

А. Г. АНИКИН и Г. Б. РАВИЧ

ТЕРМОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ АЛИФАТИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ С ДЛИННОЙ ЦЕПЬЮ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 9 VII 1949)

При исследовании неравновесных состояний в одно- и многокомпонентных органических системах методические вопросы приобретают принципиальное значение. Как известно, в зависимости от скорости охлаждения воспроизводятся иногда различные типы диаграмм состояния (¹). В связи с этим основные методы прецизионного фазового анализа — дифференциально-термический и микроструктурный — желательнее проводить одновременно и над одним и тем же объектом наблюдения. При исследовании неравновесных состояний подобная тождественность объекта наблюдения определяется не только одинаковой химической структурой твердого вещества и его одинаковой предисторией, но и одинаковой толщиной слоя, одинаковыми условиями его последующего охлаждения и нагревания в твердом состоянии.

До настоящего времени в практике фазового анализа твердого органического вещества существовал значительный разрыв между методом выполнения микроструктурного анализа и проведением дифференциально-термографических исследований.

В первом случае (микроструктурный анализ) объект изучался в тонком слое (в количестве порядка 1 мг), зажато между покровным и предметным стеклом, во втором (термография) исследовалась значительно большая масса вещества (порядка 10—20 г), помещенная в пробирку. Естественно, что данные условия не могли быть признаны адекватными при изучении неравновесных состояний. Взаимно корректирующие воздействие от комплексного использования этих двух методов сильно ослаблялось. Изменение внешнего вида микроскопического препарата в тонком слое, не сопровождаемое одновременным замером термических эффектов, заставляло иногда подозревать мало существенную (с точки зрения гетерофазных процессов) метаморфозу внешних форм кристаллизации одной и той же фазы (²).

С другой стороны, термограмма сильно обеднялась отсутствием микроскопической картины, снимаемой одновременно, т. е. строго синхронизированной относительно данного теплового эффекта. В литературе описана весьма интересная попытка синхронизировать эти два метода, предпринятая в исследованиях В. П. Пешкова (³).

Возможность оперировать с одним и тем же объектом наблюдения — тонким слоем органического вещества с массой порядка 0,1—1 мг — дает описанный ниже метод дифференциального микротермографического анализа на микронагревательном столике (рис. 1).

Объект исследования — алифатические соединения с длинной цепью (триглицериды или высшие жирные кислоты) кристаллизовались в виде

тонкого слоя непосредственно на термопаре, имеющей форму петли в месте своего спая. Термопары изготавливались медно-константановые из проволоки толщиной 0,05 мм. Особое внимание уделялось отсутствию вблизи рабочего спая термопары объектов, обладающих большой теплоемкостью (кроме исследуемого вещества).

Для этого простая термопара 1 (рис. 1), содержащая в петле (спаяе) исследуемое вещество, и дифференциальная 2, сделанная тождественно, но не содержащая исследуемого вещества, помещались в воздушный за-

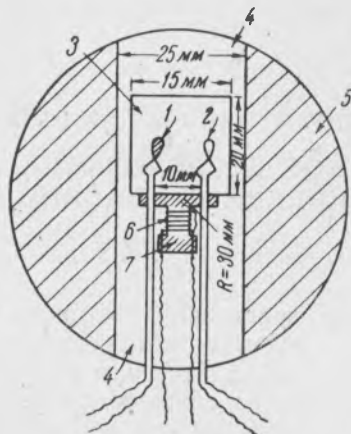


Рис. 1. Схема микронагревательного столика

зор 3 между двумя предметными стеклами 4, укрепленными в корковой основе 5 микронагревательного столика. Этим достигалась известная изоляция термопар от конвекционных воздушных токов.

Спираль 6 нагревала миниатюрный металлический каркас 7, в котором были зажаты простая и дифференциальная термопары таким образом, что подводка тепла к нагреваемому объекту (десятые доли миллиграмма органического вещества) осуществлялась через простую термопару.

Установка позволяет проводить одновременно и синхронно микрокиносъемку и микротермический анализ, что позволяет строго отождествлять соответствующую точку термограммы с микроструктурой вещества.

Объективность данного метода проверялась:

1. Проведением холостого опыта при отсутствии вещества на простой термопаре. При этом, как и следовало ожидать, отсутствовало указание на какой-либо тепловой эффект, наблюдаемый при наличии исследуемого вещества.

2. Сопоставлением результатов микро- и макротермического анализа для одного и того же объекта, показавших, в целом, согласную картину кривых, хотя на термограммах, полученных для тонкого слоя в условиях значительных скоростей нагревания, можно найти указания на некоторые дополнительные эффекты.

В качестве иллюстрации приведем кривые нагревания (рис. 2) (кривые 1, 2 и 3 соответствуют различной длительности процесса нагревания долей миллиграмма трилаурина).

Тепловые эффекты, отмеченные на кривых, отвечают превращениям метастабильных фаз трилаурина, о чем указывалось в печати (3).

Отметим также некоторые дополнительные преимущества, которые дает метод дифференциального микротермического анализа при изучении органических веществ.

Они заключаются в том, что:

Во-первых, в возможности применения дифференциально термической записи при исследовании малых количеств вещества, в частности, вновь синтезируемых микроколичеств органических препаратов, что имеет весьма важное значение для идентификации препаратов.

Во-вторых, существенно ускоряется проведение термического анализа. Вся операция съемки термограммы занимает лишь несколько минут.

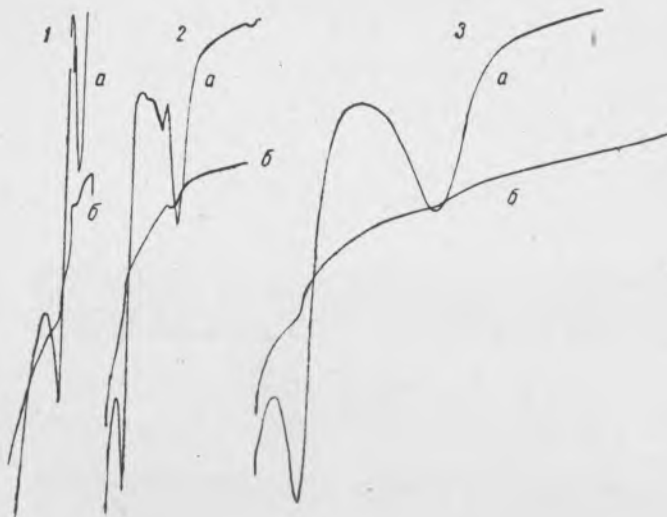


Рис. 2. Дифференциальные кривые нагревания триолеина: *a* — простая запись; *b* — дифференциальная запись. Продолжительность 1-й записи — 1,5 — 3 мин., 2-й — 4 — 5 мин., 3-й — 10 мин.

В-третьих, резко возрастает чувствительность метода в связи с весьма малой тепловой инерцией микротермопар.

Наконец, дифференциально-термический метод входит в область изучения монокристаллов, микроучастков вещества, тонких слоев его и т. д., что имеет, очевидно, наряду с методом микротвердости, микроструктурного анализа и др. существенное научное и прикладное значение.

Поступило
30 VI 1949

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. Н. Ефремов, Г. Б. Равич и В. А. Вольнова, Изв. СФХА, 142, 16 (1948). ² Г. Б. Равич, Г. Г. Суринов, В. А. Вольнова и В. П. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 581, 6 (1945). ³ В. П. Пешков, О кристаллизации растворов, Канд. диссертация, М., 1944.