

УДК 532.7:532.783:539.213

ВЛИЯНИЕ ПЕРЕГРЕВА РАСПЛАВОВ НАФТАЛИНА, ДИФЕНИЛА, ДИБЕНЗИЛА НА ИХ КРИСТАЛЛИЗАЦИЮ

В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица

*Донбасская академия строительства и архитектуры
86123, Украина, Донецкая обл., Макеевка, ул. Державина, 2
lnk0013@gmail.com*

Аннотация: В работе методами термического анализа для нафталина, дифенила и дибензила установлено резкое изменение характера кристаллизации от равновесной без переохлаждения к неравновесно-взрывной с переохлаждением в зависимости от величины перегрева жидкой фазы относительно температуры плавления. Определены средние переохлаждения, которые практически не зависели от дальнейшего перегрева и от числа термоциклов нагревания – охлаждения. По термограммам вычислены различные кинетические и термодинамические параметры кристаллизации. Методами рентгенофазового анализа и оптической микроскопии выявлены изменения структуры кристаллов в зависимости от типа кристаллизации.

Ключевые слова: *нафталин, дифенил, дибензил, термический анализ, расплав, перегрев, переохлаждение, равновесная и неравновесная кристаллизация, структура кристаллов, параметры кристаллизации.*

Нафталин, дифенил, дибензил находят широкое применение в химической и родственных отраслях промышленности. Особый интерес представляют эти вещества в кристаллическом состоянии. Необходимость изучения данных низкомолекулярных органических соединений (НМОС) связана с тем, что в зависимости от термической предыстории расплавов этих веществ наблюдаются различные виды кристаллизации, а от того или иного типа кристаллизации зависит структура и свойства твердой фазы.

В данной работе сообщаются результаты исследования влияния предварительного перегрева жидкой фазы на кинетику кристаллизации органических соединений ароматического ряда – нафталина, дифенила, дибензила. Перегрев $\Delta T^+ = T - T_L$ ($T > T_L$) подразумевается относительно температуры плавления T_L . Основным методом изучения был циклический термический анализ (ЦТА) [1], с помощью которого велась периодическая запись термограмм нагревания охлаждения в координатах температура T – время τ . Испытывали образцы нафталина, дифенила и дибензила марки ЧДА массами 0,5 г. Их помещали в герметизированные стеклянные ампулы, в которых находилась хромель – алюмелевая термопара диаметром 0,5 мм. Головка термопары была полностью в образце и не касалась стенок ампулы. Размеры ампулы: диаметр 10 мм, высота 80 мм, объем 4 мл. Ампула с образцами и термопарой помещалась в безградиентную печь высотой 90 мм, внутренним диаметром 15 мм. Скорость нагрева и охлаждения поддерживали в автоматическом режиме в

пределах $0,14 \pm 0,02$ K/c. Испытывали по 5 образцов одной массы каждого вещества. Термоциклирование проводили в интервалах температур $\pm 30^\circ$ относительно соответствующих температур плавления T_L , при этом нижнюю границу термоцикла $T_L - 30^\circ$ поддерживали постоянной, а верхнюю меняли либо по нарастающей от цикла к циклу от T_L до $T_L + 30^\circ$, либо по убывающей от $T_L + 30^\circ$ до T_L , либо путем произвольного задания этой температуры. Температуру записывали с помощью цифрового двухканального термоизмерителя UNI-t UT 325 через интерфейс RS 232 на персональный компьютер. Каждый образец нагревали и охлаждали не менее 20 раз. Погрешность в измерениях температуры составляла $0,2 - 0,3$ K.

В результате термических исследований был установлен эффект скачкообразного перехода от равновесной кристаллизации (РК) без переохлаждения к неравновесно-взрывной (НРВК) с заметным переохлаждением в зависимости от величины перегрева ΔT^+ жидкой фазы. На рис. 1 в качестве примера приведены термограммы нагревания и охлаждения дибензила, характеризующие оба вида кристаллизации.

Переход от РК к НРВК при охлаждении зависел от величины предварительного перегрева расплава ΔT^+ до некоторого критического значения ΔT_K^+ . Это видно из обобщающего графика зависимости ΔT^- от ΔT^+ (см. рис. 2). На основании статистической обработки были установлены средние значения переохлаждений $\langle \Delta T_\Phi \rangle$ и критических прогревов $\langle \Delta T_K^+ \rangle$: соответственно для нафталина и дифенила 10° и 5° , а для дибензила 22° и 2° .

Кроме того, установлено, что у всех веществ после дальнейших прогревов $T^+ > T_K^+$ и последующем охлаждении средние значения переохлаждений $\langle \Delta T_\Phi^- \rangle$ не меняются.

