

В.Д. Александров /д.х.н./, Е.А. Покинтелица

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры (Макеевка)

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИФЕНИЛА, ДИФЕНИЛМЕТАНА, ДИФЕНИЛЭТАНА В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ТЕРМИЧЕСКОЙ ПРЕДЫСТОРИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Методом циклического термического анализа исследована кристаллизация расплавов дифенила, дифенилметана и дифенилэтана. Установлено, что в зависимости от величины прогрева расплавов углеводородов относительно соответствующих температур плавления и дальнейшего охлаждения фиксируются два вида кристаллизации: квазиравновесная и неравновесно-взрывная.

Ключевые слова: дифенил, дифенилметан, дифенилэтан, термический анализ, кристаллизация.

Методом термического анализа исследована кристаллизация расплавов двухядерных углеводородов: дифенила, дифенилметана и дифенилэтана. Подобные исследования важны для технологии получения этих веществ, т.к. они в твердом состоянии используются в качестве сцинтилляторов, люминофоров, фоторезисторов, сенсibilизаторов и др. [1]. Ранее, в работах [2-6] авторами были обнаружены два вида кристаллизации при охлаждении расплавов некоторых низкомолекулярных соединений, таких как бензол, фенол, нафталин, α -нафтол и др. Один вид – это квазиравновесная кристаллизация (КРК), происходящая без переохлаждения, а другой – неравновесно-взрывная кристаллизация (НРВК), начинающаяся из переохлажденной жидкой фазы. Переходы от КРК к НРВК и наоборот наблюдались после определенных предварительных прогревов расплавов и их охлаждения, причем эти переходы зачастую носили «скачкообразный» характер. Различные виды кристаллизации сказывались на структуре и свойствах кристаллов.

Целью данной работы является проведение подобных исследований на представителях двухядерных ароматических углеводородов: дифениле (Д), дифенилметане (ДМ) и дифенилэтане (ДЭ). Эти вещества имеют определенную последовательность молекулярного строения и одинаковые кристаллические решетки моноклинной модификации. Молекула дифенила $C_6H_5-C_6H_5$ содержит два непосредственно связанных друг с другом остатка бензола (два фенильных радикала). Молекулы дифенилметана $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$ и дифенилэтана $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ рассматриваются как производные ациклических углеводородов, в которых водород замещен ароматическими радикалами.

Методика экспериментов

Все исследования проводились в одинаковых условиях. Для этого были использованы массы образцов по 0,5 г, которые нагревались и охлаждались со скоростью примерно 0,08-0,1 К/с. Эксперименты выполнялись на лабораторной установке для циклического термического анализа (ЦТА) методом последовательного термоциклирования в координатах температура-время ($T-t$) [7]. Испытывали по 5 образцов каждого углеводорода марки ЧДА (Merck KGaA, 99,7 %) разной поставки. Образцы в герметично закрытых стеклянных ампулах объемом 2 мл помещали в печь сопротивления. Головка термодпары была полностью в образце и не касалась стенок ампулы. Запись кривых нагревания и охлаждения вели с помощью ХА-термодпар диаметром 0,5 мм и самопишущего потенциометра КСП-4 со шкалой на 2 мВ. Дополнительно контроль за термо-ЭДС осуществляли цифровым вольтметром В7-23. Кроме этого, ЦТА-граммы записывались с помощью цифрового двухканального термоизмерителя UNI-t UT 325 через интерфейс RS-232 на персональный компьютер. Максимальная приборная погрешность измерения температуры составляла 0,2 К. Все образцы термографировали в пределах температур ± 50 °С относительно соответствующих температур плавления. При этом нижняя граница в циклах поддерживалась постоянной, а верхняя температурная граница либо также сохранялась постоянной, либо последовательно повышалась от цикла к циклу, либо понижалась. На каждом образце записывали серию до 20 термоциклов нагревания и охлаждения в непрерывном режиме. Несколько серийных записей термограмм для одного и того же вещества показали достаточно хорошую вос-

производимость параметров фазовых превращений, что свидетельствовало о достоверности полученных результатов.

