

О.М. АЛЕКСЄЄВ,¹ С.О. АЛЕКСЄЄВ,¹ Ю.Ф. ЗАБАШТА,¹ М.М. ЛАЗАРЕНКО,¹
К.І. ГНАТЮК,¹ М.В. ЛАЗАРЕНКО,² Р.В. ДІНЖОС,³ М.С. СІМЕОНОВ⁴

¹ Київський національний університет імені Тараса Шевченка,
фізичний факультет, кафедра молекулярної фізики
(Просп. Глушкова, 6, Київ 03022; e-mail: maxs@univ.kiev.ua)

² Національний університет харчових технологій
(Вул. Володимирська 68, Київ 01033)

³ Миколаївський національний університет імені В.О. Сухомлинського
(Вул. Никольська, 24, Миколаїв 54030)

⁴ Sofia University St. Kliment Ohridski
(James Bouchier Blvd. 1, 1164, Sofia, Bulgaria)

ВПЛИВ ВІДКРИТО-ПОРИСТОЇ СИСТЕМИ НА ТВЕРДОФАЗНИЙ ПЕРЕХІД В 1-ОКТАДЕЦЕНІ

УДК 539.2

За допомогою диференціальноскануючої калориметрії та ІЧ-спектрів при різних температурах проводились дослідження твердофазного переходу в системі силікагель – 1-октадецен. Використовувались силікагелі марок KSK 2.5, Silica Gel 60, KSS 4, які мають різні характеристики поверхні. Показано, що температура твердофазного переходу систем силікагель – 1-октадецен лінійно залежить від відношення площі до об'єму пор. За допомогою термодинамічної моделі плавлення кристалів у порах розраховані енергетичні характеристики поверхневого шару нанокристалів.

Ключові слова: твердофазний перехід, нанокристали, пористий силікагель.

1. Вступ

Властивості речовин, які розміщені у нанорозмірних порах, відіграють суттєву роль у явищах, пов'язаних з набуханням глини, морозним спучуванням ґрунтів, видобутком нафти, колоїдною стабільністю, транспортуванням ліків через біомембрани [1]. Конфігурація nanopor має значний вплив на фізичні властивості твердих тіл в них [2, 3, 4]. В наноконпозиційних матеріалах спостерігаються зміна температури твердофазного переходу та плавлення [5]. Зниженню температури плавлення приділено увагу в багатьох роботах [1–5].

Твердофазний перехід у системах з аліфатичних молекул це перехід з кристалічної фази до ротаційної фази. Розуміння механізму цього фазового переходу має значне практичне значення для фізики конденсованих систем і матеріалознавства.

Твердофазний перехід у подібних системах відбувається лише на декілька градусів нижче, ніж плавлення, що ускладнює проведення експериментальних досліджень тому, можливо, публікацій, присвячених його вивченню в умовах обмеженого простору, значно менше, ніж робіт, присвячених плавленню в тих самих умовах [6]. Мікроскопічний механізм твердофазних переходів алканів як в об'ємних системах, так і в порах досі не повністю зрозумілий і потребує подальшого дослідження [7, 8]. Також потребує досліджень вплив морфології nanopor на цей твердофазний перехід.

© О.М. АЛЕКСЄЄВ, С.О. АЛЕКСЄЄВ,
Ю.Ф. ЗАБАШТА, М.М. ЛАЗАРЕНКО,
К.І. ГНАТЮК, М.В. ЛАЗАРЕНКО, Р.В. ДІНЖОС,
М.С. СІМЕОНОВ, 2019

В даній роботі ми досліджували вплив морфології матриці силікагелю на твердофазний перехід в 1-октадецені ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{15}\text{CH}=\text{CH}_2$) (рис. 1).

1-октадецен належить до класу α -олефінів (мають аліфатичний ланцюг), у яких на одному кінці є метильна група ($-\text{CH}_3$), а на іншому – вінільна ($-\text{CH}=\text{CH}_2$). Вінільна група може бути маркером для дослідження теплового руху аліфатичної молекули. Молекула 1-октадецену має 18 атомів вуглецю, при охолодженні речовина утворює кристали з випрямлених молекулярних ланцюгів, осі яких перпендикулярні до міжкристалічної площини [6]. В попередній нашій роботі [10] показано, що в об'ємному кристалічному 1-октадецені при нагріванні відбувається перехід від орторомбічної кристалічної фази Or_{crys} до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази Or_{rot} . Це фазовий перехід I роду в твердій фазі. В подальшому при нагріванні відбувається плавлення. Деякі дослідження впливу морфології пор пористого силікагелю на плавлення кристалів 1-октадецену було проведено в попередніх роботах [11, 12]. Внаслідок невеликої різниці між температурами вказаних фазових переходів виникла необхідність застосування інших експериментальних методів для коректного розділення внесків цих процесів. Зокрема для цього одержували ІЧ-спектри систем SiO_2 -1-октадецен в широкому інтервалі температур, який включав фазові переходи [11]. Наявність структурно чутливих смуг поглинання дозволила більш точно визначити температури кожного з цих переходів окремо.

