УДК 547.42:543.43.001.5

ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ДСК

Боровская Л.В.

ФБГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», Краснодар, e-mail: borovskya @yandex.ru

Поиск энергоемких веществ тесно связан с проблемой разработки теплоаккумулирующих материалов (ТАМ), которые находят широкое применение в различных современных технических устройствах и системах. Эффективность их использования сохраняется в приборах, работа которых сопровождается выделением энергии, в частности, в оптических квантовых генераторах, бортовых передатчиках с мощными активными элементами и в других электронных системах. Одним из условий при создании таких материалов является их высокая удельная теплота фазового перехода и узкий температурный интервал. Исследовались термодинамические свойства группы насыщенных и ненасыщенных ациклических карбоновых кислот как перспективных веществ для фазопереходных теплоаккумулирующих составов. Выбор этих веществ был обусловлен особенностью их структурного строения, в силу которого они могут показать высокую энергоемкость. Было установлено, что все они плавятся с последующим эффектом разложения, что позволяет использовать их как основу теплоаккумулирующих составов. Методом исследования являлся метод ДСК, показывающий высокую точность и измеряющий тепловые эффекты напрямую.

Ключевые слова: карбоновые кислоты, теплота плавления, теплота разложения, энергоемкость, теплоаккумулирующий материал, дифференциальная сканирующая калориметрия

RESEARCH OF THERMODYNAMIC QUALITIES OF CARBONIC ACIDS BY DSC METHOD

Borovskaya L.V.

FBSEI HPE «Kuban state technological university», Krasnodar, e-mail: borovskya @yandex.ru

The search of energy-consuming substances is closely connected with the problem of development of heat-retaining materials (HRM), which are widely used in different modern technical equipment and systems. They are efficiently used in devices the work of which is accompanied with energy production, such as optical quantum generators, on-board transmitters with powerful active components and in other electronic systems. One of the conditions of creating such materials is their high specific heat of phase change and small temperature range. Thermodynamic qualities of group of saturated and non-saturated acyclic carbonic acids have been studied as potential substances for phase-change heat-retaining compounds. The choice of these substances was stipulated by peculiarities of their structural framework causing high energy absorption capacity. It was found that all of them melt with subsequent decomposition effect, which allows to use them as a basis for heat-retaining materials. The method of research is differential scanning calorimetry, showing high accuracy and measuring heat effects directly.

Keyword: carbonic acids, heat of the melting, decomposition effect, phase-change heat-retaining compounds, differential scanning calorimetry

Исследовались термодинамические свойства группы насыщенных и ненасыщенных ациклических карбоновых кислот как перспективных веществ для фазопереходных теплоаккумулирующих составов [1]. Выбор этих веществ был обусловлен особенностью их структурного строения, в силу которого они могут показать высокую энергоемкость.

С этой целью исследовались малоновая, малеиновая, рацемат-яблочная, L-яблочная и мезоксалевая кислоты. Все они плавятся с последующим разложением и могут обеспечить большой энергосъем за счет теплоты фазовых переходов плавления и разложения. Особый интерес также представлял температурный интервал плавления кислот.

Определялись следующие термодинамические характеристики: температура фазовых переходов, удельная теплота плавления, удельная теплота разложения. Исследования термодинамических свойств кислот проводились методом дифференциальной сканирующей калориметрии [4] на калориметре компенсационного типа ДСМ-2М СКБ Биоприбор РАН, г. Пущино. Образцы кислот исследовались сериями, повторность определений в каждой составляла от 3 до 6 определений, масса образцов отличалась не более чем на 0,002–0,008 г. Скорость сканирования составляла 8 град/мин, при шкале чувствительности теплового потока в $15 \cdot 10^{-3}$ кДж/кг.

Одной из причин интенсивного использования сканирующих калориметров является то, что при режиме нагревания с постоянной скоростью (термическая активация) может быть изучен широкий спектр различных физических и химических процессов: фазовые переходы, процессы упорядочивания структур, кинетика протекания всевозможных реакций.

Метод ДСК позволяет провести прямое измерение теплосодержания как функции температуры и зависимости теплоемкости от температуры, а также определить тем-

пературу фазового перехода с достаточно высокой точностью. Принцип работы современных сканирующих калориметров дифференциального типа основан на электрической компенсации теплового эффекта [5].

Сущность метода заключается в непосредственном измерении и регистрации поглощаемой или выделяемой образцом мощности теплового потока в процессе прогрева или охлаждения образца. Температура калориметрической ячейки с образцом и сравнительной ячейки линейно растет во времени. В каждой ячейке находится нагреватель. Разность температур рабочей ячейки с образцом и сравнительной ячейки поддерживается равной нулю при помощи нагревателя в рабочей ячейке. В момент плавления образца, когда температурный баланс камер нарушается, прибор восстанавливает нарушенное температурное равновесие камер, а тепло, затраченное на восстановление этого равновесия (ток компенсации), регистрируется. Разность энергий сравнительной и рабочей ячеек и представляет собой искомую теплоту, соответствующую тепловому эффекту исследуемого процесса

Результаты калориметрических исследований показали следующее.

