

У С П Е Х И Х И М И И

т. XXXIV

1965 г.

Вып. 11

УДК 543.542.1 : 661.185.1

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИЭТИЛИРОВАННЫХ НЕИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ

И. А. Грицкова, Р. М. Панич и С. С. Воюцкий

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1989
II. Строение неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ)	1991
III. Растворимость и температура помутнения растворов	1991
IV. Поверхностная активность и поверхностные пленки	1994
V. Мицеллообразование. Размер и форма мицелл	1998
VI. Образование смешанных мицелл. Солюбилизация	2004
VII. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ)	2005
VIII. Причины стабилизующего действия НПАВ	2012
IX. Использование НПАВ для эмульсионной полимеризации и повышения устойчивости латексов	2016

I. ВВЕДЕНИЕ

Начало производства неионных поверхностно-активных веществ (НПАВ) следует отнести к 1929—1935 гг., когда впервые были получены продукты присоединения окиси этилена к органическим соединениям, содержащим по крайней мере один реакционноспособный атом водорода, таким как высшие жирные кислоты, их амиды, высшие жирные спирты, меркаптаны, алкилфенолы, амины и др. Эти продукты характеризуются количеством групп окиси этилена, присоединившихся к одному молю органического вещества. Следует отметить, что оксиэтиленовые цепи в этих соединениях практически никогда не бывают одинаковой длины, причем их распределение по размерам описывается классической кривой Пуассона^{1,2}. Впрочем, в настоящее время имеются способы как разделения смеси полимергомологов на индивидуальные продукты³, так и получения некоторых индивидуальных НПАВ с помощью особых химических реакций⁴.

Вследствие некоторой гидрофильности окиси этилена продукты присоединения обычно обладают повышенной водорастворимостью по сравнению с исходными веществами. Существенным преимуществом оксиэтилированных веществ является возможность регулирования их гидрофильности путем изменения количества присоединенной окиси этилена, а также числа углеродных атомов в гидрофобной цепи. Это дает возможность получать вещества, свойства которых оптимальны для любой заданной области применения. Другой важной особенностью оксиэтилированных веществ является то, что они не способны к образованию солей и поэтому устойчивы в жесткой воде и могут быть использованы в сочетании как с анионактивными, так и с катионактивными ПАВ.

Сочетание ценных технических свойств НПАВ с непрерывно снижающейся стоимостью их производства привело в последнее время к их широкому применению во многих областях техники, в том числе в текстиль-

ТАБЛИЦА 1

Основные классы НПАВ¹⁰

Тип	Химическое строение	Торговая марка и фирма **
Оксиэтилированные жирные кислоты и продукты оксиэтилирования таллового масла *	$R-CO(OCH_2CH_3)_nOH$	Соромин SG; Эмульгатор A, I Стерокс CD (Монсанто) Превоцел (Буна)
Оксиэтилированные амины	$R-CON\begin{cases} (C_2H_4O)_xH \\ (C_2H_4O)_yH \end{cases}$	Дионил (Хюльс)
Оксиэтилированные спирты	$R-(OC_2H_4)_nOH$	Пергаль О, бунегаль О (Буна)
Оксиэтилированные алкилфенолы	$R-\begin{cases} \text{---} \\ \text{---} \end{cases}-(OC_2H_4)_nOH$	Игепаль С и W, сапаль (Буна)
Сульфированные оксиэтилированные спирты	$R-(OC_2H_4)_m-OSO_3Na$ $R=\text{алкил или алкилфенил}, m=\text{от 2 до 8}$	Алипаль Игепаль В
Эфиры сорбитана и жирных кислот	$R-COO-\underset{\substack{ \\ OH}}{CH_2}-\underset{\substack{ \\ O}}{CH}-\underset{\substack{ \\ CH_2 \\ \diagdown \\ CH_2}}{CH}-CHON$	Спан
Оксизтилированные эфиры сорбитана и жирных кислот	То же, полигликолевый эфир	Твин
Моноэтаноламиды	$R-CO-NH-C_2H_5OH$	Нинол
Диэтаноламиды	$R-CON\begin{cases} C_2H_5OH \\ C_2H_5OH \end{cases}$	То же
Оксиэтилированные полипропиленгликоли	$H(OC_2H_4)_x-(OC_3H_6)_n-(OC_2H_4)_y-OH; R-(OC_3H_6)_n-(OC_2H_4)_xOH$	Плюроник
Оксиэтилированные этилендиаминополипропиленгликоли	$CH_2-N[(C_3H_6O)_n-(C_2H_4O)_xH]_2$ $ $ $CH_2-N[(C_3H_6O)_n-(C_2H_4O)_xH]_2$	Тетроник
Диалкилдиоксиацетилен	$\begin{array}{c} R_1 \\ \\ R_2-C-C\equiv C-C \\ \\ OH \quad OH \\ \\ R_2 \end{array}$	Сурфинол
Эфиры сахарозы и жирных кислот	$R-CO-(\text{сахароза})$	Сакродет
Алкилуретаны сахарозы	$R-NH-CO-(\text{сахароза})$	

* Талловое масло—побочный продукт сульфатцеллюлозного производства, содержащий главным образом смесь жирных и смоляных кислот.

** Цит по¹⁰.

ной промышленности, при получении моющих средств⁵, в процессах переработки нефти⁶ и т. д.

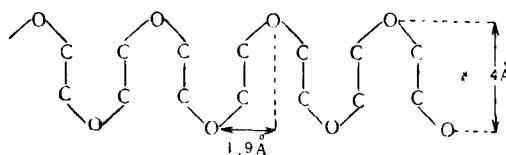
Наряду с увеличением производства указанных веществ, в последние годы развивается производство оксиэтилированных веществ типа блоксополимеров — оксиэтилированных полипропиленгликолей^{7, 8} и оксиэтилированных этилендиаминополипропиленгликолей^{8, 9}.

Кроме оксиэтилированных НПАВ, начиная с 1935 г. выпускаются НПАВ типа эфиров сорбитана, этаноламидов, эфиров сахарозы и жирных кислот, диалкилдиоксиацетиленов и др. Некоторые из наиболее распространенных классов НПАВ приведены в табл. 1.

Цель настоящего обзора — обобщить данные по свойствам оксиэтилированных неионных поверхностно-активных веществ и указать некоторые области их применения.

II. СТРОЕНИЕ НЕИОННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ (НПАВ)

Изучая структуру цепей полиоксиэтиленов, еще Штаудингер¹¹ предположил, что замедленное возрастание длины цепи с увеличением числа оксиэтиленовых групп можно объяснить приняв, что полиоксиэтиленовая цепь имеет извилистую форму (форму гусеницы):



Причиной извилистой формы полиоксиэтиленовой цепи принято считать взаимное притяжение друг к другу имеющихся в цепи атомов кислорода. Под действием сил притяжения цепь стремится сократиться. При малой степени полимеризации эти силы недостаточно велики, чтобы привести к сокращению цепи, и цепь сохраняет обычную зигзагообразную форму¹².

Сравнением найденных и рассчитанных удельных вязкостей полиоксиэтилендиациетатов установлено, что цепи имеют зигзагообразную форму до степени полимеризации 9 и лишь при более высоких степенях полимеризации становятся извилистыми.

Изучению строения полиоксиэтиленовой цепи посвящено много работ¹³⁻¹⁶. Рош¹⁶ объясняет извилистую форму полиоксиэтиленовой цепи исходя из общих представлений теории валентности. Он представляет структуру полиоксиэтиленовой цепи в виде зигзага, в котором из-за присутствия групп $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$ и $\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2$ чередуются косоугольные и равнобедренные треугольники в отношении 2 : 1. Каждая группа окиси этилена образует диполь с моментом 1,88, в котором CH_2 является положительным полюсом, а O — отрицательным. Расстояние между диполями равно 2,3 Å. Группы CH_2 окиси этилена отталкиваются друг от друга, а атомы кислорода притягиваются соседними CH_2 -группами. Таким образом, возникают напряжения, возрастающие с увеличением зигзагообразной цепи. При степени оксиэтилирования порядка 9—11, величина напряжений становится достаточно большой, и происходит изменение структуры — зигзагообразная форма переходит в извилистую. Следствием изменения структуры является контракция оксиэтиленовой цепи.

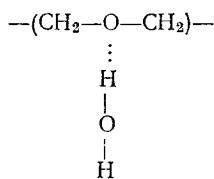
В водных растворах оксиэтилированных веществ, вследствие образования полиоксониевых комплексов, происходит усиление поляризации CO -связи, что тоже может привести к изменению структуры.

Ухida, Курита, Коизуми и Кубо¹⁷ по дипольным моментам в растворе диоксана определили, что полиоксиэтиленовая цепь представляет собой смесь обеих структур, хотя в водном растворе преобладает извилистая форма цепи.

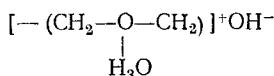
III. РАСТВОРИМОСТЬ И ТЕМПЕРАТУРА ПОМУТНЕНИЯ РАСТВОРОВ

Растворимость оксиэтилированных веществ в воде обусловлена образованием гидратов вследствие возникновения водородных связей между молекулами воды и эфирными кислородными атомами полиэтиленглико-

левого остатка:



При увеличении числа оксиэтиленовых групп увеличивается число молекул воды, присоединяющихся к эфирным кислородным атомам, и гидрофильность оксиэтилированного вещества возрастает. Таким образом, полиоксиэтиленовую цепь можно представить как бы «общитой» молекулами воды по всей ее длине. Одна или несколько из этих молекул воды может приобрести протон из окружающего растворителя и образовать ион гидроксония. В этом случае каждая молекула оксиэтилированного вещества оказывается окруженной двойным электрическим слоем ионов. Оксонированную группу окиси этилена можно себе представить следующим образом:



Образование заряженных групп повышает гидратацию вещества. Наличие заряда было косвенно подтверждено аналитическими исследованиями Вурцшмидта¹⁸, показавшего, что оксиэтилированные вещества в водных растворах ведут себя как слабо катионактивные полиоксониевые соединения. Обычно лишь небольшая часть эфирных атомов кислорода образует оксониевые соли. Однако, как показали исследования Шика¹⁹ при подкислении оксонирование возрастает и в сильно кислых средах каждый эфирный атом кислорода образует оксониевый ион.

каждый углеродный атом которого образует оксигеновый кон. Шеллер⁵ установил правило, позволяющее найти соотношение между числом углеродных атомов в гидрофобной части оксиэтилированных веществ и числом оксиэтиленовых групп, при котором эти вещества растворяются в воде. Если гидрофобная часть содержит n углеродных групп, то для достижения предельно малой водорастворимости необходимо $\frac{n}{3}$, средней — $\frac{n}{2}$ и хорошей водорастворимости — от n до $\frac{3}{2}n$ оксиэтиленовых групп.

По представлениям Коэна и Смита²⁰, для преодоления гидрофобности, сообщаемой веществу тремя метиленовыми группами, достаточно одной гидроксильной группы или одного эфирного атома кислорода. Так как молекула окиси этилена содержит две CH_2 -группы, то для того, чтобы оксиэтилированное вещество растворялось в воде необходимо, чтобы оно содержало на каждую CH_2 -группу в гидрофобной части одну оксиэтиленовую группу в гидрофильной части. Следовательно, вещество общей формулы $\text{H}(\text{CH}_2)_x(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_y\text{OH}$ растворимо в воде, если $y \geq x - 3$.

Шаховский, получая оксиэтилированные спирты (C_4 — C_{12}), установил, что полученные вещества растворялись в воде при содержании $\frac{M}{44,05}$ оксиэтиленовых групп (M — молекулярный вес жирного спирта)⁵.

Растворимость оксиэтилированных веществ в воде уменьшается при повышении температуры и, так как энергия водородной связи мала (7 ккал/моль), происходит дегидратация, вследствие чего неионное вещество теряет способность растворяться в воде. При понижении температуры вновь происходит образование гидрата и растворение вещества.

Растворимость оксиэтилированных веществ в воде при повышенных температурах характеризуется температурой (точкой) помутнения. Эта температура служит важным аналитическим показателем степени полиоксиэтилирования продукта и, в известной мере, позволяет характеризовать НПАВ. Если полиэтиленгликоловый остаток содержит достаточно большое количество групп $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$, то способность таких соединений к гидратации настолько велика, что их водные растворы не мутнеют даже при кипячении. В табл. 2 приведены температуры помутнения водных растворов полиоксиэтилированных полипропиленгликолов.