Метою даної роботи є дослідження фазового переходу в твердому стані 1-октадецену в пористій матриці силікагелю та отримання з експерименту його енергетичних (різниця поверхневих натягів кристалічної та ротаційної фази) та ентропійних характеристик (різниця поверхневих ентропій кристалічної та ротаційної фази).

2. Методи дослідження

Для дослідження фазових перетворень ми використали DSC Q200, TA instruments, USA. Калібрування температури проводилося за допомогою сапфірових дисків, що поставляються TA instruments, в стандартних алюмінієвих тиглях. Дослідження проводились в інтервалі температур -90 °C до 120 °C з швидкістю нагрівання 5 °C/хв. у потоці азоту (50 мл/хв.). ІЧ-спектри пропускан-

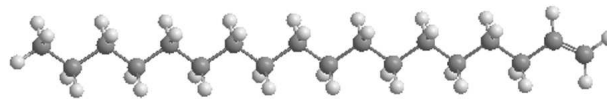


Рис. 1. Молекула 1-октадецену

ня отримувались за допомогою ІЧ Фур'є спектрометра Nicolet-Nexus. ІЧ-спектри записували в інтервалі 625 – 4000 cm^{-1} у режимі пропускання безпосередньо з “вільного шару” з роздільною здатністю 1 cm^{-1} . Для того, щоб мати можливість порівнювати інтенсивності смуг поглинання у спектрах, дотримувалися умов: розмір отвору, відносно якого записували фоновий спектр, відповідає розміру зразка, зразок повністю перекриває отвір, діапазон чутливості приладу для запису фону та зразка однаковий. Спектри записували в інтервалі температур -150 – 50 °C з кроком $\Delta T = 5$ °C у режимі пропускання у комірці Variable Temperature Cell P/N 21525 фірми Specac з віконцями з хлориду натрію. При записі спектрів комірка відкачувалась за допомогою форвакуумного насоса. Зразки охолоджували за допомогою рідкого азоту, після чого нагрівали зі швидкістю 2 °C/хв. та записували спектри.

3. Вихідні матеріали та приготування зразків

Були використані силікагелі з різними розмірами пор, характеристики яких були досліджені за допомогою ізотерм адсорбції азоту, одержаних на високовакуумному адсорбційному приладі Sorptomatic 1990 при -196 °C та представлені в табл. 1.

Для заповнення пор силікагелів 1-октадеценом зразки силікагелів поміщувались у 20% розчин 1-октадецену в гексані, при цьому співвідношення силікагель: розчин бралось у розрахунку заповнення 1-октадеценом в одержаному композиті 75–80% від об'єму пор силікагелю. Суміші силікагелів з гексановими розчинами 1-октадецену обробляли

Таблиця 1. Характеристики пористих силікагелів

Силікагелі	V , cm^3g^{-1}	S , m^2g^{-1}	D , нм	S/V , nm^{-1}
KSK 2.5	0,926	311	11,93	0,33
Silica Gel 60	0,755	426	7,10	0,56
KSS 4	0,260	229	4,54	0,88

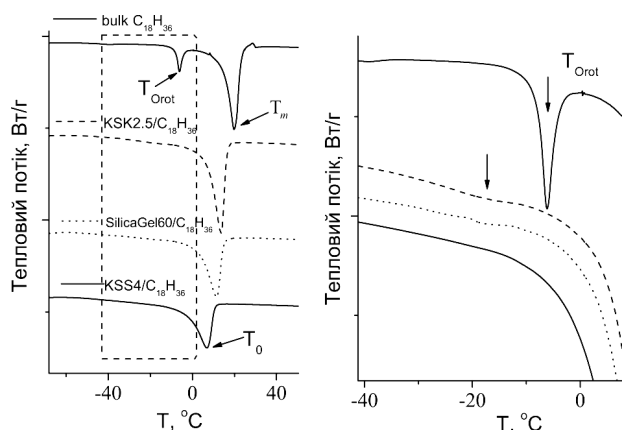


Рис. 2. Температурні залежності теплового потоку для досліджуваних зразків. (T_{Orot} – температура фазового переходу від орторомбічної кристалічної фази O_{rcrys} до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази O_{rrot} , T_m – температура плавлення об’ємного 1-октадецену, T_0 – температура плавлення 1-октадецену в порах силікагелю)

