

ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПОЛИМЕРНЫХ  
МОДИФИКАЦИЙ СЕРЫ И СПЛАВОВ ПСЕВДОБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ НА  
ОСНОВЕ РОМБИЧЕСКОЙ И РОМБОЭДРИЧЕСКОЙ СЕРЫ

В. А. Фунтиков\*, Е. В. Даньшин\*

\* Балтийский федеральный университет имени Иммануила Канта,  
Россия, 236040, г. Калининград, ул. Университетская, 2  
E-mail: funtikovva@mail.ru

Проведен дифференциально-термический анализ различных модификаций серы от комнатной температуры до 400°C при нагревании и охлаждении: ромбической и ромбоэдрической серы, сплавов ромбической и ромбоэдрической серы, пластической и нескольких видов полимерной серы. Предложен метод получения не описанной в литературе модификации полимерной кристаллической серы черного цвета, существенно отличающейся от волокнистой серы. Исследована динамика изменения состояния ромбической, ромбоэдрической, пластической, волокнистой и черной цепочечной кристаллической модификаций серы в четырех-десяти последовательных циклах “нагрев-охлаждение”. Результаты исследования свидетельствуют о сохранении ключевых особенностей структуры расплавов изученных модификаций серы, что указывает на блочную структуру их расплавов. Исследование методом ДТА расплавов смесей ромбической и ромбоэдрической серы при нагревании и охлаждении показало, что в пределах одинаковых условий переход от одной формы серы к другой происходит практически монотонно, что свидетельствует об их взаимной растворимости в метастабильном расплавленном и кристаллическом состояниях и о сохранении индивидуальности соответствующих наноструктур.

*дифференциально-термический анализ, ромбическая сера, ромбоэдрическая сера, сплавы, пластическая сера, полимерная сера, метастабильная кристаллизация, эвтектоидная модель стеклования*

ВВЕДЕНИЕ

Открыты три принципа физико-химического анализа: непрерывности, соответствия и совместимости [1]. Не бывает запрещенных комбинаций компонентов для составления из них физико-химических систем [1]. С точки зрения термодинамики не существует принципиального различия между стабильными и метастабильными бинарными и более многокомпонентными системами. Например, две формы бензальдоксима вступают в эвтектическое взаимодействие [2]. Эвтектические расплавы интересны следующим: они обладают квазиэвтектическим микронеоднородным строением [3]. Это подтверждается тем, что методом центрифугирования расплавов эвтектик можно осуществить их расслоение [4]. На основе вышесказанного, а также на основе повышенной склонности эвтектических расплавов к стеклообразованию нами предложена эвтектоидная модель стеклования расплавов [5]. Согласно этой модели стёкла представляют собой разновидность замороженных лиофильных эвтектоидных структур, составные части которых не что иное, как наночастицы на основе исходных компонентов, вступившие в начальную стадию

эвтектического взаимодействия, когда еще отсутствует отчетливая граница раздела.

Сера, селен, фосфор и мышьяк являются единственными элементами, которые без добавок могут образовать стекла на основе простого одноэлементного вещества. Например, сера образует стекла при температурах ниже 0 °С, а в расплаве выше 160 °С у нее устанавливается равновесие главным образом между низко- и высокомолекулярными частицами  $S_8$  и  $S_n$ . При замораживании расплава серы через стадию пластической модификации происходит переход в стеклообразное состояние. Аналогичные процессы идут и у селена, фосфора и мышьяка. Сера очень сложный объект исследования, но весьма привлекателен как модельный объект для исследования процесса стеклования веществ и для практического использования.

## ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве исходных веществ использовались орторомбическая сера ( $S_a$ ) марки ОСЧ 15-3, тиосульфат  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$  (чда) и раствор  $HCl$  (ч) для получения ромбоэдрической серы ( $S_p$ ), которую можно синтезировать только при строго определенных условиях: в результате добавления насыщенного водного раствора тиосульфата натрия к концентрированному раствору соляной кислоты при 10 °С с последующим выделением осадка хлороформом, ее температура плавления ниже 100°С. Кроме того, исследовалась полимерная сера, полученная четырьмя различными методами: черная  $S_{\mu}(1)$  - методом горячего прессования; волокнистая  $S_{\mu}(2)$  - охлаждением нитей из серы на металлической пластине; волокнистая  $S_{\mu}(3)$  - растяжением пластической серы и полимерная сера  $S_{\mu}(4)$  - методом двойного перегрева и охлаждения расплава в ледяной воде в форме шариков. Первая черная полимерная кристаллическая модификация в литературе не описана.

