

Г. Б. РАВИЧ и Е. Г. ВОРОНОВА

О СУЩЕСТВОВАНИИ ФАЗЫ β' У ВЫСШИХ ОДНОКИСЛОТНЫХ ТРИГЛИЦЕРИДОВ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 14 II 1951)

В наших предыдущих сообщениях мы рассматривали полиморфизм высших одноокислотных триглицеридов ⁽¹⁾.

Было показано, что дифференциально термический метод, в полном согласии с результатами микроструктурного анализа, позволяет отчетливо выявить наличие трех фаз: стеклоподобной γ -формы, метастабильной кристаллической α -формы и стабильной, наиболее высокоплавкой β -фазы. Сравнительно слабее выявлялась область четвертой фазы, фазы β' (промежуточной по своей температуре плавления между фазами α и β), несмотря на то, что рентгеноструктурный анализ указывал на наличие этой метастабильной формы ⁽²⁾.

В связи с этим мы провели дополнительное исследование полиморфных фаз триглицеридов dilatометрическим, дифференциально термическим и микроструктурным методами. Результаты dilatометрических измерений, выполненных с помощью жидкостного dilatометра обычного типа, показаны на рис. 1 в виде кривой $v-t$ (кажущийся объем — температура).

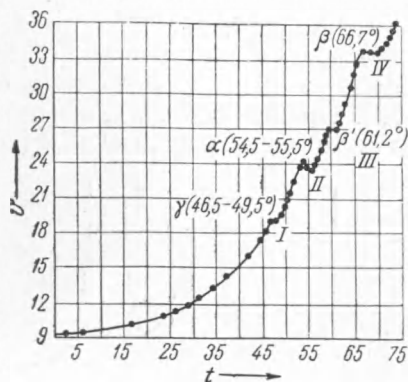
Объектом исследования служил весьма тщательно очищенный образец трипальмитина.

I перегиб на кривой при температуре $46,5^\circ$ отвечает плавлению γ -формы (или превращению $\gamma \rightarrow \alpha$ в твердом состоянии). Легко различается перегиб при $54, 55,5^\circ$, отвечающий превращению $\alpha \rightarrow \beta'$ в твердом состоянии.

III остановка на кривой $v-t$, приходящаяся на температуру 61° , отвечает, повидимому, превращению $\beta' \rightarrow \beta$, выявление которого представляло для нас основной интерес в данной работе.

Мы пытались подтвердить наши данные исследованием линейного расширения цилиндрика из трипальмитина, полученного в условиях быстрого охлаждения расплава, т. е., очевидно, в виде метастабильных фаз (γ -форма либо смесь γ - и α -фаз).

Однако обычная методика, используемая для металлических образцов (передача удлинений через кварцевый шток dilatометра на индикатор), показала, что даже весьма малое давление легкого кварцевого штока вызывает, очевидно, объемную усадку при прогреве образца.



• Рис. 1. Dilатометрическое исследование трипальмитина

Интенсивность этой усадки тесно связана как с различной пластичностью полиморфных фаз трипальмитина, так и с изменением размеров образца в точках фазовых переходов и рисует весьма характерные перегибы, отвечающие температурам превращения полиморфных форм. При этом четко выявляется перегиб III при $63,5^\circ$, связанный с превращением $\beta' \rightarrow \beta$ (см. рис. 2).

Отметим, что в настоящее время И. А. Лесковичем экспериментально показано резкое изменение давления истечения в зависимости от характера модификаций.

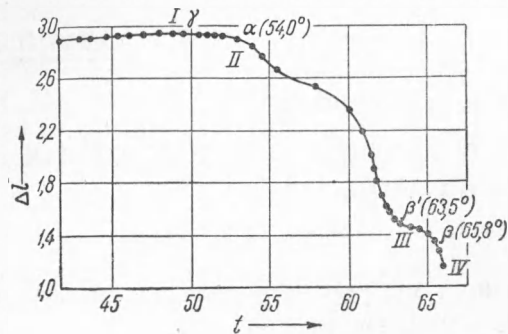


Рис. 2

Тщательное дифференциально-термическое исследование кривых охлаждения и нагревания этого объекта также выявило наличие промежуточной формы β' .

Кривая медленного охлаждения расплава трипальмитина (рис. 3 А) показывает весьма слабый перегиб при 66° , отвечающий, очевидно, началу кристаллизации β -фазы. Основная масса расплава переохлаждается до 62° , т. е. до обла-

сти фазы β' , где простая и дифференциальная запись указывают на более значительное выделение тепла, отвечающего образованию этой фазы в относительно большем количестве, нежели фазы β (перегиб III). При 52° фиксируется температурная остановка, связанная с переходом части расплава в α -форму.