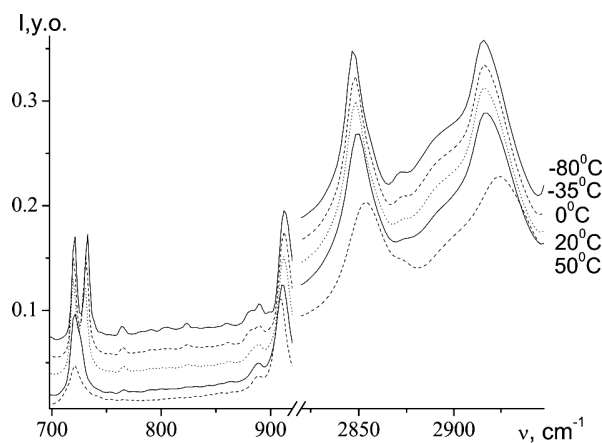


Рис. 3. ІЧ-спектри пропускання для 1-октадецену при різних температурах

Таблиця 2. Відсотковий вміст адсорбованої води, 1-октадецену та поверхневих –ОН груп у зразках

Силікагелі	$m(H_2O)$	$m(1\text{-октадецен})$	$m(-OH)$
KSK 2.5/ $C_{18}H_{36}$	2,3	32,3	5
Silica Gel 60/ $C_{18}H_{36}$	3,3	32,1	3,4
KSS 4/ $C_{18}H_{36}$	4,7	22,4	4,3

ультразвуком з метою видалення залишків повітря з пор, після чого висушували на повітрі при температурі 90 °C. Отримані зразки являють собою сипучі порошки, частинки яких не злипаються

між собою, що є підтвердженням входження всього 1-октадецену у пори частинок силікагелю.

Для визначення вмісту 1-октадецену в пористих матрицях були проведені термогравіметричні дослідження за допомогою приладу Derivatograf Q1500D. Результати досліджень представлені в табл. 2.

З табл. 2 видно, що пори силікагелю містять адсорбовану вологу H_2O , 1-октадецен та поверхневі групи –ОН.

4. Калориметрія

Були одержані температурні залежності теплового потоку об’ємного 1-октадецену та 1-октадецену в порах силікагелю від температури в інтервалі температур –80–120 °C (рис. 2) при швидкості нагріву 5 °C/хв. З наших попередніх досліджень [10] об’ємного 1-октадецену показано, що при нагріванні його полікристалів в околі температури $T_{bOrot} = -30$ °C розпочинається фазовий перехід, з максимумом при $T_{Orot} = -6$ °C, від орторомбічної кристалічної фази O_{rcrys} до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази O_{rrot} . Це твердофазний перехід I роду. При досягненні температури $T_{bm} = 0$ °C розпочинається плавлення полікристалів 1-октадецену з максимумом при $T_m = 20$ °C та при $T_{em} = 35$ °C закінчується процес плавлення.

При дослідженні залежностей теплового потоку від температури для наноструктурованого 1-октадецену в різних пористих матрицях силікагелю (рис. 2) спостерігалися такі самі фазові переходи, як і для об’ємного 1-октадецену. Видно, що температури фазових переходів зменшуються при зменшенні розмірів пор. Характеристичні температури твердофазного переходу T_{Orot} з температурних залежностей теплового потоку можна визначити з невеликою точністю, тому був додатково застосований метод ІЧ спектроскопії зразків при різних температурах.

5. ІЧ-спектроскопія

Були одержані ІЧ-спектри пропускання для 1-октадецену при різних температурах (рис. 3).

При нагріванні полікристалів 1-октадецену можна реєструвати зміни смуг в області 720 cm^{-1} , яка відповідає маятниковим коливанням групи CH_2 ($\Delta\nu_{1,2}$), в області 908 cm^{-1} , яка відповідає деформаційним коливанням подвійного зв’язку $-CH=CH_2$ $\nu_{\rho(=CH_2)}$ та в областях 2845 cm^{-1} та

2929 cm^{-1} (рис. 3), що відповідають валентним симетричним $\nu_s(-\text{CH}_2)$ та антисиметричним $\nu_{as}(-\text{CH}_2)$ коливанням С–Н груп [13].

Однією із структурно чутливих смуг в ІЧ-спектрі молекул з аліфатичними ланцюгами є смуга, пов'язана з маятниковими коливаннями CH_2 груп в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$. При температурах, нижчих від температур фазових переходів, спостерігається розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ цієї смуги (це притаманне тільки орторомбічній підкомірці кристала Og_{crys} [14]). На рис. 3 наведені фрагменти ІЧ-спектрів об'ємного 1-октадецену, записані при різних температурах. В області $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$ спостерігається розщеплення смуги при температурі $T = -80 \text{ }^\circ\text{C}$. При підвищенні температури спостерігається зближення двох піків та в околі фазового переходу – їх злиття в один. Для розділення двох максимумів і визначення величини $\Delta\nu_{1,2}(T)$ в області $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$, ми апроксимували профілі піків розподілом Фойгта.

Температурні залежності величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги маятникових коливань CH_2 груп в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$ 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях наведено на рис. 4. Для більш точного визначення температур фазових переходів були побудовані залежності похідної розщеплення dv/dT від температури. Типова залежність dv/dT для $\text{KSS4/C}_{18}\text{H}_{36}$ наведена на рис. 4.

