На правах рукописи

ЭБЕЛЬ АННА ОТТОВНА

ВЛИЯНИЕ НЕИОННЫХ ПАВ И ИХ КОМПОЗИЦИЙ НА ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА ПРОСТЫХ ОЛИГОЭФИРОВ

02.00.11 — коллоидная химия и физико-химическая механика

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Казань - 2004

Работа выполнена в Казанском государственном технологическом университете.

Научный руководитель:	доктор химических наук, профессор Барабанов Вильям Петрович
Официальные оппоненты:	доктор химических наук, профессор Аверко - Антонович Ирина Юрьевна.
	доктор технических наук, профессор Хозин Вадим Григорьевич.
Ведущая организация:	Волгоградский государственный технический университет

Защита состоится «24» мая 2004 г. в 14^{00} часов на заседании диссертационного совета Д 212.080.05 в Казанском государственном технологическом университете по адресу: 420015 г. Казань, ул. К. Маркса - 68 (зал заседаний Ученого совета)

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Казанского государственного технологического университета.

Автореферат разослан «26» IV 2004 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат химических наук М.В. Потапова

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. Получение гетерогенных полимерных материалов невозможно без применения ПАВ - регуляторов поверхностных явлений. Важную и многоплановую роль они играют в производстве пенополиуретанов, герметиков, эпоксидных композитов. Особенностью применения ПАВ в этих системах является введение их в конденсированном состоянии в жидкие олигомеры. Вместе с тем, вопросы кинетики и термодинамики формирования поверхностного слоя олигомеров и влияния на эти характеристики ПАВ остаются невыясненными, что затрудняет разработку критериев их выбора для таких сред. Круг соединений, способных удовлетворять требованиям, предъявляемым к модификаторам поверхностных свойств для низкоэнергетических полимерсодержащих систем, весьма ограничен. Особый интерес вызывает использование неионных ПАВ (НПАВ) - продуктов присоединения окиси этилена к различным органическим соединениям. Поиск новых решений проблемы перспективно вести и в направлении создания композиций ПАВ, эффективность действия которых можно варьировать в зависимости от природы неполярного фрагмента, степени оксиэтилирования, состава композиции. Однако, свойства безводных оксиэтилированных (ОЭ) соединений, факторы, влияющие на их поверхностное натяжение, практически не изучены. Недостаточно исследована природа поверхностной активности ОЭ соединений в олигомерах, особенности релаксационных процессов в поверхностном слое в присутствии композиций НПАВ и их отдельных компонентов. Подобные исследования имеют существенное значение для процессов получения пенополиуретанов (ППУ), в которых велика роль ПАВ-пенорегуляторов, вводимых в простые и сложные олигоэфиры. Поиск новых эффективных пенорегуляторов широкого спектра действия актуален и экономически оправдан.

Цель работы. Целью данной работы явилось установление закономерностей влияния неионных ПАВ на основе окиси этилена и их композиций с олигодиметилсилоксанами на поверхностные свойства простых трехфункциональных олигоэфиров.

Научная новизна работы. В работе впервые, установлена нелинейная зависимость равновесного поверхностного натяжения оксиэтилированных производных изононилфенолов, олеиновой кислоты, жирных спиртов и аминов от температуры и степени оксиэтилирования. Установлено, что при определенном количестве оксиэтиленовых групп, присоединенных к углеводородному радикалу, аддукты оксида этилена являются ассоциированными жидкостями. Найдена взаимосвязь между поверхностным натяжением и конформацией молекул

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ БИБЛИОТЕКА С.Петербург 09 2004 акт

оксиэтилированных соединений, на которую оказывает стабилизирующее действие внутримолекулярная водородная связь. Показана возможность модификации поверхностных свойств оксиэтилированных соединений добавками олигодиметилсилоксанов (ОДМС) и получения композиций ПАВ с оптимальным комплексом коллоидно-химических свойств, что подтверждено сравнительным анализом пенообразующей и пеностабилизирующей способности. На основании исследования кинетики образования поверхностного слоя простых трехфункциональных олигоэфиров - олигооксиэтиленоксипропилентриолов различной молекулярной массы при разных температурах и концентрациях НПАВ, показано, что величина равновесного поверхностного натяжения олигоэфиров и скорость его снижения в присутствии НПАВ и их композиций с ОДМС определяются молекулярной массой ОДМС, степенью оксиэтилирования, величиной гидрофильно - липофильного баланса (ГЛБ) НПАВ, составом композиции. Рассчитаны параметры адсорбционного слоя и поверхностная активность НПАВ на границе раздела олигоэфир - воздух и установлено, что более компактная форма молекулы ОЭ ПАВ при определенных значениях степени оксиэтилирования приводит к более интенсивному снижению поверхностного натяжения. Выявлен эффект синергического влияния ОЭ ПАВ и ОДМС на поверхностное натяжение олигоэфира.

Практическая значимость работы. С целью оценки совместимости определены значения равновесного поверхностного натяжения компонентов рецептуры получения эластичных ППУ холодного формования. На основании сравнительного исследования поверхностной активности в олигоэфире Лапроле 5003 2Б10 разработанных композиций неионных ПАВ найдены концентрационные пределы их практического применения. Получены образцы с использованием в качестве пенорегуляторов синергических композиций ОЭ ПАВ с ОДМС. Проведенный анализ технологических характеристик процесса вспенивания и физико-механических свойств полученных пенопластов показал их высокое качество и соответствие предъявляемым требованиям, что позволило рекомендовать разработанные композиции ПАВ в производстве ППУ.

