

Н. В. КИОНАЛОВА, Р. М. ПАНИЧ, А. Г. СНЕЖКО, Н. И. РОГОВА, В. Е. ГУЛЬ

О ПРИНЦИПАХ ПОДБОРА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ ЭМУЛЬГАТОРОВ — БЛОКСОПОЛИМЕРОВ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА И ОКИСИ ЭТИЛЕНА ДЛЯ ЭМУЛЬГИРОВАНИЯ В ВОДЕ НЕКОТОРЫХ ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЕЙ

(Представлено академиком П. А. Ребиндером 27 XII 1971)

Все расширяющееся использование неионогенных эмульгаторов для стабилизации водных эмульсий различных органических жидкостей, в том числе и растворов полимеров, основано преимущественно на эмпирических наблюдениях.

В качестве основной физико-химической характеристики таких веществ обычно используют систему величин гидрофильно-липофильного баланса (г.л.б.), рассчитываемых по полуэмпирическим правилам (1). Нами сделана попытка оценить эффективность эмульгаторов, характеризуя их физико-химические особенности параметром растворимости Гильдебранда δ (корнем квадратным из плотности энергии когезии) (2). Эта величина, ши-

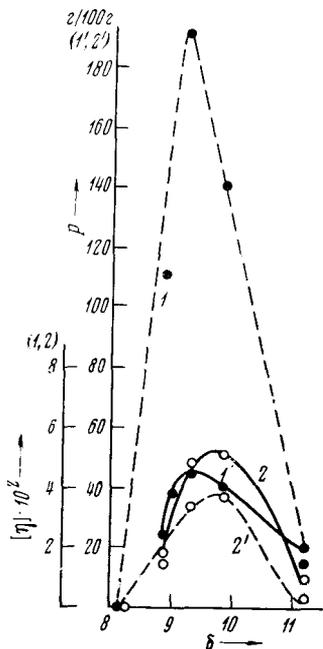


Рис. 1. Зависимость характеристической вязкости (1, 2) и растворимости (1', 2') от параметра растворимости дисперсной фазы. 1 — П-224, 2 — П-228

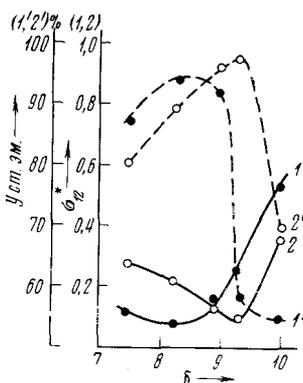


Рис. 2. Зависимость относительного межфазного натяжения (1, 2) и устойчивости эмульсии (1', 2') от параметра растворимости дисперсной фазы. 1, 2 — то же, что на рис. 1

роко используемая для оценки термодинамических свойств составных частей многокомпонентных систем (в том числе высокомолекулярных) и поддающаяся определению при помощи сравнительно несложных расчетов с использованием данных о физических свойствах этих веществ, до настоящего времени не принималась во внимание при рассмотрении систем, содержащих неионогенные п.а.в. (п.п.а.в.), хотя в работе (3) от-

Таблица 1

Характеристика	П-224	П-226	П-228	ПОП-2000	ПОЭ-2000	ПОЭ-4000	ПОЭ-6000
Молекулярная масса полиоксипропиленовой (ПОП) части	2200	2200	2200	2200	0	0	0
Молекулярная масса полиоксипэтиленовой (ПОЭ) части	1400	3300	8800	0	2000	4000	6000
Растворимость в г на 100 г гексана, $\delta = 7,3$	0	0	0	100	0	0	0
Растворимость в г на 100 г толуола, $\delta = 8,9$	105	96	16,5	—	28,9	3,72	1,6
Растворимость в г на 100 г бензола, $\delta = 9,15$	189	142	37,8	—	39	28,4	22,7
Параметр растворимости δ	9,3	9,45	9,9	~8,8	—	—	~11

мечено, что коэффициент агрегации п.а.в. в различных растворителях существенно зависит от параметра δ .

Для исследования был взят ряд непоногенных п.а.в.— блоксополимеров окиси пропилена и окиси этилена (табл. 1), выбранный таким образом, чтобы проследить влияние степени оксиэтилирования при одинаковом размере полиоксипропиленовой (ПОП) цепи (препараты (П) 224, 226, 228). Органические жидкости, использованные в работе, различались величиной параметра растворимости: гексан $\delta = 7,3$; циклогексан $\delta = 8,2$; толуол $\delta = 8,9$; ксилол $\delta = 9,0$; бензол $\delta = 9,2$; циклогексанон $\delta = 9,9$; бутиловый спирт $\delta = 11,2$.

Параметры растворимости н.п.а.в. были определены экспериментально по методу Алфрея⁽⁴⁾, основанному на измерении значений характеристической вязкости $[\eta]$ высокомолекулярных соединений в ряде растворителей с известным значением величины δ . Для той пары полимер—растворитель, для которой значения δ наиболее близки, размеры статистического клубка полимера должны быть наибольшими и характеристическая вязкость соответственно максимальной.

В качестве примера на рис. 1 приведена зависимость $[\eta]$ от δ растворителя для двух образцов н.п.а.в., отличающихся степенью оксиэтилирования при постоянной молекулярной массе полиоксипропиленовой цепи. Полученные кривые позволяют довольно уверенно оценить эффективные значения δ использованных высокомолекулярных н.п.а.в. (см. табл. 1). Правомерность оценки δ н.п.а.в. подтверждается прямыми измерениями их растворимости (P) в тех же растворителях: четкий максимум растворимости соответствует наибольшей близости значений δ (рис. 1).

