

УДК 539.1:536.6:535.33

## Фазові перетворення в ланцюгових молекулярних полікрystalах деяких жирних кислот

О.М. Алексєєв, С.О. Алексєєв, М.М. Лазаренко, О.М. Майко

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
просп. Глушкова 2 к.1, Київ, 03022, Україна

*Досліджено залежності питомої теплоємності, комплексної діелектричної проникності та ІЧ-спектрів у широкому інтервалі температур, що включають фазові переходи, для олеїнової, стеаринової та ундеценової кислот. Запропоновані механізми фазових переходів у досліджених жирних кислотах (ЖК), які пов'язані з виникненням рухливості солітоноподібних ротаційних дефектів – краудіонів у кристалах.*

У кристалах з ланцюгових молекул олігомерів спостерігаються фазові перетворення в твердому стані, які супроводжуються зміною симетрії кристалічної ґратки. Для парафінів встановлено [1, 2], що кристали можуть існувати в різних (ромбічній, моноклінній та триклінній) модифікаціях, які за температури  $T_{\text{Orot.1}} < T_m$  ( $T_{\text{Orot.1}}$  – температура фазового переходу в твердому стані,  $T_m$  – температура плавлення) переходять в орторомбічну ротаційно-кристалічну модифікацію  $\text{Og}_{\text{rot.1}}$ . Цей перехід характеризується різкою зміною об'єму і є фазовим переходом I роду. В подальшому, при нагріванні,  $\text{Og}_{\text{rot.1}}$  переходить до гексагональної ротаційно-кристалічної модифікації  $\text{Hg}_{\text{rot.2}}$  (фазовий перехід II роду), або переходить у розплав. Процеси  $\text{Og}_{\text{rot.1}}$  і  $\text{Hg}_{\text{rot.2}}$  в літературі [1–7] називають ротаційним плавленням, але суттєво, що речовина залишається в твердому стані. Методами рентгеноструктурного аналізу, дослідженням некогерентного розсіяння нейтронів та іншими встановлено, що  $\text{Og}_{\text{rot.1}}$  модифікація стабільна і відповідає орторомбічній підкомірці, але має нескорельоване азимутальне розташування сусідніх молекул і  $\text{Hg}_{\text{rot.2}}$  модифікація стабільна та відповідає щільній упаковці циліндрів. На цій підставі автори [2, 4, 8–10] роблять висновок, що в фазі  $\text{Og}_{\text{rot.1}}$  обертання молекул заторможене і має активаційний характер, тобто під впливом теплового збудження молекула, обертаючись, долає ряд потенціальних бар'єрів, кількість яких визначається числом найближчих сусідів. Відповідно для фази  $\text{Hg}_{\text{rot.2}}$  автори [2, 4] припускають існування можливості вільного обертання олігомерних молекул, зокрема парафінів, як цілого навколо осі *C* молекул. Існують також інші гіпотези щодо механізму обертання молекул парафінів у кристалах, утворених з витягнутих ланцюгів [11–16]. У них припускається існування солітоноподібних дефектів (дефектів Ренекера, точкових дислокацій, краудіонів), які можуть рухатись вздовж молекулярного ланцюга, поступово змінюючи

його орієнтацію в площині *a b* підкомірці кристалу.

Дослідження явищ ротаційного плавлення в кристалах з ланцюгових молекул інших типів (жирні кислоти, олефіни тощо) має скоріше епізодичний, ніж системний характер і не дає змоги зробити однозначні висновки про його молекулярну природу. Тому дослідження фазових перетворень у кристалах олігомерів різних типів лишається актуальним.

Структура молекулярних кристалів олігомерів з ланцюгових молекул може суттєво змінюватись у залежності від хімічної будови останніх, що впливає на особливості теплового руху та фазових перетворень у цих системах.

Метою роботи було дослідження впливу хімічної структури молекул ЖК на особливості молекулярного руху в цих системах.

Об'єктами дослідження були: стеаринова ( $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{COOH}$ ), цис-олеїнова ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$ ) та 1-ундеценова ( $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH})_8\text{COOH}$ ) кислоти (рис. 1).