Полимерная сера, состоящая из цепочек  $S_n$ , так называемая  $\mu$ -сера, является метастабильной при нормальных условиях. Переход от колец  $S_8$  к цепочкам  $S_n$  становится термодинамически необходимым при температуре, которая ненамного превышает температуру плавления, т.е. в жидкой фазе. В температурном интервале от температуры плавления до примерно 155 °С в расплаве присутствует единственная разновидность серы - молекулы  $S_8$ , которые также характерны и для серы в твердом состоянии. При 159 °С начинается полимеризация, сопровождающаяся разрывом колец и образованием длинных цепочек. Жидкая сера при температуре выше 159 °С - это раствор полимера в мономере, соотношение этих двух форм зависит от температуры, т.е. устанавливается динамическое равновесие молекул растворителя  $S_8$  и полимерных молекул с разной длиной цепочек и беспорядочной ориентацией.

Если жидкую расплавленную серу, нагретую выше 300 °С, вылить в холодную воду, т.е. "заморозить" высокотемпературное равновесие, то образуется пластическая сера. Полученный продукт, который представляет собой скорее переохлажденную жидкость, чем твердое вещество, метастабилен. Со временем

пластическая сера становится хрупкой и превращается в  $\alpha$ -серу. Если пластичный продукт на основе серы подвергнуть растяжению, то он становится кристаллическим, такой продукт называется волокнистой серой.

Для проведения дифференциального термического анализа использовалась установка высокоскоростного ДТА, специально сконструированная для исследования метастабильных и неравновесных объектов. Кривые ДТА снимались для нескольких последовательных циклов нагревание-охлаждение. Проводилось не менее трех параллельных опытов. Физико-химическое взаимодействие в микродисперсном состоянии ромбической и ромбоэдрической серы осуществлялось контактным способом. Дифференциально-термический метод анализа контактного плавления исходных компонентов применяли в тех случаях, когда исследуются метастабильные фазовые равновесия. Для точного измерения использовалась дифференциальная термопара. Исследуемый образец помещают в термографическую ампулу, которая представляет собой длинную стеклянную трубочку с запаянным дном и с углублением снизу для термопары. Вторая ампула с оксидом алюминия служит эталоном, по которому определяется температура в ячейке. Исследованы образцы систем ромбическая сера ( $S_\alpha$ )– ромбоэдрическая сера ( $S_\rho$ ) составов: 0, 20, 40, 60, 80, 100 масс. % ромбоэдрической серы. Для удобства сравнения термограмм в табл. 1-6 занесены характеристические температуры максимумов (для экзотермических процессов) и минимумов (для эндотермических процессов). Потенциометр двухкоординатный самопишущий (ПДС-021) снимал кривую зависимости разности температур в ампулах с исследуемым веществом и оксидом алюминия от температуры  $\Delta T = f(T)$ . Градуировка термопары производилась с помощью высокотемпературного термометра марки 4-84ГОСТ215-73ТЛ-3 (интервал измерения от 0 до 500 °С, погрешность измерения  $\Delta T = \pm 1$  °С). Проверка работы экспериментальной установки для проведения ДТА была осуществлена на индивидуальных веществах, в качестве которых были выбраны нитрат аммония ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , чда), медный купорос ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , ч), нафталин ( $\text{C}_{10}\text{H}_8$ , чда) и бензойная кислота ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ , ч).

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 и в табл. 1 представлены типичные термограммы сплавов системы ромбическая сера  $S_\alpha$  ( $S_8$ ) – ромбоэдрическая сера  $S_\rho$  ( $S_6$ ) в первом цикле нагревание – охлаждение и соответственно величины температур экстремумов. В этом цикле исследовалось контактное плавление исходных компонентов. При температурах выше 120 °С при нагревании и при охлаждении в нем, а далее и в последующих циклах, исследуются уже сплавы данной системы. В табл. 2 приводятся величины температур экстремумов на кривых ДТА ромбоэдрической серы ( $S_\rho$ ) для десяти последовательных циклов нагревание-охлаждение ( $V_{\text{нагр}}=15$  °С/мин,  $V_{\text{охл}}=30$  °С/мин).

