

The possibilities for suggested technical implementation of magnetoelectric composites such as microwave devices, sensors, transducers and so on has been demonstrated.

Keywords: magnetoelectric effect, ceramic processing, ferrit-piezoelectric composite structures, electromechanical resonance.

Комаров Владимир Павлович – канд.хим.наук, старший научный сотрудник, ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, Украина, факс. (062)253-35-40, (062)253-52-58, тел.(062)253-36-57, e-mail: Office.re@nas.gov.ua

Лавриненко Наталья Михайловна – д-р физ.-мат.наук, проф., ведущий научный сотрудник, ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, Украина

Пересадченко Алексей Николаевич – старший научный сотрудник, ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, Украина

Бушная Анна Николаевна – ведущий инженер, ГУ НТЦ «Реактивэлектрон» НАН Украины, Донецк, Украина

Хребтов Аркадий Олегович – канд.физ.-мат.наук, ученый секретарь, Институт магнетизма НАН Украины, Киев, Украина, e-mail: mezozavr@ukr.net

УДК 547.521.68

В. Д. Александров, д-р хим. наук, проф., **Е.А. Покинтелица**, **Н.В. Щebetовская**, канд. хим. наук (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка Донецкой обл.)

ОСОБЕННОСТИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ О-ТЕРФЕНИЛА ПРИ ОХЛАЖДЕНИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ

Методом циклического термического анализа изучена кристаллизация малых капель о-терфенила в зависимости от величины предварительного прогрева жидкой фазы и последующего охлаждения. Обнаружены две разновидности кристаллизации: квазиравновесная и неравновесно-взрывная. Выявлено, что температура кристаллизации о-терфенила $T_s \approx 321$ К, всегда была ниже температуры плавления ($T_L=330$ К) на $\sim 9 \pm 0.5$ К.

Обнаружены три предкристаллизационных переохлаждения: физическое ΔT_{ϕ}^{-} , видимое $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ и

$\Delta T_{LS} = T_L - T_s$, при этом $\Delta T_{\phi}^{-} = \Delta T_{\text{в}}^{-} + \Delta T_x^{-}$. Установлено, что с увеличением массы о-терфенила от 0.01 до 1 г величины ΔT_{ϕ}^{-} и ΔT_{LS} – не изменяются, а $\Delta T_{\text{в}}^{-}$ – увеличивается.

Учитывая три этапа кристаллизации, введены понятия энтальпий зародышеобразования, коагуляции зародышей и изотермической докристаллизации. Результаты работы трактуются с точки зрения молекулярного строения жидкой фазы и кристаллической структуры о-терфенила.

Ключевые слова: о-терфенил, термический анализ, плавление, кристаллизация, перегрев, переохлаждение, зародышеобразование, коагуляция, энтальпия кристаллизации, энтальпия зародышеобразования, энтальпия коагуляции, кристаллическая решетка.

Анализ литературных источников свидетельствует о том, что кинетика кристаллизации орто-терфенила (1,2-дифенилбензола) изучалась, в основном, при нагревании стеклообразного состояния этого углеводорода от температуры стеклования ($T_g=243$ К) до температуры плавления ($T_L=330$ К) [1-4]. Интерес к подобным исследованиям вызван тем, что о-терфенил используется для изготовления органических стекол [4-5], которые в указанном интервале температур склонны к расстекловыванию и образованию частнокристаллического состояния. Вместе с тем практически не изучена

кристаллізація расплавленого о-терфенила при охолодженні. Раніше нами була досліджена подібна кристаллізація різних низкомолекулярних органічних речовин, таких як бензол, нафталин, дифеніл, дибензил і др. [6-8] і встановлені закономірності змінення типу і параметрів кристаллізації в залежності від термічної історії расплава.

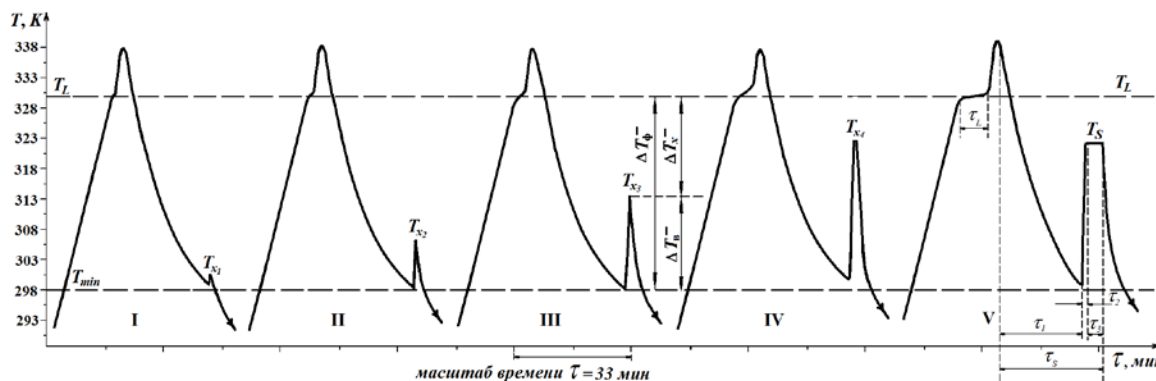
В даній роботі способом циклічного термічного аналізу (ЦТА) вивчено вплив перегріву расплава о-терфенила, часу його ізотермічної витримки вище і нижче температури плавлення T_L , швидкості охолодження і маси зразків на величину передкристаллізаційного переохолодження і різні параметри кристаллізації.

