

Литература

1. Clabaugh W.S., Swiggard E.M., Gilchrist R. // J. Res. Natl. Bur. Std. — 1956. — 56, №.5. — P. 289–291.
2. Пагуля А.В., Васильків О.О., Скороход В.В. // Порошк. металлургия. — 1997. — № 3/4. — С. 59–65.
3. Xu J., Tsutai S., Hayashi S., Nakagawa Z. // J.Ceram.Soc.Japan. — 1999. — 107, №.1241. — P. 27–30.
4. Погибко В.М., Приседский В.В., Сидак И.Л. // Вопросы химии и хим.технологии. — 2010. — № 1. — С. 110–115.
5. Gallagher P.K., Schrey F. // J. Amer. Ceram. Soc. — 1963. — 46. — №.12. — P. 567–573.
6. Potdar H.S., Deshpande S.B., Deshpande A.S. et al. // Intern. J. Inorg. Mater. — 2001. — №. 3. — P. 613–623.
7. Ischenko V., Pippel E., Köferstein R. et al. // Solid State Sciences. — 2007. — No.9. — P. 21–26.
8. Sairman Patra B., Otta S., Bhattamisra S.D. // Termochimica Acta. — 2006. — 441. — P. 84–88.
9. Kohlam Y.B., Potdar H.S., Deshpande S.B., Gaikwad A.B. // Mat. Chem. Physics. — 2006. — № 97. — P. 295–300.
10. Kongtaweeler S., Sincler D.C., Panichphant S. // Current Appl. Phys. — 2006. — № 6. — P. 474–477.
11. Tkach A., Vilarinho P.M., Kholkin A. L. // J.Appl.Phys.Letters. — 2005. — № 86. — P. 1729–1732.
12. Jeon Jae-No. // J. Europ. Ceram. Soc. — 2004. — № 24. — P. 1045–1048.
13. Лучинский Г.П. Химия титана. — М.: Химия, 1971. — 472 с.
14. Погибко В.М., Приседский В.В., Сидак И.Л., Верещак В.Г. // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2010. — Вып.162 (14). — С.48–52.
15. Gavilan E., Audebrand N., Jeanneau E. // Solid State Sci. — 2007. — № 9. — P. 985–999.
16. Приседский В.В., Гусакова Л.Г., Климов В.В. // Изв. АН СССР, Сер. Неорган. материалы. — 1974. — Вып. 10. — № 12. — С.2166–2172.
17. Гусакова Л.Г., Приседский В.В., Климов В.В. // Ж.неорган.химии. — 1981. — Вып. 26, № 9. — С. 2335–2340.
18. Реми Г. Курс неорганической химии. — М.: ИЛ, 1963. — Т. 1. — 313 с.

© Приседский В.В., Погибко В.М., 2011

Надійшла до редколегії 24.02.2011

УДК 541.64:542.62:546.23

Н.В. Щебетовская (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры)

ПОСТРОЕНИЕ ДИАГРАММ СОСТОЯНИЯ РЕЗОРЦИН – ГИДРОХИНОН И ПИРОКАТЕХИН – ГИДРОХИНОН МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

В работе методами термического анализа построены диаграммы состояния резорцин – гидрохинон и пирокатехин – гидрохинон. Определены минимальные температуры начала кристаллизации. Установлена закономерность изменения предкристаллизационных переохлаждений в этих системах по мере изменения концентрации компонентов. Результаты трактуются с точки зрения молекулярного и кристаллического строения смесей в системах резорцин – гидрохинон и пирокатехин – гидрохинон.

Ключевые слова: резорцин, пирокатехин, гидрохинон, кристаллизация, переохлаждение, диаграмма состояния, термический анализ.

Ввиду отсутствия в литературе сведений о бинарных системах двухатомных фенолов резорцин — гидрохинон, пирокатехин — гидрохинон была поставлена задача построения подобных диаграмм в части, охватывающих плавление и кристаллизацию, методами термического анализа. Подобные исследования были нами проведены ранее при изучении смесей в системе резорцин — пирокатехин [1].

Были исследованы следующие бинарные сплавы: в системе резорцин (Р)_{100-x} — гидрохинон (Г)_x, где $x = 0$ (образец I — чистый резорцин Р), 5 (II), 10 (III), 20 (IV), 30 (V), 33 (VI), 40 (VII), 50 (VIII), 60 (IX), 70 (X), 80 (XI), 85 (XII), 90 (XIII), 100 вес.% Г (XIV — чистый гидрохинон Г), в системе пирокатехин (П)_{100-x} — гидрохинон (Г)_x, где $x = 0$ (I), 10 (II), 20 (III), 30 (IV), 33 (V), 40 (VI), 50 (VII), 60 (VIII), 70 (IX), 80 (X), 90 (XI), 100 вес.% Г (XII). Сплавы готовили путем предварительного диспергирования компонентов, их смешения, сплавления и тщательного перемешивания. Образцы помещались в кварцевые сосудики Степанова диаметром 13, высотой 15 мм и толщиной стенок 1,5 мм. Масса всех образцов была одинаковой и составляла 0,45 г. Массы отдельных компонентов взвешивали на электронных весах ВЛКТ-500г-М.