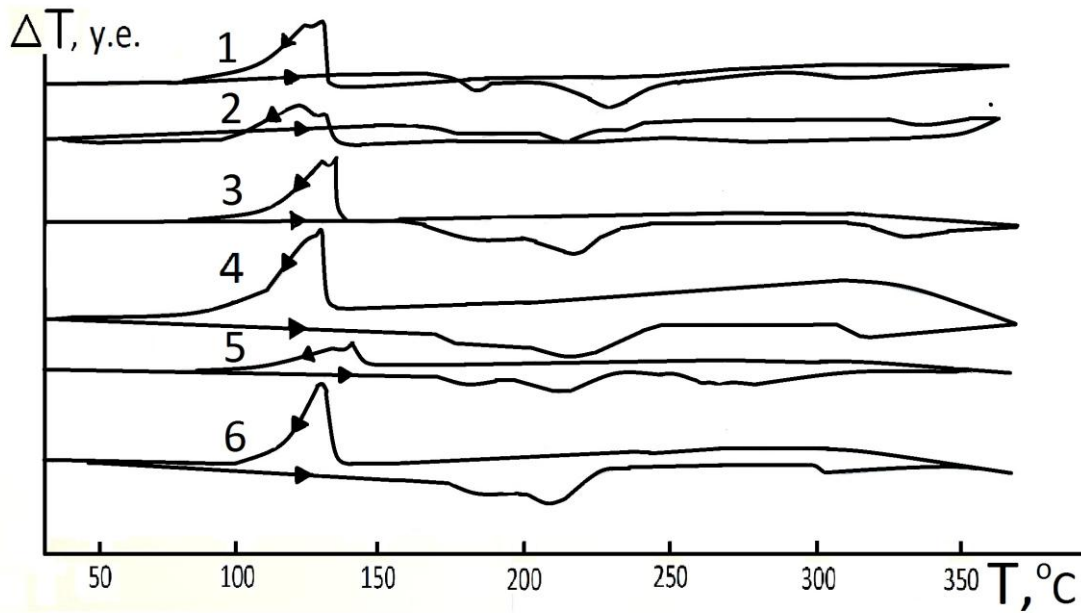


Рис. 1. Кривые дифференциально-термического анализа сплавов системы ромбическая сера  $S_\alpha$  ( $S_8$ ) – ромбоэдрическая сера  $S_\rho$  ( $S_6$ ) в первом цикле нагревание - охлаждение: 1 -  $S_8$ ; 2 – (80%  $S_8$  20%  $S_6$ ); 3 - (60%  $S_8$  40%  $S_6$ ); 4 - (40%  $S_8$  60%  $S_6$ ); 5 - (20%  $S_8$  80%  $S_6$ ); 6 -  $S_6$ . Скорость нагревания  $15^\circ\text{C}/\text{мин}$ , скорость охлаждения  $30^\circ\text{C}/\text{мин}$

Fig. 1. The curves of the differential - thermal analysis of alloys of the system a rhombic sulfur  $S_\alpha$  ( $S_8$ ) – rhombohedral sulfur  $S_\rho$  ( $S_6$ ) in the first cycle heating - cooling: 1 -  $S_8$ ; 2 – (80%  $S_8$  20%  $S_6$ ); 3 - (60%  $S_8$  40%  $S_6$ ); 4 - (40%  $S_8$  60%  $S_6$ ); 5 - (20%  $S_8$  80%  $S_6$ ); 6 -  $S_6$ . The rate of heating  $15^\circ\text{C}/\text{min}$ , the rate of cooling  $30^\circ\text{C}/\text{min}$

Таблица 1. Температуры экстремумов на кривых ДТА сплавов системы  $S_\alpha(S_8)$ - $S_\rho(S_6)$  в первом цикле нагревание-охлаждение ( $[T] = ^\circ\text{C}$ ).  $V_{\text{нагр}}=15^\circ\text{C}/\text{мин}$ ,  $V_{\text{охл}}=30^\circ\text{C}/\text{мин}$

Table 1. Temperatures of extremums on curves DTA of alloys of the system )  $S_\alpha(S_8)$ - $S_\rho(S_6)$  in the first cycle heating - cooling ( $[T] = ^\circ\text{C}$ ).  $V_{\text{heating}} = 15^\circ\text{C}/\text{min}$ .,  $V_{\text{cooling}} = 30^\circ\text{C}/\text{min}$

