

07,11,12,13

Гетерогенная природа многостадийных твердофазных переходов в четных нормальных алканах — триаконтане, дотриаконтане и гексатриаконтане

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

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

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

Поступила в Редакцию 16 сентября 2024 г.

В окончательной редакции 16 сентября 2024 г.

Принята к публикации 17 сентября 2024 г.

Проведено прецизионное исследование процесса фазовых превращений при нагревании *n*-алканов: триаконтана $C_{30}H_{62}$, дотриаконтана $C_{32}H_{66}$ и гексатриаконтана $C_{36}H_{74}$ — методом дифференциальной сканирующей калориметрии. Фазовые превращения в твердом состоянии рассмотрены с точки зрения теории размытых фазовых переходов, что позволило на основании анализа формы пиков теплоемкости выделить три индивидуальные стадии в процессах развития переходов и провести их независимый анализ. Установлен единый для рассматриваемых гомологов *n*-алканов механизм структурных трансформаций из исходной моноклинной модификации в ротационную фазу через промежуточные орторомбическую и моноклинную фазы. Каждое из фазовых превращений охарактеризовано в приближении гетерогенного развития фазового перехода. Установлена критическая длина цепи *n*-алкана, необходимая для реализации твердофазного перехода.

Ключевые слова: длинноцепочечные молекулярные кристаллы, *n*-алканы, фазовые переходы, ротационно-кристаллические фазы, дифференциальная сканирующая калориметрия.

DOI: 10.61011/FTT.2024.10.59089.238

1. Введение

Температурный полиморфизм длинноцепочечных *n*-алканов на протяжении многих лет привлекает внимание исследователей по всему миру [1–8] ввиду отсутствия единого мнения о механизме структурных перестроений при переходе из твердого состояния в расплав и обратно. Основное внимание уделялось изучению структурных переходов в *n*-алканах C_nH_{2n+2} с числом атомов углерода в цепи $n < 27$, так как для них удалось достаточно надежно выявить наличие ряда промежуточных фаз, возникающих в процессах нагревания/охлаждения [5,9–14]. Подобные промежуточные фазы между изотропной жидкостью и полностью упорядоченным кристаллическим состоянием получили название ротационных фаз (rotator phase, *R*) [15], для которых характерно наличие дискретного вращения молекул вокруг своих главных осей в кристаллических сердечниках ламелей с определенным числом равновероятных ориентаций для каждой из ротационных фаз.

Важно отметить, что при кристаллизации из расплава *n*-алканы образуют надмолекулярную структуру из пластин, называемых ламелями. Индивидуальные ламели укладываются в плотноупакованные стопки, внутри которых выделяют кристаллический сердечник, построенный из трехмерно упакованных метиленовых последовательностей, и поверхность ламели, образованную концевыми метильными группами. В кристаллах *n*-алканов

рассматривают два типа кристаллических ячеек [16]: основную ячейку (main cell), характеризующую способ укладки ламелей друг относительно друга в стопках, и субъячейку (subcell), описывающую характер укладки метиленовых транс-последовательностей в кристаллических сердечниках индивидуальных ламелей.

В настоящее время для *n*-алканов рассматривают пять различных ротационных *R* фаз в зависимости от длин цепей и исходной симметрии кристаллов [2,3]. Ротационные фазы отличаются друг от друга типами кристаллических основных и субъячеек, а также числом равновероятных ориентаций молекул в субъячейках, связанных с поворотами молекул вокруг своих главных осей. Хорошо охарактеризованными являются три из них: R_I , R_{II} и R_V , характерные именно для *n*-алканов с $n < 27$ атомов углерода [5,9–12]. Однако, для гомологов *n*-алканов с большими значениями n характерны ротационные фазы R_{III} и R_{IV} , малоизученные особенности которых представляют значительный интерес для исследований. В работе [13] установлено, что фаза R_{III} характеризуется триклинной основной элементарной ячейкой, а R_{IV} — моноклинной, при этом в обоих случаях субъячейки — псевдогексагональные. Кроме того, показано, что обе структуры являются однослойными, 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°. В настоящее время точные

параметры как основных, так и субъячеек фаз R_{III} и R_{IV} не определены.

До сих пор остается не выясненной природа факторов, влияющих на процессы температурной реструктуризации n -алканов. В настоящее время установлено, что в R фазах молекулы претерпевают не только вращательные движения вокруг своих длинных осей (вероятно, сопряженные с продольными трансляциями [17]), но и конформационные изменения, нарушающие молекулярную симметрию определенной кристаллической фазы [18,19]. Так как доля молекул с конформационными дефектами увеличивается с ростом длины цепи n , мы предполагаем, что количество дефектных молекул выше некоторой предельной концентрации индуцирует возникновение иной молекулярной симметрии, что приводит к возникновению новых ротационно-кристаллических структур. Например, можно предполагать, что исчезновение плоскости зеркального отражения, перпендикулярной длинной оси молекулы, в n -алканах с четным числом атомов углерода n обуславливает появление структур с молекулами, наклоненными относительно базовых плоскостей ламелей. Однако подобное объяснение различия особенностей R фаз для n -алканов с n ниже и выше $n = 27$ в настоящее время является недоказанным.

Из вышесказанного можно заключить, что существует необходимость проведения дополнительных исследований по выяснению особенностей фазового поведения длинноцепочечных n -алканов. Данная работа посвящена исследованию фазовых превращений в гомологическом ряду четных n -алканов: $C_{30}H_{62}$, $C_{32}H_{66}$, $C_{36}H_{74}$.

n -алканы с четным числом атомов углерода в цепи $28 \leq n \leq 36$ имеют моноклинную структуру (основную ячейку), определенную для гексатриаконтана $C_{36}H_{74}$ [20] с кристаллографическими пространственной $P_{21/a}$ и точечной C_{2h}^5 группами. При этом укладка молекул в ламелях, т.е. субъячейка, характеризуется орторомбической симметрией (пространственная P_{bmm} и точечная D_{2h}^{16} группы).