Основными методами исследования были метод обычного термического анализа (ТА) в координатах температура T — время τ и дифференциально-термического анализа (ДТА). Термоциклирование проводили в специально изготовленной печи сопротивления со скоростями нагревания и охлаждения в пределах 0,08–0,10 К/с. Приведенные скорости и массы, как было показано в работах [2–3], являются наиболее удобными для изучения предкристаллизационных переохлаждений ΔT^- , поскольку их средние значения достаточно устойчивы и практически не зависят от скоростей охлаждения от 0,001 до 10 К/с, от массы (от 0,1 до нескольких грамм), от величины прогрева ΔT^+ жидкой фазы относительно T_L (от 10 до 60 градусов) и от времени изотермической выдержки расплава в течение нескольких часов. Температуру измеряли с помощью хромель–алюмелевой термопары толщиной 0,2 мм, спай которой был погружен в образец. Погрешность измерения температуры составляла 0,5 К. Термограммы записывали на диаграммную ленту потенциометра КСП-4. Кроме того, температуру контролировали электронным вольтметром В7-38. Достоверность результатов подтверждалась на основании их воспроизводимости при большом количестве последовательных термоциклов (до 20 на каждом образце) и совпадением реперных точек (температур плавления резорцина, пирокатехина и гидрохинона) со справочными данными.

На основании кривых ТА и ДТА найдены значения температур ликвидус T_L и солидус T_S с разбросом $\pm 1,0 \div 2,0$ К, а также средние минимальные температуры $\langle T_{\min} \rangle$ в области переохлаждения на момент начала кристаллизации и энтальпии плавления ΔH_L . В качестве примера на рис. 1 приведены кривые нагревания пирокатехина (а), сплава 70% П+30% Г (б) и гидрохинона (в), на которых видны плато с характерными эндо-эффектами.

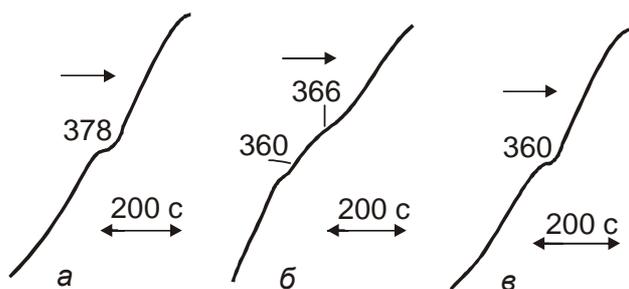


Рис. 1. Термограммы плавления пирокатехина (а), сплава 70% П+30% Г (б) и гидрохинона (в), полученные методом ТА. Температуры даны в градусах Кельвина.

На рис. 2 и 3 приведены ДТА-граммы нагрева и охлаждения некоторых образцов в системах пирокатехин – гидрохинон и резорцин – гидрохинон, характеризующие эндо- и экзотермические эффекты плавления и кристаллизации.

Экспериментальные данные по температурам солидус T_S , ликвидус T_L и минимальным температурам T_{min} начала

кристаллизации в области переохлаждений для изученных систем сведены в таблицу 1 и 2.

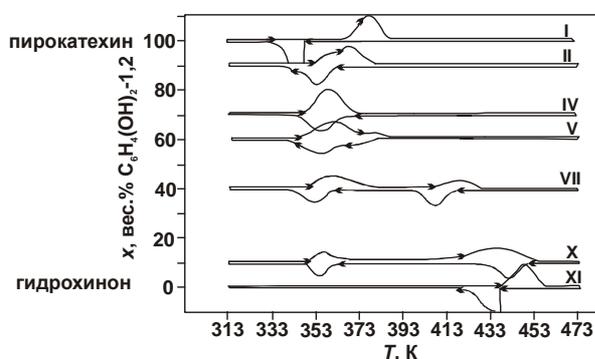


Рис. 2. Экспериментальные ДТА-граммы, характеризующие плавление и кристаллизацию смесей в системе пирокатехин-гидрохинон

