

Журнал прикладной химии. 2009. Т. 82. Вып. 6

УДК 665.12:661.18

СИНТЕЗ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ЭФИРОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ ТАЛЛОВОГО МАСЛА И ГИДРОКСИЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИМЕРОВ

© А.В.Курзин, О.С.Павлова, А.Н.Евдокимов

Санкт-Петербургский государственный технологический университет растительных полимеров

Поступило в Редакцию 17 марта 2009 г.

Исследована возможность получения эфиров жирных кислот таллового масла и гидроксилсодержащих полимеров в присутствии трихлоруксусной кислоты и пиридина. Оценены поверхностно-активные свойства полученных высокомолекулярных сложных эфиров.

В последние десятилетия получили широкое распространение поверхностно-активные полимеры, которые используются для регулирования реологических свойств и стабилизации дисперсий. Возрастающий интерес к таким полимерам определяется их большим сродством к межфазным границам независимо от физико-химических условий.

Одним из способов получения поверхностно-активного полимера является прививка гидрофобных цепей к гидрофильной основной цепи. К полимерам с такой цепью относятся полисахариды и поливиниловый спирт (ПВС). К природным поверхностно-активным полимерам относятся так называемые липополисахариды, например эмульсан. Продукты на основе крахмала и целлюлозы с привитыми алкильными цепями используют как «ассоциирующие загустители». При этом наибольшей поверхностной активностью обладают полимеры с чередующимися участками высокой и низкой степеней замещения. Получаемые продукты по своей структуре могут быть отнесены к так называемым полимерным щеткам, а именно к гребнеобразным полимерам [1], способным образовывать устойчивые самоорганизующиеся наноструктуры. Модификация целлюлозных волокон путем этерификации позволяет придать им не только гидрофобные свойства, но также, используя введенные двойные связи, присоединить различные функциональные группы, способные придать тканям ионообменные, бактерицидные, антипиренные и другие свойства [2–4].

Для введения в молекулу полимера гидрофобных звеньев можно использовать реакцию этерификации при участии высших жирных карбоновых кислот или их производных, перспективным возобновляемым источником которых является талловое масло – побочный продукт сульфат-целлюлозного производства. Основными составляющими жирных

кислот таллового масла (ЖКТМ) являются полиненасыщенные кислоты C_{18} – олеиновая, линолевая и линоленовая.

Сложные эфиры могут быть получены путем реакции свободных кислот со спиртами в присутствии кислотных катализаторов, при взаимодействии ангидридов или галогенангидридов кислот со спиртами в присутствии катализаторов либо переэтерификацией метиловых или этиловых эфиров кислот соответствующими спиртами в присутствии основного катализатора. Обычно используемые кислотные катализаторы – серная, хлорная, арилсульфокислоты мало пригодны для получения эфиров высших непредельных кислот прямой этерификацией. В этом случае часто используют замещенные уксусные кислоты в виде ангидридов, действие которых основано на образовании в реакционной смеси смешанных ангидридов, которые ацилируют гидроксильные группы спиртов с последующей переэтерификацией. Применение такого метода активации реакционной системы хотя и является эффективным, но требует тщательной подготовки проведения эксперимента и соблюдения особых мер предосторожности. Кроме того, используемые вещества являются дорогими и малодоступными реагентами [5].

Сложные эфиры поливинилового спирта (ПВС) получают по реакции с ангидридами или хлорангидридами карбоновых кислот в присутствии пиридина или соответствующих солей металлов [6] либо действием алифатической кислоты в присутствии соли металла [7].

Цель данной работы – получение эфиров гидроксилсодержащих полимеров (поливинилового спирта и водорастворимого крахмала) и жирных кислот таллового масла, а также оценка поверхностно-активных свойств полученных сложных эфиров.