Среди приведенной выше последовательности четных гомологов в литературе наибольшее внимание уделялось гексатриаконтану $C_{36}H_{74}$. Например, в работах [20–22] определены возможные структуры основных ячеек гексатриаконтана как моноклинные, так и орторомбические. Кроме того, рядом автором [4,23–27] отмечено, что кристаллы n - $C_{36}H_{74}$ демонстрируют твердофазный переход из моноклинной структуры в ротационную фазу R_{III} в диапазоне температур ~ 70 – 75°C . Однако, не менее интересное поведение структуры $C_{36}H_{74}$ проявляется и при более низких температурах [28]. При комнатной температуре гексатриаконтан демонстрирует низкотемпературную моноклинную (M_{011}) модификацию, в которой молекулы наклонены в плоскости bc относительно ламеллярной поверхности. При повышении температуры кристалл демонстрирует уже высокотемпературную моноклинную (M_{101}) модификацию, в которой молекулы наклонены в ac -плоскости, это состояние сохраняется до перехода в ротационную фазу.

Авторы работы [26] предположили, что при переходе от M_{011} к M_{101} должна возникать промежуточная вертикальная структура. Позже эта теория была поддержана авторами работ [29,30], указавшими на возникновение орторомбической (O) модификации. Они предположили, что молекулы переходят из наклонного расположения в bc -плоскости в вертикальную структуру, формируя некоторое промежуточное активированное состояние, и затем повторно наклоняются, но уже в ac -плоскости. Впоследствии авторы работы [31] экспериментально подтвердили появление промежуточной орторомбической O -фазы.

Необходимо подчеркнуть, что фазовый переход между двумя моноклинными фазами при нагревании гексатриаконтана ($T = 72.0$ – 73.5°C) оказывается необратимым, и при последующем охлаждении n -алкан остается в высокотемпературной модификации M_{101} [26,29,30]. Считается, что это связано с тем, что изменение направления наклона молекул в ламелях на $+90^\circ$ или -90° имеет равную вероятность. Таким образом, фаза M_{101} представляет собой поликристалл, что сопровождается появлением множества дефектов, затрудняющих обратимое превращение в процессе охлаждения [29].

Аналогичные исследования проводились для дотриаконтана $C_{32}H_{66}$ [26] 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 [2,4,13,31]). Было выдвинуто предположение: несмотря на то, что соответствующий пик теплоемкости не удалось разрешить, в силу одинаковости 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 [32] 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°C , не наблюдаемый при нагревании.

Триаконтан $C_{30}H_{62}$ менее подробно рассмотрен в литературе [2–4,13]. 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.

В предыдущих наших работах [33–36] уже проводились исследования термодинамических свойств некоторых n -алканов (с n от 16 до 25) и были обнаружены зависимости термодинамических параметров от четности числа атомов углерода в цепи. Методом ДСК установлено, что в длинных n -алканах (в четных начиная с $n = 20$, в нечетных — с $n = 17$) в циклах нагревание–охлаждение переход из твердого состояния в жидкое и обратно осуществляется в два этапа. Впервые показано [37], что при устранении методических погрешностей метода ДСК возможно установить истинные термодинамические параметры фазовых переходов, в частности, наличие истинного температурного гистерезиса. На основании наличия/отсутствия истинного гистерезиса и анализа формы пиков теплоемкости было выявлено, что низкотемпературный твердофазный переход является фазовым переходом I рода (ФП-1), обусловленным изменением типа симметрии упаковки молекул в кристаллических сердечниках наноламелей, а высокотемпературный фазовый переход соответствует переходу II рода (ФП-2) типа порядок–беспорядок, сопровождающийся плавлением/кристаллизацией n -алкана. При этом оказалось, что ФП-1 при нагревании развивается в относительно широком температурном интервале $\Delta T = 1–3^\circ\text{C}$, что позволило отнести такие переходы к размытым фазовым переходам (РФП) [38–40]. Развитая теория подобных переходов [33,37,40] рассматривает гетерогенный механизм протекания структурного перехода путем флуктуационного возникновения устойчивых нанозародышей новой фазы (иной симметрии относительно исходной) в объеме кристалла и последующее распространение возникшей межфазной границы за счет пошагового добавления нанозародышей к области новой фазы.

В связи с вышеописанным, целью настоящей работы является проведение прецизионных исследований процесса фазовых превращений при нагревании n -алканов с $n = 30, 32$ и 36 для установления механизма структурных трансформаций, который, как мы предполагаем, должен быть схожим ввиду одинакового кристаллического строения гомологов. Рассмотрение фазовых превращений с точки зрения теории размытых фазовых переходов позволит впервые на основании анализа формы пиков выделить индивидуальные стадии в развитии многостадийных фазовых переходов и провести их независимый анализ. Это даст возможность выявить особенности гетерогенного развития фазовых переходов, а также установить общность, либо различие их термодинамических параметров. Таким образом, будут дополнены имеющиеся в литературе данные о механизме структурных перестроений в более длинных гомологах n -алканов и в

некоторой степени заполнены существующие пробелы в серии их фазовых превращений.

2. Эксперимент

Для исследования особенностей фазовых превращений в гомологическом ряду четных n -алканов: триаконтан $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ (С30), дотриаконтан $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ (С32) и гексатриаконтан $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$ (С36), были выбраны коммерческие образцы производства Sigma-Aldrich, чистотой 98% для С30 и С36 и 97% для С32.