1. **Малоновая (пропандиоловая) кислота.** Дикарбоновая кислота, имеющая строение НООС–CH_2–СООН. Справочные данные термодинамических свойств (удельная теплота плавления, удельная теплоемкость) отсутствуют. При исследовании образцы малоновой кислоты плавятся с последующим разложением в интервале температур 120–180 °С. Общий тепловой эффект (в трех сериях измерений) составил 623, 670, 702 кДж/кг. Продуктом термического разложения является уксусная и щавелевая кислоты.

2. **Малеиновая кислота.** Цис-бутендиовая кислота НООС–СН=СН–СООН. Справочные данные термодинамических свойств (удельная теплота плавления, удельная теплоемкость) отсутствуют.

Эксперимент показал, что малеиновая кислота плавится при температуре 110 °С с последующим разложением. В интервале 110–160 °С дает общий термодинамический эффект плавления и разложения 819, 823, 864, 840 кДж/кг. Температуры плавления и разложения лежат в интервале, соответствующем требованию. При разложении дает малеиновый ангидрид, который осмоляется, и воду.

3. **Яблочная кислота (Рацемат).** Эквимолярная смесь D (–) и L (+) 2-Гидроксибутандиовой кислоты НООС–СН(ОН)–CH_2–СООН**.** Справочные данные термодинамических свойств (удельной теплоты плавления, удельной теплоемкости) отсутствуют.

Плавится при температуре 117 °С с последующим разложением. В интервале температур 117–270 °С дает общий тепловой эффект 2029 кДж/кг. Плавление лежит в интервале требуемых температур (110–126 °С), температура разложения выходит за пределы требуемой температуры. В конце процесса разложения осмоляется.

4. **L-яблочная кислота.** Левовращающая 2-гидроксибутандиовая кислота. Справочные данные термодинамических свойств (удельной теплоты плавления, удельной теплоемкости) отсутствуют. Плавится при температуре 110 °С с последующим поэтапным разложением. Дает общий тепловой эффект 1326 кДж/кг. В конце процесса разложения осмоляется.

5. **Мезоксалевая кислота. Д**иоксималоновая двухосновная кетонокислота состава СООН–СО–СООН + H_2O или СООН–$C(OH)_2$–СООН. Неизвестна в безводном состоянии. Эфиры мезоксалевой кислоты отвечают и той, и другой ее форме в свободном состоянии. Справочные данные термодинамических свойств (удельной теплоты плавления, теплоемкости) отсутствуют. Мезоксалевая кислота образует призматические, расплывающиеся на воздухе кристаллы, которые плавятся, отчасти разлагаясь, при 119–120° довольно легко растворима в спирте и эфире; в крепком водном растворе при кипячении распадается на углекислоту и глиоксилевую кислоту. При термодинамическом исследовании показала эффект плавления с последующим разложением 752,04, 692,98, 637,96 кДж/кг в интервалах температур 121–160 °С.

Результаты исследования термодинамических свойств органических кислот приведены в табл. 1.

Эксперимент показал, что все кислоты имеют высокую энергоемкость и являются перспективной основой для создания теплозащитного материала.

В продолжение наших исследований методом дифференциальной сканирующей калориметрии определялись термодинамические свойства композиций малоновой, яблочной и мезоксалевой кислот с веществами неорганической природы: нитридом бора, оксидом бора, карбонатом лития, сульфатом алюминия, гидроксидом алюминия, карбонатом магния. Это вещества, составляющие многокомпонентную систему, на основе которой можно создавать термостабилизирующие или теплоаккумулирующие композиции [2], устойчивые к воздействию низкотемпературного пламени. Определялись следующие термодинамические харак-

теристики: температура фазового перехода, удельная теплота фазового перехода, теплота разложения веществ и соединений. Из перечисленных компонентов составлялись композиции разного состава, обладающие термостабилизирующими свойствами.

Таблица 1

Термодинамические свойства дикарбоновых кислот

Наименование вещества	Температура плавления, °С	Температурный интервал разложения, °С	Общий тепловой эффект кДж/кг
Малоновая кислота	105	127–187	665,1
Малеиновая кислота	110	123–160	836,5
Яблочная кислота (Рацемат)	117	150–280	2029
L-яблочная кислота	110	156–277	1326
Мезоксалевая кислота	101	117–160	753,4

Таблица 2

Исследование термодинамических свойств карбоновых кислот и веществ неорганической природы методом ДСК