Номер цикла	Состав	Нагревание ( $V_{\text{нагр}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$ )					Охлаждение ( $V_{\text{охл}} = 30^\circ\text{C}/\text{мин}$ )			
1	$S_6$	-	190	208	-	303	262	233	-	133
2	20% $S_8$ - 80% $S_6$	177	-	213	-	272	262	-	142	137
3	40% $S_8$ - 60% $S_6$	177	-	218	-	315	267	-	132	125
4	60% $S_8$ - 40% $S_6$	177	-	216	-	330	282	-	138	130
5	80% $S_8$ - 20% $S_6$	179	-	218	233	336	272	-	132	120
6	$S_8$	182	-	216	233	321	301	-	132	125

Помимо снятия кривых дифференциально-термического анализа проводилось визуальное наблюдение за состоянием серы разных модификаций. После  $160^\circ\text{C}$  у ромбической серы наблюдается переход от светло-желтого цвета расплава к темно-оранжевому, а при  $200 - 250^\circ\text{C}$  наблюдается формирование темно-красной – темно-бордовой жидкости, которая после  $300^\circ\text{C}$  становится черной. Потемнение расплава коррелирует с образованием цепочечных структур.

В случае ромбоэдрической серы в области 100 – 150 °С, в отличие от ромбической серы, наблюдается кипение с переходом в область 150 - 200 °С с желто-оранжевой - красно-оранжевой окраской расплава, при 250 °С расплав становится красным, а при 300 °С – бордовым, при 350 °С - черно-бордовым. Очевидно, что полимеризация с ромбоэдрической серой протекает слабее, чем в случае ромбической серы за счет того, что шестиатомные молекулы ромбоэдрической серы, по-видимому, образуют более короткие цепи.

При нагревании обеих форм наблюдаются эндотермические, а при охлаждении - экзотермические эффекты, связанные как с разрушением молекул, так и с их образованием. Несмотря на высокую чувствительность установки для всех исследованных объектов на основе серы не наблюдался тепловой эффект при температурах плавления, зато были зафиксированы эффекты, информация о которых отсутствует в литературе. Факт очень интересен, так как перегреть кристаллы выше температуры плавления очень сложно. Для каждой разновидности серы наборы эффектов и их характеристики были чисто индивидуальны. При проведении многоцикловых исследований после первых циклов состояние расплавов и кристаллов стабилизируется, но не приближается к состоянию самой равновесной модификации серы.

Исследование методом ДТА расплавов смесей ромбической и ромбоэдрической серы показало, что в пределах одинаковых условий переход от одной формы серы к другой происходит практически монотонно, что свидетельствует об их взаимной растворимости в метастабильном расплавленном и кристаллическом состояниях и о сохранении индивидуальности соответствующих наноструктур.

На рис. 2 и в табл. 3 представлены типичная термограмма черной полимерной модификации серы  $S_{\mu(1)}$  в первом цикле нагревание – охлаждение и соответственно величины температур экстремумов. Проведение ДТА пластической, волокнистой (табл. 4-6) и неописанной в литературе черной полимерной кристаллической модификации серы  $S_{\mu(1)}$ , полученной методом горячего прессования, показало особую стабильность параметров последней модификации.

Таблица 2. Температуры экстремумов на кривых ДТА ромбоэдрической серы ( $S_p$ ) для десяти последовательных циклов нагрев-охлаждение ( $[T] = ^\circ\text{C}$ ).  $V_{\text{нагр}} = 15^\circ\text{C}/\text{min.}$ ,  $V_{\text{охл}} = 30^\circ\text{C}/\text{min}$

Table 2. Temperatures of extremums on curves DTA of rhombohedral sulfur ( $S_p$ ) for ten consecutive cycles heating - cooling ( $[T] = ^\circ\text{C}$ ).  $V_{\text{heating}} = 15^\circ\text{C}/\text{min.}$ ,  $V_{\text{cooling}} = 30^\circ\text{C}/\text{min}$

Номер цикла	Нагрев ( $V_{\text{нагр}} = 15^\circ\text{C}/\text{мин}$ )					Охлаждение ( $V_{\text{охл}} = 30^\circ\text{C}/\text{мин}$ )	
	1	190	224	234	241	309	300
2	-	232	-	-	-	300	132
3	-	225	-	-	-	290	128
4	-	225	-	-	-	300	125
5	-	220				275	102
6	-	220				290	130
7	-	220				290	75
8	-	224				290	83
9	-	225				290	83
10	-	220				290	75

