

УДК 547.521.68

Н.В. Щебетовская, магистр, Донбас. нац. акад. стр-ва и архитектуры, г. Макеевка

## ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ КАПЕЛЬ НАФТАЛИНА, ДИФЕНИЛА, ДИБЕНЗИЛА И АНТРАЦЕНА

*Н.В. Щебетовська.* **Особливості кристалізації капель нафталіну, дифенілу, дибензілу та антрацену.** Подано результати досліджень впливу термічної передісторії рідкої фази на кінетику кристалізації деяких представників органічних сполук ароматичного ряду — нафталіну, дифенілу, дибензілу, антрацену. Параметрами, які вивчались, були криві охолодження в координатах температура  $T$  — час  $\tau$ , що охоплюють ділянки фазових перетворень; ступені переохолодження; інкубаційний період зародження нової фази; час коагуляції зародків; час ізотермічного затвердіння; ступень кристалічності  $\alpha$  під час затвердіння.

*Н.В. Щебетовская.* **Особенности кристаллизации капель нафталина, дифенила, дибензила и антрацена.** Представлены результаты исследований по влиянию термической предыстории жидкой фазы на кинетику кристаллизации некоторых представителей органических соединений ароматического ряда — нафталина, дифенила, дибензила, антрацена. Изучаемыми параметрами кристаллизации являлись: кривые охлаждения в координатах температура  $T$  — время  $\tau$ , охватывавшие области фазовых превращений; степени переохладения; инкубационный период зарождения новой фазы; время коагуляции зародышей; время изотермического затвердевания; степень кристалличности  $\alpha$  в процессе затвердевания.

*N.V. Schebetovskaya.* **Features of crystallization of drops of naphthalene, diphenyl, dibenzyl and anthracene.** The results of studies on the effect of thermal history of the liquid phase on the kinetics of crystallization of some representatives of aromatic organic compounds — naphthalene, diphenyl, dibenzyl, anthracene, are presented. The studied crystallization parameters were as follows: cooling curves in coordinates of temperature  $T$  — time  $\tau$ , covering a region of phase transitions, the degree of overcooling, the incubation period of the birth of a new phase, the time of coagulation of embryos, the time of isothermal solidification, the degree of crystallization during solidification.

При изучении теории зародышеобразования и массовой кристаллизации расплавов [1...5] обычно опираются на опытные данные, получаемые для химических элементов и неорганических соединений. Изредка встречаются ссылки на работы, посвященные кинетике кристаллизации низкомолекулярных органических соединений (НМОС), таких как салол, пиперин и др. [6]. Однако последние изучаются, в основном, как модельные для подтверждения того или иного механизма кристаллизации. При этом практически не обращается внимание на молекулярную и кристаллическую структуру НМОС, на особенности их кристаллизации. Вместе с тем, систематические исследования с применением циклического и дифференциального термического анализа, рентгеноструктурных и оптических методов позволили выявить целый ряд специфических эффектов при изучении кристаллизации таких НМОС, как бензол, фенол, гидрохинон, пирокатехин, резорцин,  $\alpha$ -нафтол, бензойная кислота [7...9].

Представлены результаты исследований по влиянию термической предыстории жидкой фазы на кинетику кристаллизации еще одних представителей органических соединений ароматического ряда — нафталина, дифенила, дибензила, антрацена. Под термической предысторией расплава подразумеваются: перегрев  $\Delta T^+ = T - T_L (T > T_L)$  относительно температуры плавления  $T_L$ ; изотермическая выдержка жидкой фазы при температуре выше  $T_L$ ; время подобной обработки при температурах ниже  $T_L$ , т.е. в метастабильной области. Изучаемыми параметрами кристаллизации являлись: кривые охлаждения в координатах температура  $T$  — время  $\tau$ , охватывавшие области фазовых превращений; степени переохладения  $\Delta T^- = T_L - T_{\min}$ ;  $T_{\min}$  — температуры начала кристаллизации; инкубационный период зарождения новой фазы; время

коагуляции зародышей; время изотермического затвердевания; степень кристалличности  $\alpha$  в процессе затвердевания.