Видно (рис. 4), що в інтервалі температур від $-100 \text{ }^\circ\text{C}$ до T_{bOrot} $\Delta\nu_{1,2}(T)$ практично не змінюється, а при досягненні початку фазового переходу в твердому стані (T_{bOrot}) величина розщеплення різко зменшується в два етапи від T_{bOrot} до T_{bm} та від T_{bm} до T_m . Можна зробити висновок про те, що при охолодженні до $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ 1-октадецен та 1-октадецену в різних матрицях кристалізувалися з орторомбічною симетрією підкомірці Og_{crys} . При досягненні початку фазового переходу T_{bOrot} відбувається фазовий перехід до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази Og_{rot} . Цей перехід супроводжується частковим зменшенням величини давидівського розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$, бо частково втрачається азимутальна кореляція між молекулами 1-октадецену. При досягненні T_{bm} величина розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ різко зменшується до нуля – це говорить про те, що остаточно втрачається азимутальна кореляція між молекулами, тобто в зразку відбувається плавлення.

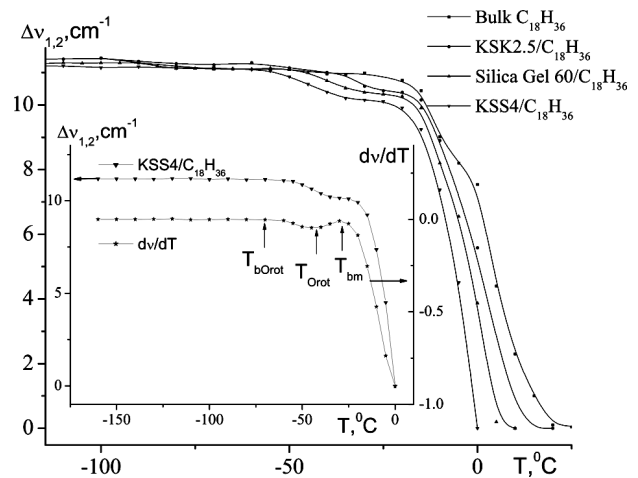


Рис. 4. Температурна залежність величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги маятникових коливань CH_2 груп в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$ для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку зображена температурна залежність величини розщеплення $\Delta\nu_{1,2}(T)$ смуги маятникових коливань CH_2 груп в околі $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$ для $\text{KSS4/C}_{18}\text{H}_{36}$ та температурна залежність похідної величини розщеплення смуги маятниковими коливаннями CH_2 груп dv/dT для $\text{KSS4/C}_{18}\text{H}_{36}$

На рис. 5 та рис. 6 наведені залежності зміщення смуги симетричних $\nu_s(-\text{CH}_2)$ та антисиметричних $\nu_{as}(-\text{CH}_2)$ валентних коливань від положення цих смуг при $-150 \text{ }^\circ\text{C}$ для всіх досліджуваних зразків. На цих залежностях спостерігаються декілька перегинів, які збігаються з температурами фазових переходів. Для детального аналізу температурних залежностей положення смуги симетричних та антисиметричних валентних коливань будувалися залежності похідної положення коливань dv/dT від температури, які приведені для зразка $\text{SilicaGel60/C}_{18}\text{H}_{36}$ на рис. 5 та для $\text{KSK2.5/C}_{18}\text{H}_{36}$ на рис. 6. На цих залежностях спостерігається два максимуми, перший з яких пов'язаний з фазовим переходом у твердому стані, а другий з плавленням. Для всіх інших зразків спостерігається також два фазові переходи, температури яких спадають зі зменшенням розмірів пор.

Відомо [13], що однією з найбільш придатних для вивчення характеру молекулярного руху в олефінах є смуга 912 cm^{-1} , зумовлена деформаційними коливаннями атомів кінцевої винільної групи (рис. 3). Були побудовані температурні залежності зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ $\nu_{\rho(=\text{CH}_2)}$ від положення

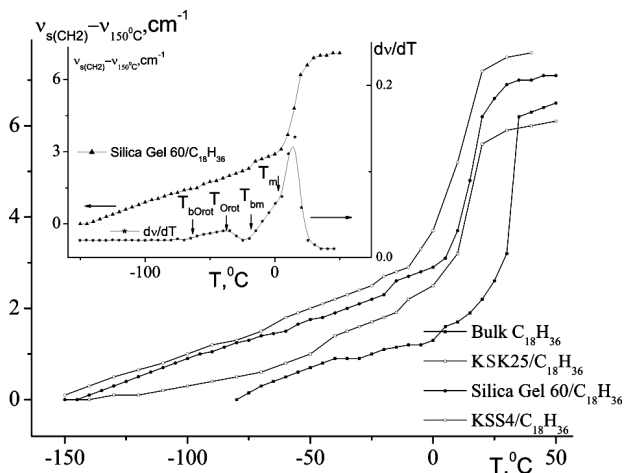


Рис. 5. Температурна залежність зміщення смуги симетричних валентних коливань $\nu_s(-\text{CH}_2)$ від положення цієї смуги при -150°C для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку зображена температурна залежність зміщення смуги симетричних валентних коливань $\nu_s(-\text{CH}_2)$ від положення цієї смуги при -150°C для SilicaGel60/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ та температурна залежність похідної зміщення смуги симетричних валентних коливань dv/dT для SilicaGel60/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