ТАБЛИЦА 2

Температура помутнения ($t_{\text{п}}$) 10%-ных водных растворов плюроников⁶

Условное обозначение плюроника	Характеристика плюроника	Средний молекулярный вес поликапропиленена, взятого для оксиэтилирования	% полиоксиэтилена в молекуле плюроника	$t_{\text{п}}, ^{\circ}\text{C}$
L-62	Жидкость	1750	20	20
L-64	Жидкость	1750	40	70
L-44	Жидкость	1200	40	78
F-68	Хлопья	1750	80	100

ТАБЛИЦА 3

Влияние электролитов на температуру помутнения оксиэтилированных ионилфенолов²³

Степень оксиэтилирования ионилфенола	Температура помутнения, $^{\circ}\text{C}$						
	дестилированная вода	3% NaCl	3% Na_2CO_3	3% NaOH	3% HCl	3% H_2SO_4	3% Na_3PO_4
9	55	45	32	31	60,5	51	43
10,5	72	61	48	45,5	78	69	60
15	98	84,5	70	67	100	96	83,5
20	100	95	78	73	100	100	92

Как видно из табл. 2, чем длиннее оксиэтиленовая цепь, тем больше степень гидратации и тем выше температура, необходимая для дегидратации неионных молекул вещества. Более подробно свойства плюроников приведены в работе²¹.

Рафаэль⁵ определял зависимость температур помутнения оксиэтилированных спиртов и октилкрезолов от степени оксиэтилирования при различных концентрациях. Он показал, что увеличение степени оксиэтилирования приводит к линейному возрастанию температур помутнения, и при одной и той же степени оксиэтилирования температуры помутнения выше в концентрированных растворах.

Температура помутнения зависит от распределения по длинам оксиэтиленовых цепей. Если в составе оксиэтилированного вещества много низкомолекулярных продуктов, то температура помутнения низкая, а вещества с узким распределением более гидрофильны и имеют высокую температуру помутнения²².

При добавлении в растворы оксиэтилированных веществ некоторых электролитов происходит значительное понижение растворимости и температур помутнения. Так, например, Кноулис и Крупин²³, изучая температуры помутнения водных растворов ионилфенолов с различной степенью оксиэтилирования в присутствии электролитов, получили результаты, приведенные в табл. 3.

Влияние электролитов заключается, главным образом, в дегидратирующем действии, обусловленном разрушением водородных связей. Однако в ряде случаев проявляется стабилизующее действие электролитов, связанное с катионактивным характером оксиэтилированных веществ. Из табл. 3 видно, что соляная кислота повышает температуру помутнения. Это объясняется тем, что в кислой среде возрастает возможность образования оксониевых ионов, а следовательно, и гидратации. Серная кислота оказывает очень слабое дегидратирующее действие, так как повышение гидратации за счет оксонирования компенсируется десольватирующим действием двухвалентного аниона SO_4^{2-} . Основания вызывают особенно сильную дегидратацию. Катионактивный характер НПАВ сказывается и в том, что на растворимость мало влияет природа катиона, но существенно влияет природа аниона²⁴.

Как показано в работе Дошера, Майерса и Аткинса²⁵, соли щелочноземельных металлов, например кальция, не только не оказывают дегидратирующего действия, но и способствуют растворению НПАВ. Ионы Ca^{2+} , сильно гидратируясь, ориентируют вокруг себя диполи воды так, что они обращены положительным полюсом наружу. Такая ориентация благоприятно отражается на возникновении координационной связи между гидратированными ионами и отрицательными эфирными атомами кислорода, что приводит к повышению гидратации НПАВ. Этим можно объяснить высокую эффективность неионных моющих средств в жесткой воде.

Добавки небольших количеств анионных поверхностно-активных веществ увеличивают температуру помутнения на 10—20°. Это явление Маклай²⁶ объясняет образованием смешанных мицелл анионных и неионных ПАВ. При температурах помутнения неионные детергенты солюбилизируются в этих мицеллах.

Добавки ароматических, полярных алифатических веществ (бензол, фенол, анилин) сильно понижают температуру помутнения^{26—28}. Понижение температуры помутнения в присутствии полярных добавок объясняется тем, что солюбилизируясь в мицеллах неионного детергента, эти вещества как бы повышают удельный вес гидрофобной части детергента, тем самым уменьшая гидратацию и, следовательно, понижая температуру помутнения.

IV. ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ПОВЕРХНОСТНЫЕ ПЛЕНКИ

На примере оксиэтилированных спиртов жирного ряда^{5, 29}, алкилфенолов^{5, 30}, плюроников³¹, было показано, что минимальное поверхностное натяжение водных растворов в пределах данного ряда возрастает с увеличением степени оксиэтилирования и уменьшается при увеличении числа углеродных атомов в гидрофобной цепи. Изменение поверхностной активности качественно следует правилу Траубе, т. е. возрастает при увеличении числа углеродных атомов в гидрофобной цепи. При увеличении степени оксиэтилирования поверхностная активность понижается. В табл. 4 приведены данные для плюроников, подтверждающие сделанные обобщения.

При возрастании температуры минимальное поверхностное натяжение водных растворов НПАВ падает, а поверхностная активность неионных веществ возрастает. Эта особенность связана с дегидратацией молекул НПАВ при повышении температуры.

В работе Грука с сотрудниками³⁰ получены изотермы поверхностного натяжения пара-*трет*-октилфенолов с нормальным распределением и индивидуальных пара-*трет*-октилфенолов, синтезированных специ-

альными методами⁴. Пользуясь этими изотермами авторы определили минимальное поверхностное натяжение σ_{ck} и площади, занимаемые молекулами в предельно насыщенном слое в зависимости от степени оксиэтилирования (рис. 1, а и 1, б). Как видно из рис. 1, а, поверхностное натяжение, соответствующее c_k индивидуальных продуктов выше,

ТАБЛИЦА 4

Поверхностное натяжение (дин/см) ряда плюроников при 30° в зависимости от концентрации водных растворов³¹

Условное обозначение плюроника	Концентрация %			
	1	0,1	0,01	0,001
L-44	41,2	45,2	47,2	52,5
L-62	34,5	37,1	42,0	45,6
L-64	36,0	40,0	43,8	48,6
F-68	43,6	46,6	47,4	64,0

чем смесей с нормальным распределением, так как в последнем случае на границе раствор — воздух происходит преимущественная адсорбция более поверхностно-активных компонентов с меньшей степенью оксиэтилирования.

Сравнивая поверхностную активность различных классов оксиэтилированных веществ Шёнфельд приходит к выводу, что наиболее поверхностно-активны оксиэтилированные спирты и фенолы. Вригли, Смит и Стиртон³¹ изучали поверхностное натяжение 1%-ных растворов оксиэтилированных жирных кислот и жирных спиртов с различной длиной оксиэтиленовой цепи. При одинаковом числе атомов углерода в гидрофобной части и одинаковом числе оксиэтиленовых групп в гидрофильной части поверхностное натяжение выше у оксиэтилированных спиртов. Например, для гексадеканола со степенью оксиэтилирования 15, 20 и 30 поверхностное натяжение равно 36,4; 38,2 и 40,2 дин/см соответственно, а для пальмитиновой кислоты с теми же степенями оксиэтилирования — 34,2; 35,8 и 38,4 дин/см.

Чтобы определить характер ориентации неионных поверхностно-активных веществ на границе воздух — вода, ряд исследователей изучали поверхностные пленки водных растворов полиоксиэтилированных алифатических спиртов³² и алкилфенолов^{19, 28, 33–36}.

Способ упаковки и ориентация полярных групп в этих поверхностных пленках устанавливались по поверхностному натяжению и по поверхностным потенциалам, а также снятием двухмерных диаграмм состояния пленок³². Шик³³, применяя уравнение Гиббса и используя изотермы поверхностного натяжения,

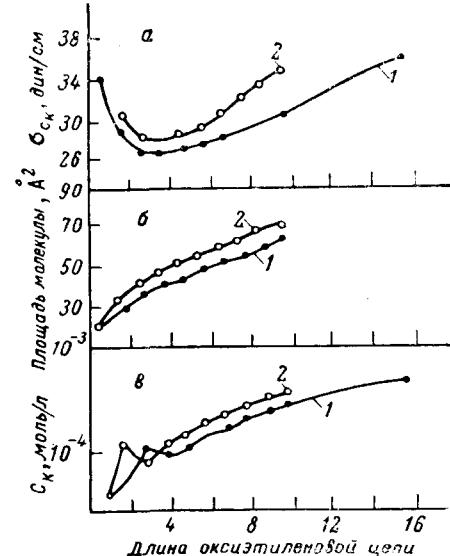


Рис. 1. Поверхностное натяжение при c_k (а), площадь, занимаемая молекулой (б) и c_k (в) в зависимости от длины цепи индивидуальных ОП (2) и смесей с нормальным распределением (1)³⁹

установил зависимость площади адсорбированной поверхностной пленки от поверхностного давления π для двух гомологических рядов оксиэтилированных НПАВ.

Площади молекул в адсорбированных пленках при $\pi=20 \text{ дин}/\text{см}$ приведены в табл. 5. В этой же таблице приведены данные, полученные Ланге³⁵ для насыщенной адсорбированной пленки и данные Шика для

ТАБЛИЦА 5

Площади, занимаемые молекулами в поверхностных пленках неионных детергентов

Гидрофобная группа	Степень оксиэтилирования	Площадь, занимаемая молекулой, \AA^2		
		адсорбированная пленка		нерасторимая пленка
		$\pi=20 \text{ дин}/\text{см}$	$\pi_{\text{так}}, \text{дин}/\text{см}$	
<i>n</i> -Додеканол	0	—	—	25
	4	44	—	—
	5	—	54	—
	7	48	59	65
	9	—	71	—
	12	—	77	—
	14	65	—	160
	23	82	—	—
	30	107	—	265
	—	—	—	—
<i>n</i> -Октадеканол	0	—	—	20
	5	42	—	70
	14	94	—	160
	100	150	—	960

нерасторимых поверхностных пленок тех же НПАВ. Из табл. 5 видно, что площадь, занимаемая молекулой оксиэтилированных *n*-додеканола и *n*-октадеканола значительно больше площади поперечного сечения алифатических углеводородов (20 \AA^2), или бензольного кольца (25 \AA^2) и увеличивается с ростом длины оксиэтиленовой цепи. Следовательно, вертикальная ориентация оксиэтиленовой цепи исключается. Изменения в структуре гидрофобных групп при постоянном молярном содержании окиси этилена мало влияют на площадь, занимаемую молекулой. Исходя из этих результатов могут быть предложены две возможных конфигурации молекул НПАВ в адсорбированных поверхностных пленках: молекулы ориентируются таким образом, что гидрофобные группы находятся над поверхностью раздела, а оксиэтиленовые группы либо лежат на поверхности фаз, либо образуют клубки в водной фазе. Для того, чтобы выбрать одну из двух возможных ориентаций было проведено сравнение молекулярных площадей, занимаемых молекулами неионных детергентов в адсорбированных поверхностных пленках с соответствующими молекулярными площадями в нерастворимых поверхностных пленках³⁵. В последнем случае субстратом служил насыщенный раствор нитрата натрия или 29%-ный раствор хлористого натрия.

В обоих гомологических рядах площади, занимаемые молекулами, при сравнимом поверхностном давлении увеличиваются с ростом длины оксиэтиленовых цепей, в то время как различие в структурах гидрофобных групп при постоянной степени оксиэтилирования мало влияет на площади молекул в насыщенных пленках. Из этого должно было бы следовать, что гидрофобные группы ориентируются над поверхностью раз-

дела, а оксиэтиленовые цепи лежат на поверхности. Однако молекулярные площади в нерастворимых поверхностных пленках намного превышают соответствующие значения в адсорбированных поверхностных пленках, и следовательно, горизонтальная ориентация тоже исключается. Эти рассуждения привели авторов к выводу о том, что молекулы поверхностно-активного вещества ориентируются на границе раздела воздух — вода гидрофобными группами над поверхностью раздела, а оксиэтиленовые цепи образуют клубки в водной фазе. Размеры клубков увеличиваются с ростом числа сегментов в оксиэтилированной цепи.

Эти выводы были подтверждены и дополнены при изучении поверхностных потенциалов для полиоксиэтилированных *n*-додеканолов и *n*-октадеканолов с различной длиной оксиэтиленовой цепи¹⁹.

Было выяснено, что прирост поверхностного потенциала и, следовательно, размеров клубка, падает при увеличении степени оксиэтилирования. Последнее связано с полимерным характером оксиэтиленовой цепи. На рис. 1, б приведено изменение площади, занимаемой молекулой паратрет.-октилфенолов в зависимости от длины оксиэтиленовой цепи. Как видно, площадь возрастает нелинейно, хотя в пределах от 3 до 10 оксиэтиленовых групп отклонение от линейного характера незначительно. Ван Вурст Вадер³⁷ на основании предположения о том, что гидратированные молекулы оксиэтилированных веществ в адсорбционных слоях образуют статистические конфигурации, пришел к выводу, что площадь молекулы при насыщении пропорциональна \sqrt{t} , где *t* — степень оксиэтилирования. Эта закономерность подтверждена им на примере оксиэтилированных алкилфенолов. В работе Ланге³² такая же зависимость получена для оксиэтилированного додецилового спирта.

