

УДК 541.64:536.7

ОСОБЕННОСТИ ФАЗОВЫХ ПЕРЕХОДОВ ПЕРВОГО РОДА В 1,22-ДОКОСАНДИОЛЕ И 1,44-ТЕТРАТЕТРАКОНДИОЛЕ¹

© 2006 г. В. М. Егоров, В. А. Марихин, Л. П. Мясникова

Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе

Российской академии наук,

194021 Санкт-Петербург, Политехническая ул., 26

Поступила в редакцию 22.02.2006 г.

Принята в печать 26.07.2006 г.

Методом ДСК проведен сравнительный анализ фазовых переходов в диолах с разной длиной цепи [$(\text{CH}_2)_{44}(\text{OH})_2$ и $(\text{CH}_2)_{22}(\text{OH})_2$]. Использование температурного гистерезиса позволило выявить ряд новых эффектов, связанных с особенностями фазовых переходов первого рода. Выполнен количественный анализ параметров переходов на основе теории самосогласованного поля для размытых (Л-образных) переходов первого рода.

ВВЕДЕНИЕ

Структура и свойства у длинноцепочечных α,ω -алкандиолов изучены существенно хуже, чем у *n*-парафинов [1–8]. Вместе с тем эти соединения интересны из-за возможности выяснения влияния типа концевых групп на структуру и свойства кристаллов диолов по сравнению с кристаллами из *n*-парафинов одинаковой длины цепи. Особый интерес к диолам обусловлен также и тем, что концевые гидроксильные группы на базальных плоскостях ламеллярных кристаллов образуют протяженные “полимерные” цепочки из водородных связей. Это приводит к существенному увеличению торцевой поверхностной энергии кристаллов и, как следствие, к изменению их теплофизических характеристик. Настоящая работа является продолжением начатых ранее исследований [9, 10] морфологии и ее трансформации при фазовых переходах в 1,22-докосандиоле (D-22) и 1,44-тетратетракондиоле (D-44), отличающихся в 2 раза длиной цепи.

Экспериментальные данные для этих объектов, полученные методом ДСК при вариации скоростей нагревания и охлаждения, позволили устранить методические погрешности и определить природу и истинные значения термодинами-

ческих параметров фазовых переходов в изученных образцах. Методом ДСК было показано, что при нагревании D-22 переход из твердого состояния в расплав происходит в два этапа, включающих низкотемпературный фазовый переход первого рода (структурный) и более высокотемпературный фазовый переход типа порядок–беспорядок [10]. Однако для D-44 выделить твердофазный переход кристаллической структуры диола из орто- в гексагональную упаковку не удалось, так как плавление при нагревании происходило при одной температуре.

Настоящая работа посвящена дальнейшему изучению калориметрическим методом твердофазных переходов в диолах D-22 и D-44 с целью количественного описания параметров переходов на основе теории самосогласованного поля.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методики синтеза и приготовления образцов α,ω -алкандиолов аналогичны использованным в работе [9, 10]. Масса образца для калориметрических испытаний методом ДСК составляла 1–3 мг. Измерения на стандартно калиброванном калориметре “Perkin-Elmer” (модель DSC-2) проводили в области температур 300–400 К при скоростях нагревания и охлаждения 0.3–10 град/мин.

¹ Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (код проекта 04-03-33176).

E-mail: V.Marikhin@mail.ioffe.ru (Марихин Вячеслав Александрович).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены кривые ДСК, полученные при нагревании (кривые 1 и 2) и охлаждении (кривые 3 и 4) образцов D-22 и D-44. На кривых видны эндо- (при нагревании) и экзотермические (при охлаждении) пики. Как показано в работе [10], для D-22 пики соответствуют твердофазному переходу первого рода (при нагревании – пик с температурой максимума $T_{\max 1}$, при охлаждении – пик с температурой минимума $T_{\min 1}$) и переходу типа порядок–беспорядок второго рода (при нагревании – пик с температурой максимума $T_{\max 2}$; при охлаждении – пик с температурой минимума $T_{\min 2}$). Однако для D-44 при нагревании переход из кристаллического состояния в расплав осуществляется одноэтапно (рис. 1б, кривая 1), тогда как при охлаждении переход расплав–кристалл происходит в два этапа (рис. 1б, кривая 4). Этот результат позволяет предполагать, что при нагревании наблюдаются совмещенные в один пик фазовые переходы первого и второго рода.

