

Научная статья

УДК 544.3.03

ИССЛЕДОВАНИЕ УСТОЙЧИВОСТИ НАНОРАЗМЕРНОЙ ВОДНОЙ ДИСПЕРСИИ *n*-ГЕПТАДЕКАНА К ТЕРМИЧЕСКИМ ЦИКЛАМ

Владимир Николаевич Курьяков*

Институт проблем нефти и газа РАН, Москва, Россия

ИНФОРМАЦИЯ

История статьи:

Поступила 11.09.2023

Одобрена 11.10.2023

Принята 18.10.2023

Ключевые слова:

фазово-переходные материалы,
парафины,
гептадекан,
рассеяние света,
эмульсии,
структура

АННОТАЦИЯ

При помощи ультразвукового диспергирования и без добавления поверхностно-активных веществ приготовлена устойчивая водная дисперсия *n*-гептадекана. Методом динамического рассеяния света для дисперсии определен характерный размер частиц 100 нм (гидродинамический радиус). Из измерений температурной зависимости интенсивности рассеянного света для дисперсии определены температуры плавления, кристаллизации и температура перехода в ротаторную фазу частиц *n*-алкана в такой системе. Показано хорошее совпадение полученных результатов с литературными данными. Также экспериментально показано, что такая водная дисперсия может выдержать до 400 термических циклов нагрева и охлаждения от 3 °С до 30 °С, сохранив коллоидную устойчивость. Полученные результаты позволяют рассматривать такую систему как перспективную основу при разработке фазово-переходных материалов.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.76

Для цитирования:

Курьяков В. Н. Исследование устойчивости наноразмерной водной дисперсии *n*-гептадекана к термическим циклам // *Жидк. крист. и их практич. использ.* 2023. Т. 23, № 4. С. 76–81.

*Адрес для переписки: Vladimir.kuryakov@ipng.ru

© Курьяков В. Н., 2023

Original Article

**STABILITY OF NANO-SIZED AQUEOUS
DISPERSION OF *n*-HEPTADECANE TO THERMAL CYCLING**

Vladimir N. Kuryakov*

Oil and Gas Research Institute of RAS, Moscow, Russia

ARTICLE INFO:

Article history:

Received 11 September 2023

Approved 11 October 2023

Accepted 18 October 2023

Key words:

phase change materials,
paraffins,
heptadecane,
light scattering,
emulsions,
structure

ABSTRACT

A stable aqueous dispersion of *n*-heptadecane was prepared by ultrasonification without the addition of surfactants. Using the dynamic light scattering, the characteristic size (hydrodynamic radius) of the dispersion's particles (100 nm) was determined.

On the basis of temperature dependence measurements of scattered light intensity, the temperatures of melting, crystallization and transition to rotator phase of *n*-heptadecane particles in the studied dispersion were determined. The results obtained are in good agreement with literature data. It has also been experimentally shown that this aqueous dispersion can withstand up to 400 thermal cycles of heating and cooling from 3 °C to 30 °C, retaining its colloidal stability. The results obtained allow to consider this dispersion as a promising basis for the development of Phase Change Materials.

DOI:

10.18083/LCAppl.2023.4.76

For citation:

Kuryakov V. N. Stability of nano-sized aqueous dispersion of *n*-heptadecane to thermal cycles. *Liq. Cryst. and their Appl.*, 2023, **23** (4), 76–81 (in Russ.).

*Corresponding author: Vladimir.kuryakov@ipng.ru

© Kuryakov V. N., 2023

Введение

Нормальные алканы (C_nH_{2n+2}) с числом атомов углерода 12 и более обычно называют парафинами. Многие из них имеют температуру плавления, близкую к температуре окружающей среды, с относительно высокой энтальпией плавления. Это позволяет рассматривать их в качестве основного компонента для создания так называемых фазово-переходных материалов (ФПМ), которые используются для улучшения теплопередачи во многих термических процессах, для хранения и транспортировки тепловой энергии, а отличие их от традиционных средств, используемых для данных целей, заключается в возможности запастись тепловой энергией за счет скрытой теплоты фазового перехода используемого в ФПМ веществах [1–4]. В последние годы растет интерес к исследованиям в области ФПМ на основе парафинов, поскольку они химически инертны, нетоксичны, имеют невысокую стоимость, низкое давление насыщенных паров, обладают небольшим переохлаждением, термостойки, а также обладают высокой скрытой теплотой плавления и подходящими температурами фазовых переходов [5–9]. Поэтому исследованию физико-химических свойств парафинов и методам получения ФПМ на их основе посвящено много научных статей и тема остается актуальной.