Методика експериментів. Експерименти проводили на лабораторній установці для ЦТА методом послідовного термоциклірування в координатах температура T – час τ [7]. Испытывали по 3 зразки о-терфенила марки ЧДА (Merck KGaA, 99.7%) різної поставки. В дослідах по вивченню залежності переохолодження ΔT^- від маси m використовували зразки по 0.01 (I); 0.15 (II); 0.50 (III); 1.00 (IV) і 1.50 (V) г. Решта експерименти проводили на зразках масами по 0.15 г. Орто-терфеніл в скляних ампулах поміщали в печку спротивлення. Запис кривих нагрівання і охолодження вели з допомогою ХА термопар діаметром 0.5 мм і самопишущого потенціометра КСП-4 зі шкалою на 0,2 мВ. Додатково контроль за термо-ЕДС здійснювали цифровим вольтметром В7-23. Крім цього ЦТА-грами записувалися з допомогою цифрового двохканального термоізмєрителя UNI-t UT 325 через інтерфейс RS 232 на персональний комп'ютер. Максимальна приборна погрешність вимєру температури складала 0.2 К. На кожному зразку записували до 5 термоциклів нагрівання і охолодження в неперервному режимі, охоплюючих області плавлення і кристаллізації.

Результати експериментів. На першому етапі вивчали вплив маси m на параметри кристаллізації в умовах, при котрих мали місце стійкі фізичні переохолодження ΔT_{ϕ}^- відносно температури плавлення T_L ($\Delta T_{\phi}^- = T - T_{min}$, де T_{min} – температура початку самопроизвольної кристаллізації), а кристаллізація носила неравновесно-взрывной характер. Все зразки термографірували в межах температур від 290 до 340 К, т.є. охоплювалася область температур на 10 градусів вище температури плавлення ($T_L = 330$ К) і на 40 градусів нижче T_L . Предварительний перегрів рідинної фази на 10 градусів забезпечував при наступному охолодженні переохолодження $\Delta T_{\phi}^- = 32 \pm 1$ К. Як показали експерименти ця величина не залежала ні від маси, ні від кількості неперервних циклів нагрівання – охолодження на одному зразку, ні від зміни зразків однакової маси, ні від швидкості охолодження від 0.02 до 0.10 К/с. Вивчаючи останнє обставина основні дослідження переохолоджень проводилися при швидкостях охолодження 0.08-0.10 К/с. При аналізі термограм було встановлено, що для о-терфенила, маючого малі маси (термограми I-IV на рис. 1), реєструються три переохолодження: фізичне ΔT_{ϕ}^- , видиме $\Delta T_{\text{в}}^-$ (по підйому температури від T_{min} до T_x) і ΔT_{LS} (як різницю між температурами T_L і T_{x_i}). Для наглядності ці переохолодження

показаны на термограмме III. Очевидно, что $\Delta T_{\phi}^{-} = \Delta T_{B}^{-} + \Delta T_{x}^{-}$. Кроме того из рис. 1 следует, что по мере увеличения массы от 0.01 до ~ 1.0 г видимое переохлаждение растёт от ~ 3 К для массы 0.01 и достигает максимального значения $\Delta T_{B_{max}}^{-} \approx 24$ К для массы 1.0 г. Видно, что для любой массы величина ΔT_{B}^{-} не достигает ΔT_{ϕ}^{-} на 8-10 градусов. Термограммы I-IV на рис. 1 свидетельствуют о том, что процесс затвердевания малых масс о-терфенила проходит в два этапа за время τ_1 и τ_2 , т.е. начинается при T_L и заканчивается при температурах $T_{x_i} < T_L$. Термограмма V характеризует три стадии затвердевания переохлажденного расплава за время τ_s : первая – за период τ_1 , вторая – за время τ_2 , в результате чего температура поднимается от T_{min} до T_S ($T_S < T_L$), третья – изотермическая докристаллизация при температуре T_S за время τ_3 . Т.о. $\tau_s = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3$.

