

Фазовые переходы в молекулярных кристаллах *n*-алкано-спиртов

© В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

E-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru

(Поступила в Редакцию 22 мая 2007 г.)

Проведен сравнительный анализ фазовых переходов в молекулярных кристаллах *n*-алкано-спиртов с разной длиной цепи ($C_nH_{2n+2}OH$) методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Использование температурного гистерезиса позволило выявить ряд новых эффектов, связанных с особенностями фазовых переходов первого рода. Проведен количественный анализ температурной зависимости теплоемкости на основе теории размытых (Λ -образных) фазовых переходов первого рода.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33176).

PACS: 61.30.Cz, 65.40.Ba

1. Введение

Как известно, простейшими длинноцепочечными молекулярными кристаллами являются *n*-парафины. Структура и многие свойства этих кристаллов весьма сложны и зависят от числа *n* групп CH_2 в метиленовой последовательности. Для них, в частности, характерны зависимости от четности значения *n* [1–15]. Структура и свойства длинноцепочечных спиртов изучены существенно хуже, чем для *n*-парафинов [16–22]. Вместе с тем эти соединения интересны из-за возможности выяснения влияния типа концевых групп на структуру и свойства кристаллов спиртов по сравнению с кристаллами из *n*-парафинов при одинаковой длине цепи, поскольку у обоих соединений метиленовая часть состоит из одних и тех же повторяющихся групп. Особый интерес к спиртам обусловлен также и тем, что концевые гидроксильные группы располагаются на базальных плоскостях ламеллярных кристаллов, образуя двумерные слои из водородных связей. Это приводит к существенному увеличению торцевой поверхностной энергии этих кристаллов и, как следствие, к изменению их теплофизических характеристик.

Целью настоящей работы является изучение калориметрическим методом фазовых переходов в *n*-алкано-спиртах ($CH_3-C_nH_{2n}-CH_2OH$), отличающихся длиной цепи.

2. Эксперимент

Тепловые свойства исследовались на калориметре DSC-2 „Perkin-Elmer“ в атмосфере азота при варьировании скоростей нагревания и охлаждения в диапазоне 5–0.3 K/min. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 K) и индия (429.7 K), а шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Измерения проводились в области температур 250–400 K. Небольшой вес образцов для испытаний,

составлявший 1–3 mg, обеспечивал минимальное термическое сопротивление калориметрической ячейки и незначительные методические погрешности.

3. Результаты и их обсуждение

На рис. 1 в качестве примера приведены кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) (1–6), полученные при нагревании и охлаждении образцов спиртов с $n = 11, 12, 13, 14, 15$ и 18 , на которых видны эндо- и экзотермические пики плавления и, соответственно, кристаллизации. Видно, что процесс изменения фазового состояния расплав–кристалл при охлаждении для всех спиртов происходит в два этапа. Однако переход из кристаллического состояния в расплав осуществляется по-разному: для спиртов с $n = 11, 12, 15$ и 18 этот переход происходит в один этап, минуя промежуточное фазовое состояние, тогда как для спиртов с $n = 13$ и 14 плавление происходит в два этапа — на кривых ДСК виден дублет. Следует отметить, что форма эндотермического пика перехода из кристаллического состояния в расплав для каждого из спиртов имеет свои особенности.

Такая картина в общем виде соответствует результатам опубликованных работ [16,18], поэтому можно ожидать, что для спиртов с $n = 13$ и 14 эндотермический пик с $T_{\max 1}$ при нагревании связан, по-видимому, с фазовым переходом в твердом состоянии T_{S-S} , за которым следует при температуре $T_{\max 2}$ плавление образца. При охлаждении из расплава для всех спиртов наблюдается обратная картина — при $T_{\min 2}$ происходит их кристаллизация и при $T_{\min 1}$ твердофазный переход.

Для понимания физической природы этих переходов необходимо прояснить картину с наблюдаемым температурным несовпадением пиков: на кривых ДСК видны смещения относительных положений максимумов эндо- и экзопиков в циклах нагревание–охлаждение $\{(T_{\max 1}-T_{\min 1})$ и $(T_{\max 2}-T_{\min 2})\}$ (рис. 1). Оказалось,