Экспериментальная часть

Физико-химические свойства и состав ЖКТМ (ОАО «Сегежский ЦБК», высший сорт) соответствовали ГОСТ 14845-79. Жирные кислоты таллового масла представляют собой светло-желтую маслянистую жидкость со специфическим запахом. Содержание жирных кислот 97.5 мас%, влаги – менее 0.03 об%, кислотное число – 197 мг КОН/г, йодное число – 160 г I₂/100 г, массовая доля смоляных кислот – 1%, неомыляемых веществ – 1%, цветность по йодной шкале – 7. Поливиниловый спирт – частично омыленный поливинилацетат ПВС 18/11. В работе использовали водорастворимый картофельный крахмал (ГОСТ 10163-76), трихлоруксусную кислоту (х.ч.); пиридин (х.ч.) сушили над КОН и перегоняли. Все используемые вещества подвергались осушке путем выдерживания в вакууме (1 Торр, 48 ч) при 50°C. Спектры исходных веществ и модифицированных продуктов получали на приборе Shimadzu FTIR-8400S в ньютоле. Поверхностно-активные свойства водных растворов исходных полимеров и синтезированных эфиров жирных кислот (снижение поверхностного натяжения, пенообразующие и эмульгирующие свойства) определяли по соответствующим стандартным методикам.

Определение средних размеров частиц дисперсной фазы методом спектров мутности широко применяется для исследования сложных полимерных систем гетерогенной структуры [8, 9].

Оптическую плотность D дисперсных систем измеряли на спектрофотометре КФК-3 (длина кюветы 1–2 см) в области длин волн 414–864 нм. Погрешность метода 4.8%. Адсорбцию ПАВ изучали гравиметрическим методом [10]. В качестве адсорбентов использовали хвойную беленую сульфатную целлюлозу, а также активированный уголь марки АГС-4.

Навеска целлюлозы (2 г) предварительно набухла в 50 мл воды в течение 1 сут. Активированный уголь просеивали для удаления мелкой фракции.

Адсорбент обрабатывали 50 мл раствора ПАВ в течение времени, необходимого для достижения адсорбционного равновесия (обычно 24 ч). Затем адсорбент отделяли от раствора фильтрованием, после чего высушивали на воздухе до постоянной массы. Величину удельной адсорбции A (г ПАВ/г адсорбента) рассчитывали по формуле

$$A = \frac{M_2 - M_1}{M_1},$$

где M_1 и M_2 – масса адсорбента до и после адсорбции.

Для изучения десорбции воздушно-сухие образцы адсорбента заливали 100 мл воды и оставляли на 1 сут, после чего обрабатывали по методике, приведенной выше. Количество ПАВ, оставшееся на адсорбенте после десорбции, Q (г ПАВ/г адсорбента) определяли по формуле

$$D = \frac{M_3 - M_1}{M_1},$$

где M_3 – масса адсорбента после десорбции.

Эмульгирующая способность как способность диспергировать нерастворимую жидкость и обеспечивать агрегативную устойчивость образовавшейся эмульсии может быть охарактеризована типом эмульсии [масло/вода (М/В) или вода/масло (В/М)], а также устойчивостью эмульсии к коалесценции. Эмульсию приготавливали интенсивным встряхиванием в измерительном цилиндре системы вода-масло-раствор ПАВ (в равных объемах) [11]. Тип эмульсий устанавливали несколькими способами (по растворимости красителя, разбавлением фаз, смачиванием фильтровальной бумаги). Пенообразующую способность определяли взбиванием в мерном цилиндре 10 см³ раствора ПАВ определенной концентрации в течение 10 мин. Полученную пену оценивали следующими показателями [11, 12]: вспениваемостью, стабильностью, кратностью.

Как было показано ранее [13], возможно проведение этерификации гидроксилсодержащих полимеров с использованием не только хлорангидридов или ангидридов жирных кислот, но и собственно кислот в присутствии доступных реагентов – трихлоруксусной кислоты и пиридина. В качестве исходных полимеров были выбраны широко используемые в промышленности поливиниловый спирт и водорастворимый крахмал. Условия проведения этерификации аналогичны описанным ранее, при этом из-за большей лабильности межзвенных связей в крахмале температура реакции не превышала 50°C, а в случае поливинилового спирта составляла 70°C. Были получены продукты модификации крахмала со степенью замещения (СЗ) 0.45, поливинилового спирта – 0.03 и 0.06 (МПВС, опыт 1 и МПВС, опыт 2 соответственно).