Рис. 1. Термограммы нагревания и охлаждения образцов о-терфенила массами 0,01 (I);



0,15 (II); 0,50 (III); 1,00 (IV); 1,50 (V) г

Математическую зависимость среднего значения $\langle \Delta T_{B}^{-} \rangle$ от массы m (рис. 2) можно представить в виде

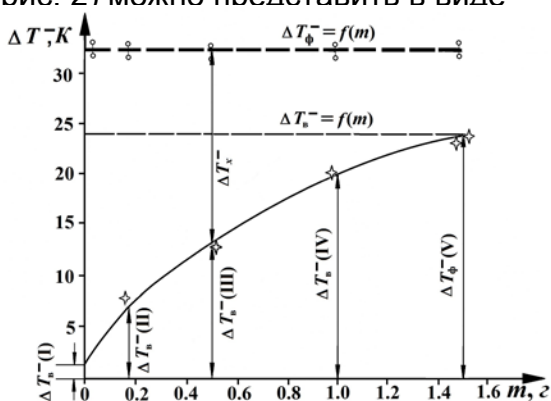


Рис. 2. Зависимость физического ΔT_{ϕ}^{-} (○) и видимого ΔT_{B}^{-} (☆) переохлаждений от массы образцов в пределах от 0,01 до 1,50 г

$$y = Ax \cdot 2^{1-x}, \quad (1)$$

где $A = \langle \Delta T_{B_{max}}^{-} \rangle$, $y = \langle \Delta T_{B}^{-} \rangle$, $x = m/m_0$, $0 \leq x \leq 1$, m_0 – предельная масса образца, для которого $\Delta T_{B}^{-} = \Delta T_{B_{max}}^{-}$. В нашем случае $m_0 = 1.0$ г, $\langle \Delta T_{B_{max}}^{-} \rangle = 24$ К. Из (1) видно, что при $m \ll m_0$, $\langle \Delta T_{B}^{-} \rangle \approx 0$, а при $m = m_0$ $\langle \Delta T_{B}^{-} \rangle \approx \langle \Delta T_{B_{max}}^{-} \rangle$.

На втором этапе было исследовано влияние перегрева расплавов ΔT^{+} ($\Delta T^{+} = T - T_L$, $T > T_L$)

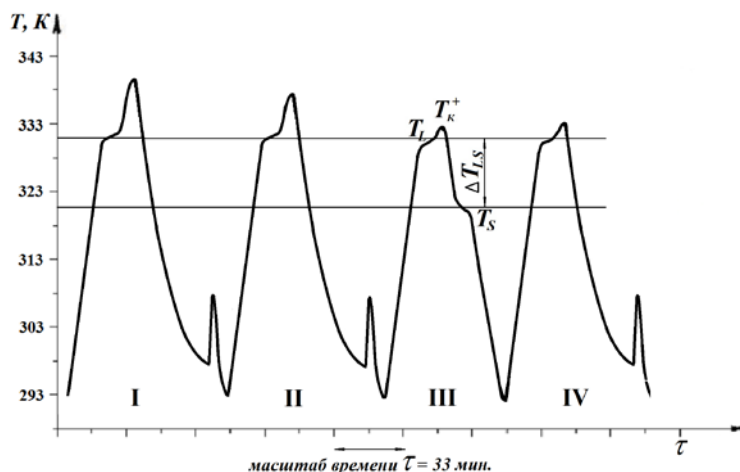


Рис. 3. Термограммы плавления и кристаллизации о-терфенила массой 0.15 г, характеризующие неравновесно-взрывную кристаллизацию с переохлаждением (I, II, IV) и квазиравновесную практически без переохлаждения (III)

последующего охлаждения происходила квазиравновесная кристаллизация при температуре $T_S \approx 321$ К. При этом "исчезали" как видимое, так и физическое переохлаждения: $\Delta T_{\phi}^- \approx 0$, $\Delta T_B^- = 0$, но появлялось своеобразное переохлаждение $\Delta T_{LS} = T_L - T_S \approx 9$ К. Стоило только перегреть расплав о-терфенила выше 332 К ($\Delta T^+ > 2$ К) и охладить, так сразу появлялись переохлаждения $\Delta T_{\phi}^- \approx 32$ К и $\Delta T_B^- \approx 8-10$ К, а кристаллизация начиналась при температуре $T_{min} \approx 296$ К и заканчивалась при температуре $T_x \approx 306$ К.