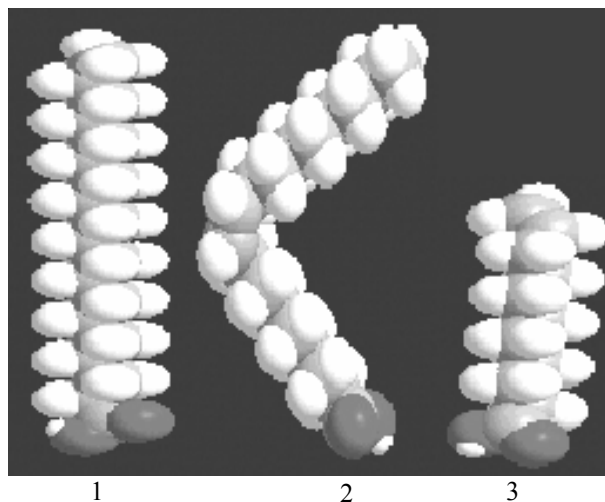


Рис.1. Кристалічна структура: стеаринової (1), олеїнової (2) та ундеценової кислоти (3)

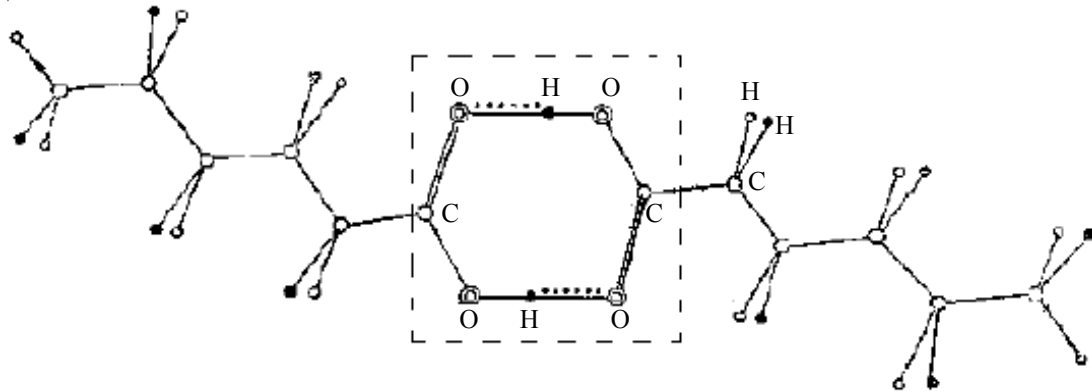


Рис. 2. Структура димеру  $\kappa C_6$  (пунктиром виділене димерне кільце)

Важливу роль у формуванні кристалів жирних кислот відіграють водневі зв'язки, які виникають між кінцевими групами  $-COOH$ . Ці зв'язки об'єднують кислоти в димери (рис. 2). Димер неполярний, хоча кінцева група  $-COOH$  має достатньо великий дипольний момент ( $\mu=1,6-1,8 D$ ). У двошаровому кристаліті димери мають повністю витягнуті транс-ізомерні ланцюжки (рис. 3). Осі молекул у шарах розташовані паралельно одна одній. Обидві зовнішні поверхні двошарових кристалів утворені кінцевими метильними групами  $CH_3$ . Вони і визначають взаємозв'язок між подвійними шарами молекул, який набагато слабший, ніж водневі зв'язки всередині шару.

**Експериментальна частина.**

Для дослідження питомої теплоємності цих об'єктів ми використовували динамічний калориметр, заснований на реєстрації зміни теплового потоку, який потрапляє в зразок під час нагріву. Отримувались залежності питомої теплоємності від

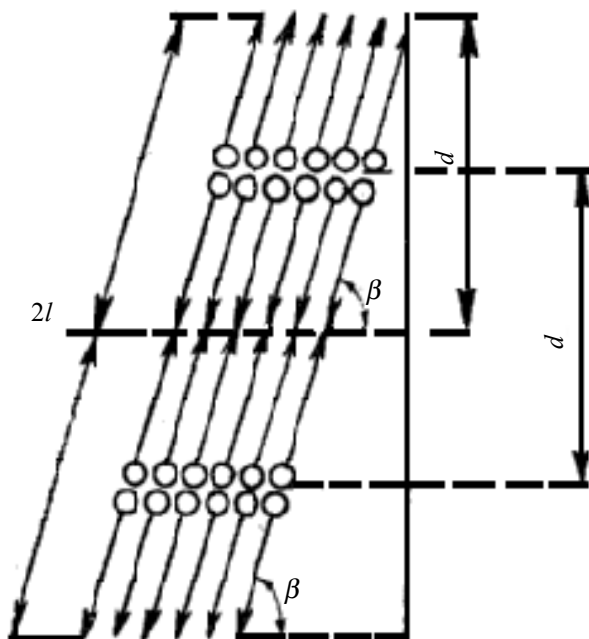


Рис. 3. Подвійні шари молекул жирних кислот у кристалах: о – карбоксильні; ← – метильні групи

температури  $C_p(T)$  в інтервалі температур  $[-155 \div 80 \text{ }^\circ C]$  при швидкості нагріву  $2K/xв$ . Похибка не перевищувала  $\Delta C/C=3 \%$ .

