

О.М. АЛЕКСЄЄВ,<sup>1</sup> С.О. АЛЕКСЄЄВ,<sup>1</sup> Ю.Ф. ЗАБАШТА,<sup>1</sup> М.М. ЛАЗАРЕНКО,<sup>1</sup>  
К.І. ГНАТЮК,<sup>1</sup> М.В. ЛАЗАРЕНКО,<sup>2</sup> Р.В. ДІНЖОС,<sup>3</sup> М.С. СІМЕОНОВ<sup>4</sup>

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

<sup>2</sup> Національний університет харчових технологій  
(Вул. Володимирська 68, Київ 01033)

<sup>3</sup> Миколаївський національний університет імені В.О. Сухомлинського  
(Вул. Нікольська, 24, Миколаїв 54030)

<sup>4</sup> Sofia University St. Kliment Ohridski  
(James Bourchier 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 нанопор 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].

© 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

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 нанопор на цей твердофазний перехід.

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  $\alpha$ -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  $\text{Or}_{\text{crys}}$  до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази  $\text{Or}_{\text{rot}}$ . 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  $\text{SiO}_2$ -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  $625$ – $4000$   $\text{cm}^{-1}$  у режимі пропускання безпосередньо з “вільного шару” з роздільною здатністю  $1$   $\text{cm}^{-1}$ . 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 комірця 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	$V$ , $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$S$ , $\text{m}^2\text{g}^{-1}$	$D$ , нм	$S/V$ , $\text{nm}^{-1}$
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

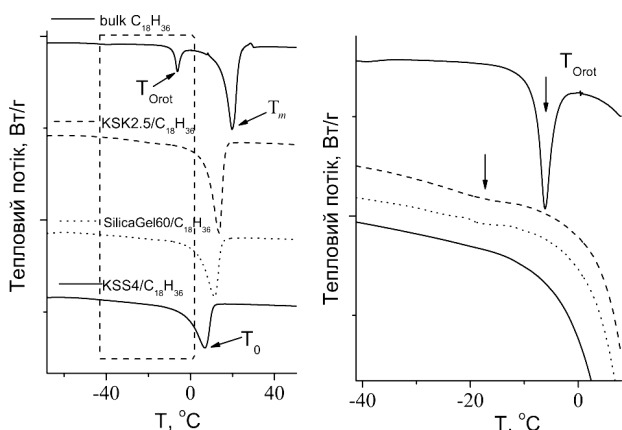


Рис. 2. Температурні залежності теплового потоку для досліджуваних зразків. ( $T_{Orot}$  – температура фазового переходу від орторомбічної кристалічної фази  $Or_{cryst}$  до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази  $Or_{rot}$ ,  $T_m$  – температура плавлення об’ємного 1-октадецену,  $T_0$  – температура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