В уже цитированной работе Грука³⁰ на основании измерений межфазного напряжения на границе водный раствор НПАВ — изооктан найдена площадь, занимаемая молекулой на межфазной границе в зависимости от степени ее оксиэтилирования (рис. 2). Для индивидуальных веществ площади, занимаемые молекулой на границе раствор — углеводород, близки к их значениям на границе раствор — воздух. Для смесей с нормальным распределением площадь молекулы на границе раствор — воздух (рис. 1, б) меньше, а на границе раствор — углеводород (рис. 2) больше, чем для соответствующих индивидуальных продуктов. Первое объясняется, как уже говорилось преимущественной адсорбцией на границе раствор — воздух более поверхностно-активных компонентов смеси. Второе — тем, что для смесей с нормальным распределением необходимо учитывать специфическую растворимость различных компонентов смеси в изооктане. Так как компоненты с меньшей степенью оксиэтилирования лучше растворимы в изооктане, они концентрируются в углеводородной фазе и, следовательно, средний молекулярный вес НПАВ, растворенных в воде, возрастает, а значит возрастает и площадь молекулы на межфазной границе. В работе Бехера³⁴ приведены некоторые

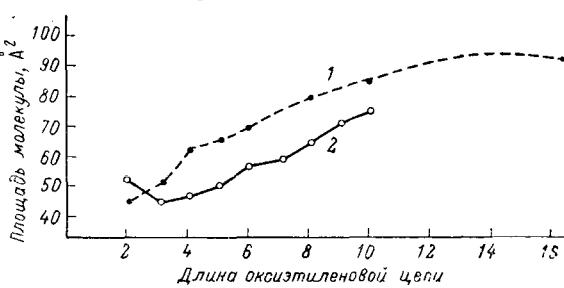


Рис. 2. Площадь, занимаемая молекулой на границе раствор — изооктан в зависимости от длины цепи индивидуальных ОП (2) и смесей с нормальным распределением (1)³⁹

соображения об ориентации неионных поверхностно-активных веществ на границе раздела масло — вода для полиоксиэтилированных лауриловых спиртов и нонилфенолов и о роли водородных связей в этой ориентации.

V. МИЦЕЛЛООБРАЗОВАНИЕ, РАЗМЕР И ФОРМА МИЦЕЛЛ

Мицеллообразование НПАВ исследовано достаточно полно. Для изучения применяли, в основном, оксиэтилированные алифатические спирты и алкилфенолы. Для определения критической концентрации мицеллообразования (c_k) неионных поверхностно-активных веществ применяли несколько методов: метод поверхностного натяжения^{38–43}, метод солюбилизации красителей, метод, основанный на изменении абсорбционного спектра^{40, 43–50}, методы светорассеяния^{40, 41, 50–55} и вязкости^{51, 55}.

В отличие от ионогенных поверхностно-активных веществ, у которых гидрофильная часть молекулы значительно меньше гидрофобной, у неионных оксиэтилированных веществ гидрофильная часть может быть больше гидрофобной. Отсутствие электрического заряда у неионных веществ способствует мицеллообразованию, и поэтому значение c_k для НПАВ значительно ниже, чем c_k для ионных поверхностно-активных веществ, что и видно из табл. 6, в которой приведены значения c_k нескольких гомологических рядов неионных детергентов в водных растворах. Для сравнения укажем, что для додецилсульфата натрия $c_k = 8100$ микромоль/л⁵.

ТАБЛИЦА 6
 c_k и мицеллярные веса неионных детергентов в водных растворах⁵⁶

Гидрофобные группы	Степень оксиэтилирования	Число С атомов в гидрофобной части	c_k микромоль/л	Мицеллярный вес $M_m \cdot 10^{-6}$	Степень ассоциации (n)
Нонилфенол (разветвл.)	10	10,5	75	182	276
	15		110	70	80
	20		140	68	62
	30		185	67	44
	50		280	48	20
<i>n</i> -Додеканол	7	12	50		
	14		55	100	125
	23		60		
<i>n</i> -Октадеканол	30	18	80	82	55
	14		60	330	370
	100		20	465	100

Из всех полученных результатов следует, что c_k увеличивается с ростом длины оксиэтиленовой цепи, т. е. увеличение гидратации или растворимости мешает агрегации неионных поверхностно-активных веществ. Низкие значения c_k *n*-октадеканола 100 по сравнению с *n*-октадеканолом 14 можно объяснить уменьшением растворимости оксиэтиленовой части цепи при очень большой степени оксиэтилирования. Таким образом, общая растворимость неионных детергентов с увеличением длины оксиэтиленовой цепи проходит через максимум. Как показано в ряде работ^{38, 39}, увеличение c_k с возрастанием длины оксиэтиленовой цепи можно выразить уравнением:

$$\ln c_k = BR + K \quad (1)$$

где R — среднее число оксиэтиленовых групп в цепи; B — константа, зависящая от природы гидрофобной группы и уменьшающаяся с ростом

длины гидрофобной цепи; K — константа, зависящая от характера присутствующего электролита и его концентрации.

Для оксиэтилированных нонилфенолов в воде $B=0,056$ и $K=3,87$. В этом случае из формулы (1) следует, что c_k удваивается при увеличении R на 12. Примерно такое же соотношение справедливо и для других классов оксиэтилированных веществ (рис. 1, в)³⁹.

При постоянной длине оксиэтиленовой цепи c_k НПАВ, как и ионогенных детергентов, уменьшается с увеличением длины углеводородной цепи, что связано с увеличением взаимодействия углеводородных цепей, способствующим агрегации. Согласно одной из последних работ Шинода⁵⁷ влияние длины углеводородной цепи на c_k выражается формулой:

$$\log c_k = -\frac{m\omega}{kT} + \text{const}, \quad (2)$$

где m — число атомов углерода в цепи, ω — изменение когезионной энергии при переходе одной метиленовой группы из водного раствора в мицеллу.

При уменьшении гидрофобной цепи на одну CH_2 -группу c_k приблизительно удваивается. Таким образом, по влиянию на c_k 12 групп окиси этилена эквивалентны одной метиленовой группе.

Влияние температуры на c_k растворов НПАВ противоположно обычному влиянию температуры на мицеллообразование. Так как тепловое движение препятствует мицеллообразованию, то с повышением температуры мицеллообразование должно уменьшаться, а c_k — расти. Такова обычная закономерность, которая и наблюдается, за некоторыми исключениями, в растворах ионогенных ПАВ. Для НПАВ характерно уменьшение c_k с возрастанием температуры, т. е. отрицательные тепловые эффекты мицеллообразования.

В работе Шика⁵⁸ с помощью уравнения Клаузиуса—Клапейрона было определено изменение энталпии при мицеллообразовании (ΔH_m) из зависимости c_k от температуры. Пример зависимости $\log c_k$ от $\frac{1}{T}$ для оксиэтилированных спиртов приведен на рис. 3. Как видно из рис. 3, а также как показано в других работах^{41, 59, 60}, для НПАВ характер этой зависимости строго прямолинеен и при мицеллообразовании энталпия растет. Пригодность уравнения Клаузиуса—Клапейрона в случае мицеллообразования означает, что этот процесс в растворах НПАВ следует рассматривать как разделение фаз. Такой подход приложим и для ионных детергентов в присутствии высаливающих электролитов^{60, 61}. Из условий равновесия при c_k следует, что изменение изобарно-изотермического потенциала ΔG_m равно нулю и эн-

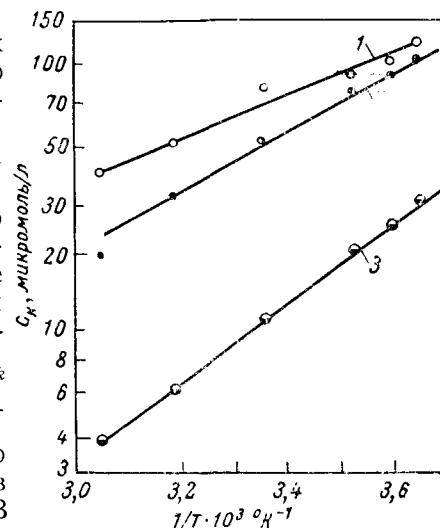


Рис. 3. Прямые $\log c_k = f\left(\frac{1}{T}\right)$ для водных растворов ненонных детергентов⁶⁸

- 1 — $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{30}\text{OH}$;
2 — $n\text{-C}_{12}\text{H}_{25}(\text{OC}_2\text{H}_4)_7\text{OH}$;
3 — $n\text{-C}_{16}\text{H}_{33}(\text{OC}_2\text{H}_4)_{30}\text{OH}$

тропия мицеллообразования может быть вычислена по уравнению

$$\Delta \bar{S}_m = \frac{\Delta \bar{H}_m}{T} \quad (3)$$

Величина $\Delta \bar{H}_m$ положительна, а следовательно и изменение энтропии при мицеллообразовании в растворах НПАВ положительно. Положительное изменение энтропии означает увеличение беспорядка. Так как нельзя предположить, что за счет агрегации мономерных молекул дегидратации в мицеллы происходит увеличение беспорядка в системе, возникает необходимость искать другие причины, объясняющие положительное изменение энтропии. Как следует из работ^{33, 56, 58, 62}, основной причиной повышения энтропии при образовании мицелл может являться десольватация молекул НПАВ при агрегации. Это подтверждается данными табл. 7.

ТАБЛИЦА 7

Парциальные значения энталпии и энтропии мицеллообразования неионных детергентов *⁵⁸

Гидрофобная группа	Степень оксиэтилирования	Растворитель	$\Delta \bar{H}_m$, ккал/моль	$\Delta \bar{S}_m$, кал/моль·град
<i>n</i> -Додеканол	30	H ₂ O	3,7	12,3
<i>n</i> -Додеканол	7	H ₂ O	5,0	16,6
<i>n</i> -Гексадеканол	30	H ₂ O	6,6	21,9
<i>n</i> -Додеканол	30	0,43 M NaCl	6,0	19,9
<i>n</i> -Додеканол	30	0,86 M NaCl	6,5	21,6
<i>n</i> -Додеканол	30	0,86 M NaCNS	4,1	13,6
<i>n</i> -Додеканол	30	0,86 M 1/2Na ₂ SO ₄	9,1	30,2

* Величины получены в интервале температур от 1 до 55°.

Чем больше концентрация электролита и гидратация аниона (CNS⁻<CI⁻<SO₄²⁻), тем сильнее возрастание энтропии. Роль дегидратации видна также при сравнении ΔS_m веществ с различной гидрофильностью (*n*-додеканол-30, *n*-додеканол-7 и *n*-гексадеканол-30). Чем больше гидрофильность, тем труднее осуществляется дегидратация и тем меньше возрастание энтропии при агрегации.

Наряду с десольватацией фактором, повышающим энтропию, может служить увеличение конфигурационной энтропии углеводородной цепи молекулы детергента внутри мицеллы^{36, 64}. В противовес этому, конфигурационная энтропия оксиэтиленовой цепи во внешней оболочке мицеллы меньше, чем ее энтропия в растворе. Из положительного изменения энтропии, наблюдаемого экспериментально, следует, что уменьшение энтропии, происходящее при агрегации молекул неионных детергентов, компенсируется десольвацией, а частично и увеличением энтропии углеводородной цепи.

В табл. 6 и 8 приведены значения мицеллярных весов и соответствующих с неионных детергентов в водных растворах, полученные методами светорассеяния и ультрацентрифугирования⁵⁴. Подобные результаты были получены Манковичем⁶⁵, Двигинсом, Боулном и Даннингом⁶⁶⁻⁶⁸, Элворси и Макфарлейном⁵⁵.

Низкие значения с соответствуют наиболее высоким значениям мицеллярных весов и наоборот, что обычно всегда имеет место в мицеллярных растворах. Степень ассоциации или число молекул в мицелле, определяется как отношение мицеллярного веса к молекулярному весу

поверхностно-активного вещества. Степень гидратации не учитывается, так как она неизвестна.

Из табл. 6 видно, что с ростом длины цепи гидрофобной части молекулы при постоянной степени оксиэтилирования (например, 14 или 15 групп $\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}$) мицеллярные веса и степень агрегации увеличиваются. С увеличением же числа оксиэтиленовых групп (табл. 6 и 8) мицеллярные веса уменьшаются, причем у веществ с низкой степенью оксиэтилирования небольшие изменения в содержании окиси этилена вызывают наиболее значительные изменения в мицеллярных весах. Из изучения смеси фракций с различной степенью оксиэтилирования выясняется, что фракции с большим содержанием окиси этилена изменяют мицеллярный вес намного больше, чем фракции с низкой степенью оксиэтилирования. Таким образом, изменение условий получения полиоксиэтилированных поверхностно-активных веществ может сильно сказываться на их мицеллярном весе в растворах.