На защиту выносятся следующие положения:

1. Экспериментальные данные о влиянии средней степени оксиэтилирования и температуры на кинетику и термодинамику образования поверхностного слоя НПАВ на основе оксида этилена и их растворов в простых олигоэфирах.
2. Результаты расчета параметров адсорбционного слоя и поверхностной активности неионных ПАВ на межфазной границе олигоэфир - воздух.
3. Представления о кинетических особенностях образования поверхностного слоя олигоэфиров в присутствии композиций

оксиэтилированных органических соединений с олигодиметилсилоксанами в зависимости от состава композиции и ее содержания в олигоэфире.

4. Практические рекомендации по использованию композиций неионных ПАВ в качестве пенорегуляторов при получении пенополиуретанов.

Структура диссертации. Диссертация состоит из введения, шести глав, выводов, списка литературы и приложения. Она содержит 184 страниц, 44 рисунков и 31 таблиц.

В первой главе проанализировано состояние научных исследований в области поверхностной активности ОЭ НПАВ на межфазной границе жидкость - газ, изучения поверхностных свойств олигомеров и расплавов полимеров, рассмотрены различные аспекты использования ПАВ в процессах получения и переработки полимерных материалов.

Во второй главе перечислены объекты исследования, даны их основные характеристики и способы получения, обосновано применение используемых методов исследования.

В третьей главе на основе экспериментальных исследований определены значения равновесного поверхностного натяжения и вязкости ОЭ производных изононилфенолов, олеиновой кислоты, жирных аминов и спиртов при различных температурах. С использованием результатов ИК-спектроскопии подтверждена взаимосвязь степени оксиэтилирования и конформации НПАВ.

В четвертой главе обсуждаются поверхностные свойства композиций НПАВ и их пенообразующая и пеностабилизирующая способность.

В пятой главе оценивается поверхностная активность НПАВ и их композиций в олигоэфирах. Показаны кинетические особенности формирования поверхностного слоя олигоэфира в присутствии композиций НПАВ.

В шестой главе излагаются результаты практического использования композиций ОЭ ПАВ и ОДМС в качестве пенорегуляторов для производства эластичных ППУ.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на *VIII, IX,* Всероссийских конференциях "Структура и динамика молекулярных систем", (Яльчик 2001, 2002г.), на 8 Международной конференции студентов и аспирантов "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка ВМС", Вторых Кирпичниковских чтениях, 2001г. (г.Казань), на 12 Международной конференции "Поверхностные силы. Дерягинскне чтения" (г.Звенигород), на ХУП Менделеевском съезде по общей и прикладной химии, 2003 (г.Казань).

По результатам диссертации опубликовано 9 работ.

Работа выполнена в рамках государственной программы развития приоритетных направлений науки РТ "Фундаментальные основы химии и разработка новых высоких технологий"(2001-2005).

Автор выражает благодарность к.х.н., доценту С.А.Богдановой за помощь и ценные советы при выполнении и обсуждении работы.

Объекты и методы исследования

В качестве основного объекта исследования использовался простой олигоэфир - олигооксиэтиленоксипропилентриол (Лапрол) с различной молекулярной массой **(M_w)** (3600, 5000, 6000). Присоединением окиси этилена к органическим соединениям были получены ОЭ производные изононилфенолов, олеиновой кислоты, высших жирных спиртов и жирных аминов с различной средней степенью оксиэтилирования (п) (табл.1).

Таблица 1. Некоторые характеристики исследуемых НПАВ.

ОЭ НПАВ	n (ГПХ)	M_W / M_N (ГПХ)	ГЛБ по Дэвису
ОЭ изононилфенолы $C_9H_{19}C_6H_4O(C_2H_4O)_nH$	2,2	1,03	2,5
	4,9	1,05	3,4
	8,0	1,08	4,4
	9,1	1,11	4,8
	11,2	1,07	5,5
ОЭ олеиновая кислота $C_{17}H_{33}COO(CH_2CH_2O)_nH$	2,4	1,2	1,8
	6,1	1,17	3,0
	9,1	1,11	4,0
	11,8	1,13	5,0
	13,1	1,11	5,4
ОЭ жирные амины $RN(C_2H_4O)_{2n}H_2$	3,0	1,1	10,7
	6,0	1,07	11,7
	7,3	1,09	12,2
	9,8	1,14	13,0
	14,8	1,15	14,6
ОЭ жирные спирты $RO(CH_2CH_2O)_nH$	4,3	1,11	4,1
	6,8	1,11	5
	8,5	1,09	5,5
	10,1	1,07	6,1
	12,3	1,10	6,8

В качестве компонентов композиции были использованы кремнийорганические соединения - олигодиметилсилоксаны с различной M_w (гексаметилдисилоксан

(ГМДС), ПМС-5, ПМС-20, ПМС-50) общей формулы: $(CH_3)_3SiO$- [-$Si(CH_3)_2O$]$_n$-$Si(CH_3)_3$.

