

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МЫЛ, III. ДЕРИВАТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ТЕРМОЛИЗА МОНОГИДРАТОВ КАЛЬЦИЕВЫХ СОЛЕЙ АЛИФАТИЧЕСКИХ ОДНООСНОВНЫХ КИСЛОТ

И. А. АНДОР, И. ДРЕВЕНИ

Кафедра общей и физической химии университета им. Аттилы Йожефа, Сегед

и

Г. А. ЧИРОВА

Венгерское научно-производственное объединение углеводородной промышленности,
Сазхаломбатта

(Поступило в редакцию 5 марта 1980 г.)

Исследованы термические превращения моногидратов кальциевых солей гомологического ряда алифатических одноосновных кислот с четным числом углеродных атомов ($C_2—C_{18}$) в интервале температур 298—823 K в атмосфере азота. Определены температуры основных термических превращений и показаны закономерности их изменений по гомологическому ряду. Сделана попытка сопоставления термических и ИК-спектроскопических данных.

При изучении термических превращений и свойств мыл большинство авторов объектом исследования избирал мыла щелочных металлов. В этой области обилие литературных данных столь большое, что можно сослаться только на некоторые фундаментальные работы, в которых обсуждаются свойства мыл и рассматриваются многие публикации, выясняющие особенностей их структуры [1—4].

Значительно меньше работ, занимающихся изучением свойств мыл щелочно-земельных металлов, хотя их практическое и теоретическое значение также велико [5—8]. Современная техника все в большей мере использует соли и мыла поливалентных металлов для самых разнообразных целей: в качестве катализаторов гидрирования, окислительных или полимеризационных процессов [9—12], стабилизаторов различных гетерогенных дисперсных систем [13—15] и, особенно широко их применение, как загустителей в смазках [16—19].

Необходимо отметить, что, несмотря на столь широкое практическое применение мыл, литература относительно структуры и свойств мыл поливалентных катионов мало содержит систематических данных. Большой разброс по времени и методам, которыми были установлены многие характерные свойства мыл, привело к тому, что много еще противоречивых, неясных и недостаточно точных данных в литературе.

Авторы данной работы считали целесообразным провести исследование термолиза моногидратов кальциевых солей одноосновных алифатических

кислот с четным числом углеродных атомов, имеющих широкое применение в разного назначения смазках, в современном дериватографе, чтобы при вполне определенных условиях получить систематические данные о закономерностях изменений термических превращений в гомологическом ряду солей.

Объекты и методы исследования

Гомологический ряд высших жирных кислот (C_6 — C_{18}) использовался фирмы *Fluka* марки *puris*. с содержанием основного продукта выше 99,5%-ов. Уксусная, пропионовая и масляная (C_2 , C_3 , и C_4) кислоты были фирмы *Loba-Chemie* также марки *puriss*. $Ca(OH)_2$ и другие реактивы использовались фирмы *Reanal* аналитической степени чистоты. Синтез моногидратов кальциевых солей кислот производили методом нейтрализации $Ca(OH)_2$ в водном растворе для кислот C_2 — C_4 и методом реакции нейтрализации на границе раздела фаз динамической эмульсии вода — ксилел, для высших жирных кислот C_6 — C_{18} [20]. При обеих разновидностях синтеза соблюдался небольшой избыток кислот от эквивалентного количества необходимого для полной нейтрализации $Ca(OH)_2$. Состав солей, после перекристаллизации и мыл, после промывки обеими фазами, определяли аналитически по содержанию кальция и кристаллизационной воды. Все образцы, после вакуумсушки при комнатной температуре, содержали один моль воды на моль основного продукта — средней соли кальция соответствующей кислоты.

Термогравиметрический анализ производили с помощью дериватографа типа *MOM G-425* с автоматической записью изменений температуры (Т) и массы образцов (ТГ), а также кривых дифференциальной термогравиметрии (ДТГ) и дифференциальных изменений температуры (ДТА). Измерения производили в интервале температур 298—823 К при скорости нагрева $0,1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$. Навески образцов составляли 100 и 200 мг. Для измерений использовался набор платиновых тарельчатых держателей образцов. Точность определения температур происходящих явлений составляла: $\pm 2 \text{ K}$ до 373 К, $\pm 3 \text{ K}$ до 423 К, а выше этой температуры $\pm 5 \text{ K}$.