Основным методом изучения перечисленных параметров выбран циклический термический анализ (ЦТА), разработанный специально для подобных исследований, включая и НМОС [7, 8]. Сущность метода ЦТА состоит в том, что заданные максимальные и минимальные температуры в образце при термоциклировании достигаются за счет тепловой инерции печи при ее включении и выключении в контролируемые моменты времени. Испытывались малые образцы нафталина, дифенила, дибензила и антрацена марки ЧДА массами от 0,1 до 2 г. Образцы помещались в герметизированные стеклянные ампулы, в которых находилась хромель – алюмелевая термопара. Головка термопары была полностью в образце и не касалась стенок ампулы. Ампула с образцами и термопарой помещалась в безградиентную печь. Скорость нагрева и охлаждения поддерживалась в автоматическом режиме в пределах 0,08...0,10 К/с. Испытывались по три образца одной массы каждого вещества. Термоциклирование проводилось в интервалах температур  $\pm 30$  °С относительно соответствующих температур плавления  $T_L$ , которые составили для нафталина 353,5 К, дифенила 343,5 К, дибензила 325 К, антрацена 489 К [10]. При нагревании этих веществ плато плавления отличалось на  $\pm 1$  °С от указанных справочных данных. Режим термоциклирования включал следующие стадии. На первом этапе в течение 10 термоциклов наблюдались интервалы температур  $T_L + 30$  °С и  $T_L - 30$  °С для подтверждения достоверности получаемых значений переохлаждений  $\Delta T^-$  и энтальпии  $\Delta H_L$ . На следующем этапе нижнюю границу термоцикла  $T_L - 30$  °С поддерживали постоянной, а верхнюю меняли либо по нарастающей от цикла к циклу от  $T_L$  до  $T_L + 30$  °С, либо по убывающей от  $T_L + 30$  °С до  $T_L$ , либо путем произвольного задания этой температуры. Температура записывалась на диаграммную ленту самописца. На каждом образце во втором режиме использовалось свыше 20 термоциклов. Погрешность в измерениях температуры составляла 0,2...0,3 К.

В результате термических исследований установлено, что все изученные вещества в зависимости от величины прогрева  $\Delta T^+$  жидкой фазы относительно температуры плавления меняют вид кристаллизации от квазиравновесной (КРК) почти без переохлаждения до неравновесно — взрывной (НРВК) на начальной стадии (с соответствующим для каждого вещества переохлаждением) и последующей изотермической кристаллизацией при  $T_L$ . В качестве примера на рис. 1 приведены термограммы нагрева и охлаждения дибензила, характеризующие оба вида кристаллизации в зависимости от величины предварительного прогрева жидкой фазы.

Переход от КРК к НРВК зависел от величины перегрева  $\Delta T^+$  до некоторого критического значения  $\Delta T_k^+$  и носил почти скачкообразный характер. Это видно из обобщающих графиков зависимости  $\Delta T^-$  от  $\Delta T^+$  для нафталина, дифенила, дибензила и антрацена массами 0,1 г (рис. 2).

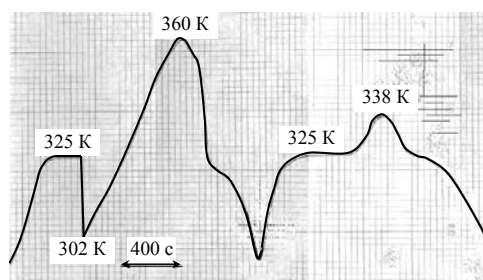


Рис. 1. Термограммы нагрева и охлаждения дибензила, переход от квазиравновесной кристаллизации к неравновесно-взрывной. Запись читается справа налево

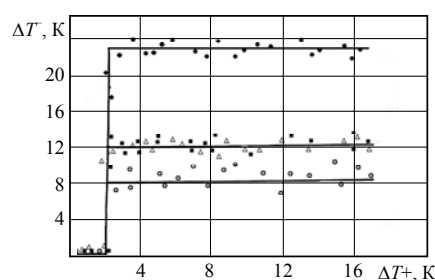


Рис. 2. Зависимость переохлаждения  $\Delta T^-$  от перегрева  $\Delta T^+$  для нафталина (s), дифенила (■), дибензила (●), антрацена (○) массами 0,1 г

