

Г. Б. РАВИЧ и Н. А. НЕЧИТАЙЛО

ТЕРМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВЫХ ПРЕВРАЩЕНИЙ НАТРИЕВЫХ И КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

(Представлено академиком И. И. Черняевым 7 I 1952)

Фазовая структура натриевых и калиевых солей (мыл) высших жирных кислот представляет интерес с ряда точек зрения. Поведение мыл как загустителей в консистентных смазках (1), моющих сред (2-4) и т. д., в известной мере связано с их фазовой структурой. С другой стороны, представлялось интересным проследить влияние реакции омыления на способность алифатических соединений с длинной цепью к фазовым превращениям.

По фазовой структуре разнообразных систем вода — мыло, как и по структуре товарных мыл, накоплен уже значительный материал, однако его научная интерпретация весьма осложняется тем, что еще недостаточно изучены структуры основных исходных компонентов — безводных индивидуальных мыл. Обзор исследований по фазовой структуре был приведен в работе (5).

В качестве объекта исследования были избраны прежде всего натриевые соли лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот. Взаимное сопоставление фазовой структуры этих объектов позволяло нам проследить влияние молекулярного веса (длины цепи молекул) на способность к полиморфным превращениям и на температуры фазовых переходов. Одновременно с этим мы исследовали аналогичный ряд калиевых солей данных кислот, что позволяло сопоставлением с первыми результатами оценить влияние катиона в молекуле мыла на фазовую структуру. Наконец, термическое исследование олеата натрия должно было показать влияние двойной связи в молекуле на свойства фаз.

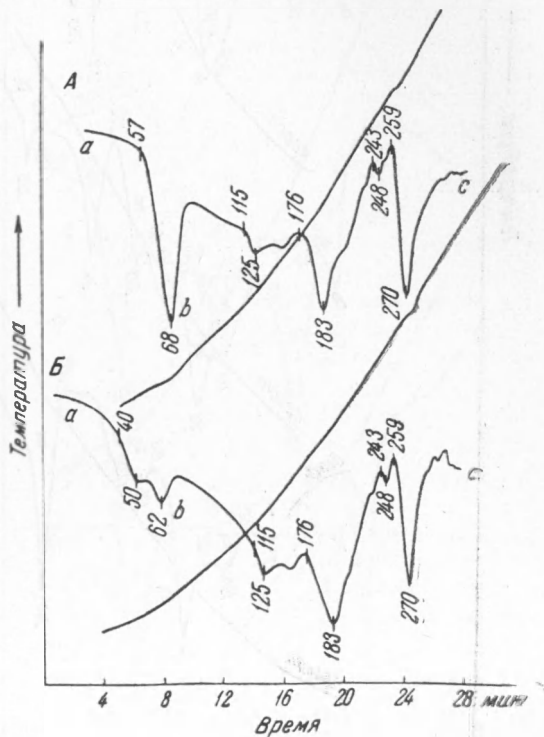


Рис. 1. Пальмитат калия. А — перекристаллизован и сушен CaCl_2 ; Б — перекристаллизован и сушен при 105°

Все указанные выше объекты исследования были синтезированы нами из чистейших препаратов высших жирных кислот, подвергнутых дополнительной очистке. Температуры плавления кислот были следующие: стеариновая 71° , пальмитиновая $62,1^\circ$, миристиновая $53,2^\circ$ и лауриновая $43,3^\circ$.