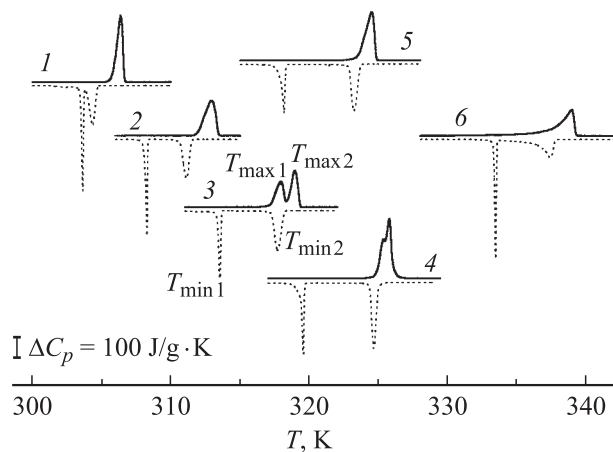


Рис. 1. Кривые ДСК, полученные при нагревании (сплошные линии) и охлаждении (пунктирные линии) образцов спиртов с $n = 11$ (1), 12 (2), 13 (3), 14 (4), 15 (5) и 18 (6). $V = 1.25$ K/min.

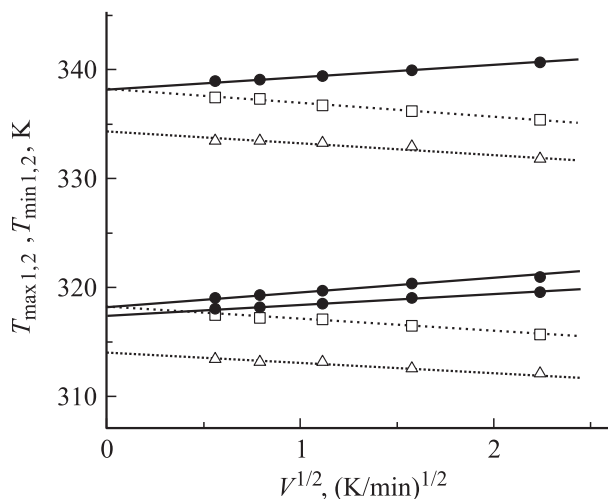


Рис. 2. Зависимость температур фазовых переходов от скорости сканирования для образцов алканол-спирта с $n = 18$ (верхняя группа линий) и $n = 13$ (нижняя группа линий) при нагревании (сплошные линии) и охлаждении (пунктирные линии).

что смещения (так называемый эффект гистерезиса) имеют для каждого из пиков дублета свою природу, обусловленную как методической, так и физической причиной. Известно [23], что при использовании метода ДСК возникают методические погрешности (смещение пиков), связанные с наличием термосопротивления испытываемого образца в калориметрической ячейке, которое существенно зависит от массы образца и скорости сканирования. В работе [24] показано, что эти методические погрешности могут быть устранены следующим образом: по экспериментальным данным при вариации скоростей сканирования V (нагревания или охлаждения) строятся зависимости $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, которые при отсутствии каких-либо структурных transforma-

ций должны быть линейными. Экстраполяция линейных зависимостей к $V \rightarrow 0$ позволяет получить истинные, методически неискаженные значения температур переходов.

На рис. 2 для примера представлены подобные зависимости для исследованных образцов с $n = 13, 18$ в циклах нагревание–охлаждение. В табл. 1 приведены экстраполяционные (истинные) значения температур фазовых переходов $T_{\max 1}^r$ и $T_{\min 1}^r$, а также $T_{\max 2}^r$ и $T_{\min 2}^r$ для всех исследованных образцов. На основании этих данных можно заключить, что в действительности для вторых максимумов температурный гистерезис в циклах нагревание–охлаждение либо отсутствует, либо представляет собой незначительную величину ($\Delta T < 1$ K), а наблюдаемая на экспериментальных кривых ДСК разница в их положении на температурной шкале обусловлена методическими причинами. В то же время устранение методической погрешности с помощью экстраполяционных зависимостей позволило выявить для низкотемпературного перехода в этих образцах наличие гистерезиса. Величины температурного гистерезиса ΔT для всех исследованных образцов указаны в табл. 1. В этой же таблице приведены экспериментальные данные по энтальпии ΔH и энтропии ΔS переходов в исследованных спиртах, которые в методе ДСК не зависят от скорости сканирования по температуре и определяются по соотношениям $\Delta H_{\text{exp}} = \int C_p(T)dT$ и $\Delta S_{\text{exp}} = \int C_p(T)d(\ln T)$. В последних двух столбцах таблицы указаны суммарные значения энтальпии (ΔH_{summ}) и энтропии (ΔS_{summ}) переходов, в том числе для перекрывающихся пиков в спиртах с $n = 11, 12, 15$ и 18.