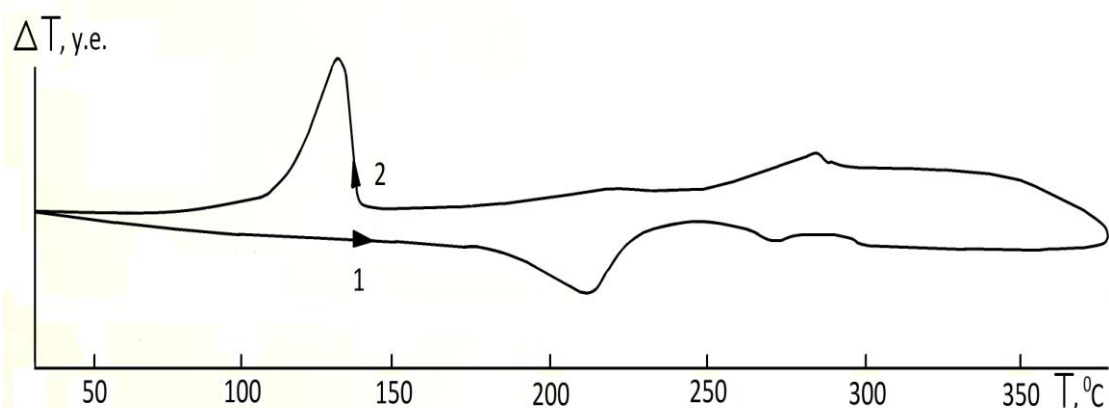


Рис. 2. Кривая дифференциально-термического анализа черной полимерной модификации серы  $S_{\mu(1)}$ , полученная методом горячего прессования, в первом цикле нагрев - охлаждение.  $V_{\text{нагр}} = 15^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ,  $V_{\text{охл}} = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Fig. 2. The curve of the differential - thermal analysis of polymeric modification of sulfur  $S_{\mu(1)}$ , obtained by a method of a molding, in the first cycle heating – cooling.  $V_{\text{heating}} = 15^{\circ}\text{C}/\text{min.}$ ,  $V_{\text{cooling}} = 30^{\circ}\text{C}/\text{min}$

Таблица 3. Температуры экстремумов на кривой ДТА черной полимерной серы  $S_{\mu(1)}$ , полученной методом горячего прессования, в первом цикле нагрев-охлаждение ( $[T] = ^{\circ}\text{C}$ )

Table 3. Temperatures of extremums on curves DTA of sulfur  $S_{\mu(1)}$ , obtained by a method of a hot molding, in the first cycle heating - cooling ( $[T] = ^{\circ}\text{C}$ )

Нагрев ( $V_{\text{нагр}}=15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ )				Охлаждение( $V_{\text{охл}}=30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ )	
214	237	270	300	283	131

Таблица 4. Температуры экстремумов на кривых ДТА волокнистой полимерной серы  $S_{\mu(2)}$ , полученной охлаждением нитей из серы на металлической пластине, для четырех последовательных циклов нагрев-охлаждение ( $[T] = ^{\circ}\text{C}$ )

Table 4. Temperatures of extremums on curves DTA of sulfur  $S_{\mu(2)}$ , obtained by cooling of filaments from sulfur on a metal slice, for four series cycles heating - cooling ( $[T] = ^{\circ}\text{C}$ )

N цикла	Нагрев ( $V_{\text{нагр}}=15^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ )										Охлаждение ( $V_{\text{охл}}=30^{\circ}\text{C}/\text{мин}$ )		
	1	81	137	175	193	210	216	-	252	262	350	277	150 (эндо)
2	-	-	-	-	-	-	235	-	-	-	276	145 (эндо)	125
3	-	-	-	-	-	222	-	240	-	310	272	-	127
4	-	-	-	-	-	222	-	240	-	310	262	-	140

Таблица 5. Температуры экстремумов на кривых ДТА волокнистой полимерной серы  $S_{\mu}(3)$ , полученной растяжением пластической серы, для четырех последовательных циклов нагрев-охлаждение ( $[T] = ^\circ\text{C}$ )

Table 5. Temperatures of extremums on curves DTA of sulfur  $S_{\mu}(3)$ , obtained by expansion the plastic sulfur, for four series cycles heating - cooling ( $[T] = ^\circ\text{C}$ )

Номер цикла	Нагрев ( $V_{\text{нагр}} = 15 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ )			Охлаждение ( $V_{\text{охл}} = 30 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ )	
	1	208	215	340	300
2	229	235	-	300	134
3	225	235	-	300	140
4	225	235	-	300	140