Важно отметить, что *n*-алканы обладают определенными особенностями фазового поведения. Некоторые *n*-алканы в твердом состоянии могут иметь несколько типов квазикристаллических структур в зависимости от температуры и давления – так называемые ротаторные фазы [10, 11]. Другой особенностью фазового поведения *n*-алканов является эффект поверхностной кристаллизации – появление кристаллического монослоя (ротаторная фаза) на поверхности расплава при охлаждении в районе температур на 2–3 градуса выше температуры объемного плавления [12, 13]. Данный эффект до сих пор недостаточно экспериментально изучен из-за сложностей его детектирования.

Одной из актуальных задач в области ФПМ на основе парафинов являются разработка устойчивых водных дисперсий нано- и микроразмерных частиц парафинов и исследование их физико-химических свойств [14–16]. Также любой ФПМ должен обладать способностью сохранять свои

свойства при многократных рабочих термических циклах нагрева и охлаждения, при которых рабочее вещество ФПМ многократно плавится и кристаллизуется. Например, в работах [17, 18] исследуемый образец подвергался 100 циклам нагрева-охлаждения в интервале рабочих температур, а в работе [19] проводили 1000 циклов.

В данной работе в качестве объекта исследования выбран *n*-гептадекан. Данный *n*-алкан обладает температурой плавления, близкой к комнатной (21,5 °C) и относительно высокой скрытой теплотой плавления (около 216 Дж/г), что говорит о перспективах его применения в отоплении и кондиционировании жилых помещений в составе ФПМ. Для *n*-гептадекана известен один переход в ротаторную фазу при нагреве в районе 11 °C [17, 20].

Эксперимент

Измерения методом динамического рассеяния света (ДРС), измерения температурных зависимостей интенсивности рассеянного света и нагрев и охлаждение образца в ходе термических циклов выполнены на оборудовании *Photocor Compact-Z* (ООО Фотокор, Россия).

Образец *n*-гептадекана ($n\text{-}C_{17}H_{36}$, 98 %) был приобретен в компании *Sigma-Aldrich* (США).

Для приготовления водных дисперсий использовали бидистиллированную деионизированную воду для инъекций (ООО *Solopharm*, Россия).

Приготовление образца проходило по отработанной ранее методике [21]: 10 мл воды и около 0,003 г *n*-алкана, помещенные в стеклянную вialу объемом 20 мл, нагревались на водяной бане выше температуры плавления *n*-гептадекана, после чего такая смесь обрабатывалась ультразвуковым диспергатором с погружным титановым активатором УЗДН-А (22 кГц, 75 Вт, Россия) в течение 30 с. Поверхностно-активные вещества (ПАВ) при этом не добавлялись. Полученная эмульсия (капли жидкого *n*-алкана в воде) остывала до комнатной температуры, после чего такой образец переходил в состояние золя (твердые частицы *n*-алкана в воде). Полученный таким образом образец был мутным и непригодным для измерений методами динамического и статического света. Для оптических исследований исходный образец разбавлялся в 1000 раз.

Для контроля концентрации *n*-алкана в воде взвешивание всех компонентов образца проводили на аналитических весах BP301S (Sartorius, Германия, 0,1 мг).

Температурные зависимости интенсивности рассеянного света измеряли при постоянной скорости изменения температуры 0,1 °C/мин как при нагреве, так и при охлаждении.

Один термический цикл представлял собой нагрев образца от 3 °C до 30 °C, выдержку образца при этой температуре в течение 10 мин, измерение интенсивности рассеянного света, затем охлаждение до 3 °C, выдержку в течение 27 мин и измерение интенсивности рассеянного света. Такие времена выдержки позволяли гарантировать, что частицы *n*-алкана при низкой температуре находятся

в полностью кристаллическом состоянии и полностью расплавлены при высокой. До и после 400 термических циклов методом ДРС был измерен средний размер частиц в жидком и полностью кристаллическом состоянии.

Измерения температурных зависимостей интенсивности рассеянного света и размеров частиц методом ДРС проводились под углом 90 градусов.

Результаты и их обсуждение

Для водной дисперсии *n*-гептадекана измерены температурные зависимости интенсивности рассеянного света при нагреве и охлаждении. Результаты этих измерений представлены на рис. 1.