Как известно [25], наличие или отсутствие температурного гистерезиса какого-либо физического свойства, в том числе для пиков на температурной зависимости теплоемкости, является одним из признаков, по которому фазовые переходы относят соответственно к переходам первого и второго рода. Поэтому отсутствие гистерезиса для вторых максимумов (табл. 1) прямо указывает на принадлежность высокотемпературных пиков в дублете к переходам второго рода. Если не использовать экстраполяционные зависимости $T_{\max, \min} = f(V^{1/2})$, применяемые в настоящей работе, а пользоваться данными, полученными при одной скорости сканирования по температуре, из которых следует наличие „кажущегося“ гистерезиса, то высокотемпературные пики можно также ошибочно отнести к переходам первого рода. Таким образом, можно предположить, что в исследованных спиртах переход из кристаллического состояния в расплав совмещает в себе переходы первого и второго рода, которые могут происходить как при одной температуре (пики на кривых ДСК в этом случае полностью сливаются), так и при разных температурах (пики частично сливаются или разделяются). В случае обратного перехода из расплава в кристалл эти переходы всегда разнесены по температуре.

В калориметрических измерениях для отнесения термодинамических переходов к тому или иному типу

Таблица 1. Термодинамические параметры фазовых переходов в спиртах

<i>n</i>	$T_{\max 1}^r, \text{K}$	$T_{\min 1}^r, \text{K}$	$\Delta T_1^r, \text{K}$	$\Delta H_1, \text{J/g}$	$\Delta S_1, \text{J/g} \cdot \text{K}$	$T_{\max 2}^r, \text{K}$	$T_{\min 2}^r, \text{K}$	$\Delta T_2, \text{K}$	$\Delta H_2, \text{J/g}$	$\Delta S_2, \text{J/g} \cdot \text{K}$	$\Delta H_{\text{summ}}, \text{J/g}$	$\Delta S_{\text{summ}}, \text{J/g} \cdot \text{K}$
11	305.7	304.2	1.5	105	0.344	305.7	304.9	0.8	113	0.368	218	0.712
12	311.9	308.9	3.0	102	0.325	311.9	311.7	0.4	127	0.407	229	0.732
13	317.4	313.8	3.6	104	0.327	318.3	318.3	0	124	0.387	228	0.714
14	324.9	319.9	5.0	106	0.324	324.9	324.9	0	131	0.402	237	0.726
15	323.8	318.7	5.1	104	0.323	323.8	323.8	0	131	0.402	235	0.725
18	338.2	333.9	4.3	98	0.288	338.2	338.2	0	141	0.416	240	0.704

используют также информацию о форме пиков. Для идеальных переходов первого рода предполагается δ -образная форма пика с нулевым температурным интервалом и разрывом в точке перехода зависимости $C_p(T)$ [25]. В реальных кристаллах взаимодействие межфазной границы (наличие межфазной границы является необходимым признаком перехода первого рода) и структурных дефектов, а также присутствие флуктуаций состава приводят к появлению температурного интервала перехода и размытию формы пика. Из-за своей формы они получили обозначение Λ -пиков [26–28].

Для полимерных материалов ввиду сложности их надмолекулярной структуры и обилия дефектов переход кристалл–расплав проявляется, как правило, в виде несимметричного пика сложной формы с ненулевым температурным интервалом. Наблюдаемая в настоящей работе размытая Λ -образная форма низкотемпературного пика в спирте с $n = 13$ (рис. 1, кривая 3) подтверждает его отнесение к размытому переходу первого рода, сделанное на основании обнаруженного у него истинного гистерезиса. О наличии перехода первого рода свидетельствуют также рентгеновские данные, согласно которым в этом температурном интервале происходит изменение симметрии кристалла и орторомбическая элементарная ячейка превращается в гексагональную [16–18,20] в кристаллическом сердечнике ламелей.

В случае когда пики переходов первого и второго рода на кривых ДСК полностью или частично сливаются (рис. 1), определить форму пиков перехода первого рода затруднительно. В настоящей работе, как показано далее, использован разработанный нами методический прием, позволяющий выделить твердофазный переход экспериментальным путем в „чистом“ виде.