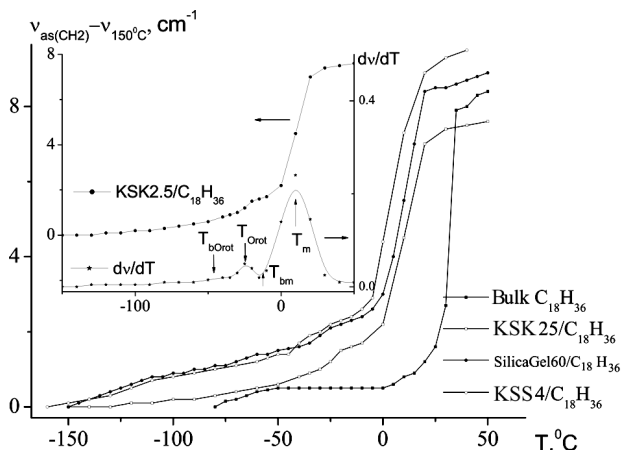


Рис. 6. Температурна залежність зміщення смуги антисиметричних валентних коливань $\nu_{as}(-\text{CH}_2)$ від положення цієї смуги при -150°C для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку зображена температурна залежність зміщення смуги антисиметричних валентних коливань $\nu_{as}(-\text{CH}_2)$ від положення цієї смуги при -150°C для KSK2.5/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ та температурна залежність похідної зміщення смуги антисиметричних валентних коливань dv/dT для KSK2.5/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ матриці

ня цієї смуги при -150°C для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. Також для детального з'ясування температур фазових переходів 1-

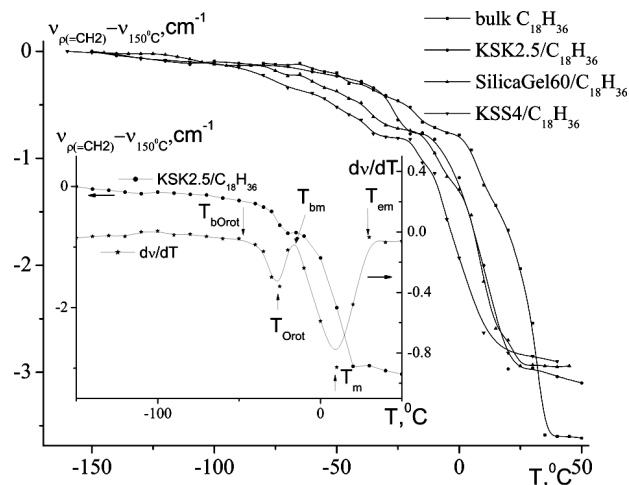


Рис. 7. Температурна залежність зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ від положення цієї смуги при -150°C для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку зображена температурна залежність зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ від положення цієї смуги при -150°C для KSK2.5/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$ та температурна залежність похідної зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ dv/dT для KSK2.5/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

октадецену та 1-октадецену в різних матрицях було побудовано температурні залежності похідної зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$ dv/dT та наведена на рис. 7 для KSK2.5/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$. Видно (рис. 7), що в інтервалі температур від -100°C до T_{bOrot} практично не змінюється, а при досягненні початку фазового переходу (T_{bOrot}) величина різко зменшується в два етапи від T_{bOrot} до T_{bm} та від T_{bm} до T_{m} . Також у цих самих інтервалах спостерігаються два мінімуми на залежностях похідної зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку $-\text{CH}=\text{CH}_2$. Для всіх інших зразків спостерігається також два фазові переходи, температури яких спадають зі зменшенням розмірів пор.

Відомо [15, 16], що для вивчення характеру молекулярного руху в аліфатичних ланцюгах можна використовувати також смугу 1378 cm^{-1} , зумовлену парасольковими коливаннями кінцевої метильної групи. Були побудовані температурні залежності зміщення смуги парасолькових коливань кінцевої метильної групи $-\text{CH}_3$ $\nu_{\delta}(-\text{CH}_3)$ від положення цієї смуги при -150°C для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях (рис. 8). Видно

(рис. 8), що в інтервалі температур від $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ до T_{bOrot} спостерігається максимум, а при досягненні початку фазового переходу (T_{bOrot}) величина $\Delta\nu_{\delta(\text{CH}_3)}$ смуги починає різко зростати від T_{bOrot} до T_{bm} . При досягненні максимального значення при T_{bm} величина $\Delta\nu_{\delta(\text{CH}_3)}$ зонтичних коливань кінцевої метильної групи спадає з мінімумом при T_m . В подальшому спостерігається монотонне зростання.

