

Г. Б. РАВИЧ и Н. А. НЕЧИТАЙЛО

ИССЛЕДОВАНИЕ НАТРИЕВЫХ И КАЛИЕВЫХ СОЛЕЙ ВЫСШИХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ МЕТОДОМ ДАВЛЕНИЯ ИСТЕЧЕНИЯ

(Представлено академиком Г. Г. Уразовым 5 IX 1952)

Механические свойства индивидуальных безводных натриевых и калиевых солей высших жирных кислот (мыл) пока еще изучены сравнительно мало. Исследованию подвергались преимущественно сложные многокомпонентные системы — товарные мыла (1-3). Между тем, исследование механических свойств индивидуальных мыл, в особенности при построении политерм пластичности, представляет не только теоретический, но и практический интерес. Как известно, качество мыл в значительной степени обуславливается именно их пластичностью, которая связана со свойствами образующих их фаз. Естественно, что научная интерпретация результатов исследования пластичности товарных мыл очень трудна без представлений о влиянии температуры на пластичность индивидуальных безводных мыл.

Интересные испытания некоторых механических свойств индивидуальных мыл были выполнены П. А. Ребиндером и В. Б. Мокиевским (4). Нами было проведено исследование пластичности натриевых солей высших жирных кислот методом давления истечения. Исследование проводилось на прессе ЦНИИТМАШ типа ИМ-4А № 37 с предельной нагрузкой в 400 кг. Контейнер имел диаметр входного отверстия цилиндрического сосуда, равный 6 мм, и диаметр выходного отверстия 2 мм. Скорость перемещения поршня при испытаниях составляла 1 мм/мин. При исследовании пластичности мыл в области температур выше комнатной применялась специальная металлическая рубашка, одевавшаяся на контейнер. Температура воды в рубашке могла поддерживаться постоянной сколь угодно длительно с помощью ультрагерметата. Мы вынуждены были ограничиться областью температур от комнатной до 100° ввиду того, что примененный нами пресс ЦНИИТМАШ оказался недостаточно чувствительным для исследования мыл при более высоких температурах. (1 мм шкалы использованного нами пресса соответствовал грузу в 1 кг); вместе с тем давление истечения тех фаз мыл, область существования которых лежит выше 100°, настолько низко, что, очевидно, требуется его измерение в долях килограмма.

Мы провели прежде всего измерения давления истечения натриевых мыл при комнатной температуре (18°), получив тем самым данные по пластичности первых кристаллических фаз этих объектов, термографическая характеристика которых была дана в нашем сообщении (5).

Как было установлено в результате дифференциально-термического анализа, область существования фазы, следующей за исходной, лежит у натриевых мыл в интервале температур, соответственно: для стеарата натрия от 76 до 98°, для пальмитата натрия от 69 до 98°, для миристи-

та натрия от 90 до 96°, для лаурата натрия от 73 до 85° и, наконец, для олеата натрия от 87 до 92°. Поэтому для исследования пластичности второй фазы мы избрали для всех натриевых мыл температуру 90° (кроме лаурата натрия, который исследовался при температуре 80°).

Как видно из рис. 1 А, кривые давления истечения первой фазы натриевых мыл (при 18°) относятся к I типу кривых, выведенных Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным для пластических тел (6). Из исходного отверстия контейнера исследуемые мыла вытекали в виде непрерывной струи, что показывало на существование значительного сцепления частиц.

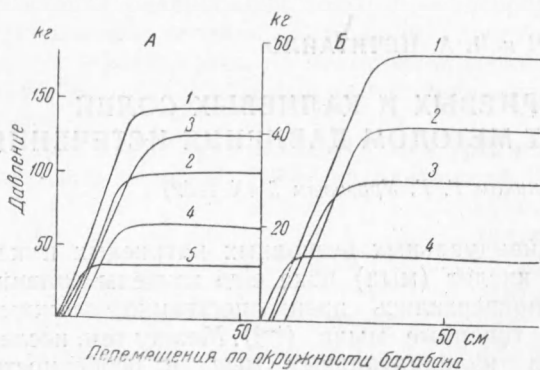


Рис. 1. Кривые давления истечения натриевых солей. А — первая фаза (18°). Б — вторая фаза (90°). 1 — миристалат натрия, 2 — пальмитат натрия, 3 — лаурат натрия, 4 — стеарат натрия, 5 — олеат натрия

