастание объемов  $\omega$  почти в два раза при сравнительно небольшом увеличении числа атомов углерода в цепи (от 24 до 32) и последующее более резкое возрастание  $\omega$  в области  $n = 32 - 36$  до значений около  $1000 \text{ nm}^3$ .

На второй стадии переходов как для четных, так и для нечетных *n*-алканов наблюдается резкое возрастание объемов нанозародышей, вплоть до  $\omega \approx 2000 - 3000 \text{ nm}^3$ . При этом, в нечетных *n*-алканах зависимости  $\omega(n)$  характерен непрерывный рост (Рис. 5.6(b), кривая 2) с выходом на насыщение при  $\omega \approx 2700 \text{ nm}^3$  для сравнительно небольших длин молекул  $n = 25$ . В то же время, для четных *n*-алканов эта зависимость имеет более сложный характер, но при этом также

демонстрирует рост до  $\omega \approx 2000 \text{ нм}^3$ , что можно сравнить с участком для  $n = 19 - 21$  на Рис. 5.6(а) и предположить выход на насыщение при  $n \sim 40 - 44$ .

На третьей стадии фазовых переходов, характерной только для четных *n*-алканов наибольших длин цепей (рассматриваемых в данной работе), следует отметить очень резкую зависимость  $\omega(n)$  в области  $n$  от 30 до 36. В целом, третья стадия в этих образцах может быть соотнесена со второй в более коротких образцах, поскольку именно на ней происходит переход в ротационную фазу, как и на второй стадии нечетных и коротких четных *n*-алканов.

Возрастание зависимостей  $\omega(n)$ , может быть связано с увеличением по мере роста  $n$  толщины ламелей *n*-алкана ( $L_0$ ). Величину  $L_0$  можно определить для каждой из фаз по выражению  $L_0 = c \cdot \sin\beta$ , где  $c$  – параметр основной элементарной ячейки (для случая однослойной упаковки молекул), а  $\beta$  – угол наклона молекул в ламелях. Для длинных *n*-алканов: триаконтана, дотриаконтана и гексатриаконтана, на первой стадии перехода образуются зародыши орторомбической *O* фазы, на второй стадии – зародыши моноклинной  $M_{101}$  фазы, а на третьей – зародыши ротационной фазы  $R_{III}$ . Параметры  $c = L_0$  для *O* фазы ( $\beta = 90^\circ$ ) в С30, С32 и С36 получены в работе [190], а  $c = 4.827 \text{ нм}$  и  $\beta = 106.0^\circ$  для  $M_{101}$  в С36 определены в [30]. Параметры  $c$  и углы  $\beta$  для  $M_{101}$  в С30 и С32 в литературе отсутствуют, однако на основании данных для С36, можно приблизительно вычислить величины  $L_0$  для С30 и С32. Для ротационной фазы  $R_{III}$ , как упоминалось выше, точные параметры как основной, так и суб-ячейки до сих пор не определены. Однако, основываясь на данных работы [42], и в этом случае удастся приблизительно рассчитать  $L_0$  для  $R_{III}$  в С30, С32 и С36. Результаты расчетов  $L_0$  для всех фаз представлены в Табл. 5.3.

Табл. 5.3. Толщины ламелей в каждой из новых фаз при твердофазном переходе.

Образец	$L_0$ ( <i>O</i> ), нм [190]	$L_0$ ( $M_{101}$ ), нм	$L_0$ ( $R_{III}$ ), нм
Триаконтан (С30)	4.00	3.90	4.03
Дотриаконтан (С32)	4.27	4.16	4.30
Гексатриаконтан (С36)	4.76	4.64	4.84

В более коротких *n*-алканах с  $n = 17 - 25$  на обеих стадиях твердофазного перехода образуются зародыши ротационных фаз  $R_I$  и  $R_{II}$  для нечетных и четных *n*-алканов соответственно. Поскольку обе фазы  $R_I$  и  $R_{II}$  имеют вертикальное расположение молекул относительно базовых плоскостей ламелей, то толщину ламелей  $L_0$  для этих *n*-алканов можно приближенно рассчитать по выражению  $L_0 = l_0 \cdot n$ , где  $l_0 = 0.1273$  нм – величина проекции связи С-С на ось молекулы.

Оценив толщину ( $L$ ) нанозародышей по зависимости  $L = 1.1 \cdot \omega^{1/3}$  [185], можно определить в каком количестве ламелей ( $k$ ) располагается нанозародыш, поскольку  $k = L/L_0$ . На Рис. 5.7 представлены результаты такого расчета, проведенного на основании данных  $\omega$  из Рис. 5.6 и рассчитанных значений  $L_0$ .

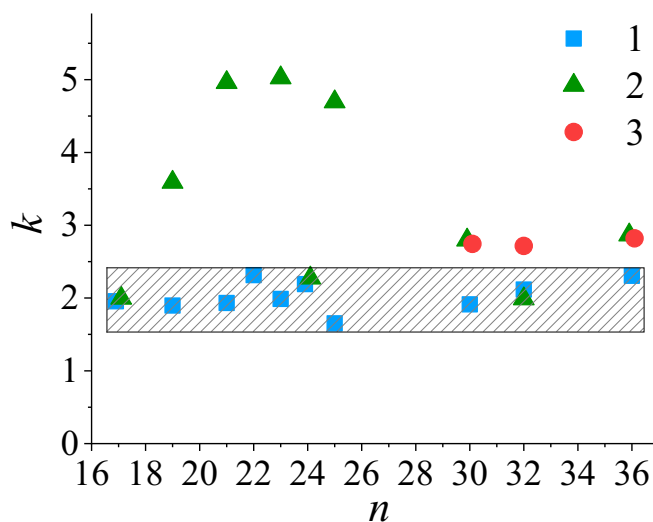


Рис. 5.7. Зависимость количества ламелей *n*-алканов от числа углеродных атомов в цепи, участвующих в образовании элементарного объема  $\omega$  на первой (1), второй (2) и третьей (3) стадиях фазового превращения [A11].

Из Рис. 5.7 следует, что наблюдаемое на Рис. 5.6 возрастание зависимостей  $\omega(n)$  обусловлено увеличением длины цепи *n*-алкана. Таким образом оказывается, что при учете этой зависимости как для четных, так и для нечетных *n*-алканов на первой стадии образование нанозародыша происходит в двух соседних ламелях. В то же время на второй стадии этот процесс в обоих случаях охватывает большее количество ламелей. При этом для нечетных *n*-алканов вторая стадия начинается при небольших *n* (от  $n = 17$ ) и в предельном случае охватывает протяженную стопку из 5 ламелей. Тогда как для четных *n*-алканов это происходит при больших

$n$  (от  $n = 24$ ), а элементарный объем фазового превращения формируется максимально лишь в трех соседних ламелях, как и на третьей стадии для длинных четных  $n$ -алканов.

Рассчитанное число ламелей, входящих в один зародыш в С30, С32 и С36 на начальных стадиях перехода, составляет две ламели, затем возрастает до трех, что в целом соответствует более коротким  $n$ -алканам.

### 5.3. Выводы к Главе 5

В результате проведенных комплексных ДСК исследований удалось впервые установить полную последовательность чередования кристаллических и ротационных фаз при нагревании нечетных  $n$ -алканов: генейкозана, трикозана и пентакозана, которая оказалось схожей для этих гомологов. Подробный анализ термограмм, в том числе в соответствии с теорией размытых фазовых переходов, позволил выявить ряд новых фазовых переходов. Наблюдаемые фазовые переходы были охарактеризованы на основании литературных данных для каждого гомолога и с учетом их максимального сходства по кристаллической структуре и длине цепи. Для генейкозана впервые установлено наличие промежуточной орторомбической фазы  $O_{dci}$ , моноклинной фазы  $M_{dci}$  и ротационной моноклинной фазы  $R_V$ . Для трикозана впервые выявлена промежуточная моноклинная фаза  $M_{dci}$ . Для пентакозана предложена последовательность фаз в соответствии с генейкозаном и трикозаном, кроме этого, выявлены новые тепловые эффекты, требующие дополнительных исследований.

Кроме этого, удалось впервые установить единую последовательность многостадийных фазовых превращений в твердом состоянии в гомологическом ряду четных  $n$ -алканов: триаконтана, дотриаконтана и гексатриаконтана. В области обычно наблюдаемого твердофазного перехода было выявлено наличие трех стадий:  $M_{011} \rightarrow O$ ;  $O \rightarrow M_{101}$ ;  $M_{101} \rightarrow R_{III}$ , каждая из которых является индивидуальным гетерогенным фазовым переходом. Для каждой из стадий определены габитус (форма) нанозародышей новой фазы – ламеллярный в каждом

случае, с изменяющимся числом входящих в нанозародыши ламелей – от двух до трех, в зависимости от фазы.

Таким образом, в рассматриваемых гомологах *n*-алканов переход из моноклинной  $M_{011}$  в ротационную  $R_{III}$  фазу должен осуществляться последовательно через две промежуточные фазы – орторомбическую  $O$  и моноклинную  $M_{101}$ . Кроме того, такой механизм можно предположить единым во всех *n*-алканах с исходной  $M_{011}$  и ротационной  $R_{III}$  фазами.

Первое фазовое превращение  $M_{011} \rightarrow O$  соответствует переходу из исходной моноклинной модификации (наклон молекул в *bc*-плоскости) в основную орторомбическую ячейку с вертикальным расположением молекул, зародыши новой фазы в данном случае охватывают две ламели, что типично и для более коротких *n*-алканов. Затем происходит второе фазовое превращение  $O \rightarrow M_{101}$ , в результате которого молекулы вновь укладываются в основных ячейках с моноклинной симметрией, но с наклоном уже в *ac*-плоскости. На втором этапе  $O \rightarrow M_{101}$  зародыши новой фазы немного увеличиваются и их габитус включает две – три ламели, в зависимости от образца. Третьим фазовым превращением является переход  $M_{101} \rightarrow R_{III}$ , т.е. превращение основных ячеек моноклинной симметрии в триклинные ротационные с появлением возможности дискретного вращения молекул вокруг своих осей в ламелях. Этот переход сопровождается образованием наибольших зародышей, охватывающих три ламели в каждом случае.

В целом гетерогенный характер фазовых превращений в протяженных *n*-алканах с  $n = 32 - 36$  соответствует двум стадиям твердофазного перехода в более коротких *n*-алканах, с образованием более мелких зародышей на первой стадии и более крупных на последующей.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 5, опубликованы в работах [A11 – A13].

## Глава 6. Разработка РСМ на основе n-алканов

### 6.1. Эффективность применения n-алканов в качестве РСМ

ДМК помимо значительного физического интереса для фундаментальных исследований в настоящее время имеют важное практическое применение. Как отмечалось выше, ДМК являются одними из наиболее перспективных РСМ, поскольку их ФП при вариации длин цепей и концевых групп могут непрерывно охватывать важную температурную область от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $120^{\circ}\text{C}$  для создания комфортных условий жизнедеятельности людей и функционирования приборов в трудных условиях окружающей среды, в том числе в открытом космосе. Н-алканы являются наиболее химически нейтральными и устойчивыми к различным воздействиям из всех известных ДМК. В этой связи н-алканы получили наиболее широкое распространение для применения в качестве РСМ.

Важным этапом данной работы была оценка энергоэффективности н-алканов как РСМ для расширения спектра их применения. Как отмечалось выше, см. соотношение (1.25) в п. 1.4.2, полную энергоёмкость н-алканов можно представить в виде трех слагаемых:  $\Delta H_{Cp}$ ,  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$ ; где  $\Delta H_{Cp}$  – энтальпия за счет увеличения теплового движения,  $\Delta H_1$  – энтальпия ФП-1 и  $\Delta H_2$  – энтальпия ФП-2. В разделе 4.3 уже проводился независимый энергетический анализ структурных составляющих н-алканов при ФП-1. Таким образом, энтальпию ФП-1 можно соотнести с  $\Delta E_{MMB}$  и выразить через уменьшение энергии когезии  $\Delta E_k \sim mE_k$ ,  $m=0.35$ , зная энергии когезии  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}_3$  групп [186].

Изменение энергии двухкомпонентной системы при ФП можно представить как сумму энергий взаимодействия сердцевин ламелей ( $\Delta E_1$ ) и межламеллярных прослоек ( $\Delta E_2$ ):

$$\Delta E_{MMB} = \Delta E_1 + \Delta E_2 = N_1 m E_{k1} + N_2 m E_{k2} = \frac{m((n-4)E_{k1} + 2(E_{k1} + E_{k2}))}{M_c} = m E_{MMB} \quad (6.1)$$

Здесь  $E_{MMB}$  – общая энергия межмолекулярного взаимодействия;  $N_1$  и  $N_2$  – относительные доли каждой из компонент;  $n$  – число атомов углерода в

рассматриваемом *n*-алкане;  $M_c = (n - 2) \times M_{CH_2} + 2M_{CH_3}$  – молекулярная масса;  $M_{CH_2} = 14$  – молекулярная масса группы  $CH_2$ ;  $M_{CH_3} = 15$  – молекулярная масса группы  $CH_3$ ;  $E_{k1}$  и  $E_{k2}$  – энергии когезии групп  $CH_2$  и  $CH_3$ , соответственно.

Результаты расчета  $\Delta E_{MMB}$  по соотношению (6.1) для *n*-алканов с длинами цепей от 9 до 36 атомов углерода, представлены на Рис. 6.1 (пунктирная линия).

Экспериментальные данные по энтальпии ( $\Delta H$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) ФП определяются следующими соотношениями:

$$\Delta H_{exp} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) dT \quad (6.2)$$

$$\Delta S_{exp} = \int_{T_1}^{T_2} C_p(T) d(\ln T) \quad (6.3)$$

и не зависят от скорости нагревания-охлаждения в методе ДСК. Значения энтальпии и энтропии для каждого из ФП ( $\Delta H_1, \Delta S_1, \Delta H_2, \Delta S_2$ ), рассчитанные по соотношениям (6.2) и (6.3) для исследованных нами образцов C16-C25, а также их суммарные значения ( $\Delta H_\Sigma, \Delta S_\Sigma$ ) приведены в Табл. 6.1 и на Рис. 6.1.

Табл. 6.1. Термодинамические параметры ФП исследуемых *n*-алканов.

Образец	$\Delta H_1,$ Дж/г	$\Delta S_1,$ Дж/(гК)	$\Delta H_2,$ Дж/г	$\Delta S_2,$ Дж/(гК)	$\Delta H_\Sigma,$ Дж/г	$\Delta S_\Sigma,$ Дж/(гК)
Гексадекан (C <sub>16</sub> H <sub>34</sub> )			235.0	0.823	235.0	0.823
Гептадекан (C <sub>17</sub> H <sub>36</sub> )	72.5	0.255	152.5	0.512	225.0	0.767
Октадекан (C <sub>18</sub> H <sub>38</sub> )			244.0	0.803	244.0	0.803
Нонадекан (C <sub>19</sub> H <sub>40</sub> )	45.8	0.157	176.2	0.574	222.0	0.731
Эйкозан (C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> )			248	0.797	248	0.797
Генэйкозан (C <sub>21</sub> H <sub>44</sub> )	54	0.177	188	0.600	242	0.777
Докозан (C <sub>22</sub> H <sub>46</sub> )	95	0.297	139	0.434	234	0.731
Трикозан (C <sub>23</sub> H <sub>48</sub> )	61	0.193	172	0.534	233	0.727
Тетракозан (C <sub>24</sub> H <sub>50</sub> )	89	0.276	153	0.470	242	0.746
Пентакозан (C <sub>25</sub> H <sub>52</sub> )	79	0.245	155	0.472	234	0.717

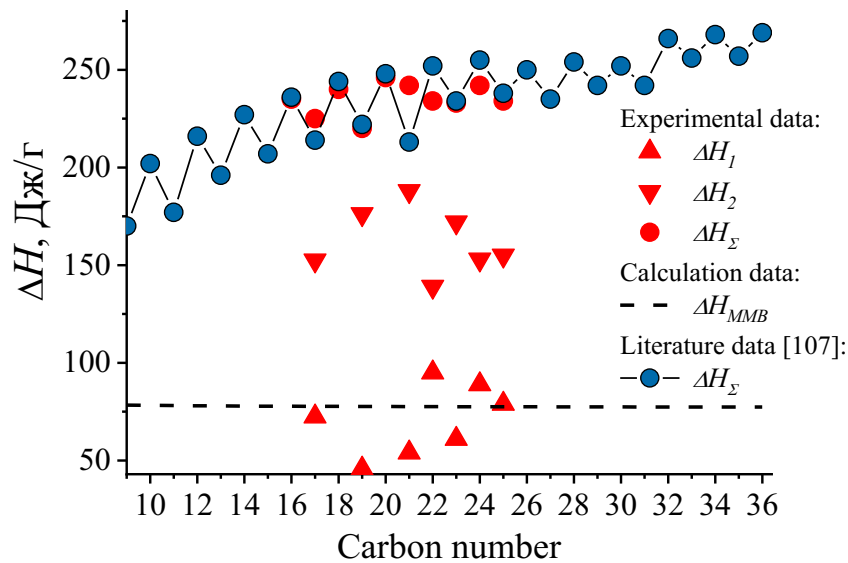


Рис. 6.1. Энтальпии ФП  $n$ -алканов в зависимости от длины цепи. Экспериментальные данные  $\Delta H_1$ ,  $\Delta H_2$  и  $\Delta H_\Sigma = \Delta H_1 + \Delta H_2$ ; расчет  $\Delta E_{MMB}$  по соотношению (6.1); литературные данные  $\Delta H_\Sigma$  [107].

Также на Рис. 6.1 представлены литературные данные по энтальпиям  $\Delta H_\Sigma = \Delta H_1 + \Delta H_2$  [107] различных  $n$ -алканов в зависимости от температуры переходов. Из рисунка видно, что энтальпия  $\Delta H_\Sigma$  «пилообразно» возрастает с ростом температуры. Эта зависимость иллюстрирует эффект четности, вызванный различием в симметрии кристаллической ячейки  $n$ -алканов разной четности.