Результаты экспериментов

В результате термических исследований был установлен эффект перехода от КРК практически без переохлаждения к НРВК с заметным переохлаждением ΔT_{ϕ}^{-} относительно температуры плавления T_L , в зависимости от значения перегрева ΔT^{+} жидкой фазы. На рис. 1 приведены некоторые термограммы нагревания и охлаждения дифенила, дифенилметана и дифенилэтана соответственно, характеризующие оба вида кристаллизации. При нагревании образцов плавление происходило в среднем при температурах 343 К для Д, 299 К для ДМ и 325 К для ДЭ. Эти значения достаточно близки к справочным температурам плавления данных веществ. Первые две термограммы (слева) на этих рисунках показывают кристаллизацию с переохлаждением, а третья – кристаллизацию практически без переохлаждения. Из этих термограмм следует, что при НРВК переохлаждения ΔT_{ϕ}^{-} составляют примерно 10 К для Д и 22 К для ДМ и ДЭ. Видно, что кристаллизация дифенила и дифенилэтана при НРВК начинается из переохлажденного состояния и заканчивается при T_L , а для дифенилметана она завершается при некоторой температуре (285 К) ниже T_L на 14 К. Для дифенилметана фиксируются как бы два переохлаждения: «физическое» ΔT_{ϕ}^{-} и «видимое» ΔT_B^{-} примерно 8 К.

Переход от КРК к НРВК при охлаждении зависит от предварительного перегрева расплава ΔT^{+} до некоторого критического значения ΔT_{κ}^{+} относительно соответствующей температуры плавления. Это видно из обобщающего графика зависимости ΔT^{-} от ΔT^{+} (рис. 2). «Критические» перегревы относительно T_L составляли примерно 5 К для Д и 2 К для ДМ и ДЭ.

По полученным экспериментальным данным была проведена статистическая обработка полученных переохлаждений для всех указанных веществ. Истинное значение ΔT^{-} на основании всех измерений в интервале предварительных прогревов от ΔT_{κ}^{+} до $\Delta T^{+} \approx 20^{\circ}$ при достоверной вероятности $\alpha=0,95$ вычисляли по формуле

$$\Delta T^{-} = \langle \Delta T^{-} \rangle \pm t_{\alpha} \sqrt{\frac{S}{n(n-1)}},$$

$$S = \sum (\langle \Delta T^{-} \rangle - \Delta T_i^{-})^2,$$

где t_{α} – коэффициент Стьюдента.

Вычисления показали, что значения физиче-

ских переохлаждений оказались в пределах следующих доверительных интервалов: для дифенила $\Delta T_{\phi}^{-} = 10,2^{\circ} \pm 0,9^{\circ}$, для дифенилэтана и дифенилметана $\Delta T_{\phi}^{-} = 22^{\circ} \pm 2,1^{\circ}$, а для видимого переохлаждения (для дифенилметана) $\Delta T_B^{-} = 8 \pm 1,2$ К. Кроме того, установлено, что у всех веществ после дальнейших прогревов $T^{+} > T_{\kappa}^{+}$ и последующем охлаждении средние значения переохлаждений $\langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle$ не меняются.

Математическую зависимость ΔT^{-} от ΔT^{+} можно представить в виде $\Delta T^{-} = \langle \Delta T_{\phi}^{-} \rangle \Theta (\Delta T^{+} - \Delta T_{\kappa}^{+})$, где Θ – ступенчатая функция Хевисайда:

$$\Theta = \begin{cases} 0, & \Delta T^{+} < \Delta T_{\kappa}^{+} \\ 1, & \Delta T^{+} \geq \Delta T_{\kappa}^{+} \end{cases} \quad (\Delta T_{\kappa}^{+} = T_{\kappa}^{+} - T_L)$$

Конкретно для дифенила $\Delta T_{\phi}^{-} = 10^{\circ} \Theta (\Delta T^{+} - 5^{\circ})$,

