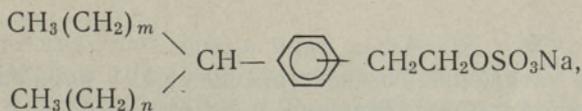


Хелье УРБЕЛЬ, Я. ИИЕРС

ФИЗИКО-КОЛЛОИДНЫЕ СВОЙСТВА РАСТВОРОВ АЛКИЛФЕНИЛЭТИЛСУЛЬФАТОВ

Заметный интерес по физико-коллоидным свойствам поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляют натриевые соли сульфатов алкилфенилэтиловых спиртов (сульфаты АФЭС) [1, 2]. От известных первичных алкилсульфатов эти препараты по структуре отличаются промежуточной фениленовой группой. По данным газохроматографического анализа исходных веществ, ИК- и ЯМР-спектров и элементарного анализа, а также в соответствии с применяемым методом синтеза [3], испытанные пять препаратов имеют следующую общую формулу:



где $m+n=3, 4, 5, 6$ или 7 с общей длиной алкильного радикала от C_6 до C_{10} .

Нами были измерены следующие свойства ПАВ: поверхностное натяжение, пенообразовательная и эмульгирующая способности.

Статическое поверхностное натяжение в системе водный раствор ПАВ — воздух измерялось сталагмометрически [4]. На рис. 1 приведены соответствующие изотермы, а также изотерма додецилсульфата, который использовался в качестве эталонного вещества. Поверхностное натяжение исследуемых растворов, как и растворов первичных алкилсульфатов и других ПАВ с достаточной степенью чистоты [5], понижается по мере повышения концентрации до определенного уровня и при дальнейшем увеличении концентрации уже не изменяется. Следует отметить, что растворы сульфатов АФЭС обладают лучшей поверхностной активностью, чем алифатические первичные алкилсульфаты и алкилароматические сульфаты с такой же длиной алкильной

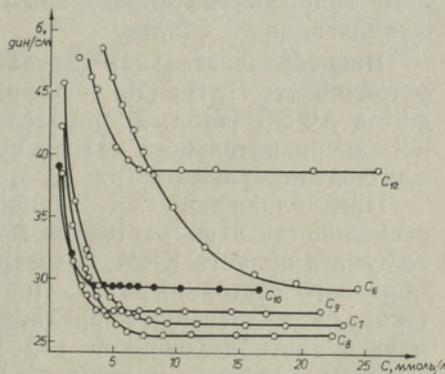


Рис. 1. Поверхностное натяжение (σ) растворов сульфатов АФЭС и додецилсульфата (C_{12}) при 20°C .

цепи. Так, например, при концентрации 5 ммоль/л поверхностное натяжение додецилсульфата и додецилбензолсульфоната составляет, соответственно, 41,0 и 41,2 дин/см [6, 7], а для сульфатов АФЭС С₇—С₁₀ этот параметр находится в пределах от 25,5 до 29,2 дин/см.

Более характерными для оценки и сравнения поверхностно-активных свойств ПАВ являются их критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) в водных растворах и соответствующая этой концентрации величина поверхностного натяжения σ .

ККМ сульфатов АФЭС определялась известным способом [4] — по кривым, построенным в полулогарифмической системе координат $\sigma = f(\lg C)$ (табл. 1).

Таблица 1

Поверхностно-активные свойства сульфатов АФЭС и додецилсульфата

Алкильный радикал	Число С-атомов	Молекулярная масса	ККМ		Поверхностное натяжение σ , дин/см при ККМ
			ммоль/л	%	
С ₆	14	308	16,23	0,500	30,3
С ₇	15	322	6,67	0,215	26,5
С ₈	16	336	5,54	0,186	25,5
С ₉	17	350	3,57	0,125	27,4
С ₁₀	18	364	2,34	0,085	29,2
Додецил-сульфат Na	12	288	6,08	0,175	38,6

Поверхностное натяжение, соответствующее ККМ, понижается в растворах с увеличением длины алкильной цепи от С₆ до С₈, с последующим повышением при гомологах С₉ и С₁₀. При этом, аналогично алкилсульфонатам [4], с увеличением числа углеродных атомов в молекуле линейно уменьшается ККМ препаратов. Исключением является только сульфат С₆, который, вероятно, из-за недостаточной гидрофобности углеродного радикала еще не обладает классическими свойствами ПАВ. Интересно отметить, что препараты С₉ и С₁₀, хотя они также прекрасно растворимы в воде, понижают, вопреки правилу Траубе, поверхностную энергию уже в меньшей мере, чем препарат С₈, что можно объяснить наиболее выгодным гидрофильно-липофильным балансом молекулы сульфата октил-фенилэтилового спирта.