Доказательством этерификации является сравнение ИК спектров исходных и модифицированных полимеров. Пик 1730 см⁻¹, соответствующий валентным колебаниям С=О сложноэфирных групп, появляет-

ся в случае крахмала и увеличивает интенсивность в случае ПВС (в исходном полимере соответствует остаточным ацетильным группам). Кроме того, в спектрах модифицированных продуктов увеличивается интенсивность пиков в области $1680\text{--}1620\text{ см}^{-1}$, соответствующих валентным колебаниям двойных связей в несопряженных алкенах, это может быть связано с неопределенным характером ЖКТМ. В то же время отсутствуют сигналы, характерные для вспомогательных веществ, использованных для проведения реакций, в том числе валентные колебания C--Cl ($800\text{--}600\text{ см}^{-1}$).

Для оценки поверхностно-активных свойств полученных сложных эфиров были построены изотермы поверхностного натяжения σ на границе раздела водный раствор ПАВ–воздух, определенного методом Дю–Нуи, $\sigma=f(c)$ и $\sigma=f(\lg c)$, где c – концентрация растворов ПАВ. Следует учесть, что пленку высокомолекулярного ПАВ, адсорбировавшегося на поверхности жидкости, легко снять однократным погружением и выниманием кольца. Для восстановления равновесия на поверхности раздела жидкость–газ требуется значительное время, причем с удлинением боковых углеводородных радикалов скорость формирования адсорбционного слоя уменьшается. Это может быть обусловлено медленной диффузией макромолекул к границе раздела фаз и релаксационными процессами, протекающими в адсорбционном слое, а также совместным действием обоих факторов.

Как видно из рис. 1, 2, поверхностное натяжение с ростом концентрации вначале снижается, и в этой области концентраций растворы гомогенны. Начиная с определенной концентрации растворов поверхностное натяжение практически не изменяется, что связано с мицеллообразованием, и раствор становится гетерогенным. Этот переход даже при построении изотермы поверхностного натяжения в полулогарифмических координатах происходит довольно плавно, т.е. наблюдается довольно широкая область концентраций, при которых происходит переход вещества из гомогенного состояния в гетерогенно-растворенное. Поэтому для более четкого установления этого перехода строили касательные линии к ветвям изотермы поверхностного натяжения, точка их пересечения соответствует критической концентрации мицеллообразования. Так как на изотерме поверхностного натяжения в гомогенной области не наблюдается четкого перехода от криволинейного участка к прямолинейному, невозможно сказать когда достигается величина предельной адсорбции Γ_m .

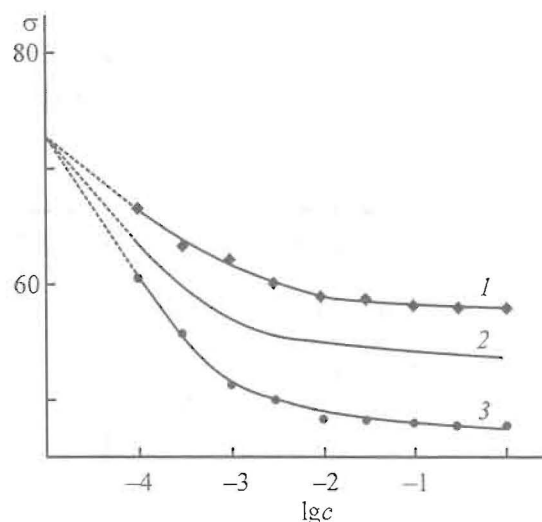


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения σ ($\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$) ПВС и продуктов его этерификации.

1 – ПВС; 2 – МПВС, опыт 1 ($\text{C3 } 0.03$); 3 – МПВС, опыт 2 ($\text{C3 } 0.06$).

c – концентрация (мас%); то же для рис. 2.

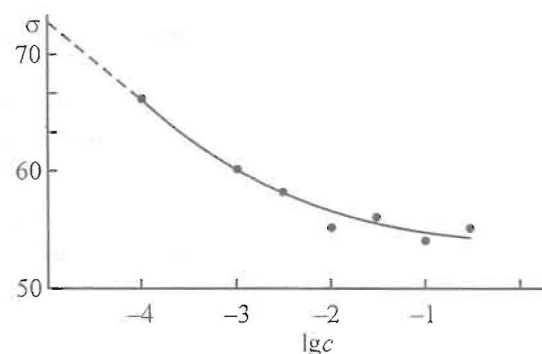


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения σ ($\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$) этерифицированного крахмала.