По термограммам (см. рис. 1), вычислялся целый спектр кинетических параметров кристаллизации. Для наглядности на рис. 3 в качестве примера приведены схематические термограммы, характеризующие неравновесную кристаллизацию с переохлаждением (термограмма I) и равновесную кристаллизацию без переохлаждения (термограмма II).

Они дают полную информацию о параметрах фазовых превращений, таких как время τ_L плавления, скорость плавления v_L , общее время τ_s при неравновесной кристаллизации, инкубационный период τ_1 зародышеобразования, время τ_2 коагуляции зародышей, время τ_3 изотермического дозатвердевания, время затвердевания τ'_s при

равновесной кристаллизации, температура плавления T_L , минимальная температура T_m начала взрывной кристаллизации, физическое переохлаждение ΔT_{Φ}^- . Видно, что при неравновесной кристаллизации $\tau_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$, а также $\tau_s > \tau_L$. При равновесной кристаллизации $\tau_L = \tau'_s$.

Используя эти данные и физические характеристики нафталина, дифенила и дибензила (см. Таблицу 1) вычислялись следующие кинетические и термодинамические параметры кристаллизации [1]:

– скорость массовой кристаллизации v_s : при РК: $v_s = m/\tau'_s$, при НРВК: $v_s = m/\tau_s$;

– степень переохлаждения при НРВК ΔT_{Φ}^- ;

– температурная скорость $\bar{\omega}$ взрывной кристаллизации $\bar{\omega} = \Delta T_{\Phi}^-/\tau_2$;

– доля α всех зародышей в переохлажденном расплаве, образовавшихся за время τ_1 : $\alpha = \tau_1/\tau_s$;

– доля β расплава, затвердевшего в объеме V_x (массой m_x) за время τ_2 :

$\beta = \frac{m_x}{m} = \frac{c_p^L \cdot \Delta T_{\Phi}^-}{\Delta H_L}$, где c_p^L – удельная теплоемкость жидкой фазы, ΔH_L –

энтальпия плавления. Значение β вычислено из уравнения теплового баланса $Q_1 \approx Q_2$, где $Q_1 = m_x \Delta H_L$ – теплота фазового перехода при кристаллизации части вещества массой m_x за время τ_2 , приведшая к прогреву $Q_2 = c_p^L m \Delta T_{\Phi}^-$ всего вещества массой m на величину ΔT_{Φ}^- . Учтено, что скорость теплоотвода на два-три порядка меньше скорости выделения теплоты при взрывной кристаллизации (например, при скорости охлаждения $\sim 0,14$ K/c, скорость подъема температуры составляет ~ 40 K/c, т.е. в ~ 286 раз больше);

– константа k скорости коагуляции зародышей $k = \frac{1}{\tau_2} \ln \frac{\alpha}{\beta}$. К процессу

коагуляции зародышей применена формальная кинетика гомогенных односторонних реакций [2]. Учитывая быстрый характер этой реакции, ее можно приближенно считать реакцией первого порядка, подчиняющейся уравнению $\beta = \alpha \exp(-k\tau_2)$, где α – начальная концентрация зародышей во всем образце, β – концентрация зародышей в объеме V_x , убывающая за время τ_2 за счет их коагуляции и образования сплошной твердой фазы долей β в том же объеме;

– незатвердевшая часть γ образца за время $\tau_1 + \tau_2$: $\gamma = \tau_3/\tau'_s$. Этот параметр определяется по отношению промежутков времени τ_3 при НРВК и τ'_s при РК (по длинам плато) для одного и того же образца при прочих равных условиях эксперимента;

- затвердевшая часть $1-\gamma$. Учитывается как затвердевшая доля β зародышей в объеме V_x , так и зародышей в оставшейся части расплава;
- доля δ зародышей, не задействованных в коагуляции (т.е. доля зародышей в объеме $V-V_x$) $\delta = \alpha - \beta$;
- скорость v_3 изотермического дозатвердевания при НРВК: $v_3 = m(1-\alpha) / \tau_3$;
- константы Z скорости кристаллизации [1] при РК $Z_1 = \frac{1}{\tau'_s} \ln \frac{\rho_s}{\rho_L}$, при НРВК $Z_2 = \frac{1}{\tau_3} \ln \frac{\rho_s}{\rho_L}$, где ρ_s, ρ_L – плотности твердой и жидкой фаз;
- критический размер l_k зародыша кубической формы [1]: $l_k = 4\sigma_{SL}T_L / \rho_s \Delta H_L \Delta T_\phi^-$, где σ_{SL} – межфазная поверхностная энергия на границе расплав – кристал;
- работа A_k образования зародыша размером l_k : $A_k = 32\sigma_{SL}^3 T_L^2 / \rho_s^2 \Delta H_L^2 (\Delta T_\phi^-)^2$;
- работа A'_k , приходящаяся на одну элементарную ячейку: $A'_k = A_k / N_{cell}$, где $N_{cell} = l_k^3 / V_{cell}$ – число зародышей, l_k^3 – объем зародыша, $V_{cell} = abc \sin \beta$ – объем ячейки, a, b, c, β – параметры моноклинной решетки;
- скорость зародышеобразования I во всем объеме при НРВК: $I = \frac{1}{V} \frac{N_{nucl}}{\tau_s} = \frac{1}{V} \frac{V}{\tau_s V_{nucl}} = \frac{1}{\tau_s l_k^3}$, где V – объем тела.