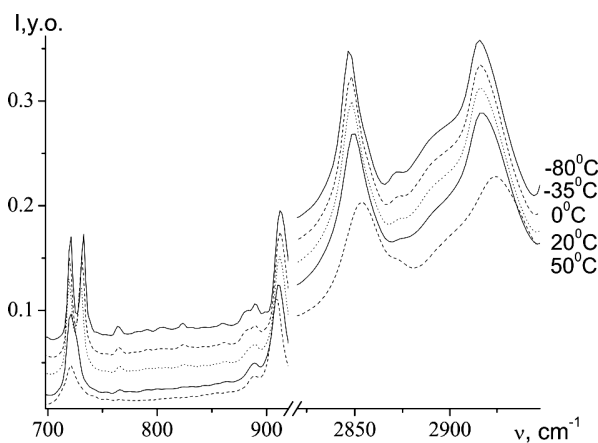


Рис. 3. ІЧ-спектри пропускання для 1-октадецену при різних температурах

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 °С. 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 °С (рис. 2) при швидкості нагріву 5 °С/хв. З наших попередніх досліджень [10] об’ємного 1-октадецену показано, що при нагріванні його полікристалів в околі температури  $T_{bOrrot} = -30$  °С розпочинається фазовий перехід, з максимумом при  $T_{Orrot} = -6$  °С, від орторомбічної кристалічної фази  $Or_{cryst}$  до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази  $Or_{rot}$ . Це твердофазний перехід I роду. При досягненні температури  $T_{bm} = 0$  °С розпочинається плавлення полікристалів 1-октадецену з максимумом при  $T_m = 20$  °С та при  $T_{em} = 35$  °С 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  $T_{Orrot}$  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  $\text{cm}^{-1}$  (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  $\text{CH}_2$  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  $\text{Og}_{\text{crys}}$  [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  $\text{CH}_2$  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  $T_{\text{bOrot}}$   $\Delta\nu_{1,2}(T)$  практично не змінюється, а при досягненні початку фазового переходу в твердому стані ( $T_{\text{bOrot}}$ ) величина розщеплення різко зменшується в два етапи від  $T_{\text{bOrot}}$  до  $T_{\text{bm}}$  та від  $T_{\text{bm}}$  до  $T_m$ . Можна зробити висновки про те, що при охолодженні до  $-150 \text{ }^\circ\text{C}$  1-октадецен та 1-октадецену в різних матрицях кристалізувалися з орторомбічною симетрією підкомірці  $\text{Og}_{\text{crys}}$ . При досягненні початку фазового переходу  $T_{\text{bOrot}}$  відбувається фазовий перехід до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази  $\text{Og}_{\text{rot}}$ . Цей перехід супроводжується частковим зменшенням величини давидівського розщеплення  $\Delta\nu_{1,2}(T)$ , бо частково втрачається азимутальна кореляція між молекулами 1-октадецену. При досягненні  $T_{\text{bm}}$  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.

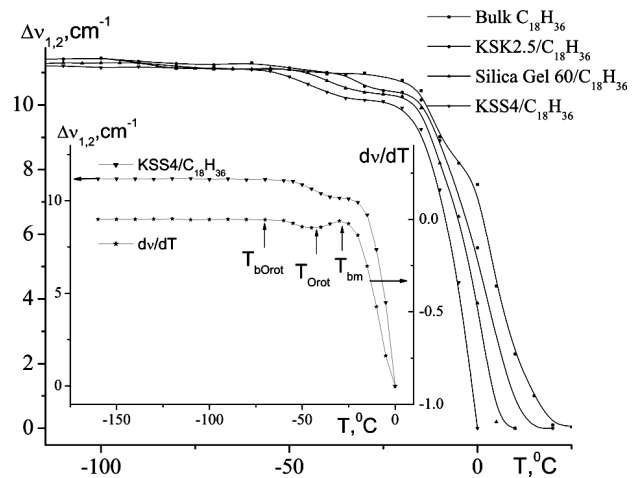
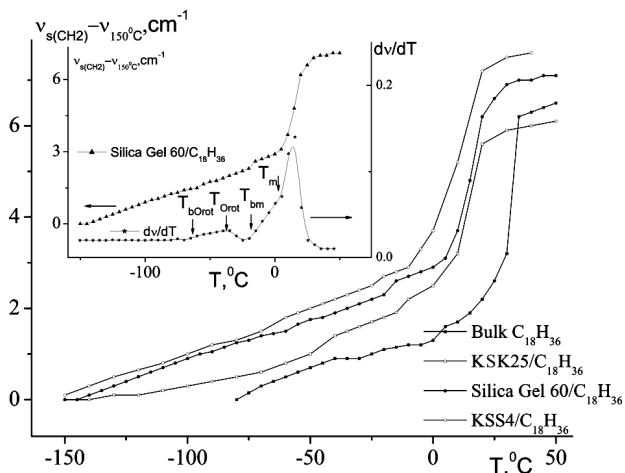