ИК-спектры образцов снимались на приборе типа *Unicam SP-1000* с дифракционной решеткой в *KBr*-ных таблетках, спрессованных в вакууме.

Экспериментальные данные

Полученные дериватограммы принципиально не отличались друг от друга для всех моногидратов кальциевых солей гомологического ряда алифатических одноосновных кислот, поэтому для примера на рис. 1 представлена только одна дериватограмма капроната кальция (C_6), при навеске образца 200 мг.

Поскольку синтез и очистка всех испытуемых нами образцов был произведен при комнатных температурах, поэтому нам удалось определить на основании кривых ДТА первый генотипный переход кальциевых солей из неустойчивой α -формы в устойчивую β -форму, аналогично найденным для натриевых солей высших жирных кислот, при относительно низких температурах [4]. Данное модификационное превращение происходит с небольшим эндотерми-

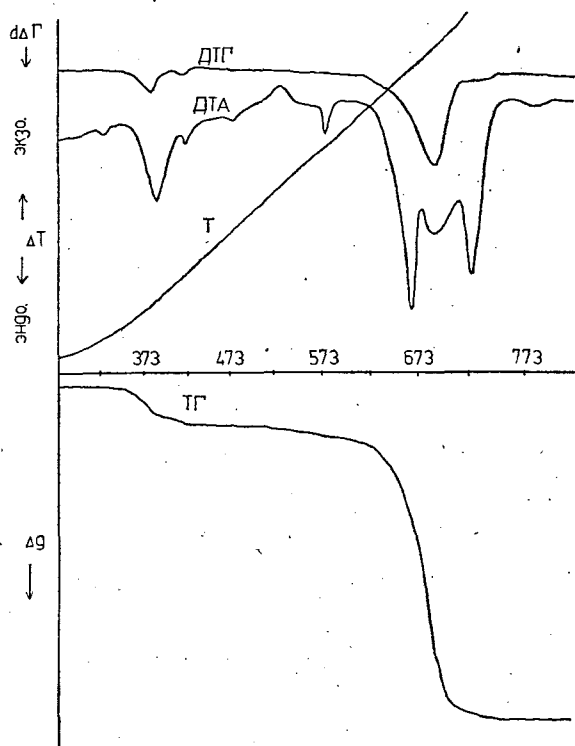


Рис. 1. Дериватограмма капроната кальция (C_6):
 T — температура; TG — изменение массы;
 DTG — дифференциальное изменение массы;
 DTA — дифференциальное изменение температуры

ческим энтальпийным эффектом с нерезким максимумом, температуры которых по гомологическому ряду представлены на рис. 2. Из данных рисунка следует, что с увеличением длины алкильной цепи температура модификационного превращения проходит через минимум при десяти углеродных атомах в цепи аниона.

На рис. 3 представлены температуры характеризующие термолитиз моногидратов кальциевых солей, т. е. температуры начала (кривая 1) и конца выделения кристаллизационной воды (кривая 3), на основании кривых TG и DTG, а также температуры максимумов эндотермии данного процесса (кривая 2), на основа-

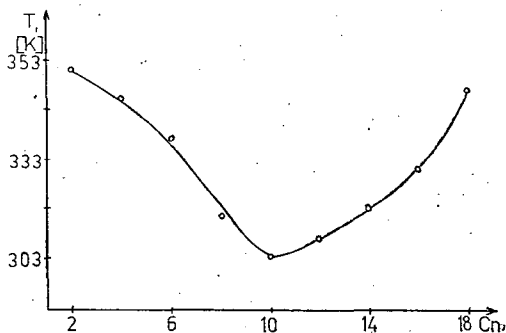


Рис. 2. Температуры генотипного превращения моногидратов кальциевых солей

нии кривых ДТА. Эндотермический энтальпийный эффект выделения основной массы гидратной воды резко выражен.

На основании кривых ТГ и ДТА можно установить, что после удаления основной массы гидратной воды, небольшие ее остатки удаляются при несколько высших температурах и, одновременно с этим, происходит, по-видимому, следующее модификационное превращение структуры солей (кривая 4, рис. 3). Это модификационное превращение предположено нами на основании того, что соответствующее изменение было найдено и для формиата кальция, не содержащего кристаллизационную воду. Для солей высших жирных кислот ($C_{14}-C_{18}$) такое превращение при данных условиях опыта не обнаруживается, очевидно, вследствие небольшого теплового эффекта и перекрытия его температур процессом выделения основных масс воды.