Оксиэтилированные соединения исследовались методами гель- проникающей хроматографии на хроматографе "Wathers" GPC-200, ИК- спектроскопии на Фурье-спектрометре Vector 22 фирмы Bruker, рентгенофазового анализа на дифрактометре ДРОН-3 при **T=25^{0}C,** вискозиметрии на ротационном вискозиметре "Полимер - РПЭ 1 М 2" в температурном интервале 25-65°С. Пенообразуюшая и пеностабилизирующая способность НПАВ и их композиций анализировались методом Росс-Майлса. Поверхностное, натяжение **(γ)** определялось модифицированным методом Вильгельми в термостатируемой ячейке. Температурный интервал **25-65^{0}C.**

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Взаимосвязь физико-химических свойств оксиэтилированных органических соединений и их поверхностного натяжения

Изучение поверхностных свойств ОЭ соединений необходимо для анализа возможности их использования в качестве ПАВ в жидких олигомерных системах и компонентов поверхностно — активных композиций. На основании кинетических исследований образования поверхностного слоя при различных температурах были найдены равновесные значения поверхностного натяжения ОЭ производных изононилфенолов (рис.1), олеиновой кислоты, высших жирных спиртов, жирных аминов (рис.2). Значения γ для ОЭ производных находятся в пределах 28-37 мН/м.

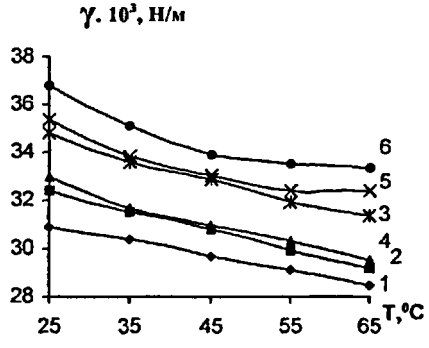

Рис.1 Зависимость поверхностного натяжения от температуры для ОЭ изононилфенолов:1- n=0; 2- n=2,2; 3- n=4,9; 4- n=8,0; 5- n=9,1; 6- n=11,2.

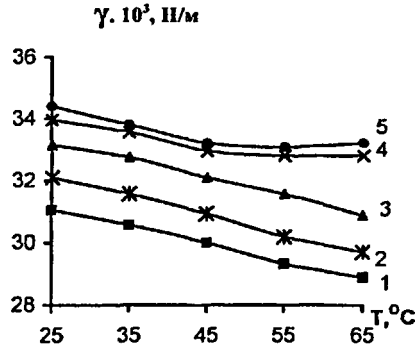

Рис.2. Зависимость поверхностного натяжения от температуры для ОЭ аминов:1- n=3,0; 2- n=6,0; 3- n=7,3; 4- n=9,8; 5- n=14,8.

Для всех исследуемых соединений с ростом длины оксиэтиленовой цепи наблюдается отклонение зависимости $\gamma=f(T)$ от линейности, что может свидетельствовать о возникновении ассоциатов. По температурным зависимостям γ, имеющим линейный характер, были рассчитаны температурные коэффициенты поверхностного натяжения, а также значения избыточной удельной поверхностной энергии и энтропии.

Для всех исследуемых соединений установлена нелинейная зависимость γ от n (рис.3,4): в области n=6-8 наблюдается плато или небольшой минимум, сохраняющийся при всех температурах. По-видимому, в определенной области, n меняется интенсивность межмолекулярных взаимодействий, функцией отклика которых является поверхностное натяжение.

Проведен регрессионный анализ полученных данных и построены зависимости поверхностного натяжения от n и T в виде полиномов второго и третьего порядков. Все полученные уравнения имеют коэффициент корреляции не менее 0,95.

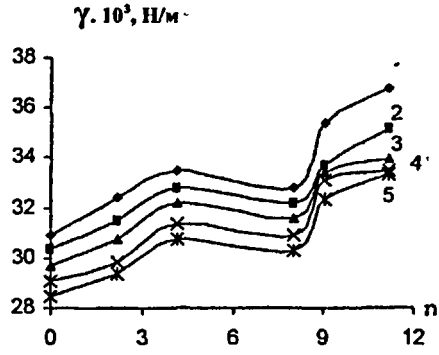

Рис.3 Зависимость поверхностного натяжения от степени оксиэтилирования для ОЭ изононилфенолов при T: 1- 25°C; 2- 35°C; 3- 45°C; 4- 55°C; 5- 65°C.

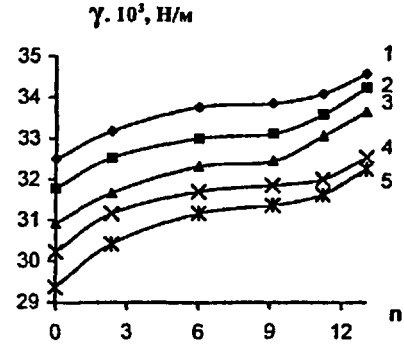

Рис.4 Зависимость поверхностного натяжения - от степени оксиэтилирования для ОЭ олеиновой кислоты при T: 1- 25°C; 2- 35°C; 3- 45°C; 4- 55°C;5-65°C.