Вычисленные значения перечисленных параметров приведены в Таблице 2.

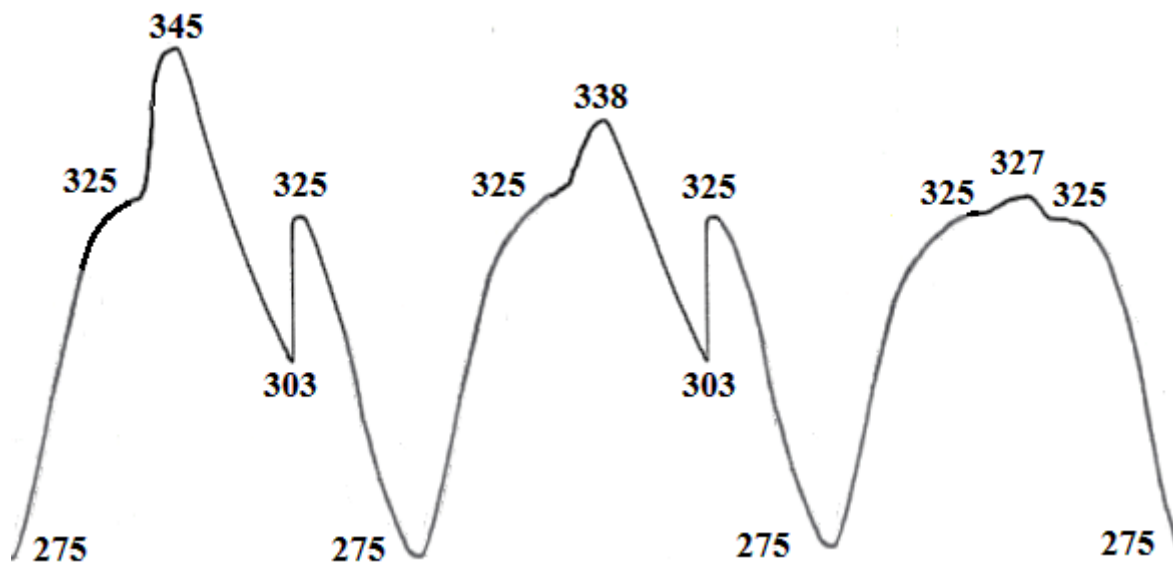


Рис. 1. Термограммы нагревания и охлаждения дибензила, характеризующие переход от неравновесно- взрывной к равновесной кристаллизации. Цифрами показаны температуры в градусах Кельвина (K).

Таблица 1. Физические характеристики нафталина, дифенила, дибензила: температура T_L , энтальпия ΔH_L , молярная масса M , плотности ρ_L, ρ_s и теплоемкость c_p^L жидкой фазы, межфазное поверхностное натяжение σ_{SL} [3-4]

Вещество	M , г/моль	ρ_L , г/см ³	ρ_s , г/см ³	T_L , К	ΔH_L , кДж/кг	c_p^L , Дж/(кг·К)	σ_{SL} , мДж/м ²
нафталин	128,0	1,145	1,168	353,5	146,9	1789,1	12,4
дифенил	154,0	0,990	1,180	343,5	120,8	1414,3	12,8
дибензил	182,3	0,900	1,014	325,0	149,4	1755,9	10,27