Интересно отметить, что изменения температур окончания выделения воды и максимумов эндотермического эффекта имеют принципиально одинаковый характер по гомологическому ряду, а температуры начала выделения воды проходят через минимум при четырех углеродных атомах в цепи аниона. С целью уточнения хода кривых, мы включили также данные пропионата кальция (C_3).

На рис. 4 представлены температуры двух термических модификационных превращений безводных кальциевых солей алифатических кислот и фазового перехода (кривая 3), который, по-видимому, является истинной температурой плавления кальциевых солей. Об этом свидетельствует характер явно выраженного эндотермического максимума кривых ДТА, а также выпадение из плавного хода изменений по гомологическому ряду температуры превращения для пропионата.

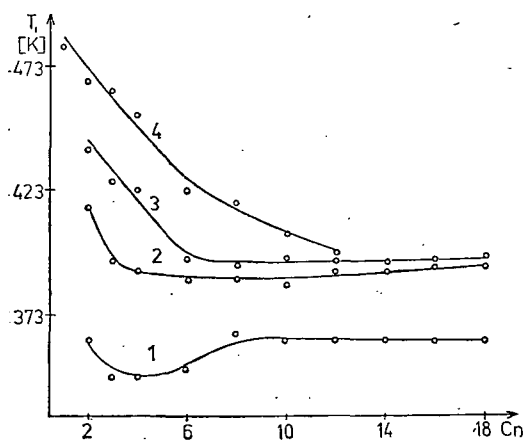


Рис. 3. Температуры термолитиза моногидратов кальциевых солей, связанные с выделением кристаллизационной воды: 1 — начало выделения; 2 — максимум эндотермии (ДТА); 3 — конец выделения; 4 — вторая ступень выделения воды (ДТГ, ДТА.)

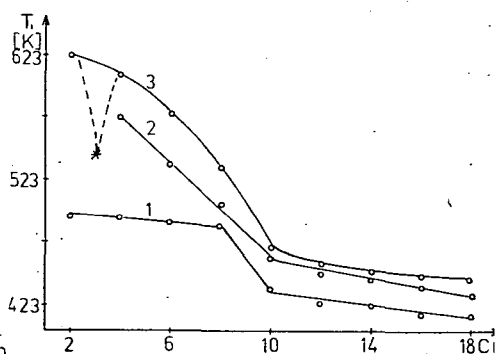


Рис. 4. Температуры термических превращений безводных кальциевых солей, происходящих без изменения массы, по кривым ДТА: 1 — модификационное превращение; 2 — модификационное превращение с экзотермическим эффектом; 3 — температура плавления.

Модификационное превращение, представленное на кривой 1 (рис. 4) сопровождается небольшим, довольно размытым эндотермическим тепловым эффектом. Кривая температур этого превращения по гомологическому ряду имеет резко выраженное разделение на два участка. К первому участку относятся соли кислот, имеющих точку плавления ниже комнатных, ко второму — соли кристаллических при комнатных температурах кислот [21].

Представленные на кривой 2 (рис.4) температуры соответствуют максимумам экзотермического теплового эффекта, которые, как известно, лишены точного физического смысла, однако, вследствие характера кривых ДТА в этой области температур, определить истинные температуры начала эффекта нам не удалось. Поэтому представленные температуры могут рассматриваться лишь как особенно относительные и сравнительные данные.

На рис. 5 представлены, по кривым ТГ и ДТГ, температуры начала и конца термического распада кальциевых солей алифатических кислот с образованием карбоната кальция. Из данных рис. 5 (кривая 1) следует, что температуры начала разложения солей для анионов водорастворимых алифатических кислот несколько снижаются с увеличением числа углеродных атомов в цепи, а для жирных кислот, начиная от шести углеродных атомов, остаются практически постоянными. Температуры завершения образования карбоната кальция (кривая 2), аналогично предыдущему, мало изменяются для жирных кислот и, наоборот, наблюдается некоторое повышение температур конца распада солей с увеличением числа углеродных атомов.