Для этого воспользуемся свойством переходов первого рода — наличием температурного гистерезиса, т.е. разницы между истинными температурами переходов при нагревании и охлаждении $\Delta T = T_{\max}^r - T_{\min}^r$. Для экспериментального разделения переходов для всех исследованных образцов были проделаны процедуры, идентичные показанной на рис. 3 для алкано-спирта с $n = 14$ — образец нагревался до состояния расплава при $T = 330 \text{ K}$ (кривая 1 на рис. 3), после чего охлаждался, минуя экзотермический пик при $T_{\min 2}$, до температуры $T_{\min 2} - \Delta T \sim 320 \text{ K}$ (кривая 2 на рис. 3). Таким образом фиксировалось промежуточное фазовое состояние, при

котором в цикле охлаждения твердофазный переход первого рода еще не произошел, а упорядочение, связанное с переходом второго рода, уже осуществилось. Повторный нагрев от температуры $T_{\min 2} - \Delta T$ до температуры расплава (кривая 3 на рис. 3) должен в этом случае показать „чистый“ переход второго рода, и, таким образом, пик теплоемкости будет связан только с фазовым

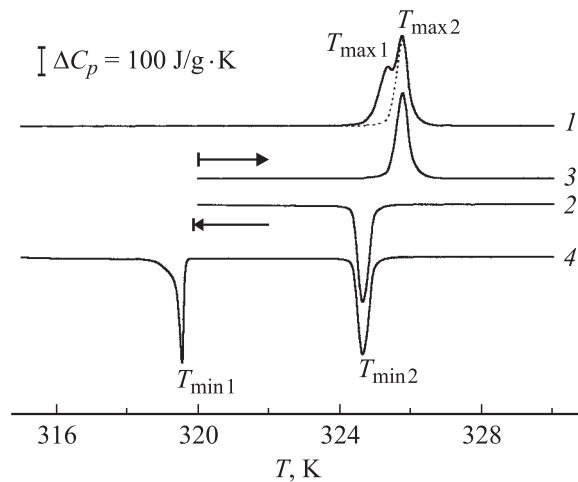


Рис. 3. Кривые ДСК образцов алкано-спирта с $n = 14$, полученные при нагревании (1, 3) и охлаждении (2, 4). Пунктирная линия — кривая 3, наложенная для сравнения на кривую 1. $V = 0.31 \text{ K/min}$.

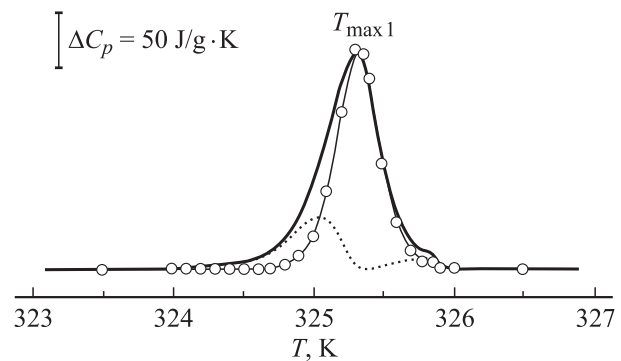


Рис. 4. Результат выделения твердофазного перехода по разнице между пиками на кривых 1 и 3 на рис. 3 (жирная сплошная линия). Точки — расчетная зависимость (1), пунктирная линия — результат вычитания из исходной кривой (жирная линия), расчетной (точки).

переходом типа порядок–беспорядок. По разнице между пиками на первичных и повторных кривых нагревания можно выделить эндотермические эффекты, которые должны отвечать лишь фазовым переходам первого рода.

Таким образом, по разнице между пиками на первичных и повторных кривых нагревания были выделены эндотермические эффекты, по форме напоминающие Λ -образные пики (см. рис. 4, сплошные линии). Однако их форма оказалась несимметричной, что позволяет предположить наличие по крайней мере двух составляющих. Эти особенности формы пиков будут рассмотрены ниже.

Анализ пиков, полученных указанным выше способом, проводился согласно теории самосогласованного поля [26,27] применительно к Λ -образным размытым переходам первого рода. Основная идея этой теории состоит в том, что при фазовом переходе в объеме старой фазы происходит локализация флуктуаций в виде стабильных зародышей новой фазы. Объем новой фазы увеличивается малыми порциями. Элементарные объемы зародышей новой фазы — так называемые элементарные объемы перехода ω — по мере развития перехода последовательно добавляются к новой фазе на межфазных границах. Для сегнетоэлектрических материалов элементарные объемы превращения сопоставимы с объемом так называемой области Кенцига ($\sim 10^{-18} - 10^{-17} \text{ cm}^3$) и по своему масштабу находятся на мезоскопическом уровне [29,30]. В работе [31] получено соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

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

где T_0 — температура фазового перехода первого рода, ΔC_m — максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$, B — атермический параметр.