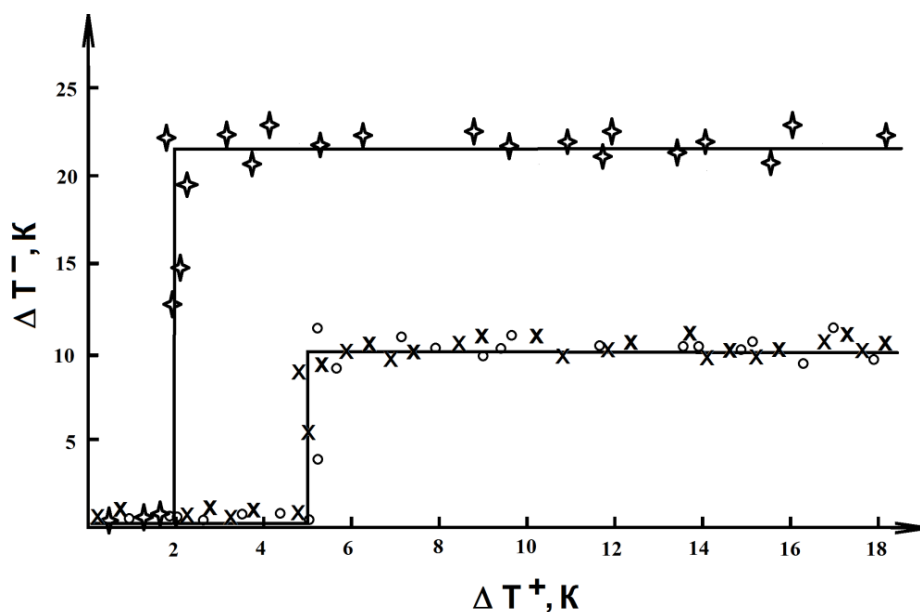


Рис. 2. Зависимость переохлаждения ΔT^- от перегрева ΔT^+ для нафталина (x), дифенила (o) и дибензила (φ).

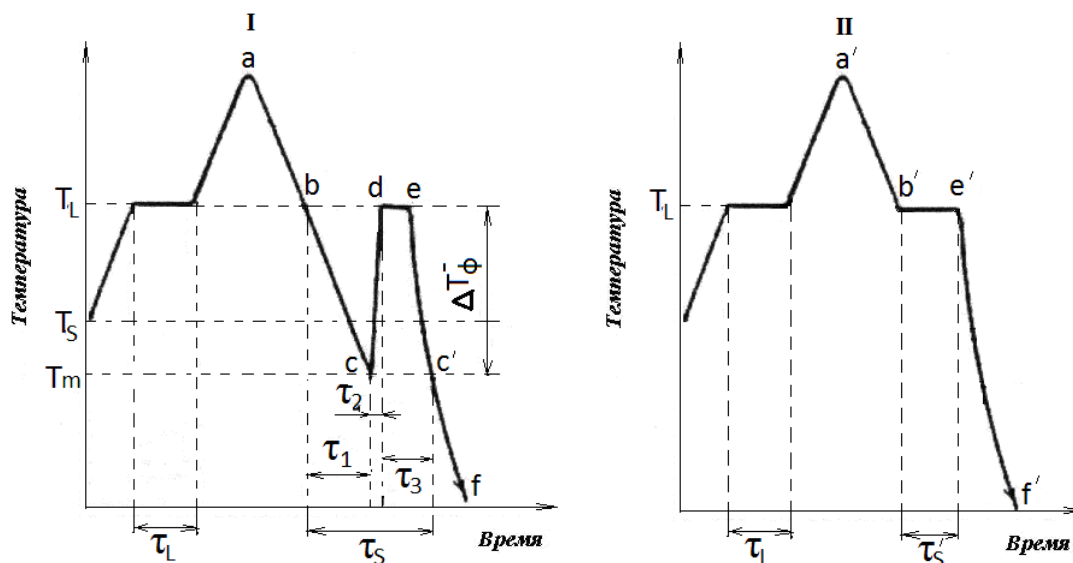


Рис. 3. Схематические термограммы плавкости, характеризующие неравновесную (I) и равновесную (II) кристаллизацию.

Таблица 2. Расчетные значения кинетических параметров плавления и кристаллизации нафталина ($C_{10}H_8$), дифенила ($C_{12}H_{10}$) и дибензила ($C_{14}H_{14}$)

Параметры	РК			НРВК		
	нафталин	дифенил	дибензил	нафталин	дифенил	дибензил
τ_s, c	210	208	212	280,5	275,2	329,7
$v_s, мз/с$	2,4	2,4	2,4	1,78	1,82	1,52
τ_1, c	-	-	-	142,5	141,0	180,0
τ_2, c	-	-	-	~0,5	~0,5	~1,0
τ_3, c	-	-	-	137,5	133,7	148,7
$\Delta T_{\phi}^-, K$	0	0	0	~10	~10	~22
$\bar{\omega}, K/c$	-	-	-	≈20	≈20	≈22
A	-	-	-	0,51	0,51	0,55
B	-	-	-	0,11	0,11	0,14
K	-	-	-	3,07	3,07	1,37
γ	-	-	-	0,49	0,49	0,45
$1-\gamma$	-	-	-	0,51	0,51	0,55
δ	-	-	-	0,40	0,40	0,41
$v_3, мз/с$	-	-	-	1,8	1,8	1,5
Z, c^{-1}	$9,5 \cdot 10^{-5}$	$8,4 \cdot 10^{-4}$	$5,6 \cdot 10^{-4}$	$14,5 \cdot 10^{-5}$	$13,2 \cdot 10^{-4}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
$l_k, нм$	-	-	-	10,2	12,3	4,7
$I, см^{-3}c^{-1}$	-	-	-	$0,2 \cdot 10^{14}$	$1,3 \cdot 10^{14}$	$3,3 \cdot 10^{17}$
N_{cell}	-	-	-	2833,7	4271,9	187,5
$A_k, эВ$	-	-	-	31,9	24,4	14,0
$A'_k, эВ$	-	-	-	0,01	0,01	0,07

Из Таблицы 2 видна существенная разница в параметрах кристаллизации типа РК и НРВК. Это связано с тем, что для РК практически выпадает этап зародышеобразования. Тогда как для НРВК этот этап позволяет вводить целый спектр новых характеристик, необходимых для анализа кристаллизации переохлажденных расплавов и развития кластерно-коагуляционной модели.