С целью проверки данного предположения и разделения переходов в D-44 можно воспользоваться свойством переходов первого рода – наличием температурного гистерезиса, т.е. разницы между температурами переходов при нагревании и охлаждении $\Delta T = T_{\max 1} - T_{\min 1}$ (качественно эта разница видна при сравнении кривых 1 и 4 на рис. 1). Более точное определение величины ΔT методом ДСК, требующее получения экстраполяционных зависимостей вида $T_{\max, \min} = f(v^{1/2})$, где v – скорость сканирования по температуре, было выполнено в предыдущей работе [10]. Для D-22 величина температурного гистерезиса ΔT составила 10.8 К, для D-44 – 6.0 К.

Для экспериментального разделения переходов в D-44 была проделана следующая процедура – образец нагревали до жидкого состояния при 400 К (рис. 1б, кривая 1), а затем охлаждали, минуя первый экзотермический пик, до температуры $T_{\min 2} - \Delta T$ (рис. 1б, кривая 3). Таким образом, в D-44 фиксировали промежуточное фазовое состояние, в котором твердофазный переход первого рода еще не произошел, а упорядочение, связанное с переходом второго рода, уже осуществилось. Повторное нагревание от температуры $T_{\min 2} - \Delta T$ до температуры жидкого состояния (кривая 2) должно в этом случае показать “чистый” переход второго рода, и, значит, пик тепло-

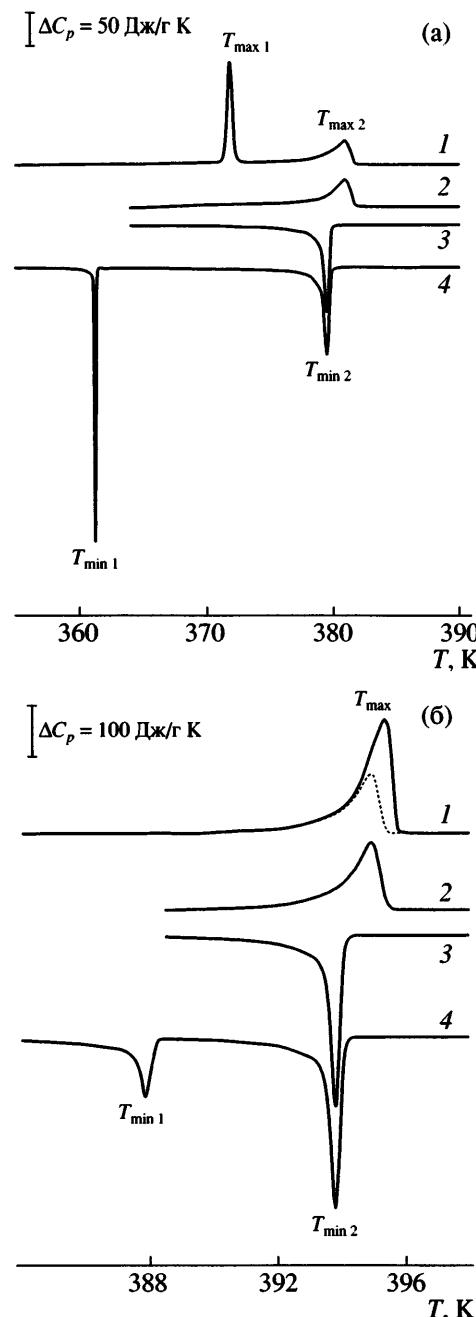


Рис. 1. Кривые ДСК, полученные при нагревании (1, 2) и охлаждении (3, 4) образцов D-22 (а) и D-44 (б). Скорость изменения температуры 0.31 град/мин. Штриховая линия – кривая 2, наложенная для сравнения на кривую 1. Пояснения в тексте.

емкости будет связан только с фазовым переходом типа порядок–беспорядок. Как видно из сопоставления кривых 1 и 2 на рис. 1б, передние фронты пиков ΔC_p совпадают, но в стадии завершения перехода заметно их сильное различие. Нам представляется, что по разнице между пика-