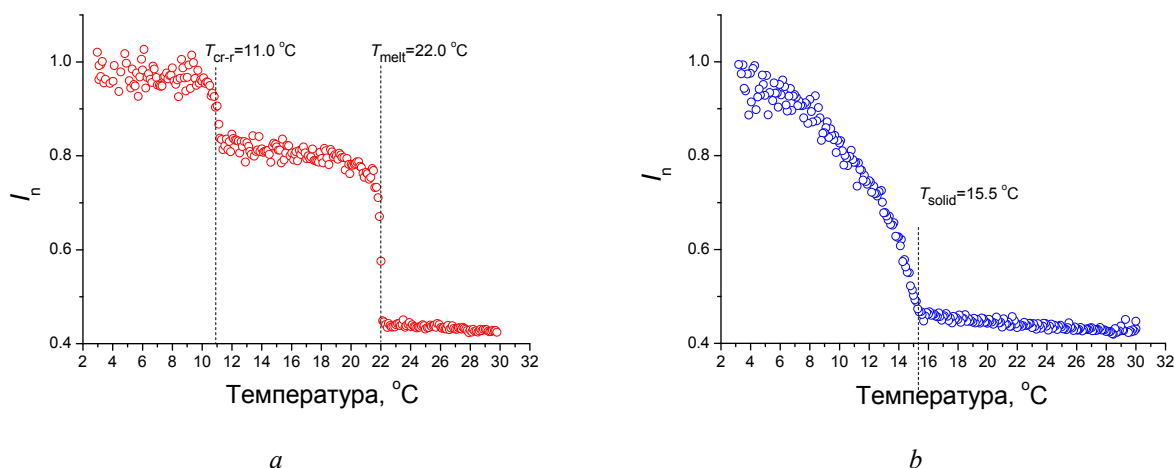


Рис. 1. Температурная зависимость нормированной интенсивности I_n рассеянного света при нагреве (a) и охлаждении (b), измеренные на образце водной дисперсии *n*-гептадекана

Fig. 1. Temperature dependence of the normalized light scattering intensity I_n during heating (a) and cooling (b) of an *n*-heptadecane aqueous dispersion

Из этих измерений определены температуры перехода из полностью кристаллического состояния в ротаторную фазу (T_{cr-r}), температуры плавления (T_{melt}) и кристаллизации (T_{solid}). При фазовом переходе частиц *n*-алкана в водной дисперсии скачкообразно меняется их показатель преломления, что приводит к скачкообразному изменению интенсивности рассеянного света на таком образце [22]. На рисунке 1, а хорошо видно, что при нагреве интенсивность рассеяния скачкообразно меняется при температурах около 11 °C и 22 °C. Эти температуры соответствуют переходу *n*-гептадекана из полностью кристаллического состояния (орторомбическая решетка [23]) в ротаторную фазу и плавлению *n*-гептадекана, соответственно.

На рисунке 1, b можно указать характерную температуру, при которой начинается существенное изменение интенсивности рассеяния при охлаждении – 15,5 °C. Она соответствует фазовому переходу частиц *n*-алкана из жидкого состояния в кристаллическое – в ротаторную фазу. Наблюдать при охлаждении переход из ротаторной фазы в полностью кристаллическое состояние на этом интервале температур нет возможности. При температурах ниже 2–3 °C на кювету с образцом конденсировалась вода из окружающего воздуха, что мешало проводить дальнейшие измерения, а при температуре ниже 0 °C вода в образце могла превратиться в лед.

В работе [23] для объемного образца *n*-гептадекана методом дифференциально-сканирующей калориметрии (ДСК) определена температура перехода в ротаторную фазу при нагреве 8,81 °С и температура плавления 21,32 °С. В работе [20] методом адиабатической сканирующей калориметрии соответствующие температуры определены как 10,96 °С и 21,78 °С. В [17] исследования проводили методом ДСК, при этом образец *n*-гептадекана был помещен в микрокапсулы из крахмала размером 20–50 мкм. Соответствующие температуры в этой работе были определены как 11 °С и 21,50 °С, а температуры кристаллизации и перехода типа кристалл–кристалл при 15,79 °С и 2 °С соответственно. Из анализа представленных данных можно сказать, что определенные оптическим методом температуры фазовых переходов *n*-гептадекана хорошо согласуются с опубликованными литературными данными.

Водная дисперсия *n*-гептадекана была исследована на устойчивость к многократным циклам нагрева и охлаждения. Было выполнено 400 таких циклов. Интенсивность рассеянного света при 3 °С (верхние точки) и при 30 °С (нижние точки) в ходе термических циклов представлена на рис. 2.