Таблица 6. Температуры экстремумов на кривых ДТА полимерной серы  $S_{\mu}(4)$ , полученной методом двойного перегрева и охлаждения расплава в ледяной воде в форме шариков, для четырех последовательных циклов нагрев-охлаждение ( $[T] = ^\circ\text{C}$ )

Table 6. Temperatures of extremums on curves DTA of sulfur  $S_{\mu}(4)$ , obtained by a method of a double overheating and cooling of a melt in ice water as globules, for four series cycles heating - cooling ( $[T] = ^\circ\text{C}$ )

Номер цикла	Нагрев ( $V_{\text{нагр}} = 15 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ )			Охлаждение ( $V_{\text{охл}} = 30 ^\circ\text{C}/\text{мин}$ )	
	1	189	210	225	262
2	218	233	245	262	149
3	218	228	245	287	149
4	218	242	260	252	164
5	218	236	245	291	159

## ВЫВОДЫ

Показано, что с помощью метода дифференциально-термического анализа можно идентифицировать индивидуальные особенности различных модификаций серы. Исследована динамика изменения состояния ромбической, ромбоэдрической, пластической, волокнистой и впервые полученной черной цепочечной кристаллической модификации серы в ряде последовательных циклов “нагревание - охлаждение”. Результаты исследования свидетельствуют о сохранении ключевых особенностей структуры расплавов изученных модификаций серы, что указывает на блочную структуру соответствующих расплавов. Установлено, что у различных форм серы проявляются индивидуальные эндо- и экзотермические тепловые эффекты, связанные с разрывом и образованием циклических и цепочечных структур. Исследование методом ДТА расплавов смесей ромбической и ромбоэдрической серы показало, что в пределах одинаковых условий переход от одной формы серы к другой происходит практически монотонно, что свидетельствует об их взаимной растворимости в метастабильном расплавленном и кристаллическом состояниях и о сохранении индивидуальности соответствующих наноструктур.

## СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ЛИТЕРАТУРНЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Горощенко, Я.Г. Физико-химический анализ гомогенных и гетерогенных систем / Я.Г. Горощенко. - Киев: Наук. думка, 1978.- 490 с.
2. Аносов, В.Я. Основы физико-химического анализа / В.Я. Аносов, М.И.Озерова, Ю.Я. Фиалков. - М.: Наука, 1976. 504 с..
3. Сомов, А.И. Эвтектические композиции / А.И. Сомов, М.А. Тихоновский. - М.: Металлургия, 1975. - 304 с.
4. Залкин, В.М. Природа эвтектических сплавов и эффект контактного плавления / В.М. Залкин. - М.: Металлургия, 1987. - 152 с.
5. Funtikov V.A. Eutectoidal model of glassy state of the substance // Proc. XVII Intern. Congress on Glass. Beijing, 1995. V.2. P. 256-261.

## THE DIFFERENTIAL THERMAL ANALYSIS OF POLYMERIC MODIFICATIONS OF SULFUR AND ALLOYS OF A PSEUDOBINARY SYSTEM ON THE BASIS OF RHOMBIC AND RHOMBOHEDRAL SULFUR

V.A. Funtikov, E.V. Danjshin

The differential thermal analysis of sulfur of different modifications is conducted from room temperature up to 400 °C at warming and cooling: rhombic sulfur, rhombohedral sulfur, alloys of rhombic and rhombohedral sulfur, plastic sulfur and several sorts of polymeric sulfur. The method of obtaining nonspecified in the literature of modification of polymeric crystalline sulfur of black colour essentially distinguished from filamentary sulfur, is offered. The dynamics of changing a state of rhombic, rhombohedral, plastic, filamentary and black chain modifications of sulfur in four-ten series cycles "heat - cooling" is researched. The outcomes of research testify to saving key features of frame of melts of the studied modifications of sulfur, that indicates a block structure of their melts. The research by a method DTA of melts of mixtures of rhombic and rhombohedral sulfur at heating and cooling has shown, that in limits of identical conditions the transition from one form of sulfur to another happens practically monotonically, that testifies to their mutual solubility in metastable melted and crystalline states and about saving individuality of appropriate nanoparticles.

*The differential thermal analysis, rhombic sulfur, rhombohedral sulfur, alloys, plastic sulfur, polymeric sulfur, metastable crystallization, eutectoidal model of a glass transition.*