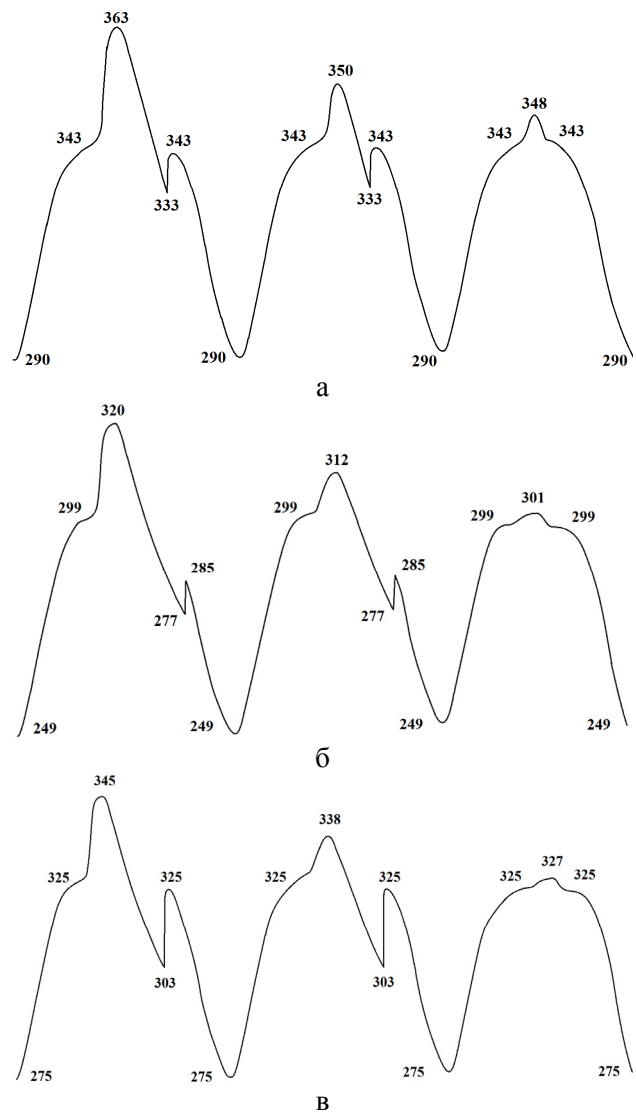


Рис. 1. Серия последовательных термоциклов плавления и кристаллизации дифенила (а), дифенилметана (б), дифенилэтана (в): *цифры* – температура в К

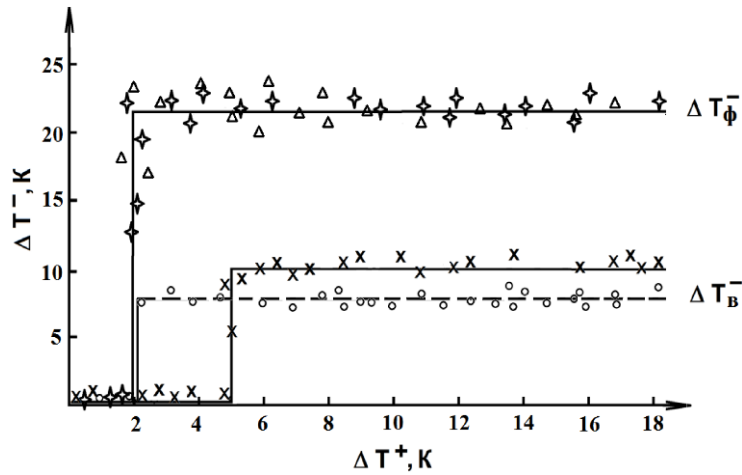


Рис. 2. Зависимость физического переохлаждения ΔT^- от перегревов расплавов ΔT^+ для дифенила (x), дифенилэтана (ϕ), дифенилметана (Δ) и зависимость видимого переохлаждения ΔT_B^- для дифенилметана (o)

для дифенилметана и дифенилэтана $\Delta T_{\phi}^- = 22^\circ \Theta(\Delta T^+ - 2^\circ)$, а также $\Delta T_B^- = 8^\circ \Theta(\Delta T^+ - 2^\circ)$ для дифенилметана.

Как видно из рис. 2, физические переохлаждения для дифенилметана и дифенилэтана больше, чем для дифенила примерно в два раза. Повидимому, такое отличие связано с тем, что молекулы дифенилэтана $C_6H_5-CH_2-CH_2-C_6H_5$ и дифенилметана $C_6H_5-CH_2-C_6H_5$ имеют более сложное строение по сравнению с молекулами дифенила $C_6H_5-C_6H_5$, что может затруднять их встраивание в упорядоченную структуру.

По термограммам (рис. 1а-в) вычислялся целый спектр термодинамических параметров плавления и кристаллизации [2]. Расчеты показали, что имеется существенная разница в параметрах кристаллизации типа КРК и НРВК. Это связано с тем, что для КРК практически выпадает этап зародышеобразования.