ТАБЛИЦА 8

**Средние мицеллярные веса и степень ассоциации
оксиэтилированных лаурилового спирта и нонилфенолов⁵³**

Гидрофобная часть	Степень оксиэтилирования	$c_k \cdot 10^3$, г/л	Мицеллярный вес, $M_m \cdot 10^{-3}$	Степень ассоциации, n
Лауриловый спирт	8	59	68,2	123
	12	65	58,9	81
	18	80	50,6	51
	23	110	48,9	40
Нонилфенол	10	64	66,3	100
	15	77	45,0	52
	30	236	29,7	19

Степень ассоциации уменьшается с увеличением длины оксиэтиленовой цепи. В случае *n*-октадеканолов (табл. 6) при увеличении длины оксиэтиленовой цепи степень ассоциации тоже уменьшается, но мицеллярный вес увеличивается, что объясняется увеличением молекулярного веса поверхностно-активного вещества. Бехером⁵⁴ была найдена прямолинейная зависимость между степенью ассоциации и степенью оксиэтилирования. Уравнения прямых для производных лаурилового спирта и нонилфенола в этом случае соответственно имеют вид:

$$n = 1025/R - 5,1 \quad (4)$$

и

$$n = 1215/R - 22,5 \quad (5)$$

где n — степень ассоциации; R — число оксиэтиленовых групп в цепи.

Уменьшение степени ассоциации с увеличением длины оксиэтиленовой цепи заметили также Кушнер, Хаббард и Доан⁶⁹ для полиоксиэтилированных изооктилфенолов и Штауфф и Распер⁷⁰ для полиоксиэтилированного додецилового спирта. Однако работы^{69, 70} были проведены с фракционированными образцами, а так как распределение полимера во фракционированном образце и в промышленном продукте того же среднего молекулярного веса разное, то эти результаты имеют главным образом теоретическое значение.

Работами Баламбра с сотрудниками⁵⁴ и Манковича⁴⁷ было показано, что с увеличением температуры мицеллярные веса увеличиваются экспоненциально.

В ряде работ были сделаны предположения о форме мицелл в растворах НПАВ^{53, 56, 71–74}. Как и для ионных детергентов, допускалось существование сферических, пластинчатых и цилиндрических мицелл. Бехер⁵³ на основании расчетов поверхности различного вида мицелл для оксиэтилированных нонилфенолов и лаурилового спирта показал, что наиболее вероятна цилиндрическая форма.

Ермилов⁴⁸ предполагает, что существуют две области критической концентрации мицеллообразования: c_k , при которой образуются малые мицеллы сферической формы, и c''_k , при которой образуются большие пластинчатые мицеллы. Однако Левитский, Никитина и Таубман⁴⁹ считают, что в области c_k и c''_k существуют только сферические мицеллы, постулированные Гартли, но количество этих мицелл неодинаково: их

ТАБЛИЦА 9

Влияние концентрации электролитов на c_k растворов полиоксиэтилированных нонилфенолов³³

Концентрация NaCl, моль/л	Понижение c_k , микромоль/л	
	ионилфенол + +15CH ₂ CH ₂ O	ионилфенол + +50CH ₂ CH ₂ O
0,43	45	80
0,86	55	130
1,29	65	180

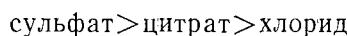
меньше при c_k больше при c''_k . Окончательное равновесное распределение разного рода структурных единиц (молекулы, мицеллы) как в объеме мицеллярных растворов, так и между объемом и адсорбционными слоями, устанавливается при c''_k , и это распределение остается неизменным в широкой области концентраций до возникновения в растворе другого вида мицелл.

Шик, Этлас и Эйрих⁵⁶ определяли форму мицелл неионных поверхностно-активных веществ методами свето-рассеяния и по скорости седиментации. Они предполагают, что в области мицеллярных весов порядка 45 000—100 000 наиболее вероятной формой мицелл является сфера, а для больших мицеллярных весов — диски и палочки. Подобные результаты получил Горкил⁷⁴.

На c_k и размер мицелл в растворах неионных детергентов влияет добавление электролитов. Это влияние аналогично известному из работ Корина и Харкинса⁷⁵, Клевенса⁷⁶ влиянию электролитов на c_k ионных ПАВ. При прибавлении электролитов происходит уменьшение c_k и возрастание размеров мицелл. Детальному изучению влияния электролитов на c_k ионных детергентов посвящены работы Хзиао, Даннинга и Лоренца³⁹, Бехера³⁸, Куриямо⁷⁷, Шика³³.

Как видно из табл. 9, увеличение концентрации NaCl приводит к значительному понижению c_k растворов полиоксиэтилированных нонилфенолов в воде (более значительному, чем для ионных поверхностно-активных веществ).

Бехер³⁸, изучая влияние добавок электролитов на размер мицелл оксиэтилированных производных лаурилового спирта, нонилфенола и тридецилового спирта в присутствии хлоридов Na и Ca, сульфата Na и цитрата Na₃C₆H₅O₇, показал, что замена одновалентного катиона Na⁺ двухвалентным Ca²⁺ не оказывает заметного влияния на размер мицелл и степень ассоциации; изменение же аниона более сильно отражается на этих величинах. Анионы по убыванию активности располагаются в следующий ряд:



Полученные им данные по влиянию электролитов приведены в табл. 10. Мицеллярные веса M_m рассчитывались по уравнению Дебая, а степень ассоциации n — из мицеллярного веса и среднего молекулярного веса

ТАБЛИЦА 10

Влияние электролитов на мицеллярный вес (M_m) и среднюю степень ассоциации (n)³⁸

Исходные продукты	$M_m \cdot 10^{-3}$								n							
	Степень оксиэтилирования								Степень оксиэтилирования							
	8	10	12	15	18	22	23	30	8	10	12	15	18	22	23	30
Полиоксиэтилированный лауриловый спирт																
без электролитов	68,2	—	58,9	—	50,6	—	48,8	—	123	—	81	—	51	—	40	—
NaCl 0,30 N	70,0	—	57,6	—	52,9	—	42,2	—	127	—	79	—	53	—	35	—
0,50 N	77,0	—	50,0	—	45,4	—	40,3	—	140	—	69	—	46	—	33	—
CaCl ₂ 0,30 N	66,1	—	52,4	—	45,0	—	40,2	—	120	—	72	—	45	—	33	—
0,50 N	82,0	—	46,9	—	43,2	—	38,8	—	149	—	63	—	44	—	32	—
Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ 0,30 N	97,0	—	46,3	—	38,3	—	34,5	—	176	—	64	—	39	—	28	—
0,50 N	87,2	—	48,0	—	40,2	—	34,3	—	158	—	66	—	40	—	28	—
Na ₂ SO ₄ 0,30 N	171	—	53,5	—	45,8	—	47,2	—	310	—	73	—	46	—	39	—
0,50 N	472	—	53,5	—	49,5	—	45,0	—	856	—	73	—	50	—	37	—
Полиоксиэтилированный нонилфенол																
без электролитов	—	66,3	—	45	—	—	—	29,7	—	100	—	52	—	—	—	19
NaCl 0,30 N	—	75	—	51	—	—	—	30,7	—	113	—	58	—	—	—	20
0,50 N	—	82,9	—	46,5	—	—	—	24,0	—	126	—	53	—	—	—	16
Полиоксиэтилированный тридекиловый спирт																
без электролитов	—	58,7	—	32,8	—	32,5	—	—	92	—	38	—	28	—	—	—
NaCl 0,30 N	—	70,0	—	40,5	—	33,5	—	—	110	—	47	—	29	—	—	—
0,50 N	—	90,3	—	40,0	—	32,8	—	—	141	—	47	—	28	—	—	—

поверхностно-активного вещества. Увеличение степени ассоциации связано с уменьшением гидратации оксиэтиленовой цепи за счет десольватирующего действия электролитов. Однако такое влияние электролитов, как это видно из табл. 10, имеет место только в растворах веществ с низкой степенью оксиэтилирования. Для веществ с высокой степенью оксиэтилирования прибавление электролитов в ряде случаев даже уменьшает степень ассоциации, хотя, как видно из табл. 9, c_k при прибавлении электролитов уменьшается также и при высокой степени оксиэтилирования. Бехер предполагает, что влияние электролитов заключается не только в их действии на гидрофильный характер полиоксиэтиленовой цепи, но и на заряд мицелл, обусловленный образованием иона гидроксония.

VI. ОБРАЗОВАНИЕ СМЕШАННЫХ МИЦЕЛЛ. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Курияма с сотрудниками⁷⁸ определил мицеллярные веса для смесей неионных и ионных поверхностно-активных веществ в 0,2 M растворе хлористого натрия при различных температурах.

Полученные результаты приведены в табл. 11.

ТАБЛИЦА 11

Мицеллярные веса смешанных мицелл додецилсульфата натрия и метоксиполиоксиэтилендодецилового эфира⁷⁸

Темпера- тура, °C	Вес. % додецилсульфата в смеси детергентов						
	0	5	20	40	60	80	100
30	61 000	60 200	53 600	45 500	40 000	37 600	31 800
50	71 000	66 900	54 000	41 700	36 200	31 700	26 600
70	92 200	86 100	57 300	43 900	33 800	28 300	23 100

Как известно, мицеллярный вес неионных поверхностно-активных веществ увеличивается с ростом температуры, а у ионных — уменьшается.

В смесях неионных и ионных поверхностно-активных веществ увеличение мицеллярного веса неионных детергентов подавляется с увеличением количества добавленного ионного ПАВ. Когда количество добавленного ионного ПАВ превышает определенную величину ($\approx 20\%$), мицеллярные веса уменьшаются с ростом температуры. Эту зависимость авторы⁷⁸ объясняют следующим образом. Образование мицелл в растворах неионных поверхностно-активных веществ определяется двумя факторами: силами когезии между олеофильными группами и сродством гидрофильных групп к молекулам воды. При любой температуре устанавливается соответствующий баланс между силами гидратации и когезии и образуются мицеллы определенного размера. В случае ионных ПАВ образование мицелл связано с балансом электрических сил ионизированных групп и сил когезии углеводородной цепи.

В смесях ионных и неионных детергентов в растворе образуются смешанные мицеллы. В зависимости от соотношения количеств ионных и неионных детергентов в смеси баланс между электрическими силами, силами когезии и гидратацией может изменяться в ту или другую сторону с ростом температуры. Как и следует из полученных результатов (табл. 11), мицеллярные веса увеличиваются с ростом температуры до определенного состава смеси ионных и неионных ПАВ, а затем уменьшаются.

Добавленные в раствор неионных детергентов ионогенные вещества могут влиять на равновесие сил когезии и электрических сил двумя пу-

тями: 1) проникая в мицеллу и изменяя ее структуру и 2) растворяясь в водной фазе и, таким образом, изменяя окружающую мицеллы среду²⁵.

Солюбилизацию *n*-декана и *n*-деканола в растворах оксиэтилированных дециловых спиртов общей формулы $C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_nOCH_3$ ($n=8$ и 12 при различных температурах изучал Курияма^{79, 80}. О солюбилизации, как это видно из табл. 12, судили по изменению мицеллярных весов.

ТАБЛИЦА 12

Влияние солюбилизата на структуру мицелл⁸⁰

Поверхностно-активное вещество (<i>S</i>)	Солюбилизат (<i>H</i>)	<i>H/S</i> , вес. %	Критическая концентрация мицеллообразования $c_k \cdot 10^{-2}$ г/100 мл	Мицеллярные веса, $M_m \cdot 10^{-3}$	Число молекул ПАВ в мицелле	Число молекул солюбилизата в мицелле
$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_8OCH_3$	<i>n</i> -Декан	0	6,0	43,1	83	0
		1,32	5,7	45,6	87	4
		2,33	5,4	47,8	90	8
		3,46	5,2	50,5	94	11
		3,78	5,1	52,0	96	13
		4,93	4,8	57,5	105	19
		(12,0)	4,0	88,5	158	46
	<i>n</i> -Деканол	(150)	4,0	90,7	162	47
		3,40	5,2	47,8	89	10
		6,19	4,5	51,3	93	19
		8,50	4,0	61,3	109	30
		11,42	3,3	90,9	157	59
$C_{10}H_{21}(OC_2H_4)_{12}OCH_3$	<i>n</i> -Декан	16,61	2,0	21,3	351	192
		0	9,5	42,9	65	0
		1,4	9,2	44,8	67	4
		2,58	9,0	51,5	76	9
		3,31	8,8	54,3	80	12
	<i>n</i> -Деканол	5,67	8,4	52,6	75	18
		10,18	7,5	62,9	86	37
		17,12	6,3	12,2	158	113

В случае *n*-декана мицеллярные веса увеличиваются с ростом его солюбилизации до определенного предела насыщения и затем не изменяются. Полученные данные указывают на то, что рост мицеллярных весов обусловливается не простым вхождением молекул солюбилизата в существующие мицеллы, но и увеличением числа молекул поверхностно-активного вещества, составляющих мицеллу. Таким образом, процесс солюбилизации связан с перестройкой мицелл. Эти результаты согласуются с данными, приведенными в работе⁸¹.