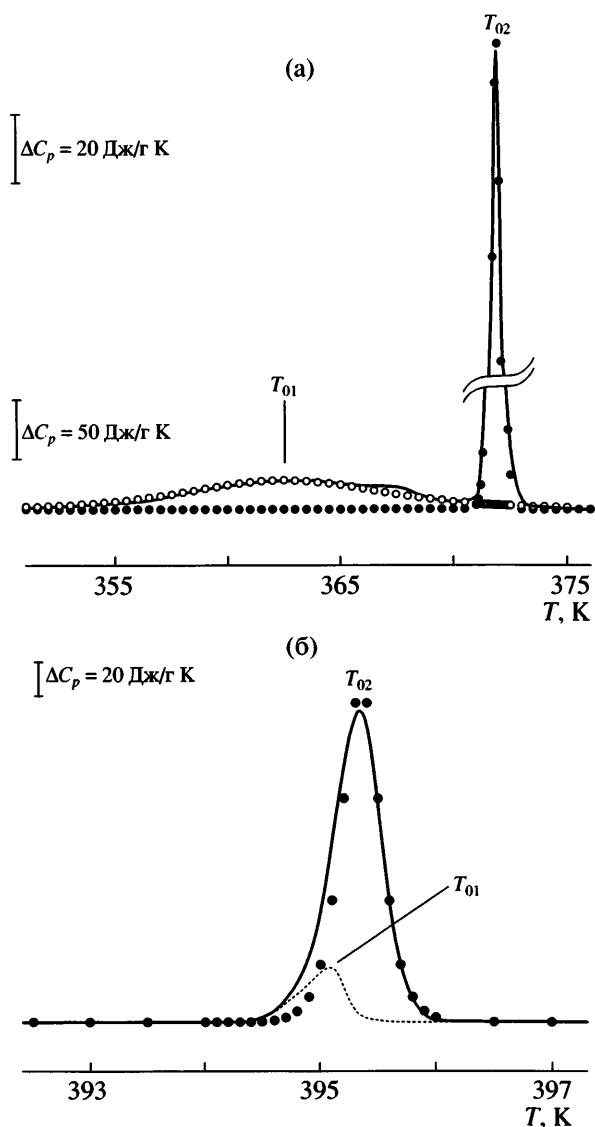


Рис. 2. Результат выделения твердофазного перехода по разнице между пиками на кривых 1 и 2 (рис. 1) для образцов D-22 (а) и D-44 (б) (сплошные кривые), расчетная зависимость (точки), а также разность между исходной (сплошной) и расчетной кривыми для D-44. Пояснения в тексте.

ми на первичных и повторных кривых нагревания можно выделить эндотермические эффекты, которые должны отвечать лишь фазовым переходам первого рода. На рис. 2б в виде сплошной линии представлен результат вычитания двух эндотермических пиков для D-44, соответствующих кривым 1 и 2 на рис. 1б, т.е. часть пика, относящаяся к переходу первого рода.

Проведение подобной процедуры оказалось полезным и для D-22, несмотря на то, что на ис-

ходной кривой ДСК (рис. 1а, кривая 1) явно видно разделение пиков и соответствующих им переходов. Как показывает кривая ДСК повторного нагревания (рис. 1а, кривая 2), в температурной области фазового перехода порядок–беспорядок наблюдается полное совпадение первичных и повторных кривых нагревания. Однако в области низкотемпературного плеча фазового перехода первого рода удалось выделить еще один малый по интенсивности пик T_{01} (сплошная кривая на рис. 2а).

Таким образом, по разнице между пиками на первичных и повторных кривых нагревания были выделены эндотермические эффекты, по форме напоминающие Л-образные (по современной терминологии [11]) пики (рис. 2, сплошные линии). Видно, что разностные пики имеют особенности для образцов D-22 и D-44. В случае D-22 наблюдается дублет, состоящий из двух практически не перекрывающихся по температуре (температуры максимумов пиков T_{01} и T_{02}) и несоизмеримых по температурному интервалу и амплитуде ($\Delta C_{\max 1}$ и $\Delta C_{\max 2}$) пиков. Для D-44 наблюдается только один разностный пик, имеющий несимметричную форму с размытым низкотемпературным плечом.

Анализ параметров пиков (с температурами максимумов T_{01} и T_{02} для D-22 и T_{02} для D-44), полученных указанным выше способом, проводили согласно теории самосогласованного поля [12, 13] применительно к Л-образным размытым переходам первого рода [11]. В этом случае температурная зависимость теплоемкости имеет вид

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

где T_0 – температура фазового перехода первого рода, ΔC_m – максимальное значение теплоемкости при $T = T_0$, B – атермический параметр. Для D-22 расчет производили по каждому из пиков со значениями T_{01} , T_{02} , $\Delta C_{\max 1}$ и $\Delta C_{\max 2}$, соответствующими температурам и амплитудам максимумов пиков.