Расчет теплоемкости по соотношению (1) производился по каждому из пиков со значениями T_0 и ΔC_{\max} , соответствующими температурам и амплитудам максимумов пиков. В несимметричных по форме пиках при вариации параметра B можно было получить совпадение либо с правым (высокотемпературным), либо с левым (низкотемпературным) плечом пика. Оказалось, что наилучшее совпадение расчетной зависимости с выделенным пиком для спиртов с четным n получалось с правым (высокотемпературным), а для спиртов с нечетным n — с левым (низкотемпературным) плечом пика. Эти особенности пиков ΔC_p рассмотрены далее.

На рис. 4 точками показаны результаты расчетов теплоемкости на основании экспериментальных значений ΔC_m и T_0 , суммированных в табл. 2. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей наблюдалось при значениях параметра B , также указанных в табл. 2.

Сравнение экспериментальных и расчетных значений теплоемкости позволило выделить дополнительный

Таблица 2. Параметры фазовых переходов первого рода в спиртах

n	T_0, K	B	$\Delta C_{\max}, \text{J/g} \cdot \text{K}$	$q_0, \text{J/g}$	$q, \text{J/g}$	ω, nm^3
11	306.15	2200	140	78	27	114
12	313.12	3600	208	73	29	204
13	317.75	2000	122	78	26	108
14	325.34	3300	200	79	27	180
15	324.1	1800	115	82	22	94
18	338.92	3500	190	74	24	212

пик ΔC_p , показанный пунктирной линией на рис. 4 для спирта с $n = 14$. Этот пик имеет сравнительно небольшую амплитуду и сильную асимметрию, т.е. в принципе также может быть разложен на составляющие, однако точность эксперимента не позволяет провести надежно эту процедуру. Поэтому расчет теплоемкости по приведенному выше соотношению не проводился; в табл. 2 указаны только значения энтальпии этого пика (q).

Положение дополнительного пика на температурной шкале зависит от четности n : для четных n этот пик при нагревании предшествует пику, полученному расчетным путем, для нечетного числа метиленовых групп „расчетный“ пик расположен в более низкотемпературной области. Особенности этих дополнительных пиков также рассмотрены далее.

Параметр B в соотношении (1) содержит наиболее интересную информацию о физической природе фазового перехода, поскольку он связан с величиной пика теплоемкости ΔC_m

$$\Delta C_m = q_0 B / 4T_0, \quad (2)$$

где q_0 — теплота превращения [31], и элементарным объемом превращения ω

$$B = \omega \rho q_0 / kT_0, \quad (3)$$

где k — постоянная Больцмана, ρ — плотность. Этот параметр оказывается структурно-чувствительным, поскольку определяет в материалах с размытыми фазовыми переходами объемы зародышей новой фазы [27]. Из соотношения (2) можно найти значения удельной теплоты (энтальпии) превращения, из соотношения (3) — элементарный объем превращения ω (при плотности кристаллов спиртов $\rho \sim 1 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [32]). Результаты расчета по соотношениям (2), (3) также представлены в табл. 2.

Из сравнения значений ω , приведенных в табл. 2, видно, что элементарные объемы областей зародышеобразования новой фазы, связанные с твердотельным переходом в алкано-спиртах зависят от четности n . Так, для четных n объемы ω составляют $\sim 200 \text{ nm}^3$, а для нечетных $n \sim 100 \text{ nm}^3$. Такое двукратное различие обусловлено, по-видимому, особенностями надмолекулярной структуры алкано-спиртов.

Для оценки числа молекул, участвующих в образовании зародыша новой фазы, сопоставим полученные значения ω с объемом, занимаемым одной молекулой спирта (ω_0). Последний можно рассчитать исходя из площади сечения метиленовой цепи S и длины молекулы, равной произведению числа метиленовых последовательностей n на проекцию длины связи C—C на ось молекулы a , т.е. $\omega_0 = NaS$. Для оценки величины ω_0 можно воспользоваться данными для парафинов ($S \sim 0.2 \text{ nm}^2$, $a = 0.127 \text{ nm}$) [4]. Сравнение ω и ω_0 показывает, что в элементарных объемах превращения в области перехода первого рода содержится ~ 200 (для нечетных n) и ~ 500 (для четных n) молекул, т.е. область превращения представляет собой домен значительных размеров. Форма и местоположение этого домена, или зародыша, новой фазы определяются соотношением объемной и поверхностной энергий надмолекулярной структуры спиртов, состоящей из стопок ламелей, т.е. кристаллических сердечников и межламелярных „прослоек“.