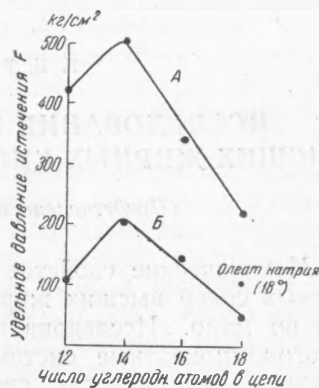


Рис. 2. Кривые изменения удельного давления истечения натриевых мыл в зависимости от длины углеродной цепи. А — первая фаза (18°), Б — вторая фаза (90°)

Кривая изменения удельного давления истечения натриевых мыл при 18° в зависимости от длины углеродной цепи (рис. 2 А) показывает понижение этой характеристики по мере увеличения длины углеродной цепи. Исключением из найденной закономерности явилось удельное давление истечения лаурата натрия, которое оказалось несколько ниже такового для миристалата натрия. Для проверки этой аномалии нами многократно повторялись определения давления истечения лаурата натрия как для первоначального образца, так и для образца, подвергнутого дополнительной очистке перекристаллизацией из спирта. Однако полученные результаты всякий раз изменяли первоначальное значение лишь в пределах точности наших измерений (2—3 кг). Возможно, что это обстоятельство имеет тесную связь с своеобразием фазовой структуры лаурата натрия, проявившимся как в некотором отличии соответствующей ему термограммы от термограмм его гомологов с более длинной углеродной цепью, так и в микроскопической характеристике его фаз.

Интересно отметить, что появление двойной связи в молекуле мыла снижает удельное давление истечения приблизительно вдвое. Так, удельное давление истечения при 18° для стеарата натрия 221,6 кг/см², для олеата натрия 106,3 кг/см².

Характер кривых давления истечения для второй фазы натриевых мыл (при 90°) не меняется (рис. 1 Б). Они также относятся к I типу кривых, установленных Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным. Однако, если для первой фазы этих же мыл истечение из выходного отверстия контейнера шло в виде непрерывной струи, то для второй фазы их подобного явления не наблюдалось. При выходе из контейнера образцы крошились. Вынутый из контейнера после окончания опыта спрессован-

ный столбик был для всех натриевых солей почти прозрачен и имел желтоватый цвет, что могло быть вызвано полиморфным превращением.

У олеата натрия вторая фаза оказалась чрезвычайно размягченной (консистенция вазелина), и поршень контейнера свободно выдавливал его содержимое, не фиксируя давления истечения. Кривая изменения удельного давления истечения второй фазы натриевых мыл (90°) в зависимости от длины углеродной цепи (рис. 2 Б), так же как и в случае первой фазы, показывает возрастающую пластичность этих мыл с увеличением длины углеродной цепи. Как и для первой фазы, удельное давление истечения лаурата натрия оказывается более низким, нежели это следовало бы из общих закономерностей в этом ряду. В этом случае его значение даже ниже такового для пальмитата натрия.

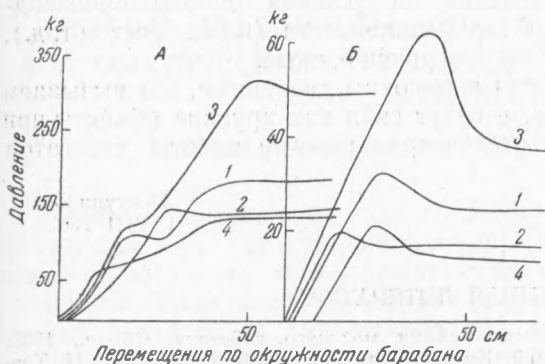


Рис. 3. Кривые давления истечения калиевых мыл. А — первая фаза (18°), Б — вторая фаза (70°). 1 — миристилат калия, 2 — пальмитат калия, 3 — лаурат калия, 4 — стеарат калия