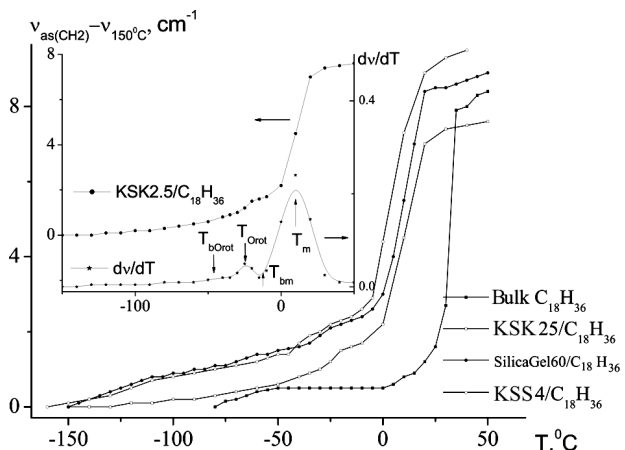
Рис. 4. Температурна залежність величини розщеплення  $\Delta\nu_{1,2}(T)$  смуги маятникових коливань  $\text{CH}_2$  груп в околі  $\nu = 720 \text{ cm}^{-1}$  для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку зображена температурна залежність величини розщеплення  $\Delta\nu_{1,2}(T)$  смуги маятникових коливань  $\text{CH}_2$  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  $\text{CH}_2$  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  $912 \text{ cm}^{-1}$ , 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

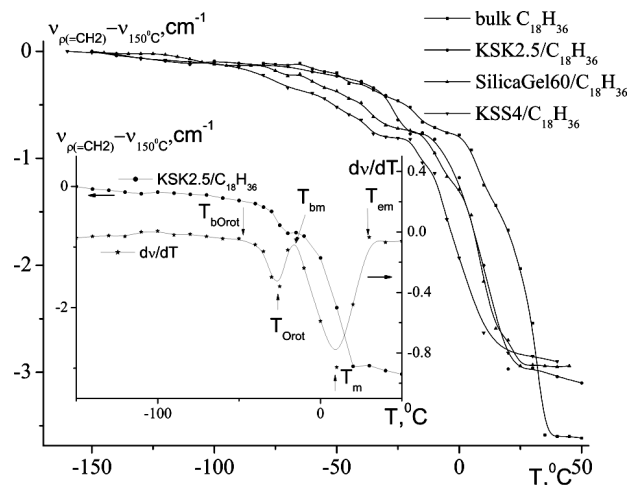


**Рис. 5.** Температурна залежність зміщення смуги симетричних валентних коливань  $\nu_s(-CH_2)$  від положення цієї смуги при  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку зображена температурна залежність зміщення смуги симетричних валентних коливань  $\nu_s(-CH_2)$  від положення цієї смуги при  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  для SilicaGel60/ $C_{18}H_{36}$  та температурна залежність похідної зміщення смуги симетричних валентних коливань  $dv/dT$  для SilicaGel60/ $C_{18}H_{36}$



**Рис. 6.** Температурна залежність зміщення смуги антисиметричних валентних коливань  $\nu_{as}(-CH_2)$  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 зміщення смуги антисиметричних валентних коливань  $\nu_{as}(-CH_2)$  від положення цієї смуги при  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  для KSK2.5/ $C_{18}H_{36}$  та температурна залежність похідної зміщення смуги антисиметричних валентних коливань  $dv/dT$  для KSK2.5/ $C_{18}H_{36}$  матриці

ня цієї смуги при  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  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  $-CH=CH_2$  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 зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку  $-CH=CH_2$  від положення цієї смуги при  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  для KSK2.5/ $C_{18}H_{36}$  та температурна залежність похідної зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку  $-CH=CH_2$   $dv/dT$  для KSK2.5/ $C_{18}H_{36}$

октадецену та 1-октадецену в різних матрицях було побудовано температурні залежності похідної зміщення смуги деформаційних коливань подвійного зв'язку  $-CH=CH_2$   $dv/dT$  та наведена на рис. 7 для KSK2.5/ $C_{18}H_{36}$ . Видно (рис. 7), що в інтервалі температур від  $-100\text{ }^\circ\text{C}$  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  $-CH=CH_2$ . 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  $1378\text{ cm}^{-1}$ , зумовлену парасольковими коливаннями кінцевої метильної групи. Були побудовані температурні залежності зміщення смуги парасолькових коливань кінцевої метильної групи  $-CH_3$   $\nu_{\delta}(-CH_3)$  від положення цієї смуги при  $-150\text{ }^\circ\text{C}$  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  $T_{\infty}$  – 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”,  $\Lambda$  – 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  $T_{\infty}$  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)