Сердцевину ламелей образуют плотноупакованные „стержни“ — длинноцепочечные молекулы спиртов, которые связаны между собой так называемым универсальным (ван-дер-ваальсовским) взаимодействием между метиленовыми группами. Межслоевые прослойки состоят из концевых групп — либо CH_3 , либо $\text{CH}_2\text{—OH}$. Последние, как показано методом ИК-спектроскопии [33], образуют протяженные ассоциаты из водородных связей между гидроксильными группами. Из соображений минимизации внутренней энергии естественно предположить, во-первых, что зародыш новой фазы может располагаться в пределах одной ламели, так что внутри его объема не будет находиться элементов поверхности ламели. Во-вторых, фазовая граница не может проходить через часть молекулы, т.е. через наиболее сильные в структуре спирта связи C—C, C—O и C—H, и, по видимому, проходит через относительно слабые ван-дер-ваальсовские связи между молекулами спирта. Таким образом, домен можно представить в виде параллелепипеда, состоящего из параллельно упакованных „стержней“ с основанием, площадь которого составляет площадь сечения 200–500 метиленовых цепей.

Отмеченное выше наличие двух составляющих в твердофазном переходе первого рода в спиртах может быть обусловлено сосуществованием двух квазинеzáвисимых структурных составляющих, участвующих в фазовом переходе, — сердцевин ламелей, образованных метиленовыми последовательностями, и межслоевых промежутков, содержащих водородные связи и группы CH_3 . В связи с этим интересно выяснить соотношение энергетических вкладов двух составляющих в общее изменение энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) при фазовом переходе. Особенно это относится к вкладу от концевых гидроксильных групп, образующих протяженные ассоциаты из водородных связей на поверхности элементарных ламелей. Эти ассоциаты существенно увеличивают температуру плавления спиртов

по сравнению с *n*-парафинами с одинаковым числом атомов углерода в цепи [32].

Рассмотрим энергетическую составляющую системы, состоящей из трех структурных единиц — метиленовых последовательностей ($-\text{CH}_2-$) и двух концевых групп: ($-\text{CH}_2\text{OH}$) и ($-\text{CH}_3$). Суммарная энтальпия перехода ΔH_1 (табл. 1) является интегральной характеристикой и отражает общее уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE_{mol} . В спиртах ММВ складывается из так называемого универсального (ван-дер-ваальсовского) взаимодействия, к которому можно отнести взаимодействие метиленовых групп между собой, а также с концевыми группами ($-\text{CH}_3$), и специфического — между концевыми гидроксильными группами, образующими водородные связи. Количественной мерой ММВ является энергия когезии E_c , определяемая как энергия, необходимая для разрушения межмолекулярных контактов и перевода твердого тела через жидкое состояние в газообразную фазу. Уменьшение же энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE_{mol} происходит вследствие частичного уменьшения энергии когезии E_c при фазовом переходе. Экспериментально определить это уменьшение (ΔE_c) для веществ, состоящих из многоатомных молекул, затруднительно. ΔE_c можно сопоставить с величиной потенциального барьера движения молекулы в локальных жидкоподобных актах движения в твердом теле. Величина этого барьера, определенного экспериментальным путем для застеклованных жидкостей и твердых олигомеров, резко различающихся по характеру ММВ, строению и форме молекул, включая вещества с развитой системой водородных связей, составляет mE_c , где $m = 0.35\text{--}0.4$ [23].

Тогда изменение энергии такой трехкомпонентной системы при фазовом переходе можно представить в виде

$$\begin{aligned} \Delta E_{\text{mol}} &= \Delta E_1 + \Delta E_2 + \Delta E_3 \\ &= N_1 m E_{c1} + N_2 m E_{c2} + N_3 m E_{c3} \\ &= (n/M_c) m E_{c1} + (1/M_c) m E_{c2} + (1/M_c) m E_{c3} \\ &= m(nE_{c1} + E_{c2} + E_{c3})/M_c. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь N_1 , N_2 и N_3 — относительные доли каждой из компонент; n — число молей групп CH_2 в одном моле спирта, равное числу метиленовых групп в одной молекуле спирта; $M_c = nM(\text{CH}_2) + M(\text{CH}_2\text{OH}) + M(\text{CH}_3)$ — молекулярная масса спирта; $M(\text{CH}_2) = 14$ — молекулярная масса группы CH_2 ; $M(\text{CH}_2\text{OH}) = 31$ — молекулярная масса группы CH_2OH ; $M(\text{CH}_3) = 15$ — молекулярная масса группы CH_3 ; E_{c1} , E_{c2} и E_{c3} — энергии когезии групп CH_2 , CH_3 и CH_2OH соответственно. Экспериментально E_c определяется только для низкомолекулярных тел, способных существовать в газовой фазе. Для большей части олигомеров, полимеров и молекулярных кристаллов процессу испарения предшествует деструкция, поэтому энергия когезии для них определяется