Далее по экспериментальным кривым вычислялись разности энтропий ΔS при РК ($\Delta S'$) и НРВК ($\Delta S''$) (см. Таблицу 3). Процесс равновесной кристаллизации является обратимым, а неравновесной кристаллизации – необратимым. Изменение энтропии можно подсчитать только для обратимого процесса. Так как энтропия есть функция состояния, которая не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы, то для РК этот путь будет проходить от точки b' до точки e' (см. рис. 4). Если необратимый и обратимый процессы проводятся в одних и тех же граничных условиях, то

изменения энтропии как в одном, так и в другом случае должны быть одинаковыми. Всякий необратимый процесс можно провести обратимо в несколько стадий в тех же граничных условиях и подсчитать энтропию для каждой обратимой стадии. Тогда сумма изменений энтропии этих стадий будет равна изменению энтропии необратимого процесса $\Delta S' = \Delta S''$.

Покажем схему изменения энтропии при РК и НРВК (на этой схеме М означает конкретный материал: нафталин, дифенил, дибензил; кл. – кластеры в расплаве от температуры T_L до T_K^+). Точки на этой схеме соответствуют точкам на термограммах I, II рис. 3.

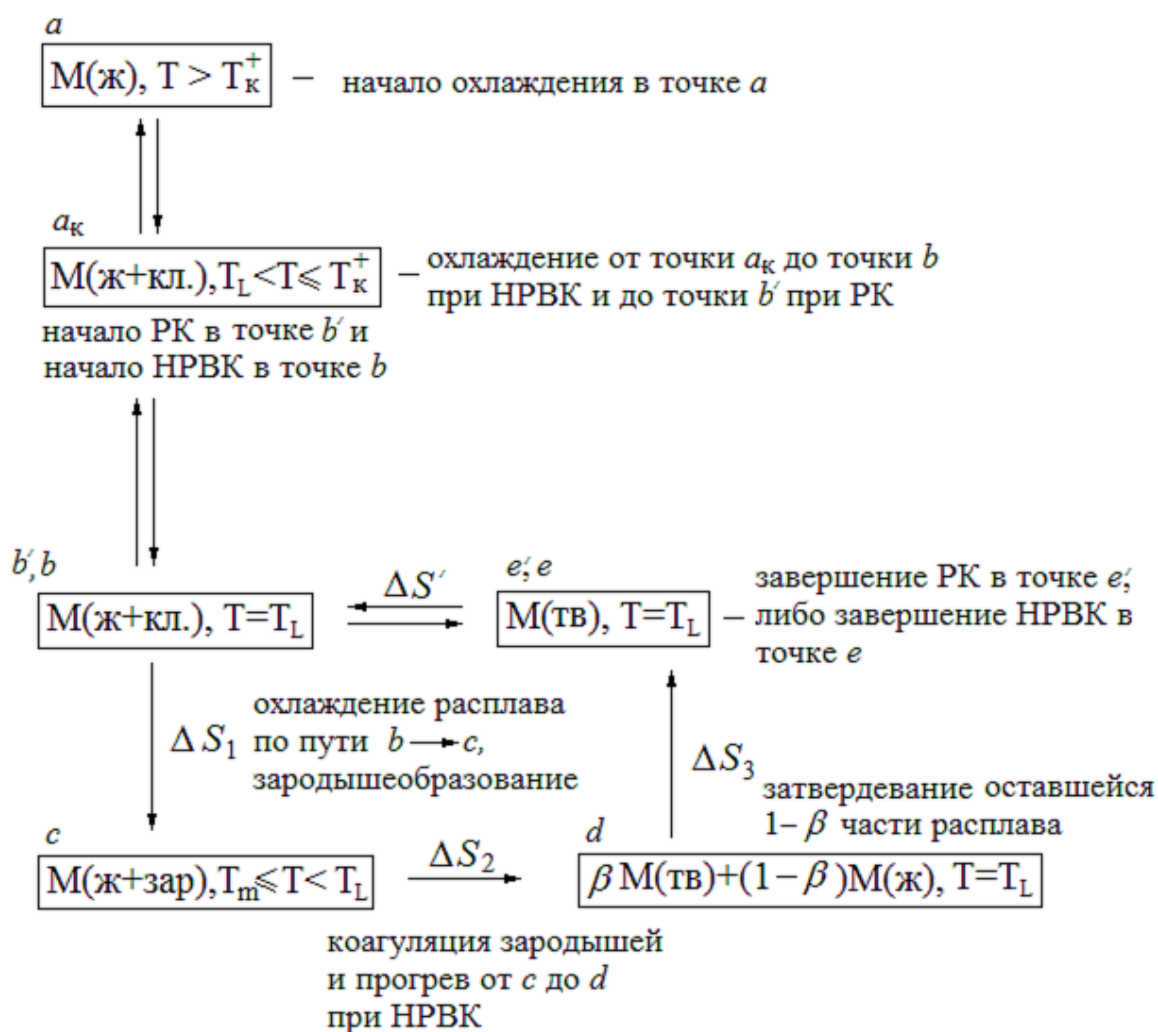


Рис. 4. Схема изменения энтропии.

В данной схеме $\Delta S'$ – изменение энтропии в обратимом процессе с кристаллизацией без переохлаждения, т.е. при РК (от точки b' до точки e' на термограмме II, рис. 3): $\Delta S' = -\Delta H_L / T_L$. $\Delta S''$ – изменение энтропии в необратимом процессе с кристаллизацией с переохлаждением, т.е. при

НРВК (по пути $b \rightarrow c \rightarrow d \rightarrow e$ на термограмме I рис. 3): $\Delta S'' = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$, где ΔS_1 – изменение энтропии при охлаждении расплава ($b \rightarrow c$) и

формировании зародышей за время τ_1 : $\Delta S_1 = \int_{T_L}^{T_m} c_p^L \frac{dT}{T} + \int_0^\alpha \frac{\Delta H_L}{T} d\alpha$. Если

интенсивное зародышеобразование будет происходить вблизи минимальной температуры расплава T_m в метастабильной области, то выражение $\Delta S'' = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$ можно представить в виде:

$\Delta S_1 \approx -c_p^L \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right) - \alpha \frac{\Delta H_L}{T_m}$. Слагаемое $\alpha \frac{\Delta H_L}{T_m}$ характеризует изменение