Нами були отримані залежності питомої теплоємності від температури  $C_p(T)$  (рис. 4) для стеаринової, олеїнової та ундеценової кислот. Для стеаринової кислоти на залежностях  $C_p(T)$  спостерігаються подвійні максимуми за температури  $70 \text{ }^\circ C$ , а для олеїнової – три максимуми за  $-55, -30$  і  $14 \text{ }^\circ C$ . Для ундеценової кислоти на залежностях  $C_p(T)$  спостерігається стрибок теплоємності в інтервалі  $-20..-12 \text{ }^\circ C$  та подвійний пік близько  $30 \text{ }^\circ C$ . Ці особливості на залежностях  $C_p(T)$  для досліджених ЖК за температур нижчих температури плавлення свідчать про наявність фазових перетворень у твердому стані, які, на нашу думку, за аналогією з твердими парафінами, свідчать про появу ротаційної фази.

Зміна типу підкомірки молекулярних кристалів ЖК при фазових переходах може бути зареєстрована за допомогою рентгенівських дифрактограм, отриманих за різних температур, але у випадку полікристалів, які досліджувались нами, це зробити важко. Тому для

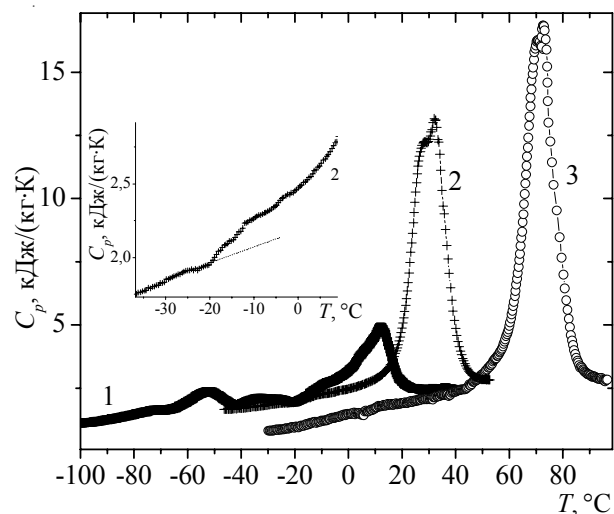


Рис. 4. Залежність питомої теплоємності від температури для олеїнової (1), ундеценової (2) та стеаринової (3) кислоти

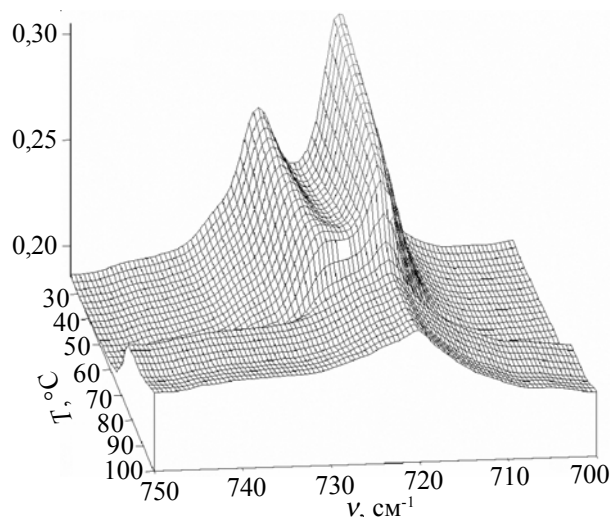


Рис. 5. Залежність інтенсивності ІЧ-спектрів для стеаринової кислоти від температури та хвильового числа