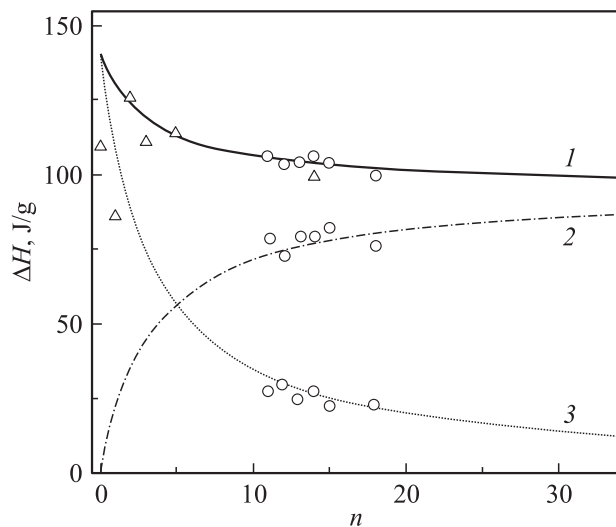


Рис. 5. Изменения энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE_{mol} (кривая 1) и вкладов ΔE_1 (2) и $\Delta E_2 + \Delta E_3$ (3) в зависимости от числа метиленовых групп в алкано-спиртах, рассчитанные по соотношению (4). Кружки — экспериментальные данные, полученные в настоящей работе; треугольники — литературные данные [32].

косвенным путем либо рассчитывается [34,35]. В настоящей работе используются значения энергии когезии, приведенные в монографии [35] для вкладов от групп CH_2 $E_{c1} = 860$ cal/mol, от групп CH_3 $E_{c2} = 990$ cal/mol и водородной связи $E_{c3} = 3200$ cal/mol.

Результаты расчета общего изменения энергии межмолекулярного взаимодействия ΔE_{mol} и отдельных вкладов от внутриламелярного (ΔE_1) и межламелярного ($\Delta E_2 + \Delta E_3$) ММВ по соотношению (4) для фазового перехода первого рода при значении параметра $m = 0.37$ приведены на рис. 5 (кривые 1–3 соответственно). Из рисунка видно, что вклады внутриламелярного и межламелярного взаимодействий в энергетику перехода существенно зависят от длины молекулы спирта. В алкано-спиртах с короткими метиленовыми цепями ($n < 5$) вклад взаимодействия в межламелярных прослойках доминирует за счет водородных связей, а в алкано-спиртах с $n > 30$ основной вклад в энергетику перехода вносит изменение межмолекулярного взаимодействия в кристаллических сердечниках ламелей. В исследуемых в настоящей работе спиртах с длиной цепи $n = 11–18$ следует ожидать, исходя из приведенных на рис. 5 аналитических зависимостей, заметного вклада межламелярного взаимодействия в энергетику перехода.

На рис. 5 кружками показаны полученные в настоящей работе (табл. 1 и 2) экспериментальные данные по энтальпии фазового перехода первого рода ΔH_1 , а также значения q и q_0 . На этом же рисунке приведены литературные данные (треугольники) по энтальпии переходов в алкано-спиртах с короткими цепями [32], показывающие большой разброс значений в алкано-спиртах с предельно короткими цепями. Из рисунка видно, что

теплоты превращения q_0 и q в пределах точности оценки энергии когезии совпадают с величинами ΔE_1 и ΔE_2 , а их суммы ($q_1 + q_2$ и $\Delta E_1 + \Delta E_2$) — с величиной ΔH . Для литературных данных по энтальпии перехода в спиртах выше бутилового также наблюдается удовлетворительное совпадение с расчетной зависимостью. Таким образом, принятая модель хорошо соответствует экспериментальным данным и позволяет оценить относительный вклад в общее изменение энергии перехода от внутриламелярного и межламелярного взаимодействий.

На основе проведенного выше анализа находит объяснение большой разброс заимствованных из литературных источников значений энтальпии перехода в алкано-спиртах с предельно короткими длинами метиленовых цепей. Так, если в алкано-спиртах выше бутилового наблюдается удовлетворительное совпадение с расчетной зависимостью (кривая 1 на рис. 5), то для пропилового и бутилового спиртов экспериментальные точки лежат значительно ниже кривой 1 и располагаются вблизи кривой 2, отвечающей взаимодействию, обусловленному в основном водородными связями. По-видимому, в этих спиртах в закристаллизованном при низких температурах состоянии межмолекулярное взаимодействие метиленовых групп соседних молекул нарушено, а сильные водородные связи образуют своеобразную слоистую структуру.