Методом дифференциальной сканирующей калориметрии исследовались теплофизические свойства n -алканов с помощью калориметра ДСК-500 („Спецприбор“, Россия) в атмосфере азота. Температурная шкала калибровалась по точкам плавления льда (273.1 К) и индия (429.7 К); шкала теплового потока — по теплоемкости лейкосапфира. Вес образцов для испытаний составлял 0.5–1.0 мг для обеспечения минимального термического сопротивления калориметрической ячейки и уменьшения методической погрешности.

Образцы для исследования готовились следующим образом: из коммерческих хлопьевидных порошков отбирались несколько хлопьев-пластинок, которые помещались в калориметрическую кювету в один слой и сверху накрывались крышкой без дополнительного прессования для предотвращения структурных изменений.

Скорость сканирования была выбрана 0.25 К/min, оптимальная для образцов данной массы, чтобы, с одной стороны, достичь наилучшего разрешения пиков теплоемкости, с другой стороны, обеспечить достаточную для регистрации интенсивность пиков теплоемкости.

3. Результаты и обсуждение

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. 1). Такой подход при повторном нагревании позволяет установить, являются ли наблюдаемые переходы обратимыми.

На термограммах рис. 1 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 62.1°C в С32, вероятно, обусловлен низкоэнергетическим переходом исходной орторомбической фазы в моноклинную [13]. Наличие орторомбической фазы может быть вызвано меньшей чистотой гомолога по сравнению с другими образцами и связано с большей дефектностью, обусловленной присутствием минимального количества

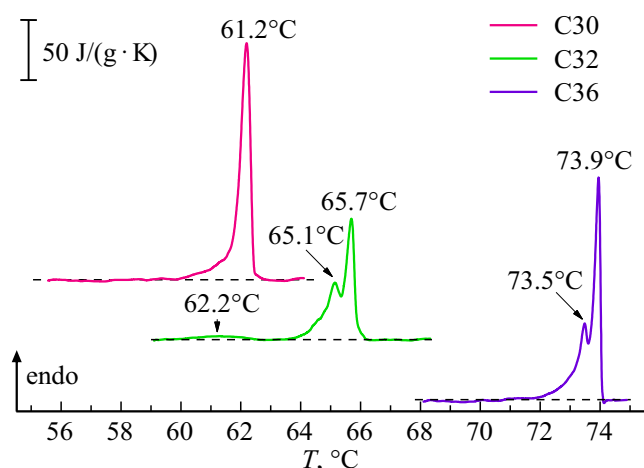


Рис. 1. ДСК термограммы нагревания образцов триакоктана (С30), дотриакоктана (С32) и гексатриакоктана (С36) в области твердофазных переходов.

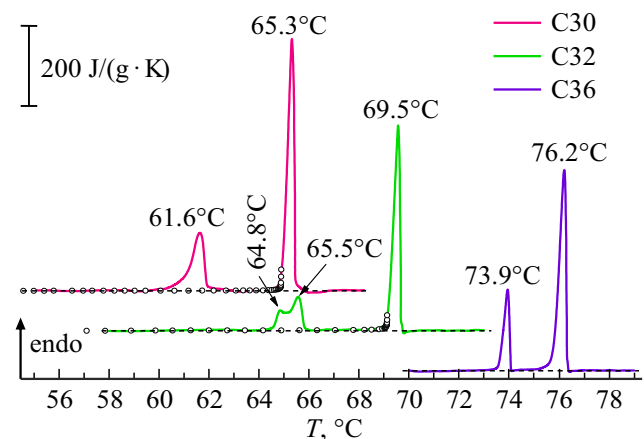


Рис. 2. Термограммы повторного нагрева образцов триакоктана (С30), дотриакоктана (С32) и гексатриакоктана (С36) до состояния расплава. Кружками представлены расчетные зависимости по соотношению (1).

ближайших гомологов других *n*-алканов. Появление орторомбической фазы вместо энергетически стабильной моноклинной фазы характерно для образцов с чистотой < 98% [20,21,23].

На втором этапе исследования с целью установления обратимости твердофазных переходов для каждого из образцов проводился повторный нагрев с „полным циклом“: твердофазный переход + плавление (рис. 2). 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. 1). 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.

Из сравнения рис. 1 и рис. 2, можно заключить, что низкотемпературный переход в гексатриакоктане (при 73.5°C) является необратимым фазовым переходом, вероятно, связанным с переходом между двумя моноклинными модификациями. В гомологах триакоктана и дотриакоктана отсутствуют необратимые фазовые переходы. Наблюдаемые небольшие изменения в форме пиков, особенно в дотриакоктане, мы связываем с наличием конформационных дефектов в исходных образцах из-за их недостаточной чистоты.

Как видно из рис. 2, все кривые демонстрируют низкотемпературный пик твердофазного перехода с $T_{\max 1}$, а также высокотемпературный пик плавления с $T_{\max 2}$. При этом заметна разница как энтальпий переходов, пропорциональных площади пиков, так и температур $T_{\max 1}$ и $T_{\max 2}$. Следует отметить, что форма эндотермических пиков при температуре $T_{\max 1}$ для каждого из исследованных материалов имеет свои особенности. Такая картина в общем виде соответствует результатам, представленным в ранее опубликованных работах [4,8,32].