Пенообразовательная способность Н₀ (высота столба пены) и пеноустойчивость Н₅/Н₀ (Н₅ — через 5 мин после образования пены) сульфатов АФЭС (табл. 2) определялись по методу Росс-Майлса [4]. В качестве сравнительного материала получены также параллельные данные для додецилсульфата (рис. 2, 3).

Предположение Л. Я. Скривского и А. А. Абрамсона [8, 9] о том, что стабильность пены растворов мицеллообразующих ПАВ достигает максимума в области ККМ, подтверждается исследованиями времени пенообразного состояния ПАВ. Поэтому в данном случае можно было бы ожидать аналогичной корреляции между σ и Н₀. Однако максимальная пена в дистиллированной воде всегда достигается выше этой точки (рис. 2). С одной стороны, такое несопадение результатов частично объясняется некоторыми недостатками методики Росс-Майлса, которая, к тому же, не гарантирует постоянной исходной концентрации ПАВ в объеме жидкости в течение процесса пенообразования. С другой сторо-

Таблица 2

Пеноустойчивость H_5/H_0 растворов сульфатов АФЭС при различной концентрации при 20°/50 °С

Алкильный радикал	0,31 г/л	0,625 г/л	1,25 г/л	2,5 г/л	5 г/л	10 г/л	20 г/л	50 г/л	100 г/л	200 г/л
дистиллированная вода										
C_6	0	0,12	0	0,19	0,29	0,24	0,54	0,31	0,97	0,97
C_7	0	0,14	0,06	0,13	0,15	0,19	0,91	0,29	0,97	0,82
C_8	0,24	0,23	0,68	0,25	0,95	0,28	0,97	0,47	0,94	0,55
C_9	0,67	0,23	0,90	0,20	1,00	0,42	1,00	0,62	1,00	0,72
C_{10}	0,94	0,54	0,95	0,63	1,00	0,74	1,00	0,74	1,00	0,81
Додецил-сульфат Na	0,08	0,11	0,16	0,45	0,94	0,94	0,94	0,89	0,97	0,71
жесткая вода (5,35 мг·экв/л)										
C_6	0	0	0	0	0,33	0	0,12	0,10	0,96	0,27
C_7	0,10	0	0,09	0,20	0,81	0,12	1,00	0,77	0,97	0,73
C_8	0,87	0,96	0,97	0,93	0,96	0,92	0,97	0,95	0,95	0,91
C_9	0,97	0,94	0,96	0,97	0,96	0,97	0,97	0,95	1,00	—
C_{10}	0,98	0,94	1,00	0,92	1,00	0,95	1,00	0,95	—	—
Додецил-сульфат Na	—	0,88	—	0,95	—	0,95	—	0,90	—	0,83

ны, в пределах гомологического ряда сульфатов АФЭС не существует корреляции между σ и H_0 . Так, например, препараты C_9 и C_{10} , обладающие более низкой, по сравнению с C_8 , поверхностной активностью, имеют более высокую пенообразующую способность. При этом, с удлинением углеродного радикала препаратов, соответственно увеличивается их пенообразующая способность. Таким образом, подтверждается предположение, что пенообразующая способность определяется, кроме поверхностного натяжения растворов, молекулярной массой ПАВ и распределением ее компонентов в молекуле.

Пенообразовательная способность сульфатов АФЭС в дистиллированной воде при 20° и 50° почти одинаковая, а пеноустойчивость с повышением температуры значительно понижается (табл. 2). Как правило, лучше стабилизируется пена в жесткой воде, особенно — при более низких концентрациях и в теплой воде. При сравнении с эталонным додецилсульфатом по пеноустойчивости его превышают препараты C_8 , C_9 и C_{10} . Существен-