Переход от неравновесно-взрывной кристаллизации (НРВК) к квазиравновесной (КРК) имел место не только при понижении верхней границы прогрева в цикле относительно верхней границы предыдущего цикла. Наблюдался и обратный переход от КРК к НРВК при повышении верхней границы цикла (см. термоцикл IV на рис. 3). Из обобщающего графика, представленного на рис. 4, видно, что дальнейший перегрев расплава на 10 градусов выше температуры плавления практически не влиял на средние значения переохлаждений ΔT_{ϕ}^- и ΔT_B^- .

На третьем этапе было изучено влияние термовременной выдержки расплава о-терфенила до 90 минут на величины ΔT_{ϕ}^- и ΔT_B^- . Особый интерес представляла выдержка при температурах, близких к минимальной T_{min} , при которой

на переохлаждения ΔT_{ϕ}^- и ΔT_B^- . В качестве примера на рис. 3 приведены термоциклы нагрева – охлаждения образца II массой 0.15 г. Было установлено, что перегрев жидкого о-терфенила влияет как на величину ΔT_{ϕ}^- , так и на величину ΔT_B^- . После прогрева расплава от T_L до некоторой критической температуры $T_K^+ \approx 332$ К (т.е. при перегреве $\Delta T^+ = 2.0$ К) и

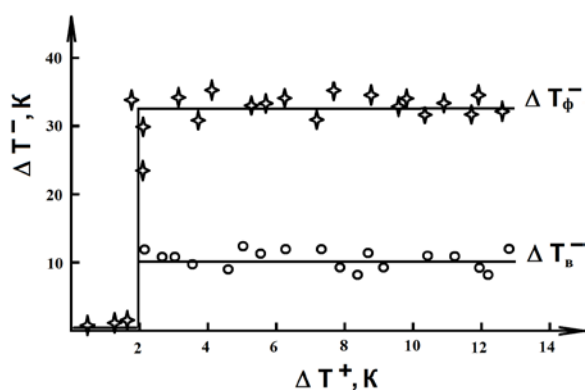


Рис. 4. График зависимости предкристаллизационных переохлаждений ΔT_{ϕ}^- и ΔT_B^- от перегревов ΔT^+ расплава о-терфенила относительно температур плавления

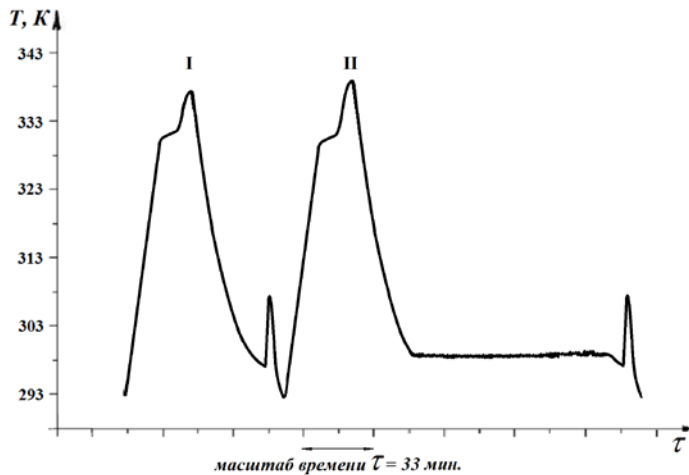


Рис. 5. Термограммы о-терфенила массой 0,15 г характеризующие вид кривых охлаждения и кристаллизации после изотермической выдержки расплавов в переохлажденном состоянии

Кристаллизация наступала лишь при дальнейшем (принудительном) охлаждении всего на 1-2 градуса до $T_{min} \approx 298$ К, о чем свидетельствует всплеск температуры в конце термограммы II на линии охлаждения на величину $\Delta T_B^- \approx 7-8$ К. Такое же значение ΔT_B^- имело место и в первом цикле при кристаллизации без изотермической обработки переохлажденного расплава.

Обсуждение результатов. Как известно, движущей силой кристаллизации является разность свободных энергий Гиббса ΔG_{LS} между жидкой G_L и твердой G_S фазами. Как видно из проведенных экспериментов в зависимости от термической предыстории расплава о-терфенила и его массы при кристаллизации фиксируются различные термограммы, характеризующие тот или иной процесс затвердевания с соответствующими переохлаждениями. Проследим пути изменения энергий Гиббса $G_L(T)$ и $G_S(T)$, соответствующие термограммам, показанным на рис. 1 и 3. При неравновесной кристаллизации образца массой 0,01 г (термограмма I на рис. 1) путь изменения энергии Гиббса по рис. 6 будет проходить через точки a (начало охлаждения) $\rightarrow b$ (температура плавления) $\rightarrow c$ (начало кристаллизации при температуре T_{min}) $\rightarrow d_1$ (точка T_{x_1} , до которой поднимается температура) $\rightarrow d$ (завершение охлаждения твердого образца). Соответственно для образцов II-V пути неравновесной кристаллизации будут проходить через точки: $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d_2 \rightarrow d$; $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d_3 \rightarrow d$; $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d_4 \rightarrow d$; $a \rightarrow b \rightarrow c \rightarrow d_5 \rightarrow d$. Точки d_1-d_5 характеризуют завершение кристаллизации.