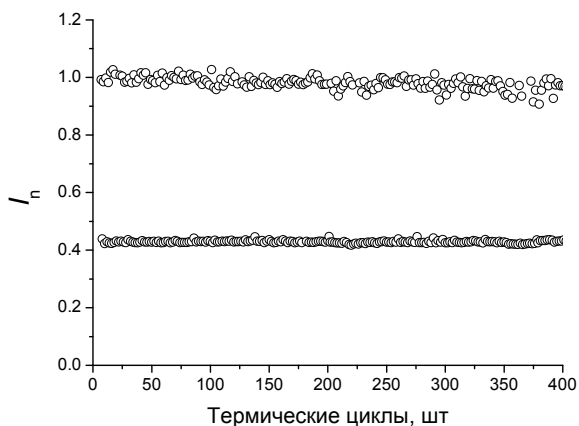


Рис. 2. Интенсивность рассеянного света при 3 °С (верхние точки) и при 30 °С (нижние точки) в ходе 400 термических циклов

Fig. 2. Scattered light intensity at 3 °С (top points) and 30 °С (bottom points) during 400 thermal cycles

До проведения термических циклов средний размер частиц при 3 °С и при 30 °С был соответственно 109±6 нм и 101±4 нм, а после циклов – 107±5 нм и 102±4 нм, соответственно. Можно сказать, что 400 циклов нагрева и охлаждения такой

дисперсии, при которых многократно происходили плавление и кристаллизация частиц парафина, не привели к нарушению устойчивости образца.

Можно заметить, что разброс верхних экспериментальных точек на рис. 2 больше, чем разброс нижних точек. Это связано с тем, что при измерении рассеяния на водной дисперсии *n*-алкана при температуре выше температуры плавления рассеяние происходит на каплях *n*-алкана, не имеющих оптических особенностей на своей поверхности. При этом измерение рассеяния при температуре 3 °С происходит на субмикронных кристалликах *n*-алкана, которые могут иметь на своей поверхности оптические неоднородности, например кристаллические дефекты, что может приводить к флуктуациям интенсивности рассеянного на них света.

Выводы

При помощи ультразвукового диспергирования, без добавления ПАВ получена устойчивая водная дисперсия *n*-гептадекана с характерным радиусом частиц 100 нм. Из измерений температурной зависимости интенсивности рассеянного света на такой дисперсии с хорошей точностью определены температуры плавления, кристаллизации и температура перехода в ротаторную фазу (фазовый переход типа кристалл–кристалл) для данного *n*-алкана. Экспериментально показано, что такого рода дисперсия может сохранять устойчивость при многократных термических циклах нагрева–охлаждения, что говорит о перспективах разработки на ее основе фазово-переходных материалов.

Благодарность: работа выполнена в рамках госзадания ИПНГ РАН (тема № 122022800364-6).

Acknowledgments: the study was performed within financial support of the state assignment of OGRI RAS (Theme № 122022800364-6).

Список источников / References

1. Shchukina E.M., Graham M., Zheng Z., Shchukin D.G. Nanoencapsulation of phase change materials for advanced thermal energy storage systems. *Chem. Soc. Rev.*, 2018, **47** (11), 4156–4175.
DOI: 10.1039/C8CS00099A.
2. Deore K., Salunke N.P., Pawar S.B. Phase change materials (PCMs) in solar still: a review of use to improve productivity of still. *Mater. Today Proc.*, 2023.
DOI: 10.1016/j.matpr.2023.04.499.