По экспериментальным кривым вычислялись разности энтропий ΔS при КРК ($\Delta S'$) и НРВК ($\Delta S''$). Далее показана схема изменения энтропии при КРК и НРВК на примере дифенила и дифенилэтана (рис. 3). Точки на этой схеме соответ-

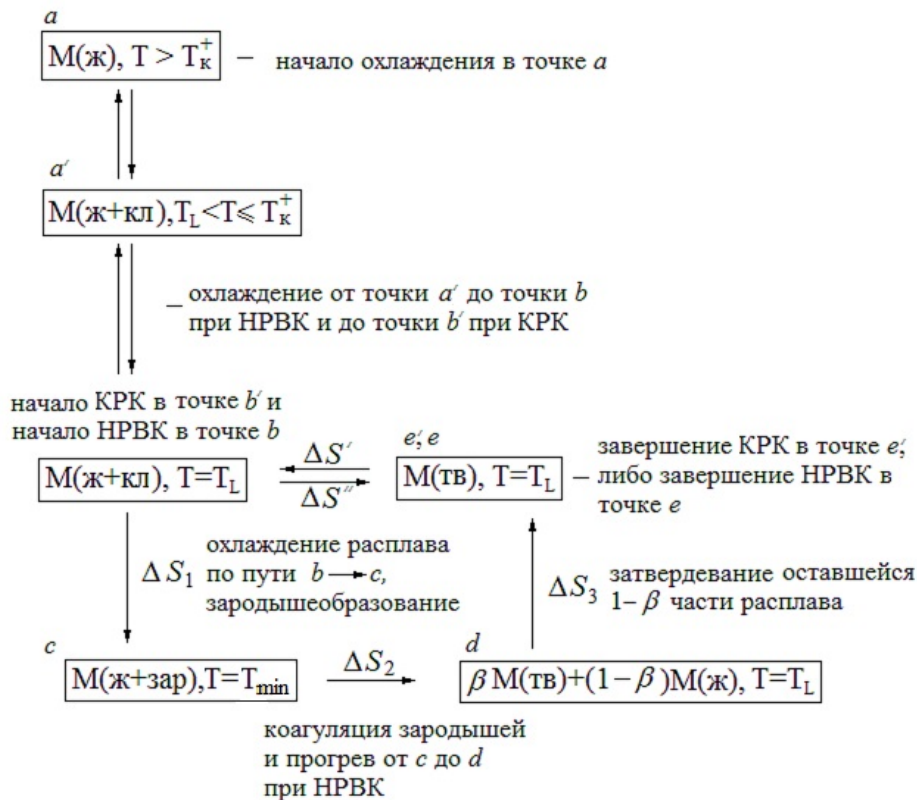


Рис. 3. Схема изменения энтропии при КРК и НРВК

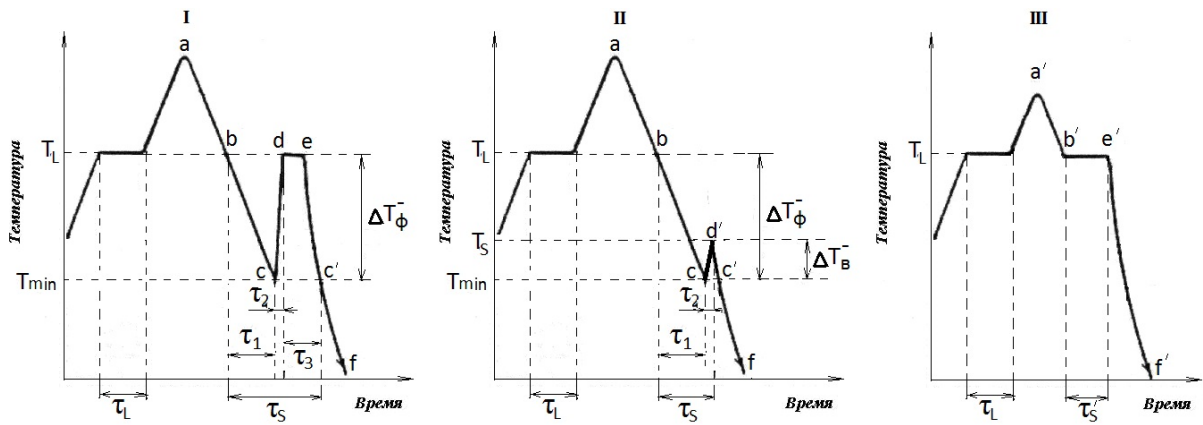
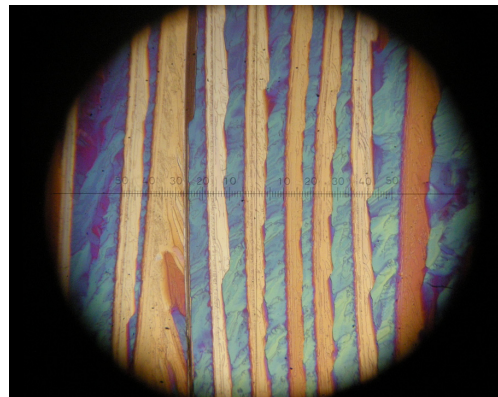
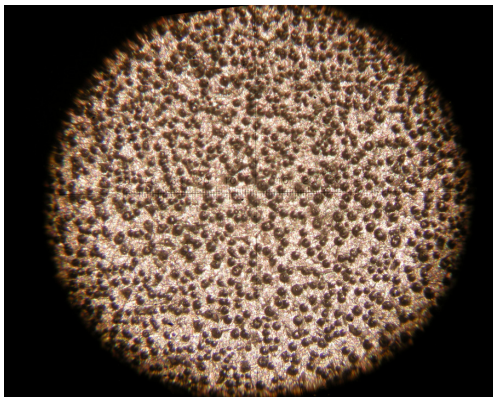
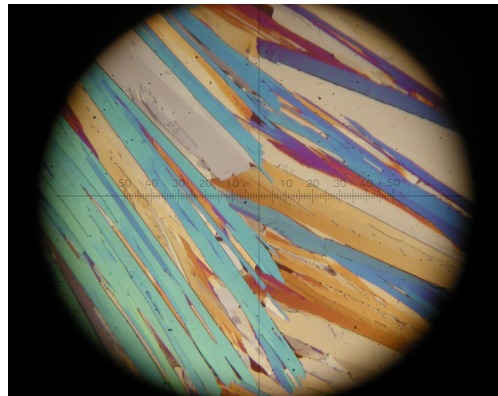
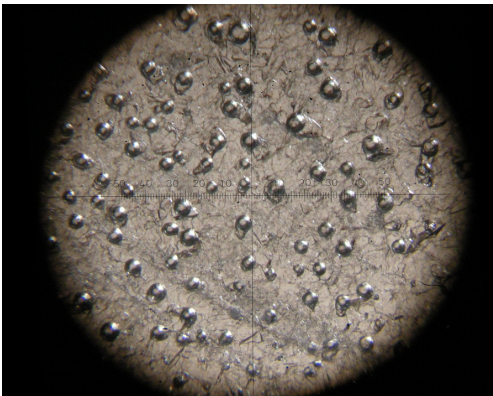


