

ТЕПЛОАККУМУЛИРУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПРИРОДНЫХ И СИНТЕТИЧЕСКИХ ВОСКОВ

Л.В. БОРОВСКАЯ, доцент, канд. хим. наук, профессор РАЕ

borovskya@yandex.ru; С.Г. ШАБАЛИНА, доцент, канд. техн. наук

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.

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.

Таблица 1. – Термодинамические свойства восков

Наименование вещества	Температура плавления, °С	Удельная теплота фазового перехода, кДж/кг
Карнаубский воск	62,9-72,0	115,3
Канделлильский 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

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 углеводородным скелетом. Отсюда - большая скрытая внутренняя энергия молекулы. Следовательно, один из путей модифицирования природных олигомеров - введение в молекулу третичных радикалов, карбоксила, что повысит энергосодержание молекулы.