більш детального з'ясування структури зразків ЖК і молекулярної природи цих процесів нами були одержані ІЧ-спектри за допомогою ІЧ Фур'є спектрометра Nicolet-Nexus за різних температур. Структурно чутливою в ІЧ-спектрі подібних зразків є смуга, пов'язана з маятниковими коливаннями  $\text{CH}_2$  груп в аліфатичному ланцюзі близько  $\nu=720 \text{ cm}^{-1}$ . За температур, нижчих температур фазового переходу, спостерігається розщеплення  $\Delta\nu_{1,2}(T)$  цієї смуги, яке називається давидівським (це притаманне тільки орторомбічній підкомірці кристалу)[3]. Величина розщеплення обернено пропорційна кубу відстані між сусідніми осями молекул  $\Delta\nu_{1,2} \sim R^{-3}$ . Розщеплення починає зменшуватись за  $T=T_{\text{Orot.1}}$  і зникає в розплаві. Зменшення розщеплення свідчить про перехід від орторомбічної модифікації підкомірці кристалу в площині  $a b$  до орторомбічної ротаційно-кристалічної, тобто про можливість за  $T>T_{\text{Orot.1}}$  азимутальної переорієнтації молекул навколо осі  $c$  підкомірці. Але така переорієнтація ланцюжкових молекул може відбуватись двома способами: молекула переорієнтується без скручування, як ціле долаючи ряд потенціальних бар'єрів; від кінцевої групи розповсюджується деформаційна хвиля скручування, наслідком проходження якої є переорієнтація.

На рис. 5 подана залежність інтенсивності ІЧ-спектрів для стеаринової кислоти від температури та хвильового числа  $\nu$  в області  $\nu=720 \text{ cm}^{-1}$ . При підвищенні температури спостерігається зближення двох піків і в області фазового переходу – їх злиття в один. Для розділення двох максимумів і визначення величини  $\Delta\nu_{1,2}$  в області  $\nu=720 \text{ cm}^{-1}$ , ми використовували програму PeakFit, апроксимуючи профілі піків розподілом Фойгта згідно з роботою [3]. Температурні залежності величини давидівського розщеплення  $\Delta\nu_{1,2}(T)$  і питомої теплоємності  $C_p(T)$  для стеаринової,

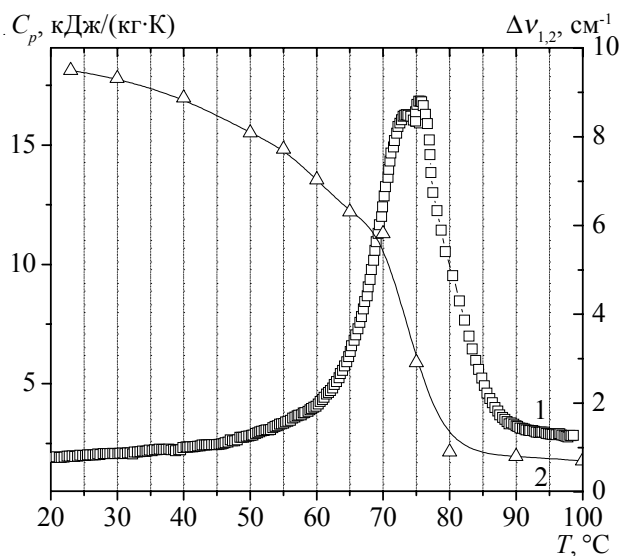


Рис. 6. Залежності  $C_p(T) - 1$  і  $\Delta\nu_{1,2}(T) - 2$  для стеаринової кислоти

олеїнової та ундеценової кислот подано на рис. 6–8. Видно, що при наближенні до фазового переходу ( $T_{\text{Orot.1}}$ ) величина розщеплення зменшується повільно, а в області фазового переходу різко спадає. Виходячи з цього, можна зробити висновок, що стеаринова ЖК за низьких температур має орторомбічну підкомірку. Величина розщеплення  $\Delta\nu_{1,2}$  обернено пропорційна  $R^3$ , де  $R$  – відстань між осями молекул в орторомбічній підкомірці [3]. При наближенні до фазового переходу відстань між осями молекул суттєво збільшується і стає можливою азимутальна переорієнтація ланцюгових молекул. Це підтверджує існування в стеариновій кислоті орторомбічної ротаційно-кристалічної фази  $\text{Og}_{\text{rot.1}}$ . Для з'ясування механізму азимутальної переорієнтації молекул у подвійному шарі кристалу ЖК, нами було досліджено температурно-частотну

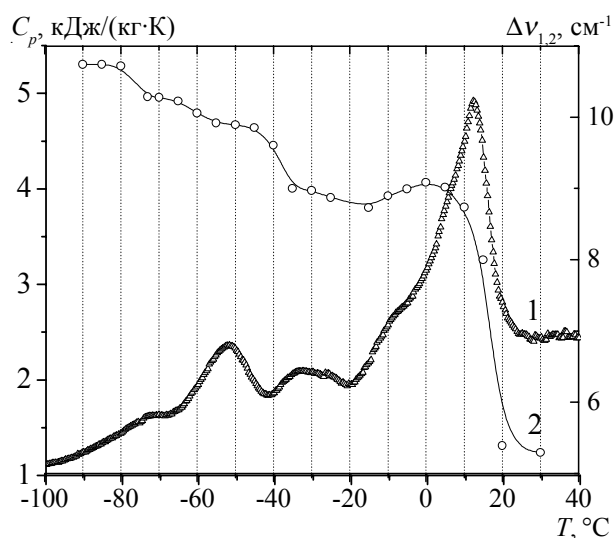


Рис. 7. Залежності  $C_p(T) - 1$  та  $\Delta\nu_{1,2}(T) - 2$  для олеїнової кислоти