Подобное изменение характера кристаллизации, по-видимому, связано с тем, что при плавлении разрушаются слабые межмолекулярные связи в кристаллах с сохранением вблизи  $T_L$  более сильных. О сходстве расположения молекул, например нафталина, в твердом и жидком состояниях вблизи  $T_L$  свидетельствуют кривые интенсивности и распределения электронной плотности [11]. Два первых максимума (0,14 и 0,245 нм) отражают внутримолекулярные параметры; два последующих (0,4 и 0,49 нм) — расстояния между атомами соседних молекул и более отдаленными атомами углерода внутри молекулы  $C_{10}H_8$ . Вблизи температуры плавления структуры НМОС напоминают жидкие кристаллы. При охлаждении подобной жидкости слабые связи быстро восстанавливаются, а кристаллизация происходит как бы на собственных зачатках — кристаллоподобных кластерах. При более сильном прогреве молекулярные группировки разрушаются, что приводит к беспорядочной разориентации молекул нафталина  $C_{10}H_8$ , дифенила  $C_{12}H_{10}$ , дибензила  $C_{14}H_{14}$ , антрацена  $C_{14}H_{10}$ . При охлаждении подобных расплавов необходим определенный инкубационный период для восстановления связей и образования кристаллических зародышей. Поэтому кристаллизация в данном случае происходит с определенным переохлаждением.

Учитывая, что движущей силой самопроизвольной кристаллизации является изменение энергии Гиббса в зависимости от степени переохлаждения  $\Delta G = f(\Delta T^-)$ , последующие эксперименты проводили в условиях, способствовавших получению существенных переохлаждений в наших условиях. Были выбраны наиболее оптимальные условия для получения достаточных переохлаждений. Как видно из рисунка 2 дальнейший прогрев расплавов выше  $\Delta T_k^+$  не влияет на степень переохлаждения. Поэтому для очередных экспериментов выбирали соответствующие области термоциклирования от  $T_L - 30^\circ\text{C}$  до  $T_L + 10^\circ\text{C}$ .

Установлено, что на величину  $\Delta T^-$  влияет также и масса  $m$  образцов. На рис. 3 показаны графики зависимости  $\Delta T^-$  от  $m$ , полученные при одинаковых других условиях: с перегревом  $+10^\circ\text{C}$ , скоростью охлаждения  $0,1\text{ K/c}$ , одинаковыми массами по  $0,1, 1,0$  и  $2,0\text{ г}$  каждого вещества и др. Видно, что с уменьшением массы величина  $\Delta T^-$  линейно возрастает.

Заключительная часть экспериментов была посвящена влиянию изотермической выдержки расплавов на степень предкристаллизационного переохлаждения и на возможность осуществления самопроизвольной либо принудительной кристаллизации переохлажденной жидкости нафталина, дифенила, дибензила и антрацена.

Рис. 4 отражает наиболее характерные особенности кристаллизации расплавов после соответствующих изотермических выдержек.

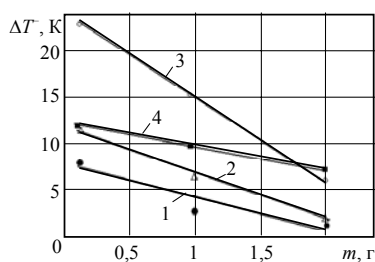


Рис. 3. Зависимость переохлаждения  $\Delta T^-$  от массы образца  $m$  для: антрацена (1), нафталина (2), дибензила (3), дифенила (4)

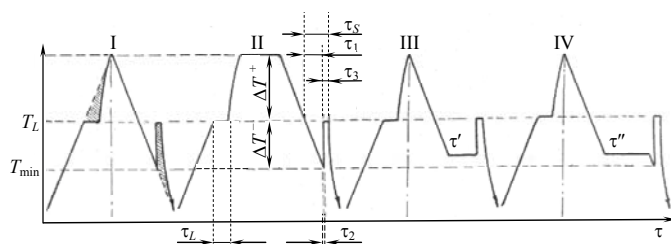



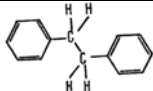
Рис. 4. Схематические термограммы для антрацена, нафталина, дифенила и дибензила с кристаллизацией типа НРВК и особенности кристаллизации расплавов после соответствующих изотермических выдержек. Термограммы читать слева направо

