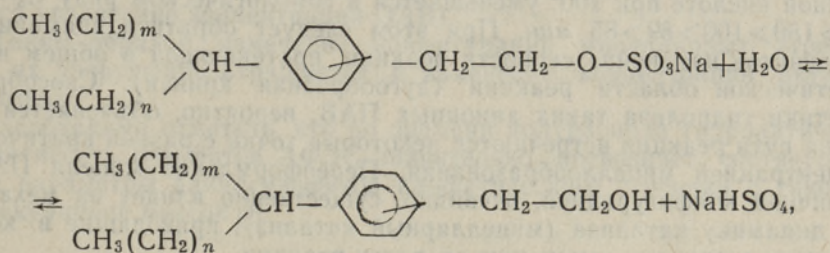


Хелье УРБЕЛЬ, Я. ИЙЕРС, С. ФАЙНГОЛЬД

ГИДРОЛИЗ НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ СУЛЬФОЭФИРОВ
АЛКИЛФЕНИЛЭТИЛОВЫХ СПИРТОВ (СУЛЬФАТЫ АФЭС)Helje URBEL, J. IJERS, S. FAINGOLD. ALKÜÜLFENÜÜLETÜÜLALKOHOLIDE SULFOESTRITE
NAATRIUMSOOLADE HÜDROLÜÜSHelje URBEL, J. IJERS, S. FAINGOLD. THE HYDROLYSIS OF SODIUM SALTS OF SULPHOESTERS
OF ALKYLPHENYLETHYL ALCOHOLS

Практическое применение ионогенных ПАВ всегда во многом обуславливается устойчивостью их водных растворов к гидролизу. Необходимо отметить, что кинетика гидролиза ПАВ несколько отличается от аналогичных процессов в соединениях, не имеющих мицеллярной поверхностной активности. Сущность таких вторичных явлений при гидролизе ПАВ до настоящего времени не выяснена. Тем не менее представляет интерес более четкое установление закономерностей химических превращений водных растворов ПАВ новой структуры.

Исследованию подвергались 0,02 М растворы гомологов сульфатов АФЭС [1] с алкильной цепью C_6-C_{10} . Степень гидролиза определялась по количеству бисульфата натрия, образующегося при гидролизе:



где $m+n=3, 4, 5, 6$ и 7 общей длиной алкильного радикала от 6 до 10 углеродных атомов.

Анализ проводился путем прибавления отобранной пробы (15 мл) к раствору 0,02 н. едкого натра (10 мл) с последующим оттитрованием избытка щелочи 0,02 н. раствором соляной кислоты в присутствии смешанного индикатора тимоловый синий—крезоловый красный с переходом при pH 8,2—8,4. Из полученных данных вычислялась степень гидролиза ПАВ в процентах.

Установлено, что в дистиллированной воде при комнатной температуре препараты практически не гидролизуются — в течение четырех месяцев. В зависимости от длины алкильной цепи, гидролизовалось только 0,5—0,9% вещества. Гидролиз также не протекал при испытании препаратов в нейтральном и 0,02 н. растворе щелочи при 80°C в течение 4 часов.

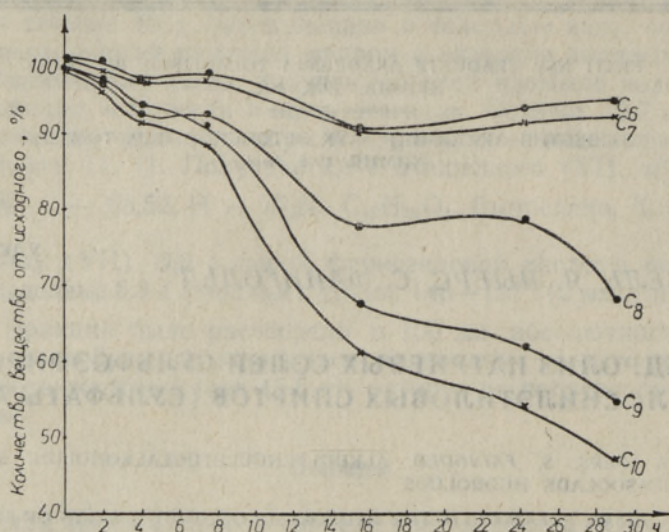


Рис. 1. Кислотный гидролиз сульфатов АФЭС при 80 °С.