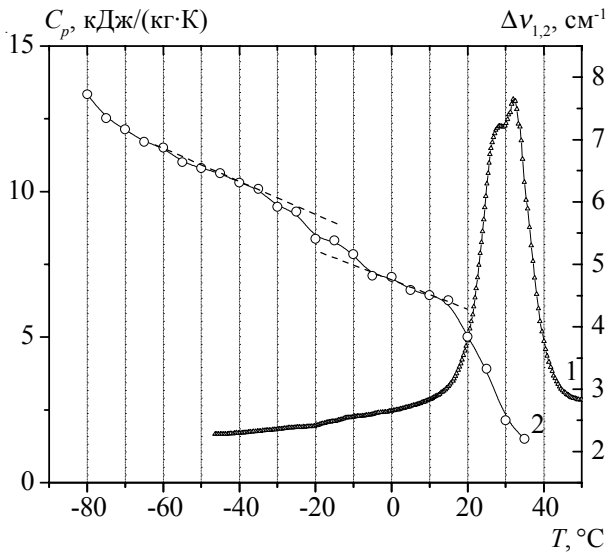


Рис. 8. Залежності  $C_p(T) - 1$  та  $\Delta\nu_{1,2}(T) - 2$  для ундеценової кислоти

поведінку комплексної діелектричної проникності  $\epsilon'(T, f)$  наших зразків.

Ми сподівались, що переорієнтація кінцевої полярної групи COOH у стеариновій кислоті може викликати появу особливостей на температурних залежностях компонент комплексної діелектричної проникності  $\epsilon'(T, f)$ . Тому для встановлення механізму азимутальної переорієнтації молекул було використано розроблену нами раніше [17] методику дослідження  $\epsilon'(T, f)$  для жирних кислот у широкому інтервалі температур, що включає фазові перетворення, в тому числі їх плавлення. Ця методика реалізована за допомогою автоматизованої установки, що включає міст змінного струму P5083, спряжений з ПЕОМ. При цьому використовувалась 4-х електродна термостатова на вимірвальна комірка, яка дає змогу вимірювати товщину поліетиленової капсули зі зразком ЖК. Використання герметичної капсули зі зразком запобігає окисненню ЖК при нагріванні та корозії електродів, і дає можливість спостерігати зміни  $\epsilon'(T, f)$  у процесі плавлення.

На залежності  $\epsilon'(T)$  для стеаринової кислоти за температури 83 °C (рис. 9) спостерігається стрибок діелектричної проникності, що є наслідком збільшення кількості диполів в одиниці об'єму, що вносять вклад у дипольну орієнтаційну поляризацію. Порівнюючи температуру плавлення для  $C_p(T)$  і стрибка на  $\epsilon'(T)$  для стеаринової кислоти, бачимо, що підйом діелектричної проникності відбувається за  $T=83$  °C у рідкому стані. Це свідчить про те, що переорієнтація окремих полярних кінцевих груп COOH у цій ЖК виникає тільки в рідкій фазі після процесу плавлення. З цього випливає, що окрема молекула стеаринової кислоти не переорієнтовується в твердому стані, а переорієнтовується її димер, що припускалось у роботах [3, 18].

