

УДК 541.64:542.62:546.23

**Н. В. ЩЕБЕТОВСКАЯ**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

**ПОСТРОЕНИЕ И АНАЛИЗ ДИАГРАММЫ СОСТОЯНИЯ РЕЗОРЦИН – ГИДРОХИНОН**

В работе методами термического анализа впервые построена равновесная диаграмма состояния резорцин – гидрохинон. Установлено, что она является диаграммой эвтектического типа. Эвтектике соответствует состав 67 масс. % резорцина и 33 масс. % гидрохинона, эвтектическая температура  $-363$  К. При одинаковых скоростях охлаждения ( $\sim 0,9$  К/с) определены предкристаллизационные переохлаждения относительно линии ликвидуса и обнаружено их уменьшение при увеличении концентрации второго компонента. В системе найдены автономные экзотермические эффекты кристаллизации относительно температур ликвидуса и солидуса. Оценена доля теплового эффекта относительно температуры ликвидуса к общей энтальпии кристаллизации и начальная доля затвердевшего образца за инкубационный период и выявлено их закономерное уменьшение по мере приближения состава сплавов к эвтектическому.

**резорцин, гидрохинон, сплавы, диаграмма состояния, ликвидус, солидус, эвтектика, термический анализ, переохлаждения, экзотермические эффекты, энтальпия плавления, энтальпия кристаллизации, треугольник Таммана**

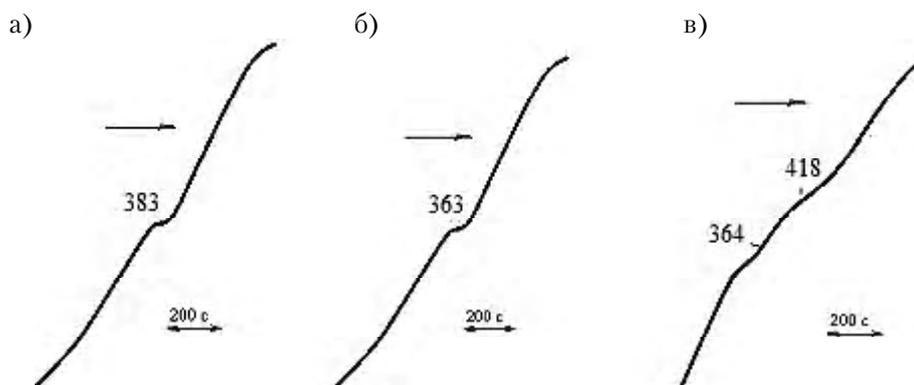
В литературе для целого ряда смесей органических соединений практически отсутствуют такие фундаментальные сведения, как диаграммы состояния, их анализ, расчет термодинамических характеристик, параметров зародышеобразования и массовой кристаллизации на основании этих диаграмм. В связи с этим в работе была предпринята попытка построить бинарную диаграмму состояния резорцин – гидрохинон, определить условия перехода от равновесной кристаллизации к неравновесной, установить метастабильные области переохлаждений, проанализировать закономерности изменения переохлаждений при кристаллизации сплавов в зависимости от концентрации компонентов. Ранее подобные исследования были проведены нами для систем бензол – нафталин [1], дифенил – нафталин [2], бензол – дифенил [3] с известными в литературе диаграммами состояния.

Были исследованы смеси пятнадцати составов резорцин (Р)<sub>100-x</sub> – гидрохинон (Г)<sub>x</sub>, где  $x = 0$  (образец I – чистый резорцин Р), 5 (II), 10 (III), 20 (IV), 30 (V), 33 (VI), 35 (VII), 40 (VIII), 50 (IX), 60 (X), 70 (XI), 80 (XII), 85 (XIII), 90 (XIV) 100 мас. % Г (XV – чистый гидрохинон Г). 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  $\tau$  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 [1–3], являются наиболее удобными для изучения предкристаллизационных переохлаждений  $\Delta T^-$ , 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  $\Delta T^+$  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 и гидрохинона) со справочными данными.

На основании кривых ДТА и ЦТА найдены значения температур ликвидуса  $T_L$  и солидуса  $T_S$  с разбросом  $\pm 1,0 \div 1,5$  K. Эти сведения приведены в таблице. Для примера на рис. 1 приведены кривые нагревания резорцина (а), эвтектического сплава 33 мас. % Г (б) и сплава 70 мас. % Г (в).