3. Akeiber H., Nejat P., Majid M.Z.A., Wahid M.A., Jomehzadeh F., Zeynali Famileh I., Calautit J.K., Hughes B.R., Zaki S.A. A review on phase change material (PCM) for sustainable passive cooling in building envelopes. *Renew. Sustain. Energy Rev.*, 2016, **60**, 1470–1497. DOI: 10.1016/j.rser.2016.03.036.
4. Du K., Calautit J., Wang Z., Wu Y., Liu H. A review of the applications of phase change materials in cooling, heating and power generation in different temperature ranges. *Appl. Energy*, 2018, **220**, 242–273. DOI: 10.1016/j.apenergy.2018.03.005.
5. Hadjieva M., Kanev S., Argirov J. Thermophysical properties of some paraffins applicable to thermal energy storage. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 1992, **27** (2), 181–187. DOI: 10.1016/0927-0248(92)90119-A.
6. Qiu X., Li W., Song G., Chu X., Tang G. Fabrication and characterization of microencapsulated n-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, **98**, 283–293. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.11.018.
7. Yang R., Zhang Yan, Wang X., Zhang Yinping, Zhang Q. Preparation of n-tetradecane-containing microcapsules with different shell materials by phase separation method. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2009, **93**, 1817–1822. DOI: 10.1016/j.solmat.2009.06.019.
8. Zhou D., Zhao C.Y. Experimental investigations on heat transfer in phase change materials (PCMs) embedded in porous materials. *Appl. Therm. Eng.*, 2011, **31**, 970–977. DOI: 10.1016/j.applthermaleng.2010.11.022.
9. Zhao C.Y., Wu Z.G. Heat transfer enhancement of high temperature thermal energy storage using metal foams and expanded graphite. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2011, **95**, 636–643. DOI: 10.1016/j.solmat.2010.09.032.
10. Sirota E.B., King H.E., Singer D.M., Shao H.H. Rotator phases of the normal alkanes: An x-ray scattering study. *Chem. Phys.*, 1993, **98**, 5809–5824. DOI: 10.1063/1.464874.
11. Mukherjee P.K. Phase transitions among the rotator phases of the normal alkanes: A review. *Phys. Rep.*, 2015, **588**, 1–54. DOI: 10.1016/j.physrep.2015.05.005.
12. Wu X.Z., Sirota E.B., Sinha S.K., Ocko B.M., Deutsch M. Surface crystallization of liquid normal-alkanes. *Phys. Rev. Lett.*, 1993, **70**, 958–961. DOI: 10.1103/PhysRevLett.70.958.
13. Cholakova D., Denkov N. Rotator phases in alkane systems: In bulk, surface layers and micro/nano-confinements. *Adv. Colloid Interface Sci.*, 2019, **269**, 7–42. DOI: 10.1016/j.cis.2019.04.001.
14. Bassim Frahat N., Amin M., Mohamed Heniegal A., Mohamed Omar Ibrahim O. Optimizing microencapsulated PCM ratios of sustainable cement mortar for energy savings in buildings. *Constr. Build. Mater.*, 2023, **391**, 131844. DOI: 10.1016/j.conbuildmat.2023.131844.
15. Qiu X., Li W., Song G., Chu X., Tang G. Fabrication and characterization of microencapsulated n-octadecane with different crosslinked methylmethacrylate-based polymer shells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2012, **98**, 283–293. DOI: 10.1016/j.solmat.2011.11.018.
16. Sarı A., Alkan C., Karaipekli A., Uzun O. Microencapsulated n-octacosane as phase change material for thermal energy storage. *Sol. Energy*, 2009, **83**, 1757–1763. DOI: 10.1016/j.solener.2009.05.008.
17. Irani F., Ranjbar Z., Moradian S., Jannesari A. Microencapsulation of n-heptadecane phase change material with starch shell. *Prog. Org. Coatings*, 2017, **113**, 31–38. DOI: 10.1016/j.porgcoat.2017.08.006.
18. Wang X., Zhang L., Yu Y.-H., Jia L., Sam Mannan M., Chen Y., Cheng Z. Nano-encapsulated PCM via Pickering Emulsification. *Sci. Rep.*, 2015, **5**, 13357. DOI: 10.1038/srep13357.
19. Sarı A., Saleh T.A., Hekimoğlu G., Tyagi V.V., Sharma R.K. Microencapsulated heptadecane with calcium carbonate as thermal conductivity-enhanced phase change material for thermal energy storage. *J. Mol. Liq.*, 2021, **328**, 115508. DOI: 10.1016/j.molliq.2021.115508.
20. Thoen J., Cordoyiannis G., Glorieux C. Adiabatic scanning calorimetry investigation of the melting and order–disorder phase transitions in the linear alkanes heptadecane and nonadecane and some of their binary mixtures. *Chem. Thermodyn.*, 2021, **163**, 106596. DOI: 10.1016/j.jct.2021.106596.
21. Kuryakov V., Zaripova Y., Varfolomeev M., De Sanctis Lucentini P.G., Novikov A., Semenov A., Stoporev A., Gushchin P., Ivanov E. Comparison of micro-DSC and light scattering methods for studying the phase behavior of n-alkane in the oil-in-water dispersion. *Therm. Anal. Calorim.*, 2020, **142**, 2035–2041. DOI: 10.1007/s10973-020-10001-9.
22. Johnson J.F. Phase transformations in commercial paraffin waxes. *Ind. Eng. Chem.*, 1954, **46**, 1046–1048. DOI: 10.1021/ie50533a062.
23. Vélez C., Ortiz de Zárate J.M., Khayet M. Thermal properties of n-pentadecane, n-heptadecane and n-nonadecane in the solid/liquid phase change region. *Int. J. Therm. Sci.*, 2015, **94**, 139–146. DOI: 10.1016/j.ijthermalsci.2015.03.001.

Автор заявляет об отсутствии конфликта интересов.

The author declares no conflict of interests.

<https://orcid.org/0000-0002-1271-8082>

Поступила 11.09.2023; одобрена 11.10.2023; принята 18.10.2023
Received 11.09.2023; approved 11.10.2023; accepted 18.10.2023