

**Физико-химический анализ многокомпонентных систем
и создание энергоемких материалов**

**ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ
СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И
СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОСКОВ**

Боровская Л.В., Шабалина С.Г.

*Кубанский государственный технологический
университет
Краснодар, Россия*

В настоящее время поиск энергоемких материалов ведется по всем направлениям, это не только искусственно создаваемые материалы, но и материалы природного происхождения. Возможно использование в качестве теплоаккумулирующих материалов (ТАМ) таких природных олигомеров, как воска. Доступность месторождений горных восков, такие их исключительные качества, как пластичность, смешиваемость и достаточно высокая теплота фазового перехода, делают их перспективными в качестве основного компонента теплоаккумулирующих композиций.

Нами были исследованы воска растительного и животного происхождения: карнаубский, канделильский, буроугольный, семеновский, технический, церизин, озокерит и торфяные воска с целью дальнейшего их использования как основы теплоаккумулирующих композиционных материалов. Исследования термодинамических свойств восков проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии, определялись температура и удельная теплота фазового перехода.

Как показал эксперимент, теплота плавления и температурный интервал плавления восков изменяются в довольно широких пределах: по энтальпии от 54 кДж/кг у торфяного воска до 175 кДж/кг у канделильского; по температуре от 46 °С у торфяного воска до 89 °С у буроугольного воска. Диапазон температур

достаточно широк, поэтому каждый из восков представляет интерес как основа для ТАМ.

С точки зрения химического строения воска представляют собой смесь из сложных эфиров высокомолекулярных кислот и спиртов. Нам представилось возможным исследовать связь между строением молекулы воска и величиной его энтальпии плавления. Это могло бы определить путь модифицирования восков с целью получения более энергоемких материалов. Для этого воска исследовались параллельно на дифференциальном сканирующем микрокалориметре и подвергались спектральному анализу на ИК-спектрофотометре. Из восков приготавливались мицеллярные растворы одинаковой концентрации в четыреххлористом углероде.

Специфичность ИК-спектра заключается в том, что поглощение излучения зависит не только от всей молекулы в целом, но и от наличия в ней определенных групп атомов и даже отдельных связей между атомами. В тех случаях, когда колебания некоторой группы атомов слабо связаны с колебаниями остальной части молекулы, их частота определяется только строением группы атомов и характером связи и мало зависит от окружающих атомов и связей. Поэтому в спектрах поглощения различных молекул, содержащих такие группы атомов или связи, будут присутствовать одна или несколько одинаковых полос, соответствующих колебаниям указанной группы атомов или связи, - так называемые характеристические полосы. Установление характеристических частот позволило определить по спектру присутствие в молекуле таких функциональных групп, как: карбонил, гидроксил, насыщенные эфирные группы, третичные радикалы.

Таблица 1.

Термодинамические свойства восков

Наименование вещества	Температура плавления, °С	Удельная теплота фазового перехода, кДж/кг
Карнаубский воск	62,9-72,0	115,3
Канделильский воск	60,0-68,0	175,2
Семеновский воск (перекристаллизованный)	76,1-87,6	167,3
Технический воск	72,6-87,2	146,9
Буроугольный воск	73,9-89,0	138,8
Торфяной воск	46,0-69,0	54,0
Торфяной воск модифицированный	66,0-77,0	59,6
Торфяной воск обессмоленный	77,0-82,0	75,7
Озокерит	56,5-76,0	140,6
Вощина	46,0-54,0	100,4
Полиэтиленовый воск	103,8-109,5	161,0

Спектральному анализу подвергались также и сухие остатки восков, полученные при фильтрации растворов восков, параллельно определялась их энтальпия плавления. Спектрограммы осадков представляли собой картину абсолютно идентичную спектрограммам мицеллярных растворов, т.е. содержали характеристические полосы, свидетельствующие о наличии тех же функциональных групп, что и у мицелл. Анализ полученных результатов показал следующее: энтальпии сухих восков, прошедших обработку четыреххлористым углеродом, оказались выше. Видимо, это объясняется наличием примесей в сырых восках, на что показывают и сдвинутые точки плавления.

Расшифровка спектрограмм показала сложную корреляционную зависимость энтальпии плавления и перечисленных функциональных групп.

Из полученных результатов можно сделать следующие выводы.

Энтальпия плавления тем больше, чем больше свободных гидроксильных групп содержат молекулы воска. В такой же зависимости находится энтальпия плавления и содержание групп карбоксила карбоновых кислот, сложноэфирных группировок и третичных радикалов. Это объясняется тем, что третичные радикалы и насыщенные сложноэфирные группировки, имея разветвленный скелет, образуют сильные внутримолекулярные и межмолекулярные связи, для разрушения которых необходима большая энергия, чем при разрушении связей в молекулах с линейным углеродным скелетом. Отсюда - большая скрытая внутренняя энергия молекулы. Следовательно, один из путей модифицирования природных олигомеров - введение в молекулу третичных радикалов, карбоксила, что повысит энергосодержание молекулы.

ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЙ МАТЕРИАЛ НА ОСНОВЕ АЦЕТАТА НАТРИЯ

Долесов А.Г., Хрисониди В.А.

*Кубанский государственный технологический
университет
Краснодар, Россия*

Аккумуляции тепла в настоящее время уделяют большое внимание. Оно широко применяется для аккумуляции солнечной энергии, создания комфортных условий в жилых и производственных помещениях. Применение тепловых аккумуляторов способствует сглаживанию суточных и сезонных пи-

ков потребления электроэнергии, снижению расхода энергетических ресурсов.

Аккумуляция тепла (АТ) осуществляется, как правило, за счет теплоты фазового перехода при температуре плавления или кристаллизации индивидуальных веществ или их смесей.

Для рекомендации веществ в качестве АТ необходимо, чтобы они удовлетворяли следующим требованиям: имели необходимую температуру плавления; высокую удельную теплоту фазового перехода; незначительную величину переохлаждения при кристаллизации, незначительную токсичность, взрывобезопасность, доступность и низкую стоимость, сохраняли стабильность свойств при многократных циклах плавления и кристаллизации.

Анализ научно-технической литературы показал, что в качестве АТ перспективными веществами являются многие водно-солевые системы.

Однако, отсутствие важных физико-химических характеристик для многих систем исключает возможность использования их в качестве теплового аккумулятора без проведения специальных исследований.

Из справочной литературы следует, что тригидрат ацетата натрия имеет температуру плавления 58 °С, теплоту плавления - 220 кДж/кг, теплоемкость твердой фазы - 2,0 кДж/(кг.К), жидкой - 2,8 кДж/(кг.К), то есть это вещество по своим свойствам является перспективным АТ.

Для рекомендации этого вещества в качестве АТ, необходимы дополнительные исследования, с целью определения всех необходимых характеристик, предъявляемым к теплоаккумуляторным материалам.

Наши исследования методом дифференциально-термического анализа (ДТА) показали, что тригидрат ацетата натрия плавится изотермично при температуре (58±0,2) °С, при охлаждении сильно переохлаждается (на 30-40 °С), в отдельных случаях не кристаллизуется даже при температуре ниже минус 50 °С и переходит в стеклообразное состояние.

Кристаллизацию тригидрата ацетата натрия, как известно, можно инициировать введением готовых кристаллов данного вещества при температуре ниже 58 °С или механическим перемешиванием. Однако, в этом случае, это вещество в качестве АТ можно использовать только в тех устройствах, где возможно такой метод снижения переохлаждения.

Хотя, вопросу снижения переохлаждения веществ посвящен ряд теоретических и экспериментальных работ, но до конца этот вопрос остается нерешенным. Поэтому на