Из рисунка видно достаточно хорошее совпадение экспериментальных данных  $\Delta H_\Sigma$  литературным, а также соответствие энтальпии ФП-1 ( $\Delta H_1$ ) расчетным данным  $\Delta E_{MMB}$  в пределах точности оценки энергии когезии.

Для оценки энергоэффективности необходимо рассчитать суммарную энергоёмкость  $\sum H$  всех  $n$ -алканов, попадающих в интересующий нас температурный диапазон  $\Delta T$ . Для нахождения  $\sum H$  требуется просуммировать  $\Delta H_{Cp}$ ,  $\Delta H_1$  и  $\Delta H_2$  по всем  $n$ -алканам, затем сложить получившиеся суммы:

$$\sum H = \sum \Delta H_{Cp} + \sum \Delta H_1 + \sum \Delta H_2 \quad (6.4)$$

Таким образом, благодаря хорошему соответствию экспериментальных и расчетных данных (Рис. 6.1), удастся оценить по отдельности компоненты  $\Delta H_1$  и

$\Delta H_2$ , а соответственно и их суммарные значения  $\Sigma\Delta H_1$  и  $\Sigma\Delta H_2$ . Вклады энергоемкостей  $\Sigma\Delta H_1$  и  $\Sigma\Delta H_2$  в  $\Sigma H$ , в рассматриваемом температурном диапазоне  $\Delta T$ , приведены на Рис. 6.2.

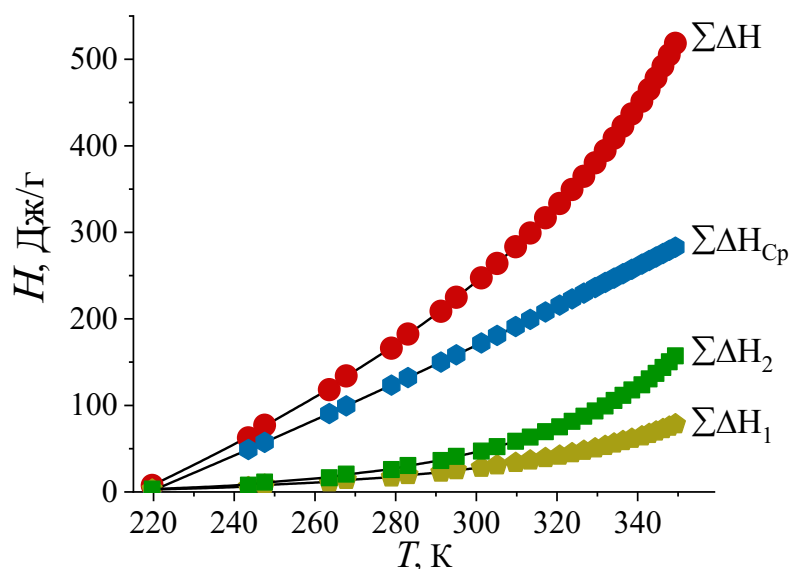


Рис. 6.2. Зависимость накопленной тепловой энергии от температуры [А4].

Для определения полной энергоемкости  $n$ -алканов  $\Sigma H$  необходимо учесть суммарную энтальпию за счет увеличения теплового движения  $\Sigma\Delta H_{Cp}$ , которая суммируется из компонент  $\Delta H_{Cp}$ , определяемых по соотношению:

$$\Delta H_{Cp} = \int_{T_1}^{T_2} \Delta C_p dT \quad (6.5)$$

где  $T_1$ ,  $T_2$  – нижняя и верхняя границы температурного диапазона  $\Delta T$ .

Известно [193], что для всех  $n$ -алканов попадающих в температурный интервал от  $-40^\circ\text{C}$  до  $180^\circ\text{C}$  теплоемкость описывается следующим уравнением:

$$C_p = 2.116 + 3.113 \cdot 10^{-3}T + 1.88 \cdot 10^{-6}T^2, \quad (6.6)$$

где  $C_p$  выражена в  $\frac{\text{Дж}}{\text{гК}}$ , а  $T$  – температура в градусах Цельсия.

По соотношениям (6.5) и (6.6) несложно определить энергетическую составляющую  $\Sigma\Delta H_{Cp}$  и, как следствие, суммарную энергоемкость  $\Sigma H$ . Зависимости  $\Sigma\Delta H_{Cp}$  и  $\Sigma H$  приведены на Рис 6.2.

По зависимости  $\sum H$  можно определить количество тепла, которое выделяет (поглощает) конкретный *n*-алкан или их набор при изменении окружающей температуры. В данной работе рассмотрен широкий температурный интервал от  $-50^{\circ}\text{C}$  до  $70^{\circ}\text{C}$ , важный для создания комфортных условий жизнедеятельности и функционирования приборов в трудных условиях окружающей среды за счет РСМ на основе ДМК. Однако, для увеличения эффективности РСМ необходимо подбирать наиболее подходящий набор *n*-алканов для заданного температурного диапазона.

Приведем пример расчета мощности РСМ устройств, создаваемых на основе набора *n*-алканов. Для расчета необходимо знать скорость изменения температуры окружающей среды. В условиях резкого континентального климата изменение температуры окружающей среды день-ночь может достигать  $\sim 50^{\circ}\text{C}$ . Однако, в умеренных широтах стандартное колебание окружающей температуры лежит в пределах  $\sim 10 - 15^{\circ}\text{C}$ . Как видно из Рис. 6.2, температурная зависимость энергоемкости *n*-алканов носит нелинейный характер, в связи с чем, оценка мощности должна производиться при среднесуточной температуре, выбираемой на зависимости  $\sum H(T)$ .

Рассмотрим один из наиболее реалистичных примеров применения РСМ – утеплитель (охладитель) для помещения размером  $4 \times 5$  метров. Для расчетов, примем высоту помещения 2 метра и суточное изменение температуры по графику температуры воздуха 1 мая 2018 года в Подмоскowie (см. Рис. 6.3). Если в качестве утеплителя (охладителя) покрыть поверхность такого помещения слоем РСМ-материала толщиной 3 сантиметра, то это покрытие будет выполнять в течение суток роль нагревателя (охладителя) мощностью  $\sim 5$  кВт, естественно, без потребления какого-либо количества энергии от внешних источников. Масса такого материала составит около 2 тонн, что экономически весьма затратно для монодисперсных *n*-алканов, однако при использовании парафинового воска, необходимое количество материала будет иметь приемлемую стоимость. Важно отметить, что срок службы таких материалов может исчисляться десятилетиями.

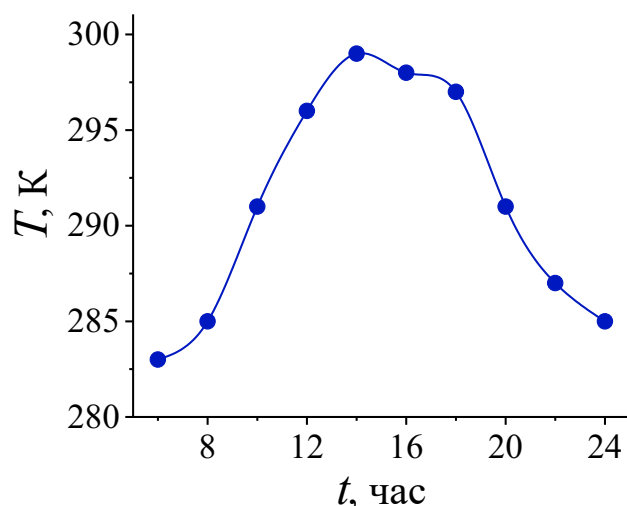


Рис. 6.3. График изменения температуры воздуха в течении суток 1 мая 2018 года в Подмосковье.

## 6.2. Метод оценки теплопроводности с помощью ДСК

Как отмечалось выше, одной из наиболее важных характеристик РСМ является теплопроводность, которая определяет скорость «реакции» материала на изменение температуры. Для определения коэффициента теплопроводности обычно используют трудоемкие классические методы, требующие массивных образцов и длительного времени измерения. В связи с этим, на основе метода ДСК разработан более простой метод определения коэффициента теплопроводности, используя в качестве сравнения пики плавления эталонов In, Ga и др. [166]. Такой метод подходит для твердых материалов – полимеров, стекол, керамик, металлов, для которых возможно точно установить геометрические размеры образцов.

Для n-алканов такие методы оказываются затруднительными, высокая стоимость монодисперсных образцов и мягкая структура делают проблематичным получение необходимых образцов. В этой связи необходима разработка метода измерения коэффициента теплопроводности, исключая эти требования. Оказывается, что возможна модификация метода, основанного на ДСК, для n-алканов. На основе анализа формы пика теплоемкости ФП-1 на кривой ДСК, удастся определить коэффициент теплопроводности, используя в качестве сравнения охарактеризованный образец n-алкана. Такой метод с использованием

твёрдофазного перехода имеет ряд преимуществ по сравнению с классическими способами оценки теплопроводности, поскольку используются стандартные для метода ДСК образцы, массой 1-10 мг, а время эксперимента определяется скоростью нагревания, обычно составляющей 1-5 °С/мин.

Как отмечалось в п. 2.1.4, поглощение или выделение теплоты образцом в единицу времени можно описать следующим соотношением [194]:

$$\frac{dH}{dt} = -\frac{dq}{dt} + (C_{об} - C_{эт}) \cdot \frac{dT}{dt} - RC_{об} \cdot \frac{d^2q}{dt^2}, \quad (6.7)$$

где  $\frac{dq}{dt}$  – регистрируемый тепловой поток (*I*);  $(C_{об} - C_{эт}) \cdot \frac{dT}{dt}$  – смещение базовой линии от нулевого уровня (*II*), где  $C_{об}$  и  $C_{эт}$  – теплоемкости образца и эталона, соответственно, а  $\frac{dT}{dt}$  – скорость изменения температуры;  $RC_{об} \cdot \frac{d^2q}{dt^2}$  – тангенс угла  $\varphi$  наклона экспериментальной кривой в любой точке (*III*).

Иллюстрация соотношения (6.7) в виде трех компонент приведена на Рис. 6.4.

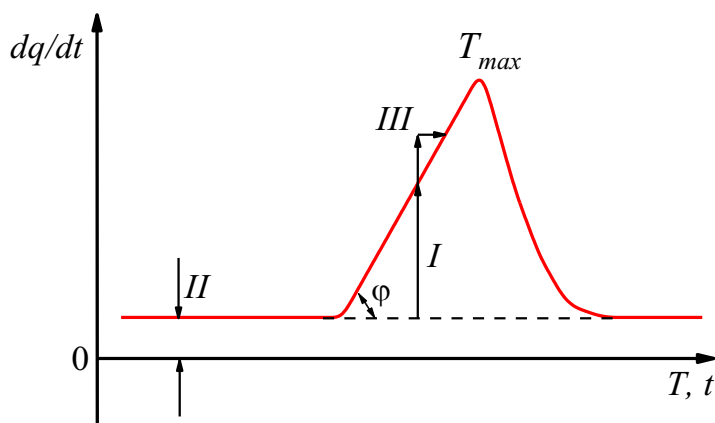


Рис. 6.4. Иллюстрация уравнения (6.7) на кривой ДСК с эндотермическим пиком. *I* –  $\frac{dq}{dt}$ ; *II* –  $(C_{об} - C_{эт}) \cdot \frac{dT}{dt}$ ; *III* –  $\tan \varphi = RC_{об} \cdot \frac{d^2q}{dt^2}$ .

Составляющая *I* в уравнении (6.7) представляет собой экспериментальную кривую ДСК. Составляющая *II* отвечает за смещение кривой ДСК по ординате на мало изменяющееся с температурой значение. Данную составляющую можно устремить к нулю, путем подбора эталона с теплоемкостью, соответствующей образцу. Составляющая *III* отвечает за изменение наклона кривой ДСК, а также за смещение максимума пика в сторону высоких температур (эффект термического запаздывания). Таким образом, для получения истинной зависимости

теплоемкости от температуры исследуемого материала необходимо устремить составляющие *II* и *III* к нулю.

Поскольку теплоемкость образца ( $C_{об}$ ), как правило, известна, или может быть легко определена методом ДСК, для нахождения истинной кривой ДСК необходимо определить термическое сопротивление  $R$ . Из Рис. 6.4 следует, что  $R = ctg \varphi$ .

Таким образом, возможно определить величину термосопротивления прибора  $R_0$ , равную общему термосопротивлению  $R = R_0 + R_{об}$  в том случае, когда термосопротивление образца  $R_{об} \approx 0$ . Последнее реализуется для металлических образцов-эталонов, предварительно расплавленных в капсуле, когда термический контакт образца с капсулой можно считать идеальным.

На Рис. 6.5 показана эндотерма плавления индия, помещенного непосредственно в алюминиевую капсулу (в качестве эталона могут использоваться также сплав Вуда и галлий). Из рисунка видно, что линейность переднего фронта эндотермического пика при увеличении температуры остается постоянной, а следовательно, термосопротивление при ФП не меняется. Это позволяет определить значение  $R_0$ , величина которого составила  $R_0 = 91$  К/Вт. Таким образом, используя образцы материала, имеющего ярко выраженную аномалию на зависимости теплоемкости от температуры, например, в виде твердофазового перехода, по разнице  $R - R_0$  можно определить величину термосопротивления образца  $R_{об}$ . При этом следует сохранять такие же условия, как при испытании эталона, а именно: скорость нагревания, стандартные алюминиевые капсулы и режим газовой продувки калориметрической камеры прибора ДСК.

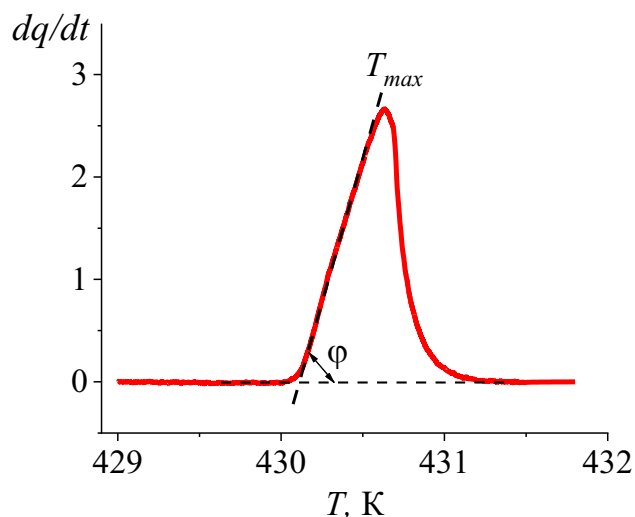


Рис. 6.5. Кривая ДСК плавления индия (In), рассматриваемого как эталон, полученная при скорости нагрева  $1\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ .

Значение  $R_{об}$  с точностью до множителя  $k$ , учитывающего геометрические размеры образца, определяет коэффициент ( $\lambda$ ) теплопроводности материала образца по соотношению  $\lambda = k/R_{об}$  [166]. При испытании образцов одинаковой геометрической формы – например, при использовании одинаковых капсул и равенстве массы образцов, множитель  $k$  остается постоянным. Это позволяет находить сравнительные характеристики теплопроводности испытываемых образцов. В случае, если известен коэффициент теплопроводности одного из испытываемых образцов, то по определенному для него  $R_{об}$  можно установить значение  $k$ , которое в дальнейшем можно использовать для определения  $\lambda$  других образцов.

### 6.3. Разработка композиционных РСМ

#### 6.3.1. Приготовление композитов на основе *n*-алканов

Для выяснения эффективности теплопреобразования при фазовых переходах исследовались композиты на основе *n*-алкана и наноразмерных металлических порошков.

В качестве матрицы выбран нонадекан  $\text{C}_{19}\text{H}_{40}$ , как типичный представитель ДМК со средней длиной цепи, имеющий фазовые переходы в практически важном

диапазоне температур от 17 до 32 °С. Монодисперсный нонадекан производства фирмы «Sigma-Aldrich» с чистотой 99.0%. В качестве наполнителя использовались наноразмерные порошки алюминия с размерами частиц 50-70 нм и 90-110 нм, а также порошок серебра с размером частиц 90-100 нм. Порошки металлов производства фирмы ООО «РСС-САРАНСК».

Образцы композитов в весовой пропорции 1/10 (наполнитель/матрица) приготавливались следующим образом:

В расплав нонадекана ( $T = 50^{\circ}\text{C}$ ) добавлялся нанопорошок соответствующего металла массой 10% от массы нонадекана с последующей обработкой на ультразвуковом диспергаторе УЗД1-0,1/22 в течении 4 минут для равномерного распределения порошка по объему. Далее полученный композит охлаждался (кристаллизовался) до комнатной температуры. Таким образом были приготовлены 3 композита с введением порошков металлов, упомянутых выше.

С целью минимизации термосопротивления для калориметрических испытаний использовались компактные алюминиевые капсулы небольшой массы ~16 мг, в которые помещалось 5.0 – 5.6 мг исследуемого вещества. Было приготовлено 4 образца: I – чистый нонадекан, II – композит нонадекан + Al (50-70 нм), III – композит нонадекан + Al (90-110 нм) и IV – композит нонадекан + Ag (50-70 нм).

### **6.3.2. Калориметрический анализ**

На Рис. 6.6 представлены термограммы ДСК, полученные при нагревании исследуемых образцов до температуры расплава (Рис. 6.6(a)) и отдельные фрагменты в температурном диапазоне структурного ФП-1 ~ 290 – 294 К (Рис. 6.6(b)). Из рисунков видно, что для чистого нонадекана (кривая I) и композитов (кривые II – IV) существенно различается форма пиков ФП-1 на кривых ДСК, тогда как пики плавления остаются практически без изменений. У композитов значительно выросли амплитуды пиков ФП-1 и уменьшились их температурные интервалы.

