

УДК 538.911

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЛИННОЦЕПОЧЕЧНЫХ МОЛЕКУЛЯРНЫХ КРИСТАЛЛОВ И ВОЗМОЖНОСТИ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛОВ С ИЗМЕНЯЮЩЕЙСЯ ФАЗОЙ

Борисов А.К.^{1,2}, Егоров В.М.¹

Научный руководитель – д.ф.-м. н. Марихин В.А.¹

¹Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе,

²Санкт-Петербургский политехнический университет Петра Великого

Широкое использование материалов с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM) позволит отказаться от источников тепла, требующих для своей работы ограниченных сторонних ресурсов, поскольку PCM преобразуют потоки тепловой энергии за счет собственных тепловых эффектов при фазовых переходах (ФП). Длинноцепочечные молекулярные кристаллы (ДМК), в частности n-алканы и карбоновые кислоты, являются одними из наиболее эффективных PCM-материалов. Кроме того, материалы с изменяющейся фазой на основе ДМК являются полностью экологичными. Использование ДМК особенно ценно для создания комфортных условий жизнедеятельности людей в температурной области от $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ до $80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Целью данного исследования является изучение эффективности PCM-материалов на основе n-алканов.

Объектом исследования являются наноразмерные n-алканы с длиной цепи 3-5 нм. Цепи n-алканов включают транс-последовательности из метиленовых CH_2 групп, а также расположенные на концах цепей метильные CH_3 группы. Взаимодействие между цепями осуществляется за счет слабых Ван-дер-Ваальсовых сил [1]. Количество метиленовых групп в наших образцах варьировалось в пределах $10 \div 50$.

Изменение длины цепи n-алканов позволяет варьировать соотношение объемной и поверхностной энергии кристаллов. Таким образом получают модельные ряды с изменяемыми термодинамическими свойствами.

Количество поглощаемого тепла в ДМК суммируется из двух компонент: тепло, поглощаемое за счет увеличения теплового движения, и поглощаемое в процессе фазовых переходов. Основной интерес для нашего исследования представляет вторая компонента.

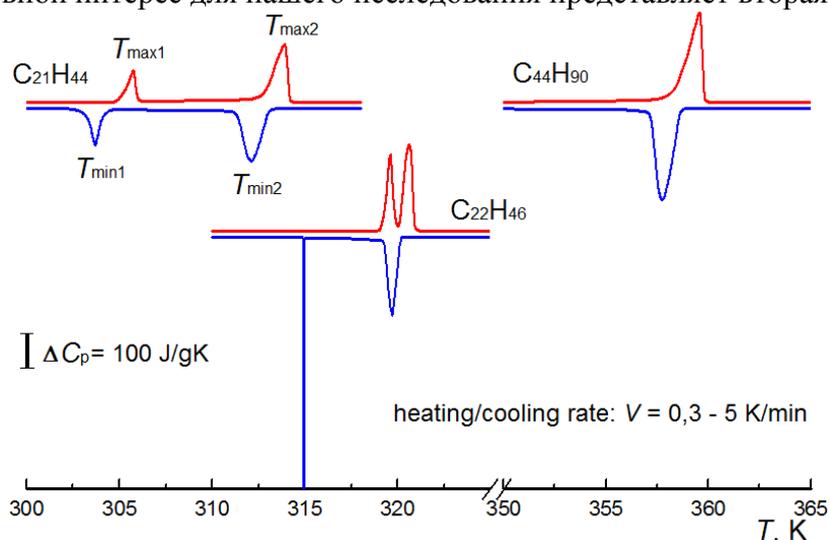


Рис. 1

На рис. 1 приведены зависимости теплоемкости n-алканов от температуры, полученные методом дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК), для парафинов C₂₁H₄₄, C₂₂H₄₆, C₄₄H₉₀. На данных зависимостях видны эндотермические (при нагревании) и экзотермические (при охлаждении) пики, соответствующие, как показано в работе [2], фазовым переходам первого и второго рода. Подобные кривые наблюдаются для всех перечисленных выше молекулярных кристаллов. В случае, когда пики переходов первого и

второго рода на кривых ДСК полностью или частично сливаются, определить форму пиков перехода первого рода можно с помощью оригинального, разработанного нами методического приема, позволяющего выделить твердофазный переход экспериментальным путем в «чистом» виде [2].

Таким образом были выделены экзо- и эндотермические эффекты, по форме напоминающие Λ -образные пики. Характерно, что полуширина этих пиков составляет около 1 К, что существенно больше интервала ФП для низкомолекулярных веществ. Столь большие полуширины пиков свидетельствуют о том, что процесс ФП является гетерогенным. Данные ФП получили название размытых фазовых переходов.

Для анализа Λ -пиков развита теория самосогласованного поля [3], которая позволяет определить размер зародыша новой фазы при гетерогенном развитии процесса. Зародыши новой фазы возникают на различных дефектах в кристаллах, что приводит к появлению межфазной границы, которая является характерным признаком перехода первого рода. Соотношение для температурной зависимости теплоемкости при размытом фазовом переходе имеет вид:

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

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

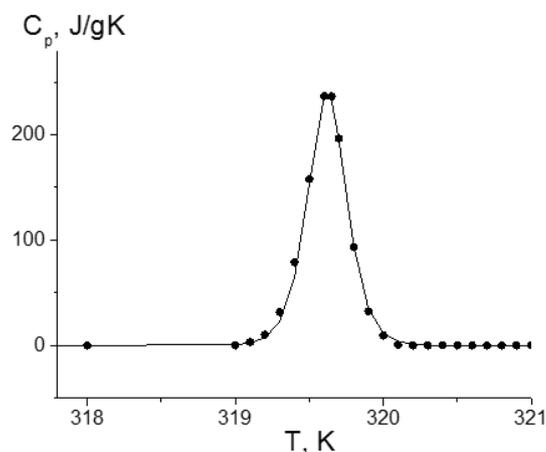


Рис. 2

На рис.2 приведена в виде сплошной кривой экспериментальная зависимость теплоемкости для парафина $C_{22}H_{46}$, на которую в виде точек нанесены значения, рассчитанные по соотношению (1) со значениями параметров $T_0 = 319.5$ К и $C_{max1} = 240$ J/g·K, соответствующими температуре и амплитуде максимума пика (см. рис.1). Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных зависимостей наблюдалось при значениях параметра $B = 3600$. Параметр B позволяет оценить число молекул (несколько сотен), участвующих в образовании нанозародыша новой фазы.

Управляемый процесс формирования микроскопической структуры при фазовых переходах в циклах нагревание/охлаждение необходим для решения вопросов поглощения, хранения и преобразования потоков тепловой энергии в смесях ДМК, т.е. в материалах с изменяющейся фазой (Phase Change Materials, PCM). Оказалось, что структура последних (и как следствие – коэффициент полезного действия) сильно зависит от термической предыстории [4]. Метод ДСК позволяет моделировать также термическую предысторию смесей ДМК и анализировать их микроскопическую структуру.

Литература

- [1] D.M. Small. The physical chemistry of lipids. Plenum Press, N.Y.–London (1986). 262 p.
- [2] В.М. Егоров, В.А. Марихин// ФТТ, 2016, Т. 58, №12, С.2482.
- [3] Г.А. Малыгин // Успехи Физич. Наук. 2001. Т.171, №2, С.187.
- [4] В.М. Егоров, В.А. Марихин// Письма в ЖТФ, 2018, том 44, №17, С.71.

Работа выполнена при поддержке Программы Президиума РАН №32 «Наноструктуры: физика, химия, биология, основы технологий»