



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 754276

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 02.06.78(21) 2624044/18-25

(51) М. Кл.³

с присоединением заявки № —

G 01 N 24/00

(23) Приоритет —

Опубликовано 07.08.80. Бюллетень № 29

(53) УДК 539.143.
.43(088.8)

Дата опубликования описания 09.08.80

(72) Авторы
изобретения

П. И. Белькевич, А. Л. Бучаченко, А. М. Вассерман,
Ю. Д. Муравьев, Г. М. Прохоров и В. П. Стригуцкий

(71) Заявитель

Институт торфа АН Белорусской ССР

(54) СПОСОБ ИДЕНТИФИКАЦИИ ВОСКОВ

1

Изобретение относится к физико-химическим методам анализа органических соединений и может быть использовано при исследовании химического строения, надмолекулярной структуры и плотности молекулярной упаковки восков, в частности бурого, угольного, торфяного, углеводородных и полиэтиленовых немодифицированных и модифицированных восков, церезинов и других подобных соединений.

Известны химические способы идентификации восков, такие как метод избирательной сорбции, коагуляционный метод, позволяющие отличать немодифицированные воска от модифицированных путем последующего определения кислотного, эфирного и иодного чисел и определения функциональных групп, которые позволяют судить о наличии гидроксильных, карбоксильных групп и ненасыщенных связей в молекулах соединений, входящих в состав восков [1].

Однако химические методы идентификации не дают информации о пространствен-

2

но-упорядоченном размещении различных соединений в восках, являющихся сложными композиционными составами (см. предыдущую ссылку). Кроме того, они трудоемкие и необходимо длительное время для их осуществления.

Известны физико-химические методы идентификации восков, например путем определения температуры каплепадения, вязкости, поверхностного натяжения, которые позволяют характеризовать воски по реологическим свойствам [2].

Однако эти методы дают недостаточную информацию о химическом строении восков.

В указанных выше методах исследуемый объект подвергается воздействию, что не позволяет переносить полученную информацию на состояние *in vivo*.

Из известных способов наиболее близким по технической сущности является метод ИК-спектроскопии, заключающийся в получении информации о наличии в воске функциональных групп по даваемым пос-

ледными характеристическим полосам поглощения. Этот способ позволяет получать общую информацию о химическом строении восков [3].

Однако данный способ, фиксируя наличие индивидуальных групп, не дает информации об их молекулярном и пространственном расположении. Способом ИК-спектроскопии затруднительно проводить расшировку состава сложных смесей вследствие перекрывания характеристических полос поглощения. Он требует для проведения исследований подготовительной работы по разделению смесей продуктов и последующей подготовки образцов в виде растворов или пленок, что делает некорректным перенос, полученных результатов на объекты, находящиеся в состоянии *in vivo*. Кроме того, данным методом затруднительно проводить одновременные измерения в широком интервале температур, например ниже и выше точки плавления.

Целью изобретения является ускорение процесса идентификации восков и повышение информативности способа.

Поставленная цель достигается тем, что исследуемый образец воска расплавляют и в расплав при 90–105°C вводят нитроксильный радикал, затем по форме даваемого радикалом сигнала ЭПР анализируют его подвижность в матрице исследуемого образца при 20–100°C, по которой судят о молекулярной структуре воска.

Пример 1. Проводят исследование углеводородных восков ЛЕ производства ГДР. Воск ЛЕ-114 является немодифицированным полиэтиленовым воском. Воска же ЛЕ-233 и ЛЕ-262 получают путем окисления предыдущего воска.

В кварцевую ампулу помещают навеску исследуемого образца воска. Затем ампулу с образцом помещают в термостат, в котором устанавливают температуру, близкую к температуре каплепадения (~100°C). После расплавления воска ампулу убирают из термостата и в образец внедряется нитроксильный радикал 2,2, 6,6-тетраметил-4-оксиперидин-1-оксил. Ампулу с образцом охлаждают, до комнатной температуры, после чего проводят регистрацию спектров ЭПР.

Спектр ЭПР нитроксильных радикалов состоит из трех линий сверхтонкой структуры. Из спектров ЭПР определяют время корреляции (τ_c), необходимое радикалу, чтобы изменить свою ориентацию на угол около 1 радиана, и степень анизотропии тензора вращательной диффузии радикала,

т. е. различия скоростей вращения в различных направлениях.

При 20°C спиновый зонд в матрице ЛЕ-114 имеет время корреляции $\tau_c = 5 \cdot 10^{-10}$ сек ($\nu = 2 \cdot 10^9$ сек⁻¹). Тензор вращательной диффузии зонда характеризуется высокой степенью анизотропии ($\xi = 0,45$). Для модифицированных восков вращение зонда затормаживается до $\tau_c = 2,5 \cdot 10^{-9}$ сек ($\nu = 4 \cdot 10^8$ сек⁻¹), а параметр анизотропии уменьшается ($\xi < 0,1$).