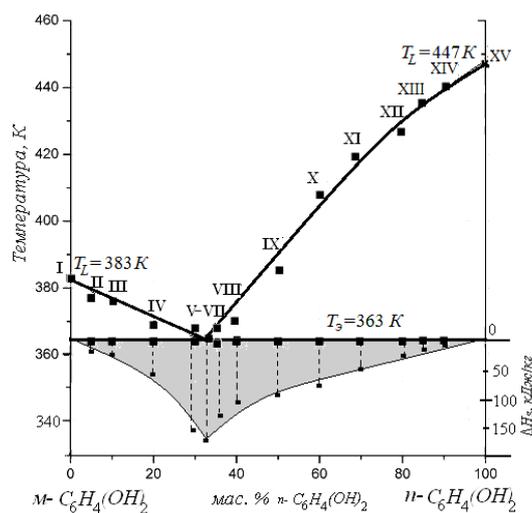


**Рисунок 1** – Термограммы плавления резорцина (а), эвтектического сплава 33 % гидрохинона (б) и сплава 70 % гидрохинона (в), полученные методом ТА. Температуры даны в градусах Кельвина.

Статистическая обработка полученных результатов позволила построить интерполяционные кривые зависимости температур ликвидуса от состава  $T_L = f(x)$  для доэвтектических ( $x \leq 0,33$ ) и заэвтектических ( $x \geq 0,33$ ) смесей

$$T_L = \begin{cases} 382,726 - 1,03664x + 0,0152086x^2, & x \leq 0,33, & R^2 = 0,972679, & SSE = 7,34467 \\ 296,903 + 2,10921x - 0,0597893x^2, & x \geq 0,33, & R^2 = 0,990996, & SSE = 69,4362 \end{cases}$$

По температурам  $T_S$  и  $T_L$  построена диаграмма состояния резорцин – гидрохинон в области плавления и кристаллизации (рис. 2).



**Рисунок 2** – Диаграмма состояния резорцин – гидрохинон, построенная по экспериментальным точкам  $T_L$  и  $T_S$ .

Как видно из этого рисунка, диаграмма состояния резорцин – гидрохинон является диаграммой эвтектического типа. Для точного определения состава эвтектики применен принцип построения треугольника Таммана [4]. Для этого использованы данные энтальпий кристаллизаций  $\Delta H_s$ , рассчитанные по ДТА-граммам и приведенные в таблице. По полученным точкам установлена зависимость  $\Delta H_s$  от концентрации компонентов  $x$ , которая имеет вид:

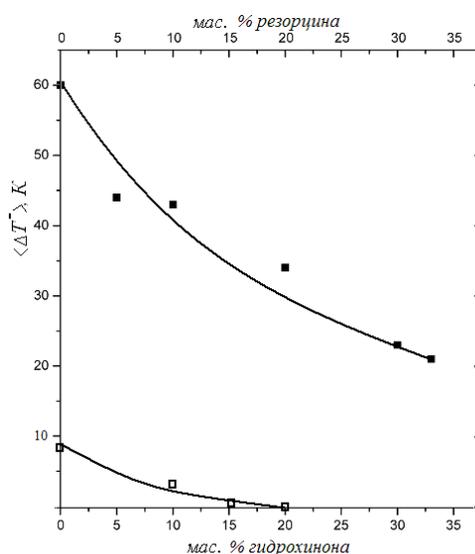
$$\Delta H_s(x) = \begin{cases} 213,63352 - 6,91271x + 0,02795x^2, & x \leq 0,33, R^2 = 0,96899 \\ 1,10724 - 0,2866x + 0,01917x^2, & x \geq 0,33, R^2 = 0,98014 \end{cases}$$

По точке пересечения этих линий был определен состав эвтектики 33 мас. % гидрохинона при температуре 363 К. Подобная методика была апробирована нами на известной в литературе диаграмме состояния дифенил – нафталин.

Причина образования диаграммы состояния эвтектического типа в системе резорцин – гидрохинон, по-видимому, заключается в том, что оба вещества имеют разные кристаллические модификации при высоких температурах: моноклинный резорцин и ромбоэдрический гидрохинон.

На следующем этапе были проанализированы предкристаллизационные переохлаждения  $\Delta T^-$  образцов I–XV относительно линии ликвидуса.

На рис. 3 приведен обобщающий график зависимости средних переохлаждений для доэвтектической области. Из этих рисунков видно, что с увеличением концентрации гидрохинона переохлаждения закономерно уменьшаются от 60 до 20 градусов. Для заэвтектической области относительно малые переохлаждения чистого гидрохинона (8°) по мере увеличения концентрации резорцина быстро уменьшаются до нуля при составе с 20 мас. % резорцина (табл.).