Необходимо отметить, что термолиз солей происходит, согласно кривым ТГ и ДТГ, в одной ступени, однако, на кривых ДТА совершенно отчетливо (см. например, рис. 1) выделяются несколько максимумов. Температуры этих максимумов по кривым ДТА представлены в табл. I. Из данных таблицы следует, что с увеличением числа углеродных атомов в алкильной цепи солей число максимумов на кривых ДТА возрастает от двух до трех, а температуры

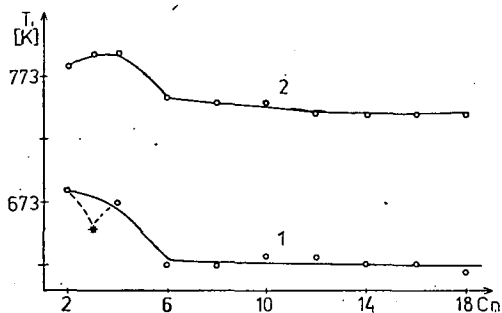


Рис. 5. Температуры термолиза безводных кальциевых солей (ДТГ): 1 — начало термического распада; 2 — конец термического распада с образованием CaCO_3

Таблица I

Температуры максимумов кривых ДТА термолиза кальциевых солей алифатических одноосновных кислот

Число С-атомов в алк. цепи	Т максимума на кривых ДТА, К		
	1	2	3
2	723	—	763
4	723	—	757
6	668	703	740
8	673	693	733
10	673	693	721
12	678	693	713
14	683	693	706
16	673	683	708
18	663	673	703

Таблица II

Температуры выделения воды и точки плавления, определенные по максимумам кривых ДТА, при разных скоростях нагрева моногидратов кальциевых солей высших жирных кислот

Число С-атомов в алк. цепи	Скорость нагрева $0,1 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$		Скорость нагрева $0,025 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$		
	Т выдел. H_2O , К	Т плавл., К	Т выдел. H_2O , К	Т плавл., К	
10	385	405	363	381	459
12	391	398	368	376	448
14	388	—	373	382	441
16	391	—	378	386	439
18	393	—	378	386	436

максимумов постепенно снижаются. При переходе от соли ацетата до стеарата общее снижение температур этих максимумов составляет около 60 К.

В табл. II представлены данные показывающие, что при уменьшении скорости нагрева в 4 раза (до $0,025 \text{ K} \cdot \text{s}^{-1}$) удается разделить эндотермический максимум выделения гидратной воды по кривым ДТА на два отдельных максимума и для высших жирных кислот (C_{14} — C_{18}). При меньшей скорости нагрева, эндотермические максимумы выделения воды появляются при более низких температурах, чем при большей скорости. В табл. II приведены также температуры фазового превращения, который принят нами за истинную точку плавления кальциевых солей. Из сравнения данных, представленных в табл. II следует, что, в соответствии с литературой [22], явления, происходящие при повышении температуры в солях карбоновых кислот, в значительной мере зависят от скорости нагрева образцов. Однако, видно также, что полученные нами результаты, хотя относительны по своей абсолютной величине, но хорошо отражают действительные изменения наблюдаемые в гомологическом ряду солей.

Обсуждение полученных результатов

Рассмотрение полученных экспериментальных данных показывает, что в гомологическом ряду моногидратов кальциевых солей алифатических одноосновных кислот, при повышении температуры от комнатных до 823 К в среде проточного инертного газа, имеются две области температур термоллиза: первая из них соответствует разложению моногидратов с образованием безводных солей; вторая — разложению последних с образованием карбоната кальция с некоторым количеством осмоленных продуктов и окиси кальция. Отметим, однако, что уже выше температур плавления начинаются медленные процессы термоллиза, отражающиеся в постепенном небольшом уменьшении массы испытываемых образцов, заметным по кривым ТГ.

Оценка экспериментальных результатов, получаемых при изучении термического распада солей карбоновых кислот, на наш взгляд, может быть произведена только с большой осторожностью. Т. е., необходимо учитывать, что происходящие процессы имеют определенную кинетику и, ввиду выделения

газообразных продуктов распада (H_2O , CO_2 и разнообразных низкомолекулярных органических веществ), в значительной мере будут зависеть от состава атмосферы над испытуемым образцом. В этом отношении наблюдается аналогия с предосторожностями, которые должны соблюдаться при изучении термических свойств карбонатов, имеющих обширную литературу [23]. Однако, в работах рассматривающих термические превращения солей карбоновых кислот, указываются только применяемые скорости нагрева. Поэтому сопоставление количественных данных различных авторов, по- существу, не представляется возможным.

