

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ И ТЕПЛОФИЗИЧЕСКОЕ
 ИССЛЕДОВАНИЯ КЛЕЕВЫХ КОМПОНЕНТОВ
 И ИХ КОМПОЗИЦИИ

Г. Г. ГРИГОРЯН и К. Э. ХАЧАТУРЯН

Ереванский государственный университет

Поступило 12 II 1979

С помощью дифференциального сканирующего калориметра определены температура, энтропия, энтальпия плавления ряда клеевых компонентов и их композиций. Определены также коэффициенты теплопроводности этих образцов. Составлены диаграммы: температура плавления—весовой состав композиции, энтальпия плавления—состав. Рис. 1, табл. 2, библиографические ссылки 6.

Известно, что значительное внимание уделяется термодинамическому исследованию полимерных систем [1—4], в частности их композиций, применяющихся как клеящие вещества. В состав специальных клеев, кроме полимерных веществ, входят низкомолекулярные соединения, такие как парафин, канифоль и др. Термодинамическое исследование компонентов и их композиций будет значительно способствовать получению качественных клеев. Так как технология получения композиционных клеев основана на смещении компонентов в жидком состоянии или же на плавлении самой композиции с заранее известным соотношением компонентов, то нами исследовался процесс плавления компонентов и композиций. Определены такие характеристики как температура (Т. пл.), энтальпия ($\Delta H_{пл}$), энтропия ($\Delta S_{пл}$) плавления и коэффициент теплопроводности (λ) для компонентов и их композиций. Для полимерных компонентов определена степень кристалличности по

$$\Psi = \frac{\Delta H_{пл}^к}{\Delta H_{пл}^{100}} \cdot 100\% \quad [5]$$

где $\Delta H_{пл}^к$ — энтальпия плавления полимера, определена калориметрическим методом, $\Delta H_{пл}^{100}$ — энтальпия плавления 100% кристаллического полимера.

Так как $\Delta H_{пл}^{100}$ не определена для многих полимерных систем [5], то степень кристалличности определили только для полиэтилена $\Delta H_{пл}^{100} = 68 \text{ кал/г}$.

Для нахождения взаимосвязи между термодинамическими свойствами компонентов клея при плавлении, когда давление остается постоянным, было использовано соотношение термодинамики [6]

$$\Delta H_{\text{пл}} = T_{\text{пл}} (C_{p_{\text{т}}} - C_{p_{\text{ж}}}) = T_{\text{пл}} \cdot \Delta S_{\text{пл}},$$

где $\Delta H_{\text{пл}}$, $\Delta S_{\text{пл}}$, $T_{\text{пл}}$ — энтальпия, энтропия и температура плавления, $C_{p_{\text{т}}}$, $C_{p_{\text{ж}}}$ — изобарные теплоемкости твердых и жидких фаз.

Для определения коэффициента теплопроводности использовано уравнение Фурье

$$\dot{Q} = -\sigma \lambda \nabla T = \sigma \frac{\lambda}{\Delta l} (T_2 - T_1) = \sigma \frac{\lambda}{\Delta l} \Delta T,$$

где \dot{Q} — тепловой поток в цилиндрическом образце с поперечным сечением σ , длиной Δl и коэффициентом теплопроводности λ , $T_2 - T_1$ — температуры на концах цилиндрического образца. Так как в опытах разность температур на концах образца небольшая (1, 2 градуса), то можно градиент температуры на концах образца выразить линейным уравнением $\frac{T_2 - T_1}{\Delta l}$. \dot{Q} определялось джоулевым теплом. Погрешность измерений коэффициента теплопроводности составляет около 3%.

Термодинамические измерения проводились на дифференциальном сканирующем калориметре DSC-1В. В качестве эталона использовалось олово. Энтальпию плавления компонентов определяли по формуле

$$\Delta H_{\text{пл}} = \frac{\Delta H_{\text{ст}} \cdot m_{\text{пр}} \cdot f_{\text{пр}} \cdot R_{\text{пр}}}{m_{\text{пр}} \cdot f_{\text{ст}} \cdot R_{\text{ст}}}$$

где $\Delta H_{\text{ст}}$, $m_{\text{ст}}$, $f_{\text{ст}}$, $R_{\text{ст}}$ — соответственно энтальпия плавления образца; навеска, г; площадь пика и значение чувствительности прибора при плавлении стандарта, остальные величины относятся к исследуемому образцу, причем $\Delta H_{\text{ст}} = 14,5 \text{ кал/г}$, $m = 4,9 \text{ мг}$. Погрешность измерений $\Delta H_{\text{пл}}$ составляла около 2%.

Некоторые трудности возникли при определении температур плавления полимерных компонентов, что связано с содержанием в полимерных системах целого ряда кристалликов разных размеров и разной организацией структуры [1—2]. При нагревании полимеров происходят рекристаллизация и реорганизация, которые сопровождаются тепловым эффектом [3—5].

Исходя из вышесказанного для полимерных систем дается интервал температуры плавления. За температуру плавления бралась та температура, при которой вся масса была в расплавленном состоянии.

Полученные данные по термодинамическим характеристикам компонентов приведены в табл. 1, а коэффициенты теплопроводности — в табл. 2.