Манкович⁴⁷, изучая мицеллярную солюбилизацию оксиэтилированных алкилфенолов, нашел, что этот процесс экспоненциально зависит от температуры.

VII. ГИДРОФИЛЬНО-ЛИПОФИЛЬНЫЙ БАЛАНС (ГЛБ)

Решающее значение для описанных в предыдущих разделах поверхностных и объемных свойств неионных ПАВ и, следовательно, для их применения имеет относительная эффективность двух противоположных групп молекулы — гидрофильной и гидрофобной (липофильной), так называемый гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ). В отличие от ионных ПАВ, ГЛБ которых сильно зависит от содержания в среде электролитов, ГЛБ неионных ПАВ сравнительно постоянен и зависит лишь от строения молекулы.

Количественная эмпирическая характеристика ГЛБ введена в 1949 г. Гриффином⁸² и в последнее десятилетие широко используется как руководящий принцип при получении эмульсий и при других применениях ПАВ. Краткое описание системы ГЛБ имеется в книге Шенфельда⁵, а более подробное в статье Ялина и Гобжила⁸³. Согласно классификации Гриффина, каждое ПАВ характеризуется определенным значением числа ГЛБ, которое может изменяться в пределах от 1 до 40. Чем выше число ГЛБ, тем больше гидрофильность ПАВ. Наименьшим значением числа ГЛБ, равным 1, обладает олеиновая кислота, а наибольшим значением лаурилсульфат Na — число ГЛБ этого соединения равно 40. Число ГЛБ определяет область применения ПАВ, а именно:

Число ГЛБ	Применение
3—6	Эмульсии вода/масло
7—9	Смачиватели
8—18	Эмульсии масло/вода
13—15	Моющие вещества
15—18	Солюбилизаторы

Следует подчеркнуть, что значение числа ГЛБ, определяя область применения ПАВ, не характеризует достаточно полно его эффективность. Одним и тем же числом ГЛБ могут обладать ПАВ различной химической природы, из которых одни эффективнее других. Система ГЛБ позволяет определить, какой показатель необходим для данного процесса и тем самым ограничить круг исследуемых веществ. Показатели ГЛБ определяют по эмульгирующему действию. При этом надо иметь ввиду, что число ГЛБ характеризует не только эмульгатор, но и эмульгируемое «масло». За так называемое необходимое число ГЛБ «масла» принимают значение числа ГЛБ эмульгатора, который образует с этим маслом наиболее устойчивую эмульсию. Чтобы определить необходимое число ГЛБ «масла» пользуются тем, что число ГЛБ аддитивно изменяется при применении смеси двух ПАВ. Если приготовить ряд эмульсий данного «масла», используя в качестве эмульгаторов смеси двух ПАВ, значение числа ГЛБ каждого из которых известно, и определить устойчивость полученных эмульсий, то можно вычислить число ГЛБ оптимальной смеси (необходимое число ГЛБ «масла»), пользуясь следующей формулой:

$$\text{ГЛБ}_1 X + \text{ГЛБ}_2 (1 - X) = \text{ГЛБ}^*, \quad (6)$$

где X — весовая доля первого эмульгатора в смеси.

Эмульгируя «масло» с известным необходимым числом ГЛБ_m смесью двух эмульгаторов, значение числа ГЛБ₁ одного из которых известно, а другого — необходимо определить, можно найти оптимальное соотношение этих эмульгаторов и по формуле (6) вычислить интересующую нас величину ГЛБ₂. Значения чисел ГЛБ некоторых эмульгаторов и масел, определенные экспериментально, приведены в табл. 13.

Методика определения чисел ГЛБ Гриффина очень трудоемка, в связи с чем в работе⁸⁴ предложена техника быстрого определения чисел ГЛБ эмульгаторов и необходимых ГЛБ «масел» с использованием центрифуги.

При экспериментальном определении чисел ГЛБ указанными методами используется высокая концентрация эмульгатора (5% от суммар-

* В этой формуле, как и во всех последующих, через ГЛБ обозначаются числа ГЛБ соответствующих веществ.

ного объема дисперсной фазы и дисперсионной среды) и поэтому такой показатель учитывает влияние на устойчивость эмульсии строения молекулы эмульгатора и природы дисперсной фазы, но не характеризует влияния концентрации эмульгатора.

В более поздней работе Гриффина⁸⁵ при использовании различных лип НПАВ для эмульгирования одного и того же масла удалось показать, что максимум устойчивости наблюдается при одинаковом во всех

ТАБЛИЦА 13

Числа ГЛБ⁸²

Эмульгаторы	Число ГЛБ	Масла	Число ГЛБ
Олеат Na	18	Четыреххлористый углерод	9
Олеат K	20	Парафин	9
Олеиновая кислота	1,8	Керосин	12,5
Слан 80	4,3	Цетиловый спирт	13
Слан 60	4,7	Диметилфталат	15
Слан 20	8,6	Ортофенилфенол	15,5
Твин 81	10,0	Стеариновая кислота	17,0
Твин 60	14,9		
Твин 80	15,0		
Твин 20	16,7		
Оксиэтилированный нонилфенол-7	9,9		
Оксиэтилированный нонилфенол-15	16,1		

случаях весовом проценте гидрофильного вещества в смеси. По существу, следовательно, ГЛБ НПАВ является функцией весовой доли гидрофильной части в молекуле. Основываясь на этом наблюдении, удалось вывести формулы для расчета чисел ГЛБ, которые оказались различными для веществ различной химической природы. Так, например, число ГЛБ простых эфиров вычисляется по формуле

$$\text{ГЛБ} = 20 \left(1 - \frac{s}{A} \right), \quad (7)$$

где s — число омыления, A — кислотное число.

Для продуктов оксиэтилирования, гидрофильная часть которых состоит из окиси этилена, справедлива формула

$$\text{ГЛБ} = \frac{E}{5}, \quad (8)$$

где E — вес. % окиси этилена.

В работе Дэвиса⁸⁶ приведен предложенный Гриффином удобный способ вычисления чисел ГЛБ по химическому составу с помощью так называемых групповых чисел. Расчет проводят по следующей формуле:

$$\text{ГЛБ} = \sum N_{\text{гидрофильн}} - n \cdot N_{\text{CH}_2} + 7, \quad (9)$$

где $\sum N_{\text{гидрофильн}}$ — сумма групповых чисел гидрофильных групп, n — число групп — CH_2 — в молекуле, N — групповое число для CH_2 .

Значения групповых чисел приведены в табл. 14.

Приведенные числа не годятся для очень больших молекул оксиэтилированных веществ; на практике степень оксиэтилирования 20 является верхним пределом величины числа ГЛБ таких молекул. Рассчитанные по формуле (9) значения числа ГЛБ ряда веществ хорошо совпа-

дают с найденными экспериментально значениями. В некоторых случаях⁸⁷ вместо чисел ГЛБ рассчитывается так называемое приближенное число ГЛБ. Приближенное значение числа ГЛБ является отношением числа групп окиси этилена в гидрофильной цепи к числу углеродных атомов в прямой цепи гидрофобной группы. Бензольное кольцо в этих расчетах приравнивается к 3,5 углеродным атомам. Следует иметь

ТАБЛИЦА 14

Групповые числа для подсчета чисел ГЛБ⁸⁶

Группы	Групповое число	Группы	Групповое число
Гидрофильные группы			
$-\text{SO}_4^{\text{-}}\text{Na}^+$	38,7	$-\text{O}-$	1,3
$-\text{COO}^{\text{-}}\text{K}^+$	21,4	Гидроксил (сорбитановое кольцо)	0,5
$-\text{COO}^{\text{-}}\text{Na}^+$	19,1	Липофильные группы	
N (третичные амины)	9,4	$-\text{CH}-$	-0,475
Эфирная группа (сорбитановое кольцо)	6,8	$-\text{CH}_2-$	-0,475
Эфирная группа	2,4	CH_3-	-0,475
$-\text{COOH}$	2,1	$\text{CH}-$	-0,475
Гидроксил	1,9	Сложные группы	
		$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$	0,33
		$-(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})-$	-0,15

в виду, что недостатком всех расчетных формул является то, что они исходят из стехиометрического состава и не учитывают изомерии.

Существует много работ, посвященных установлению связи между эмпирическим числом ГЛБ, характеризующим области применения ПАВ, и их физико-химическими свойствами, такими как растворимость в воде и различных растворителях⁵, распределение между обеими фазами эмульсии⁸⁶, образование нерастворимых комплексов⁸⁸, температура помутнения⁴, поверхностное и межфазное натяжение^{89, 90}, c^k ⁴², энергия гидратации и электрический потенциал⁸⁶.

ТАБЛИЦА 15

Приближенное значение чисел ГЛБ ПАВ с различной растворимостью в воде

Растворимость в воде	Число ГЛБ
Не диспергируются	1—4
Слабо диспергируются	3—6
После сильного встряхивания образуется молочная дисперсия	8—10
Самопроизвольно диспергируются до молочной дисперсии	10—13
Прозрачные растворы	13

Растворимость в воде, как это видно из табл. 15, является весьма приближенной характеристикой ГЛБ. Прямой связи между растворимостью и числом ГЛБ, как указывается в работе⁹⁰, не существует. Два эмульгатора с одинаковым числом ГЛБ могут обладать различной растворимостью.

Растворимость в воде, как это видно из табл. 15, является весьма приближенной характеристикой ГЛБ. Прямой связи между растворимостью

на том, что в присутствии НПАВ изменяется растворимость воды в смеси органических растворителей, например диоксана и бензола. Водные числа характеризуют числом миллилитров дистиллированной воды, которое нужно добавить к содержащей НПАВ смеси растворителей до появления исчезающей мутти. Водные числа смесей ПАВ являются алгебраически аддитивными и прямо пропорциональны числам ГЛБ для данного класса веществ. Коэффициенты в уравнениях прямой различны для различных классов веществ.

Характеристикой ГЛБ индивидуальных ПАВ может также служить коэффициент распределения R_f между стационарной водной фазой и подвижной органической фазой при хроматографии на бумаге или на гидрофобизированной бумаге⁹⁰. Имеется прямое соотношение между R_f и числом ГЛБ. К сожалению, этот метод не пригоден для смеси эмульгаторов, так как происходит их разделение на отдельные компоненты².

Рассматривая связь между скоростью коалесценции эмульсии масла в воде и вода в масле, числом ГЛБ и растворимостью эмульгатора в каждой из фаз эмульсии, Дэвис⁸⁶ пришел к выводу, что число ГЛБ связано с распределением эмульгатора между двумя фазами следующим соотношением:

$$\text{ГЛБ} = 7 = 0,36 \ln \cdot \frac{c_w}{c_m}, \quad (10)$$

где c_w и c_m — растворимость эмульгатора в воде и масле.

Если эмульгатор преимущественно растворим в воде, то число ГЛБ > 7 , и, наоборот, если эмульгатор преимущественно растворим в масле, то число ГЛБ < 7 .

Методы характеристики ГЛБ Карабиноса и Ютака Танака⁸⁸, описанные в статье последнего, основаны на том, что при титровании водных или спиртовых растворов НПАВ раствором фенола образуется нерастворимый комплекс этих двух веществ и раствор мутнеет. Количество раствора фенола, необходимое для достижения конца титрования, называется числом помутнения. Числа помутнения возрастают с увеличением длины оксиэтиленовой цепи. Интересно, что между числом помутнения по Ютака Танака и числом ГЛБ, независимо от класса соединения, существует прямо пропорциональная зависимость. Уравнение соответствующей прямой следующее:

$$\text{ГЛБ} = 0,89 A + 1,11 \quad (11)$$

где A — число помутнения.

Характеристикой ГЛБ в пределах данного класса соединений может служить температура помутнения, она тем выше, чем больше гидрофильность вещества.