Эмульсии готовились механическим диспергированием органических жидкостей — углеводородов и циклогексанона в воде в стандартных условиях (соотношение фаз 1 : 1, скорость перемешивания 2000 об/мин., время перемешивания 5 мин., содержание н.п.а.в. в водной фазе 1%). Физико-химические особенности поведения систем органическая жидкость—водный раствор н.п.а.в. в значительной мере зависят от разности параметров растворимости ($\Delta\delta$) органических жидкостей и н.п.а.в.; эта зависимость особенно отчетлива при сопоставлении ряда жидкостей со сравнительно малыми значениями δ , практически не способных к обычному растворению н.п.а.в. Так, например, сопоставление зависимости от δ относительного межфазного натяжения ($\sigma_{12}^* = \sigma_{12}/\sigma_{12}^0$) различных органических жидкостей на границе с водным раствором н.п.а.в. П-228 с аналогичной зависимостью устойчивости эмульсий (охарактеризованной величиной $[(H_0 - H)/H_0] \cdot 100$, где H_0 — начальная высота столба эмульсии; H — высота отстоявшегося водного слоя) показывает, что наименьшее значение σ_{12}^* и наибольшая устойчивость эмульсии достигаются при одном и том же значении δ растворителя (рис. 2). При этом же значении

δ отмечается резкое повышение дисперсности эмульсий и появление все возрастающих количеств микроэмульсии (МЭ).

С повышением дисперсности повышается и седиментационная устойчивость свежеприготовленной эмульсии. Устойчивость же таких эмульсий к коалесценции, как показали микроскопические наблюдения, при превышении некоторого оптимального значения $\Delta\delta$ убывает.

При использовании параметра δ для характеристики взаимодействия водных растворов н.п.а.в. с органическими жидкостями следует учитывать, что для таких блоксополимеров, как рассматриваемые н.п.а.в., эффективные значения δ не могут исчерпывающим образом охарактеризовать свойства этих дифильных веществ. Более полная характеристика таких веществ, вероятно, может быть основана на оценке значений δ каждого из «блоков», составляющих макромолекулу и определяющих вероятность нахождения этого блока в водной или органической фазе. Полиоксипропиленовые участки молекул н.п.а.в. имеют сравнительно невысокие значения $\delta \cong 8,8$ и хорошо растворимы во всех углеводородах. Для обеспечения стабильности к коалесценции оказывается существенным поведение только полиоксиэтиленовых участков, имеющих $\delta \cong 10,0$.

При малых значениях $\Delta\delta$ — разности параметров растворимости углеводородной фазы и полиоксиэтиленовых (ПОЭ) групп, последние оказываются в значительной степени погруженными в углеводородную фазу, и толщина защитного слоя снижается. При увеличении длины полиоксиэтиленовой цепи значение δ повышается, величина $\Delta\delta$ возрастает, что приводит к снижению растворимости, к снижению дисперсности свежеприготовленных эмульсий и к повышению их устойчивости к коалесценции, вследствие возрастания толщины стабилизирующего слоя. Прямые измерения растворимости как самих н.п.а.в., так и составных частей этих блоксополимеров окиси пропилена и окиси этилена показывают, что растворимость н.п.а.в. в основном определяется растворимостью полиоксиэтиленовых участков цепи (табл. 1). Особенно обращает на себя внимание уменьшение растворимости полиоксиэтилена при увеличении молекулярной массы, связанное с увеличением значения δ .

Практическая устойчивость эмульсий определяется сочетанием обоих факторов — устойчивости к седиментации и устойчивости к коалесценции. При малых значениях δ дисперсной фазы ($\delta < 9,0$) практическая устойчивость растет с повышением δ , так как при этом повышается дисперсность эмульсий, а при увеличении $\delta > 9$ устойчивость ее к коалесценции существенно понижается и определяет собой общую устойчивость эмульсий. В результате устойчивость эмульсий оказывается максимальной в области $\delta \cong 9$ (рис. 2). Сопоставление влияния н.п.а.в. с различной длиной полиоксиэтиленовых участков при одинаковом размере полиоксипропиленовой цепи показывает, что высокая степень оксиэтилирования отрицательно сказывается на устойчивости эмульсий, образованных дисперсными фазами, имеющими $\delta < 9$, но придает повышенную устойчивость эмульсиям жидкостей с более высокими значениями δ .

Как видно из изложенного, все эти экспериментальные факты вполне удовлетворительно согласуются с высказанным предположением о влиянии параметров растворимости δ дисперсной фазы, блоксополимерных н.п.а.в. и в особенности их полиоксиэтиленовых участков на процессы диспергирования и коалесценции углеводородов в водных растворах н.п.а.в.

Московский технологический институт
мясной и молочной промышленности

Поступило
1 IX 1971

Московский институт
тонкой химической технологии им. М. В. Ломоносова

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ W. O. Griffin, J. Soc. Cosmet. Chem., 1, 311 (1949). ² J. H. Hildebrand, R. Z. Scott, The Solubility of Nonelectrolytes, 3 Ed., Reinhold, N. Y., 1950. ³ R. C. Little, C. R. Singlettery, J. Phys. Chem., 68, 3453 (1964). ⁴ I. Gr. Alfrey, A. J. Goldberg, J. A. Price, J. Coll. Sci., 2, 251 (1950).