энтропии при образовании доли затвердевшей α в процессе охлаждения от T_L до T_m .

ΔS_2 – изменение энтропии при взрывной кристаллизации за время τ_2 :

$\Delta S_2 = \int_{T_m}^{T_L} c_p^L \frac{dT}{T} - \int_0^\beta \frac{\Delta H_L}{T} d\beta'$. Слагаемое $\int_0^\beta \frac{\Delta H_L}{T} d\beta'$ характеризует изменение

энтропии при образовании в ходе взрывной кристаллизации твердой доли

β . Положим $\beta' = \frac{T - T_m}{\Delta T_\Phi^-} \beta$, тогда $\Delta S_2 = c_p^L \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right) - \beta \frac{\Delta H_L}{\Delta T_\Phi^-} \ln\left(\frac{T_L}{T_m}\right)$. Наконец, ΔS_3

соответствует изменению энтропии при изотермической докристаллизации оставшейся части расплава за время τ_3 : $\Delta S_3 = -\gamma \frac{\Delta H_L}{T_L}$.

В Таблице 3 приведены величины изменения общей энтропии при равновесной ($\Delta S'$) и неравновесной ($\Delta S''$) кристаллизации, а также энтропии ΔS_1 , ΔS_2 , ΔS_3 каждого из трех этапов НРВК. В ней показана также разница $\Delta S = \Delta S'' - \Delta S'$ общих энтропий при РК и НРВК.

Таблица 3. Изменение энтропий (в Дж/(кг·К)) при равновесной и неравновесной кристаллизации

вещество	$\Delta S'$	ΔS_1	ΔS_2	ΔS_3	$\Delta S''$	$\Delta S = \Delta S'' - \Delta S'$	$\Delta T_\Phi^-, K$ (НРВК)
	РК	НРВК					
нафталин	-416,2	-270,1	5,0	-203,6	-468,7	-51,3	10
дифенил	-352,2	-226,5	2,5	-172,3	-396,0	-43,8	10
дибензил	-459,7	-394,0	4,0	-206,0	-596,0	-136,3	22

Скачкообразный характер кристаллизации в зависимости от величины перегрева ΔT^+ сказывается и на структуре образцов, полученных в разных условиях, о чем свидетельствуют данные оптического и рентгеноструктурного анализа. В качестве примера, на рис. 5 приведены

фотоснимки, а на рис. 6 – рентгенограммы кристаллов дибензила, полученные в результате РК и НРВК. Наблюдается следующая закономерность – после слабых прогревов и последующего затвердевания все кристаллиты имеют мелкозернистую структуру (см. рис. 5 а), а при неравновесной кристаллизации – столбчатые кристаллы с явно выраженной анизотропией роста (см. рис. 5 б). Об изменениях в структуре кристаллов, полученных при РК и НРВК свидетельствуют также рентгенограммы (см. рис. 6). Аналогичные изменения в структуре кристаллов имеют место и при кристаллизации нафталина и дифенила.