Можно было предположить, что необходимое число ГЛБ масла равно числу ГЛБ того эмульгатора, который наиболее сильно снижает межфазное натяжение. Вахс и Рейше⁹⁰, исследуя устойчивость эмульсий ундекана в воде в присутствии смесей эмульгаторов с ГЛБ от 2 до 17 и межфазное натяжение на границе ундекана и растворов соответствующих смесей эмульгаторов, нашли, что оптимальное значение числа ГЛБ, независимо от состава смеси эмульгаторов, равно 9,5. Межфазное натяжение при этом значении числа ГЛБ в ряде случаев проходит через минимум. Однако в других случаях при изменении ГЛБ межфазное натяжение непрерывно изменяется, не проходя через экстремальные значения. В работе Бехера³⁴ получены такие же результаты при изучении зависимости межфазного натяжения от степени оксиэтилирова-

ния. Следовательно, межфазное натяжение не является единственным фактором, определяющим устойчивость эмульсии и необходимое число ГЛБ масла. Росс, Чен, Бехер и Ранауто⁸⁹ в своем исследовании пришли к выводу, что влияние межфазной энергии на энергетический баланс при образовании эмульсий нельзя отрицать. Однако низкое межфазное натяжение — необходимое, но недостаточное условие устойчивости. Другое условие устойчивости эмульсии типа масло в воде заключается в том, что коэффициент растекания S_1 должен иметь небольшое отрицательное значение (от 0 до -5). Коэффициент растекания показывает, как происходит растекание масла по поверхности 1%-ного раствора эмульгатора в воде и вычисляется по формуле

$$S_1 = \sigma_{p-pa} - (\sigma_m + \sigma_{m-f}), \quad (12)$$

где σ_{p-pa} — поверхностное натяжение раствора эмульгатора в воде; σ_m — поверхностное натяжение масла; σ_{m-f} — межфазное натяжение на границе раствора эмульгатора в воде и масла.

Из данных работы вытекает, что коэффициент растекания изменяется прямо пропорционально числу ГЛБ эмульгатора. Результаты для границы касторовое масло — водный раствор эмульгатора представлены на рис. 4. Указанная работа позволяет заменить трудоемкий и не всегда точный метод определения числа ГЛБ эмульгатора измерениями физико-химических констант системы дисперсная фаза — раствор эмульгатора в дисперсионной среде.

В работе Вахс и Хайано⁴² на примере моноэфиров сахарозы и насыщенных жирных кислот экспериментально найдено, что ГЛБ данного класса соединений прямо пропорционален логарифму c_k . Такое же уравнение было выведено этими авторами расчетным путем из сопоставления приведенных выше уравнений для расчета ГЛБ Гриффина⁹, с одной стороны, и эмпирического уравнения (2), выражающего зависимость c_k от длины углеводородной цепи — с другой. Таким образом показана спра

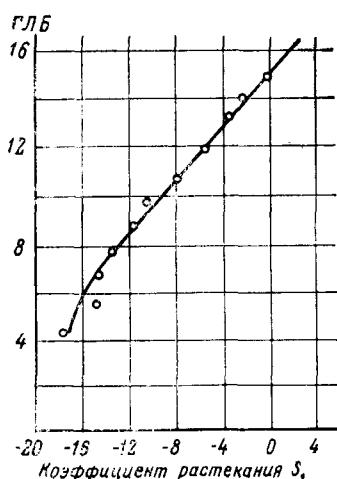


Рис. 4. Коэффициент растекания S_1 касторового масла на поверхности 1%-ных растворов ПАВ с различным ГЛБ⁹⁹

вездливость уравнения Гриффина. Найденное соотношение между числом ГЛБ и c_k позволяет определять величины чисел ГЛБ стереоизомеров моноэфиров, что, как указано выше, нельзя осуществить с помощью расчетных формул.

В докладе Дэвиса на втором конгрессе по поверхностно-активным веществам в Лондоне⁸⁶ сделана попытка дать количественное кинетическое обоснование системе ГЛБ. Вывод Дэвиса основан на предположении, высказанном Ребиндером⁹² о том, что при эмульгировании образуются эмульсии как масло/вода, так и вода/масло, причем характер конечной эмульсии зависит от того, какая из образующихся эмульсий скорее коалесцирует. Дэвис рассмотрел скорость коалесценции (R_1) двух капель масла, разделенных водой, и скорость коалесценции (R_2) двух капель воды, разделенных маслом в присутствии эмульгатора. Он принял, что скорость R_1 зависит от гидродинамического фактора A_1 , энергетического барьера, связанного с электрическим потенциалом Φ_0 , и энергетического барьера $\Sigma\epsilon_h$, равного сумме энергий гидратации

полярных групп, который необходимо преодолеть, чтобы удалить с поверхности гидратационные слои воды. В общем случае скорость слияния капель масла уменьшается как за счет заряда, так и гидратации, и уравнение имеет вид

$$R_1 = A_1 e^{-\frac{0,24\psi_0^2 - \theta \Sigma \epsilon_h}{RT}}, \quad (13)$$

где θ — часть занятой поверхности.

Обратная система из двух капель воды в неполярном масле будет коалесцировать, если при сближении капель воды выдавится прослойка масла. Скорость коалесценции R_2 будет зависеть от гидродинамического фактора A_2 , от барьера, создаваемого каждой группой $-\text{CH}_2-$ при переходе в воду (по данным работы⁹³ он равен 300 кал), от числа n групп $-\text{CH}_2-$ и от доли поверхности, занятой эмульгатором θ

$$R_2 = A_2 e^{-\frac{2n\theta \cdot \frac{300}{RT}}{}} . \quad (14)$$

Комбинируя уравнения (13) и (14) и предположив, что $A_1 = A_2$ (т. е. вязкости и фазовые объемы масла и воды равны), можно получить уравнение:

$$RT \ln \frac{R_2}{R_1} = 0,24\psi_0^2 + \theta \Sigma \epsilon_h - 600 \cdot n \cdot \theta \quad (15)$$

Выделяя n из уравнений (9) и (15) и сопоставляя правые части полученных уравнений почленно, Дэвис пришел к системе трех уравнений:

$$\ln \frac{R_2}{R_1} = 2,20 (\text{ГЛБ} - 7) \quad (16)$$

$$\Sigma N_{\substack{\text{гидрофильн} \\ \text{гидратир}}} = \frac{\Sigma \epsilon_h}{1260} \quad (17)$$

$$\Sigma N_{\substack{\text{гидрофильн} \\ \text{заряж}}} = 1,9 \cdot 10^{-4} \frac{\psi_0^2}{\theta} . \quad (18)$$

где $\Sigma N_{\substack{\text{гидрофильн} \\ \text{гидратир}}}$ — сумма групповых чисел гидрофильных гидратированных групп, а $\Sigma N_{\substack{\text{гидрофильн} \\ \text{заряж}}}$ — то же для гидрофильных заряженных групп.

Эти уравнения показывают, что система ГЛБ основана на прочной кинетической базе. ГЛБ определяет скорость коалесценции. Для эмульсий масло/вода числа ГЛБ > 7 , для эмульсий вода/масло числа ГЛБ < 7 . При числе ГЛБ, равном 7 или 0, близком к нулю, ни одна из эмульсий не обладает устойчивостью. Уравнения (17) и (18) показывают роль гидратационной энергии и заряда для характеристики ГЛБ поверхностно-активного вещества. Как видно из уравнения (18), число ГЛБ заряженной группы зависит от ψ_0 , а последний изменяется даже при небольшом изменении концентрации электролитов в системе. Следовательно, доля заряженных групп в величине числа ГЛБ анионактивных и катионактивных ПАВ, как об этом уже говорилось, не строго постоянна, а значит непостоянна и их число ГЛБ. Для неионных ПАВ значения чисел ГЛБ в меньшей мере зависят от концентрации электролитов.

Дерягин⁹⁴, выступая в дискуссии по докладу Дэвиса, указал, что неправильно выражать влияние гидрофильных групп эмульгаторов на

устойчивость эмульсии масло в воде, как простую сумму гидратационных энергий этих групп. На самом деле действие гидрофильных групп определяется отталкивающими силами, которые возникают под общим влиянием этих групп в водных полимолекулярных слоях, окружающих поверхность капель.

Изложенные работы позволяют оценить роль ГЛБ как фактора, характеризующего связь между строением молекулы эмульгатора и его сродством к дисперсной фазе и дисперсионной среде эмульсии. Следует подчеркнуть, что величина чисел ГЛБ ПАВ, как это было указано в начале раздела, играет существенную роль не только при эмульгировании, но и в других процессах, протекающих в дисперсных системах. Так, например, величина числа ГЛБ неионного стабилизатора, как показано в работе Шика и Бейера⁸⁷, характеризует устойчивость пен. В каждом гомологическом ряду НПАВ устойчивость пен проходит через максимум при некотором критическом значении чисел ГЛБ. Это объясняется тем, что сопротивление прорыву пленки стабилизатора зависит от величины когезии адсорбированных молекул, а последняя проходит через максимум при увеличении степени оксиэтилирования.

Пример использования чисел ГЛБ при выборе эмульгаторов для эмульсионной полимеризации приводится в статье Геральда и сотрудников⁹⁵. Была изучена устойчивость латексов, размер частиц, вязкость и скорость конверсии в зависимости от чисел ГЛБ для эмульсионной полимеризации стирола и винилацетата. Для этой цели применяли анионный эмульгатор (алкиларилсульфонат), неионные эмульгаторы (полиоксиэтилированные эфиры олеиновой, лауриновой, стеариновой, пальмитиновой и других кислот) и их смеси. Высокая скорость конверсии и наиболее устойчивые полистирольные эмульсии получены с полиоксиэтилированным стеаратом, число ГЛБ которого равно 15. В случае смесей анионных и неионных ПАВ наибольшая устойчивость эмульсий лежит при числах ГЛБ порядка 14–15. Для винилацетата этот диапазон шире и изменяется от 16,2 до 17,5.

VIII. ПРИЧИНЫ СТАБИЛИЗУЮЩЕГО ДЕЙСТВИЯ НПАВ

При применении НПАВ стабилизующее действие не может быть обусловлено двойным электрическим слоем. В этом случае действуют другие термодинамические факторы устойчивости, такие, как гидратация молекул стабилизатора, энтропийный фактор⁹⁶ и связанное с ними расклинивающее давление. Наряду с названными термодинамическими факторами для агрегативной устойчивости могут иметь существенное значение структурно-механические свойства адсорбционного слоя^{97–98}.

Как следует из работ^{99, 100}, дисперсные системы, стабилизованные неионными ПАВ, могут обладать небольшим электрохимическим потенциалом. Так, например, 1%-ные полихлоропреновые латексы, стабилизованные оксиэтилированными продуктами ОП-4, ОП-7 и ОП-10, при pH 9 имели электрохимический потенциал от –35 до –55 mV. При увеличении степени оксиэтилирования величина электрохимического потенциала уменьшалась. Стабилизованные ПАВ ОП-7, ОП-10 и ОП-18 бутадиенстирольные латексы, при получении которых были приняты меры для уменьшения концентрации электролитов в системе, обладали электрохимическим потенциалом, значительно меньшим по величине. Потенциал изменялся от –9 mV для латекса, стабилизированного ОП-7, до –5 mV для латекса, стабилизированного ОП-18. Полученные результаты позволили прийти к выводу, что электрохимический потенциал в данном случае обусловлен избирательной адсорбцией анионов, по тем

или иным причинам присутствующих в системе. Отрицательный заряд, возникающий вследствие адсорбции анионов, может быть частично нейтрализован адсорбированными молекулами оксиэтилированных ПАВ, имеющими катионактивный характер. Чем длиннее цепь, тем в большей степени снижается отрицательный заряд глобул. При введении электролитов все полученные латексы не коагулировали, хотя электрокинетический потенциал снижался до нуля. Агрегативная устойчивость полихлоропреновых латексов в изэлектрическом состоянии несколько снижалась по сравнению с исходными латексами. Приведенные данные подтверждают роль неэлектрических факторов устойчивости, например, как считают авторы этих работ, гидратации адсорбционных слоев.

Значение гидратации стабилизатора и его сродства к дисперсной фазе эмульсии рассмотрено в работе Дэвиса⁸⁶ и нашло свое отражение в системе ГЛБ. Однако, как было указано выше, это рассмотрение не учитывает возможность образования в результате гидратации гидрофильных групп молекул стабилизатора полимолекулярных гидратных оболочек и возникновения расклинивающего давления при сближении частиц. Расклинивающее давление положительно, т. е. препятствует сближению, если взаимодействие между гидрофильными группами молекул стабилизатора и молекулами сольватного слоя больше, чем взаимодействие между молекулами сольватного слоя и молекулами среды. Как показано в работе Дэвиса и Овербека¹⁰¹, для пленок пены из растворов НПАВ типа ОП-7, ОП-10 и ОП-20 в присутствии электролита (NaCl) существуют две области равновесных толщин пленок: одна, очень малая, порядка 100 Å, что близко к удвоенной длине молекулы стабилизатора, и другая — гораздо более значительная, наблюдающаяся лишь при концентрации NaCl ниже 10^{-4} N . Первая толщина соответствует отталкиванию, вызванному стерическими препятствиями, вторая же связана с расклинивающим давлением. Аналогичные данные получены в работе Шелудко, Ексеровой и Платиканова¹⁰², работавших также со свободными пленками жидкостей. Из существования равновесных толщин пленок порядка 100 Å, устойчивость которых связана со стерическими препятствиями при взаимодействии адсорбционных слоев, авторы делают вывод, что для получения термодинамически устойчивых пленок необходимо, чтобы адсорбционный монослой обладал достаточной прочностью (условный термин, означающий наличие достаточных тангенциальных сил сцепления в монослое).