**Рисунок 3** – График зависимости средних переохлаждений от концентрации компонентов в доэвтектической (■) и заэвтектической (□) областях в системе резорцин – гидрохинон.

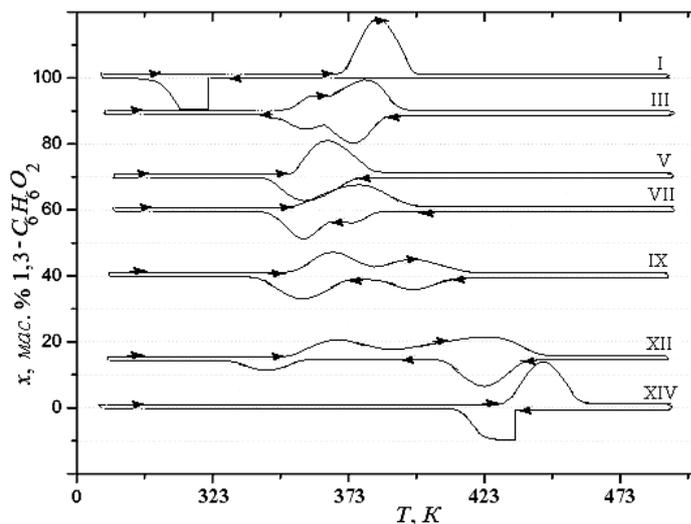
При изучении эндо- и экзотермических эффектов при термоциклировании методом ДТА были установлены энтальпии плавления  $\Delta H_{LS}$  образцов I–XV (табл.) и закономерности их изменения по мере увеличения концентрации одного из компонентов.

На рис. 4 в качестве примеров приведены замкнутые циклы плавления – кристаллизации для образцов I, III, V, VIII, X, XIII, XV.

Из этого рисунка виден переход от непрерывных тепловых эффектов к автономным для сплавов при кристаллизации типа НРВК относительно линии ликвидуса и солидуса. Ранее подобный эффект был обнаружен в системе дифенил – нафталин [2]. Следует отметить, что данный эффект особенно выражен в заэвтектической области, богатой гидрохиноном. При кристаллизации типа КРК с  $\Delta T^- \approx 0$  подобных эффектов не наблюдается. Явление разделения экзоэффектов в сплавах при неравновесной кристаллизации, по-видимому, связано с тем, что в переохлажденном расплаве скапливается большое число кристаллоподобных кластеров или зародышей одного из компонентов. При неравновесной кристаллизации относительно температуры ликвидуса образуется первичный состав кристаллов одного из компонентов (за счет коагуляции) с выделением энергии коагуляции. В данном случае расплав обедняется молекулами основного компонента. Следовательно, дальнейшая его кристаллизация значительно уменьшается. А по мере охлаждения до температур близких к эвтектической начинают кристаллизоваться «остатки» первого компонента плюс второго компонента с выделением новой порции теплоты фазового превращения.

**Таблица** – Экспериментальные данные по температурам солидуса  $\langle T_S \rangle$ , ликвидуса  $\langle T_L \rangle$ , минимальным температурам  $\langle T_{min} \rangle$  в области переохлаждения, энтальпиям плавления расплавов  $\Delta H_{LS}$ , энтальпиям кристаллизации относительно эвтектики  $\Delta H_S$  и расчетным параметрам  $\eta$  и  $\alpha$  в системе резорцин – гидрохинон

№ образцов	Состав сплавов, мас. % Г	$\langle T_S \rangle$ , К	$\langle T_L \rangle$ , К	$\langle T_{min} \rangle$ , К	$\Delta H_{LS}$ , кДж/кг	$\Delta H_S$ , кДж/кг	$\eta$	$\alpha$
I	0	383	383	323	194	–	1,00	0,45
II	5	363	377	333	179	14	0,92	0,35
III	10	364	375	333	131	38	0,71	0,36
IV	20	364	367	334	138	73	0,47	0,36
V	30	365	367	345	168	166	0,01	0,20
VI (э)	33	363	364	346	170	170	0,00	0,17
VII	35	363	366	355	163	122	0,25	0,09
VIII	40	364	368	368	160	104	0,35	0,00
IX	50	363	382	382	149	91	0,39	0,00
X	60	362	402	402	174	78	0,55	0,00
XI	70	365	419	418	187	47	0,75	0,01
XII	80	364	427	425	198	28	0,86	0,01
XIII	85	363	434	430	218	21	0,90	0,03
XIV	90	363	438	432	235	16	0,93	0,03
XV	100	447	447	439	246	–	1,00	0,04



**Рисунок 4** – Экспериментальные ДТА-граммы, характеризующие плавление и кристаллизацию смесей в системе резорцин – гидрохинон.