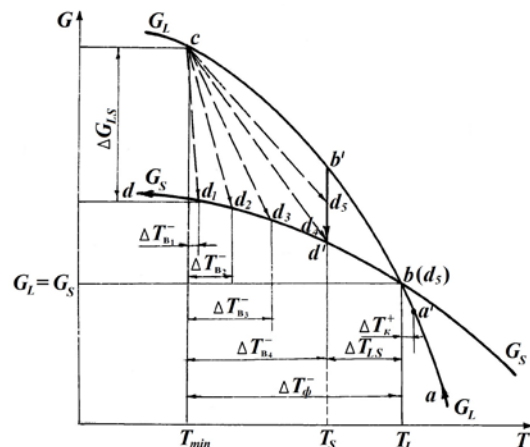


Рис. 6. Пути изменения энергии Гиббса при кристаллизации образцов различной массы

ожидалась самопроизвольная кристаллизация. Поэтому выдержку проводили при температуре ~ 300 К, которая выше T_{min} всего на один-два градуса.

На рис. 5 приведены термограммы плавкости для образца о-терфенила массой 0,15 г. Видно, что после кристаллизации в I-ом цикле, его плавления во II-ом цикле, охлаждении и выдержке переохлажденного расплава в течение 90 минут при температуре ~ 300 К самопроизвольной кристаллизации не происходило.

Путь равновесной кристаллизации пройдет через точки $a' \rightarrow b' \rightarrow d' \rightarrow d$, где точка a' соответствует критической температуре T_k^+ (или перегреву ΔT_k^+) на

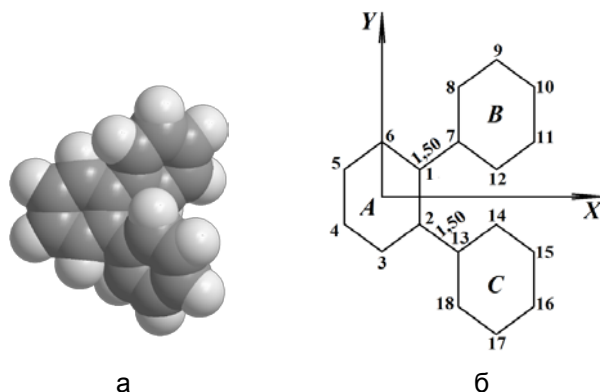


Рис. 7. Структура молекулы $C_6H_5C_6H_4C_6H_5$ о-терфенила: а) электронные облака в молекуле; б) проекция молекулы на плоскость Y-X (вдоль осей с и а)

термограмме III рис. 3, b' – началу, d' – завершению кристаллизации при T_S . Если сравнивать перечисленные направления при любом виде кристаллизации с направлением изменения энергии Гиббса при нагревании ($d \rightarrow b \rightarrow a$), то налицо гистерезисные явления фазовых переходов плавление – кристаллизация.

Для трактовки переходов от квазиравновесной кристаллизации (КРК) о-терфенила к неравновесно-взрывной (НРВК) в зависимости от термической предыстории расплава следует обратиться к кристаллической структуре 1,2-

дифенилбензола. Согласно данным рентгеноструктурного и нейтронографического анализов [9-10] кристаллы о-терфенила имеют ромбическую сингонию с параметрами $a=18,64 \pm 0,05$, $b=6,04 \pm 0,03$, $c=11,80 \pm 0,03$ Å, $Z=4$. В узлах решетки располагаются молекулы $C_6H_5C_6H_4C_6H_5$, у которой фенильные кольца (B, C) повернуты по отношению к плоскости центрального кольца (A) на $42,1$ и $62,1^\circ$ [11] (рис. 7 а). Кольца повернуты таким образом, что расстояние между атомами углерода в позициях 12-14 составляет $2,44$ Å. длина связей C–C в кольцах (A), (B), (C) равна $1,39$ Å. На рис. 7 б приведена проекция молекулы о- $C_{18}H_{14}$, находящейся в узле решетки, на –плоскость Y-X, т.е. вдоль осей с и а.

На основании приведенных параметров нами сконструирована элементарная ячейка кристалла о-терфенила (рис. 8). Связь между молекулами о- $C_{18}H_{14}$ в кристаллах осуществляется за счет вандерваальсовых сил, имеющих разные значения вдоль осей X, Y, Z. По параметрам a, b, c оценивались относительные энергии связей U вдоль этих направлений: $U_b \approx 3,07U^a$, $U_b \approx 1,95U^c$, $U^c \approx 1,58U^a$, где U^a , U^b , U^c – энергии связей вдоль соответствующих осей X, Y, Z.