Для полноценного анализа особенностей пиков твердофазных переходов, включая необратимый переход, были выбраны кривые ДСК повторного нагрева образцов триакоктана и дотриакоктана (рис. 2, С30 и С32), так как повторный нагрев позволяет в заметной степени устранить конформационные дефекты, влияющие на форму ФП-1. Для гексатриакоктана такой подход дополнительно устраняет необратимый фазовый переход, поэтому, в этом случае для анализа была выбрана кривая ДСК нагрева исходного образца (рис. 1, С36), учитывая в дальнейшем возможные отличия от остальных образцов.

Для корректного выделения эндотермического пика фазового перехода I рода на кривой ДСК, необходимо устранить вклад в теплоемкость более высокотемпературного эндотермического пика фазового перехода II рода. Как было показано в работах Ландау [41] для фазовых переходов II рода, пик C_p имеет λ -образную форму, описываемую при температурах $T < T_{\max 2}$ степенной функцией типа

$$C_p(T) = \alpha(T_{\max 2} - T)^{-0.5}, \quad (1)$$

где α — константа; $T_{\max 2}$ — температура фазового перехода II рода.

На рис. 2 для низкотемпературной части пика $T_{\max 2}$ светлыми кружками представлены расчетные зависимости C_p по соотношению (1), которые наилучшим образом совпадают с экспериментальными данными при значениях параметров для триакоктана

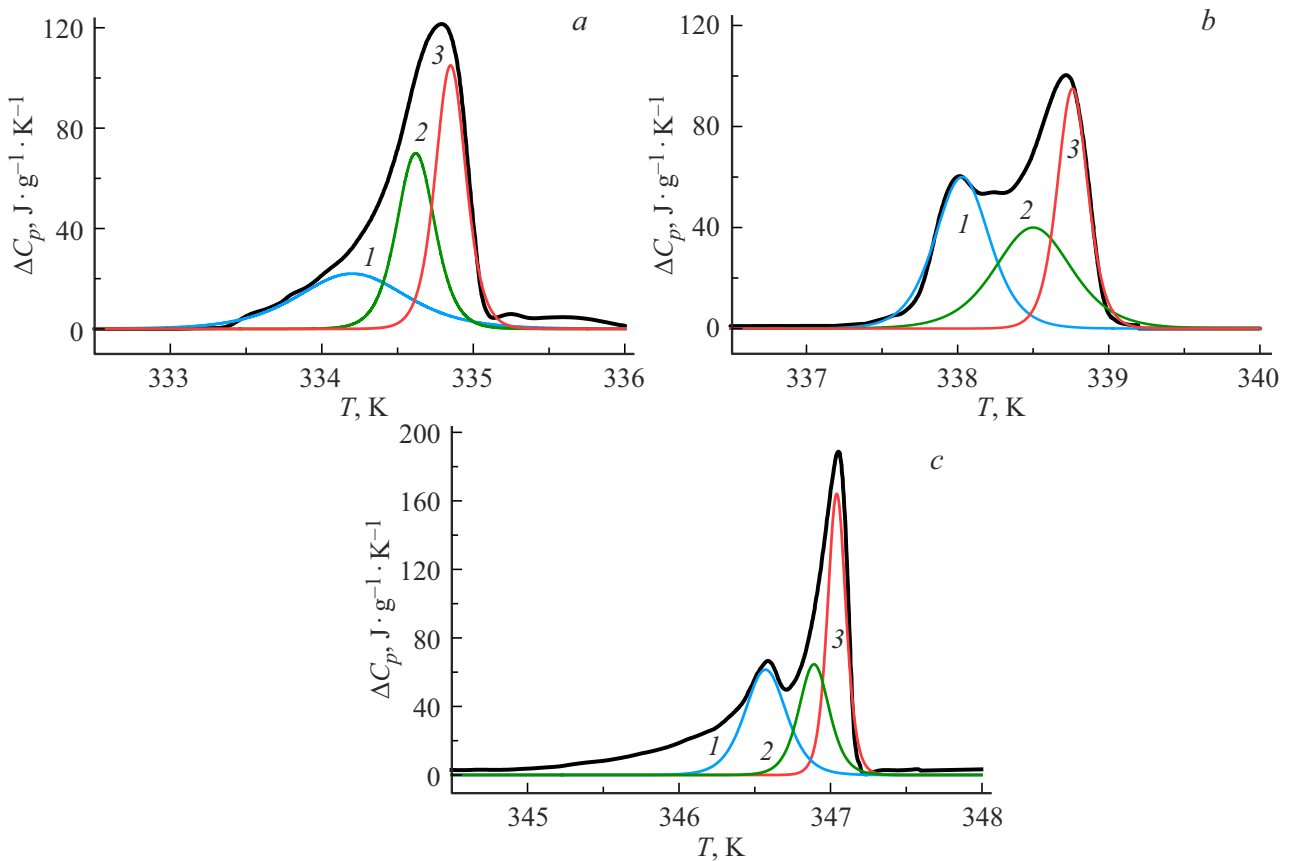


Рис. 3. Разложение экспериментальных пиков теплоемкости (черные кривые), соответствующих твердофазным переходам в триакоктане (а), дотриакоктане (b) и гексатриакоктане (с), на симметричные составляющие (1, 2, 3).

$\alpha = 1.5$, $T_{\max 2} = 338.1 \text{ K}$; для дотриакоктана $\alpha = 2.2$, $T_{\max 2} = 342.3 \text{ K}$. Так как расчетная степенная зависимость может быть продолжена и в область температур, соответствующих фазовому переходу I рода, это позволяет, после вычитания из экспериментальной зависимости C_p расчетной составляющей в области $T_{\max 1}$, уточнить форму пика, соответствующего фазовому переходу I рода. Для гексатриакоктана данный подход применить не удастся, ввиду отсутствия на исходной кривой ДСК пика плавления, поэтому проводилось вычитание базовой линии, проведенной с учетом полученных смещений для двух других образцов.