Рис. 4. Схематические термограммы плавкости, характеризующие неравновесную (I, II) и равновесную (III) кристаллизацию

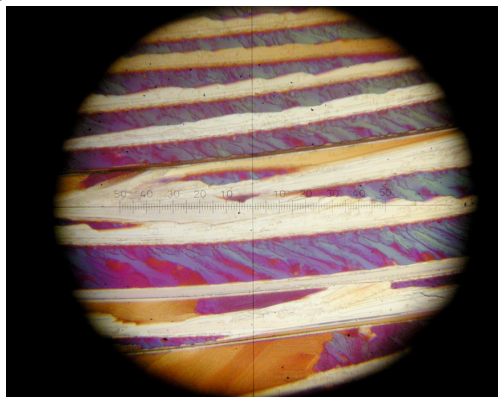
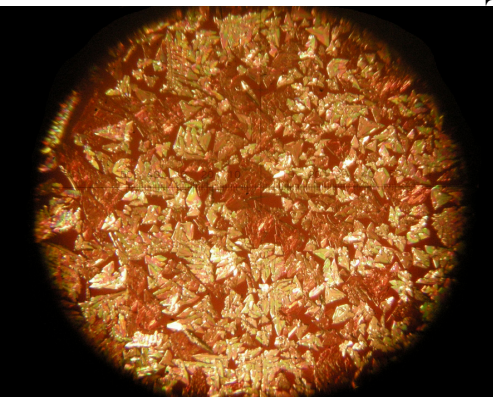
Дифенил



Дифенилэтан



Дифенилметан



а

б

Рис. 5. Структура кристаллов дифенила, дифенилэтана и дифенилметана, полученных в результате квазиравновесной (а) и неравновесной (б) кристаллизации, $\times 200$

ствуют температурам на термограммах I, III на рис. 4. Буква М означает конкретный материал.