Из этих энергетических

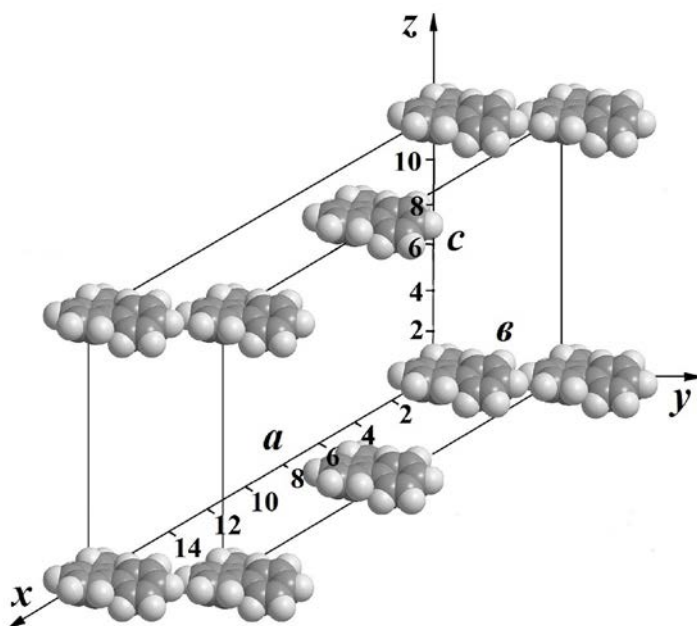


Рис. 8. Элементарная ячейка кристалла о-терфенила. Масштабы указаны в ангстремах (Å)

соотношений, можно предположить, что при плавлении в первую очередь разрушаются наиболее слабые связи между молекулами вдоль направлений *a* и *c*. При слабом прогреве кристалла чуть выше температуры плавления в расплаве могут сохраняться группы связанных между собой молекул *o*-C₁₈H₁₄ в плоскостях {100}, либо парных молекул *o*-C₁₈H₁₄ вдоль направления *b*. В результате охлаждения подобной, не совсем разрушенной решетки, связи легко восстанавливаются и кристаллизация носит квазиравновесный характер. При больших прогревах жидкой фазы разрушаются все связи между молекулами. Следовательно, в процессе охлаждения им необходим определенный инкубационный период τ_1 для налаживания связей. В течение этого времени расплав переохлаждается, а при образовании таких структурных единиц, как кристаллоподобные кластеры и зародыши, происходит их коагуляция за время τ_2 , что и приводит к началу неравновесной кристаллизации.

В этой связи представляет интерес проанализировать некоторые параметры зародышеобразования, коагуляции зародышей и изотермической докристаллизации переохлажденных расплавов *o*-терфенила на основании полученных экспериментальных результатов.

Очевидно, что энтальпия плавления ΔH_{LS} должна быть равна общей энтальпии кристаллизации ΔH_{SL} при затвердевании типа КРК. В случае НРВК, как было установлено выше, кристаллизация происходит в три этапа. Поэтому и величину ΔH_{SL} можно представить в виде трех слагаемых

$$\Delta H_{SL} = \Delta H_{зар} + \Delta H_{коаг} + \Delta H', \quad (2)$$

где $\Delta H_{зар} = c_p (\Delta T_{\phi}^-)^2 / 2T_L$ – энтальпия зародышеобразования [7], $\Delta H_{коаг} = \eta c_p \Delta T_B^-$ – энтальпия коагуляции, $\Delta H'$ – энтальпия изотермической докристаллизации за время τ_3 : $\Delta H' = (1-\eta) \Delta H_{LS}$, η – первичная доля затвердевшей массы образца *o*-терфенила за время τ_2 : $\eta = c_p \Delta T_B^- / \Delta H_{LS}$, $c_p = 1,19$ кДж/кг·К – удельная теплоемкость *o*-терфенила, $T_L = 330$ К, $\Delta H_{LS} = 84,6$ кДж/кг.

Занесем рассчитанные значения η , $\Delta H_{зар}$, $\Delta H_{коаг}$, $\Delta H'$ и ΔH_{SL} для исследованных образцов I-V в следующую таблицу.