Об интенсивности межмолекулярных взаимодействий могут свидетельствовать и результаты измерения вязкости исследуемых систем. Нами была определена вязкость (η) ОЭ соединений при различных температурах (рис.5,6). Для ОЭ изононилфенолов в области n=6-8 и ОЭ спиртов в области n

=7-9 (рис.6) наблюдается минимум вязкости, свидетельствующий о том, что в определенной области n происходят конформационные превращения в молекулах ОЭ соединений, приводящие к компактизации молекулы. Нелинейное изменение **η** зафиксировано также для ОЭ олеиновой кислоты и ОЭ аминов.

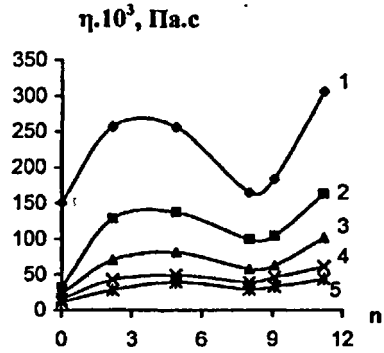

Рис.5. Зависимость вязкости от степени оксиэтилирования для ОЭ изононилфенолов при различных температурах.1-T=25°C; 2-T=35°C; 3 -T=45°C; 4 -T=55°C; 5-T=65°C;

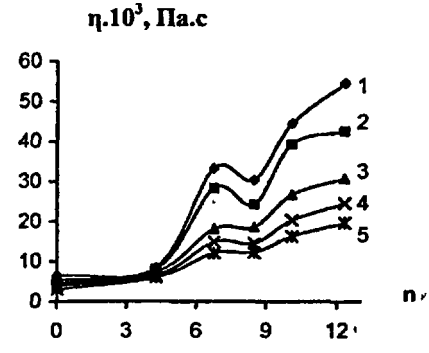

Рис.6. Зависимость вязкости от степени оксиэтилирования для ОЭ спиртов при различных температурах. 1-T=25°C; 2-T=35°C; 3 -T=45°C; 4 -T=55°C; 5-T=65°C;

В ИК - спектрах исследуемых соединений наблюдаются широкие полосы поглощения связанной -ОН группы в области 3200 - 3550 **см$^{-1}$,** что указывает на наличие водородной связи. С увеличением числа оксиэтиленовых групп происходит сдвиг полос поглощения — снижение частоты ν (ОН), уширение пика и появление нескольких максимумов, что указывает на изменение характера ассоциации. С ростом n изменяется и характер колебаний связи С-О в области 1100 - 1200 **см$^{-1}$.** В ИК - спектрах растворов ОЭ соединений в CCl_4 появление полосы поглощения свободной -ОН группы при 3607 **см$^{-1}$** и сохранение полосы поглощения связанной -ОН группы при 3500 **см$^{-1}$** свидетельствует о наличии внутримолекулярной водородной связи.

Совокупный анализ результатов определения **γ, η** и данных ИК-спектроскопии свидетельствуют о конформационном изменении в молекулах ОЭ соединений в определенном интервале n. Область значений n, в которой отмечены такие эффекты, зависит от природы неполярной части молекулы, тем не менее, ее можно ограничить значениями 11=6-8. Очевидно, при этих значениях n происходит контракция цепи и возможен переход от

зигзагообразной к извилистой конформации. Эти изменения оказывают влияние на поверхностную активность ОЭ соединений в различных средах.

Поверхностные свойства композиций оксиэтилированных ПАВ с олигодиметилсилоксанами

Поверхностное натяжение ОЭ соединений в зависимости от различных факторов находится в пределах 28-37 мН/м, что предполагает специфичность действия этих веществ как ПАВ для низкоэнергетических олигомерных систем. Избежать подобных ограничений можно при использовании различных композиций ПАВ. Для этой цели в качестве со-ПАВ нами были выбраны кремнийорганические соединения - олигодиметилсилоксаны, которые известны своей способностью к участию в межфазных взаимодействиях. Во всем интервале температур значение γ для ОДМС с различной величиной М не превышает 19,3 мН/м (рис.7), что свидетельствует о рыхлой упаковке и слабом межмолекулярном взаимодействии. Наиболее интенсивно γ увеличивается с ростом М в области от 250 до 5000, затем величина М практически не оказывает

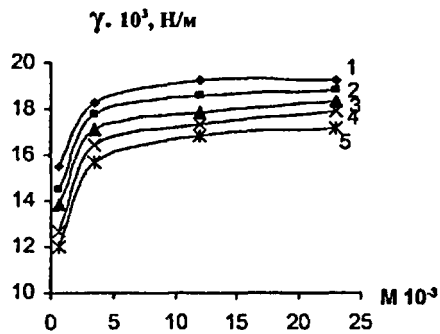

Рис.7. Зависимость поверхностно-го натяжения от молекулярной массы олигодиметилсилоксанов при различных температурах: 1- 25°С; 2- 35°С; 3- 45°С; 4- 55°С; 5- 65°С.

влияния на γ. С ростом температуры γ уменьшается линейно, указывая на отсутствие процессов ассоциации в кремнийорганических жидкостях.