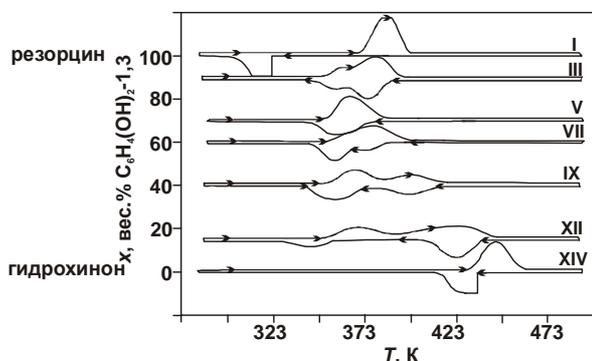


Рис. 3. Экспериментальные ДТА-граммы, характеризующие плавление и кристаллизацию смесей в системе резорцин – гидрохинон

Таблица 1. Экспериментальные данные по температурам солидус T_S , ликвидус T_L и минимальным температурам T_{min} в области переохлаждения в системе резорцин – гидрохинон

№ образцов	Состав сплавов	T_S , К	T_L , К	$\langle T_{min} \rangle$, К
I	Резорцин (Р)	383	383	323
II	95%Р + 5%Г	362 – 364	376 – 378	333
III	90%Р + 10%Г	361 – 365	375 – 376	333
IV	80%Р + 20%Г	363 – 365	367 – 368	334
V	70%Р + 30%Г	365 – 366	367 – 368	345
VI (э)	67%Р + 33%Г	362 – 345	363 – 365	346
VII	60%Р + 40%Г	363 – 366	368 – 370	368
VIII	50%Р + 50%Г	363 – 364	382 – 383	382
IX	40%Р + 60%Г	361 – 363	402 – 403	402
X	30%Р + 70%Г	365 – 366	418 – 420	418
XI	20%Р + 80%Г	364 – 365	425 – 429	425
XII	15%Р + 85%Г	363 – 364	433 – 435	430
XIII	10%Р + 90%Г	362 – 364	437 – 440	432
XIV	Гидрохинон (Г)	447	447	439

Таблица 2. Экспериментальные данные по температурам солидус T_S , ликвидус T_L и минимальным температурам в системе пирокатехин - гидрохинон

№ образцов	Состав сплавов	T_S, K	T_L, K	$\langle T_{min} \rangle, K$
I	Пирокатехин (П)	378	378	348
II	90%П + 10%Г	358-360	372-374	347
III	80%П + 20%Г	359-361	365-367	348
IV (э)	70%П + 30%Г	357-359	359-361	347
V	60%П + 40%Г	358-361	377-379	378
VI	50%П + 50%Г	360-361	399-401	399
VII	40%П + 60%Г	358-359	417-419	417
VIII	30%П + 70%Г	359-361	422-423	421
IX	20%П + 80%Г	360-362	432-433	430
X	10%П + 90%Г	358-360	438-439	433
XI	Гидрохинон (Г)	447	447	438

Статистическая обработка полученных результатов позволила построить интерполяционные кривые зависимости температур ликвидус от состава $T_L = f(x)$:

– в системе резорцин - гидрохинон для доэвтектических ($x \leq 0,33$) и заэвтектических ($x \geq 0,33$) сплавов эта зависимость имеет следующий вид

$$T_L = \begin{cases} 382,726 - 1,03664x + 0,0152086x^2, & x \leq 0,33, & R^2 = 0,972679, & SSE = 7,34467 \\ 296,903 + 2,10921x - 0,00597893x^2, & x \geq 0,33, & R^2 = 0,990996, & SSE = 69,4362 \end{cases}$$

– в системе пирокатехин – гидрохинон для доэвтектических ($x \leq 0,3$) и заэвтектических ($x \geq 0,3$) сплавов

$$T_L = \begin{cases} 378,15 - 0,535x - 0,0025x^2, & x \leq 0,3, & R^2 = 0,99759, & SSE = 7,34467 \\ 282,881 + 2,9869x - 0,0136905x^2, & x \geq 0,3, & R^2 = 0,990929, & SSE = 58,9048 \end{cases}$$

По температурам T_S и T_L построены диаграммы состояния резорцин – гидрохинон и пирокатехин – гидрохинон в области плавления и кристаллизации (рис. 4 и 5).