Вышеприведенными обстоятельствами объясняются, по-видимому, разногласия и противоречивость многих данных и их объяснений, имеющих в литературе. Как уже отмечалось нами, при представлении экспериментальных данных этой работы, относительность последних неизбежна, поэтому при их обсуждении мы стремимся определить только обнаруживающиеся общие закономерности по гомологическому ряду изученных солей. Из числа разнообразных методов, представляющих возможность суждения о термоллизе и термических превращений солей [2], мы использовали только дериватографические и пытаемся дать некоторые структурные объяснения в сопоставлении с данными ИК-спектроскопического анализа. Как известно, в литературе предпринималось несколько попыток использования рентгеноструктурных данных для объяснения термических превращений, однако, возможности метода для мыл оказались значительно ограниченными [6, 14].

Представленные на рис. 2 температуры первого, наиболее низкотемпературного модификационного превращения моногидратов кальциевых солей, мы отнесли к их генотипному превращению. Аналогичный ход изменений для некоторых членов гомологического ряда натриевых мыл был найден и в работе [4]. Поскольку это превращение связано с изменениями в расположении углеродных цепей солей, представляется весьма вероятным сопоставление его температурного хода по гомологическому ряду с серией полос в области $990-1110\text{ см}^{-1}$, отнесенных к гибридным $C-C$ скелетным и деформационным CH_2 колебаниям алкильных цепей [20], наиболее интенсивных и расчлененных, что соответствует наибольшей их подвижности, при десяти углеродных атомах в цепи [24, 25].

Из данных рис. 1 и 3 следует, что кристаллизационная вода моногидратов кальциевых солей, которая не удаляется при вакуумсушке при комнатных температурах, выделяется при повышении температуры в двух ступенях. Температурный интервал выделения воды, как мы уже отмечали выше, будет зависеть от состава атмосферы и скорости нагрева образцов. В соответствии с этим, характерные температуры начала, максимума и конца выделения воды будут также изменяться. Два типа связывания воды, как это следует из данных таблицы II, характерно для изученных солей. Около 0,2 моля гидратной воды, по-видимому, сильнее связаны с карбоксилатным комплексом катиона. Повышение температуры конца выделения основного количества воды (рис. 3, кривая 3) и модификационного превращения, происходящего при выделении всего количества кристаллизационной воды (кривая 4), с уменьшением длины углеводородной цепи, может объясняться различной мерой встраивания воды в общую кристаллическую структуру солей.

Единственный слабо выраженный экзотермический эффект, обнаруженный нами, представлен на кривой 2 рис. 4. Замечательно, что это превращение проис-

ходит близко к температуре плавления солей (кривая 3) и наблюдается только для солей содержащих четыре и более углеродных атомов в алкильной цепи. Заманчиво было бы объяснить это превращение изменением кристаллической структуры солей, например, образованием жидкокристаллической фазы и связать с изменениями наблюдаемыми в положении и форме полос поглощения в ИК-спектрах кальциевых солей [20], соответствующих асимметричным деформационным колебаниям в плоскости метиленовых групп ($\beta_{os}CH_2$) алкильных цепей, которые часто принимаются в качестве характеристики кристалличности веществ, содержащих три и более CH_2 групп в цепи. Однако, на основании имеющихся в нашем распоряжении данных, можно сделать только предположение относительно наличия такой связи.

На кривой 3 рис. 4 представлены температуры плавления кальциевых солей одноосновных алифатических кислот. Ход кривой по гомологическому ряду принципиально соответствует найденному в работе [26] для натриевых мыл.

На рис. 5 представлены интервалы термоллиза безводных кальциевых солей. Как следует из данных рисунка, интервал температур разложения остается постоянным для солей всех высших жирных кислот, начиная от капроната кальция (C_6). Более высокие температуры начала и конца разложения для первых членов гомологического ряда, естественно объясняются их более совершенной кристаллической структурой с большими энергиями кристаллической решетки. В этом отношении примечательна температура начала разложения пропионата кальция.

Предварительные опыты проведенные нами по изучению кинетики термоллиза и состава продуктов распада, происходящего в атмосфере азота высокой чистоты, газо-жидкостным хроматографическим методом показали, что во всех случаях распад начинается декарбонизацией солей. Поэтому считаем правомерным указать на наличие корреляции между положением полосы асимметричных валентных колебаний карбоксилатной группы ($\nu_{os}CO_2^-$) в ИК-спектрах кальциевых солей (уменьшение частоты от ацетата до капроната и стабилизация этого значения для всех высших гомологов [20]) и температурами начала разложения солей.