Стрелками показаны направления процессов нагревания (\uparrow), охлаждения (\downarrow), прямых (\rightarrow) и обратных (\leftarrow) фазовых превращений. Учтено кластерное (кл) строение от температуры T_L до T_k^+ жидкой фазы (ж), образование зародышей (зар) в переохлажденном расплаве и формирование твердой (тв) фазы.

В данной схеме $\Delta S'$ – изменение энтропии в обратимом процессе с кристаллизацией без переохлаждения, т.е. при КРК (от точки b' до точки e' на термограмме III, рис. 4), $\Delta S''$ – 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. 4): $\Delta S'' = \Delta S_1 + \Delta S_2 + \Delta S_3$, где ΔS_1 – изменение энтропии при охлаждении расплава ($b \rightarrow c$) и формировании зародышей за время τ_1 пребывания расплава в переохлажденном состоянии; ΔS_2 – изменение энтропии при взрывной кристаллизации за время τ_2 коагуляции зародышей; ΔS_3 соответствует изменению энтропии за время τ_3 , характеризующее продолжительность изотермической докристаллизации оставшейся части расплава.

Характер кристаллизации в зависимости от перегрева ΔT^+ сказывается и на структуре образцов, полученных в разных условиях. На рис. 5 приведены фотоснимки кристаллов дифенила, дифенилэтана и дифенилметана соответственно, полученных в результате КРК и НРВК. Наблюдается следующая закономерность – после слабых прогревов и последующего затвердевания все кристаллиты имеют мелкозернистую структуру (рис. 5а), а при неравновесной кристаллизации – крупнозернистую структуру со столбчатыми кристаллами (рис. 5б).

Обсуждение результатов

Для трактовки причины переходов от КРК к НРВК в зависимости от термической предыстории расплава следует обратиться к кристаллической структуре исследуемых углеводородов. Связь между молекулами в кристаллах осуществляется за счет вандерваальсовых сил, имеющих разные значения вдоль осей X, Y, Z. Все исследованные вещества имеют моноклинные модификации с параметрами решеток: $a=8,11, b=5,67, c=9,57, \beta=94^\circ 34'$ – для дифенила [8], $a=8,95, b=6,62, c=20,5, \beta=120^\circ$ – для дифенилметана [9]; $a=12,77, b=6,12, c=7,7, \beta=116^\circ$ – для дифенилэтана [10]. По параметрам a, b, c оценены относительные энергии связей U вдоль этих направлений:

$$U^a=1,18 \cdot U^c, U^b=1,79 \cdot U^c, U^b=1,43 \cdot U^a -$$

$$\begin{aligned} & \text{для дифенила,} \\ & U^a=2,29 \cdot U^c, U^b=3,125 \cdot U^c, U^b=1,35 \cdot U^a - \\ & \text{для дифенилметана,} \\ & U^a=1,67 \cdot U^c, U^b=1,25 \cdot U^c, U^b=2,09 \cdot U^a - \\ & \text{для дифенилэтана,} \end{aligned}$$

где U^a, U^b, U^c – энергии связей вдоль соответствующих осей X, Y, Z.

Выводы

Из представленных энергетических соотношений следует, что при плавлении Д, ДМ и ДЭ в первую очередь должны разрушаться наиболее слабые связи между молекулами вдоль направления c , а затем вдоль направлений a и b . При слабом прогреве кристаллов чуть выше температур плавления в расплавах возможно сосуществование группировок связанных между собой молекул с сохранением ближнего порядка. При охлаждении подобной, не совсем разрушенной решетки, связи могут легко восстанавливаться, а кристаллизация будет квазиравновесной. При больших прогревах жидкой фазы должны разрушаться все связи между молекулами в кристаллах. При охлаждении такой жидкости с хаотически расположенными молекулами им необходим определенный инкубационный период для налаживания связей и встраивания в упорядоченную структуру. В течение этого времени расплав переохлаждается, а при образовании таких структурных единиц как кристаллоподобные кластеры и зародыши, возможна их коагуляция, приводящая к неравновесной кристаллизации.