Для оценки поверхностной активности наиболее часто используются значения адсорбции и энергии адсорбции [8]. Основополагающим является уравнение адсорбции Гиббса, которое характеризует зависимость понижения поверхностного натяжения от давления насыщенного пара и взаимной растворимости жидкостей, а также от динамики молекул ПАВ на межфазной поверхности, обусловленной растворимостью ПАВ. Исходя из этого уравнения, рассчитывали адсорбцию Γ при температуре опыта $T=295.15\text{ К}$.

Далее по уравнению Ленгмюра определяли энергию адсорбции W , т.е. выигрыш энергии от перехода молекулы из объема фазы на поверхность, принимая толщину δ поверхностного слоя равной $1\cdot 10^{-9}\text{ м}$.

Рассчитанные значения предельной адсорбции Γ_m ,

Таблица 1

Экспериментальные значения
коллоидно-химических параметров ПАВ

Вещество	$\Gamma_m \cdot 10^6$ моль·м ⁻²	ККМ, мас%	G , мДж·м·кг ⁻¹	W , кДж·моль ⁻¹
ПВС	0.81	0.01	15.9	30.86
МПВС:				
опыт 1	1.58	0.003	61.5	34.59
опыт 2	2.46	0.003	117.0	36.52
Эфир крах- мала	2.72	0.01	44.1	33.78

работы адсорбции W приведены в табл. 1. Так как адсорбция высокомолекулярных соединений необратима, рассчитанные значения Γ и W условны.

По значениям Γ_m можно рассчитать посадочную площадку молекулы и ее длину. В случае высокомолекулярных соединений величина Γ_m определяется размером элементарного звена, а для более концентрированных растворов – размером глобулы. Нельзя говорить об определенном расположении молекулы на поверхности, так как одинаковое значение Γ_m может быть и при вертикальной, и при горизонтальной ориентации.

Отсутствие минимума на изотерме поверхностного натяжения в области критической концентрации мицеллообразования (ККМ) может говорить об отсутствии примесей в исследуемых веществах.

Из-за введения в молекулу боковых алкильных радикалов не только снижается величина ККМ, но и происходит большее снижение поверхностного натяжения по сравнению с исходным поливиниловым спиртом, причем эффективность этого действия пропорционально увеличению СЗ жирно-кислотными остатками. Этот факт объясняется, вероятно, дифильностью полимерных молекул и чередованием в цепи участков, лиофильных и лиофобных по отношению к дисперсионной среде. По этой же причине модифицированный крахмал в отличие от исходного начинает проявлять поверхностно-активные свойства.

Для дальнейших сравнительных исследований из двух продуктов модификации ПВС выбрали образец с большей степенью замещения (МПВС, опыт 2), так как у него наибольшая поверхностная активность.

Для оценки средних размеров коллоидных частиц раствора модифицированного ПВС определили

расчетным путем параметр $m=1.19$ и экспериментально параметр $n=1.757$. Определенное по характеристическим таблицам значение α равно 2.7, значение r составило 217 нм, следовательно, размер частиц сопоставим с длинами волн видимой части спектра.

Важной характеристикой полученных веществ, определяющей их возможные области применения, является адсорбция на поверхности твердых тел, так как адсорбционные слои сильно влияют на взаимодействие соприкасающихся фаз.

Величина адсорбции уже при малых концентрациях (рис. 3–6) резко возрастает, что отражает высокое сродство адсорбата к поверхности. Как видно, адсорбция продуктов выше, чем у исходных веществ, что объясняется увеличением молекулярной массы при введении длинноцепочечных кислотных остатков.