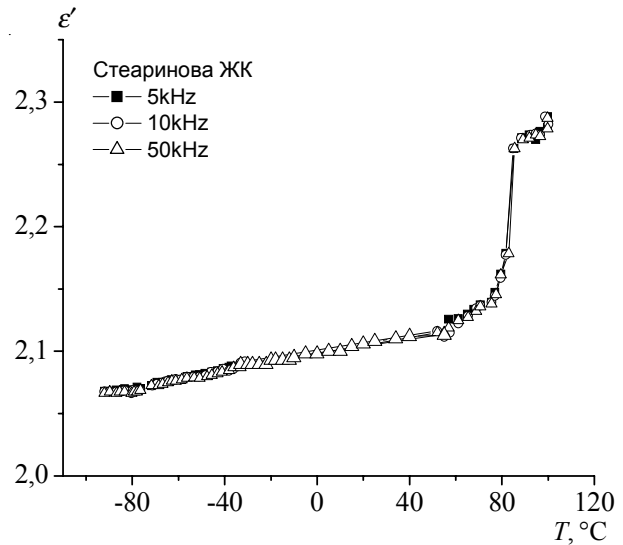


Рис. 9. Залежність діелектричної проникності від температури для стеаринової ЖК

### Результати та їх обговорення.

Одержані експериментальні результати дають змогу запропонувати механізм фазових перетворень, які відбуваються в стеариновій ЖК. При підвищенні температури спочатку відбувається фазовий перехід від орторомбічної кристалічної фази  $Or_{\text{cryst}}$  до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази (ротаційне плавлення). Ротаційні коливання та переорієнтація димерів ланцюгових молекул щодо осі  $\vec{C}$ , скоріше за все, відбувається не одночасно для всіх її ланок, а поступово, внаслідок проходження ротаційного солітоноподібного дефекту – краудіону вздовж осі  $\vec{C}$ . Краудіони зароджуються в області кінцевих груп молекул внаслідок збільшення амплітуди їх крутильних коливань і проходження вздовж димерів з молекул стеаринової кислоти переорієнтовує його навколо осі  $\vec{C}$ . Ця переорієнтація супроводжується трансляцією

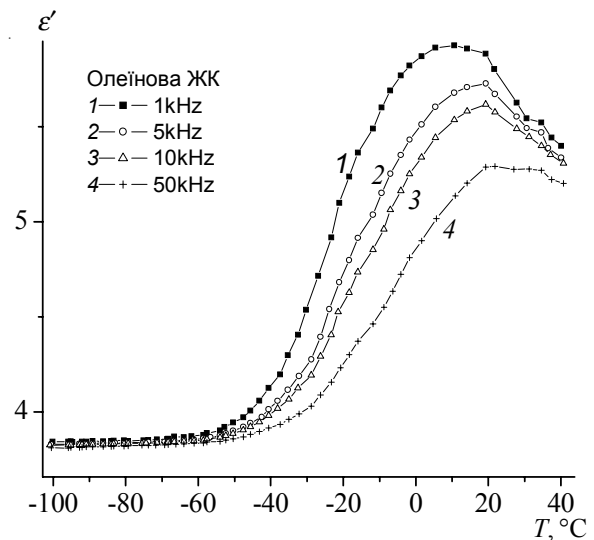


Рис. 10. Залежність діелектричної проникності від температури для олеїнової ЖК



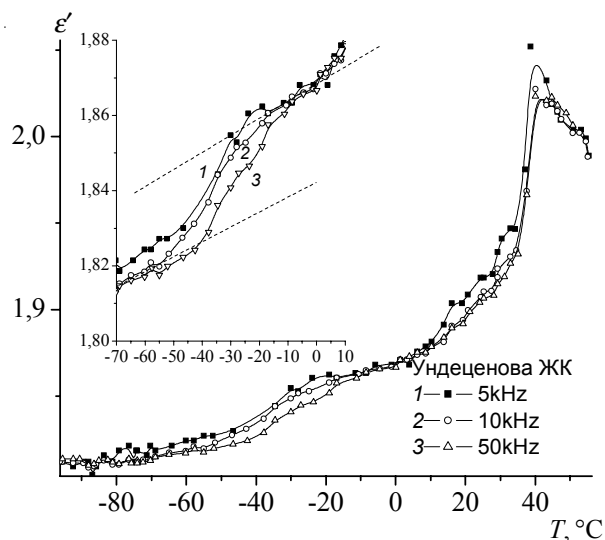


Рис. 11. Залежність діелектричної проникності від температури для ундеценової ЖК

димеру вздовж тієї ж осі. Поява такої трансляційної рухливості димерів спричиняє руйнування кристалітів, тобто їх плавлення. Після цього в розплаві розриваються водневі зв'язки в димерах між сусідніми ОН групами (про це свідчить стрибок діелектричної проникності за  $T=83^\circ\text{C}$  рис. 9).

Були отримані також температурні залежності  $\epsilon'(T, f)$  для олеїнової кислоти (рис. 10). Видно, що на залежностях  $\epsilon'(T)$  в області  $-20^\circ\text{C}$  з підвищенням частоти максимуми переходу зміщуються у бік високих температур, що свідчить про її релаксаційну природу. Поведінка залежності  $C_p(T)$  для олеїнової кислоти також більш складна, ніж для стеаринової ЖК (рис. 4).