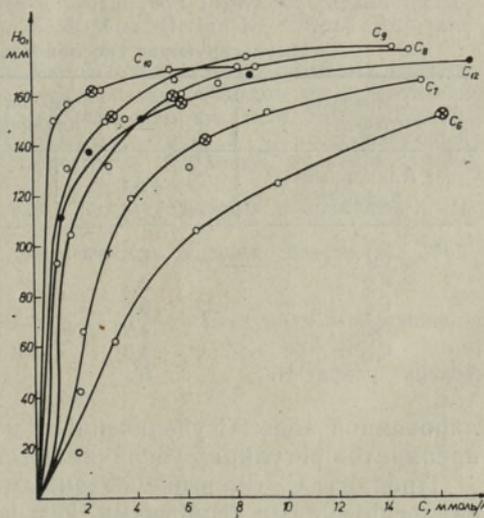


Рис. 2. Пенообразовательная способность растворов сульфатов АФЭС и додецилсульфата при 20 °С в дистиллированной воде (крестиком помечена ККМ соответствующего препарата).

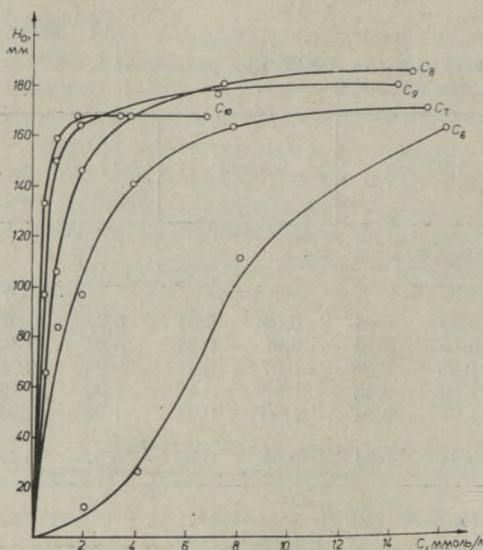


Рис. 3. Пенообразовательная способность растворов сульфатов АФЭС в жесткой воде (5,35 мг·экв/л) при 20 °С.

ным преимуществом сульфатов АФЭС, по сравнению с додецилсульфатом, является хорошая растворимость их кальциевых и магниевых солей в холодной воде, позволяющая определить пенообразование также и в жесткой воде. По опытным данным, пенообразовательная способность всех препаратов в жесткой воде (как в холодной, так и в теплой) несколько лучше, чем в дистиллированной.

В холодной жесткой воде по показателям H_0 в пределах гомологического ряда происходит существенное перемещение препаратов. При этом порядок кривых по максимальной пене совпадает с соответствующими показателями поверхностного натяжения препаратов в дистиллированной воде. При 50° в жесткой воде такого перемещения не происходит, и порядок кривых аналогичен данным для дистиллированной воды.

Эмульгирующая способность. Для установления эмульгирующей способности ϵ (количество эмульгированного вазелинового масла в % через 10 мин) сульфатов АФЭС мы пользовались методом исследования устойчивости эмульсии, полученной при конденсации пара в смеси вазелинового масла и раствора ПАВ [10].

Как на устойчивость пен, так и на эмульгирующую способность влияют принципиально одинаковые факторы. Поэтому эмульгирующая способность сульфатов АФЭС в измеряемом интервале концентраций проявляется аналогично их пенообразовательной способности в дистил-

Таблица 3

Эмульгирующая способность растворов сульфатов АФЭС

Сульфаты АФЭС	Эмульгирующая способность (ϵ) при различной концентрации раствора, %			
	0,05	0,1	0,2	0,3
Алкильный радикал				
С ₆	0	0	2,0	9,0
С ₇	0	2,0	13,0	21,3
С ₈	0	2,0	13,8	23,7
С ₉	1,9	3,3	16,0	25,4
С ₁₀	4,0	15,3	17,4	21,9
Додецилсульфат Na	0	0	9,0	27,5

лированной воде. С увеличением молекулярного веса и концентрации препаратов регулярно увеличиваются и значения ϵ (табл. 3).

Препарат С₆ (по вышеуказанным причинам) обладает более слабыми эмульгирующими свойствами, чем последующие гомологи. Аналогично

пенообразующей способности, максимальная эмульгирующая способность достигается при концентрации, несколько превышающей ККМ. По сравнению с додецилсульфатом, сульфатированные АФЭС обладают более хорошими эмульгирующими свойствами при таких низких концентрациях, при которых додецилсульфат эмульгатором не является.