Список литературы

1. New effective organic scintillators for fast neutron and short-range radiation detection / S.V. Budakovsky, N.Z. Galunov, J.K. Kim et al. // IEEE Trans. Nucl. Sci. – 2007. – Vol.54, No.6. – P. 2734-2740.
2. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных расплавов и аморфных сред. – Донецк: Донбасс, 2011. – 591 с.
3. Александров В.Д., Покинтелица Е.А., Щебетовская Н.В. Анализ кинетических и термодинамических параметров кристаллизации дибензила / Наук. пр. Донец. нац. техн. ун-та. – Донецк: ДонНТУ, 2013. – Вип.2(21). – С. 57-65 (серия: Хімія і хімічна технологія).
4. Aleksandrov V.D., Pokyntelytsia O.A., Shchetovskaya N.V. Nonequilibrium Crystallization of Alloys in the Naphthalene-Dibenzyl System / Russian Journal of Physical Chemistry A. – 2014. – Vol.88, No.8. – P. 1307-1311.

5. Александров В.Д., Постников В.А. Исследование переохлаждений при кристаллизации нафталина и α -нафтаола / Труды Одесского политехнического университета. – 2005. – Вып.1(23). – С. 204-209.
6. Александров В.Д., Постников В.А. Переохлаждение при кристаллизации фенола / Журнал физической химии. – 2005. – Т.79, №8. – С. 1357-1361.
7. Берг Л.Г. Введение в термографию – М.: Наука, 1969. – 480 с.
8. Китайгородский А.И. Молекулярные кристаллы. – М.: Наука, 1971. – 424 с.
9. DeJace J. Donness Cristallographiques sur le metaterphenyle / Anales De La Real Sociedad Española De Física Y Química. – 1964. – Tomo LX (B), Nums.2-3. – P. 221-228.
10. Китайгородский А.И., Зоркий П.М., Бельский В.К. Строение органического вещества. – М.: Наука, 1982. – 548 с.

V.D. Aleksandrov /Dr. Sci. (Chem.), E.A. Pokintelitsa

Donbass National Academy of Civil Engineering and Architecture (Makeevka)

FEATURES OF CRYSTALLIZATION OF DIPHENYL, DIPHENYLMETHANE AND DIPHENYLETHANE DEPENDING ON THE THERMAL PREHISTORY OF THE LIQUID PHASE

Background. Research of crystallization of melt of dual hydrocarbons such as diphenyl, diphenylmethane, and diphenylethane is important for the obtaining technology of these substances, because in a solid state they are used as scintillators, phosphors, photoresistors, sensitizes etc.

Materials and/or methods. The studies were conducted using cyclic thermal analysis and optical microscopy. All studies were conducted on diphenyl, diphenylmethane and diphenylethane in similar conditions (mass 0.5 g, cooled at velocities of 0.08-0.1 K/s in the specified temperature interval including the melting point, corresponding overheating and overcooling).

Results. According to thermograms of melting-crystallization, the crystallization parameters were determined and used to calculate various characteristics of phase transformations. A diagram is developed showing the entropy change during melting and two different types of crystallization – quasi-equilibrium and non-equilibrium-explosive.

It was revealed that the total entropy change during nonequilibrium crystallization, consisting of three parts (nucleation, coagulation of nucleus, and isothermal crystallization), is equal to the total entropy change during quasi-equilibrium crystallization, consisting only of isothermal crystallization. By optical microscopy, the difference of the crystal structures obtained under different crystallization types is shown.

The analysis of the interaction energy of relevant molecules in the crystalline state along various crystallographic directions is carried out. It is shown that the melting has several stages: initially along the direction *c*, and then along directions *a* and *b*, and the crystallization will depend on the degree of the crystal lattice destruction during melting.

Conclusion. It is found out that depending on the magnitude of warming up the melt of all hydrocarbons relative to temperatures of melting and further cooling two kinds of crystallization are recorded: quasi-equilibrium (without overcooling) and non-equilibrium-explosive (with overcooling). The results are interpreted based on the analysis of the structure of the investigated substances.

Keywords: diphenyl, diphenylmethane, diphenylethane, thermal analysis, crystallization.

Сведения об авторах

В.Д. Александров

Телефон: +380 (6232) 22-05-45

Е.А. Покинтелица

Телефон: +380 (66) 437-70-37

Эл. почта: lnk0013@gmail.com

Статья поступила 24.09.2015 г.

© В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, 2016

Рецензент д.х.н., проф. Ю.Б. Высоцкий