Наявність подвійних зв'язків у молекулах олеїнової кислоти робить малоімовірним переорієнтацію молекул як цілого. Скоріше за все, можуть переорієнтуватися лише окремі ділянки ланцюгових молекул від кінцевих груп  $\text{CH}_3$  та  $\text{COOH}$  до подвійного  $\text{C}=\text{C}$  зв'язку (рис. 1). При цьому процес переорієнтації зовнішніх ділянок ланцюга (кінцеві групи  $\text{CH}_3$ ) відбувається за більш низьких температур і діелектрично неактивний, хоча і спричиняє появу низькотемпературного піка на  $C_p(T)$  (рис. 4) за  $T=-55^\circ\text{C}$ , яка співпадає з температурою різкого спаду величини давидівського розщеплення  $\Delta v_{1,2}$  (рис. 7). Це припущення підтверджується в роботі [19] в якій досліджувались ІК- та КР-спектри цис-олеїнової кислоти. В цій роботі за температури  $-55^\circ\text{C}$  спостерігалась зміна симетрії кристалічної ґратки (фазовий перехід порядок – безлад), яка супроводжувалась конформаційним розупорядкуванням в алкільних сегментах з боку кінцевих метильних груп  $\text{CH}_3$ .

За зростання температури внаслідок збільшення амплітуди ротаційних коливань кінцевих  $-\text{COOH}$  груп щодо  $-\text{C}-\text{C}-$  ланцюга молекули цис-олеїнової кислоти

стає можливим розрив водневих зв'язків у димерних кільцях спряжених  $\text{COOH}$ -груп, який супроводжується переорієнтацією ділянки ланцюгів від груп  $-\text{COOH}$  до подвійного зв'язку  $\text{C}=\text{C}$ . Цей процес діелектрично активний. Його проявом є діелектрична релаксація з енергією активації  $107$  кДж/моль, що спостерігається в цис-олеїнової кислоти за температури  $-30^\circ\text{C}$  та супроводжується появою піка на  $C_p(T)$  у тому ж інтервалі температур. З погляду на подібність хімічної будови олеїнової та ундеценової кислот (рис. 1) ми сподівались спостерігати рухливість кислотних груп у твердому стані і в останній. Дійсно, в області  $-20^\circ\text{C}$  в ундеценової кислоти спостерігається діелектрична релаксація з енергією активації  $101$  кДж/моль на залежності  $\epsilon'(T)$  (рис. 11) і різкий спад давидівського розщеплення (рис. 8) у цьому ж інтервалі температур. Великі значення енергій активації релаксаційного процесу в олеїнової ( $107$  кДж/моль) та ундеценової ( $101$  кДж/моль) кислоти порівняно з енергією розриву водневих зв'язків  $15$  кДж/моль, на нашу думку, пов'язано з наявністю двох водневих зв'язків у димерному кільці та великим вкладом потенціального бар'єру переорієнтації  $-\text{C}-\text{C}-$  ланцюга в кристалічній ґратці.

#### Висновки

1. У полікристалах стеаринової кислоти спостерігається два фазові переходи: перший – низькотемпературний у твердій фазі, який пов'язаний зі зміною симетрії кристалічної ґратки з орторомбічної кристалічної фази  $\text{Og}_{\text{cryst}}$  до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази  $\text{Og}_{\text{rot.1}}$  та є наслідком проходження краудіонів вздовж димерів молекул; другий – плавлення. Поява переорієнтації її кінцевих полярних груп  $\text{COOH}$  тільки в рідкому стані свідчить про відсутність переорієнтації окремих молекул у твердому стані. Поява азимутального безладу в ротаційно-кристалічній фазі є наслідком переорієнтації димерів.

2. У твердому стані в полікристалах цис-олеїнової кислоти спостерігається три фазові переходи. Перший, пов'язаний зі зміною симетрії кристалічної ґратки з орторомбічної кристалічної фази  $\text{Og}_{\text{cryst}}$  до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази  $\text{Og}_{\text{rot.1}}$ , виникає в результаті розморожування руху краудіонів від кінцевої групи  $\text{CH}_3$  до подвійного зв'язку  $\text{C}=\text{C}$  у ланцюзі, діелектрично неактивний і проявляється на температурній залежності теплосності  $C_p(T)$  і величині давидівського розщеплення. Другий процес також пов'язаний зі зміною симетрії кристалічної ґратки з орторомбічної кристалічної фази  $\text{Og}_{\text{cryst}}$  до орторомбічної ротаційно-кристалічної фази  $\text{Og}_{\text{rot.1}}$ , але є діелектрично активним тому що він пов'язаний з рухом краудіонів від полярної кінцевої групи  $\text{COOH}$  також до подвійного  $\text{C}=\text{C}$  зв'язку у ланцюзі. Переорієнтація кислотних груп у твердому стані підтверджується наявністю такого ж процесу в ундеценової кислоти.