Кривые I и II относятся ко всем изученным веществам. Установлено, что как без выдержки (термограмма I), так и с изотермической выдержкой жидкой фазы при температурах выше  $T_L$  в течение до 30 мин степень переохлаждения при кристаллизации остается одной и той же. Осо-

бый интерес представляют процессы, происходящие за отдельные промежутки времени  $\tau_1$ ,  $\tau_2$ ,  $\tau_3$ . Здесь  $\tau_1$  — время остывания расплава от  $T_L$  до  $T_{\min}$ ,  $\tau_2$  — время подъема температуры от  $T_{\min}$  до  $T_L$  на начальном этапе кристаллизации,  $\tau_3$  — время изотермического затвердевания при  $T_L$ . Таким образом общее время  $\tau$  кристаллизации равно  $\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$ . Согласно кластерно-коагуляционной модели кристаллизации переохлажденных расплавов [12] за инкубационный период  $\tau_1$  в жидкой фазе происходит восстановление связей между молекулами, их объединение в кристаллоподобные кластеры и зародыши. В определенной части образца  $m_x$  их число может достичь некоей критической величины с последующей коагуляцией за время  $\tau_2$ . Объединение большого числа указанных структурных единиц приводит к высвобождению поверхностной энергии дисперсных частиц, достаточной для прогрева переохлажденного расплава на величину  $\Delta T^-$ . Учитывая почти адиабатный выброс энергии за время  $\tau_2$  и пренебрегая теплопотерями можно составить уравнение теплового баланса  $Q_1 \approx Q_2$ , где  $Q_1 = \Delta H_L m_x$ ,  $Q_2 = c_p m \Delta T^-$ . В результате относительное содержание исходной твердой фазы за счет НРВК  $\alpha = m_x/m = c_p \Delta T^- / \Delta H_L$ , где  $T_L$  и  $\Delta H_L$  — температура и энтальпия плавления,  $c_p$  — удельная теплоемкость. В таблице приведены расчетные значения величины  $\alpha$  при кристаллизации для нафталина, дифенила, дибензила и антрацена на основании экспериментально полученных значений  $\Delta T^-$  в одинаковых условиях экспериментов, а также справочных данных по  $T_L$ ,  $\Delta H_L$  и  $c_p$  для этих веществ [10, 13].

Сопоставляя величины переохлаждений  $\Delta T^-$  с молекулярной и кристаллической структурами веществ, приведенных в той же таблице, можно заметить, что средние переохлаждения для нафталина, дифенила и антрацена незначительно отличаются друг от друга, тогда как дибензил переохлаждается в тех же условиях значительно больше. По-видимому, два бензильных радикала в молекулах дибензила создают стерические помехи для их объединения в упорядоченную кристаллическую структуру, тогда как “паркетные” молекулы нафталина, дибензила и антрацена свободнее преодолевают потенциальный барьер упорядочения.

*Некоторые структурные и термодинамические характеристики нафталина, дифенила, дибензила и антрацена*

Вещество	Формула молекулы	Структура молекулы	Кристаллическая решетка	$T_L$ , K	$\frac{\Delta H_L}{\text{кДж моль}}$	$\frac{c_p}{\text{Дж моль} \cdot \text{К}}$	$\Delta T^-$ , K	$\alpha$
Нафталин	$C_{10}H_8$		Моноклинная $P2_1/a$	353,5	18,8	229	12	0,13
Дифенил	$C_{12}H_{10}$		Моноклинная, $P2_1/a$	343,5	18,6	390	12	0,25
Дибензил	$C_{14}H_{14}$		Моноклинная, $P2_1/a$	325,0	23,6	251	23	0,25
Антрацен	$C_{14}H_{10}$		Моноклинная, $P2_1/a$	489,0	28,9	209	8	0,10