Используя вышеописанные подходы были выделены эндотермические пики, отвечающие структурным фазовым переходам I рода (рис. 3, черные кривые). Действительно, форма этих пиков оказалась явно несимметричной, что позволяет предположить наличие нескольких составляющих. Эти особенности формы пиков будут рассмотрены ниже.

Анализ пиков, полученных вышеуказанным способом, проводился согласно теории размытых фазовых переходов (РФП) [38,40] применительно к Λ -образным твердофазным переходам первого рода. В работе [42] получено соотношение для температурной зависимости

теплоемкости при размытом фазовом переходе в виде

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

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

Параметр B в приведенном выше соотношении (2) содержит наиболее интересную информацию о физической природе фазового перехода, так как он связан с величиной пика теплоемкости ΔC_m :

$$\Delta C_m = \frac{q_0 B}{4T_0}, \quad (3)$$

где q_0 — теплота превращения (энтальпия), и элементарным объемом превращения ω :

$$B = \frac{\omega \rho q_0}{k_0 T_0}, \quad (4)$$

где k_0 — постоянная Больцмана, ρ — плотность. Параметр B является структурно чувствительным параметром, так как определяет в материалах с размытыми

Таблица 1. Термодинамические параметры фазовых переходов в исследуемых образцах

Образец	№ пика	T_0	q_0	B	ΔC_m	ω	Фазовый переход
		К	J/g		J/gK	nm ³	
Триаконтан C30	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 C32	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 C36	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	$M_{101} \rightarrow R_{III}$

фазовыми переходами объемы зародышей новой фазы. Из соотношения (3) можно найти значения удельной теплоты (энтальпии) превращения q_0 , из соотношения (4) — элементарный объем превращения ω .

Выше отмечалось, что полученные экспериментально пики фазовых переходов первого рода в исследованных образцах *n*-алканов имеют асимметричную форму. Однако согласно теории РФП, пики теплоемкости размытых фазовых переходов I рода должны иметь симметричную Λ -образную форму, описываемую соотношением (2). В этой связи, согласно разработанному нами методу, подробно описанному в работе [35], было произведено разделение асимметричных пиков на симметричные составляющие. Одним из критериев при таком разделении служит условие равенства энтальпии экспериментально полученного асимметричного пика сумме энтальпий составляющих этот пик симметричных пиков. Результаты такого разделения представлены на рис. 3 (кривые 1, 2, 3), а параметры, рассчитанные по соотношениям (2,3,4) — в табл. 1 (полагая, что плотность кристаллов $\rho(C30) = 0.810$; $\rho(C32) = 0.812$; $\rho(C36) = 0.814 \text{ г}\cdot\text{см}^{-3}$ [43]). Для гексатриаконтана 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.

Из рис. 3 видно, что для каждого из рассматриваемых образцов пик твердофазного перехода из исходной моноклинной структуры в ротационную фазу состоит из нескольких симметричных составляющих Λ -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 видно из

табл. 1, 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 увеличивающиеся и с ростом длины цепи *n*-алкана.

Таким образом, во всех трех образцах можно провести соотношение пиков теплоемкости с протекающими фазовыми превращениями (см. табл. 1). Пик теплоемкости № 3, имеющий наибольшую интенсивность, мы относим к переходу в ротационное состояние вещества (в фазу R_{III}). Аналогичный эффект наблюдался в более коротких *n*-алканах [2–6]. Как отмечалось выше, должен наблюдаться переход $M_{011} \rightarrow M_{101}$ до перехода в ротационное состояние, 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.

4. Характеристика зародышей новых фаз в гомологическом ряду *n*-алканов

Как показано в нашей предыдущей работе [36], в большой группе *n*-алканов как с четным числом атомов углерода в цепи, так и с нечетным, твердофазный переход также является многостадийным процессом. Полученные в настоящей работе значения ω позволяют составить общую картину изменения фазовых объемов в зависимости от длины цепи *n*. На рис. 4 представлены

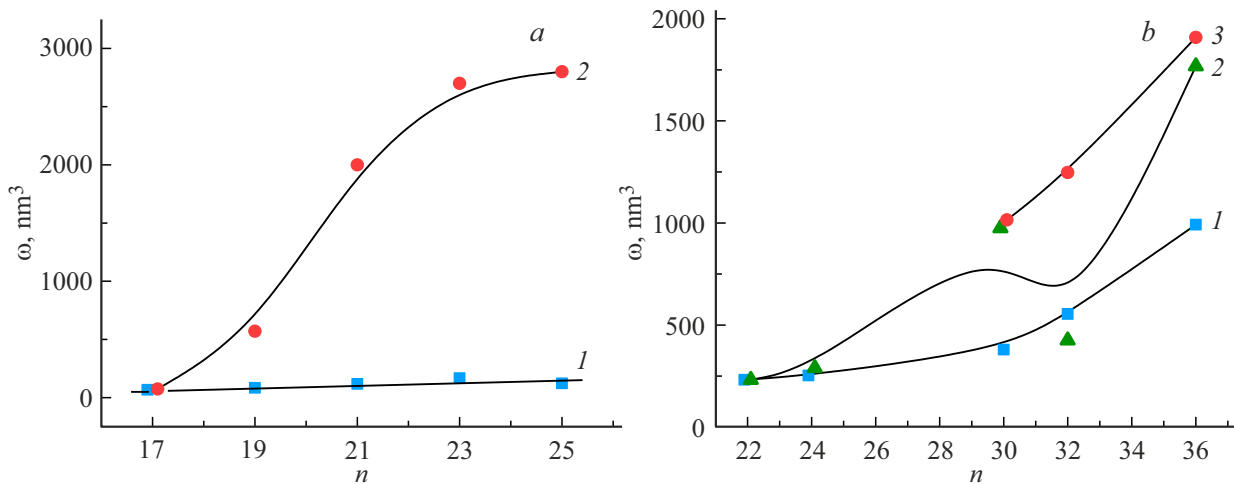


Рис. 4. Элементарные объемы превращения ω на первой (кривые 1), второй (кривые 2) и третьей (кривая 3) стадиях фазового перехода в *n*-алканах с нечетным (а) и четным (б) числом углеродных атомов в цепи.