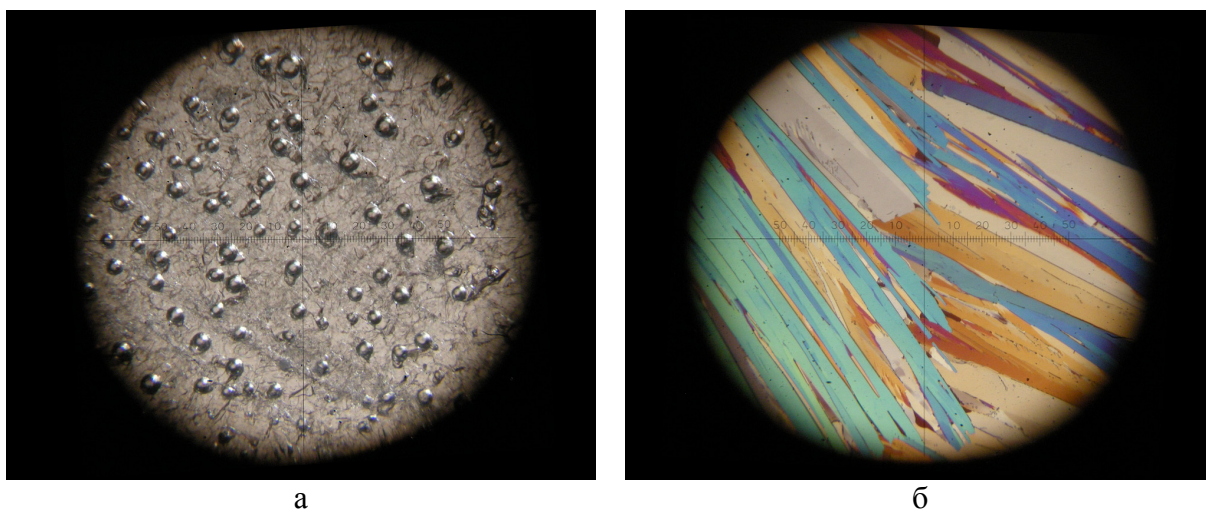


Рис. 5. Кристаллы дибензила, полученные при равновесной (расплав перегрет на 2°C) (а) и неравновесной (расплав перегрет на 20°C) (б) кристаллизации, увеличение $\times 200$.

Скачкообразный переход от РК к НРВК в зависимости от величины прогрева жидкой фазы для исследованных веществ можно объяснить с позиции кластерно-коагуляционной модели кристаллизации [1], учитывающей анизотропию связей в кристаллах, строение молекул, структурные перестройки молекул в жидком состоянии и др. При плавлении, в первую очередь, разрушаются слабые вандерваальсовы связи, однако для плоских молекул $\text{C}_{12}\text{H}_{10}$, C_{10}H_8 , $\text{C}_{14}\text{H}_{14}$ вблизи температуры плавления T_L имеются пространственные затруднения относительно осей, лежащих в плоскости молекулы [6]. Сразу после плавления в расплаве сохраняются кристаллоподобные кластеры. О сходстве структуры жидкой фазы сразу после плавления и структуры твердой фазы, например, нафталина свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа [7]. Поэтому при охлаждении слабо прогретого расплава связи быстро восстанавливаются, а кристаллизация носит равновесный характер как бы на собственных кластерах – затравках. При этом переохлаждения практически отсутствуют ($\Delta T_{\text{ф}}^{-} \approx 0$).

При прогреве расплава выше T_k^- степень разупорядоченности молекул достигает такого предела, после которого процесс затвердевания должен происходить спустя некоторый инкубационный период τ_1 для перестройки разупорядоченных молекул в упорядоченную кристаллическую решетку.