В работе Дерягина, Титиевской и Выборного¹⁰³ изучены свободные пленки растворов НПАВ — ОП-10 и оксиэтилированного ди-трет.-бутил-фенола при концентрации NaCl 10^{-2} N . Равновесная толщина пленок, равная приблизительно 120 Å, не зависит от концентрации электролитов и температуры. Авторы этой работы приписывают наблюдающееся расклинивающее давление, препятствующее дальнейшему утоньшению пленки, взаимодействию адсорбированных монослоев с прилегающими слоями воды толщиной 10—20 молекул. Однако, если сравнивать эти результаты с результатами, полученными в работе Дэвиса и Овербека, то наблюдавшиеся Дерягиным и сотрудниками явления следует объяснить не расклинивающим давлением, а стерическими препятствиями со стороны адсорбированных молекул монослоя. По-видимому, расклинивающее давление, связанного с полимолекулярными гидратными слоями, в данной работе не удалось наблюдать из-за относительно высокой концентрации электролитов в системе. Отсутствие расклинивающего давления, обусловленного гидратацией, подтверждается и тем, что наблюдавшиеся эффекты не зависели от температуры, тогда как повыше-

ние температуры должно оказывать дегидратирующее действие.

Существование расклинивающего давления при стабилизации неионными ПАВ может быть связано не только с гидратацией в собственном смысле слова, но и с осмотическими силами, развивающимися при набухании адсорбированного слоя стабилизатора, как это предполагал для защитных коллоидов Бромберг¹⁰⁴. Такая возможность подтверждается приведенными выше данными работы Шика⁵⁸. Из этой работы следует, что оксиэтиленовые цепи находятся в виде клубка в дисперсионной среде и, вследствие того, что они обладают свойствами гибкой полимерной цепи, способны совершать микроброуновское движение. Микроброуновское движение, вызывающее всасывание дисперсионной среды в пространство между сближающимися частицами, можно рассматривать и как энтропийную компоненту расклинивающего давления (энтропийный фактор устойчивости). Обычно при увеличении температуры подвижность цепи возрастает, однако в данном случае подвижность уменьшается с ростом температуры, так как происходит дегидратация, вследствие чего оксиэтиленовые цепи слипаются друг с другом, теряя при этом подвижность. Поэтому повышение температуры должно приводить к снижению как гидратационной, так и энтропийной компонент расклинивающего давления. Такое же влияние на расклинивающее давление должно оказывать и введение электролитов. Роль гидратации как фактора устойчивости дисперсных систем в присутствии НПАВ подтверждается тем, что при дегидратации, вызванной, например, повышением температуры, происходит разделение фаз, а для латексов — желатинирование. Последнее показано в работе Панич, Коноваловой и других¹⁰⁰ на примере бутадиенстирольных латексов, стабилизованных неионными оксиэтилированными веществами ОП-7, ОП-10 и ОП-18. Как известно из работ Орра и Брейтмана¹⁰⁵ и Орра¹⁰⁶, введение неионного стабилизатора в латексы, содержащие анионактивное мыло, приводит к уменьшению площади молекулы последнего. Авторы объясняют это уменьшением электростатического отталкивания ионов мыла из-за присутствия между ними в адсорбционном слое молекул неионного стабилизатора. Однако в некоторых случаях неионные мыла приводят к противоположному эффекту. В уже цитированной работе Ван Вурст Вадер³⁷, изучая поверхность раздела раствор — воздух, показал, что в присутствии неионных мыл площадь, занимаемая молекулой ионного мыла, увеличивается. Он объяснил это явление тем, что в присутствии двух различных гидрофильных групп молекулы воды могут ориентироваться так, что ионное мыло легче гидратируется. Это приводит к втягиванию ионного мыла в воду, увеличивает площадь, занимаемую молекулой и, следовательно, уменьшает сродство мыла к поверхности. Таким образом, добавление НПАВ к дисперсным системам, содержащим ионные мыла, может как повысить, так и понизить сродство ионного мыла к дисперсной фазе и тем самым повлиять на агрегативную устойчивость системы.

В работе Неймана и сотрудников¹⁰⁷ показано, что прибавление НПАВ типа ОП к адсорбционно ненасыщенному латексу, стабилизованному ионным мылом, повышает его устойчивость к действию электролитов вплоть до насыщения адсорбционного слоя. Дальнейшее прибавление НПАВ не влияет на устойчивость. Полученные результаты легко объяснить тем, что при введении НПАВ существенную роль начинает играть неэлектрический фактор устойчивости латексов, и влияние электролитов становится менее выраженным.

Александрова, Шиц и Ромм¹⁰⁸ при изучении влияния НПАВ на устойчивость к механическому воздействию адсорбционно-насыщенных и не-

насыщенных полистирольных латексов, стабилизованных ионным эмульгатором (олеатом натрия), нашли, что введение неионных эмульгаторов приводит к увеличению агрегативной устойчивости лишь в случае адсорбционно насыщенного латекса. В случае ненасыщенных латексов введение неионных поверхностно-активных веществ сопровождается падением агрегативной устойчивости до тех пор, пока не произойдет адсорбционное насыщение поверхности глобул латекса, а затем устойчивость возрастает, как и в случае адсорбционно насыщенных латексов. Авторы объясняют наблюдавшиеся ими явления следующим образом. При введении небольших количеств НПАВ в адсорбционно ненасыщенные латексы, молекулы неионных эмульгаторов располагаются на свободных участках поверхности полимерных глобул, экранируя молекулы олеата натрия и ухудшая защитные свойства адсорбционного монослоя. Увеличение количества НПАВ ведет к еще более резкому падению устойчивости за счет образования хрупкого насыщенного монослоя, состоящего из чередующихся ассоциатов НПАВ и олеата натрия. Резкое повышение устойчивости наблюдается лишь при таком избытке НПАВ, когда становится возможным образование многослойной защитной оболочки. Представление о возникновении на поверхности латексных глобул полимолекулярной защитной оболочки не является бесспорным. Напротив, в работе Кузнецова и Лебедева¹⁰⁹ методом измерения вязкости показано, что мыла жирных кислот образуют мономолекулярный межфазный слой на поверхности глобул бутадиен-стирольного латекса.

Шиц и Трапезников¹¹⁰ исследовали структурно-механические свойства адсорбционных слоев НПАВ — ксиликата О-10, ОП-7, ОП-10, ОП-20, твин-20 и ОС-20 на границе с воздухом и стиролом. Они нашли, что на границе с воздухом прочную адсорбционную пленку образует только ОС-20. На границе со стиролом в начальный период существования межфазной поверхности исследованные ПАВ высокой поверхностной вязкости не обусловливают. Протекающий в течение времени процесс солюбилизации, сопровождающийся самопроизвольным формированием стирольной микроэмulsionи, способствует структурообразованию в объеме, прилежащем к поверхности раздела фаз со стороны водного раствора.

В работе Никитиной, Таубмана, Кулигиной и Спиридоновой¹¹¹ изучались прочность адсорбционных слоев неионных стабилизаторов (ОП-10 и плороника *L*-64) на границе с ксилом, а также устойчивость эмульсий ксиола в воде и устойчивость к замораживанию полистирольных латексов в присутствии этих же веществ. Устойчивость эмульсий и латексов была наибольшей при формировании защитных слоев высокой прочности. Высокая прочность защитных слоев связана с формированием на границе раздела двух жидких фаз сложных надмолекулярных структур в форме достаточно толстых многослойных пленок. Из работ ряда авторов^{112–114} известно, что причиной образования этих структур является гидродинамический эффект, связанный с поверхностью турбулентностью и конвекцией, вызывающий односторонний переход углеводородной фазы в водную фазу в форме ультрамикроэмulsionи. Как видно, в работе Таубмана и сотрудников¹¹¹ изучались не структурно-механические свойства адсорбированных пленок, а структурно-механические свойства надмолекулярных структур. Возникновение последних является частным случаем и не может быть принято во внимание при создании общей теории устойчивости дисперсных систем. Это подтверждает работа Зонтаг и Кларе¹¹⁵, где специально указано, что для характеристики специфического защитного действия ПАВ следует рассматривать лишь

те концентрации, при которых межфазное натяжение имеет величину больше критического значения и спонтанное эмульгирование не происходит.

IX. ИСПОЛЬЗОВАНИЕ НПАВ ДЛЯ ЭМУЛЬСИОННОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ И ПОВЫШЕНИЯ УСТОЙЧИВОСТИ ЛАТЕКСОВ

Как мы уже указывали в начале обзора, применение НПАВ в современном народном хозяйстве весьма разнообразно. Использование НПАВ в различных отраслях техники подробно рассмотрено в известной монографии Шенфельда⁵, к которой мы и отсылаем читателя. В данном разделе мы приведем краткие сведения только о применении НПАВ в качестве стабилизаторов при эмульсионной полимеризации и для повышения устойчивости латексов — областях, наиболее близких научным интересам авторов настоящего обзора.

Метод полимеризации в эмульсиях нашел широкое применение в промышленности благодаря ряду существенных преимуществ по сравнению с другими способами полимеризации под действием свободных радикалов. Большие скорости процессов по сравнению со скоростями в гомогенных системах, более широкий температурный интервал, в котором могут осуществляться полимеризационные процессы, возможность варьирования природы и концентрации эмульгаторов имеют важное значение для регулирования свойств полимеров.

Вопросам изучения такого сложного гетерогенного процесса, каким является эмульсионная полимеризация, посвящено большое количество работ^{116–120}. За последнее время опубликовано несколько сообщений, посвященных вопросам изучения особенностей механизма эмульсионной полимеризации в присутствии неионных эмульгаторов. Так, Фрэнч¹²¹ изучал эмульсионную полимеризацию винилацетата с неионным эмульгатором плюроником F-68 (блок-сополимером окиси этилена и окиси пропилена) в присутствии персульфата калия. В работе Парта и Мора¹²² изучалась полимеризация винилстеарата с оксиэтилированным октилфенолом в качестве эмульгатора. Однако в обеих работах не дано никаких заключений об особенностях этого процесса.

Вопросами подбора различных эмульгаторов (ионных, катионных, неионных) для эмульсионной полимеризации занимались Гелин и сотрудники¹²³, которые в результате исследования кинетики полимеризации и устойчивости латексов рекомендуют ряд эмульгаторов и их смесей.

Грицкова, Медведев, Маргаритова^{124–126} при изучении эмульсионной полимеризации стирола в водных растворах неионных эмульгаторов (плюроника F-68 и оксиэтилированных октилфенола и октадецилового спирта) показали ряд особенностей, отличающих эти процессы от аналогичных, протекающих «в массе» и в присутствии ионных эмульгаторов.

НПАВ часто используют в качестве добавок к латексам для повышения устойчивости латексов к действию электролитов. Последнее особенно существенно при производстве латексных красок. Имеется множество марок НПАВ, которые производятся специально для этой цели⁵. Согласно данным^{5, 110}, введение в латексы НПАВ повышает устойчивость латексов к низким температурам. Наконец, НПАВ могут быть использованы как термосенсибилизаторы латексных смесей¹²⁷: сообщая латексам устойчивость при низких температурах, они выделяются в виде отдельной фазы при повышении температуры и солюбилизируясь в адсорбционных слоях ионогенного стабилизатора понижают их защитные свойства, что приводит к желатинированию латексов.