При изотермической выдержке расплавов ниже  $T_L$  (при  $T = T_L - 6^\circ\text{C}$ ) наблюдаются следующие виды кристаллизации. Для нафталина и антрацена характерна термограмма III с самопроизвольной кристаллизацией при небольших временных интервалах выдержки (для нафталина в указанных условиях  $\tau_{\text{выд}} \approx 5$  мин, а для антрацена  $\sim 10$  мин). Для дифенила и дибензила характерно отсутствие самопроизвольной кристаллизации в течение довольно долгого времени до 5...6 ч (термограмма IV). Для этих веществ самопроизвольная кристаллизация имела место лишь при условии прекращения выдержки при  $T < T_L$  и искусственном понижении температу-

ры до  $T_{\min}$ . Следует отметить, что и в том и в другом случаях кристаллизация на начальном этапе носила взрывной характер с последующей изотермической кристаллизацией при  $T_L$ .

Подобные явления также можно объяснить особенностями молекулярного строения рассматриваемых веществ [14, 15]. Видимо более устойчивое строение «паркетных» молекул нафталина и антрацена создают благоприятные условия для самопроизвольной кристаллизации. В то же время наличие степеней вращения вдоль связей С–С между соседними бензольными кольцами в дифениле и дибензиле могут создавать дополнительные помехи для самопроизвольного формирования кристаллической структуры.

### Литература

1. Фольмер, М. Кинетика образования новой фазы / М. Фольмер. — М.: Наука, 1986. — 208 с.
2. Холломон, Д.Н. Образование зародышей при фазовых превращениях / Д.Н. Холломон, Д. Торнбалл // Успехи физики металлов. Т. 1. — М.: Гос. НТИ по цвет. и чер. металлургии, 1956. — С. 304 — 367.
3. Чалмерс, Б. Теория затвердевания / Б. Чалмерс. — М.: Металлургиздат, 1968. — 288 с.
4. Стрикленд-Констэбл, Р.Ф. Кинетика и механизм кристаллизации / Р.Ф. Стрикленд-Констэбл. — Л.: Недра, 1971. — 412 с.
5. Кидяров, Б.И. Кинетика образования кристаллов из жидкой фазы / Б.И. Кидяров. — Новосибирск: Наука, 1979. — 132 с.
6. Данилов, В.И. Строение и кристаллизация жидкостей / В.И. Данилов. — К.: АН УССР. 1956. — 568 с.
7. Александров, В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации бензола / В.Д. Александров, В.А. Постников // Укр. хим. журн. — 2004. — Т. 70, № 10. — С. 98 — 103.
8. Александров, В.Д. Переохлаждения при кристаллизации фенола / В.Д. Александров, В.А. Постников // Журн. физ. химии. — 2005. — Т. 79, № 8. — С. 1357 — 1361.
9. Постников, В.А. Кинетика кристаллизации низкомолекулярных органических веществ: автореф. дис.... канд. хим. наук / В.А. Постников. — Макеевка: ДонНАСА, 2005. — 16 с.
10. Артеменко, А.И. Органическая химия / А.И. Артеменко. — М.: Высш. шк., 1980. — 440 с.
11. Скрышевский, А.Ф. Структурный анализ жидкостей и аморфных сред / А.Ф. Скрышевский. — М.: Высш. шк., 1980. — 328 с.
12. Александров, В.Д. Исследование кинетики реального зародышеобразования при кристаллизации переохлажденного расплава и аморфной среды: автореф. дис.... д-ра хим. наук / В.Д. Александров. — Донецк: ДПИ. 1992. — 24 с.
13. Рабинович, В.А. Краткий химический справочник / В.А. Рабинович, З.Я. Хавин. — Л.: Химия, 1978. — 356 с.
14. Китайгородский, А.И. Строение органического вещества / А.И. Китайгородский, П.М.Зоркий, В.К. Бельский. — М.: Металлургиздат, 1982. — 376 с.
15. Уббелоде, А.Р. Расплавленное состояние вещества / А.Р. Уббелоде. — М.: Металлургиздат, 1982. — 376 с.

Рецензент д-р техн. наук, проф. Ин-та проблем материаловедения НАН Украины Троцан А.И.

Поступила в редакцию 4 ноября 2009 г.