Адсорбция крахмала на целлюлозе и активированном угле, а также ПВС на угле достигает области насыщения при концентрации, близкой к ККМ. Адсорбция этерифицированного крахмала на этих адсорбентах и модифицированного ПВС на угле про-

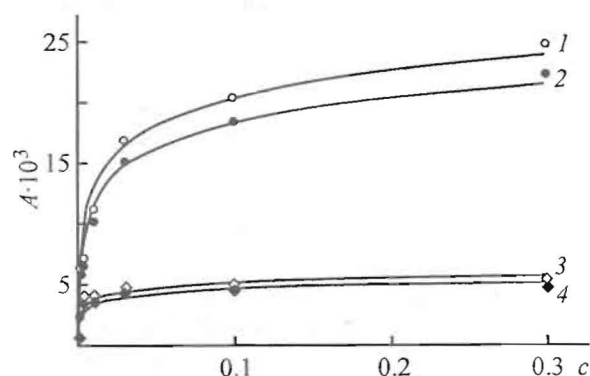


Рис. 3. Адсорбция (1, 3) и десорбция (2, 4) ПВС (3, 4) и продукта его модификации МПВС, опыт 2 (1, 2) на угле. A – сорбция (г·г⁻¹ адсорбента), c – концентрация (мас%); то же для рис. 4–6.

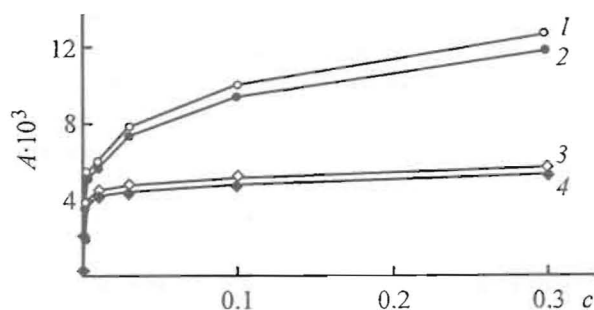


Рис. 4. Адсорбция (1, 3) и десорбция (2, 4) крахмала (3, 4) и продукта его модификации (1, 2) на угле.

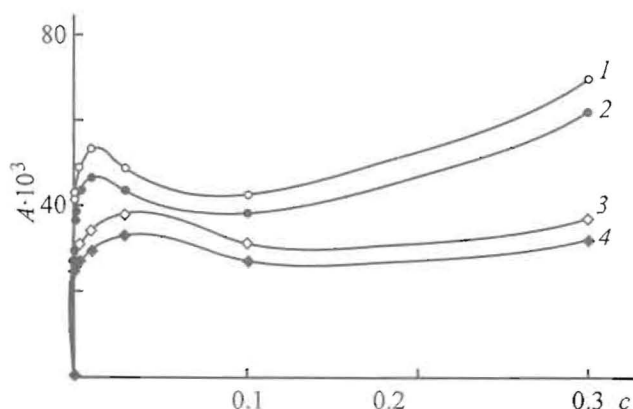


Рис. 5. Адсорбция (1, 3) и десорбция (2, 4) ПВС (3, 4) и продукта его модификации МПВС, опыт 2 (1, 2) на целлюлозе.

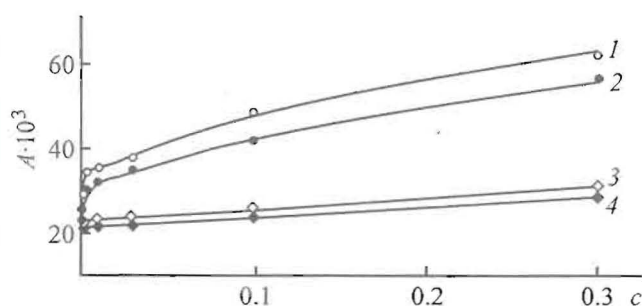


Рис. 6. Адсорбция (1, 3) и десорбция (2, 4) крахмала (3, 4) и продукта его модификации (1, 2) на целлюлозе.

должна равномерно увеличиваться после насыщения адсорбента первым слоем макромолекул полимера, что можно объяснить агрегативным механизмом адсорбции [14]. В то же время изотермы адсорбции ПВС и его эфира на целлюлозе характеризуются прохождением адсорбции через максимум с ростом концентрации. Этот факт можно объяснить особенностями адсорбции отдельных макромолекул и их агрегатов на поверхности адсорбента, а также конформацией макромолекул в растворе.