6. Обговорення результатів

За допомогою досліджень ІЧ-спектрів 1-октадецену в порах пористого силікагелю були встановлені температури твердофазного переходу T_{Orot} . В наших попередніх роботах [12, 17] показано, що відкрито пористі системи, якими є пористі силікагелі, доцільно описувати не радіусом пор, а відношенням площі поверхні силікагелю до об'єму його пор S/V . Тому була побудована залежність температури твердофазного переходу T_{Orot} для об'ємного 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях силікагелю від S/V рис. 9.

Для опису залежності температури твердофазного переходу T_{Orot} від відношення S/V скористаємося формулою, отриманою в нашій попередній роботі [12]:

$$T_0 = T_{\infty} \left(1 + \frac{\alpha_B(T_{\infty}) - \alpha_A(T_{\infty}) S}{\Lambda V} \right), \quad (1)$$

де T_{∞} – температура фазового переходу кристала макроскопічного розміру, T_0 – температура фазового переходу кристалічної речовини в порах, $\alpha_A(T_{\infty})$ і $\alpha_B(T_{\infty})$ – коефіцієнти поверхневого натягу на межах “кристалічна фаза–матриця” та “ротаційна фаза–матриця”, Λ – питома теплота фазового переходу кристала макроскопічного розміру.

Апроксимуємо експериментальну залежність $T_{Orot}(S/V)$ рис. 9 за допомогою формули (1). Після апроксимації отримуємо значення $T_{\infty} \frac{\alpha_B(T_{\infty}) - \alpha_A(T_{\infty})}{\Lambda} = 25\text{ К}\cdot\text{нм}$ та $T_{\infty} = 267\text{ К}$. Апроксимована температура T_{∞} збігається з температурою твердофазного переходу в об'ємному 1-октадецені, тобто в порах пористого силікагелю утворюється така сама кристалічна структура, як і в об'ємі.

Для знаходження різниці поверхневих натягів $\alpha_B(T_{\infty}) - \alpha_A(T_{\infty})$ потрібно знати теплоту плавлення об'ємного 1-октадецену. З експерименту (рис. 2)

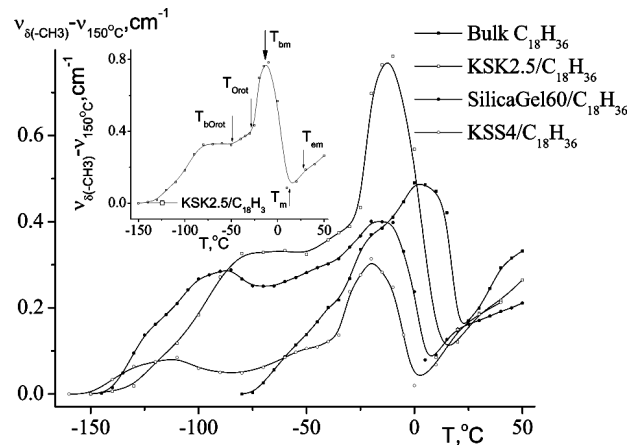


Рис. 8. Температурна залежність зміщення смуги парасолькових коливань кінцевої метильної групи $-\text{CH}_3$ $\nu_{\delta}(-\text{CH}_3)$ від положення цієї смуги при $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку зображена температурна залежність парасолькових коливань кінцевої метильної групи $-\text{CH}_3$ $\nu_{\delta}(-\text{CH}_3)$ від положення цієї смуги при $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ для KSK2.5/ $\text{C}_{18}\text{H}_{36}$

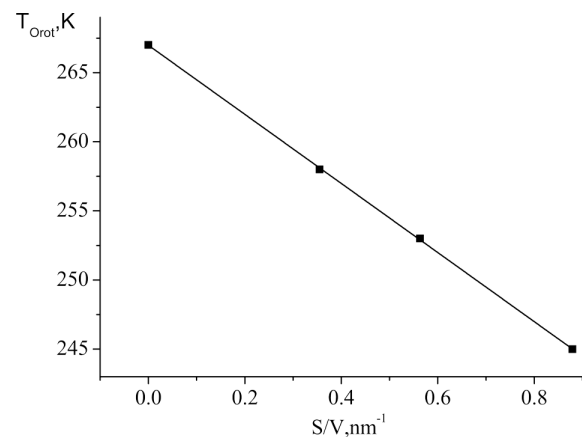


Рис. 9. Залежність температури твердофазного переходу T_{Orot} від орторомбічної кристалічної фази O_{Tcryst} до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази O_{Trot} для об'ємного 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях силікагелю від відношення S/V

було отримано величину питомої теплоти $\lambda = 159,5\text{ кДж/кг}$, в яку входять теплоти фазових переходів від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази та плавлення. Розділяючи площі під піками, на температурній залежності теплового потоку (рис. 2) для об'ємного 1-октадецену, отримуємо, що на перший пік припадає приблизно 15% від загальної