Добавка ОДМС в ранее исследованные ОЭ НПАВ приводит к существенному снижению γ (рис.8). Наиболее низкое у зафиксировано для композиций ОЭ изононилфенола (n=8) с ПМС-5. Результаты показывают, что композиции ОЭ ПАВ с ОДМС обладают более низкими значениями поверхностного натяжения по сравнению с ОЭ ПАВ, что расширяет области их применения. Исследована пенообразующая и пеностабилизирующая способность ОЭ соединений с добавками олигодиметилсилоксанов (ПМС-5 и ПМС-20). Установлено, что свойства полученных пен оптимальны в области

11=8. Добавка ПМС-5 практически не снижает пенообразующей способности ПАВ, а в области высоких степеней оксиэтилирования даже увеличивает ее (рис.9,10).

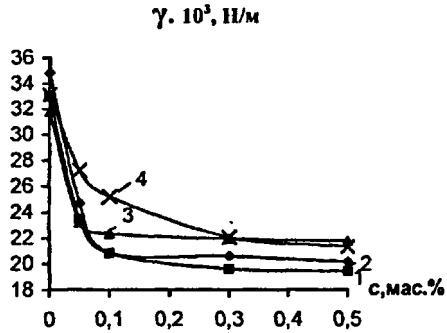

Рис.8. Изотерма поверхностного натяжения некоторых ОЭ ПАВ в присутствии ПМС-5 при Т=25 °С:1- ОЭ изононилфенол с n =8; 2- ОЭ изононилфенол с n =4,9; 3-ОЭ спирт с n =8,5; 4- ОЭ амин с n=7,3.

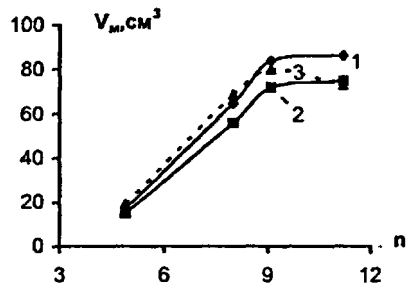

Рис.9. Зависимость максимального объема пены от степени оксиэтилирования ОЭ изононилфенола в присутствии ОДМС:1- ПМС-5; 2- ПМС-20; 3- ОЭ изононилфенол.

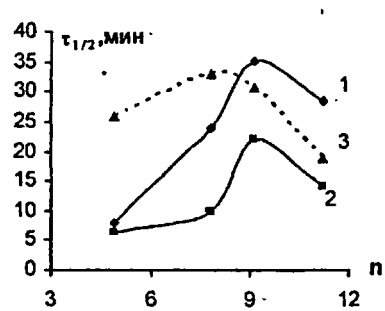

Рис.10. Зависимость времени полураспада пены от степени оксиэтилирования ОЭ изононилфенола в присутствии ОДМС: 1- ПМС-5; 2- ПМС-20; 3- ОЭ изононилфенол.

Особенности влияния оксиэтилированных неионных **ПАВ** и олигоорганосилоксанов на поверхностное натяжение простых олигоэфиров

Важнейшей задачей ПАВ при введении их в жидкие олигомерные системы является снижение поверхностного натяжения на межфазной границе олигомер - воздух. Решение этой задачи представляет известную сложность, поскольку

поверхностное натяжение жидких полимеров и олигомеров, как правило, невелико. Определены, равновесные значения поверхностного натяжения олигооксиэтиленоксипропилентриолов - простых трехфункциональных олигоэфиров с различной М (3600, 5000, 6000) в температурном интервале 25-65°С (рис.11). Из представленных данных видно, что М оказывает незначительное влияния на γ.

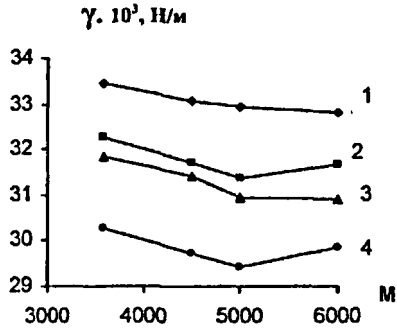

Рис.11. Зависимость поверхностного натяжения олигоэфиров от молекулярной массы при различных температурах. 1-Т=25°С, 2-Т=35°С, 3-Т=45°С, 4-Т=65°С.

Получены и проанализированы изотермы поверхностного натяжения растворов ОЭ ПАВ с оптимальным числом ОЭ групп в олигоэфирах. Установлено, что добавка ОЭ олеиновой кислоты практически не влияет на γ олигоэфира. Отмечено уменьшение γ олигоэфиров с ростом концентрации ОЭ изононилфенолов, аминов и спиртов, что свидетельствует о проявлении поверхностной активности. При этом, НПАВ с ГЛБ>10 (оксиэтилированные амины) обладают наибольшей способностью к снижению γ. По изотермам поверхностного натяжения были рассчитаны величины предельной адсорбции (Γ_∞), площади, занимаемой молекулой ПАВ в поверхностном слое (S_0) и поверхностной активности (G) (табл.2).

Таблица 2 Параметры насыщенного адсорбционного слоя ОЭ ПАВ на межфазной границе олигоэфир — воздух.