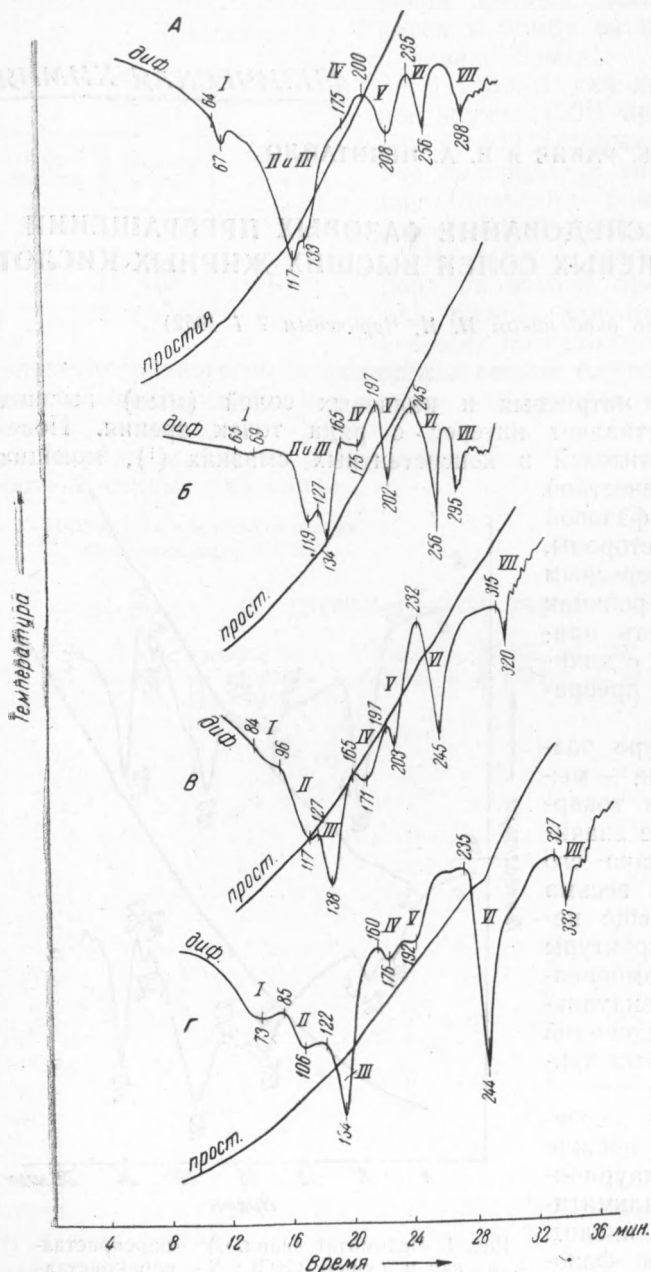


Рис. 2. А — стеарат натрия, Б — пальмитат натрия, В — мирициат натрия, Г — лаурат натрия

Полученные мыла были перекристаллизованы 3—4 раза из спирта и высушены до постоянного веса.

Нами специально исследовалось влияние режима сушки на фазовую структуру мыл, причем широко варьировались условия осушения до постоянного веса. Применялась сушка на воздухе при комнатной температуре, в эксикаторе в присутствии поглотителей влаги (CaCl_2 и P_2O_5) и, наконец, в сушильном шкафу при 105° . При этом выяснилось, что для некоторых мыл, свежее перекристаллизованных из спирта (пальмитат калия, стеарат натрия), режим сушки оказывает влияние на фазовую структуру. Как видно из сопоставления термограмм А и Б (рис. 1), в случае сушки мыла при 105° термограмма характеризует более сложную фазовую структуру в интервале температур от 40 до 70° (участки кривых *ab*). С другой стороны, данные термограммы в пределах температур от 70 до 270° (участки кривых *bc*) могут служить для характеристики превосходной воспроизводимости результатов при одинаковом режиме нагревания образцов.

Термический анализ мыл проводился в форме дифференциальной записи с фиксацией эффектов на пирометре Н. С. Курнакова. Навеска исследуемых мыл при всех опытах сохранялась по возможности постоянной и равной $0,2$ г. Кривая нагревания снималась обычно в течение

25—40 мин. (в зависимости от желательной скорости нагрева).

Данные наших исследований каждой из фаз (среднее из 10—15 опытов) сведены на рис. 2 и 3, где представлены наиболее типичные термограммы мыл. Некоторые температуры фазовых переходов фиксируются лишь на термограммах, полученных при специально подобранном режиме нагревания. Они отсутствуют иногда на приведенных выше наиболее типичных термограммах.

Как видно из данных рис. 2, относящихся к натриевым солям жирных кислот, молекулярный вес почти не влияет на температуры фазовых переходов. Этим мыла существенно отличаются от других алифатических соединений с длинной цепью, например глицеридов, где величина молекулярного веса резко влияет на температуры фазовых переходов. Интересно отметить также, что точки плавления натриевых мыл даже несколько возрастают с уменьшением молекулярного веса (температура плавления лаурата натрия 327—333°, стеарата натрия (292—298°)).

Отметим, однако, что сложная фазовая структура мыл не позволяет определять температуры превращения и плавления с такой точностью, как это делалось Г. Б. Равичем, В. А. Вольновой и Г. Г. Цуриновым^(6, 7) для индивидуальных высших жирных кислот и триглицеридов. Это относится в наибольшей степени к низкотемпературной фазе I пальмитата и миристана натрия и фазам I и II олеата натрия (см. рис. 2).