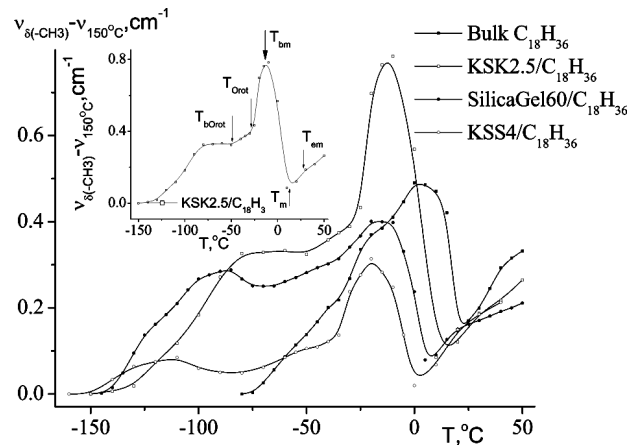


Рис. 8. Температурна залежність зміщення смуги парасолькових коливань кінцевої метильної групи  $-\text{CH}_3$   $\nu_{\delta}(-\text{CH}_3)$  від положення цієї смуги при  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$  для 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях. На вкладеному рисунку зображена температурна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

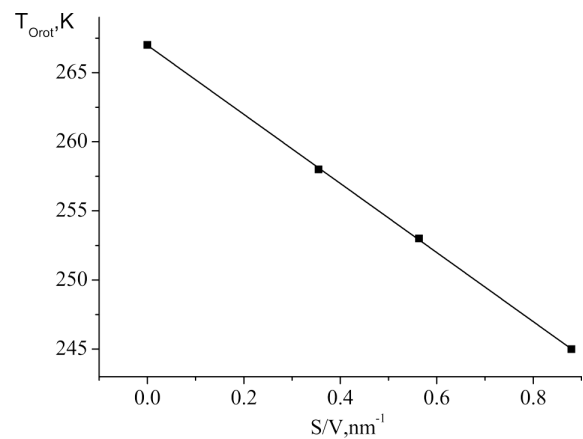
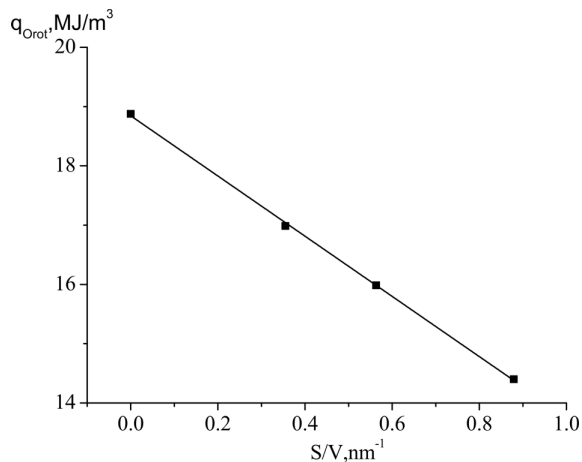


Рис. 9. Залежність температури твердофазного переходу  $T_{Orot}$  від орторомбічної кристалічної фази  $O_{Tcryst}$  до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази  $O_{Trot}$  для об'ємного 1-октадецену та 1-октадецену в різних матрицях силікагелю від відношення  $S/V$

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)  $\Lambda$  – це теплота фазового переходу, віднесена до одиниці об’єму. Враховуючи те, що густина 1-октадецену  $\rho = 789$  кг/м<sup>3</sup>, теплота твердофазного переходу, віднесена до одиниці об’єму, буде рівна  $\Lambda_{Orot} = 19$  МДж/м<sup>3</sup>, а температура твердофазного переходу для об’ємного 1-октадецену дорівнює  $T_{\infty} = T_{Orot} = 267$  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  $T_{\infty}$  – температура фазового переходу кристала макроскопічного розміру,  $\Lambda$  – 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  $q_{Orot}(S/V)$  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.