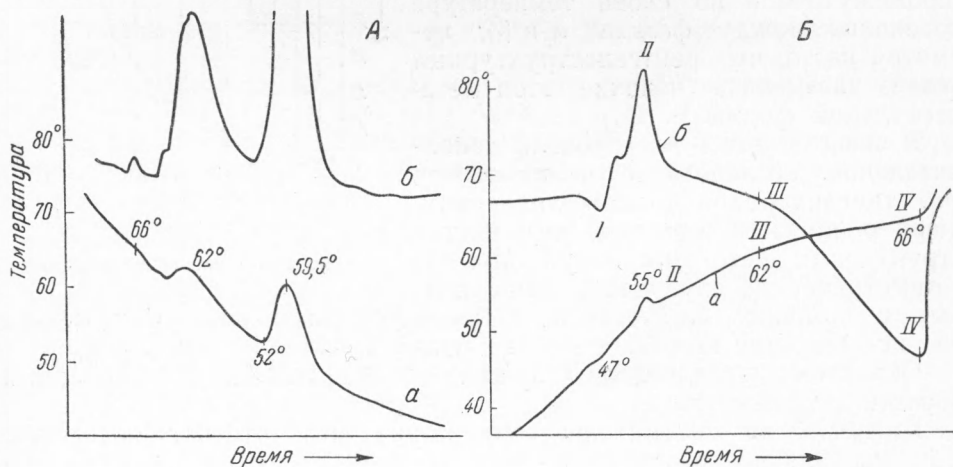


Рис. 3. Термограммы. а — простая запись, б — дифференциальная запись

Поскольку кристаллизация расплава в α -форму происходит уже при наличии в трипальмитине ранее образовавшейся твердой β' -фазы, то одновременно происходит превращение $\alpha \rightarrow \beta'$ в твердом состоянии. Это вызывает повышение температуры до $59,5^\circ$, что и фиксируется на простой и дифференциальных кривых.

Микроструктурно процесс кристаллизации с одновременным превращением в твердом состоянии, характерный для неравновесной однокомпонентной системы триглицеридов, показан на рис. 4 для образца трилаурина. Как видно из рис. 4, в расплаве трилаурина (темный фон) растут тонкие ворсинки α -формы. Одновременно от центра образующихся сферолитов идет превращение $\alpha \rightarrow \beta'$ в твердом

*К статье Г. Б. Равича и Е. Г. Вороновой,
стр. 1035*

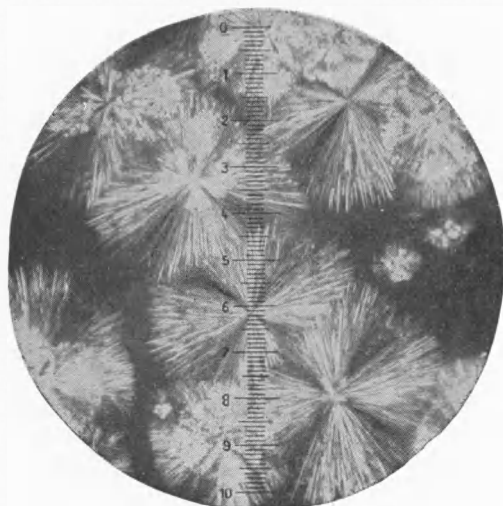


Рис. 4

состоянии, что видно по плотным белым образованиям, распространяющимся по сферолиту. В условиях столь медленного охлаждения расплава низкоплавкая γ -фаза практически почти не образуется.

Кривая нагревания полученного подобным образом твердого образца трипальмитина (рис. 3Б) служит хорошим подтверждением нашей интерпретации термограммы охлаждения.

На рис. 3Б различается весьма слабый перегиб, отвечающий размягчению весьма малого количества γ -фазы (I), переходящий в пик II, рисующий экзотермический эффект, характерный для α -фазы.

После этого, начиная от 62° , начинается продолжительная наклонная площадка, отвечающая эндотермическому эффекту, завершающемуся при 66° .

Вероятно, здесь происходит взаимное наложение эффектов превращения $\alpha \rightarrow \beta'$ в твердом состоянии и плавление β' -фазы, завершающееся при 66° плавлением образовавшейся β -фазы.

Только весьма быстрое нагревание микроколичеств образца позволяет дифференцировать эффекты плавления β' - и β -форм⁽³⁾.

В итоге работы возможно констатировать наличие четырех фаз у высших одноокислотных триглицеридов, а именно: стеклообразной γ -формы, метастабильных кристаллических α - и β' -фаз и, наконец, стабильной кристаллической β -фазы.

Институт общей и неорганической химии
им. Н. С. Курнакова
Академии наук СССР

Поступило
15 XII 1950

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ Г. Б. Равич, Г. Г. Суринов, В. А. Вольнова и В. П. Петров, Изв. АН СССР, ОХН, 581, 6 (1945). ² С. Е. Clarkson and T. Malkin, Journ. Chem. Soc., 985 (1948). ³ А. Г. Аникин и Г. Б. Равич, ДАН, 68, 309 (1949).