Обращает на себя внимание асимметрия формы выделенного пика для D-44, позволяющая предположить, что он содержит по крайней мере две составляющие. Для D-44 ввиду несимметричной формы пика расчет выполнили с учетом фор-

Термодинамические параметры фазового перехода первого рода в диолах D-22 и D-44

Образец	T_{01} , К	$\Delta C_{\max 1}$, Дж/г К	B	ω_1 , нм ³	q_1 , Дж/г	ΔE_1 , Дж/г	T_{02} , К	$\Delta C_{\max 2}$, Дж/г К	B	ω_2 , нм ³	q_2 , Дж/г	ΔE_2 , Дж/г	$\Delta E_{\text{ММВ}}$, Дж/г	ΔH , Дж/г
D-22	362.5	2.6	125	21	30	31	371.9	174	3200	206	81	84	115	117
D-44	395.1	—	—	—	13	16	395.35	200	3400	202	93	93	109	106

мы правого (высокотемпературного) плеча, а левую (низкотемпературную) часть пика определяли как зеркальное отражение расчетной правой части. На рис. 2 точками показаны результаты расчетов теплоемкости на основании экспериментальных значений ΔC_m и T_0 , суммированных в таблице. Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей наблюдалось при значениях параметра B , также указанных в таблице. На рис. 2б для D-44 штриховой линией при более низких температурах показан дополнительный пик ΔC_p , получившийся в результате вычитания исходной и расчетной кривых. Он имеет сравнительно небольшую амплитуду и сильную асимметрию, т.е. в принципе также может быть разложен на составляющие, однако точность эксперимента не позволяет провести разложение надежно. По этой причине расчет теплоемкости по приведенному выше соотношению не проводили; в таблице даны только значения температуры максимума и энталпии пика.

Параметр B содержит наиболее интересную информацию о физической природе фазового перехода, поскольку он связан определенными соотношениями с величиной пика теплоемкости ΔC_m ($\Delta C_m = qB/4T_0$, где q – теплота превращения) и элементарным объемом превращения ω ($B = \omega\rho q/kT_0$, где k – постоянная Больцмана, ρ – плотность). Последний представляет собой структурно чувствительный параметр, определяющий в материалах с размытыми фазовыми переходами область зародышеобразования новой фазы [11]. Из первого соотношения были найдены значения удельной теплоты (энталпии) превращения, из второго – элементарный объем превращения $\omega = (kT_0/\rho q)B$ (при плотности кристаллов диолов $\rho = 1.05$ г/см³ [3]). Полученные результаты также приведены в таблице.

Из сравнения значений ω_2 видно, что элементарные объемы областей зародышеобразования новой фазы, связанные с более интенсивными пиками (T_{02} на рис. 2), практически одинаковы для D-22 и D-44. В то же время ω_2 для D-22 на порядок

больше ω_1 , а их отношение не пропорционально отношению теплот q_2/q_1 . По-видимому, такое различие обусловлено особенностями надмолекулярной структуры диолов. Для выяснения этих особенностей сопоставим полученные значения ω с объемом, занимаемым одной молекулой диола ω_0 . Величину ω_0 можно рассчитать, исходя из площади сечения метиленовой цепи S и длины молекулы L , равной произведению числа метиленовых последовательностей N на проекцию длины последовательности на ось молекулы a , т.е. $\omega_0 = NLaS$. Для оценки ω_0 можно воспользоваться данными для парафинов ($S \sim 0.2$ нм², $a = 0.127$ нм) [4]. Расчет дает $\omega_0 \sim 0.51$ нм³ для D-22 и ~ 1.1 для D-44. Сравнение ω_2 и ω_0 показывает, что в элементарных объемах превращения в области перехода первого рода содержится ~ 400 и ~ 185 молекул для D-22 и D-44, соответственно, т.е. область превращения захватывает достаточно большой домен. Учитывая, что на поверхности ламелей содержатся водородные связи, отмеченную выше разницу в отношениях ω_2/ω_1 и q_2/q_1 для D-22 можно объяснить, если предположить, что элементарный объем превращения ω_1 коррелирует только с частью объема элементарной ячейки, содержащей водородные связи, т.е. с объемом, приходящимся на межламеллярную “прослойку”. Действительно, объем последней по порядку величины для D-22 составляет ~ 0.1 от объема элементарной ячейки ω_0 ($\omega_0 \times 2/22$), а отношение $\omega_1/\omega_0 \times 2/22 \sim 400$ практически совпадает с числом молекул D-22 в элементарном объеме превращения $\omega_0 \sim 400$.