Исследуют также температурные зависимости параметров вращения спинового зонда в матрице восков ЛЕ-114 и ЛЕ-262.

При всех исследованных температурах молекулярная подвижность немодифицированного воска остается выше. С ростом температуры параметр, характеризующий анизотропию вращения, увеличивается, достигая для ЛЕ-114 величины $\xi = 0,6$ при 50°C и для ЛЕ-262 – величины $\xi = 0,25$ при 100°C.

Пример 2. Исследуют отечественные воска ПВ-300 и полученный из него путем окисления ПВО-30.

Аналогично, как и в предыдущем случае, проводят внедрение спинового зонда и регистрацию даваемого им спектра ЭПР. При 20°C для воска ПВ-300 $\tau_c = 3 \cdot 10^{-10}$ сек ($\nu = 3 \cdot 10^9$ сек⁻¹), $\xi = 0,35$, а для ПВО-30 $\tau_c = 2 \cdot 10^{-9}$ сек ($\nu = 5 \cdot 10^8$ сек⁻¹), $\xi = 0,1$.

Пример 3. Исследуют отечественный сырой торфяной воск производства завода "Горный воск."

Торфяной воск получают экстракцией торфа бензином марки БР-2. Он имеет следующие физико-химические характеристики: т. пл. = 65–70°C, кислотное число 45 мг КОН/г, эфирное число 70 мг КОН/г, число омыления 120 мг КОН/г, иодное число 48 мг I_2 /100 г.

Аналогично, как и в предыдущих случаях, проводят внедрение спинового зонда и регистрацию даваемого им спектра ЭПР. В случае сырого торфяного воска вращательная подвижность внедренного в него зонда значительно заторможена по сравнению с полиэтиленовыми восками и составляет $\nu = 1,4 \cdot 10^8$ сек⁻¹ ($\tau_c = 7 \cdot 10^{-9}$ сек).

Таким образом, скорости вращения радикала в матрице немодифицированных углеводородных восков ($\nu = 2-3 \cdot 10^9$ сек⁻¹ при 20°C и 10^{10} сек⁻¹ при 60°C) характерны для алифатических углеводородов ниже температуры плавления. Высокое зна-

чение параметра ξ (0,35–0,60) также согласуется с линейной структурой молекул данных восков.

Уменьшение скорости вращения радикала при модификации углеводородных восков свидетельствует о нарушении линейного характера структуры последних. Данное объяснение подтверждается также уменьшением величины ξ при окислении восков. Частота вращения $\dot{\gamma} = 1,1 \cdot 10^{10}$ сек⁻¹ при 100°C (выше точки плавления) характерна для жидких ароматических углеводородов.

Значение энергии активации подвижности спинового зонда в матрице немодифицированных полиэтиленовых восков (~ 10 ккал/моль) характерны для вязких жидкостей типа глицерина и вазелинового масла. Некоторое возрастание величины ΔE при окислении восков (до $\sim 12,5$ ккал/моль) может быть объяснено увеличением плотности упаковки.

Использование предлагаемого способа позволяет проводить изучение характера молекулярной структуры и плотности упаковки восков практически в любом желаемом интервале температур без воздействия на исследуемый объект, что не только дает существенный выигрыш во времени, но и позволяет получить достоверную информацию о молекулярной и надмолекулярной структуре различных восков и композиций

на их основе (без разрушения существующей структуры).

Предлагаемый способ может быть использован при разработке новых марок восков, в восковой промышленности для экспресс-анализа качества выпускаемой продукции, а также для расшифровки восков неизвестного состава.

Ф о р м у л а и з о б р е т е н и я

Способ идентификации восков путем сопоставления их молекулярной структуры, отличающийся тем, что, с целью ускорения процесса и повышения информативности способа, исследуемый образец воска расплавляют, в расплав при 90–105°C вводят нитроксильный радикал, затем по форме даваемого радикалом сигнала ЭПР анализируют его подвижность в матрице исследуемого образца при 20–100°C, по которой судят о молекулярной структуре воска.

Источники информации,

принятые во внимание при экспертизе

1. Белькевич П. И. и др. Торфяной воск и сопутствующие продукты. Минск, "Наука и техника", 1977, с. 11–16.

2. Ребиндер П. А. Физико-химическая механика материалов. Вып. 1, т. 1, 1965, с. 5–7.

3. Белькевич П. И. и др. Торфяной воск и сопутствующие продукты. Минск, "Наука и техника", 1977, с. 119–121 (прототип).

Составитель С. Рыжих

Редактор Н. Кравцова Техред Н. Бабурка Корректор М. Коста

Заказ 5052/12

Тираж 1019

Подписное

ЦНИИПИ Государственного комитета СССР

по делам изобретений и открытий

113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5

Филиал ППП "Патент", г. Ужгород, ул. Проектная, 4