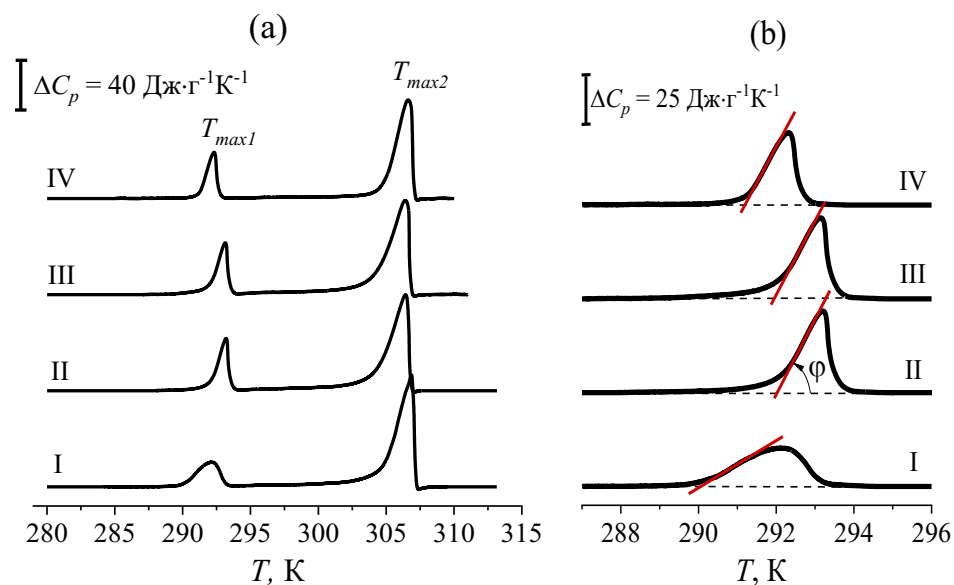


Рис. 6.6. ДСК термограммы нагревания образцов I – IV до состояния расплава (а) и фрагменты термограмм в области ФП-1 (b) [А8], где черными линиями показаны экспериментальные данные, пунктирными линиями – базовые линии, а красными линиями – линейные экстраполяции передних фронтов пиков.

Как отмечалось выше, наклон переднего фронта пика на экспериментальной кривой ДСК и смещение температуры максимума пика  $T_{max}$  в сторону высоких температур (эффект термического запаздывания) обусловлены термическим сопротивлением  $R$ . Величина последнего обратно пропорциональна теплопроводности испытываемого материала и определяется по соотношению  $R = ctg \varphi$ , где  $\varphi$  - угол наклона переднего фронта пика (см. Рис. 6.6). Значение  $R$  с точностью до множителя  $k$ , учитывающего геометрические размеры образца, определяет коэффициент теплопроводности материала образца  $\lambda$  по соотношению  $\lambda = k/R$ .

Из Рис. 6.6 видно, что линейность переднего фронта эндотерм при увеличении температуры для всех образцов в значительной степени сохраняется и, следовательно, термосопротивление в процессе фазового перехода остается постоянным. По углу наклона переднего фронта  $\varphi$  для всех исследуемых образцов были определены значения  $R$ , которые приведены в Табл. 6.2.

Как отмечалось выше, для определения коэффициентов  $\lambda$  всех образцов

достаточно найти значение  $k$  одного из испытываемых образцов. Действительно, поскольку коэффициент теплопроводности для парафинов хорошо известен (для нонадекана  $\lambda = 0.1264 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$  [195]), нетрудно определить значение множителя, учитывающего геометрические размеры образца, которое для нонадекана оказалось равным  $k = 112 \text{ м}^{-1}$ . Используя это значение, можно определить величину коэффициента теплопроводности для исследуемых композитов. Рассчитанные таким образом значения  $\lambda$  приведены в Табл. 6.2.

Табл. 6.2. Коэффициент теплопроводности нонадекана и композитов на его основе.

Образец	I	II	III	IV
$R, \text{ К}\cdot\text{Вт}^{-1}$	888	208	226	273
$\lambda, \text{ Вт}\cdot\text{К}^{-1}\text{м}^{-1}$	0.1264 [195]	0.5376	0.4928	0.4032

Из данных, приведенных в таблице, следует, что теплопроводность (коэффициент теплопроводности  $\lambda$ ) исследуемых композитов существенно превышает теплопроводность большинства чистых аморфно-кристаллических полимеров. Наибольший эффект от введения наноразмерных частиц наблюдался в исследовании, в котором в парафин было внедрено  $\sim 10\%$  графена [145]. Коэффициент теплопроводности по результатам [145], составил  $\lambda = 0.9362 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ .

Поскольку теплопроводность твердых тел имеет разную природу в зависимости от типа вещества, можно предположить, что при добавлении в н-алкан частиц алюминия и серебра, имеющих значительно большую теплопроводность (для Al  $\lambda \approx 25\text{-}30 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ , для Ag  $\lambda \sim 400 \text{ Вт м}^{-1}\text{К}^{-1}$ ) можно ожидать увеличение теплопроводности и в полученном композите. Термосопротивление как аддитивная величина складывается из термосопротивления н-алкана и вводимой в него добавки, вследствие чего, можно ожидать увеличение теплопроводности на значение  $\lambda$  добавки. Однако, по нашим оценкам, эффект от аддитивного увеличения теплопроводности не может быть и близко связан с выявленным в композитах увеличением теплопроводности. Поэтому можно предположить, что наблюдаемый эффект многократного (от 3 до 4.25 раз) увеличения коэффициента

теплопроводности в композите связан с изменением структуры парафина при внедрении в него частиц малого размера, которые являются дополнительными центрами кристаллизации. Данный эффект находит отражение в изменении термодинамических параметров ФП-1.

### 6.3.3. Количественный анализ ФП-1

Для дальнейшего исследования эффекта, полученного от введения наноразмерных добавок, необходимо провести анализ экспериментальных зависимостей ФП-1 (Рис. 6.6). ФП-1 в нонадекане является РФП и поэтому может быть проведен количественный анализ согласно теории РФП (см. Глава 4). Из Рис. 6.6 видно ассимметричную форму эндотермических пиков, в этой связи было проведено разделение на составляющие симметричной  $\Lambda$ -образной формы. Исходные экспериментальные пики были разделены на два  $\Lambda$ -образных пика (Рис. 6.7), определены их термодинамические параметры и элементарные объемы превращений  $\omega$ , для каждого из исследуемых образцов (Табл. 6.3).

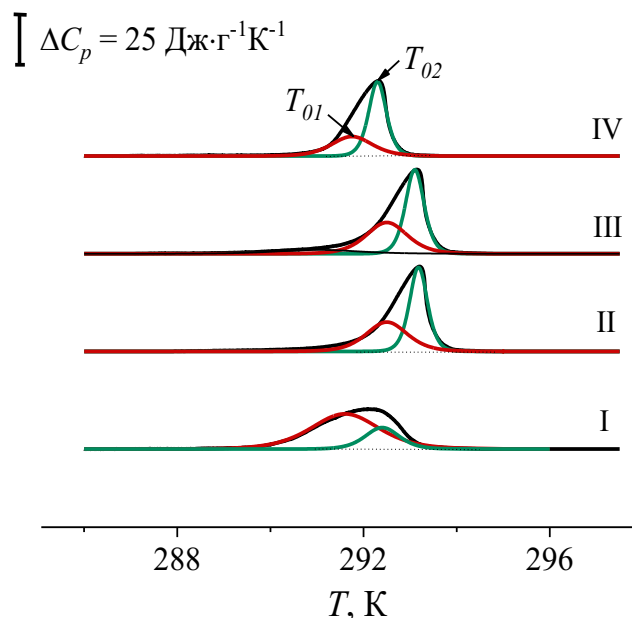


Рис. 6.7. Разложение экспериментальных пиков ФП-1 исследуемых образцов I – IV [A8]. Черные линии – экспериментальные данные, красные и зеленые линии – результат разложения.

Табл. 6.3. Термодинамические параметры твердофазного перехода в нонадекане и композитах на его основе.

Образец	Стадия ФП-1 ( <i>n</i> )	$T_{01}, T_{02},$ К	$\Delta C_{max},$ Дж/(Г·К)	$q_n,$ Дж/Г	$B$	$\omega,$ нм <sup>3</sup>
I	1	291.60	18.0	35.1	580	84
	2	292.40	11.0	10.8	1200	570
II	1	292.50	15.0	17.5	1000	290
	2	293.15	43.0	21.9	2300	540
III	1	292.50	16.0	18.7	1000	280
	2	293.1	43.0	27.6	2200	500
IV	1	291.75	10.0	11.7	1000	430
	2	292.30	38.0	19.3	2300	600

Из Табл. 6.3 следует, что в исходном нонадекане на первой стадии ФП-1 происходит превращение с образованием нанозародышей объемом  $\omega = 84 \text{ нм}^3$  и, по-видимому, связанное с преодолением большого количества препятствий. Тогда как на второй стадии перехода наблюдается увеличение объемов зародышей до  $\omega = 570 \text{ нм}^3$  при уменьшении теплоты перехода. В композитах, в отличие от исходного нонадекана, на первой стадии ФП-1 сразу инициируется зарождение доменов существенно больших объемов  $\omega = 280 - 430 \text{ нм}^3$ , которое, однако, требует меньшего значения теплоты перехода. На второй стадии фазовое превращение в композитах происходит с  $\omega = 500 - 600 \text{ нм}^3$ , но с увеличением теплоты перехода. Поскольку границы раздела элементарных объемов являются преобладающими дефектами в поликристаллах *n*-алканов, то их уменьшение должно способствовать увеличению теплопроводности кристаллов композитов. Поэтому увеличение  $\omega$  приведет к уменьшению объемной дефектности и, соответственно, к снижению рассеяния фононов, что будет способствовать увеличению теплопроводности кристаллов композитов по сравнению с исходным нонадеканом [195].

#### 6.4. Выводы к Главе 6

Исследование эффективности применения *n*-алканов в качестве РСМ показало их высокую энергоемкость и перспективность применения при

необходимости работы в заданном температурном интервале. Н-алканы обладают возможностью выбора определенного температурного интервала фазовых переходов путем подбора соответствующего гомолога или их смеси.

Важной характеристикой РСМ является теплопроводность, которая определяет скорость поглощения/выделения тепловой энергии. Н-алканы в чистом виде обладают достаточно низкими значениями теплопроводности, что ограничивает области их практического применения. Кроме этого, существует сложность в определении коэффициента теплопроводности на образцах н-алканов малой массы.

Предложен метод определения теплопроводности на основе данных ДСК, заключающийся в анализе формы пика теплоемкости твердофазного перехода. Данный метод позволяет использовать стандартные для ДСК образцы массой ~ 5 мг при скорости нагрева 1 °С/мин.

С целью увеличения теплопроводности разработаны композиты на основе н-алкана (нонадекана), в качестве наполнителя использованы наноразмерные порошки серебра и алюминия. Показано, что добавление в н-алкан 10% по массе нанопорошка металла приводит к увеличению коэффициента теплопроводности в несколько раз.

Кроме того, анализ кинетики фазовых превращений позволил установить, что значительное увеличение теплопроводности в композитах н-алканов обусловлено не «аддитивной» добавкой более теплопроводящего материала, а существенной перестройкой надмолекулярной структуры нонадекана вследствие наличия добавочных центров кристаллизации и формирования специфической надмолекулярной структуры н-алкана в композите.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 6, опубликованы в работах [А4, А7, А8].

## Глава 7. Общность термодинамических свойств длинноцепочечных молекулярных кристаллов и полимеров

### 7.1. Размерный эффект в ДМК

Ранее были проведены исследования, посвященные количественной оценке фазовых превращений в гомологических сериях *n*-алканолов [196], *n*-алкандиолов [71, 98, 99, 197], монокарбоновых и дикарбоновых кислот [198, 199]. Настоящая работа посвящена изучению серии *n*-алканов. Во всех ДМК при кристаллизации образуется многоуровневая надмолекулярная структура, состоящая из разориентированных стопок элементарных ламеллярных образований толщиной порядка нескольких нанометров. Ламели имеют сердцевину из метиленовых звеньев  $-\text{CH}_2-$  и поверхность, образованную различными концевыми группами (например,  $-\text{CH}_3$ ,  $-\text{OH}$ ,  $-\text{COOH}$ ).

Поскольку основу структуры молекулярных кристаллов составляют одинаковые повторяющиеся метиленовые группы  $-\text{CH}_2-$ , большое 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 поверхностной энергии 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, заметно увеличиваясь при малых значениях *n* вследствие значительных изменений поверхностной энергии.

Изменение основной термодинамической характеристики – температуры плавления  $T_m$  всех вышеупомянутых ДМК, в зависимости от *n* приведено на Рис. 7.1, включая данные, полученные в Главе 4. Анализ этих зависимостей 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.

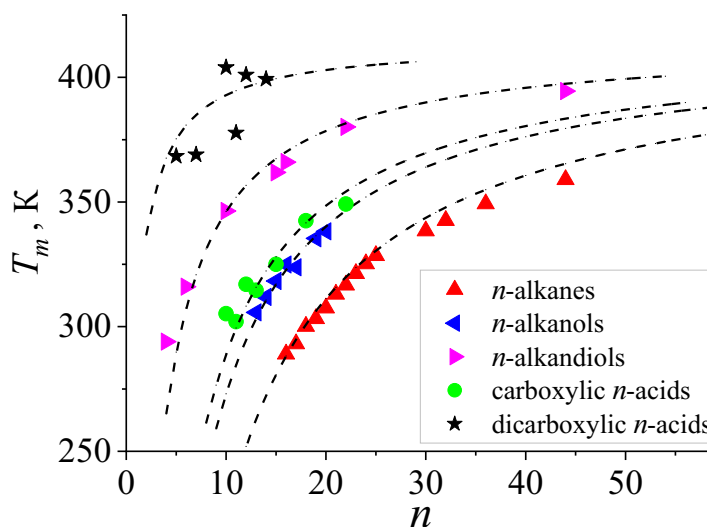


Рис. 7.1. Зависимость температуры плавления ( $T_m$ ) длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) от числа метиленовых групп  $n$  [A5].

Нелинейный рост  $T_m$  объясняется так называемым «размерным эффектом», характерным для малых частиц, к которым можно отнести наноразмерные ламели ДМК. Особенности фазового состояния малых частиц определяются множеством внутренних факторов, между которыми существует определенная взаимосвязь [187, 200, 201]. «Размерный эффект» проявляется в смещении температуры фазовых превращений, включая температуру плавления. Величина сдвига температуры  $\Delta T$  обусловлена несколькими факторами и в общем виде рассчитывается следующим образом:

$$\Delta T/T_0 = \gamma K/(\Delta H \cdot \rho \cdot R), \quad (7.1)$$

где  $\gamma$  - поверхностная энергия;  $\rho$  - плотность кристалла,  $\Delta H$  – 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:

$$T_m = T_0 \cdot \left(1 - \frac{A}{L}\right), \quad (7.2)$$

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  $\rho$  и  $\Delta H$  в первом приближении можно считать общими и независимыми от  $n$  для всей совокупности рассматриваемых ДМК, поскольку «сердцевину» молекулярных кристаллов образуют метиленовые последовательности из одних и тех же повторяющихся групп  $-\text{CH}_2-$ .

Анализируя данные, представленные на Рис. 7.1, можно отметить, что температуры плавления различных молекулярных кристаллов достаточно хорошо согласуются с рассчитанными зависимостями (Рис. 7.1, пунктирные кривые), полученной согласно (7.2). Значения параметра  $A$  составили следующие величины: 0.95 для дикарбоновых н-кислот; 2.25 для н-алкандиолов; 4.15 для карбоновых н-кислот; 4.68 для н-алканолов и 7.30 для н-алканов.

Из анализа полученных значений параметра  $A$  следует, что вместо предполагаемого увеличения поверхностной энергии по мере усиления взаимодействия концевых групп в соответствие с (7.2) – от Ван-дер-Ваальсового взаимодействия до т.н. «специфического» взаимодействия с образованием различных типов водородных связей, наблюдается неожиданное уменьшение поверхностной энергии для молекулярных кристаллов сопоставимой длины. Данное явление противоречит исходному ожиданию увеличения поверхностной энергии пропорционально интенсивности взаимодействия концевых групп.

## 7.2. Влияние габитуса нанозародышей на специфику фазовых переходов

Вышеописанное несоответствие можно объяснить при более детальном рассмотрении структурных особенностей молекулярных кристаллов. Если предположить, что молекулярные кристаллы состоят из одиночных ламелей, тогда

и зависимость (7.2) должна была бы выглядеть иначе. Но если учитывать, что отдельные ламели формируют многослойные структуры, сохраняющие пространственный кристаллографический порядок и таким образом увеличивающие толщину «эффективного» кристалла, становится понятным наблюдаемое расхождение. 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  $L^*$ , необходимо рассмотреть энергетические составляющие фазового превращения и найти баланс между объемной и поверхностной энергиями при образовании зародышей новой фазы. Такой анализ проводился путем исследования, на основе метода дифференциальной сканирующей калориметрии, формы пиков теплоемкости структурного фазового перехода первого рода [185].

Количественный анализ формы пиков на основе теории РФП позволил определить объемы зародышей новой фазы, флуктуационно возникающих на дефектах в исходной фазе и обеспечивающих постепенное распространение межфазной границы при переходе. Установлено, что форма зародышей изменяется от нанопризматической (для *n*-алканов) до нанофибриллярной 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 [185].