Полученные переохлаждения и энтальпии фазовых превращений были использованы для расчетов некоторых параметров кристаллизации как индивидуальных веществ (резорцина и гидрохинона), так и сплавов в данной системе. Вначале оценим долю  $\eta$  теплового эффекта относительно температуры ликвидуса ( $\Delta H_L$ ) к суммарной энтальпии кристаллизации ( $\Delta H_{LS}$ ) по формуле  $\eta = \Delta H_L / \Delta H_{LS}$ . Эти данные приведены в таблице. Затем проанализируем начальную стадию кристаллизации образцов (I–XV), происходящую за время подъема температуры от  $T_{min}$  до  $T_L$ , считая его временем коагуляции зародышей (или кластеров) в расплаве в течение инкубационного периода в процессе охлаждения жидкой фазы от  $T_L$  до  $T_{min}$ . Сравнивая скорости охлаждения расплавов (0,13–0,17 К/с) со скоростями подъема температуры от  $T_{min}$  до  $T_L$  на величину  $\Delta T^-$  (25–30 К/с), теплотериями можно пренебречь и использовать уравнение теплового баланса  $Q_1 \approx Q_2$ , где  $Q_1 = m_x \cdot \Delta H_{LS}$  – теплота кристаллизации части образца, массой  $m_x$ , выделившаяся на начальном этапе,  $Q_2 = c_p^L m \Delta T^-$  – теплота, затраченная на прогрев всего образца массой  $m$  на величину  $\Delta T^-$  ( $c_p^L$  – удельная теплоемкость расплава). Из этого уравнения можно рассчитать начальную долю затвердевшего образца  $\alpha = m_x / m = c_p^L \Delta T^- / H_L$ . Поскольку в доэвтектической области относительно линии ликвидуса  $T_L$  выпадают кристаллы резорцина, а в заэвтектической зоне – кристаллы гидрохинона и учитывая «автономный характер»

экзотермических эффектов, описанных выше, можно воспользоваться данными  $\Delta T^-$  и  $\Delta H_L$  и оценить значения  $\alpha$  для всех образцов (табл.). Ввиду отсутствия надежных сведений по удельным теплоемкостям расплавов в системе резорцин – гидрохинон, за основу принят аддитивный характер изменения  $c_p^L$  для расплавов в зависимости от состава. Исходя из справочных значений  $c_p^L$  для резорцина 160 и гидрохинона 152 Дж/моль·К [5, 6] были рассчитаны значения  $c_p^L$ , по которым были определены показатели  $\alpha$  для всех образцов (табл.).

Из таблицы следует корреляция между ходом изменения параметров  $\eta$ ,  $\alpha$  и  $\langle \Delta T^- \rangle$  от концентрации компонентов. Указанные параметры закономерно уменьшаются и достигают своих минимальных значений для сплавов, у которых переохлаждения практически отсутствуют, что свидетельствует о квазиравновесном характере кристаллизации. Разница между параметрами  $\eta$  и  $\alpha$ , по-видимому, связана с тем, что параметр  $\eta$  характеризует процесс зародышеобразования во всем образце массой  $m$ , а параметр  $\alpha$  – процесс коагуляции зародышей в некотором объеме образца массой  $m_x$ .

Таким образом, в работе впервые методами термического анализа построена диаграмма состояния резорцин – гидрохинон. Установлено, что она является диаграммой эвтектического типа с эвтектикой 33 мас. % гидрохинона при температуре  $T_e = 363$  К. Определены переохлаждения относительно линии ликвидуса при нормальных условиях кристаллизации. В системе установлены автономные экзотермические эффекты кристаллизации относительно температур ликвидуса и солидуса. Оценена доля  $\eta$  теплового эффекта относительно температуры ликвидуса к общей энтальпии кристаллизации и начальная доля затвердевшего образца  $\alpha$ .