такие зависимости для *n*-алканов с нечетным (рис. 4, а) и четным *n* (рис. 4, б).

Представленные на рис. 4, а и рис. 4, б результаты демонстрируют существенные различия в характере поведения зависимостей $\omega(n)$ для четных и нечетных *n*-алканов.

Если на первой стадии твердофазных переходов для нечетных *n*-алканов (рис. 4, а, кривая 1) элементарные объемы превращения ω почти не зависят от длины цепи, что наблюдается и для коротких четных *n*-алканов (рис. 4, б, кривая 1), то с ростом длины цепи четных *n*-алканов характерно непрерывное возрастание объемов ω почти в два раза при сравнительно небольшом увеличении числа атомов углерода в цепи (от 24 до 32) и последующее более резкое возрастание ω в области $n = 32\text{--}36$ до значений около 1000 nm^3 .

На второй стадии переходов как для четных, так и для нечетных *n*-алканов наблюдается резкое возрастание объемов нанозародышей, вплоть до $\omega \approx 2000\text{--}3000\text{ nm}^3$. При этом в нечетных *n*-алканах зависимости $\omega(n)$ характерен непрерывный рост (рис. 4, б, 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 сложный характер, но при этом демонстрирует рост до $\omega \approx 2000\text{ nm}^3$, что можно сравнить с участком для $n = 19\text{--}21$ на рис. 4, а и предположить выход на насыщение при $n \sim 40\text{--}44$.

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, так как именно на ней происходит переход в ротационную фазу, как и на второй стадии нечетных и коротких четных *n*-алканов.

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

Образец	$L_0(O)$ [44]	$L_0(M_{101})$	$L_0(R_{III})$
	nm	nm	nm
Триаконтан С30	4.00	3.90	4.03
Дотриаконтан С32	4.27	4.16	4.30
Гексатриаконтан С36	4.76	4.64	4.84

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 β — 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 [44], а $c = 4.827\text{ nm}$ и $\beta = 106.0^\circ$ для M_{101} в С36 определены в статье [31]. Параметры *c* и углы β 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 субъячейки до сих пор не определены. Однако, основываясь на данных работы [13], 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. 2.

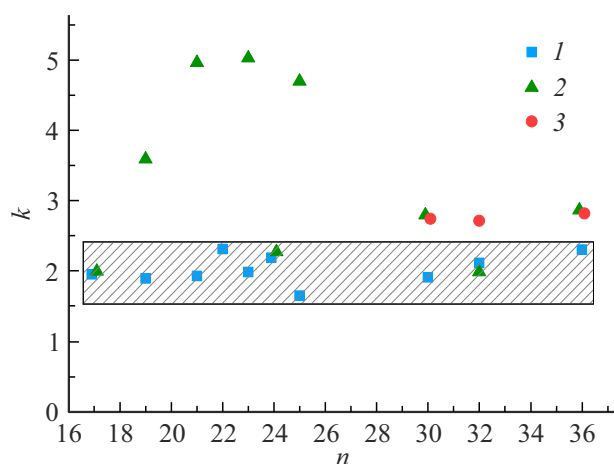


Рис. 5. Зависимость количества ламелей *n*-алканов от числа углеродных атомов в цепи, участвующих в образовании элементарного объема ω на первой (1), второй (2) и третьей (3) стадиях фазового превращения.

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 [36]. Так как обе фазы R_I и R_{II} имеют вертикальное расположение молекул относительно базовых плоскостей ламелей, то толщину ламелей L_0 для всех коротких *n*-алканов можно приближенно рассчитать по выражению $L_0 = l_0 \cdot n$, где $l_0 = 0.1273$ nm — величина проекции связи C—C на ось молекулы.

Оценив толщину (L) нанозародышей по зависимости $L = 1.1 \cdot \omega^{1/3}$ [33], можно определить в каком количестве ламелей (k) *n*-алкана располагается нанозародыш, так как $k = L/L_0$. На рис. 5 представлены результаты такого расчета, проведенного на основании данных ω из рис. 4 и рассчитанных значений L_0 .

Из рис. 5 видно, что наблюдаемое на рис. 4 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 C30, C32 и C36 на начальных стадиях перехода, составляет две ламели, затем возрастает до трех, что в целом соответствует более коротким *n*-алканам, исследованным нами ранее.

5. Пороговая длина цепи *n*-алкана для реализации твердофазного перехода

Как было видно из рис. 4, по мере уменьшения длины цепи объемы зародышей как четных, так и нечетных *n*-алканов также уменьшаются. Можно предположить, что существует некоторое значение n_0 , при котором объем зародыша обращается в ноль, т. е. нет образования новой фазы. При исследовании гомологического ряда *n*-алканов представляет значительный интерес определить пороговое значение n_0 реализации твердофазного перехода, т. е., начиная с каких длин цепей становятся возможными структурные перестроения в твердой фазе.