Фактическую («эффективную») толщину ламели ( $L^*$ ) можно рассчитать по формуле:

$$L^* = \omega^{\frac{1}{3}} \cdot \left( \frac{E_{cn}}{E_{cl}} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (7.3)$$

где  $\omega$  – объем зародышей новой фазы,  $E_{cl}$  и  $E_{cn}$  – энергии когезии метиленовой и концевых групп, соответственно. В настоящей работе используются значения энергии когезии, приведенные в монографии [187]: энергия когезии  $\text{CH}_2$ -группы составляет 3.6 кДж/моль,  $\text{CH}_3$ -группы — 4.14 кДж/моль,  $\text{OH}$ -группы — 13.4

кДж/моль, а димерной водородной связи COOH–группы равна 26.8 кДж/моль. Принимая минимальную из указанного ряда поверхностную энергию для *n*-алкана за единицу, была получена следующая последовательность значений  $L^*$ : *n*-алканы ( $L^*_1 = 1$ ), *n*-алканола ( $L^*_2 > 1.5$ ), монокарбоновые *n*-кислоты ( $L^*_3 > 1.7$ ), *n*-алкандиолы ( $L^*_4 > 3.0$ ), дикарбоновые *n*-кислоты ( $L^*_5 > 6.9$ ).

На Рис. 7.2 представлены зависимости температуры плавления  $T_m$  для всех рассматриваемых ДМК от числа ( $n$ ) повторяющихся групп  $-CH_2-$ , содержащихся в ламелях с фактической толщиной  $L^*_{1-5}$ . Из рисунка видно, что экспериментальные данные хорошо укладываются на единую зависимость  $T_m(n)$ , построенную по соотношению (7.2) для *n*-алканов. Таким образом, установленная зависимость  $T_m(n)$  универсальна и применима ко всем классам ДМК независимо от их химического строения.

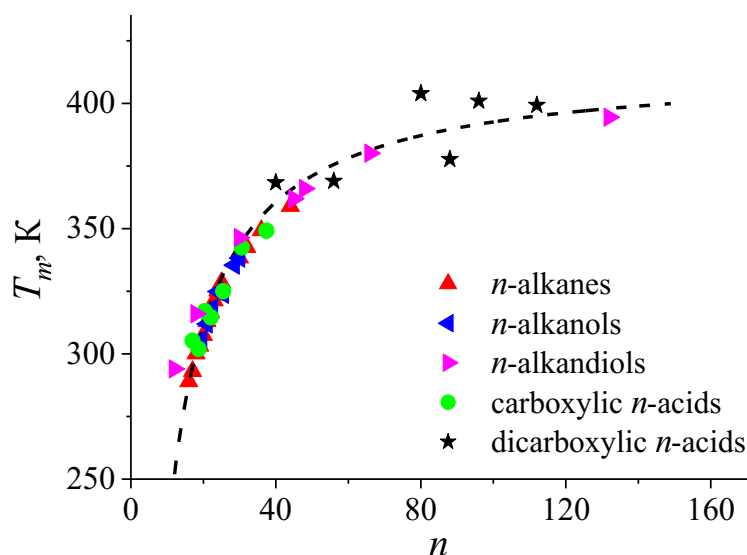


Рис. 7.2. Зависимость температуры плавления ( $T_m$ ) длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) от числа метиленовых групп  $n$ , содержащихся в ламелях с фактической толщиной  $L^*_{1-5}$  [A5].

### 7.3. Зависимость температур плавления углеводородов от надмолекулярной структуры

Выше отмечалось, что молекулярные кристаллы при количественном увеличении числа повторяющихся групп  $-CH_2-$  должны потерять свои

индивидуальные свойства и эволюционировать к свойствам полиэтилена. Исследование процессов плавления и кристаллизации ламеллярных полимерных структур, включая полиэтилен, часто основывается на применении уравнения Томсона-Гиббса [202, 203]:

$$T_m = T_0 \left( 1 - \frac{2\gamma}{\Delta H_0 \rho L_0} \right), \quad (7.4)$$

Оно эквивалентно уравнению (7.2), где в качестве размерного параметра выступают толщина единичной ламели ( $L_0$ ), торцевая поверхностная энергия ( $\gamma$ ), энтальпия  $\Delta H_0$  и температура плавления  $T_0$  идеального кристалла. Например, для полиэтилена  $\Delta H_0 = 290$  Дж/г,  $T_0 = 414.5$  К [11].

При расчетах обычно пренебрегают боковой поверхностной энергией, так как при значительных поперечных размерах ламели доминирует вклад торцевой поверхности. Поскольку молекулярные кристаллы сочетают в себе как черты частиц малых размеров, для которых наблюдается фазовый размерный эффект, так и «полимерной» надмолекулярной структуры с наноразмерной толщиной ламелей, использование уравнения Томсона-Гиббса для молекулярных кристаллов требует, помимо учета поверхностной энергии, оценки реальных толщин  $L^*$  эффективных микрокристаллов – стопок из ламелей.

В работе [11] проанализированы данные по температуре плавления ламеллярных кристаллов полиэтилена для широкого спектра образцов. Эти данные в виде зависимости  $T_m$  от обратного значения толщины ламели, представлены на Рис. 7.3. Как видно из рисунка, экспериментальные значения хорошо соответствуют уравнению (7.4) представленному на рисунке в виде пунктирной прямой.

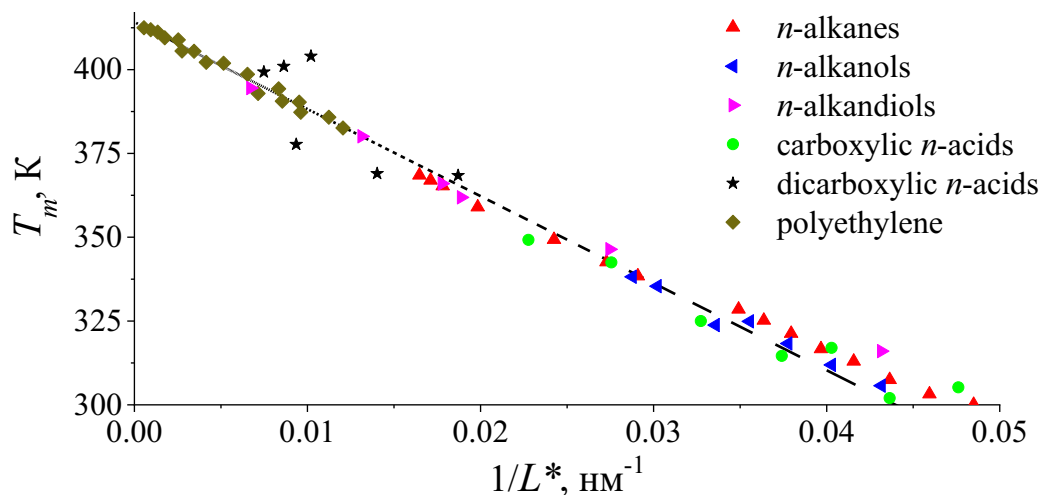


Рис. 7.3. Зависимость температуры плавления ( $T_m$ ) полиэтилена [11] и длинноцепочечных молекулярных кристаллов (ДМК) от толщины ламели [A5].

На данном рисунке также приведены значения температуры плавления  $T_m$  рассмотренных выше ДМК, в том числе полученные 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 [196, 198, 199].

Исходя из уравнения (7.3), 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.

#### **7.4. Выводы к Главе 7**

Исследование углеводов ламеллярного строения, включая н-алканы, н-алканола, н-алкандиолы, монокарбоновые и дикарбоновые кислоты, а также полиэтилен, показало общность в поведении термодинамических характеристик на примере температур плавления.

Для ДМК различных типов наблюдается «размерный эффект», проявляющийся в нелинейном смещении температур фазовых превращений, включая температуру плавления, при увеличении длины молекулярной цепи. В каждом случае, зависимость температуры плавления определяется значением поверхностной энергии, которое существенно отличается для разных типов ДМК.

Оказалось, что учет формы (габитуса) зародышей при фазовом переходе, в большей степени зависящей от значения поверхностной энергии, позволяет уложить температуры плавления различных ДМК на единую зависимость от длины цепи. Таким образом, изначально наблюдаемые различия в температуре плавления различных видов ДМК с одинаковой длиной цепи вызваны особенностями надмолекулярной структуры. Введение «эффективной» толщины ламели, учитывающей особенности каждого типа ДМК, позволяет установить общую зависимость термодинамических параметров углеводов, включая полимеры.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 7, опубликованы в работе [A5].

## **Глава 8. Исследование твердофазного перехода в сверхвысокомолекулярном полиэтилене**

В последнее время большое внимание уделяется методу прямой твердофазной переработки реакторных порошков (РП) сверхвысокомолекулярного полиэтилена (СВМПЭ) в сверхпрочные высокомодульные волокна вместо трудоемкого и экологически небезопасного метода гель технологии. Оказалось, что в этом методе чрезвычайно важной является проблема установления параметров надмолекулярной структуры, контролирующей способность полимера к достижению высоких ориентационных удлинений, поскольку выяснилось, что не из всех РП удастся получить высокопрочные высокомодульные нити. В частности, одним из критериев пригодности РП рассматривается наличие структурно стабилизированной кристаллической моноклинной фазы (МФ), свидетельствующей [204] о специфическом строении неупорядоченных областей, обогащенных распрямленными проходными сегментами молекулярных цепей. В таких РП возникает меньшее количество молекулярных зацеплений, отрицательно влияющих на деформационно-механические свойства получаемых материалов [205, 206].

### **8.1. Моноклинная фаза в СВМПЭ**

Моноклинная фаза в полиэтилене является термодинамически нестабильной, которая под воздействием времени и температуры трансформируется в стабильную орторомбическую фазу (ОФ), что сопровождается фазовым переходом первого рода, имеющим релаксационный характер. В работе [204] высказано предположение, что МФ в СВМПЭ удерживается напряжениями, которые передаются кристаллитам через выпрямленные проходные молекулы, соединяющие соседние кристаллиты в ламелях или фибриллах. Существующее в полиэтилене даже при комнатной температуре сегментальное движение приводит к релаксации напряжения и переходу МФ в ОФ. При комнатной температуре этот

фазовый переход может происходить в течение нескольких недель [205], а при более высоких температурах этот процесс развивается значительно быстрее [204].

Методом рентгеновской дифрактометрии показано [204], что в таблетках компактированного РП, которые рассматриваются и в настоящей работе, а также в отдельных частицах исходного РП, не подвергнутых предварительной механической обработке, присутствует МФ. Содержание МФ в частице исходного РП оказалось незначительно, около 2% от кристаллической составляющей ОФ. При нагреве содержание МФ постепенно уменьшается и при температуре  $\sim 340\text{K}$  моноклинная фаза полностью переходит в орторомбическую. В таблетках компактированного РП моноклинная фаза оказалась более стабильной, ее содержание составило около 24%. Для перехода МФ  $\rightarrow$  ОФ в этом случае потребовались более высокие температуры отжига, вплоть до 370K. Авторы работы пришли к выводу, что причины возникновения МФ существенно различаются для каждого рассматриваемого случая: МФ в исходном РП связана с наличием проходных напряженных молекул между кристаллитами, образовавшихся при кристаллизации в условиях ограниченного пространства, тогда как в компактированных таблетках появление МФ обусловлено механическими напряжениями, возникающими при компактировании.

## 8.2. Калориметрический анализ

С целью исследования тепловых эффектов при фазовом переходе МФ  $\rightarrow$  ОФ были изучены таблетки из РП молекулярной массы  $6.5 \cdot 10^6$  г/моль, компактированные при комнатной температуре в течение 15 мин под давлением 15 МПа [206]. Исследования проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) на калориметре ДСК-500 «Спецприбор». Вес образца для испытаний составлял 2.5 мг.

На Рис. 8.1 представлена термограмма ДСК, полученная при нагревании, демонстрирующая тепловой эффект, отвечающий процессу плавления – эндотермический пик теплоемкости с температурой в максимуме  $T_{max}$ . Фазовый переход развивается в сравнительно узком температурном интервале  $\Delta T = T_2 - T_1$ ,

где  $T_1$  – температура начала процесса плавления, получаемая по точке пересечения линейной экстраполяции переднего фронта пика с базовой линией;  $T_2$  – температура окончания процесса плавления. Известно, что температурные параметры пиков на термограмме ДСК завышены вследствие термического запаздывания. Устранение этого термического запаздывания по разработанной методике (см. раздел 3.3) позволило определить истинные значения  $T_1 = 409.0$  К,  $T_{max} = 412.5$  К,  $T_2 = 413.5$  К и  $\Delta T = 4.5$  К.

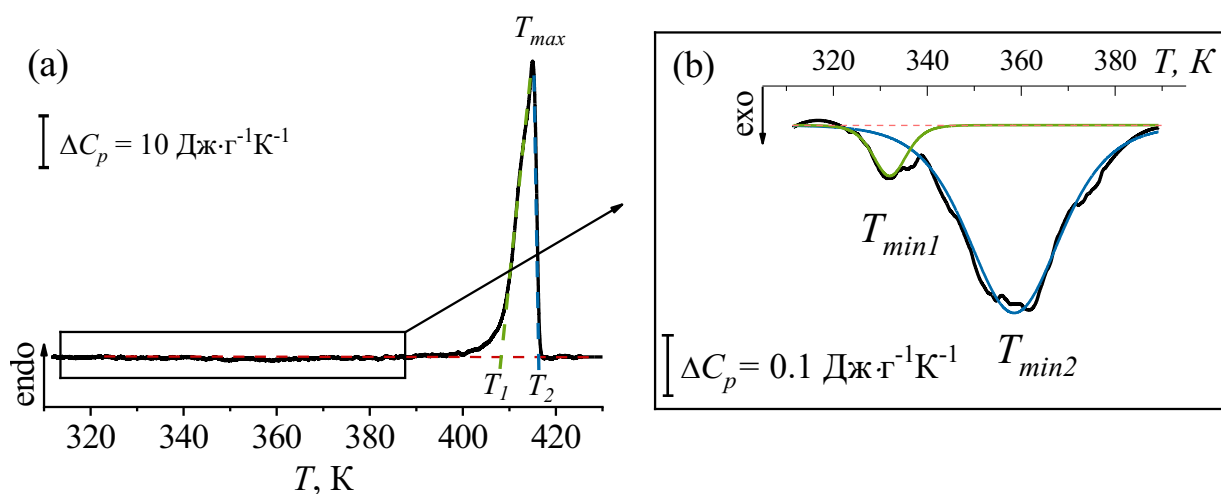


Рис. 8.1. (а) – термограмма ДСК нагревания таблетки из РП СВМПЭ со скоростью 2 К/мин. (б) – увеличенный фрагмент в области 315 – 385 К, черная линия – экспериментальные данные, зеленая и синяя линии – расчетные зависимости [А3].

На основании данных ДСК помимо температур определены энтальпия плавления образца  $\Delta H_m = 225$  Дж/г (по площади эндотермического пика в интервале температур  $T_1 \div T_2$ ) и степень кристалличности  $\chi = 77\%$  ( $\chi = \Delta H_m / \Delta H_o$ , где  $\Delta H_o = 292$  Дж/г – энтальпия плавления совершенного кристалла СВМПЭ [11]). Эндотермический тепловой эффект, проявляющийся в виде «плеча» пика плавления со стороны низких температур (ниже температуры  $T_1$ ) связан с размораживанием сегментального движения в неупорядоченной фазе полимера [166]. В этой связи в расчетах энтальпии плавления и степени кристалличности он не учитывался.

Пик плавления на термограмме ДСК можно использовать для оценки еще одной важной характеристики надмолекулярной структуры полимеров – параметра внутрицепной кооперативности плавления ( $\nu$ ), физический смысл которого состоит в том, что он определяет минимальную последовательность из  $\nu$  повторяющихся звеньев в цепи, переходящих как целое из кристаллита в свернутое состояние статистического клубка в расплаве [207]. Оценку  $\nu$  можно можно произвести по формуле

$$\nu = 2R(T_{max})^2 / \Delta T \Delta H_o, \quad (8.1)$$

где  $R$  – газовая постоянная.

Безразмерный параметр  $\nu$  выражается числом  $\text{CH}_2$  групп в транс-участке цепи полиэтилена, одновременно участвующих в акте плавления. Если умножить  $\nu$  на длину единичной связи С-С (размер проекции С-С связи основной цепи на ось макромолекулы  $h = 0.124$  нм), то параметр  $L_o = \nu \times h$  можно сопоставить с параметрами надмолекулярной структуры, например, с размерами ламелярных образований [166]. Для исследуемого образца величина  $L_o$ , определенная по рассчитанному значению параметра кооперативности, оказывается равной 19 нм. Эта величина сопоставима с толщиной ламелярных кристаллов полиэтилена, получаемой по соотношению Томсона-Гиббса для температуры плавления  $T_l$ , составляющей 18 – 20 нм.

Энергия перехода ОФ  $\leftrightarrow$  МФ, рассчитанная теоретически, достаточно мала [56]. Кроме того, как показано в работе [204], этот фазовый переход в СВМПЭ происходит в широком температурном диапазоне. Тогда на термограмме ДСК в этом температурном диапазоне следует ожидать появление незначительного по величине отклонения от базовой линии в виде экзотермического эффекта. Действительно, при многократном увеличении участка кривой ДСК в диапазоне температур 315 – 385 К, наблюдается подобный эффект (см. Рис. 8.1b). Таким образом, можно полагать, что этот эффект связан с фазовым переходом МФ  $\rightarrow$  ОФ, поскольку, в отличие от плавления, он является экзотермическим, что характерно для перехода термодинамически нестабильной фазы в стабильную.

Дополнительные аргументы в пользу предположения о наблюдаемом переходе, как о переходе первого рода будут приведены ниже. Из рисунка видно, что данный экзо-эффект проявляется в виде двух пиков.

### 8.3. Количественный анализ твердофазного перехода

Анализ пиков, полученных вышеуказанным способом, проводился в рамках теории РФП применительно к симметричным  $\Lambda$ -образным пикам на термограммах ДСК. Подробное описание данной теории приведено в Главе 4. Показано, что на основании анализа формы пиков фазовых переходов можно определить объемы зародышей новой фазы  $\omega$ , посредством образования и последующего поэтапного наслаения которых происходит развитие гетерогенного фазового перехода первого рода.