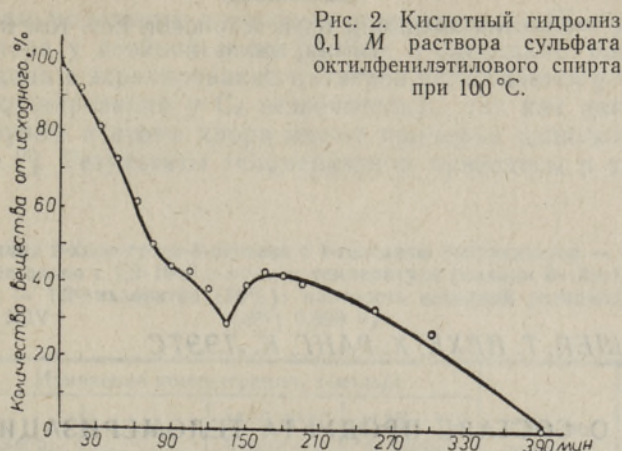
В значительной степени протекает кислотный гидролиз сульфатов АФЭС, который исследовался в 0,005 н. растворе соляной кислоты при концентрации активного вещества 0,015 моль/л и температуре $80 \pm 0,02^\circ$.

По результатам опытов (рис. 1) видно, что скорость гидролиза увеличивается с ростом алкильной цепи сульфатов АФЭС, как это отмечено и при алкилсульфатах алифатического строения [2]. К аналогичным выводам приводят также исследования полураспада препаратов. Время полураспада при гидролизе 0,1 М раствора сульфатов АФЭС в 0,1 н. соляной кислоте при 100° уменьшается в гомологическом ряду C_6-C_{10} : $300 > 180 > 100 > 89 > 85$ мин. При этом следует обратить внимание на ступенчатое изменение скорости реакции, протекающей в общем плане кинетической области реакции (дугообразная кривая). Своеобразие кинетики гидролиза таких анионных ПАВ, вероятно, объясняется тем, что на пути реакции встречаются некоторые точки с разной критической концентрацией мицеллообразования. Переоформление мицелл ПАВ с различной конфигурацией, очевидно, существенно влияет на механизм или динамику катализа (мицеллярный катализ), приводящие в конечном счете к резкому изменению скорости реакции.

Кроме того, в данном случае пользовались реакционной смесью, в которой начальная концентрация кислоты была небольшой — значительно уступала концентрации ПАВ. Поэтому в течение реакции по мере гидролиза ПАВ значительно увеличивается концентрация ионов водорода, которые также действуют на скорость этого процесса.

Во избежание такого эффекта гидролиз сульфата октилфенилэтилового спирта проводился в более концентрированном (0,1 н.) растворе соляной кислоты при 100° . Для более точного установления формы кривой гидролиза проводилось большое количество измерений.

Как можно было и ожидать, форма кривой несколько изменилась (рис. 2) и стала более плавной. Можно предположить, что при некоторых конфигурациях мицеллярных агрегатов молекулы ПАВ в концентрированной кислоте более доступны катализирующим гидролиз водородным ионам. Возможно также, что некоторые мицеллярные конфигу-



рации при данных условиях вообще не образуются. Поэтому некоторые ступени на кривой реакции не отмечаются.

Однако, на кривой сохранился участок, где концентрация ПАВ резко уменьшилась, а затем несколько увеличилась. Последний нелогичный эффект обусловлен экспрессметодом анализа, по которому концентрация реагирующего вещества определяется по количеству возникающих при гидролизе водородных ионов, т. е. с увеличением концентрации протонов концентрация ПАВ уменьшается. При этом, вероятно, мицеллы ПАВ имеют свойство связывать в водных растворах водородные ионы, которые теряют свою активность. По мере гидролиза с уменьшением концентрации ПАВ эти агрегаты разрушаются, связанные протоны снова становятся активными и могут быть оттитрованы раствором щелочи (участок резкого уменьшения концентрации ПАВ). На следующей ступени процесса протекает образование мицелл с другой конфигурацией (ККМ₁ и ККМ₂), которые снова деактивируют часть протонов (кажущееся увеличение концентрации ПАВ).

Таким образом, изменение конфигурации мицеллярных агрегатов или их разрушение отражается в изменении концентрации активных протонов.

Необходимо отметить, что по времени полураспада гидролитическая устойчивость сульфатов АФЭС значительно превышает соответствующие параметры алкилсульфатов алифатического строения с такой же молекулярной массой [3].

Выводы

1. Установлены общие закономерности гидролиза сульфатов АФЭС и время полураспада этих препаратов при стандартных условиях.
2. Найдено, что сульфаты АФЭС в сравнении с алифатическими аналогами обладают более высокой гидролитической устойчивостью.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С. И., Иьерс Я. Х., Синтез и применение новых поверхностно-активных веществ, Таллин, 1973, с. 3 и 112.
2. Püschel, F., Tenside, 3, № 3, 71—80 (1966).
3. Bert, L., Soap, Perfumery, Cosmetics, № 1, 48 (1948).

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/1 1976