

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

$$\Delta H_{пл} = T_{пл} (C_{p_t} - C_{p_ж}) = T_{пл} \cdot \Delta S_{пл},$$

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

Для определения коэффициента теплопроводности использовано уравнение Фурье

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

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-1B. В качестве эталона использовалось олово. Энтальпию плавления компонентов определяли по формуле

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

где $\Delta H_{ст}$, $m_{ст}$, $f_{ст}$, $R_{ст}$ — соответственно энтальпия плавления образца; навеска, г; площадь пика и значение чувствительности прибора при плавлении стандарта, остальные величины относятся к исследуемому образцу, причем $\Delta H_{ст} = 14,5 \text{ кал/г}$, $m = 4,9 \text{ мг}$. Погрешность измерений $\Delta H_{пл}$ 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 | $T_{пл}$, °К | $\Delta H_{пл}$, кал/г | ΔS , кал/г·град | ψ , % |
|------------------------------|---------------|-------------------------|-------------------------|------------|
| 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 , мм | Δl , мм | $W \cdot 10^{-9}$, Вт | λ , ккал/м·час·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).

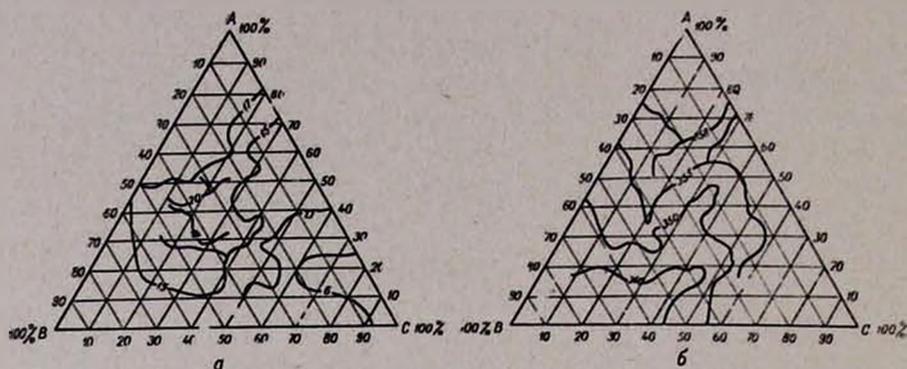


Рис. Диаграммы: а — энтальпия плавления — состав композиции, б — температура плавления — состав композиции. А — сополимер, В — парафин, С — канифоль.

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

ԿՈՄՊՈԶԻՑԻՈՆ ՍՈՍԻՋՆԵՐԻ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԲԱՂԱԴՐԻՉՆԵՐԻ
ԹԵՐՄՈԴԻՆԱՄԻԿԱԿԱՆ ԵՎ ԶԵՐՄԱՖԻԶԻԿԱԿԱՆ 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.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. *E. Enkel*, *Electrochem.*, **60**, 96 (1956).
2. *B. K. 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. Хичатурян*, *Основы термодинамики и теория горения*, Изд. ВМАКВ им. Крылова, Л., т. 1, 1951; т. 2, 1953; т. 3, 1956.