Разделение дублета, изображенного на Рис. 8.1(b) на два пика симметричной  $\Lambda$ -образной формы, т.е. зависимости  $C_{p1}(T)$  и  $C_{p2}(T)$ , проводилось при условии равенства энтальпии  $\Delta H$  экспериментально полученного пика сумме энтальпий ( $\Delta H_1 + \Delta H_2$ ) двух симметричных пиков, где  $\Delta H_1 = \int C_{p1}(T)dT$  и  $\Delta H_2 = \int C_{p2}(T)dT$ . Значения параметров обеспечивающих наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей указаны в Табл. 8.1. Результаты расчета  $\Lambda$ -образных пиков показаны на Рис. 8.1(b) в виде зеленой и синей линий.

Табл. 8.1. Термодинамические параметры фазового перехода МФ→ОФ.

№ пика в дублете	$T_0$ , К	$B$	$\Delta C_{max}$ , Дж/(гК)	$\Delta H$ , Дж/г	$\omega$ , нм <sup>3</sup>
1	332.0	140	0.13	1.2	53.0
2	358.5	55	0.48	12.4	2.2

На Рис. 8.2 приведены данные, полученные в настоящей работе в виде зависимости  $\Delta H_1 + \Delta H_2$  и дополнены данными синхротронной рентгеновской дифрактометрии (СРД)  $\chi$  содержания МФ от температуры отжига в компактированном РП (а) и в частице исходного РП (б) в виде точек [204]. Из рисунка видно, что данные точки достаточно хорошо совмещаются с кривыми

энтальпии, что позволяет сделать следующие выводы. Во-первых, подтверждается сделанное предположение о том, что наблюдаемый на кривой ДСК экзотермический эффект обусловлен фазовым переходом, и, во-вторых, величина полученного эффекта может быть сопоставлена с энергией фазового перехода МФ  $\rightarrow$  ОФ. Действительно, если использовать степень кристалличности  $\chi$  моноклинной фазы, экспериментально определенную рентгенографическим методом [205] и равную  $\sim 24\%$  (см. Рис. 8.2(a)), то 100% этой фазы составят величину  $(\Delta H_1 + \Delta H_2)/0.24 \approx 0.25$  ккал/моль, сопоставимую по порядку величины с литературными данными [208].

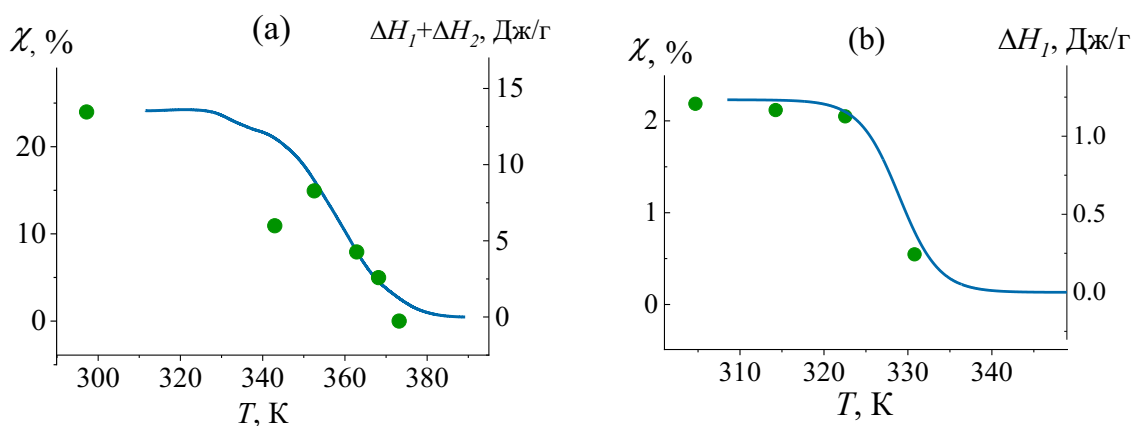


Рис. 8.2. Содержание МФ в таблетке из РП СВМПЭ (а) и в частице исходного РП (b) в зависимости от температуры [А3]. Зеленые точки –  $\chi$ , данные СРД [204]. Синие линии – зависимости избыточной энтальпии  $(\Delta H_1 + \Delta H_2)$  (а) и  $\Delta H_1$  (b).

#### 8.4. Габитус и локализация нанозародышей

При рассмотрении возможных локальных мест возникновения устойчивых зародышей новой фазы необходимо учитывать их форму (габитус) и возможное местоположение в различных надмолекулярных образованиях СВМПЭ. Надмолекулярная структура СВМПЭ состоит в основном из двух элементов – ламелей и фибриллярных образований. Как показано в работе [204] МФ в исходном РП связана с наличием проходных напряженных молекул между кристаллами в ламелях или в фибриллах, образовавшимися при кристаллизации в условиях ограниченного пространства. По-видимому, эти проходные молекулы должны

быть не одиночными, а находиться в составе некоего «пучка», способного давать когерентное рассеяние в рентгеновской дифракции. Эти проходные «пучки» или «связки» молекул могут иметь существенно меньшие поперечные размеры, чем видимые на электронных фотографиях микрофибриллы. Такие образования можно условно назвать наномостиками. Принимая во внимание эти аргументы, наблюдаемый фазовый переход как в микрофибриллах, так и в наномостиках должен быть связан с тепловым эффектом на первой стадии фазового превращения, то есть с элементарными объемами превращениями  $\omega_1 = 53 \text{ нм}^3$ .

Природа появления МФ в компактированных таблетках связана с механическими напряжениями, возникающими при компактизации и последующей пластической деформации, которая не затрагивает фибриллы и кристаллические сердечники ламелей [204]. Пластическая деформация происходит за счет межламеллярных прослоек. Различные элементы этих прослоек, слабо и сильно изогнутые петли, проходные натянутые и не натянутые молекулы, деформируются и передают механическое напряжение кристаллическим сердечникам ламелей, в результате чего появляется нестабильная МФ. При снятии внешней нагрузки в этих элементах сохраняются остаточные напряжения. Эти остаточные напряжения создаются энтропийными силами и с течением времени и при повышенной температуре могут релаксировать. Релаксация этих напряжений вызывает обратный переход неравновесной МФ в ОФ. Таким образом, можно предположить, что этот обратный переход связан с тепловым эффектом на второй стадии фазового превращения с элементарными объемами  $\omega_2 = 2.2 \text{ нм}^3$  внутри кристаллических сердечников ламелей.

Как отмечалось выше, необходимо учитывать не только местоположение зародышей новой фазы в надмолекулярной структуре полимера, но и габитус этих зародышей. При полимеризации в условиях ограниченного пространства в фибриллярных образованиях МФ препятствует образованию молекулярных зацеплений [205, 206], поэтому объем зародыша МФ не содержит подобных зацеплений. Боковая поверхность фазовой границы в фибриллах также, как и в ламелях, проходит через относительно слабые вандерваальсовы связи между

метиленовыми группами соседних молекул. Другая часть фазовой границы, необходимая для образования объема новой фазы, проходит по торцевой поверхности параллельно упакованных молекул. В этой торцевой поверхности, по-видимому, концентрируются молекулярные зацепления, для преодоления которых при вытяжке в предельном случае происходит разрыв связей С-С.

В предыдущей Главе 7 показана общность термодинамических свойств нормальных длинноцепочечных алифатических соединений и полиэтилена. Одним из выводов является то, что габитус зародыша фазового превращения определяется соотношением энергий когезии на боковой и торцевой поверхностях элементарного зародыша. Продольный размер зародыша  $L^*$  с прямоугольным основанием  $b$ , где  $L^* = \omega/b^2$ , определяется соотношением (7.3).  $E_{cl}$  и  $E_{cn}$  – энергии когезии метиленовой группы и концевых групп, соответственно. Для фибриллярных образований  $E_{cl}$  соответствует энергии когезии, приведенной в монографии [186] для вкладов от  $\text{CH}_2$  групп и равной 3.6 кДж/моль. В качестве концевой группы в фибриллярных образованиях можно считать узел молекулярного зацепления. В предельном случае, когда этот узел нельзя распустить без разрыва полимерной молекулы, за энергию когезии можно принять энергию разрыва С-С связи, равную 348 кДж/моль. Расчет по соотношению (7.3) дает для величины  $L^*$  значение  $\sim 80$  нм. Зародыши таких размеров могут находиться как в макрофибриллах, имеющих продольные размеры несколько сотен нм, так и в наномостиках, соединяющих несколько соседних ламелей. В последнем случае, исходя из полученного предельного значения  $L^*$ , эти наномостики должны проходить через стопку из 4 одиночных ламелей.

Рассмотрим не предельный случай, когда в образовании торцевой поверхности зародыша новой фазы участвуют другие типы молекулярных зацеплений, преодоление которых не требует разрыва молекулярной цепи. Движение основной цепи полимера происходит по поворотнo-изомерному механизму, когда при вращении происходят перескоки из одной потенциальной ямы в другую. В молекулярных зацеплениях участвуют как минимум две полимерные цепи, каждая из которых имеет в точке зацепления набор дефектов в

виде чередующихся, в разной последовательности, гош- и транс-изомеров, отвечающих положению в одной из потенциальных ям. При этом транс-изомеры ( $t$ ) обладают минимальной энергией, а два гош-изомера ( $g$  и  $g^*$ ) различаются направлением углов поворота, но обладают одинаковой повышенной потенциальной энергией. Последние повышают внутреннюю энергию торцевого слоя  $U$ , что эквивалентно повышению энергии когезии этого слоя. Повышение внутренней энергии  $U$  или энергии когезии  $E_{cn}$  можно оценить по следующему соотношению

$$U = E_{cn} = k \times n \times x \times \Delta U, \quad (8.3)$$

где  $k$  – количество участвующих в зацеплении полимерных молекул;  $n$  – число С-С связей в последовательности гош- и транс-изомеров;  $x$  – средняя концентрация гош-изомеров;  $\Delta U$  – энергия гош-изомера, равная 0.21 кДж/моль [11].

Следует заметить, что торцевая поверхность наномостиков формируется в межламелярных прослойках, в которых могут встречаться сегменты молекул в различной конформации, задаваемой разным набором и последовательностью  $t$ ,  $g$  и  $g^*$  изомеров, что обеспечивает изогнутую форму того или иного элемента структуры. В микрофибриллах ситуация иная, в межкристаллитных областях молекулы полимера находятся в ориентированном состоянии. Это состояние поддерживается определенным типом дефектов – «кинками», в которых  $t$ ,  $g$  и  $g^*$  изомеры располагаются в цепи полимера в строгой последовательности и концентрация  $g$  изомеров равна концентрации  $g^*$  изомеров.

Из соотношения (8.3) следует, что внутренняя энергия торцевого поверхностного слоя фибриллярного образования зависит от нескольких параметров. Комбинация этих параметров не должна приводить к значениям  $U$ , превосходящим энергию разрыва С-С связи, и, соответственно, величину продольного размера фибриллярного образования больше 80 нм. На Рис. 8.3 представлены зависимости величины  $L^*$  от  $n$ , полученные по соотношениям (7.3) и (8.3) при значении  $x = 0.5$ , отвечающему состоянию полимерной цепи в точке зацепления, когда транс-изомеры чередуются с гош-изомерами ( $g$  или  $g^*$ ). Кривые 1-4 рассчитаны при  $k = 2, 3, 4$  и  $5$ , то есть для двух, трех, четырех и пяти

участвующих в зацеплении полимерных молекул, соответственно, при средней концентрации гош-изомеров  $x = 0.5$ . Из рисунка следует, что увеличение числа зацеплений ( $n$ ) приводит к повышению избыточной энергии, при котором возможно образование наномостиков с различным  $L^*$ . Однако, число этих конфигураций ограничено величинами, кратными толщине одной ламели.

Из рисунка следует, что при определенных сочетаниях  $n$  и  $k$  продольный размер наномостиков может достигать 2-х, 3-х или 4-х кратной толщины одиночных ламелей (20 нм). При этом элементарный объем фазового превращения  $\omega$  в этих случаях один и тот же, меняется только эффективная длина  $L^*$  наномостика. Для оценки числа  $\text{CH}_2$  групп, участвующих в образовании зародыша новой фазы, необходимо оценить объем одной  $\text{CH}_2$  группы ( $\omega_o$ ). Этот объем равен произведению площади сечения метиленовой цепи ( $S$ ) на проекцию ее последней на ось молекулы, т.е.  $\omega_o = h \times S$ . Для расчета можно воспользоваться следующими данными:  $S \approx 0.2 \text{ нм}^2$ ,  $h = 0.125 \text{ нм}$  [11], которые дают значение  $\omega_o \sim 0.025 \text{ нм}^3$ . Сравнение  $\omega_o$  и  $\omega_2$  показывает, что в элементарном объеме превращения содержится  $\sim 2200$   $\text{CH}_2$  групп. В таком случае, при длине наномостика  $\sim 80 \text{ нм}$  в  $\omega$  будет содержаться 3-4 проходных цепей.

В микрофибриллах сегменты макромолекул находятся в основном в конформации транс-зигзага, поэтому существование узлов зацепления молекул между собой в них менее вероятно, чем в неупорядоченных межламелярных прослойках. Однако, при достаточной концентрации «кинков» в этих микрофибриллах внутренняя энергия распрямленных молекул может возрасти настолько, что этого окажется достаточно для формирования элементарного объема превращения, который формируется в наномостиках. Для проверки этого утверждения воспользуемся соотношениями (7.3) и (8.3) для одиночной цепи ( $k = 1$ ) с чередованием изомеров  $t-g-t-g^*-t$  ( $x = 0.5$ ). На Рис. 8.3 (кривая 5) показан результат расчета функции  $L^*(n)$  с использованием приведенных выше параметров. Видно, что наличие большого количества кинков и двойных перегибов может приводить к возникновению заметных внутренних напряжений и способствовать

образованию моноклинной фазы. При этом участки цепей, в которых накапливается избыточная энергия, будут более протяженными, чем в наномостиках.

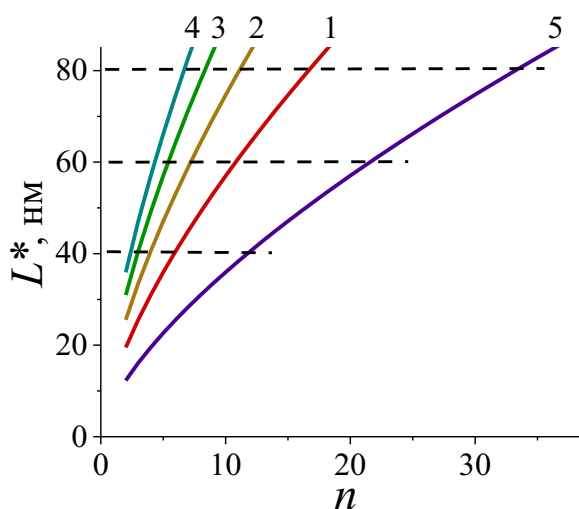


Рис. 8.3. Зависимости продольного размера  $L^*$  зародыша ОФ от числа С-С связей [А3].

### 8.5. Выводы к Главе 8

Методом ДСК проведено исследование специфического фазового перехода в твердом состоянии из нестабильной моноклинной фазы в термодинамически устойчивую орторомбическую фазу в СВМПЭ. Впервые применены подходы и методики, развитые для анализа размытых твердофазных переходов в ДМК.

Переход МФ  $\rightarrow$  ОФ рассмотрен с точки зрения гетерогенных фазовых превращений, в соответствии с теорией размытых фазовых переходов, что позволило определить нанометровые размеры зародышей новой фазы в объеме предшествующей и выявить их локализацию. На основании данных о зародышеобразовании удалось установить местоположение исходной МФ.

Анализ тепловых эффектов показал, что в исходном реакторном порошке возможно существование МФ в виде наномостиков, соединяющих между собой от 2-х до 4-х отдельных ламелей, что может быть разрешимо при использовании метода сканирующей электронной микроскопии (СЭМ). Кроме этого,

существование МФ возможно и внутри микрофибрилл, которые обычно наблюдаются методом СЭМ при исследовании СВМПЭ.

В компактированом СВМПЭ доля МФ резко возрастает, однако размер элементарного объема превращения МФ  $\rightarrow$  ОФ указывает на мелкодисперсный характер распределения МФ внутри ламелей, что следует из соотношения элементарных объемов превращения.

Полученные результаты имеют большое значение для определения оптимальных технологических параметров в процессах переработки СВМПЭ в сверхпрочные высококомодульные изделия. Они позволяют научно обоснованно выбирать наиболее подходящие образцы СВМПЭ для последующего метода твердофазной переработки, а также корректировать температурные и силовые режимы с учетом морфологии исходной структуры реакторных порошков.

Основные результаты исследований, представленных в Главе 8, опубликованы в работе [А3].

## Заключение

В настоящей работе проведено комплексное исследование температурных фазовых трансформаций в твердом состоянии ряда длинноцепочечных углеводородов с целью решения фундаментальных проблем физики твердого тела, а также рассмотрены вопросы их практического применения в качестве материалов с изменяющейся фазой. Основное внимание уделено прецизионному изучению природы и кинетики развития фазовых переходов в монодисперсных нормальных алканах, с точностью до одной С-С связи. Впервые форма пиков теплоемкости на термограммах ДСК, обусловленных фазовыми переходами в твердом состоянии, описана согласно теории размытых фазовых переходов, согласно которой переход развивается по гетерогенному механизму. Методические подходы, разработанные для n-алканов, были применены для анализа особенностей температурных фазовых трансформаций в сверхвысокомолекулярном полиэтилене.