Таблица. Справочные [12-14], экспериментальные и расчетные характеристики кристаллизации *o*-терфенила

<i>m</i> , г	T_L , К	$\langle \Delta T_{\phi}^- \rangle$ К	$\langle \Delta T_B^- \rangle$ К	η	ΔH_{LS} , кДж/кг	$\Delta H_{зар}$, кДж/кг	$\Delta H_{коаг}$, кДж/кг	$\Delta H'$, кДж/кг	ΔH_{SL} , кДж/кг
0,01	330	31	2	0,028	84,6	1,73	2,38	81,98	86,09
0,15	330	32	8	0,112	84,6	1,85	9,56	75,12	86,53
0,50	330	32	13	0,210	84,6	1,85	17,85	66,83	86,53
1,00	330	30	20	0,280	84,6	1,62	23,80	60,91	86,33
1,50	330	31	24	0,380	84,6	1,73	28,56	52,45	82,74

Из таблицы следует, что значения $\Delta H_{зар}$ есть величина постоянная, т.к. для всех масс $\Delta T_{\phi}^- = 32$ К, а значения $\Delta H_{зар}$ меняются в зависимости от видимого

переохладження ΔT_B^- . Крім того, видно, що суммарна ентальпія затвердження $\Delta H_{SL} = \Delta H_{зар} + \Delta H_{коаг} + \Delta H'$ практично збігається з ентальпією плавлення ΔH_{LS} (відхилення $\sim 2\%$).

Список использованной литературы

1. Greet R.J. Solidification kinetics of 1,2-diphenylbenzene / R.J. Greet // J. Cryst. Growth. — 1967. — V. 1, № 4. — P. 195–203.
2. Magill J.H. Physical properties of aromatic hydrocarbons: V. The solidification behavior of 1:2 diphenylbenzene / J.H. Magill, Hin-Mo Li // J. Cryst. Growth. — 1973. — V. 20, № 2. — P. 135–144.
3. Scherer G. Crystallization behavior of high purity o-terphenyl / G. Scherer, D.R. Uhlmann // J. Cryst. Growth. — 1974. — V. 23, № 4. — P. 323–330.
4. Semmelhack H.C. Observation of metastable ordered structures and the kinetics of crystallization of o-terphenyl / H.C. Semmelhack, P. Esquinazi // Physica B: Condensed Matter. — 1998. — V. 254, № 1-2. — P. 14–20.
5. Коптюг В. А. Изомеризация ароматических соединений / В. А. Коптюг, Н. Н. Ворожцов. — Изд-во: Акад. Наук, 1963. — 175 с.
6. Александров В.Д. Исследование переохладжений при кристаллизации бензола / В.Д. Александров, В.А. Постников // Украинский хим. журнал. — 2004. — Т. 70, № 10. — С. 98–103.
7. Александров В.Д. Кинетика зародышеобразования и массовой кристаллизации переохлажденных жидкостей и аморфных сред / В.Д. Александров. — Донецк: Донбасс, 2011. — 591 с.
8. Александров В.Д. Анализ кинетических и термодинамических параметров кристаллизации дибензила / В.Д. Александров, Е.А. Покинтелица, Н.В. Щebetовская // Наукові праці ДонНТУ. Серія: Хімія і хімічна технологія. — 2013. — Вип. 2(21). — С. 57–65.
9. Farag M.S. The crystal structure of 1,2-diphenylbenzene / M.S. Farag, S.M. Salem // Proc. Math. and Phys. Soc. U.A.R. — 1963 (1966). — № 27. — P. 45–53.
10. Grebenkin S.Yu. Dynamical Heterogeneity in Glassy o-Terphenyl: Manifestation of Environment Changes in Photoisomerization Kinetics of Probe Molecules / S.Yu. Grebenkin, V.V. Bol'shakov // J. Phys. Chem. — 2007. — В 111. — P. 59–61.
11. Рид В. Олигофенилы, олигофенилены и полифенилы - класс термически стабильных соединений / В. Рид, Д. Фрайтаг // Успехи химии. — 1970. — Т. 39, № 4. — С. 669.
12. Физико-химические свойства индивидуальных углеводородов: Справочник. Под ред. В. М. Татевского. — М.: Гостоптехиздат, 1960. — 412 с.
13. Bowing R.W. Measurement of the surface tension of santowax «R», para-, meta-, ortho-terphenyl, difenyl, diphenyl ether and Dowkern «A» / R.W. Bowing, D.A. Garton // Reactor Group. U.K. Atomic Energy Author. — 1961. — NAEW R. 41. — P. 27.
14. Бабилов Ю.М. Органические и кремнийорганические теплоносители / Ю. М. Бабилов, Д. С. Рассказов. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 272 с.

Надійшла до редколегії 27.12.2013.