Оказалось, что анализ энергетических составляющих минимума свободной энергии Гиббса (ΔG), определяемой соотношением между объемной и поверхностной энергиями элементарного фазового объема, позволяет установить минимальную длину цепи n_0 , при которой возможно образование зародышей новой фазы.

При рассмотрении ΔG в ламеллярной структуре полимеров, в частности, при выводе известного уравнения Томсона–Гиббса, обычно пренебрегают вкладом поверхностной энергии от боковых граней кристалла. Обусловлено это тем, что в складчатых полимерных ламелях торцевая поверхностная энергия (γ_1) значительно превосходит поверхностную энергию боковых граней кристалла (γ_2). В длинноцепочечных молекулярных кристаллах, в частности, в *n*-алканах, величины γ_1 и γ_2 различаются не так сильно, так как они пропорциональны энергии когезии (E_c) групп $-\text{CH}_3$ ($E_c = 4.14$ kJ/mol) и групп $-\text{CH}_2-$ ($E_c = 3.60$ kJ/mol), образующих соответственно торцевые и боковые поверхности элементарного объема [45]. Поэтому в *n*-алканах необходимо учитывать вклад боковой поверхностной энергии в свободную энергию Гиббса. В этом случае рассмотрим элементарный объем превращения ω с квадратным поперечным сечением площадью a^2 и толщиной нанозародыша $L = l_0 \cdot n \cdot k$, где $l_0 = 0.1273$ nm — величина проекции связи C—C на ось молекулы, n — число атомов углерода в цепи *n*-алкана, а k — число ламелей, входящих в нанозародыш. Следовательно, ΔG будет определяться следующим соотношением

$$\Delta G = -a^2 l_0 n k \Delta q(n) + 2a^2 \gamma_1 + 4a l_0 n k \gamma_2, \quad (5)$$

где $\Delta q(n)$ — энтальпия плавления, которая зависит от длины цепи *n*-алкана n . Эта зависимость экспериментально установлена и имеет следующий вид: $\Delta q(n) = 4.1 \cdot n - 11$ (kJ/mol) [4].

Выражение для параметра a элементарного объема превращения ω может быть получено дифференцированием уравнения (5) по этому параметру и приравниванием полученного выражения нулю

$$a = 2l_0 n k \gamma_2 (l_0 n k \Delta q(n) - 2\gamma_1)^{-1}. \quad (6)$$

Далее, так как величина a должна быть положительной, то есть, $a > 0$, получаем с учетом приведенной выше экспериментальной зависимости $\Delta q(n)$ следующее неравенство

$$l_0nk\Delta q(n) - 2\gamma_2 > 0. \quad (7)$$

Нахождение целочисленных значений n , при которых выполняется это неравенство, позволяет определить пороговое значение n_0 , при котором становится возможной реализация твердотельного фазового перехода в n -алканах, то есть образование зародыша новой фазы. Для решения квадратного уравнения в левой части неравенства необходимо оценить величину торцевой поверхностной энергии γ_2 ламели, поверхностный слой которой в n -алканах состоит из групп $-\text{CH}_3$. Величина γ_2 определяется долей энергии когезии, одной группы $-\text{CH}_3$ ($\sim 0.4E_c$ [33]), приходящейся на площадь поперечного сечения одной молекулы n -алкана (S). Последняя для всех кристаллических сердечников ламелей низшей категории симметрии (триклинная, моноклинная, орторомбическая) составляет величину $S \sim 0.16 \text{ nm}^2$. Отношение $0.4E_c/S$ дает искомую величину $\gamma_2 \approx 17 \text{ erg/cm}^2$.

Следует заметить, что полученное оценочное значение торцевой поверхностной энергии ламелей n -алканов значительно уступает поверхностной энергии складчатых ламелей полиэтилена, составляющей 87 erg/cm^2 [46]. Обусловлено это тем, что складчатая поверхность последних состоит из так называемых регулярных складок, состоящих из нескольких гош-изомеров, значительно повышающих избыточную энергию поверхностного слоя ламелей. В то же время боковая поверхностная энергия ламелей n -алканов должна быть равна боковой поверхностной энергии складчатых ламелей полиэтилена, так как они имеют одинаковую внутреннюю структуру, образуемую группами $-\text{CH}_2-$.

Решение квадратного уравнения в левой части неравенства (7) позволяет определить пороговое целочисленное значение $n_0 = 4$, при котором это неравенство выполняется.

Таким образом, твердофазный переход должен осуществляться во всех n -алканах, содержащих в цепи 4 и более атомов углерода. Однако твердофазный переход может быть экспериментально не выявлен, так как температура этого перехода может оказаться в непосредственной близости к температуре плавления/кристаллизации.

6. Заключение

В результате данной работы удалось впервые установить единую последовательность многостадийных фазовых превращений в твердом состоянии в гомологическом ряду четных n -алканов: триаконтан $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ у дотриаконтан $\text{C}_{32}\text{H}_{66}$ и гексатриаконтан $\text{C}_{36}\text{H}_{74}$. 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.

Анализ полученных данных позволил рассчитать пороговую длину цепи, начиная с которой в ламеллярных кристаллах n -алканов становятся возможными твердофазные переходы. Оказалось, что твердофазный переход, сопровождающийся изменением типа симметрии кристаллов, может осуществляться в n -алканах содержащих в цепи 4 и более атомов углерода.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] M.G. Broadhurst. J. Res. Natl. Bur. Stand. **66A**, 3, 241 (1962).
- [2] E.V. Sirota, H.E. King, D.M. Singer, H.H. Shao. J. Chem. Phys. **98**, 7, 5809 (1993).
- [3] E.V. Sirota, D.M. Singer. J. Chem. Phys. **101**, 12, 10873 (1994).