Основные результаты работы заключаются в следующем:

- Установлена гетерогенная природа размытых твердофазных переходов первого рода в n-алканах, связанная с образованием нанозародышей новой фазы в объеме предшествующей и дальнейшим развитием перехода путем последовательных присоединений нанозародышей на возникшую межфазную границу.
- В гомологическом ряду n-алканов выявлен эффект четности, обусловленный симметрией индивидуальных молекул. Эффект заключается в различном поведении одновременно нескольких параметров, таких как температуры фазовых переходов первого рода, величины температурного гистерезиса ФП-1 и размеры элементарных объемов превращения гетерогенного ФП-1. Таким образом, эффект четности проявляется не только в различии обычно наблюдаемых макроскопических параметров ФП-1, но и на наноуровне, в особенностях структурных превращений молекулярной упаковки n-алканов.
- Установлен многоступенчатый процесс развития твердофазного

превращения и выявлен ряд промежуточных кристаллических и ротационных фаз в генейкозанах ( $C_{21}H_{44}$ ) и трикозанах ( $C_{23}H_{48}$ ). Впервые выявлено наличие в генейкозанах орторомбической фазы  $O_{dci}$ , моноклинной фазы  $M_{dci}$  и ротационной моноклинной фазы  $R_V$ , а в трикозанах впервые выявлена промежуточная моноклинная фаза  $M_{dci}$ , которые не удается зарегистрировать классическими структурными методами, ввиду непосредственной близости по энергиям активации.

- Выявлен общий механизм фазовых трансформаций в гомологах *n*-алканов, с увеличенной длиной метиленовых последовательностей, имеющих исходную моноклинную симметрию кристаллической ячейки, – триаконтане ( $C_{30}H_{62}$ ), дотриаконтане ( $C_{32}H_{66}$ ) и гексатриаконтане ( $C_{36}H_{74}$ ). Впервые установлено, что в рассматриваемых гомологах переход из моноклинной  $M_{011}$  в ротационную триклинную  $R_{III}$  фазу должен осуществляться последовательно через две промежуточные фазы – орторомбическую  $O$  и моноклинную  $M_{101}$ . Кроме того, такой механизм можно предположить единым во всех *n*-алканах с исходной моноклинной  $M_{011}$  фазой, претерпевающий переход в ротационную  $R_{III}$  фазу.
- Обнаружена существенная зависимость термодинамических параметров фазовых переходов от скорости нагрева (температурных интервалов, значений энтальпии и теплоемкости). Впервые установлено, что малые скорости приводят к сдвигу температур, связанных с началом фазовых переходов, в сторону бóльших значений, а высокие скорости, наоборот, приводят к сдвигу температур в сторону меньших значений. Оказалось, что изменение скорости нагрева оказывает существенное влияние и на кинетику развития фазовых переходов. Установлено, что увеличение скорости нагрева приводит к развитию твердофазного перехода путем образования более мелких зародышей новой фазы.
- Обнаружено, что за счет модификации надмолекулярной структуры *n*-алкана при введении дополнительных центров кристаллизации можно многократно увеличить коэффициент теплопроводности. Разработаны композиты на

основе нонадекана ( $C_{19}H_{40}$ ) и наноразмерных порошков Al, отличающиеся увеличенным в 4.25 раза коэффициентом теплопроводности. Показано, что благодаря высокой энергоэффективности n-алканы находят широкое применение в качестве материалов с изменяющейся фазой.

- Установлено гетерогенное развитие твердофазного перехода из нестабильной моноклинной фазы в термодинамически устойчивую орторомбическую фазу в сверхвысокомолекулярном полиэтилене. Применение методов, развитых для анализа твердофазных переходов в n-алканах, позволило определить возможные области существования исходной моноклинной фазы в надмолекулярной структуре полиэтилена. В реакторном порошке СВМПЭ возможно существование моноклинной фазы в виде наномостиков, соединяющих между собой от 2-х до 4-х отдельных ламелей, или внутри микрофибрилл.

## Список публикаций автора по теме диссертации

- A1. 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. – DOI: 10.1088/1742-6596/1236/1/012010.
- A2. 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. – DOI: 10.1088/1742-6596/1400/5/055020.
- A3. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Борисов А.К., Иванькова Е.М., Иванчев С.С. Тепловой эффект перехода моноклинной фазы в орторомбическую в сверхвысокомолекулярном полиэтилене // Физика твердого тела. – 2019. – Т. 61, № 10. – С. 1965–1970. – DOI: 10.21883/FTT.2019.10.48278.500.
- A4. Егоров В.М., Борисов А.К., Марихин В.А. Энергоемкость РСМ-материалов на основе n-алканов // Письма в Журнал технической физики. – 2019. – Т. 45, № 23. – С. 38-42. – DOI: 10.21883/PJTF.2019.23.48718.17744.
- A5. 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. – DOI: 10.1088/1742-6596/1697/1/012102.
- A6. 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, № 3. – С. 406-412. – DOI: 10.21883/FTT.2021.03.50595.225.
- A7. Borisov A. K., Egorov V. M., Marikhin V. A., Myasnikova L. P. Thermal conductivity of PCM materials based on a composite consisting of n-alkane and

- nanoscale additives // Journal of Physics: Conference Series. – 2021. – Vol. 2103. – Art. 012094. – DOI: 10.1088/1742-6596/2103/1/012094.
- A8. Егоров В.М., Борисов А.К., Марихин В.А. Теплопроводность композита на основе n-алкана и наноразмерных добавок // Письма в Журнал технической физики. – 2022. – Т. 48, № 2. – С. 7-10. – DOI: 10.21883/PJTF.2022.02.51911.18915.
- A9. Борисов А.К., Марихин В.А., Егоров В.М. Динамика фазовых переходов в гомологическом ряду N-алканов разной четности // Известия Кабардино-Балкарского государственного университета. – 2023. – Т. 13, № 4. – С. 43–48.
- A10. Борисов А.К., Марихин В.А., Егоров В.М. Эффект четности --- симметрии молекул n-алканов // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66, № 5. – С. 752–757. – DOI: 10.61011/FTT.2024.05.58081.46.
- A11. 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 // Физика твердого тела. – 2024. – Т. 66, № 10. – С. 1810–1819. – DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59089.238.
- A12. Гурьева С.А., Борисов А.К., Марихин В.А., Байдакова М.В., Куликова Е.С., Дороватовский П.В. Кинетика полиморфных превращений трикозана  $C_{23}H_{48}$  при нагревании // Физика твердого тела. – 2025. – Т. 67, № 4. – С. 711–723. – DOI: 10.61011/FTT.2025.04.60554.99-25.
- A13. Борисов А.К., Гурьева С.А., Марихин В.А. Ротационные фазы при нагревании нечетных нормальных алканов — генейкозана, трикозана и пентакозана // Физика твердого тела. – 2025. – Т. 67, № 9. – С. 1706-1711. – DOI: 10.61011/FTT.2025.09.61624.237-25.
- A14. Борисов А.К., Гурьева С.А., Марихин В.А. Влияние скорости нагрева на развитие фазовых переходов в материалах с изменяемым фазовым состоянием // Физика твердого тела. – 2025. – Т. 67, № 11. – С. 2136-2144. – DOI: 10.61011/FTT.2025.11.62140.280-25.

## Благодарности

Автор, в первую очередь, выражает большую признательность научному руководителю Марихину В.А. за оригинальные идеи, всестороннюю поддержку в проведении исследований и в процессе написания диссертационной работы. Отдельная благодарность Егорову В.М. за обучение методу дифференциальной сканирующей калориметрии, неоценимую помощь в проведении исследований и ценные обсуждения получаемых результатов. Автор выражает глубокую благодарность Гурьевой С.А. за моральную поддержку и многочисленные дискуссии в ходе работы. Искренняя благодарность Мясниковой Л.П. за переданный опыт по части полимеров и интересные обсуждения. Автор также благодарит всех коллег из лаборатории Физики прочности за полезные замечания и советы по работе, в особенности автор выражает благодарность зав. лаб. Кадомцеву А.Г. за всестороннюю поддержку на организационном и административном уровнях.

## Список сокращений и условных обозначений

ДМК – длинноцепочечные молекулярные кристаллы

Н-алкан – нормальный алкан

PCM – Phase Change Material (материал с изменяющейся фазой)

ПЭВП – полиэтилен высокой плотности

СВМПЭ – сверхвысокомолекулярный полиэтилен

ДСК – дифференциальная сканирующая калориметрия

ПЭНП – полиэтилен низкой плотности

ПЭСП – полиэтилен средней плотности

РП – реакторный порошок

ФП – фазовый переход

РФП – размытый фазовый переход

ФП-1 – твердофазный переход первого рода

ФП-2 – фазовый переход второго рода

SHSM – Sensible Heat Storage Materials (материалы, использующие принцип хранения явного тепла)

LHSM – Latent Heat Storage Materials (материалы, использующие принцип хранения скрытого тепла)

ДТА – дифференциальный термический анализ

ММВ – межмолекулярное взаимодействие

СРД – синхротронная рентгеновская дифрактометрия

МФ – моноклинная фаза

ОФ – орторомбическая фаза

СЭМ – сканирующая электронная микроскопия

## Список литературы

1. Partington J.R. A History of Chemistry. Vol. 2 / J. R. Partington. – London: Macmillan, 1961. – 948 p.
2. Reichenbach K. von Über das Paraffin // Annalen der Physik und Chemie. – 1830. – Bd. 96. – S. 213.
3. Watts H.A Dictionary of Chemistry and the Allied Branches of Other Sciences / H. Watts. – London: Longmans, Green, and Co., 1868.
4. Lonsdale K. The Structure of the Benzene Ring in  $C_6(CH_3)_6$  // Proceedings of the Royal Society A. – 1928. – Vol. 123, No. 792. – P. 494–515.
5. Bernal J.D. An attempt at a molecular theory of liquid structure // Transactions of the Faraday Society. – 1937. – Vol. 33. – P. 27–40.
6. Staudinger H. Makromolekulare Chemie und Biologie / H. Staudinger. – Basel: Wepf & Co., 1947.
7. Flory P.J. Principles of Polymer Chemistry / P. J. Flory. – Ithaca: Cornell University Press, 1953.
8. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы / А. И. Китайгородский. – Москва: Наука, 1971. – 424 с.
9. Ungar G. Stejny J., Keller A., Bidd I., Whiting M.C. The Crystallization of Ultralong Normal Paraffins: The Onset of Chain Folding // Science. – 1985. – Vol. 229, No. 4711. – P. 386–389.
10. Keller A. A Note on Single Crystals in Polymers: Evidence for a Folded Chain Configuration // Philosophical Magazine. – 1957. – Ser. 8, Vol. 2, No. 21. – P. 1171–1175.
11. Wunderlich B. Macromolecular Physics. Vol. 1: Crystal Structure, Morphology, Defects / B. Wunderlich. – New York: Academic Press, 1973.
12. Cheng S. Z. D., Lotz B. Enthalpic and Entropic Origins of Nucleation Barriers during Polymer Crystallization: The Hoffman–Lauritzen Theory and Beyond // Polymer. – 2005. – Vol. 46, No. 20. – P. 8662–8681.

13. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 105th ed. / Ed. J. R. Rumble. – Boca Raton, FL: CRC Press/Taylor & Francis, 2024.
14. Small D.M. The Physical Chemistry of Lipids: From Alkanes to Phospholipids / D. M. Small. – New York: Plenum Press, 1986.
15. Abrahamsson S., Ryderstedt-Nahringbauer I. The Crystal Structure of the Low-Melting Form of Oleic Acid // *Acta Crystallographica*. – 1962. – Vol. 15, No. 12. – P. 1261–1268.
16. Dorset D.L. Crystallography of the Polymethylene Chain: An Inquiry into the Structure of Waxes / D. L. Dorset. – Oxford: Oxford University Press, 2005.
17. Broadhurst M.G. An analysis of the solid phase behavior of the normal paraffins // *J. Res. Natl. Bur. Stand.* – 1962. – Vol. 66A, No. 3. – P. 241–249.
18. 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, No. 3. – P. 497–513.
19. 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. – Ser. A, Vol. 127. – P. 417–430.
20. Müller A. An X-ray investigation of normal paraffins near their melting points // *Proc. Royal Soc.* – 1932. – Ser. A, Vol. 138, No. 836. – P. 514–530.
21. 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, No. 7. – P. 5809–5824.
22. Sirota E.B., Singer D.M. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes // *J. Chem. Phys.* – 1994. – Vol. 101, No. 12. – P. 10873–10882.
23. 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.
24. Blázquez-Blázquez E, Barranco-García R, Cerrada ML, Martínez JC, Pérez E. Synchrotron and Raman Study of the Rotator Phases and Polymorphism in Tricosane Paraffin // *Polymers*. – 2020. – Vol. 12, No. 6. – P. 1341.

25. Cholakova D., Tsvetkova K., Tcholakova S., Denkov N. Rheological properties of rotator and crystalline phases of alkanes // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2022. – Vol. 634. – P. 127926.
26. 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.
27. Doucet J., Denicolo I., Craievich A. -ray study of the “rotator” phase of the odd-numbered paraffins C<sub>17</sub>H<sub>36</sub>, C<sub>19</sub>H<sub>40</sub>, and C<sub>21</sub>H<sub>44</sub> // *The Journal of Chemical Physics*. – 1981. – Vol. 75, No. 3. – P. 1523–1529.
28. Ungar G. Structure of Rotator Phases in n-Alkanes // *J. Chem. Phys.* – 1983. – Vol. 87, No. 4. – P. 689–695.
29. Takamizawa K., Ogawa Y., Oyama T. Thermal behavior of n-alkanes from n-C<sub>32</sub>H<sub>66</sub> to n-C<sub>80</sub>H<sub>162</sub>, synthesized with attention paid to high purity // *Polym. J.* – 1982. – Vol. 14, No. 6. – P. 441–456.
30. Mina M.F., Asano T., Takahashi H., Hatta I.H.I., Ito K.I.K., Amemiya Y.A.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.
31. Dirand M., Bouroukba M., Chevallier V., Petitjean D., Behar E., Ruffier-Meray V. Normal alkanes, multialkane synthetic model mixtures, and real petroleum waxes: crystallographic structures, thermodynamic properties, and crystallization // *Journal of Chemical & Engineering Data*. – 2002. – T. 47. – №. 2. – C. 115-143.
32. Shearer H.M.M., Vand V. The crystal structure of the monoclinic form of n-hexatriacontane // *Acta Crystallographica*. – 1956. – Vol. 9. – P. 379–384.
33. Teare P.W. The crystal structure of orthorhombic hexatriacontane // *Acta Crystallographica*. – 1959. – Vol. 12. – P. 294–300.
34. Keller. A. Some new habit features in crystals of long chain compounds. Part I. Paraffins // *Philosophical Magazine*. – 1961. – Ser. 8, Vol. 6. – P. 329–343.

35. Schaerer A.A., Busso C.J., Smith A.E., Skinner L.B. Properties of pure normal alkanes in the C17 to C36 range // *Journal of the American Chemical Society*. – 1955. – Vol. 77. – P. 2017–2019.
36. Templin P.R. Coefficient of volume expansion for petroleum waxes and pure n-paraffins // *Industrial & Engineering Chemistry*. – 1956. – Vol. 48. – P. 154–161.
37. Sullivan P.K. Solid-phase behavior of several long-chain n-paraffins, esters, and a ketone // *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*. – 1974. – Vol. 78A, No. 2. – P. 129.
38. Atkinson C.M.L., Richardson M. J. Phase behaviour of n-alkanes and polyethylene. A thermodynamic study // *Transactions of the Faraday Society*. – 1969. – Vol. 65. – P. 1749–1763.
39. 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 // *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry*. – 1970. – Vol. 74A, No. 2. – P. 203.
40. Asano T. Solid-solid phase transition of hexatriacontane (n-C36H74) // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1985. – Vol. 54, No. 4. – P. 1403–1410.
41. Asano T., Mina M.F., Hatta I. Twin Formation Mechanism in the Solid-Solid Phase Transition of Normal Hexatriacontane (n-C36H74) // *Journal of the Physical Society of Japan*. – 1996. – Vol. 65, No. 6. – P. 1699–1704.
42. 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 // *The Journal of Chemical Physics*. – 1984. – Vol. 80, No. 4. – P. 1647–1654.
43. 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. 155–162.
44. Kurtz S.M. *The UHMWPE Handbook* / S.M. Kurtz. Academic Press, 2016. – 415p.
45. Lemstra P.J., Smith P. Ultra-drawing of High Molecular Weight Polyethylene // *British Polymer Journal*. – 1980. – Vol. 12, No. 4. – P. 212–214.

46. Smith P., Chanzy H.D., Rotzinger B.P. Drawing of virgin ultrahigh molecular weight polyethylene: An alternative route to high strength/high modulus materials: Part 2 Influence of polymerization temperature // *Journal of Materials Science*. – 1987. – Vol. 22, No. 2. – P. 523–531.
47. Rotzinger B.P., Chanzy H.D., Smith P. High strength/high modulus polyethylene: synthesis and processing of ultra-high molecular weight virgin powders // *Polymer*. – 1989. – Vol. 30, No. 10. – P. 1814–1819.
48. Keller A. A note on single crystals in polymers: Evidence for a folded chain configuration // *Philosophical Magazine*. – 1957. – Ser. 8, Vol. 2, No. 21. – P. 1171–1175.
49. Марихин В.А., Мясникова Л.П. Надмолекулярная структура полимеров / В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. – Ленинград: Химия, 1977. – 240 с.
50. Борисов В.А., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Структура и механические свойства сверхвысокомолекулярного полиэтилена // *Физика твердого тела*. 2008. – Т. 50, № 7. – С. 1305–1310.
51. Каргин В.А., Селихова В.И., Маркова П.С. Изучение процессов растяжения и сокращения пленок полиэтилена со сферолитными структурами // *Высокомолекулярные соединения*. – Сер. А. – 1965. – Т. 7. №. 9. – С. 1495-1499.
52. Ozerin A.N., Ivanchev S.S., Chvalun S.N., Aulov V.A., Ivancheva N. I., Bakeev N.F. Properties of oriented film tapes prepared via solid-state processing of a nascent ultrahigh-molecular-weight polyethylene reactor powder synthesized with a postmetallocene catalyst // *Polymer Science Series A*. – 2012. – Vol. 54, No. 12. – P. 950-954.
53. Ronca S., Forte G., Tjaden H., Rastogi S. Solvent-free solid-state-processed tapes of ultrahigh-molecular-weight polyethylene: influence of molar mass and molar mass distribution on the tensile properties // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2015. – Vol. 54, No. 30. – P. 7373–7381.