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Александров, В. Д. Исследование переохлаждений в системе бензол – нафталин [Текст] / В. Д. Александров, В. А. Постников, Н. В. Щebetовская // Журнал физической химии. – 2010. – Т. 84, № 6. – С. 1013–1019.
2. Александров, В. Д. Предкристаллизационные переохлаждения в системе дифенил – нафталин [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щebetовская // Наукові праці Донецького національного технічного університету. Серія: Хімія і хімічна технологія. – 2010. – Вып. 14(162). – С. 63–70.
3. Александров, В. Д. Исследование переохлаждений при кристаллизации смесей в системе бензол – дифенил [Текст] / В. Д. Александров, Н. В. Щebetовская // Материаловедение. – 2012. – Вып. 7. – С. 13–18.
4. Аносов, В. Я. Основные начала физико-химического анализа [Текст] / В. Я. Аносов, С. А. Погодин ; отв. ред. Г. Г. Уразов. – М. ; Л. : Изд-во АН СССР, 1947. – 876 с.
5. Рабинович, В. А. Краткий химический справочник [Текст] / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л. : Химия, 1978. – 356 с.
6. Справочник химика [Текст] : в 3-х т. Т. 1 : Общие сведения. Строение вещества. Свойства важнейших веществ. Лабораторная техника / [редкол. : Б. П. Никольский (гл. ред.) [и др.] ; сост. : Н. А. Абрамова [и др.]. – 2-е изд., перераб. и доп. – М. ; Л. : Госхимиздат, 1962. – 1071 с.

Получено 27.05.2013

**Н. В. ЩЕБЕТОВСЬКА**

**ПОБУДОВА Й АНАЛІЗ ДІАГРАМИ СТАНУ РЕЗОРЦИН – ГІДРОХІНОН**

**Донбаська національна академія будівництва і архітектури**

У роботі методами термічного аналізу вперше побудовано рівноважну діаграму стану резорцин – гідрохінон. Установлено, що вона є діаграмою евтектичного типу. Евтектиці відповідає склад 67 мас. % резорцину й 33 мас. % гідрохінону, евтектична температура ~363 К. При однакових швидкостях охолодження (~0,9 К/с) визначено передкристалізаційні переохладження щодо лінії ліквідусу й виявлено їх зменшення при збільшенні концентрації другого компонента. У системі знайдені автономні екзотермічні ефекти кристалізації щодо температур ліквідусу й солідусу. Зроблено оцінку частці теплового ефекту щодо температури ліквідусу до загальної ентальпії кристалізації й початковій частці затверділого зразка за інкубаційний період і виявлене їх закономірне зменшення при наближенні складу сплавів до евтектичного.

**резорцин, гідрохінон, сплави, діаграма стану, ліквідус, солідус, евтектика, термічний аналіз, переохладження, екзотермічні ефекти, ентальпія плавлення, ентальпія кристалізації, трикутник Таммана**

NATALIYA SHCHEBETOVSKAYA  
CONSTRUCTION AND ANALYSIS OF THE PHASE DIAGRAM OF  
RESORCINOL –HYDROQUINONE

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

For the first time the methods of thermal analysis the diagram of resorcinol – hydroquinone have been made. This diagram of the eutectic type has been carried out. The composition of 67 wt. % resorcinol and 33 wt. % hydroquinone, the eutectic temperature of ~363 K correspond to the eutectic cooling rate. At the same cooling rates (~0,9 K/s) crystallization super cooling relative to the liquids line have been determined and their decrease under increasing of concentration of the second component have been found out. The system established autonomous exothermic crystallization effects relative to the liquid and solid temperatures. The portion of the thermal effect with respect to the liquids temperature of the total enthalpy of crystallization and the initial share of the solidified sample of the incubation period have been evaluated, and their regular decrease as you get closer to the eutectic composition of the alloy has been found out.

**resorcinol, hydroquinone, alloys, state diagram, thermal analysis, liquidus, solidus, eutectic, super cooling, exothermic effects, enthalpy of melting, enthalpy of crystallization, Taman's triangle**

**Щебетовська Наталія Віталіївна** – кандидат хімічних наук, доцент кафедри фізики і фізичного матеріалознавства Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: аналіз фізико-хімічних основ кінетики процесів кристалізації речовин.

**Щебетовская Наталья Витальевна** – кандидат химических наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: изучение физико-химических основ кинетики процессов кристаллизации веществ.

**Shchebetovskaya Nataliya** – PhD (Chem. Sci.), Associate Professor, Physics and Material Science Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: studying of physical and chemical bases kinetics processes of crystallization of substances.