Активированный уголь характеризуется полидисперсной пористой структурой с полимодальным распределением объема пор и, как правило, содержит химически связанный кислород, образующий поверхностные химические соединения основного или кислого характера [15]. Использованный в данном исследовании уголь АГС-4 содержит на поверхности так называемый кислый поверхностный оксид «С», адсорбирующий из раствора вещества основного характера. Поверхность адсорбента в данном случае не проявляет специфического взаимодействия с изучаемыми веществами, поэтому характер изотерм адсорбции на активированном угле

близок для исследуемых веществ.

По-видимому, в случае активированного угля определяющим фактором адсорбции является характер взаимодействия адсорбата с поверхностью адсорбента. Для адсорбции на целлюлозе более заметную роль играет конформация макромолекул адсорбируемого вещества в растворе. Макромолекулы ПВС в растворе могут быть свернуты в клубки. Молекулы амилозы в растворе представляют собой гибкую спираль, размеры которой уменьшаются с увеличением боковых цепей, поэтому амилопектин равной молекулярной массы имеет более компактные размеры [16]. В нашем случае количество введенных боковых цепей не настолько велико, поэтому ожидать появления максимума на изотерме адсорбции модифицированного крахмала можно только при увеличении степени замещения.

Как известно, степень необратимости адсорбции возрастает с ухудшением растворяющей способности растворителя, с увеличением молекулярной массы полимера и прочности связи с адсорбционными центрами. Величина десорбции невелика для всех исследуемых веществ, что может быть обусловлено прочными межмолекулярными связями как между адсорбентом и полимером, так и между отдельными макромолекулами и агрегатами адсорбата.

Устойчивая адсорбция полученных продуктов и возможность присоединить за счет двойных связей жирно-кислотных остатков различные функциональные группы, способные придать поверхности адсорбата ионообменные, бактерицидные, антипиренные и другие свойства, позволит использовать их, например, в медицине.

В то же время, адсорбционные свойства полученных ПАВ позволяют использовать их в процессах, связанных с получением и переработкой целлюлозных волокон: при формировании бумажного полотна и при очистке типографской краски при переработке макулатуры путем предотвращения переосаждения на поверхности волокна примесей (смола, частиц краски и т.п.). Кроме того, влияние адсорбционных слоев полимеров на поверхность коллоидных и дисперсных частиц является важным фактором, определяющим устойчивость дисперсных систем или склонность их к флокуляции.

В данной работе были изучены эмульгирующая способность исходных гидроксилсодержащих полимеров и их эфиров в системах вода–органический растворитель, где в качестве органической фазы использовали октан, хлороформ, бутанол-1 и

Таблица 2
Эмульгирующая способность ПАВ в системе вода-растворитель

Концентрация ПАВ в водной фазе, мас%	Объем, об%					
	органической фазы		эмульсии типа М/В		водной фазы	
	1 мин	10 мин	1 мин	10 мин	1 мин	10 мин
Растворитель – октан						
Модифицированный поливиниловый спирт						
0.005	32	32	3	3	66	66
0.015	29	30	13	7	58	63
0.05	0	2	58	42	42	57
0.15	0	0	83	48	17	52
Поливиниловый спирт						
0.05	1	17	56	25	43	58
Растворитель – бутанол-1						
Модифицированный поливиниловый спирт						
0.005	3	23	97	68	0	8
0.015	10	10	90	82	0	8
0.05	1	17	99	83	0	0
0.15	0	1	100	99	0	0
Поливиниловый спирт						
0.05	2	22	98	74	0	4
Модифицированный крахмал						
0.015	4	33	86	2	10	66
Растворитель – циклогексанол						
Модифицированный поливиниловый спирт						
0.005	0	5	96	82	4	13
0.015	0	12	100	88	0	0
0.05	0	0	100	100	0	0
0.15	0	0	100	100	0	0
Поливиниловый спирт						
0.05	0	13	100	78	0	8
Растворитель – хлороформ						
Модифицированный поливиниловый спирт						
0.005	0	0	40	37	60	63
0.015	0	0	47	39	53	61
0.05	0	0	52	37	48	63
0.15	0	0	58	35	42	65
Поливиниловый спирт						
0.05	0	0	52	40	48	60