Таким образом, наличие для обоих диолов двух эндотермических пиков в твердофазном переходе первого рода может быть обусловлено существованием двух квазинезависимых структурных составляющих, участвующих в фазовом переходе. Приведенное выше сопоставление элементарных объемов превращения в D-22 с микроскопическими размерами макромолекул позволяет связать фазовый переход с энергетическими изменениями, происходящими в определенной

степени независимо в кристаллических сердцевинах ламелей, образованных метиленовыми последовательностями, и в межслоевом пространстве, содержащем водородные связи. В связи с этим важно выяснить соотношение энергетических вкладов двух составляющих в общее изменение энергии межмолекулярного взаимодействия (ММВ) при фазовом переходе. Особый интерес представляет вклад от концевых гидроксильных групп, которые, образуя протяженные последовательности из водородных связей на поверхности элементарных ламелей, препятствуют размежливианию подвижности метиленовой *транс*-последовательности при сохранении *транс*-цепочки (т.е. без конформационных изменений), что существенно увеличивает температуру плавления диолов по сравнению с *n*-парафинами с одинаковым числом атомов углерода в цепи [6].

Рассмотрим энергетическую составляющую системы, состоящей из двух структурных единиц – метиленовых последовательностей ($-\text{CH}_2-$) и концевых групп (CH_2OH). Суммарная энталпия перехода ΔH_{exp} является интегральной характеристикой и отражает общее уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta E_{\text{ММВ}}$. В диолах ММВ складывается из так называемого универсального (ван-дер-ваальсова) взаимодействия метиленовых групп между собой и специфического взаимодействия концевых групп, образующих водородные связи. Приведенное выше сопоставление элементарных объемов превращения позволяет предположить, что теплоты превращения q_1 и q_2 характеризуют изменения специфического ΔE_1 и универсального ΔE_2 межмолекулярного взаимодействия. Количественной мерой ММВ является энергия когезии E_k , определяемая как энергия, необходимая для разрушения межмолекулярных контактов и перевода твердого тела через жидкое состояние в газообразную фазу. Уменьшение энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta E_{\text{ММВ}}$ происходит вследствие частично го уменьшения энергии когезии ΔE_k при переходе из твердого состояния в расплав. Экспериментально определить такое уменьшение для веществ, состоящих из многоатомных молекул, затруднительно. ΔE_k можно сопоставить с величиной потенциального барьера движения молекулы в локальных жидкоподобных актах движения в твердом теле. Этот барьер, определенный экспериментальным путем для застеклованных жидкок-

стей и твердых олигомеров, резко различающихся по характеру ММВ, строению и форме молекул, включая вещества с развитой системой водородных связей, составляет $\sim 0.4E_k$ [14].

Изменение энергии такой двухкомпонентной системы при фазовом переходе можно представить в виде

$$\begin{aligned}\Delta E_{\text{ММВ}} &= \Delta E_1 + \Delta E_2 = n_1 \Delta E_{k1} + n_2 \Delta E_{k2} = \\ &= (N_1/M_d) \Delta E_{k1} + (N_2/M_d) \Delta E_{k2}\end{aligned}\quad (2)$$

Здесь n_1 и n_2 – доли каждой из компонент; N_1 – число молей групп CH_2 в одном моле диола ($N_1 = 20$ для D-22 и $N_1 = 42$ для D-44); N_2 – число молей групп OH в одном моле диола ($N_2 = 2$ для D-22 и D-44); $M_d = M(\text{CH}_2)N_1 + 2M(\text{CH}_2\text{OH})$ – молекулярная масса диола; $M(\text{CH}_2) = 14$ – молекулярная масса группы CH_2 ; $M(\text{CH}_2\text{OH}) = 31$ – молекулярная масса группы CH_2OH ; ΔE_{k1} и ΔE_{k2} – уменьшение энергии когезии за счет понижения (эндо-эффект при нагревании) универсального (ван-дер-ваальсова) и специфического взаимодействия соответственно.

Экспериментально E_k определяется только для низкомолекулярных тел, способных существовать в газовой фазе. Для большей части олигомеров, полимеров и молекулярных кристаллов процессу испарения предшествует деструкция, поэтому энергия когезии для них определяется косвенным путем либо рассчитывается [15, 16]. В настоящей работе используются значения энергии когезии, приведенные в монографии [16] для вкладов от CH_2 -групп $E_{k1} = 3.6 \text{ кДж/моль}$ и водородной связи $E_{k2} = 13.4 \text{ кДж/моль}$.