В.Д. Александров, О.А. Покинтелица, Н.В. Щebetовська ОСОБЛИВОСТІ КРИСТАЛІЗАЦІЇ О-ТЕРФЕНІЛА ПРИ ОХОЛОДЖЕННІ РІДКОЇ ФАЗИ

Методом циклічного термічного аналізу вивчена кристалізація малих крапель о-терфеніла залежно від величини попереднього прогріву рідкої фази і наступного охолодження. Виявлені два різновиди кристалізації: квазірівноважна і нерівноважно-вибухова. Виявлено, що температура кристалізації о-терфеніла $T_S \approx 321$ К, що завжди була нижче температури плавлення ($T_L = 330$ К) на $\sim 9 \pm 0.5$ К. Виявлено три предкристалізаційних переохолодження: фізичне ΔT_ϕ^- , видиме ΔT_B^- і $\Delta T_{LS} = T_L - T_S$, при цьому $\Delta T_\phi^- = \Delta T_B^- + \Delta T_x^-$. Із збільшенням маси від 0.01 до 1 г ΔT_ϕ^- і ΔT_{LS} - const, а ΔT_B^- збільшується. Враховуючи три етапи кристалізації, введені поняття ентальпій зародкоутворення, коагуляції зародків і докристалізації зразка. Результати роботи трактуються з точки зору молекулярної будови рідкої фази і кристалічної структури о-терфеніла.

Ключові слова: o-терфеніл, термічний аналіз, плавлення, кристалізація, перегрів, переохолодження, зародкоутворення, коагуляція, ентальпія кристалізації, ентальпія зародкоутворення, ентальпія коагуляції, кристалічна решітка.

V.D. Aleksandrov, O.A. Pokyntelytsia, N.V. Shchebetovskaya FEATURES OF CRYSTALLIZATION O-TERPHENYL COOLING LIQUID PHASE

The method of cyclic thermal analysis is study crystallization small drops o-terphenyl as a function of preheating the liquid phase and subsequent cooling. Found two varieties of crystallization: the quasi-equilibrium and non-equilibrium explosive. Found that the crystallization temperature of about o-terphenyl $T_S \approx 321$ K, which has always been below the melting temperature ($T_L = 330$ K) at $\sim 9 \pm 0.5$ K. Found a three precrystallization hypothermia: ΔT_{ϕ}^- – physical, ΔT_B^- – visible and $\Delta T_{LS} = T_L - T_S$, with $\Delta T_{\phi}^- = \Delta T_B^- + \Delta T_x^-$. ΔT_{ϕ}^- and ΔT_{LS} – const, ΔT_B^- is increases with the increase of mass from 0.01 of a 1 g. Given the three stages of crystallization, introduced the concepts of enthalpy of nucleation, coagulation of embryos and continuation of crystallization sample. The results are interpreted in terms of molecular structure of the liquid phase and the crystal structure of o-terphenyl.

Keywords: o-terphenyl, thermal analysis, melting, crystallization, overheating, overcooling, nucleation, coagulation, enthalpy of crystallization, enthalpy of nucleation, enthalpy of coagulation, the crystal lattice.

Александров Валерий Дмитриевич – д-р хим. наук, проф., зав. кафедрой физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка Донецкой обл., Украина, тел. (0622) 90-15-02, (06232) 22-05-45.

Покинтелица Елена Анатольевна – аспирант кафедры физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка Донецкой обл., Украина; e-mail: lnk0013@gmail.com

Щебетовская Наталья Витальевна – канд. хим. наук, доцент кафедры физики и физического материаловедения, Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г. Макеевка Донецкой обл., Украина.

УДК 546.06

А.Ю. Соболев (Донбасская национальная академия строительства и архитектуры, г.Макеевка Донецкой обл.)

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ ТРЕХВОДНОГО АЦЕТАТА НАТРИЯ МЕТОДАМИ ТЕРМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Методами термического анализа ДСК, ДТА, ЦТА исследованы процессы плавления, гидратации и кристаллизации трехводного ацетата натрия (АН-3). Установлены энтальпии плавления АН-3 – 274,4 Дж/г, испарения кристаллизационной воды – 642,2 Дж/г в пределах от 100 до 175°C, кристаллизации 275÷278 Дж/г, а также энтальпии плавления сухого ацетата натрия 103,3 Дж/г. Установлено два типа кристаллизации – равновесная и неравновесно-взрывная в зависимости от перегрева жидкой фазы АН-3 относительно температуры плавления. Показано, что масса образцов от 0,001 г до 1,0 г не влияет на предкристаллизационные переохлаждения (~78 градусов). На основании данных рентгеноструктурного анализа сконструирована кристаллическая решетка АН-3, с ссылкой на которую, а также на межмолекулярные связи в этом веществе в конденсированном состоянии трактуются результаты экспериментов.

Ключевые слова: ацетат натрия трехводный, термический анализ, энтальпия плавления, гидратация, кристаллизация, переохлаждение, кристаллическая решетка.