Выводы

1. По сравнению с додецилсульфатом, сульфаты АФЭС сильнее снижают энергию поверхностного слоя, в системе водный раствор ПАВ — воздух обладают более сильной пенообразовательной и эмульгирующей способностью (препараты С₈, С₉, С₁₀) и лучше растворяются в жесткой воде.
2. С увеличением числа углеродных атомов в молекуле сульфатов АФЭС линейно уменьшается ККМ препаратов. При этом наиболее высокой поверхностной активностью отличается препарат С₈.
3. Максимальная пенообразовательная способность сульфатов АФЭС, по Росс-Майлсу, в дистиллированной воде достигается в точке, выше ККМ. Более высокой пенообразовательной способностью, а также стабильностью пены обладают сульфаты АФЭС в жесткой воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С., Йерс Я. Алкилфенилэтиловые спирты и поверхностно-активные вещества (ПАВ) на их основе. — Изв. АН ЭССР, хим., геол., 1973, т. 22, № 2, с. 108—112.
2. Файнгольд С., Йерс Я. Способ получения новых моющих и поверхностно-активных веществ. Авт. свид. № 181078. Бюл. № 9, 15. 04. 1966.
3. Йерс Я., Урбель Хелье, Лахе Лилля. Синтез и свойства натриевых солей алкилфенилэтилсульфатов. — Изв. АН ЭССР, хим., 1978, т. 27, № 2, с. 79—84.
4. Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих веществ. М., 1971, с. 391—392; 398—399.
5. Гермашева И. И., Вережиков В. Н., Панаева С. А., Гаевой Г. М. Коллоидно-химические свойства некоторых ПАВ на основе моно- и дисульфоянтарной кислоты. — Коллоидн. ж., 1975, т. 37, с. 952—955.
6. Nevoilin, F. W., Kral-Ossyukina, G. A., Buschujeva, E. J., Faingold, S. I., Tomson, R. M. Die Synthese und die Untersuchung der oberflächenaktiven Eigenschaften und der Waschkraft der Lösungen von Phenyl-dodecansulfonaten (1, 2, 3, 4, 5, 6). — Abhandl. Dtsch. Akad. Wiss. Berlin. Kl. Chem., Geol. und Biol., 1966, N 6a, S. 458—472.
7. Петров А. Д., Никишина Г. И. Зависимость поверхностно-активных свойств и моющей способности растворов алкилбензолсульфонатов от величины и структуры их алкильной цепи. — Маслоб.-жир. пром-сть, 1958, № 8, с. 23—29.
8. Сквирский Л. Я., Майофис А. Д., Абрамсон А. А. О пенообразующей способности поверхностно-активных веществ. — Коллоидн. ж., 1974, т. 36, с. 520.
9. Абрамсон А. А. Поверхностно-активные вещества, свойства и применение. Л., 1975, с. 157—159.
10. Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств. М., 1964, с. 335—337.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
13/X 1976

Helje URBEL, J. JÖERS

ALKÜÜLFENÜÜLETÜÜLSULFAATIDE LAHUSTE FÜSIKALIS-KOLLOIDSED OMADUSED

Artiklis on esitatud uurimisandmed alküülfenüületüülsulfaatide (AFEA-sulfaadid) C₆—C₁₀ vesilahuste pindpinevuse, vahumoodustamis- ja emulgeerimisvõime kohta ning määratud vesilahuste pindaktiivsete omaduste muutumise seaduspärasused sõltuvalt alküülradikaali pikkusest ja preparaadi kontsentratsioonist. Selgub, et dodetsüülsulfaadiga võrreldes alandavad AFEA-sulfaadid tugevamini vesilahuste pinnaenergiat, neil on suurem vahumoodustamis- ja emulgeerimisvõime ja nad lahustuvad karedas vees paremini.

Helje URBEL, J. JÖERS

PHYSICO-COLLOIDAL PROPERTIES OF SOLUTIONS OF ALKYLPHENYLETHYL SULPHATES

Surface tension, foaming capacity and emulsifying ability of water solutions of alkylphenylethyl sulphates (APEA sulphates) are investigated. The regularity of changes in the surface-active properties in water solution, depending on the length of the alkyl chain and concentration of surfactant is presented. In comparison with dodecylsulphate, APEA sulphates considerably lower the surface tension, have a higher ability of foaming capacity and emulsifying, and they dissolve better in hard water.