Оценка результатов представленных в табл. I, показывающих наличие нескольких максимумов на кривых ДТА и закономерное снижение температур этих максимумов по гомологическому ряду, на основании имеющихся в нашем распоряжении данных еще не представляется возможной. Для выяснения вопроса необходимо проведение дальнейшего исследования термоллиза с анализом продуктов распада и установления кинетики процесса.

Литература

- [1] *Ralston, A. W.*: Fatty Acids and Their Derivates, J. Wiley and Sons, New York. 1948.
- [2] *Виноградов, Г. В.*: Успехи хим., **20**, 533 (1951).
- [3] *Hückel, W.*: Theoretische Grundlagen der Organischen Chemie, 2. Band, Leipzig. 1957. s. 430.
- [4] *Рождественский, Д. А., М. Н. Залило, Г. А. Бородин*: Коллоидн. ж., **22**, 458 (1960).
- [5] *Vold, R. D., J. D. Grandine, M. J. Vold*: J. Colloid Sci **3**, 339 (1948).
- [6] *Stanley, E.*: Nature, **175**, 165 (1955).
- [7] *Солнышкин, В. И.*: Коллоидн. ж., **19**, 736 (1957).
- [8] *Фукс, Г. И., В. П. Тихонов, И. Г. Фукс*: Коллоидн. ж., **40**, 932 (1978).
- [9] *Тулунов, В. А.*: Ж. физ. хим., **38**, 1365 (1964).
- [10] *Богатырев, П. М., М. С. Челькова, А. И. Пльплина, Н. А. Кушнаренко*: Лакокрас. материалы, №3, 76 (1969).
- [11] *Марголис, Л. Я.*: Окисление углеводов на гетерогенных катализаторах, «Химия», Москва. 1977.
- [12] *Денисов, Е. Т.*: Кинетика гомогенных химических реакций, «Высшая школа», Москва. 1978.
- [13] *Эрман, В. Ю., С. Н. Толстая, А. Б. Таубман*: Лакокрас. материалы, №2, 25 (1969).
- [14] *Büsch, G.*: Untersuchung über Mehrwertige Metallseifen als W/O-Emulgatoren, Dissertation, Hamburg. 1973.
- [15] *Andor, J., J. Balázs, J. Molnár, B. Várkonyi*: Kőolaj és földgáz, **12**, 33 (1979).
- [16] *Braithwaite, E. R.* (Editor): Lubrication and Lubricants, Elsevier Publ. Co., 1967.
- [17] *Szára, S., E. Vámos*: Magyar Kém. Lapja, **22**, 33 (1967).
- [18] *Фукс, И. Г.*: Пластичные смазки, «Химия», Москва. 1972.
- [19] *Исаченков, Е. И.*: Контактное трение и смазки при обработке металлов давлением, «Машиностроение», Москва. 1978.
- [20] *Андор, И. А., З. Куш, Я. Балаж*: Acta Phys. Chem., Szeged, **22**, 117 (1976).
- [21] *Deuel, H. J. Jr.*: The Lipids, Vol. 1., Intersci. Publ., New York. 1951. p. 7.
- [22] *Wendlandt, W. W.*: Thermal Methods of Analysis, J. Wiley and Sons, New York. 1964. p. 152.
- [23] *Mackenzie, R. C.* (Editor): Differential Thermal Analysis, Vol. 1. Acad. Press, London. 1970. p. 303.
- [24] *Brown, J. K., N. Sheppard*: Trans. Faraday Soc., **50**, 535 (1954).
- [25] *Jones, R. N.*: Canad. J. Chem., **40**, 321 (1962).
- [26] *Vold, M. J., M. Macomber, R. D. Vold*: J. Am. Chem. Soc., **64**, 1968 (1941).

INVESTIGATION OF THE STRUCTURES AND CHARACTERISTICS OF LONG-CHAIN FATTY ACID SALTS, III. DERIVATOGRAPHIC INVESTIGATION OF THE THERMOLYSIS OF MONOHYDRATED Ca SALTS OF ALIPHATIC MONOBASIC ACIDS

J. A. Andor, I. Dreveni and G. A. Chirova

The thermal transformation of monohydrated Ca salts of aliphatic monobasic acids (from C₂ to C₁₈, even numbers only) has been investigated in nitrogen atmosphere in the temperature range 298—823 K. The main thermal transformation temperatures were determined and the regularities of changes, taking place in the homologous series were shown. An attempt was made to compare the thermal and IR spectroscopic data.