Результаты расчета по соотношению (2) общего изменения энергии межмолекулярного взаимодействия $\Delta E_{\text{ММВ}}$ и отдельных вкладов от универсального и специфического ММВ приведены в таблице. Видно, что значения теплоты превращения q_1 и q_2 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 . Таким образом, по энергетическим параметрам принятая модель хорошо соответствует экспериментальным данным и позволяет оценить относительный вклад групп CH_2 и CH_2OH в общее изменение энергии перехода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные методом ДСК с использованием температурного гистерезиса, позволили экспериментально выделить твердофазные переходы первого рода в диолах $(\text{CH}_2)_{44}(\text{OH})_2$ и $(\text{CH}_2)_{22}(\text{OH})_2$. Проведен количественный анализ параметров переходов на основе теории самосогласованного поля. Совпадение расчетных и экспериментальных значений теплот двустадийного перехода и корреляция элементарных объемов областей зародышеобразования новой фазы с объемами кристаллического сердечника и межкристаллитной "прослойки", содержащей водородные связи, позволили использовать структурную модель диолов с двумя квазинезависимыми составляющими. Расчетное изменение энергии такой двухкомпонентной системы при фазовом переходе практически совпало с экспериментальными данными.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Kabayashi H., Nakamura N.* // Cryst. Res. Technol. 1995. V. 30. P. 495.
2. *Nakamura N., Setodoi S.* // Acta Cryst. C. 1997. V. 53. P. 883.
3. *Nakamura N., Yamamoto T.* // Acta Cryst. C. 1994. V. 50. P. 946.
4. *Ogawa Y., Nakamura N.* // Bull. Chem. Soc. Jpn. 1999. V. 72. № 5. P. 943.
5. *Popovitz-Biro R., Majewski J., Margulis L., Cohen S., Leiserowitz L., Lahav M.* // J. Phys. Chem. 1994. V. 98. P. 4970.
6. *Small D.M.* // The Physical Chemistry of Lipids. New York; London: Plenum Press, 1986.
7. *Le Fevere de Ten Hove C., Jonas A., Penelle J.* // Proc. Am. Chem. Soc. Div. Polym. Mater. Sci. Eng. 1997. V. 76. P. 158.
8. *Nakamura N., Sato T.* // Acta Cryst. C. 1999. V. 55. P. 1685.
9. *Marikhin V., Egorov V., Ivan'kova E., Myasnikova L., Radovanova E., Volchek B., Medvedeva D., Jonas A.* // Macromol. Symp. 2004. V. 214. P. 317.
10. *Егоров В.М., Марихин В.А., Мясникова Л.П.* // Высокомолек. соед. Б. 2005. Т. 47. № 12. С. 2191.
11. *Малыгин Г.А.* // Успехи физ. наук. 2001. Т. 171. № 2. С. 187.
12. *Фишер М.* // Природа критического состояния. М.: Мир, 1973.
13. *Ландау Л.Д., Лишинц Е.М.* // Статистическая физика. М.: Наука, 1976.
14. *Bershtein V.A., Egorov V.* // Differential Scanning Calorimetry of Polymers: Physics, Chemistry, Analysis. Chichester U.K.: Ellis-Horwood, 1993.
15. *Аскадский А.А., Колмакова Л.К., Тагер А.А., Слонимский Г.Л., Коршак В.В.* // Высокомолек. соед. А. 1977. Т. 19. № 5. С. 1004.
16. *Van Krevelen D.W.* // Properties of Polymers Correlations with Chemical Structure. Amsterdam; London; New York: Elsevier, 1972.

Specifics of First-Order Phase Transitions in 1,22-Docosanediol and 1,44-Tetratetracontanediol

V. M. Egorov, V. A. Marikhin, and L. P. Myasnikova

*Ioffe Physicotechnical Institute, Russian Academy of Sciences,
Politekhnicheskaya ul. 26, St. Petersburg, 194021 Russia*

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

Abstract—A comparative analysis of phase transitions in diols with different chain lengths, $(\text{CH}_2)_{44}(\text{OH})_2$ and $(\text{CH}_2)_{22}(\text{OH})_2$, was performed using differential scanning calorimetry. The use of temperature hysteresis made it possible to reveal a number of new effects associated with the specifics of first-order phase transitions. The parameters of transitions were quantitatively analyzed in terms of the self-consistent field theory for diffuse (Λ -shaped) first-order transitions.