Таблица 1

Термодинамические характеристики (температура, энтальпия и энтропия плавления) компонентов композиционных клеев

Название	$T_{пл}, ^\circ\text{K}$	$\Delta H_{пл}, \text{кал/г}$	$\Delta S, \text{кал/г}\cdot\text{град}$	$\eta, \%$
Полиэтилен	363—382	14,15	0,02	20,8
Полиэтиленовый воск	426—391	21,93	0,03	32,2
Сополимер ЭВА*	348—364	8,48	0,02	—
Полиэтилен высокого давления	343—363	9,64	0,01	14,2
Сополимер ЭВА**	349—361	13,15	0,02	—
Церезий	313—339	29,46	0,03	—
Полипропилен	423—440	15,043	0,02	—
Парафин ГОМО	307	26,16	0,05	—
Парафин технический	305	23,56	0,03	—
Канифоль	416	—	—	—

* Сополимер этилен—винилацетат, винилацетат 20%.

** Сополимер этилен—винилацетат, винилацетат 30%.

Таблица 2

Термодинамические характеристики (коэффициенты теплопроводности) компонентов и композиционных клеев

Вещество	$d, \text{мм}$	$\Delta l, \text{мм}$	$W \cdot 10^{-9}, \text{Вт}$	$\lambda, \text{ккал/м}\cdot\text{час}\cdot\text{град}$
Сополимер	9,5	22	1036267,8	1,42
Парафин	10,0	25	1008439,4	1,58
Канифоль	10,5	24	1007953,8	1,05
Композиция А	10,0	28	1007751,1	1,51
Композиция В	8,7	31	108088,4	2,27
Композиция С	9,5	30,5	1008020,3	1,85

А — сополимер 33%, парафин 33%, канифоль 33%.

В — сополимер 50%, парафин 25%, канифоль 25%.

С — сополимер 20%, парафин 40%, канифоль 40%.

Следующим этапом работы явилось изучение изменения термодинамических характеристик композиционных клеев в зависимости от состава. Изучались композиции состава: сополимер, парафин и канифоль. Изменялось весовое соотношение компонентов от 10 до 100%. На основании экспериментальных данных построены диаграммы: энтальпия плавления—состав (рис. а) и температура плавления—состав (рис. б). Из полученных данных следует, что увеличение доли сополимера повышает температуру плавления композиций, при увеличении парафина наблюдается обратное явление, кроме того, присутствие канифоли не изменяет температуру плавления (рис. б). Что касается энтальпии плав-

ления, то увеличение доли канифоли уменьшает теплоту плавления от 17 до 6 кал/г. Увеличение доли сополимера в композиции приводит к повышению энтальпии плавления композиции. Сказанное не относится к средней области треугольника, где теплота плавления достигает максимума 20 кал/г (рис. а).

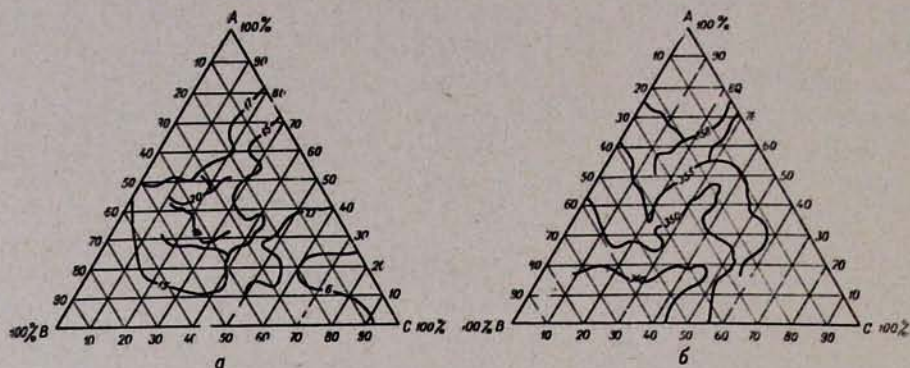


Рис. Диаграммы: а — энтальпия плавления — состав композиции, б — температура плавления — состав композиции. А — сополимер, В — парафин, С — канифоль.

В заключение авторы выражают благодарность сотрудникам ГИПКа (г. Кировакан) за предоставление образцов для исследований.

ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՍՈՍԻՆՁՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԲԱՂԱԴՐԻՉՆԵՐԻ
ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ՋԵՐՄԱՖԻՋԻԿԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

Գ. Գ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ և Կ. Է. ԽԱՉԱՏՈՒՐՅԱՆ

Դիֆերենցիալ զննող կալորիմետրի միջոցով որոշվել են կոմպոզիցիոն սոսինձների և նրանց բաղադրիչների թերմոդինամիկական և ջերմաֆիզիկական պարամետրերը՝ հալման ջերմաստիճանը, էնթալպիան և էնտրոպիան:

THERMODYNAMIC AND THERMOPHYSICAL INVESTIGATIONS OF COMPOSITION GLUES AND THEIR COMPONENTS

G. G. GRIGORIAN and K. E. KHACHATOURIAN

Some thermodynamic and thermophysical parameters of composition glues and their components (melting temperature, enthalpy, entropy, and thermal conductivity) were determined by a differential scanning calorimeter DSC-1B.

ЛИТЕРАТУРА

1. *E. Enkel*, *Electrochem.*, **60**, 96 (1956).
2. *В. К. Семенченко*, *Колл. ж.*, **24**, 323 (1962).
3. *A. V. Tobolski*, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1139 (1962).
4. *П. В. Флори*, *Проблемы современной физики*, ИЛ, М., 1956, стр. 88—96.
5. *Ю. К. Годовский*, *Теплофизические методы исследования полимеров*, М., Изд. «Химия», 1976, стр. 101.
6. *К. Э. Хачатурян*, *Основы термодинамики и теория горения*, Изд. ВМАКВ им. Крылова, Л., т. 1, 1951; т. 2, 1953; т. 3, 1956.