Необходимо подчеркнуть, что общий вид термограмм для всех

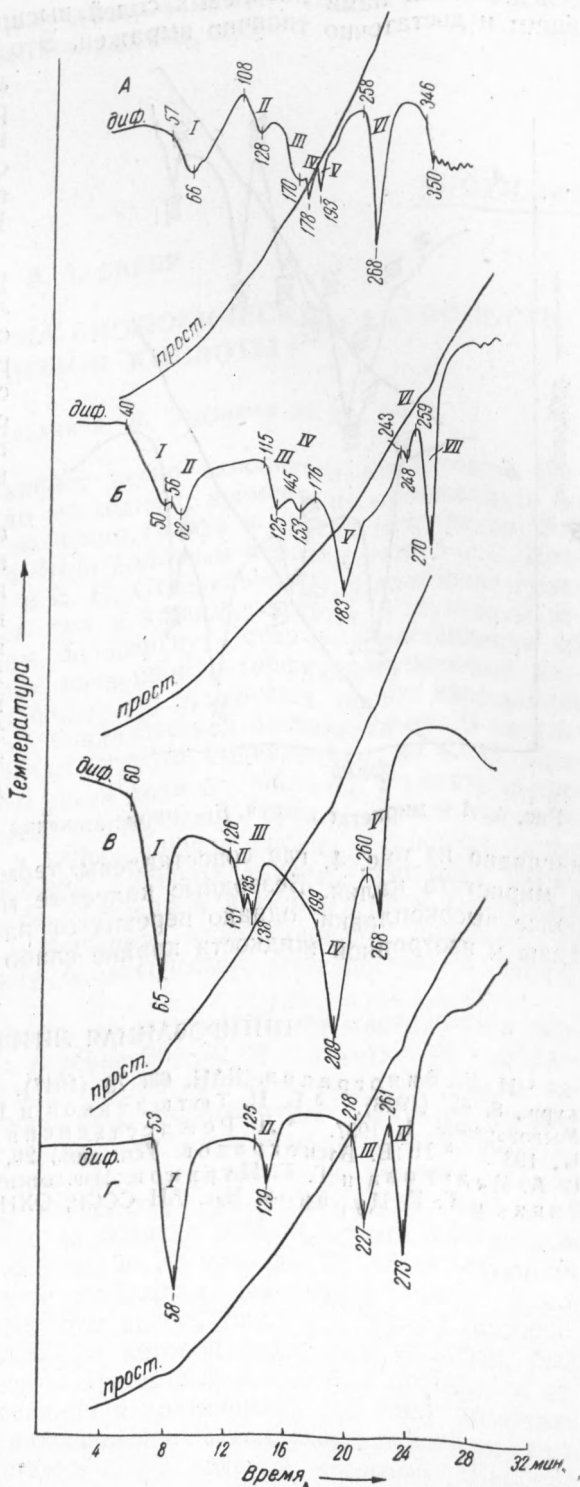


Рис. 3. А — стеарат калия, Б — пальмитат калия, В — миристан калия, Г — лаурат калия

исследованных нами натриевых солей высших жирных кислот остается общим и достаточно типично выражен. Это позволяет говорить о гомологических группах фаз в ряду натриевых мыл. Соответственные группы фаз и обозначены нами на термограммах римскими цифрами I, II, III, IV, V, VI и VII.

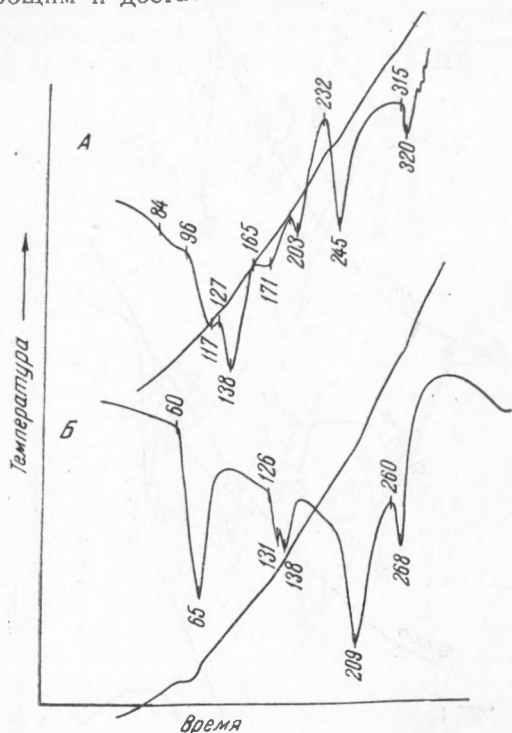


Рис. 4. А — мирициат натрия, Б — мирициат калия

Это видно достаточно наглядно из рис. 4, где сопоставлены термограммы мирициата натрия и мирициата калия. Безводные калиевые мыла, очевидно, относительно более высокоплавки, однако переход от наиболее высокотемпературной фазы к изотропной жидкости крайне слабо выражен.

Обращаясь к данным рис. 3, относящимся к калиевым мылам, мы можем отметить также, что температуры фазовых переходов сдвигаются по мере возрастания молекулярного веса, причем меняется также и весь характер термограмм.

С другой стороны, сопоставляя между собой калиевые и натриевые мыла одноименных жирных кислот, мы улавливаем весьма резкое различие; оно выражается в отличии термограмм, определяя иную фазовую структуру этих веществ как по числу фаз, так и по температурам фазовых переходов.

Это видно достаточно

Поступило
19 X 1951

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Н. В. Виноградов, ДАН, 63, 73 (1947). ² А. А. Трапезников, Колл. журн., 8, 421 (1946). ³ Б. Н. Тютюнников и Н. Касьянова, Сборн. ВНИИЖ Мыловарение, 1, 1937. ⁴ Д. Рождественский и А. Шеер, Сборн. ВНИИЖ, 17, 1937. ⁵ Н. В. Виноградов, Усп. хим., 20, 5, 533 (1951). ⁶ Г. Б. Равич, В. А. Вольнова и Г. Г. Цуринов, Изв. сектора ФХА, 19, 220 (1949). ⁷ Г. Б. Равич и Г. Г. Цуринов, Изв. АН СССР, ОХН, 6, 609 (1946).