ЛИТЕРАТУРА

1. R. L. Mayhew, R. C. Hyatt, J. Am. Oil Chem. Soc., **29**, 357 (1952).
2. J. Kelly, H. L. Greenwald, J. Phys. Chem., **62**, 1096 (1958).
3. H. P. Kaufmann, G. Walter, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **61**, 9, 782 (1959).
4. B. A. Gingras, C. H. Bayley, Can. J. Chem., **35**, 599 (1957).
5. N. Schönfeldt, Oberflächenaktive Anlagerungsprodukte des Äthylenoxyds. Ihre Herstellung, Eigenschaften und Anwendung, Stuttgart, 1959. Русск. перев., Н. Шенфельд, Ненонаогенные моющие средства, изд. «Химия», 1965.
6. Применение поверхностно-активных веществ в нефтяной промышленности, под ред. П. А. Ребиндера, Г. А. Бабаляк и И. И. Кравченко, Гос. научно-тех. изд. нефтяной и горно-топливной лит. М., 1961.
7. T. H. Vaughn, H. R. Suter, L. G. Lundsted, M. G. Kramer, J. Am. Oil Chem. Soc., **28**, 7 (1951).
8. L. G. Lundsted, Ам. пат. 2674619 (1950).
9. К. Г. Мизуч, Р. А. Лапина, Хим. наука и промышл., **4**, 592 (1959).
10. F. Püschel, Ztschr. Chemie, **3**, 9, 338 (1963).
11. H. Staudinger, Die hochmolekularen organischen Verbindungen, Ferlag J. Springer, Berlin, 1932.
12. В. В. Коршак, Химия высокомолекулярных соединений, Изд. АН ССР, Л., 1950.
13. K. Hess, H. Kiessig, Chem. Ber., **81**, 327 (1948).
14. J. H. Schulman, R. Matalon, M. Cohen, Discus. Faraday Soc., **11**, 117 (1951).
15. M. Kehren, M. Rösch, Fette, Seifen, **59**, 1, 80 (1957).
16. M. Rösch, Kolloid Ztschr. **150**, 153 (1957).
17. T. Uchida, T. Kurita, N. Koizumi, M. Kubo, J. Polymer Sci., **21**, 313 (1956).
18. B. Wurzschmidt, M. Fresenius, Ztschr. Analyt. Chem., **130**, 105 (1950).
19. M. Schick, J. Coll. Sci., **18**, 4, 378 (1963).
20. M. Cohen, C. C. Smith, Nature, **165**, 613 (1950).
21. Chemical Products and aerosol news, **25**, 9, 386 (1962).
22. L. Raphael, Chemistry and Manufacture, **29**, 105 (1958).
23. C. M. Knowles, F. Krupin, Proc. Chem. Spec. Manuf. Assoc., Dec. 1953, 175.
24. F. E. Balley, R. W. Gallard, J. Appl. Polymer Sci., **1**, 56 (1959).
25. T. M. Doscher, G. E. Myers, D. C. Atkins, J. Coll. Sci., **6**, 223 (1951).
26. W. N. Maclay, J. Coll. Sci., **11**, 272 (1956).
27. M. H. I. Weiden, L. B. Norton, J. Coll. Sci., **8**, 606 (1953).
28. H. K. Livingston, Там же, **9**, 365 (1954).
29. H. Lange, Fette, Seifen, Anstrichmittel, Ern. **64**, 457 (1962).
30. E. H. Crook, D. B. Fordyce, G. F. Trebbi, J. Phys. Chem., **67**, 1987 (1963).
31. A. N. Wrigley, F. D. Smith, A. J. Stirton, J. Am. Oil Chem. Soc., **34**, 39 (1957).
32. H. Lange, Kolloid Ztschr. und Ztschr. Polymere, **182**, 123 (1962).
33. M. J. Schick, J. Coll. Sci., **17**, 801 (1962).
34. P. Becher, Там же, **18**, 665 (1963).
35. M. J. Schick, J. Am. Oil Chem. Soc., **40**, 680 (1963).
36. F. Tokiwa, Bull. Chem. Soc. Japan, **36**, 222 (1963).
37. Van Voorst-Vader, Trans. Faraday Soc., **56**, 1078 (1960).
38. P. Becher, J. Coll. Sci., **17**, 325 (1962).
39. L. Hsiao, H. N. Dunning, P. B. Lorenz, J. Phys. Chem., **60**, 657 (1956).
40. A. Mankowich, Ind. Eng. Chem., **47**, 2175 (1955).
41. J. M. Gorkill, J. F. Goodman, R. H. Ottewill, Trans. Faraday Soc., **57**, 1627 (1961).
42. W. Wachs, S. Hyapo, Koll. Ztschr. und Z. Polymere, **181**, 139 (1962).
43. P. Becher, J. Phys. Chem., **63**, 1675 (1959).
44. P. Becher, N. K. Clifton, J. Coll. Sci., **14**, 519 (1959).
45. S. Ross, J. P. Oliver, J. Phys. Chem., **63**, 1671 (1959).
46. M. E. Ginn, F. B. Kinney, J. C. Harris, J. Am. Oil Chem. Soc., **37**, 4 (1960).
47. A. M. Mankowich, J. Am. Oil Chem. Soc., **37**, 11 (1960).
48. П. И. Ермилов, Уч. зап. Яросл. технол. ин-та, **6**, 53 (1961).
49. Л. М. Левитский, С. А. Никитина, А. Б. Таубман, ДАН, **149**, 633 (1963).
50. L. M. Kushnег, W. D. Hubbard, J. Phys. Chem., **58**, 1163 (1954).
51. P. Becher, J. Phys. Chem., **64**, 1221 (1960).
52. А. Б. Таубман, С. А. Никитина, ДАН, **135**, 1179 (1960).
53. P. Becher, J. Coll. Sci., **16**, 49 (1961).
54. R. R. Balambra, J. S. Clunie, J. M. Gorkill, J. F. Goodman, Trans. Faraday Soc., **58**, 8 (1962).
55. P. H. Eleworthy, C. B. Macfarlane, J. Chem. Soc., **1963**, 907.

56. M. J. Schick, S. M. Atlas, F. R. Eirich, *J. Phys. Chem.*, **66**, 1326 (1962).
57. K. Shinoda, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **34**, 237 (1961).
58. M. J. Schick, *J. Phys. Chem.*, **67**, 1796 (1963).
59. K. W. Herman, *Tam же*, **66**, 295 (1962).
60. K. Shinoda, E. Hutchinson, *Tam же*, **66**, 577 (1962).
61. S. Matijević, B. A. Pethica, *Trans. Faraday Soc.*, **54**, 587 (1958).
62. P. White, G. Benson, *J. Coll. Sci.*, **13**, 584 (1958); *Trans. Faraday Soc.*, **55**, 1025 (1959); *J. Phys. Chem.*, **64**, 599 (1960).
63. E. D. Goodard, A. J. Hoeve, G. Benson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 593 (1961).
64. J. M. Gorkill, J. F. Goodman, S. P. Harrold, *Trans. Faraday Soc.*, **60**, 202 (1964).
65. A. M. Mankowich, *J. Phys. Chem.*, **58**, 1027 (1954).
66. C. W. Dwiggin, R. J. Bolen мл., H. N. Dunning, *J. Phys. Chem.*, **64**, 1175 (1960).
67. C. W. Dwiggin, R. J. Bolen мл., *Tam же*, **65**, 1787 (1967).
68. C. W. Dwiggin, R. J. Bolen мл., *Tam же*, **66**, 3 (1962).
69. L. M. Kushner, W. D. Hubbard, A. S. Doan, *Tam же*, **61**, 371 (1957).
70. J. Stauff, J. Rasper, *Koll. Ztschr.*, **151**, 148 (1957).
71. C. A. J. Hoeve, G. C. Benson, *J. Phys. Chem.*, **61**, 1149 (1957).
72. S. Kuroiwa, K. Shimizu, J. Yano, *J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect.*, **58**, 859 (1955).
73. C. D. Deston, *Hexagon Digest*, **13**, 3 (1953).
74. Y. M. Gorkill, *J. Phys. Chem.*, **67**, 4 (1963).
75. A. L. Corrin, W. D. Harkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 683 (1947).
76. H. B. Kleven, *J. Phys. and Coll. Chem.*, **52**, 130 (1948).
77. K. Kuriyama, *Kolloid. Ztschr.*, **181**, 44 (1962).
78. K. Kuriyama, M. Spoue, T. Nakagawa, *Tam же*, **183**, 68 (1962).
79. K. Kuriyama, *Tam же*, **180**, 55 (1962).
80. T. Nakagawa, K. Kuriyama, H. Itoue, *J. Coll. Sci.*, **15**, 268 (1960).
81. R. W. Mattoon, R. S. Stearus, W. D. Harkins, *J. Chem. Phys.*, **16**, 644 (1948).
82. W. G. Griffin, *J. Soc. Cosmet. Chem.*, **1**, 311 (1949).
83. J. Jalina, R. G. Goljilă, *Petrol și Gaze*, **11**, 207 (1960).
84. J. E. Robbers, V. N. Bhatia, *J. Pharm. Sci.*, **50**, 708 (1961).
85. W. G. Griffin, *J. Soc. Cosmetic Chem.*, **5**, 249 (1954).
86. J. T. Davies, *Proceedings of the Second Int. Congress of Surface Activity*, London, 1957, т. I, стр. 426.
87. M. J. Schick, E. A. Веует, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **40**, 66 (1963).
88. Jutaka Tanaka, см. ⁸⁶, 1957, т. I, стр. 132.
89. S. Ross, E. S. Cheu, P. Becher, H. Y. Ranauto, *J. Phys. Chem.*, **63**, 1681 (1959).
90. W. Wachs, W. Reusche, *Fette, Seifen, Austrichmittel*, **9**, 803 (1960).
91. H. L. Greenwald, G. L. Brown, M. N. Fineman, *Anal. Chem.*, **28**, 1693 (1956).
92. П. А. Ребиндер, Т. Венстрем, *Koll. Ztschr.*, **23**, 145 (1930); П. А. Ребиндер, *Колл. ж.*, **8**, 157 (1946).
93. M. Archer, La Mèg, *Ann. Acad. Sci.*, **58**, 807 (1937).
94. B. V. Дегауип, см. ⁸⁶, 1957, т. I, стр. 477.
95. G. Greth, J. E. Wilson, *J. Appl. Polymere Sci.*, **5**, 135 (1961).
96. С. С. Воюцкий, *Усп. химии*, **30**, 1237 (1961).
97. П. А. Ребиндер, А. А. Трапезников, *ЖФХ*, **12**, 573 (1938).
98. П. А. Ребиндер, *Колл. ж.*, **17**, 149 (1955).
99. Р. М. Панич, В. В. Киреев, Д. М. Сандомирский, С. С. Воюцкий, *Колл. ж.*, **24**, 733 (1962).
100. Р. М. Панич, Н. В. Коновалова, Т. Б. Гонсовская, Д. М. Сандомирский, С. С. Воюцкий, *Колл. ж.*, **27**, 589 (1965).
101. E. M. Duuvius, J. Overbeek, *Proceedings Koninklyke nederlandse akademie van Wetenschappen*, **65**, 26 (1962).
102. А. Шелудко, Д. Ексерова, Д. Платиканов, *Колл. ж.*, **25**, 606 (1963).
103. Б. В. Дерягин, А. С. Титиевская, В. Х. Выборнова, *Колл. ж.*, **22**, 393 (1960).
104. А. В. Бромберг, *Колл. ж.*, **8**, 117, 199 (1946); **9**, 13 (1947).
105. R. Ogg, L. Breitmann, *Canad. J. of Chem.*, **38**, 668 (1960).
106. R. Ogg, *Rubber and Plastics Age*, **41**, 1027 (1960).
107. Р. Э. Нейман, О. Г. Киселева, *Колл. ж.*, **25**, 35 (1963).
108. Е. М. Александрова, А. А. Шиц, Ц. П. Ромм, *ДАН*, **148**, 637 (1963).
109. В. Л. Кузнецов, А. В. Лебедев, *Каучук и резина*, **22**, № 7, 7 (1963).
110. Л. А. Шиц, А. А. Трапезников, *Колл. ж.*, **35**, 613 (1963).

111. С. А. Никитина, А. Б. Таубман, Н. В. Кулигина, В. А. Спиридонова, ДАН, **149**, 4 (1963).
112. C. Sternling, L. Scriver, Am. Inst. Eng. Chem., **6**, 514 (1959).
113. H. Linde, Monatsber. Deutsche Akad. wiss., **1**, 7, 586 (1959); **2**, 699 (1959).
114. A. Kaminski, J. W. McVain, Proc. Roy Soc., London, **A198**, 447 (1949).
115. H. Sonntag, H. Klare, Ztschr. Phys. Chemie (DDR), **1—2**, 223 (1963).
116. П. М. Хомиковский, Усп. химии, **27**, 1025 (1958).
117. П. М. Хомиковский, Там же, **28**, 547 (1959).
118. С. С. Медведев, Доклад на симпозиуме в Праге, 1957.
119. Г. Д. Бережной, Кандидатская диссертация, МИХТ им. Ломоносова, Москва, 1962.
120. С. С. Медведев, П. М. Хомиковский, А. П. Шейнкер, Е. В. Заболотская, Г. Д. Бережной, Проблемы физ. химии, вып. I, Госхимиздат, 1958.
121. D. M. French, J. Polymer Sci., **32**, 395 (1957).
122. A. G. Parts, D. E. Moore, J. Oil and Colour Chem. Assoc., **45**, 9 (1962).
123. A. F. Helin, J. M. Gyenge, D. A. Beadell, Ind. Eng. Chem., **45**, 1330 (1953).
124. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Колл. ж., **2**, 168 (1964).
125. И. А. Грицкова, З. М. Устинова, Н. М. Фодиман, Колл. ж. **27**, 3, 338 (1965).
126. И. А. Грицкова, С. С. Медведев, М. Ф. Маргаритова, Высокомол. соед. **10**, 1880 (1964).
127. Д. М. Сандомирский, И. Д. Пильменштейн, М. Л. Лебединская, Колл. ж., **24**, 679 (1963).

Институт тонкой химической технологии
им. М. В. Ломоносова