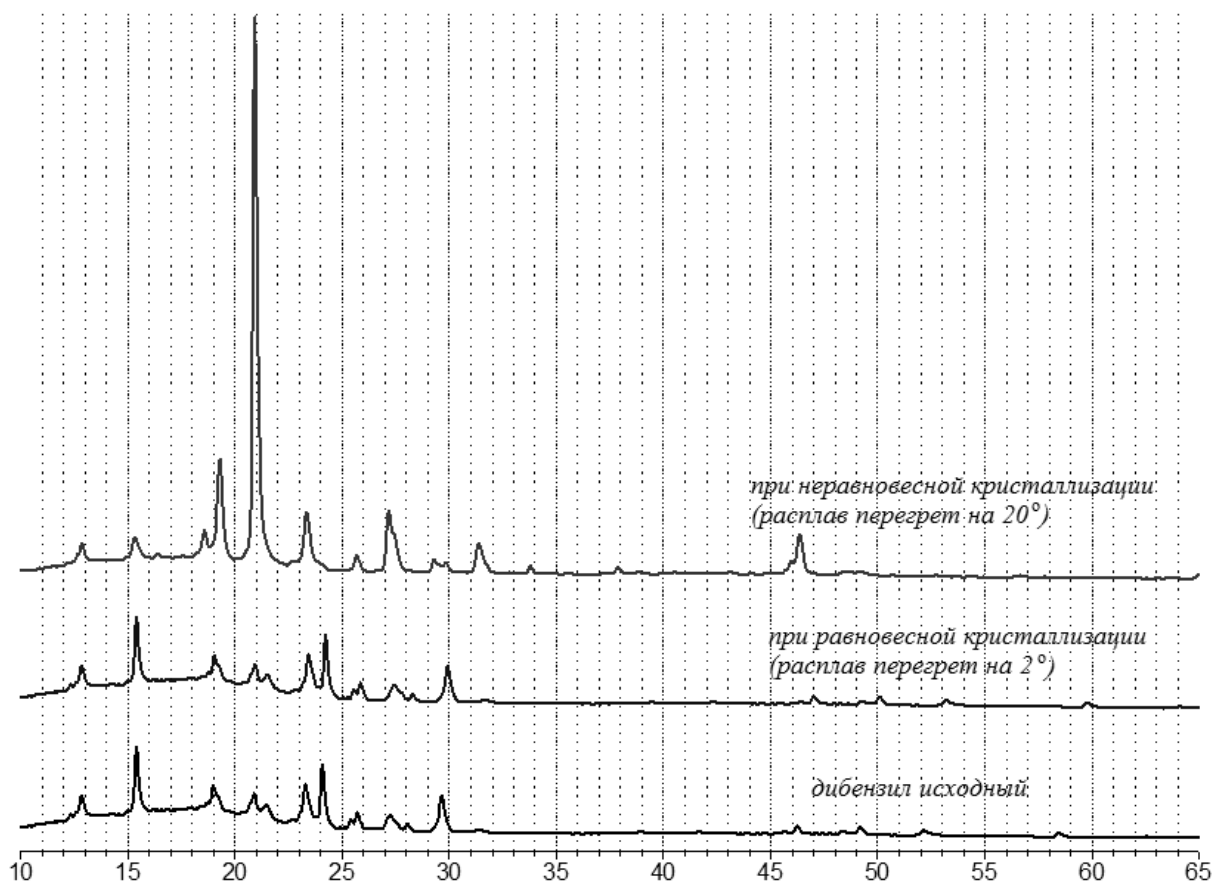


Рис. 6. Рентгенограммы кристаллов дибензила, полученные в результате равновесной и неравновесной кристаллизации.

В данном случае расплав переходит в метастабильное состояние. За время τ_1 пребывания в переохлажденном состоянии в расплаве образуются зародыши кристаллов, которые сближаются и достигают критических концентраций. Коагуляция этих зародышей происходит за время τ_2 в некотором объеме V_x массой m_x . В результате выделяется теплота, способствующая быстрому прогреву всего вещества на величину ΔT_{ϕ}^- . На начальном этапе за время τ_2 кристаллизация носит неравновесно-взрывной характер. Дальнейшее же затвердевание оставшейся массы $(m - m_x)$ идет изотермически при температуре T_L .

Библиографический список:

1. **Александров, В.Д.** Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред / В.Д. Александров. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
2. **Стромберг А.Г.** Физическая химия / А.Г. Стромберг, Д.П. Семченко. – М.: Высшая школа, 2001. – 528 с.
3. **Schmidt, W.R.** Thesis Ph.D. / W.R. Schmidt. – St. Louis: Washington University, 1941. <http://webbook.nist.gov>
4. Справочник химика: в 5 т. / под ред. Б.И. Никольский. – Л.: Госхимиздат, 1971. – Т. 2. – С. 1168.
5. **Вундерлих, Б.** Физика макромолекул: в 3 т. / Б. Вундерлих. – М.: Мир, 1979. Т. 2: Зарождение, рост и отжиг кристаллов; пер. с англ. – 574 с.
6. **Уббелоде, А.Р.** Расплавленное состояние вещества / А.Р. Уббелоде. – М.: Металлургия, 1982. – 376 с.
7. **Скрышевский, А.Ф.** Структурный анализ жидкостей и аморфных сред / А.Ф. Скрышевский. – М.: Высшая школа, 1980. – 328 с.
8. **Китайгородский, А.И.** Строение органического вещества / А.И. Китайгородский, П.М. Зоркий, В.К. Бельский. – М.: Наука, 1982. – 548 с.