Таблица 3

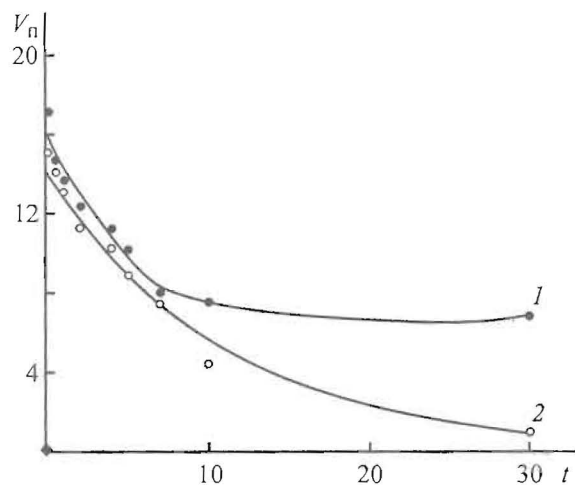
Объем пены при различной концентрации для этерифицированного (исходного) ПВС

с, мас%	V _п , мл, при времени, мин							
	0.02	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0	7.0	10.0
0.001	1.8 (1.5)	1.2 (0.9)	0.8 (0.4)	0.3 (0.2)	0.1 (-)	- (-)	- (-)	- (-)
0.003	3.6 (3.0)	2.6 (2.4)	2.2 (2.0)	1.8 (1.6)	1.5 (1.1)	1.3 (0.9)	1.1 (0.8)	1.1 (0.8)
0.01	6.5 (5.8)	5.0 (4.2)	4.2 (3.8)	3.8 (3.5)	3.2 (2.8)	3.0 (2.6)	2.7 (2.4)	2.6 (2.0)
0.03	14.8 (14.0)	8.4 (8.2)	8.0 (7.7)	7.4 (7.3)	7.0 (6.7)	6.7 (6.5)	6.0 (5.8)	4.4 (4.0)
0.1	17.0 (15.0)	14.6 (14.0)	13.2 (13.0)	12.3 (11.2)	11.2 (10.2)	10.1 (8.9)	8.0 (7.4)	7.5 (4.4)

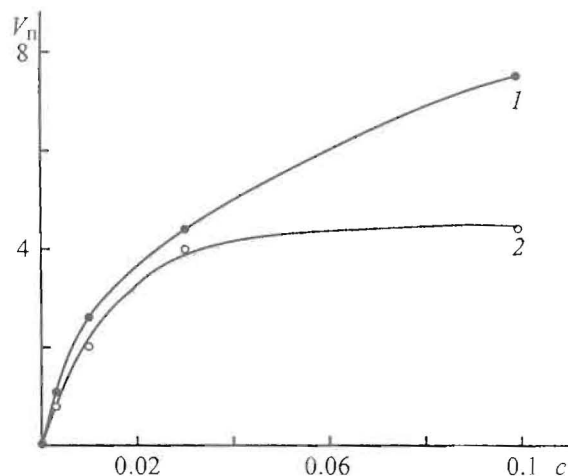
Таблица 4

Характеристика пенообразующей способности ПВС и его эфира

с, мас%	Вспениваемость, мл		Кратность	
	ПВС	МПВС, опыт 2	ПВС	МПВС, опыт 2
0.001	1.5	1.8	3.0	3.7
0.003	3.0	3.6	3.6	4.0
0.01	5.8	6.5	4.5	5.0
0.03	14.0	14.8	4.7	5.3
0.1	15.0	17.0	5.5	6.5

Рис. 7. Зависимость объема пены V_п (мл) от времени t (мин) (концентрация ПАВ 0.1%).

1 — МПВС, опыт 2; 2 — ПВС; то же для рис. 8.

Рис. 8. Зависимость объема пены V_п (мл) от концентрации с (мас%) (время 10 мин).

циклогексанол.

При малых концентрациях исследуемых ПАВ (с 0.00005%) в системе вода–органический растворитель в водном объеме наблюдается небольшое число мелких капель масла. При увеличении концентрации количество этих капель и их устойчивость значительно увеличиваются, и начиная с концентрации 0.005%, исследуемые продукты создают устойчивые эмульсии типа М/В. Однако следует учитывать, что неионогенные ПАВ с крупными полярными и неполярными участками молекул в трехкомпонентных системах могут давать различные по структуре фазы.