## Література

1. *Китайгородский А.И.* Молекулярные кристаллы. – Москва: Наука, 1971. – 424 с.
2. *Котельникова Е.Н., Филатов С.К.* Кристаллохимия парафинов. – Санкт-Петербург: Журнал Нева, 2002. – 350 с.
3. *Бабков Л.М., Пучковская Г.А., Макаренко С.П., Гаврилко Т.А.* ИК-спектроскопия молекулярных кристаллов с водородными связями. – Киев: Наук. думка, 1989. – 160 с.
4. *Gang H., Gang O., Shao H.* // J. Phys. Chem. – Ser. B. – 1998. – V.102. – P. 2754–2758.
5. *Sirota E.B.* // Langmuir. – 1998. – 14, N 11. – P. 3133–3136.
6. *Sirota E.B., Herhold A.B.* // Polymer. – 2000. – 1 December. – V 41. – Issue 25. – P. 8781–8789.
7. *Huber P., Wallacher D., Albers J., Knorr K.* // Europhys. Lett. – 2004. – 65. – P. 351–357.
8. *Puchkovska G.O., Danchuk V.D., Makarenko S.P. et al.* // J. of Molecular Structure. – 2004. – 708. – P.39–45.
9. *Puchkovska G.O., Danchuk V.D., Makarenko S.P., Kravchuk A.P.* // J. of Molecular Structure. – 2005. – 744–747C. – P.53–58.
10. *Guillaume F., Doucet J., Sourisseau C., Dianoux A.J.* // J. Chem. Phys. – 1989. – 91, N 4. – С. 2555–2567.
11. *Бойер Р.* Переходы и релаксационные явления в полимерах. – М.: Мир, 1968. – 384 с.
12. *А.М. Косевич* Физическая механика реальных кристаллов. – Киев: Наук. думка, 1981. – 327 с.
13. *Savin A.V. and Manevich L.I.* // Polymer Science. Ser. A. – 1998, 40(5). – P. 448–458.
14. *Savin A.V., Manevich L.I.* // Polymer Science. – Ser. A. – 1998, 40(6). – P. 545–554.
15. *Savin A.V., Gendel'man O.V.* // Polymer Science. – Ser. A. – 1999, 41(2). – P. 263–270.
16. *Савин А.В., Зубова Е.А., Маневич Л.И.* // Высокомолекуляр. соединения. – Сер. А. – 2005, 47(4). – С. 637–651.
17. *Алексеев О.М., Лазаренко М.М.* // Вісник Київського ун-ту. – 2003. – №4. – С. 349–356.
18. *Richardson W., Blasie K.J.* // Phys. Rev. B. – 1989. – 39, № 16B. – С. 12165–12181.
19. *Kobayashi M., Kaneko F., Sato K., Suzuki M.* // J. Phys. Chem. – 1986. – 90. – P.6371–6378.

Надійшла до редакції 1 листопада 2007 р.

## Фазовые переходы в цепных молекулярных поликристаллах некоторых жирных кислот

*А.Н. Алексеев, С.А. Алексеев, М.М. Лазаренко, А.М. Майко*

Київський національний університет імені Тараса Шевченка  
просп. Глушкова 2 к.1, Київ, 03022, Україна

*Исследованы удельная теплоемкость, комплексная диэлектрическая проницаемость и ИК-спектры некоторых жирных кислот в широком температурном интервале, который включает температуры фазовых переходов. Предложены молекулярные механизмы фазовых переходов в этих жирных кислотах. Эти процессы обусловлены возникновением подвижности солитоноподобных ротационных дефектов в молекулярных цепях – краудионов.*

## The phase transition in the chain molecular polycrystals of some fat acids

*О.М. Alekseev, S.O. Alekseev, M.M. Lazarenko, O.M. Mayko*

Kyiv National Taras Shevchenko University  
p. Glushkova 2 b.1, Kyiv, 03022, Ukraine

*The specific thermal capacity, complex dielectric permeability and IR-spectra of some fat acids' polycrystals have been investigated in the wide temperature range including phase transition temperatures. The phase transition molecular mechanisms for fat acids are proposed. These processes are explained to be caused by initiation of mobility of soliton-like rotation defects in the molecular chain which are similar to crowdions in crystals.*