54. Ivan'kova E., Egorov V., Marikhin V., Myasnikova L., Boiko Y., Radovanova E. Fundamental structural and kinetic principals of high strength UHMWPE fibers production by gel-technology // *Polymers*. – 2022. – Vol. 14, No. 21. – P. 4771.
55. Ролов Б.Н., Юркевич В.Э. Физика размытых фазовых переходов / Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростовского университета, 1983. – 350 с.
56. Фишер М. Природа критического состояния / М. Фишер; пер. с англ. – Москва: Мир, 1968. – 221 с.
57. Браут Р. Фазовые переходы / Р. Браут; пер. с англ. – Москва: Мир, 1967. – 288 с.
58. Стенли Г. Фазовые переходы и критические явления / Г. Стенли; пер. с англ. – Москва: Мир, 1973. – 419 с.
59. Ролов Б.Н. Размытые фазовые переходы / Б. Н. Ролов. – Рига: Зинатне, 1972. – 311 с.
60. Скрипов В.П., Файзулин М.З. Фазовые переходы кристалл – жидкость – пар и термодинамическое пособие / В. П. Скрипов, М. З. Файзулин. – Москва: Физматлит, 2003. – 160 с.
61. Ehrenfest P. Phasenumwandlungen im üblichen und erweiterten Sinn, klassifiziert nach den entsprechenden Singularitäten des thermodynamischen Potentials // *Communications from the Kamerlingh Onnes Laboratory of the University of Leiden*. – 1933. – Vol. 20, Suppl. 75b. – P. 628.
62. Гуфан Ю.М. Структурные фазовые переходы / Ю. М. Гуфан. – Москва: Наука, 1982. – 304 с.
63. Паташинский А.З., Покровский В.Л. Флуктуационная теория фазовых переходов / А. З. Паташинский, В. Л. Покровский. – 2-е изд., перераб. – Москва: Наука, 1982. – 382 с.
64. Толедано Ж.-К., Толедано П. Теория Ландау фазовых переходов. Приложение к структурным, несоразмерным, магнитным и жидкокристаллическим системам / Ж.-К. Толедано, П. Толедано; пер. с англ. – Москва: Мир, 1994. – 461 с.

65. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Статистическая физика / Л. Д. Ландау, Е. М. Лифшиц. – Москва: Наука, 1976. – 584 с.
66. Изюмов Ю.А., Сыромятников В.Н. Фазовые переходы и симметрия кристаллов / Ю. А. Изюмов, В. Н. Сыромятников. – Москва: Наука, 1984. – 247 с.
67. Фрицберг В.Я., Звирзгде Ю.А., Шебанов А.А. О механизме фазового перехода в  $\text{BaTiO}_3$  // Известия Академии наук СССР. Серия физическая. – 1983. – Т. 47, № 4. – С. 696–701.
68. Малыгин Г.А. Размытые мартенситные переходы и пластичность кристаллов с эффектом памяти формы // Успехи физических наук. – 2001. – Т. 171, № 2. – С. 187–212.
69. Ролов Б.Н., Ивин В.А., Кузовков В.Н. Статистика и кинетика фазовых переходов в твердом теле / Б. Н. Ролов, В. А. Ивин, В. Н. Кузовков. – Рига: Зинатне, 1979. – 179 с.
70. Малыгин Г.А. Анализ параметров размытого ориентационного перехода при 250–260К в кристаллах  $\text{C}_{60}$  // Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43, № 10. – С. 1911–1915.
71. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Особенности фазовых переходов первого рода в 1,22-докосандиоле и 1,44-тетратетраконтандиоле // Высокомолекулярные соединения. Сер. А. – 2006. – Т. 48, № 12. – С. 2138–2143.
72. Kolp D.G., Lutton E.S. The polymorphism of n-hexadecanol and n-octadecanol // Journal of the American Chemical Society // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73, No. 12. – P. 5593–5595.
73. Hoffmanan J. D., Decker B. F. Solid state phase changes in long chain compounds // Journal of Physical Chemistry. – 1953. – Vol. 57, No. 3. – P. 520–529.
74. Daniel V. The physics of long-chain crystals // Philosophical Magazine. – 1953. – Vol. 2, Suppl. 10. – P. 450–494.
75. Abrahamsson S., Larsson G., Sydov E. The crystal structure of the monoclinic form of n-hexadecanol // Acta Crystallographica. – 1960. – Vol. 13, Sect. C. – P. 770–

- 774.
76. Sullivan P.K. Solid-phase behavior of several long-chain n-paraffins, esters, and a ketone // *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry.* – 1974. – Vol. 78A, No. 2. – P. 129.
  77. Strobl G., Ewen B., Fischer E.W., Piesczek W. Defect structure and molecular motion in the four modifications of n -trtriacontane. I. Study of defect structure in the lamellar interfaces using small angle x-ray scattering // *Journal of Chemical Physics.* – 1974. – Vol. 61. – P. 5257–5265.
  78. Strobl G. R. Molecular motion, thermal expansion, and phase transitions in paraffins: A model for polymers // *Journal of Polymer Science. Polymer Symposia.* – 1977. – Vol. 59, No. 1. – P. 121–142.
  79. Chang C., Krimm S. Longitudinal acoustic mode in polymers. V. Nature of perturbing forces in n-paraffins and polymers // *Journal of Polymer Science. Polymer Physics Edition.* – 1979. – Vol. 17, No. 11. – P. 2163–2170.
  80. Casal H.L., Cameron D.G., Mantsch H.H. Infrared spectra of crystalline n-alkanes. Changes observed during the phase I→ phase II transition // *Canadian Journal of Chemistry.* – 1983. – Vol. 61, No. 8. – P. 1736–1742.
  81. Русанова Е.Е., Себякин Ю.Л., Волкова Л.В., Евстигнеева Р.П. Синтез и свойства фосфолипидов и их аналогов // *Журнал органической химии.* – 1984. – Т. 20, № 2. – С. 279–282.
  82. Vaughan A.S., Ungar G., Bassett D.C., Keller A. On hexagonal phases of paraffins and polyethylenes // *Polymer.* – 1985. – Vol. 26, No. 5. – P. 726–732.
  83. Yamamoto T., Nozaki K., Hara T. X-ray and thermal studies on the rotator phases of normal higher alcohols C<sub>17</sub>H<sub>35</sub>OH, C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>OH, and their mixtures // *Journal of Physical Chemistry.* – 1990. – Vol. 92, No. 1. – P. 631–641.
  84. Gavish M., Popovitz-Biro R., Lahav M., Leiserowitz L. Ice nucleation by alcohols arranged in monolayers at the surface of water drops // *Science.* – 1990. – Vol. 250, No. 4983. – P. 973–975.
  85. Popovitz-Biro R., Wang J.L., Majewski J., Shavit E., Leiserowitz L., Lahav M. Induced freezing of supercooled water into ice by self-assembled crystalline

- monolayers of amphiphilic alcohols at the air-water interface // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116, No. 4. – P. 1179–1191.
86. Wang J-L., Leveiller F., Jacqueman D., Kjaer K., Als-Nielsen J., Lahav M., Leiserowitz L. Two-dimensional structures of crystalline self-aggregates of amphiphilic alcohols at the air-water interface as studied by grazing incidence synchrotron X-ray diffraction and lattice energy calculations // *Journal of the American Chemical Society*. – 1994. – Vol. 116, No. 4. – P. 1192–1204.
87. Nakamura N., Yamamoto T. 1,16-Hexadecanediol,  $C_{16}H_{34}O_2$  // *Acta Crystallographica. Section C*. – 1994. – Vol. 50. – P. 946–948.
88. Popovitz-Biro R., Majewski J., Margulis L., Cohen S., Leiserowitz L., Lahav M. Self-Aggregation of  $\alpha,\omega$ -Alkanediols into 3-D Crystallites as Studied at Interfaces: The System of  $\alpha,\omega$ -Docosanediol // *Journal of Physical Chemistry*. – 1994. – Vol. 98, No. 19. – P. 4970–4972.
89. Craig S. R., Hastie G. P., Roberts K. J., Sherwood J. N. Investigation into the Structures of Some Normal Alkanes within the Homologous Series  $C_{13}H_{28}$  to  $C_{60}H_{122}$  using High-resolution Synchrotron X-Ray Powder Diffraction // *Journal of Materials Chemistry*. – 1994. – Vol. 4, No. 6. – P. 977–981.
90. Kabayashi H., Nakamura N. Phase Transition of 1,16-Hexadecanediol // *Crystal Research and Technology*. – 1995. – Vol. 30, No. 4. – P. 495–500.
91. Nakamura N., Setodoi S. 1,12-Dodecanediol // *Acta Crystallographica. Section C, Crystal Structure Communications*. – 1997. – Vol. 53. – P. 1883–1885.
92. Le Fevere de Ten Hove C., Jonas A., Penelle J. Controlling the solid-state microstructure of semi-crystalline polymers through chemical design of the chains // *Polymer Preprints (American Chemical Society, Division of Polymer Chemistry)*. – 1997. – Vol. 76. – P. 158.
93. Ogawa Y., Nakamura N. Phase Transitions of Pure Long-Chain  $\alpha,\omega$ -Alkanediols from  $C_{13}$  to  $C_{24}$  // *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. – 1999. – Vol. 72, No. 5. – P. 943-946.
94. Nakamura N., Sato T. 1,10-Decanediol // *Acta Crystallographica. Section C*,

- Crystal Structure Communications. – 1999. – Vol. 55. – P. 1685-1687.
95. Techoe J., Bassett D. C. The crystallization kinetics of monodisperse C<sub>98</sub>H<sub>198</sub> from the melt // *Polymer*. – 2000. – Vol. 41, No. 10. – P. 1953–1957.
  96. Marikhin V., Egorov B., Ivan'kova E., Myasnikova L., Radovanova E., Volchek B., Medvedeva D., Jonas A. Morphology and Temperature Phase Transitions in  $\alpha$ ,  $\omega$ -Alkanediols with Different Chain Lengths // *Macromolecular Symposia*. – 2004. – Vol. 214. – P. 317-338.
  97. Важев В.В. Оценка температуры плавления одноатомных алифатических спиртов по их ИК спектрам // *Журнал структурной химии*. – 2005. – Т. 46, № 5. – С. 963–967.
  98. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Фазовые переходы в  $\alpha$ , $\omega$ -алкандиолах с разной длиной цепи // *Высокомолекулярные соединения. Серия Б*. – 2005. – Т. 47, № 12. – С. 2191-2196.
  99. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Фазовые переходы в парафинах, *n*-алканоспиртах и  $\alpha$ , $\omega$ -алкандиолах с разной длиной цепи // *Высокомолекулярные соединения. Серия А*. – 2007. – Т. 49, № 12. – С. 2182-2194.
  100. Huber P., Soprnyuk V.P., Knorr K. Structural transformations of even-numbered *n*-alkanes confined in mesopores // *Physical Review E*. – 2006. – Vol. 74, Iss. 3. – Art. 031610.
  101. Zammit U., Marinelli M., Mercuri F., Paoloni S. Analysis of the Order Character of the RII–RI and the RI–RV Rotator Phase Transitions in Alkanes by Photopyroelectric Calorimetry // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2010. – Vol. 114, No. 24. – P. 8134–8139
  102. Mukherjee P.K. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes: A review // *Physics Reports*. – 2015. – Vol. 588. – P. 1–54.
  103. Sirota E.B., Singer D.M., King H.E. Jr. Structural effects of high pressure gas on the rotator phases of normal alkanes // *The Journal of Chemical Physics*. – 1994. –

- Vol. 100, No. 3. – P. 1542–1551.
104. Krüger J. K., Jiménez R., Bohn K.-P., Fischer C. Phase-transition behavior of n-alkanes on nanostructured polytetrafluoroethylene films: Brillouin spectroscopic and calorimetric investigations on pentacosane // *Physical Review B*. – 1997. – Vol. 56, No. 14. – P. 8683–8690.
  105. Zammit U., Marinelli M., Mercuri F., Scudieri F. Effect of quenched disorder on the R1–RV, RII–RI and Liquid–RII rotator phase transition in alkanes // *The Journal of Physical Chemistry B*. – 2011. – Vol. 115, No. 10. – P. 2331–2337.
  106. Kumar M.V., Prasad S.K., Rao D.S.S. Confinement driven weakening of the rotator phase transitions in an alkane through a possible tricritical point // *Langmuir*. – 2010. – Vol. 26, No. 24. – P. 18362–18368.
  107. Himran S., Suwono A., Mansoori G.A. Characterization of Alkanes and Paraffin Waxes for Application as Phase Change Energy Storage Medium // *Energy Sources*. – 1994. – Vol. 16, No. 1. – P. 117–128.
  108. Flory P.J., Vrij A. Melting points of linear-chain homologues. The normal paraffin hydrocarbons // *Journal of the American Chemical Society*. – 1963. – Vol. 85, No. 22. – P. 3548–3553.
  109. Dincer I., Rosen M.A. *Thermal Energy Storage: Systems and Applications / I*. Dincer, M.A. Rosen. – 3rd ed. – Hoboken, NJ: Wiley, 2021. – 672 p.
  110. Kuravi S., Trahan J., Goswami D.Y., Rahman M.M., Stefanakos E.K. Thermal energy storage technologies and systems for concentrating solar power plants // *Progress in Energy and Combustion Science*. – 2013. – Vol. 39, No. 4. – P. 285–319.
  111. Gil A., Medrano M., Martorell I., Lázaro A., Dolado P., Zalba B., Cabeza L.F. State of the art on high temperature thermal energy storage for power generation. Part 1—Concepts, materials and modellization // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2010. – Vol. 14, Iss. 1. – P. 31–55.
  112. Sonar D. Renewable energy based trigeneration systems—technologies, challenges and opportunities // *Renewable-Energy-Driven Future: Technologies, Modelling and Applications / Ed. by J. Yan*. – Academic Press, 2021. – P. 125–168.

113. Zalba B., Marín J.M., Cabeza L.F., Mehling H. Review on thermal energy storage with phase change: materials, heat transfer analysis and applications // *Applied Thermal Engineering*. – 2003. – Vol. 23, Iss. 3. – P. 251–283.
114. Sharma A., Tyagi V.V., Chen C.R., Buddhi D. Review on thermal energy storage with phase change materials and applications // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2009. – Vol. 13, Iss. 2. – P. 318–345.
115. Pielichowska K., Pielichowski K. Phase change materials for thermal energy storage // *Progress in Materials Science*. – 2014. – Vol. 65. – P. 67–123.
116. Cabeza L.F., Castell A., Barreneche C., de Gracia A., Fernández A.I. Materials used as PCM in thermal energy storage in buildings: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – Vol. 15, Iss. 3. – P. 1675–1695.
117. Khudhair A.M., Farid M.M. A review on energy conservation in building applications with thermal storage by latent heat using phase change materials // *Energy Conversion and Management*. – 2004. – Vol. 45, Iss. 2. – P. 263–275.
118. Zhou D., Zhao C.Y., Tian Y. Review on thermal energy storage with phase change materials (PCMs) in building applications // *Applied Energy*. – 2012. – Vol. 92. – P. 593–605.
119. Vicente R., Silva T. Brick masonry walls with PCM macrocapsules: An experimental approach // *Applied Thermal Engineering*. – 2014. – Vol. 67, Iss. 1-2. – P. 24–34.
120. Mondieig D., Rajabalee F., Laprie A., Oonk H.A.J., Calvet T., Cuevas-Diarte M.A. Protection of temperature sensitive biomedical products using molecular alloys as phase change material // *Transfusion and Apheresis Science*. – 2003. – Vol. 28, Iss. 2. – P. 143–148.
121. Sharma S.D., Kitano H., Sagara K. Phase change materials for low temperature solar thermal applications // *Research Reports of the Faculty of Engineering, Mie University*. – 2004. – Vol. 29. – P. 31–64.
122. Buddhi D., Sawhney R.L. Thermal energy storage and energy conversion: Proceedings // *School of Energy and Environmental Studies, Devi Ahilya University*. – Indore, India, 1994.

123. Cabeza L.F. *Advances in Thermal Energy Storage Systems: Methods and Applications* / L. F. Cabeza. – Cambridge: Woodhead Publishing, 2015. – 708 p.
124. Fernandes D., Pitié F., Cáceres G., Baeyens J. Thermal energy storage: "How to do it" // *Renewable Energy*. – 2012. – Vol. 44. – P. 1–46.
125. Kousksou T., Bruel P., Jamil A., El Rhafiki T., Zeraouli Y. Energy storage: Applications and challenges // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – Vol. 120. – P. 59–80.
126. Lee S.H., Yoon S.J., Kim Y.G., Choi Y.C., Kim J.H., Lee J.G. Development of building materials by using micro-encapsulated phase change material // *Korean Journal of Chemical Engineering*. – 2007. – Vol. 24, No. 2. – P. 332–335.
127. Farid M.M., Khudhair A.M., Razack S.A.K., Al-Hallaj S. A review on phase change energy storage: materials and applications // *Energy Conversion and Management*. – 2004. – Vol. 45. – P. 1597–1615.
128. Nelson G. Application of microencapsulation in textiles // *International Journal of Pharmaceutics*. – 2002. – Vol. 242. – P. 55–62.
129. Han P., Lu L., Qiu X., Tang Y., Wang J. Preparation and characterization of macrocapsules containing microencapsulated PCMs (phase change materials) for thermal energy storage // *Energy*. – 2015. – Vol. 91. – P. 531–539.
130. Guo Y., Zhang X., Yang L., Xu C., Du X. The Heat Transfer of Microencapsulated Phase Change Material Slurry and Its Thermal Energy Storage Performance of Combined Heat and Power Generating Units // *Energies*. – 2017. – Vol. 10, No. 10. – Art. 1662.
131. Sarı A., Alkan C., Döğüşcü D.K., Biçer A. Micro/nano-encapsulated n-heptadecane with polystyrene shell for latent heat thermal energy storage // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2014. – Vol. 126. – P. 42–50.
132. Wang J.P., Zhang X.X., Wang X.C. Preparation of macro-capsules containing shape-stabilized phase change materials and description of permeation kinetics of its wall // *Energy Conversion and Management*. – 2009. – Vol. 50, No. 11. – P. 2802–2809.