ОЭ НПАВ	Олигоэфир								
	М=3600			М=5000			М=6000		
	$\Gamma_\infty \cdot 10^{10}$, кмоль/м^2	$S_0 \cdot 10^{16}$, м^2	$G \cdot 10^3$, Дж.м/кмоль	$\Gamma_\infty \cdot 10^{10}$, кмоль/м^2	$S_0 \cdot 10^{16}$, м^2	$G \cdot 10^3$, Дж.м/кмоль	$\Gamma_\infty \cdot 10^{10}$, кмоль/м^2	$S_0 \cdot 10^{16}$, м^2	$G \cdot 10^3$, Дж.м/кмоль
ОЭ амин n=7,3	5,35	3,1	7,04	7,65	2,17	13,9	5,2	3,19	5,1

Продолжение таблицы 2.

ОЭ спирт п=8,5	4,95	3,36	5,8	4,67	3,45	6,5	4,9	3,39	3,01
ОЭ изононил-фенол =8,0	3,46	4,61	1,33	4,8	3,46	4,9	1,81	9,17	1,05

Величина Γ_∞ изменяется в пределах $1{,}81\cdot10^{-10}$-$7{,}66\cdot10^{-10}$ кмоль/м^2, она максимальна для ОЭ аминов и минимальна для ОЭ изононилфенолов. Вместе с тем, сравнение результатов, полученных для ОЭ изононилфенолов с разными значениями п, показывает, что адсорбция и поверхностная активность максимальны в области конформационного перехода и компактизации молекулы.

Композиции ОЭ ПАВ и ОДМС вызывают значительное снижение γ олигоэфира. Пунктирной линией на рисунках показаны соответствующие данные для индивидуальных компонентов смеси. На основании сравнения изотерм можно высказать предположение о синергизме действия ОДМС и ОЭ ПАВ на γ простого олигоэфира.

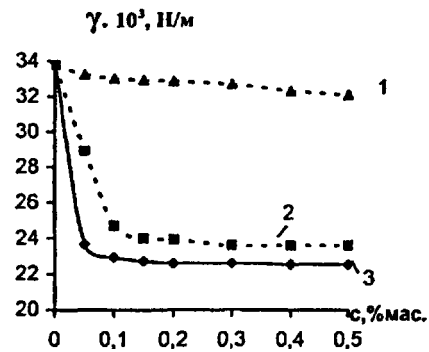

Рис.12. Изотермы поверхностного натяжения растворов ОЭ изононил-фенола (п=8,0) (1), ПМС-5 (2) и их композиции (3) в олигоэфире с М=5000.

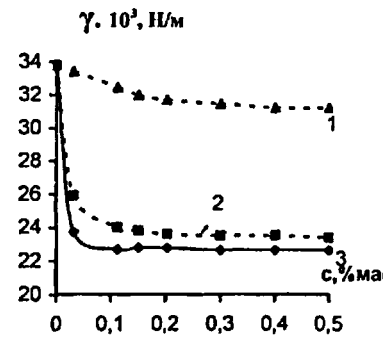

Рис.13. Изотермы поверхностного натяжения растворов ОЭ амина (п=7,3) (1), ПМС-20 (2)и их композиции (3) в олигоэфире с. М=5000

Важную информацию о механизме формирования поверхностного слоя олигоэфира в присутствии НПАВ, композиций на их основе можно получить, анализируя скорость понижения поверхностного натяжения и время релаксации поверхностного слоя. В соответствии с представлениями Уберейтера и Окубо по

уравнению $(\gamma_t - \gamma_\infty) / (\gamma_0 - \gamma_\infty) = \exp(-K\tau^{n^*})$ были рассчитаны константы скорости образования межфазной поверхности K и n^*(табл. 3-5). Кинетика изменения у во времени для растворов определяется совокупностью различных процессов, протекающих вблизи границы раздела фаз: диффузии молекул к поверхности и конформационных превращений молекул в адсорбционном слое. При п*~0,5 кинетика понижения поверхностного натяжения определяется скоростью диффузии макромолекул к границе раздела фаз, в то время как при п*~1,0 она контролируется скоростью конформационного изменения макромолекул в адсорбционном слое. Константы К для олигоэфира в присутствии ОЭ ПАВ имеют очень низкие значения, что свидетельствует о малой скорости снижения γ (табл.3). Рассмотрение этих данных в совокупности со значениями

Таблица 3. Константы скорости формирования поверхностного слоя олигоэфира в присутствии ОЭ НПАВ.

ОЭ НПАВ	Константы	Концентрация ОЭ НПАВ, % масс.		
		0,1	0,3	0,5
ОЭ спирт n=8,5	К, c^{-1}	$0{,}01 \cdot 10^{-3}$	$4{,}85 \cdot 10^{-4}$	$1{,}68 \cdot 10^{-4}$
	n*	0,6	2,5	1,13
ОЭ амин n=7,3	К, c^{-1}	$0{,}25 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-4}$	$4{,}32 \cdot 10^{-4}$
	n*	0,56	1,04	0,22
ОЭ изононил фенол n=4,8	К, c^{-1}	$1{,}35 \cdot 10^{-3}$	$2{,}08 \cdot 10^{-3}$	$1{,}85 \cdot 10^{-3}$
	n*	1,01	1,15	0,95
ОЭ изононил фенол n=8,0	К, c^{-1}	$2{,}35 \cdot 10^{-3}$	$2{,}8 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$
	n*	0,86	1,5	1,18

Таблица 4. Константы скорости формирования поверхностного слоя олигоэфира в присутствии ОДМС.