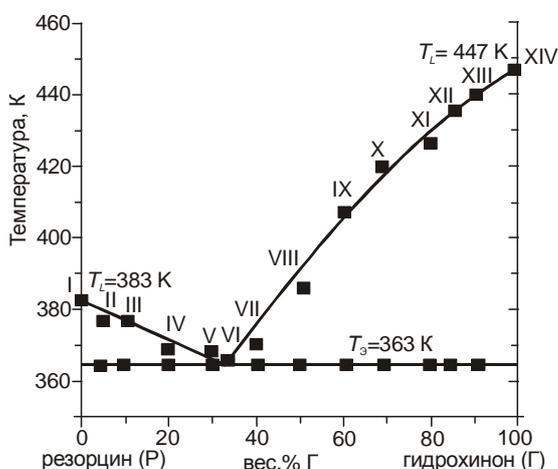


Рис. 4. Диаграмма состояния резорцин – гидрохинон

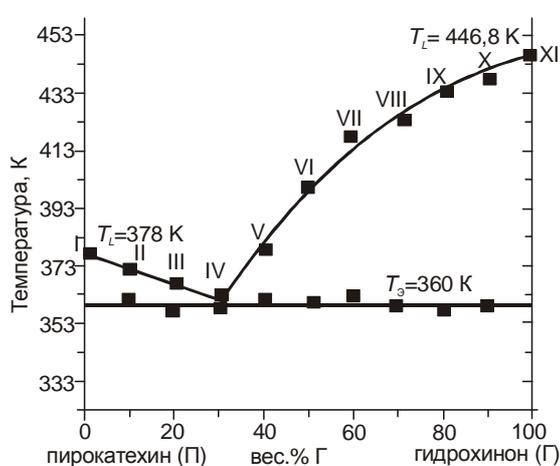


Рис. 5. Диаграмма состояния пирокатехин – гидрохинон

Как видно из этих рисунков, диаграммы состояния резорцин (Р) – гидрохинон (Г) и пирокатехин (П) – гидрохинон (Г) являются диаграммами эвтектического типа: для первой системы эвтектика приходится на состав 67% Р+33%Г при температуре $T_3=363$ К, а во второй — 70% П+30%Г, при $T_3=360$ К.

Причина образования диаграмм состояния эвтектического типа в системах резорцин – гидрохинон и пирокатехин – гидрохинон, по-видимому, заключается в том, что индивидуальные диоксибензолы имеют разные кристаллические модификации при высоких температурах: ромбический резорцин и ромбоэдрический гидрохинон, моноклинный пирокатехин и ромбоэдрический гидрохинон.

Кроме того, относительно слабые дипольные моменты молекул гидрохинона $C_6H_4(OH)_2$ -1,4 с гидроксилами *ОН* в *пара*-положении не позволяют образовывать нуклеофильные водородные связи с молекулами резорцина $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 с гидроксилами *ОН* в *мета*-положении в системе резорцин – гидрохинон и пирокатехина $C_6H_4(OH)_2$ -1,2 с гидроксилами *ОН* в *орто*-положении в системе пирокатехин – гидрохинон. Данное обстоятельство может способствовать «свободе выбора» своих молекул при кристаллизации смесей ниже температуры ликвидус: в доэвтектической области — пирокатехина, в заэвтектической области — гидрохинона. По-видимому, подобная же ситуация имеет место и в системе резорцин – гидрохинон со смесью молекул *м*-диоксибензола $C_6H_4(OH)_2$ -1,3 с молекулами *п*-диоксибензола $C_6H_4(OH)_2$ -1,4.

Работа выполнена по госбюджетной тематике по линии Министерства образования и науки Украины в области фундаментальных исследований

Литература

1. Александров В.Д. Построение диаграммы состояния резорцин – пирокатехин методами термического анализа / В.Д. Александров, В.А. Постников, Н.В. Щебетовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2010. — Вип. 15(163). — С. 92–98.
2. Александров В.Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации пирокатехина и резорцина / В.Д. Александров, В.А. Постников // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2004. — Вип. 77. — С. 7–12.
3. Уэндландт У. Термические методы анализа / У. Уэндландт. — М.: Химия, 1981. — 519 с.

© Щебетовская Н.В., 2011

Надійшла до редколегії 10.11.2010

УДК 546.26-162:66.094.3:661.669

Е.С. Папаянина, М.В. Савоськин, А.Н. Вдовиченко, М.Ю. Родыгин, И.Е. Носырев (ИнФОУ им. Л.М. Литвиненко НАН Украины), **Ю.Е. Черныш, И.Г. Бородкина, Г.С. Бородкин** (НИИФОХ ЮФУ РАН)

ПРЕВРАЩЕНИЯ ОКСИДА ГРАФИТА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УЛЬТРАЗВУКА В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Установлено влияние ультразвука на химический и гранулометрический состав оксида графита. Определены размеры частиц различных фракций оксида графита и установлен их химический состав. Действием ультразвука на оксида графита получен ковалентный гидроксид графита C_3OH .