133. Mehling H., Cabeza L.F. Heat and Cold Storage with PCM: An Up to Date Introduction into Basics and Applications / H. Mehling, L. F. Cabeza. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2008. – 308 p.
134. Humphries W.R. Performance of finned thermal capacitors / W. R. Humphries. – Washington, D.C.: NASA, 1974. – (NASA Technical Note D-7690).
135. Humphries W.R., Griggs E.I. A design handbook for phase change thermal control and energy storage devices / W. R. Humphries, E. I. Griggs. – Washington, D.C.: NASA, 1977. – (NASA Technical Paper 1074).
136. Abhat A. Low temperature latent heat thermal energy storage: heat storage materials // Solar Energy. – 1983. – Vol. 30, No. 4. – P. 313–332.
137. Lane G.A. Solar heat storage: latent heat materials. Vol. 1: Background and scientific principles / Ed. by G. A. Lane. – Boca Raton, FL: CRC Press, 1983.
138. Lane G.A. Solar heat storage: latent heat materials. Vol. 2: Technology / Ed. by G. A. Lane. – Boca Raton, FL: CRC Press, 1985.
139. Kenisarin M.M. High-temperature phase change materials for thermal energy storage // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2010. – Vol. 14, No. 3. – P. 955–970
140. Liu M., Saman W., Bruno F. Review on storage materials and thermal performance enhancement techniques for latent heat thermal energy storage systems // Renewable and Sustainable Energy Reviews. – 2012. – Vol. 16, No. 4. – P. 2118–2132.
141. Jankowski N.R., McCluskey F.P. A review of phase change materials for vehicle component thermal buffering // Applied Energy. – 2014. – Vol. 113. – P. 1525–1561.
142. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель; пер. с англ. – 3-е изд., перераб. – Москва: Наука, 1978. – 791 с.
143. Fleischer A.S. Thermal Energy Storage Using Phase Change Materials: Fundamentals and Applications / A. S. Fleischer. – Cham, Switzerland: Springer, 2015. – XIV, 256 p.

144. Fan L., Khodadadi J.M. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – Vol. 15, No. 1. – P. 24–46.
145. Li M. A nano-graphite/paraffin phase change material with high thermal conductivity // *Applied Energy*. – 2013. – Vol. 106. – P. 25–39.
146. Sari A., Karaipekli A. Thermal conductivity and latent heat thermal energy storage characteristics of paraffin/expanded graphite composite as phase change material // *Applied Thermal Engineering*. – 2007. – Vol. 27, No. 8-9. – P. 1271–1277.
147. Marín J.M., Zalba B., Cabeza L.F., Mehling H. Improvement of a thermal energy storage using plates with paraffin–graphite composite // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2005. – Vol. 48, No. 12. – P. 2561–2570.
148. Zhang Z., Fang X. Study on paraffin/expanded graphite composite phase change thermal energy storage material // *Energy Conversion and Management*. – 2006. – Vol. 47, No. 3. – P. 303–310.
149. Li T.X., Wang R.Z., Kiplagat J.K., Wang L.W. Enhancement of heat transfer for thermal energy storage application using stearic acid nanocomposite with multi-walled carbon nanotubes // *Energy*. – 2013. – Vol. 55. – P. 752–761.
150. Zhang D., Zhou J., Wu K., Li Z. Granular phase changing composites for thermal energy storage // *Solar Energy*. – 2005. – Vol. 78, No. 3. – P. 471–480.
151. Min P., Liu J., Zhang X., Bian H., Yang J., Wang L., Li Q. Thermally conductive phase change composites featuring anisotropic graphene aerogels for real-time and fast-charging solar-thermal energy conversion // *Advanced Functional Materials*. – 2018. – Vol. 28, Iss. 51. – Art. 1805365.
152. Mishra D.K., Bhowmik S., Pandey K.M. Development and assessment of beeswax/expanded graphite composite phase change material for thermal energy storage // *Arabian Journal for Science and Engineering*. – 2022. – Vol. 47, Iss. 7. – P. 8985–9004.
153. Py X., Olives R., Mauran S. Paraffin/porous-graphite-matrix composite as a high and constant power thermal storage material // *International Journal of Heat and Mass Transfer*. – 2001. – Vol. 44, Iss. 14. – P. 2727–2737.

154. Mehrali M., Latibari S.T., Mehrali M., Mahlia T.M.I., Metselaar H.S.C. Preparation and properties of highly conductive palmitic acid/graphene oxide composites as thermal energy storage materials // *Energy*. – 2013. – Vol. 58. – P. 628–634.
155. Liu Z., Chen Z., Yu F. Enhanced thermal conductivity of microencapsulated phase change materials based on graphene oxide and carbon nanotube filler // *Solar Energy Materials and Solar Cells*. – 2019. – Vol. 192. – P. 72–80.
156. Debye P. Zur Theorie der spezifischen Wärmen // *Annalen der Physik*. – 1912. – Vol. 344 (Vierte Folge, Band 39), Iss. 14. – P. 789–839.
157. Akgün M., Aydın O., Kaygusuz K. Experimental study on melting/solidification characteristics of a paraffin as PCM // *Energy Conversion and Management*. – 2007. – Vol. 48, Iss. 2. – P. 669–678.
158. Sun X., Liu L., Mo Y., Li J., Li C. Enhanced thermal energy storage of a paraffin-based phase change material (PCM) using nano carbons // *Applied Thermal Engineering*. – 2020. – Vol. 181. – Art. 115992.
159. Mishra D.K., Bhowmik C., Bhowmik S., Pandey K.M. Property-enhanced paraffin-based composite phase change material for thermal energy storage: a review // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2022. – Vol. 29. – P. 43556–43587.
160. Frusteri F., Leonardi V., Vasta S., Restuccia G. Thermal conductivity measurement of a PCM based storage system containing carbon fibers // *Applied Thermal Engineering*. – 2005. – Vol. 25, Iss. 11-12. – P. 1623–1633.
161. Fan L., Khodadadi J.M. Thermal conductivity enhancement of phase change materials for thermal energy storage: A review // *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. – 2011. – Vol. 15, No. 1. – P. 24–46.
162. Choi D.H., Lee J., Hong H., Kang Y.T. Thermal conductivity and heat transfer performance enhancement of phase change materials (PCM) containing carbon additives for heat storage application // *International Journal of Refrigeration*. – 2014. – Vol. 42. – P. 112–120.
163. Brown M.E. Introduction to thermal analysis: techniques and applications / Ed. by

- M. E. Brown. – Dordrecht: Springer Netherlands, 2001. – (Hot Topics in Thermal Analysis and Calorimetry; vol. 1). – 256 p.
164. Le Chatelier H. Sur la variation produite par une élévation de température dans la force électromotrice des couples thermoélectriques // Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences. – 1886. – Т. 102. – Р. 819–822.
165. Курнаков Н.С., Жемчужный С.Ф. Давление истечения и твердость пластических тел // Известия Политехнического института. – 1913. – Т. 19. – С. 31–68.
166. Берштейн В.А., Егоров В.М. Дифференциальная сканирующая калориметрия в физикохимии полимеров / В. А. Берштейн, В. М. Егоров. – Ленинград: Химия, Ленингр. отд-ние, 1990.
167. El-Sayed S.A., Khass T.M., Mostafa M.E. Thermal degradation behaviour and chemical kinetic characteristics of biomass pyrolysis using TG/DTG/DTA techniques // Biomass Conversion and Biorefinery. – 2024. – Vol. 14. – P. 17779–17803.
168. Derkowski A., Kuligiewicz A. Thermal analysis and thermal reactions of smectites: a review of methodology, mechanisms, and kinetics // Clays and Clay Minerals. – 2022. – Vol. 70, No. 6. – P. 946–972.
169. Raghdı A., Heraiz M., Rasheed M., Keziz A. Investigation of halloysite thermal decomposition through differential thermal analysis (DTA): Mechanism and kinetics assessment // Journal of the Indian Chemical Society. – 2024. – Vol. 101, No. 11. – Art. 101413.
170. Саранов И.А., Рудаков О.Б., Полянский К.К., Клейменова Н.Л., Ветров А.В. Дифференциальная сканирующая калориметрия жидких растительных масел // Химия растительного сырья. – 2020. – № 4. – С. 157–164.
171. Чалых А.Е., Герасимов В.К., Тверской В.А., Хасбиуллин Р.Р. Дифференциальная сканирующая калориметрия привитых сополимеров полистиролов // Структура и динамика молекулярных систем: Сборник научных трудов / Под ред. А. А. Щербины. – Москва: ИФХЭ РАН, 2017. – С.

40–45.

172. Fatahi H., Claverie J., Poncet S. Thermal characterization of phase change materials by differential scanning calorimetry: a review // *Applied Sciences*. – 2022. – Vol. 12, No. 23. – Art. 12019.
173. 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, No. 3. – P. 302–311.
174. Kousksou T., El Rhafiki T., Jamil A., Bruel P., Zeraouli Y. PCMs inside emulsions: some specific aspects related to DSC (differential scanning calorimeter) -like configurations // *Energy*. – 2013. – Vol. 56. – P. 175–183.
175. He B., Martin V., Setterwall F. Phase transition temperature ranges and storage density of paraffin wax phase change materials // *Energy*. – 2004. – Vol. 29, No. 11. – P. 1785–1804.
176. Kahwaji S., Johnson M.B., White M.A. Thermal property determination for phase change materials // *The Journal of Chemical Thermodynamics*. – 2021. – Vol. 160. – Art. 106439.
177. Lazaro A., Peñalosa C., Solé A., Diarce G., Haussmann T., Fois M., Zalba B., Gshwander S., Cabeza L.F. Intercomparative tests on phase change materials characterisation with differential scanning calorimeter // *Applied Energy*. – 2013. – Vol. 109. – P. 415–420.
178. Jin X., Xu X., Zhang X., Yin Y. Determination of the PCM melting temperature range using DSC // *Thermochimica Acta*. – 2014. – Vol. 595. – P. 17–21.
179. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Якушев П.Н. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах n-алканов: три-, тетра- и пентакозане // *Журнал физики твердого тела*. – 2017. – Т. 59, № 10. – С. 2044–2049.
180. Günther E., Hiebler S., Mehling H., Redlich R. Enthalpy of Phase Change Materials as a Function of Temperature: Required Accuracy and Suitable Measurement Methods // *International Journal of Thermophysics*. – 2009. – Vol. 30, No. 4. – P. 1257–1269.
181. Sun X., Lee K.O., Medina M.A., Chu Y., Li C. Melting temperature and enthalpy

- variations of phase change materials (PCMs): a differential scanning calorimetry (DSC) analysis // *Phase Transitions*. – 2018. – Vol. 91, Iss. 7. – P. 667–680.
182. Wang G., Harrison I.R. Polymer melting: heating rate effects on DSC melting peaks // *Thermochimica Acta*. – 1994. – Vol. 231. – P. 203–213.
183. Höhne G.W.H., Hemminger W. F., Flammersheim H.-J. *Differential Scanning Calorimetry* / G.W.H. Höhne, W. F. Hemminger, H.-J. Flammersheim. – 2nd ed. – Berlin: Springer, 2003. – 298 p.
184. Illers K. Die ermittlung des schmelzpunktes von kristallinen polymeren mittels wärmeflusskalorimetrie (DSC) // *European Polymer Journal*. – 1974. – Vol. 10. – P. 911–916.
185. Егоров В.М., Марихин В.А. Габитус длинноцепочечных молекулярных кристаллов // *Физика твердого тела*. – 2016. – Т. 58, № 11. – С. 2269–2274.
186. Van Krevelen D.W. *Properties of Polymers: Their Correlation with Chemical Structure; Their Numerical Estimation and Prediction from Additive Group Contributions* / D.W. Van Krevelen. – 1st ed. – Amsterdam: Elsevier, 1972. – 480 p.
187. Аскадский А.А., Колмакова Л.К., Тагер А.А., Слонимский Г.Л., Коршак В.В. Об оценки плотности энергии когезии низкомолекулярных жидкостей и полимеров // *Высокомолекулярные соединения*. – 1977. – Т. 19, № 5. – С. 1004–1013.
188. Smith A.E. The crystal structure of the normal paraffin hydrocarbons // *The Journal of Chemical Physics*. – 1953. – Vol. 21, No. 12. – P. 2229–2231.
189. Robles L., Loiseau A., Bourrelly S., Llewellyn P.L., Devic T., Hamon N., Serre C., Vincent D., Taverna M., Balme S., Bechelany M., Viau G. Mise au point sur le comportement énergétique et cristallographique des n-alcane. II. Série de C<sub>22</sub>H<sub>46</sub> à C<sub>27</sub>H<sub>56</sub> // *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. – 1998. – Vol. 95, No. 1. – P. 92–111.
190. Nyburg S.C., Potworowski J.A. Prediction of unit cells and atomic coordinates for the n-alkanes // *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*. – 1973. – Vol. 29. – P. 347–350.

191. Nozaki K., Yamamoto T., Hirose Y., Setodoi S., Ikeda H., Mizuno M., Nakamura N. Solid–solid phase transitions in n-alkanes C<sub>23</sub>H<sub>48</sub> and C<sub>25</sub>H<sub>52</sub>: X-ray powder diffraction study on new layer stacking in phase V // The Journal of Chemical Physics. – 1995. – Vol. 103, No. 13. – P. 5762–5766.
192. Rajabalee F., Oonk H.A.J., Mondieig D., Haget Y., Cuevas-Diarte M.A. New insights on the crystalline forms in binary systems of n-alkanes: Characterization of the solid ordered phases in the phase diagram tricosane + pentacosane // Journal of Materials Research. – 1999. – Vol. 14, No. 6. – P. 2644–2654.
193. Atkinson C.M.L., Larkin J.A., Richardson M.J. Enthalpy changes in molten n-alkanes and polyethylene // Journal of Chemical Thermodynamics. – 1969. – Vol. 1, No. 4. – P. 435–445.
194. Gray A.P. Thermal Analysis: Proceedings of the 4th International Conference on Thermal Analysis (ICTA), Budapest, Hungary, 1974 / Ed. by A. P. Gray. – Budapest: Akadémiai Kiadó, 1975. – Vol. 1. – 279 p.
195. Годовский Ю.К. Теплофизика полимеров / Ю.К. Годовский. – Москва: Химия, 1982. – 280 с.
196. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах n-алкано-спиртов // Физика твердого тела. – 2008. – Т. 50, № 1. – С. 123–126.
197. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Nakamura N. Особенности фазовых переходов в молекулярных кристаллах диолов // Физика твердого тела. – 2009. – Т. 51, № 10. – С. 2006–2011.
198. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах карбоновых кислот // Высокомолекулярные соединения. – 2011. – Т. 53, № 10. – С. 1722–1728.
199. Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П. Фазовые переходы в молекулярных кристаллах дикарбоновых кислот // Физика твердого тела. – 2013. – Т. 55, № 5. – С. 975–980.
200. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии / А. И. Гусев. – Москва: Наука, 2007. – 416 с.

201. Gusev A.I., Rempel A.A. *Nanocrystalline Materials* / A. I. Gusev, A. A. Rempel. – Cambridge: International Science Publishing, 2004. – 351 p.
202. Lauritzen J.I., Hoffman J.D. Theory of formation of polymer crystals with folded chains in dilute solution // *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry.* – 1960. – Vol. 64A, No. 2. – P. 73–102.
203. Hoffman J.D., Weeks J.J. Melting Process and the Equilibrium Melting Temperature of Polychlorotrifluoroethylene // *Journal of Research of the National Bureau of Standards. Section A, Physics and Chemistry.* – 1962. – Vol. 66A, No. 1. – P. 13–28.
204. Байдакова М.В., Дороватовский П.В., Зубавичус Я.В., Иванькова Е.М., Иванчев С.С., Марихин В.А., Мясникова Л.П., Яговкина М. А. Формирование и трансформация моноклинной и орторомбической фаз в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена // *Физика твердого тела.* – 2018. – Т. 60, № 9. – С. 1847–1851.
205. Аулов В.А., Щербина М.А., Чвалун С.Н., Макаров С.В., Кучкина И.О., Пантюхин А.А., Бакеев Н.Ф., Павлов Ю.С. Моноклинная фаза в реакторных порошках сверхвысокомолекулярного полиэтилена и ее изменение при компактировании и монолитизации // *Высокомолекулярные соединения. Серия А.* – 2004. – Т. 46, № 6. – С. 1005–1013.
206. Joo Y.L., Han O.H., Lee H.K., Song J.K. Characterization of ultra high molecular weight polyethylene nascent reactor powders by X-ray diffraction and solid state NMR // *Polymer.* – 2000. – Vol. 41, No. 4. – P. 1355–1368.
207. Flory P.J. Phase changes in proteins and polypeptides // *Journal of Polymer Science.* – 1961. – Vol. 49, Iss. 151. – P. 105–128.
208. Yemmi T., McCullough R.L. Energetics of phase transformations in polyethylene // *Journal of Polymer Science: Polymer Physics Edition.* – 1973. – Vol. 11, No. 7. – P. 1385–1411.