ОДМС	Константы	Концентрация ОДМС, % масс.		
		0,1	0,3	0,5
ГМДС М=250	К, c^{-1}	0,46	0,48	0,56
	n*	0,28	0,22	0,36
ПМС-5 М=3500	К, c^{-1}	0,38	0,36	0,53
	n*	0,34	0,34	0,22
ПМС-20 М=12000	К, c^{-1}	0,48	0,56	0,53
	n*	0,3	0,25	0,27
ПМС-50 М=23000	К, c^{-1}	0,48	0,41	0,53
	n*	0,3	0,29	0,19

коэффицента n* указывает на то, что длительность формирования поверхностного слоя в данном случае определяется как диффузией молекул ПАВ к поверхности, так и конформационными изменениями в поверхностном слое. Растворы ОДМС в олигоэфире характеризуются более высокой скоростью снижения γ (табл. 4). В этом случае кинетика понижения поверхностного натяжения определяется скоростью диффузии молекул ОДМС к границе раздела фаз.

При введении композиций ПАВ в олигоэфир (табл.5) скорость снижения поверхностного натяжения возрастает, значения константы К значительно увеличиваются и превышают таковые для индивидуальных компонентов композиции. Практически для всех исследуемых систем формирование адсорбционного слоя лимитируется диффузией (во всех случаях п*<0,5).

Таблица 5. Константы скорости формирования адсорбционных слоев К и п* простого олигоэфира (М=5000) в присутствии ОДМС (0,05%масс) и различных ОЭ НПАВ.

ОЭ НПАВ	Константы	Концентрация ОЭ НПАВ, % масс.					
		0,05		0,1		0,15	
		ПМС-5	ПМС-20	ПМС-5	ПМС-20	ПМС-5	ПМС-20
ОЭ спирт n=8,5	К, $с^{-1}$	0,98	0,77	0 ,68	0,6	1,23	0,4
	п*	0,4	0,2	0,35	0,25	0,23	0,3
ОЭ амин n=7,3	К, $с^{-1}$	0,74	0,34	0,8	0,4	1,12	0,22
	п*	0,2	0,34	0,25	0,33	0,15	0,4
ОЭ изононил фенол n=8,0	К, $с^{-1}$	0,3	0,63	0,8	1	1,1	0,6
	п*	0,4	0,25	0,33	0,15	0,16	0,3

Кинетические особенности образования поверхностного слоя НПАВ и их композиций на межфазной границе олигоэфир - воздух подтверждены сравнительным анализом времен релаксации. Синергический эффект снижения γ при использовании композиций ПАВ может быть обусловлен как образованием поверхностно - активных ассоциатов, обладающих значительной адсорбционной способностью, так и возможностью растекания ОДМС по поверхности адсорбированных молекул ОЭ ПАВ с образованием "островкового" монослоя.

Использование композиций НПАВ в качестве пенорегуляторов при производстве эластичных пенополиуретанов

На основании предыдущих исследований разработаны композиции ОЭ изононилфенолов, аминов и спиртов с олигодиметилсилоксанами ПМС-5 ч

ПМС-20, которые были использованы в качестве пенорегуляторов при получении эластичных пенополиуретанов (ЭППУ). Предварительно было определено равновесное поверхностное натяжение всех компонентов рецептуры и проведена сравнительная оценка их совместимости. Свойства полученных образцов ППУ с композициями исследуемых ПАВ сравнивались со стандартным образцом, полученным с использованием импортного силиконового пеностабилизатора ДАБКО ДС2584 (табл. 6). Как видно из данных таблицы, значения кажущейся плотности образцов (χ), предела прочности при сжатии ($\sigma_{сж}$), напряжения сжатия ($\sigma_{сж}$), напряжения при растяжении ($\sigma_{разруш}$), относительной остаточной деформации при с ж а т (θ) и относительного удлинения при разрыве (ε) сопоставимы с результатами, полученными для контрольного образца. По данным определения среднего диаметра ячеек и их распределения по размерам было установлено, что полученные образцы характеризуются мелкоячеистой структурой без пристеночных дефектов. На основе анализа визуальной оценки образцов, технологических параметров их получения и физико — механических свойств были выделены оптимальные композиции НПАВ. Их использование позволяет получить ППУ хорошего качества, на основании чего эти композиции могут быть рекомендованы к использованию в качестве пенорегуляторов.

Таблица 6. Результаты физико-механических испытаний ЭППУ.

Пенорегулятор	$\sigma_{сж}$, кПа	$\sigma_{разруш}$, кПа	ε,%	θ,%	χ, кг/м^3
ДАБКО ДС2584 (0,25 м.ч.) (контрольный)	2,0	46	96	3,5	28,8
1.ОЭ спирт с n=8,5 (0,15м.ч.) + ПМС-5(0,05 м.ч)	2,6	47	88	3,8	30,8
2. ОЭ амины с n=7,3 (0,15м.ч.) + ПМС-5(0,1 м.ч)	2,9	44	86	3,8	31,2
3. ОЭ амины с n=7,3 (0,15м.ч.) + ПМС-5(0,05 м.ч)	2,3	46	85	3,8	29,8
4. ОЭ амины с n=7,3 (0,15м.ч.) + ПМС-20(0,1 м.ч)	2,0	45	98	3,5	30,0
5. ОЭ изононилфенол с n=8,0 (0,15м.ч.) + ПМС-5 (0,05м.ч)	2,7	49	90	3,0	31,0

Проведенные испытания открывают широкие возможности для регулирования ячеистой структуры ППУ, линейного размера ячеек и распределение их по размерам, соотношения открытых и закрытых ячеек, реологических и эксплуатационных свойств ППУ.