№ п/п	Состав композиции	Температурный интервал плавления	Температурный интервал разложения	Удельная теплота плавления, кДж/кг
2	Малоновая (метандикарбоновая) кислота Нитрид бора Оксид бора	106–122	140–167	508,61
3	Малоновая (метандикарбоновая) кислота Нитрид бора Оксид бора Карбонат лития	105 – 118	124–165	593,80
4	Малоновая (метандикарбоновая) кислота Нитрид бора Оксид бора Карбонат лития Связующее	105–120	128–168	623,30
6	Малоновая (метандикарбоновая) кислота Нитрид бора Оксид бора Основной карбонат магния	103–113	133–158	391,49
7	Малоновая (метандикарбоновая)кислота Основной карбонат магния	110–124	130–188	654,48
11	Малоновая (метандикарбоновая) кислота Нитрид бора Оксид бора Этилсиликат Карбонат лития Гидроксид алюминия	100-120	125-170	369,17
16	Яблочная кислота (2-окси-1,2 этандикарбоновая) Нитрид бора Оксид бора	89–102	130–158	586,66
17	Яблочная кислота Нитрид бора Оксид бора Связующее	92–105	146–195	837,40
19	Мезоксалевая кислота гидроксид алюминия	103		460,85
20	Мезоксалевая кислота Сульфат алюминия	80	142–162	538,34 (с разложением)
21	Мезоксалевая кислота B_2O_3–		141–163	658,06 (с разложением)
22	Малеиновая кислота Сульфат алюминия	128–135	140–167	402,11

Анализ полученных на ДСК результатов позволил установить, что составы с малоновой кислотой имеют фазовый переход плавления в интервале 105–124 °С и разложения 127–188 °С. Суммарный тепловой эффект достигает 623,3 кДж/кг. Добавкой гидроксида алюминия был достигнут эффект лучшего улавливания уксусной кислоты в дополнение к карбонату лития.

Методом ДСК также было установлено, что яблочная (2-окси-1,2 этандикарбоновая) кислота является перспективной основой для теплозащитного материала, добавка нитрида бора и оксида бора снижает температуру ее плавления и разложения.

В процессе разработки опытных образцов было исследовано влияние природы связующего на термодинамические свойства образца. Были изготовлены образцы на основе кремнийорганического связующего. Методом ДСК было установлено, что это позволяет избежать снижения теплового эффекта фазового перехода, которое наблюдается у образцов, приготовленных на основе этилсиликата.

По результатам эксперимента был получен патент [1] на теплоаккумулирующий состав, где в качестве активного компонента выступала малоновая кислота. Анализ полученных методом ДСК результатов позволил установить, что состав с малоновой кислотой в основе, соответствующий заявке на патент, имеет фазовый переход плавления в интервале 105–124 °С и разложения 127–187 °С. Суммарный тепловой эффект в композиции достигает 623,3 кДж/кг.

Список литературы

1. Данилин В.Н., Данилин Д.В., Боровская Л.В. Пышная Л.Ф. Термостабилизирующий материал разового действия: патент РФ. М., БИ № 30, 27.10.2008.

2. Доценко С.П. Боровский А.Б., Фурсина А.Б. Исследование фазовых диаграмм двойных систем жирных кислот / Эл. Журнал. ej.kubagro.ru. № 53(09), ноябрь, 2009. Идентиф. № ИНФОРМрегистра 0420900012/0107.

3. Доценко С.П., Шабалина С.Г. Прогнозирование фазовых равновесий в тройных системах тридекановой, пентадекановой, пальмитиновой и стеариновой кислот с эйкозаном//ВестникКазанскоготехнологическогоуниверситета. – 2009. – № 6.

4. Микрокалориметр дифференциальный сканирующий: методические указания // СКБ Биологического приборостроения АН СССР. – Пущино, 2001. – 1596 с.

5. Хеммингер, Г. Хене. Калориметрия. Теория и практика: пер. с англ. В. Хеммингер, Г. Хене. – М.: Химия, 1990. пер. изд.: ФРГ, 1984. – С. 176.

References

1. Danilin V.N., Danilin D.V., Borovskaya L.V., Pishnaya L.F. Termostabiliziruyuschy material one-off actions of the Patent of the Russian Federation. M., BI no. 30, 27.10.2008.

2. Dotsenko S.P., Borovsky A.B., Fursina A.B. Study of phase diagrams of binary systems fatty acids / El. Journal. ej.kubagro.ru. no. 53(09), November, 2009. Identifier. No Informregistra 0420900012/0107.

3. Dotsenko S.P., Shabalina S.G. Prediction of phase equilibria in the ternary systems triidecanovoy, pentadecanovoy, palmitic and stearic acids with eykozan. Bulletin of Kazan technological University, 2009, no. 6.

4. Microcalorimetr differential scanning /guidelines: SKB Biological instrumentation of the USSR Academy of Sciences. Pushchino, 2001. 156 p.

5. Hemminger G., Hene Str. Hohne. Calorimetry. Theory and practice: angl./In. Hemminger, G. Hene, Str. Hohne. M.: Chemistry, 1990. Ed. ed.: Federal Republic of Germany, 1984. pp. 176.

Рецензенты:

Доценко С.П., д.х.н., профессор, зав. кафедрой органической, физической и коллоидной химии Кубанского государственного аграрного университета, г. Краснодар;

Боковикова Т.Н., д.х.н., профессор, зав. кафедрой неорганической химии, ФБГОУ ВПО «Кубанский государственный технологический университет», г. Краснодар.

Работа поступила в редакцию 16.05.2013.