- [4] A.-J. Briard, M. Bouroukba, D. Petitjean, N. Hubert, M. Dirand. *J. Chem. Eng. Data* **48**, 3, 497 (2003).
- [5] S. Nene, E. Karhu, R.L. Flemming, J.L. Hutter. *J. Cryst. Growth* **311**, 4770 (2009).
- [6] E. Blázquez-Blázquez, R. Barranco-García, M.L. Cerrada, J.C. Martínez, E. Pérez. *Polymers* **12**, 6, 1341 (2020).
- [7] D. Cholakova, K. Tsvetkova, S. Tcholakova, N. Denkov. *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* **634**, 127926 (2022).
- [8] C.M. Earnest, J. Jones, A. Dunn. *Thermo* **2**, 302 (2022).
- [9] J. Doucet, I. Denicoló, A.F. Craievich. *J. Chem. Phys.* **75**, 3, 1523 (1981).
- [10] J. Doucet, I. Denicoló, A.F. Craievich, A. Collet. *J. Chem. Phys.* **75**, 10, 5125 (1981).
- [11] I. Denicoló, J. Doucet, A.F. Craievich. *J. Chem. Phys.* **78**, 3, 1465 (1983).
- [12] G. Ungar. *J. Phys. Chem.* **87**, 4, 689 (1983).
- [13] J. Doucet, I. Denicoló, A.F. Craievich, C. Germain. *J. Chem. Phys.* **80**, 4, 1647 (1984).
- [14] M. Dirand, M. Bouroukba, V. Chevallier, D. Petitjean, E. Behar, V. Ruffier-Meray. *J. Chem. Eng. Data* **47**, 2, 115 (2002).
- [15] A. Müller. *Proc. Royal Soc.* **A138**, 836, 514 (1932).
- [16] А.И. Китайгородский. Молекулярные кристаллы. Наука, М. (1971). 424 с.
- [17] B. Ewen, D. Richter. *J. Chem. Phys.* **69**, 7, 2954 (1978).
- [18] J.-P. Gorce, S.J. Spells, X.-B. Zeng, G. Ungar. *J. Phys. Chem. B* **108**, 10, 3130 (2004).
- [19] P.A.S.R. Wickramarachchi, S.J. Spells, D.S.M. de Silva. *J. Phys. Chem. B* **111**, 7, 1604 (2007).
- [20] H.M.M. Shearer, V. Vand. *Acta Cryst.* **9**, 379 (1956).
- [21] P.W. Teare. *Acta Cryst.* **12**, 294 (1959).
- [22] A. Keller. *Philos. Mag.* **6**, 329 (1961).
- [23] A.A. Schaerer, C.J. Busso, A.E. Smith, L.B. Skinner. *J. Am. Chem. Soc.* **77**, 2017 (1955).
- [24] P.R. Templin. *Ind. Eng. Chem.* **48**, 154 (1956).
- [25] P.K. Sullivan. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **78A**, 2, 129 (1974).
- [26] K. Takamizawa, Y. Ogawa, T. Oyama. *Polym. J.* **14**, 6, 441 (1982).
- [27] C.M.L. Atkinson, M.J. Richardson. *Trans. Faraday Soc.* **65**, 1749 (1969).
- [28] P.K. Sullivan, J.J. Weeks. *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **74A**, 2, 203 (1970).
- [29] T. Asano. *J. Phys. Soc. Jpn.* **54**, 4, 1403 (1985).
- [30] T. Asano, Md.F. Mina, I. Hatta. *J. Phys. Soc. Jpn.* **65**, 6, 1699 (1996).
- [31] Md.F. Mina, T. Asano, H. Takahashi, I. Hatta, K. Ito, Y. Amemiya. *Jpn. J. Appl. Phys.* **36**, 5616 (1997).
- [32] K.-i. Tozaki, H. Inaba, H. Hayashi, C. Quan, N. Nemoto, T. Kimura. *Thermochimica Acta* **397**, 155 (2003).
- [33] В.М. Егоров, В.А. Марихин. *ФТТ* **58**, 12, 2482 (2016).
- [34] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова, П.Н. Якушев. *ФТТ* **59**, 10, 2044 (2017).
- [35] В.М. Егоров, А.К. Борисов, В.А. Марихин. *ФТТ* **63**, 3, 406 (2021).
- [36] А.К. Борисов, В.А. Марихин, В.М. Егоров. *ФТТ* **66**, 5, 752 (2024).
- [37] В.М. Егоров, В.А. Марихин, Л.П. Мясникова. *Высокомолек. соед.* **47Б**, 2191 (2005).
- [38] М. Фишер. *Природа критического состояния*. Мир, М. (1968). 221 с.
- [39] Б.Н. Ролов, В.Э. Юркевич. *Физика размытых фазовых переходов*. Изд-во Ростов. ун-та, Ростов (1983). 350 с.
- [40] Г.А. Малыгин. *УФН* **171**, 187 (2001).
- [41] Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц. *Статистическая физика*. Наука, М. (1976). 514 с.
- [42] Г.А. Малыгин. *ФТТ* **43**, 1911 (2001).
- [43] W.M. Haynes. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* (96th ed.). CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL. (2015). 2677 p.
- [44] S.C. Nyburg, J.A. Potworowski. *Acta Cryst. B* **29**, 347 (1973).
- [45] D.W. Van Krevelen. *Properties of polymers correlations with chemical structure*. N. Y. (1972). 480 p.
- [46] Б. Вундерлих. *Физика макромолекул*. Т. 1. Мир, М. (1976). 624 с.

Редактор А.Н. Смирнов