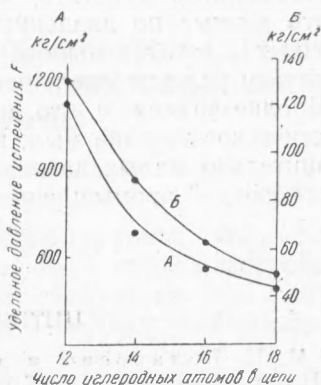


Рис. 4. Кривые изменения удельного давления истечения калиевых мыл в зависимости от длины углеродной цепи. А — первая фаза (18°), Б — вторая фаза (70°)

Калиевые соли высших жирных кислот: стеариновой, пальмитиновой, миристиновой и лауриновой исследовались нами в тех же условиях, что и натриевые соли данных кислот. Первая фаза калиевых мыл существует в пределах температур: для стеарата калия от 66 до 108° , для пальмитата калия от 62 до 115° , для миристата калия от 65 до 126° и для лаурата калия от 58 до 125° . В соответствии с этим давление истечения второй фазы калиевых мыл измерялось при 70° .

На рис. 3 представлены кривые давления истечения первой и второй фаз калиевых мыл. Для кривых первой фазы стеарата, миристата и лаурата калия (18°) характерно наличие выпуклости в их восходящей части (рис. 3 А). Верхние части тех же кривых относятся ко II типу кривых, выведенных Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным для пластических тел. На кривой давления истечения пальмитата калия выпуклость отсутствует. Калиевые мыла при 18° вытекают из контейнера так же, как и натриевые (при этой же температуре), в виде непрерывной струи. На рис. 3 Б даны кривые давления истечения второй фазы калиевых мыл (70°).

На рис. 4 А и Б представлены кривые изменения величин удельных давлений истечения первой и второй фаз калиевых мыл в зависимости от длины углеродной цепи.

Удельное давление истечения калиевых мыл с увеличением длины углеродной цепи уменьшается. Все точки, соответствующие значениям удельных давлений истечения калиевых солей, укладываются на плавную кривую. Таким образом, для калиевой соли лауриновой кислоты

отсутствует аномалия, отмечаемая нами для натриевой соли той же кислоты.

Сравнение значений удельных давлений истечения для натриевых и калиевых солей соответствующих кислот показывает значительно большую их величину для калиевых мыл. Таким образом, в условиях использованного нами режима испытаний индивидуальные безводные калиевые мыла менее пластичны, чем натриевые. Тем более интересно, что удельное давление истечения второй фазы калиевых мыл имеет во много раз меньшее значение по сравнению с первой фазой тех же мыл. Следовательно, температурный коэффициент удельного давления калиевых мыл значительно больше аналогичного температурного коэффициента натриевых мыл.

Необходимо отметить, что было бы ошибочно механически переносить данные по давлению истечения на условия работы производственных агрегатов мыловаренной промышленности (шнек-пресс и т. д.), поскольку условия давления в них совершенно иные.

Вполне возможно, что, прибегая к высоким давлениям, мы вызываем пластическое течение мыл, которые ведут себя как хрупкие объекты при сравнительно малых давлениях, отвечающих режиму работы агрегатов мыловаренной промышленности.

Поступило
1 VIII 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ М. П. Воларович и др., Физико-химия моющего действия, Сборн., 1935.
² М. П. Воларович, Д. М. Толстой, Колл. журн., 6, в. 5, 409 (1940). ³ Б. Н. Тюнников, Маслoбойно-жировое дело, № 1, 150 (1936). ⁴ П. А. Ребиндер, В. Б. Мокиевский, ДАН, 26, № 1 (1940). ⁵ Г. Б. Равич, Н. А. Нечитайло, ДАН, 83, № 1 (1952). ⁶ Н. С. Курнаков, С. Ф. Жемчужный, Собр. избр. работ Н. С. Курнакова, 1, 1938, стр. 324.