ВЫВОДЫ

1. На основании исследования кинетических и термодинамических особенностей формирования поверхностного слоя установлено, что равновесное поверхностное натяжение неионных ПАВ - безводных оксиэтилированных производных изононилфенолов, олеиновой кислоты, жирных спиртов и аминов нелинейно зависит от степени оксиэтилирования и определяется природой неполярного фрагмента, конформацией молекул, температурой, образованием межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей.

2. Показано, что добавка олигодиметилсилоксанов к оксиэтилированным соединениям приводит к существенному снижению поверхностного натяжения, а пенообразующие **и** пеностабилизирующие свойства полученных композиций оптимальны при степени оксиэтилирования n=8-9.

3. На основе расчета параметров адсорбционного слоя неионных ПАВ на границе раздела олигоэфир - воздух показано, что наибольшей поверхностной активностью обладают оксиэтилированные жирные амины.

4. Обнаружено синергическое действие аддуктов окиси этилена и олигодиметилсилоксанов, проявляющееся в интенсивности снижения поверхностного натяжения олигоэфира.

5. Показано, что в присутствии оксиэтилированных неионных ПАВ скорость понижения поверхностного натяжения олигоэфира определяется как диффузией молекул ПАВ к поверхности, так и конформационными изменениями в граничном слое, а для олигодиметилсилоксанов **и** композиций ПАВ лимитируется диффузионными процессами.

6. Определение технологических характеристик и физико-механических свойств эластичных пенополиуретанов, полученных с разработанными композициями неионных ПАВ, показало, что композиции оксиэтилтрованных неионных ПАВ и олигодиметилсилоксанов могут быть рекомендованы для использования в качестве пенорегуляторов.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Эбель А.О., Богданова С.А., Сагитова Н.С., Влияние композиций неионогенных и кремнийорганических ПАВ на поверхностное натяжение полиэфира // В матер. 8 Межд. Конф. Молодых ученых "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений".-Казань: КГТУ, 1996.-С.45.

2. Эбель А.О., Богданова С.А., Слобожанинова М.В. и др. Межфазные характеристики полиэфира в присутствии НПАВ и композиций на их основе.// Сб. статей 8 Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем", Йошкар-Ола:2001.- С. 155-158.
3. Эбель А.О., Богданова С.А. Кинетические аспекты изменения поверхностного натяжения простого полиэфира в присутствии неионогенных ПАВ // полиэфира // В матер. 10 Межд. Конф. Молодых ученых "Синтез, исследование свойств, модификация и переработка высокомолекулярных соединений'\-Казань: КГТУ, 2001.-С.90.
4. Эбель А.О., Богданова С.А., Барабанов В.П., Нуретдинова Р.А., Медведева Ч.Б., Тензиометрическое исследование межфазных свойств оксиэтилированных соединений // Сб. статей IX Всероссийской конференции "Структура и динамика молекулярных систем", Уфа: 2002.-С.312-315.
5. Богданова С.А., Эбель А.О., Слобожанинова М.В., Барабанов В.П., Поверхностное натяжение и смачивающая способность блоксополимеров окисей алкиленов // Химия и компьютерное моделирование. Бутлеровские сообщения,-2002,-Т. 3. N9.-С.25-28.
6. Bogdanova S.A, Ebel A.O., Slobozhaninova M.V. и др. Kinetics and thermodynamics of boundary layer formation for polyester in the presence of nonionic surfactants.// Матер. 12 Межд. Конф. "Поверхностные силы. Дерягинские чтения", Звенигород, 2002.-р. 86.
7. Богданова С.А., Эбель А.О., Шашкина О.Р., Барабанов В.П., Стоянов О.В. О поверхностном натяжении неионных ПАВ на основе окиси этилена // Вестник Казанского технологического университета, Казань, 2003, № 1-2, С. 29-36.
8. Эбель А.О., Богданова С.А., Барабанов В.П. Тензиометрическое исследование межфазных свойств блоксополимеров окисей алкиленов в присутствии неионных поверхностно-активных веществ // Материалы юбилейной научно- метод. Конф.« Ш Кирпичниковские чтения», -Казань: КГТУ, 2003,-С. 283-284.
9. Богданова С.А., Шашкина О.Р., Эбель А.О., Слобожанинова М.В., Барабанов В.П., Стоянов О.В Взаимодействие неионных ПАВ с поверхностью твердых и жидких полимеров // Матер..XVП Менделеевского съезда по общей и прикладной химии, Казань, 2003.-Т.3, С. 67.

Заказ 116 Тираж 80 экз
Офсетная лаборатория КГТУ, 420015, г. Казань, ул. К. Маркса, 68

№11596