Крахмал в исследованных системах не проявляет эмульгирующих свойств. В то же время его эфир с хлороформом и октаном проявляет диспергирую-

шие свойства, а с бутиловым спиртом образует малоустойчивую эмульсию.

Результаты исследований систем вода–органический растворитель приведены в табл. 2.

При сравнении объема и устойчивости эмульсий, образованных с одинаковой органической фазой с помощью растворов ПВС и его эфира одинаковой концентрации, можно сделать следующий вывод: способность образовывать эмульсию выше у модифицированного ПВС. Эмульсии, образованные с помощью ПВС, устойчивы в течение 20 дней, в то время как эмульсии, полученные с помощью модифицированного ПВС, сохранялись в течение более длительного срока.

В соответствии с правилом уравнивания полярностей Ребиндера [8] способность образовывать эмульсии напрямую связана с полярностью растворителя. По этой причине устойчивость водно-органических эмульсий с применением модифицированного ПВС возрастает в ряду: октан, бутанол-1, циклогексанол. В случае хлороформа процесс смешения органической фазы и водного раствора сопровождается образованием гелеобразной структуры. Возможно, при увеличении числа жирнокислотных групп у ПВС и крахмала до определенного значения ГЛБ их эмульгирующая способность повысится.

В связи с образованием более устойчивых водных эмульсий с полярными растворителями по сравнению с исходными веществами полученные продукты могут найти широкое применение в областях, где используются подобного рода эмульсии. Сочетание хороших эмульгирующих и адсорбционных свойств, а также возможностей прививки новых функциональных групп открывают широкие перспективы использования полученных эфиров в косметической и фармацевтической промышленности.

Результаты определения пенообразующей способности представлены в табл. 3 и 4.

С увеличением концентрации ПАВ вспениваемость растворов увеличивается (табл. 4) даже после достижения ККМ, вплоть до максимальной исследованной концентрации. Для низкомолекулярных ПАВ в области ККМ происходит завершение формирования адсорбционного слоя, который приобретает максимальную механическую прочность. Как указывалось выше, для продуктов этерификации формирование поверхностного слоя продолжается при дальнейшем увеличении концентрации ПАВ в растворе (выше значения ККМ), что подтверждает-

ся результатами изучения поверхностного натяжения и адсорбции ПАВ на твердых адсорбентах.

Из данных табл. 3 видно, что объем пены, полученной при помощи модифицированного ПВС, больше, чем объем пены, полученной при помощи исходного ПВС. Устойчивость пен на протяжении 10 мин в интервале концентраций 0.001–0.03% в обоих случаях близка. Однако при концентрации ПАВ 0.1% после 7 мин существования пены, полученной при помощи модифицированного ПВС, наблюдается заметное увеличение ее устойчивости по сравнению с пеной раствора ПВС. Более наглядно это представлено на рис. 7, 8.

Эфир крахмала при всех исследуемых концентрациях дает малоустойчивую пену (время жизни измеряется секундами) небольшого объема. Возможно, при увеличении числа жирно-кислотных групп у крахмала до определенного значения ГЛБ его пенообразующая способность повысится.

Хотя модифицированный ПВС, как и исходный, обладает средней пенообразующей способностью, он может быть пригоден для использования в качестве усилителя вспенивания, особенно в сочетании с анионоактивными ПАВ.

Выводы

1. Синтезированы сложные эфиры гидроксилсодержащих полимеров (поливинилового спирта и крахмала) этерификацией жирными кислотами таллового масла в присутствии трихлоруксусной кислоты и пиридина.
2. Полученные сложные эфиры жирных кислот таллового масла и гидроксилсодержащих полимеров обладают поверхностно-активными свойствами. Критическая концентрация мицеллообразования продуктов ниже, чем у исходных полимеров.
3. Исследуемые вещества не обладают высокой поверхностной активностью, но могут быть использованы наряду с известными высокомолекулярными поверхностно-активными веществами как стабилизаторы умеренно концентрированных дисперсных систем, таких как эмульсии и пены.
4. Полученные сложные эфиры сочетают хорошие эмульгирующие и адсорбционные свойства, с полярными органическими растворителями образуют более устойчивые водные эмульсии, чем с неполярными.