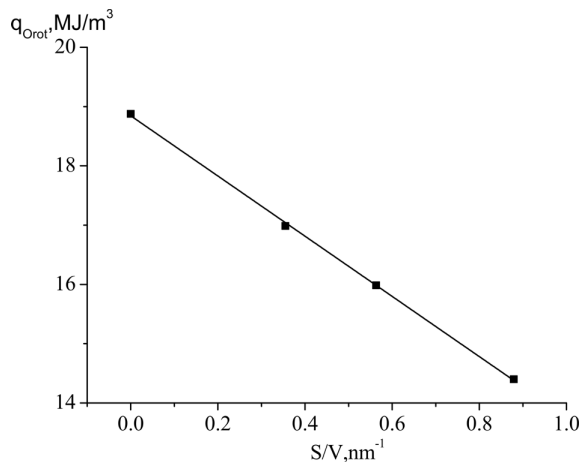


Рис. 10. Залежність теплоти фазового переходу q_{Orot} від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази 1-октадецену від S/V

площі, а на другий – 85%. Тоді питома теплота твердофазного переходу об’ємного 1-октадецену становить $\lambda = 24$ кДж/кг. В формулі (1) Λ – це теплота фазового переходу, віднесена до одиниці об’єму. Враховуючи те, що густина 1-октадецену $\rho = 789$ кг/м³, теплота твердофазного переходу, віднесена до одиниці об’єму, буде рівна $\Lambda_{\text{Orot}} = 19$ МДж/м³, а температура твердофазного переходу для об’ємного 1-октадецену дорівнює $T_{\infty} = T_{\text{Orot}} = 267$ К, отримуємо, що різниця коефіцієнтів поверхневих натягів на границях “кристалічна фаза–матриця” та “ротаційна фаза–матриця” дорівнює $\alpha_B(T_{\infty}) - \alpha_A(T_{\infty}) = -1,8 \cdot 10^{-3}$ Н/м. Порівнюючи з різницею поверхневих натягів на границях “ротаційна фаза–матриця” та “розплав–матриця”, яка рівна $\alpha_B(T_{\infty}) - \alpha_A(T_{\infty}) = -4,7 \times 10^{-3}$ Н/м [12], бачимо, що різниця поверхневих натягів при плавленні набагато більша різниці поверхневих натягів фаз при твердофазному переході.

Визначимо питому теплоту твердофазного переходу для 1-октадецену в різних пористих матрицях силікагелю. З експерименту ми отримуємо значення питомої теплоти для 1-октадецену в різних пористих матрицях силікагелю, в які входять питома теплоти фазового переходу від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази та плавлення. Для розділення внесків від першого та другого переходів будемо вважати, що процентний внесок та-

кий самий, як і для об’ємного 1-октадецену (I – 15%, II – 85%). Враховуючи масу 1-октадецену в пористій матриці (табл. 2), можна побудувати залежність теплоти твердофазного переходу, віднесеної до одиниці об’єму 1-октадецену, від S/V (рис. 10).

Для опису залежності теплоти твердофазного переходу q_{Orot} від відношення S/V скористаємося формулою, отриманою в нашій попередній роботі [12]:

$$q = \Lambda - T_{\infty} \left(\frac{\partial \alpha_B}{\partial T}(T_{\infty}) - \frac{\partial \alpha_A}{\partial T}(T_{\infty}) \right) \frac{S}{V}, \quad (2)$$

де T_{∞} – температура фазового переходу кристала макроскопічного розміру, Λ – питома теплота фазового переходу кристала макроскопічного розміру, $\frac{\partial \alpha_A}{\partial T}$ і $\frac{\partial \alpha_B}{\partial T}$ являють собою поверхневі ентропії на границях “кристалічна фаза–матриця” та “ротаційна фаза–матриця”.

Апроксимуючи температурну залежність теплоти $q_{\text{Orot}}(S/V)$ рис. 10 за допомогою формули (2), отримуємо значення $\frac{\partial \alpha_B}{\partial T}(T_{\infty}) - \frac{\partial \alpha_A}{\partial T}(T_{\infty}) = -0,2 \times 10^{-3}$ Н/мК. Порівнюючи з різницею поверхневих ентропій на границях “ротаційна фаза–матриця” та “розплав–матриця”, яка рівна $\frac{\partial \alpha_B}{\partial T}(T_{\infty}) - \frac{\partial \alpha_A}{\partial T}(T_{\infty}) = -0,9 \cdot 10^{-3}$ Н/мК, бачимо, що різниця поверхневих ентропій фаз при плавленні набагато більша різниці поверхневих ентропій фаз при твердотільному переході.

Отже, внаслідок обробки експериментальних даних ми отримуємо, як різницю поверхневих енергій, так і різницю поверхневих ентропій, що дає змогу визначати енергетичні характеристики поверхневого шару при модифікації поверхні пор різними функціональними групами.