Список литературы

- [1] J.D. Hoffman, B.F. Decker. *J. Phys. Chem.* **57**, 520 (1953).
- [2] M.G. Broadhurst. *J. Res. Nat. Bur. Stands. A* **66**, 241 (1962).
- [3] P.K. Sullivan. *J. Res. Nat. Bur. Stands. A* **78**, 129 (1974).
- [4] V. Daniel. *Phil. Mag. Suppl.* **10**, 450 (1953).
- [5] P.J. Flory, A. Vrij. *J. Am. Chem. Soc.* **85**, 3548 (1963).
- [6] M.F. Mina, T. Asano, T. Takahashi, I. Hatta, K. Ito, Y. Amemiya. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5616 (1997).
- [7] J. Techoe, D.C. Bassett. *Polymer* **41**, 1953 (2000).
- [8] G.R. Strobl, B. Ewen, E.W. Fischer, W. Piesczek. *J. Chem. Phys.* **61**, 5257 (1974).
- [9] G.R. Strobl. *J. Polym. Sci. Polym. Symp.* **59**, 121 (1977).
- [10] H.L. Casal, D.G. Cameron, H.H. Mantsch. *Can. J. Chem.* **61**, 1736 (1983).
- [11] C. Chang, S. Krimm. *J. Polym. Sci. Polym. Phys. Ed.* **17**, 2163 (1979).
- [12] G. Ungar, N. Masic. *J. Phys. Chem.* **89**, 1036 (1985).
- [13] G. Ungar. *J. Phys. Chem.* **87**, 689 (1983).
- [14] A.S. Vaughan, G. Ungar, D.C. Bassett, A. Keller. *Polymer* **26**, 726 (1985).
- [15] T. Asano, M.F. Mina, I. Hatta. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 1699 (1996).
- [16] T. Yamamoto, K. Nozaki, T. Hara. *J. Phys. Chem.* **92**, 631 (1990).
- [17] S. Abrahamsson, G. Larsson, E. Sydov. *Acta Cryst.* **13 C**, 770 (1960).
- [18] R. Popovitz-Biro, J.L. Wang, J. Majewski, E. Shavit, L. Leisero-witz, M. Lahav. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1179 (1994).
- [19] В.В. Важев. *ЖСХ* **46**, 963 (2005).

- [20] J.-L. Wang, F. Leveiller, D. Jacqueman, K. Kjaer, J. Als-Nielsen, M. Lahav, L. Leiserowitz. *J. Am. Chem. Soc.* **116**, 1192 (1994).
- [21] D.G. Kolp, E.S. Lutton. *J. Am. Chem. Soc.* **73**, 5593 (1951).
- [22] M. Gavish, P.R. Popovitz-Biro, M. Lahav, L. Leiserowitz. *Science* **250**, 973 (1990).
- [23] V.A. Bershtein, V.M. Egorov. *Differential scanning calorimetry of polymers: physics, chemistry, analysis, technology*. Ellis Horwood, N. Y. (1994). 320 p.
- [24] K. Ilee. *Eur. Polym. J.* **10**, 911 (1974).
- [25] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, М. (1976). 584 с.
- [26] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. *Физика размытых фазовых переходов*. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983). 350 с.
- [27] Г.А. Малыгин. *УФН* **171**, 187 (2001).
- [28] М. Фишер. *Природа критического состояния*. Мир, М. (1973). 240 с.
- [29] В. Кенциг. *Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики*. ИЛ, М. (1960). 310 с.
- [30] В.Я. Фрицберг. *Изв. АН СССР. Сер. физ.* **47**, 698 (1983).
- [31] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **43**, 1911 (2001).
- [32] D.M. Small. *The physical chemistry of lipids*. Plenum Press, N. Y.–London (1986). 450 p.
- [33] V. Marikhin, V. Egorov, E. Ivan'kova, L. Myasnikova, E. Radovanova, B. Volchek, D. Medvedeva, A. Jonas. *Macromol. Symp.* **214**, 317 (2004).
- [34] А.А. Аскадский, Л.К. Колмакова, А.А. Тагер, Г.Л. Слонимский, В.В. Коршак. *Высокомолекуляр. соединения А* **19**, 1004 (1977).
- [35] D.W. Van Krevelen. *Properties of polymers correlations with chemical structure*. N. Y. (1972). 480 p.