7. Висновки

В порах силікагелю утворюються кристали 1-октадецену, структура яких така сама, як і в об’ємному 1-октадецені.

Як різниця поверхневих натягів фаз, так і різниця поверхневих ентропій фаз при плавленні більша, ніж при фазовому переході від орторомбічної кристалічної фази до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази.

1. P. Huber. Soft matter in hard confinement: Phase transition thermodynamics, structure, texture, diffusion and flow in nanoporous media. *J. Phys.: Cond. Matt.* **27**, 103102 (2015).

2. Q. Jiang, M.D. Ward. Crystallization under nanoscale confinement. *Chem Soc. Rev.* **43**, 2066 (2014).
3. M. Sliwinska-Bartkowiak, A. Sterczynska, Y. Long, K.E. Gubbins. Influence of microroughness on the wetting properties of nano-porous silica matrices. *Mol. Phys.* **112**, 2365 (2014).
4. J. da Silva Burity, M.E.V. Barreto, K.O. Santos, M.V.L. Fook. Thermal, morphological, spectroscopic and biological study of chitosan, hydroxyapatite and wollastonite biocomposites. *J. Therm. Anal. Calorim.* **134**, 1521 (2018).
5. Dongqing Wang, Jian Sui, Di Qi, Shuping Deng, Yongteng Wei, Xin Wang, Xiao Zheng Lan. Phase transition of docosane in nanopores. *J. Therm. Anal. Calorim.* **135** (5), 2869 (2018).
6. K. Jiang, B. Xie, D. Fu, F. Luo, G. Liu, Y. Su, D. Wang. Solid-solid phase transition of n-alkanes in multiple nanoscale confinement. *J. Phys. Chem. B* **114**, 1388 (2009).
7. K. Nozaki, M. Hikosaka. Mechanism of primary nucleation and origin of hysteresis in the rotator phase transition of an Odd *n*-alkane. *J. Mat. Sci.* **35**, 1239 (2000).
8. A.B. Herhold, H.E. King Jr, E.B. Sirota. A vanishing nucleation barrier for the n-alkane rotator-to-crystal transformation. *J. Chem. Phys.* **116**, 9036 (2002).
9. H. Gang, O. Gang, H.H. Shao *et al.* Rotator phases and surface crystallization in eicosene *J. Phys. Chem. B* **102**, 2754 (1998).
10. O.M. Alekseev, S.O. Alekseev, L.A. Bulavin, M.M. Lazarenko, O.M. Maiko. Phase transitions in chain molecular polycrystals of 1-octadecene. *Ukr. J. Phys.* **53**, 882 (2008).
11. M.M. Lazarenko, A.N. Alekseev, S.A. Alekseev, Yu.E. Grabovsky, M.V. Lazarenko. Phase transitions of some aliphatic molecular crystals in confined space. *Chem., Phys. & Technol. Surface.* **2**, 128 (2011).
12. L.A. Bulavin, O.M. Alekseev, Y.F. Zabashta, M.M. Lazarenko. Phase equilibrium, thermodynamic limit, and melting temperature in nanocrystals. *Ukr. J. Phys.* **63**, 1036 (2018).
13. Л.М. Бабков, Г.А. Пучковская, С.П. Макаренко, Т.А. Гаврилко. *ИК-спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями* (Наукова Думка, 1989).
14. Е.Н. Котельникова, С.К. Филатов. *Кристаллохимия парафинов* (Журнал-Нева, 2002).
15. M. Del Zoppo, G. Zerbi. Surface melting in crystalline polymethylene systems. *Polymer* **31**, 658 (1990).
16. S.Y. Tkachev, O.M. Alekseev, M.M. Lazarenko, M.V. Lazarenko *et al.* Topological solitons in branched aliphatic molecules. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **665**, 166 (2018).
17. L.A. Bulavin, O.M. Alekseev, Y.F. Zabashta, M.M. Lazarenko. Melting thermodynamics of nanocrystals. *J. Phys. Studies.* **22**, 2601 (2018).

Одержано 18.01.19

*O.M. Alekseev, S.O. Alekseev,
Yu.F. Zabashta, M.M. Lazarenko, K.I. Hnatiuk,
M.V. Lazarenko, R.V. Dinzhos, M.S. Simeonov*

INFLUENCE OF OPEN-POROUS SYSTEM ON THE SOLID-STATE PHASE TRANSITION IN 1-OCTADECENE

S u m m a r y

The solid-state phase transition in the silica gel–1-octadecene system has been studied at various temperatures with the help of differential scanning calorimetry and FTIR spectroscopy. Silica gels KSK-2.5, KSS-4, and Silica Gel 60 with different surface parameters are used. The temperature of the solid-state phase transition in the silica gel–1-octadecene system is shown to linearly depend on the ratio between the pore surface area and the pore volume. The energy characteristics of 1-octadecene nanocrystals in the surface layer are calculated in the framework of a thermodynamical model of crystal melting in pores.