

А. КУУСК, М. ЭЭК, С. ФАЙНГОЛЬД

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА ВОДО-МАСЛОРАСТВОРИМЫХ ДИАЛКИЛФЕНИЛСУЛЬФОНАТОВ

Представлена О. Эйзенем

Нами синтезирован ряд индивидуальных модельных и технических водо-масло-растворимых диалкилфенилсульфонатов (ДАФС) [1].

В настоящей статье приводятся результаты изучения поверхностно-активных свойств ДАФС.

Методика

Поверхностное натяжение определялось стагагмометрически [2] при температуре $22 \pm 1^\circ\text{C}$. Измерения проводили при времени образования капель 2 мин и 2 с. С целью сокращения времени анализа мы применяли модифицированную методику, которая заключалась в измерении веса одной капли, т. е. после достижения постоянного веса капли (обычно после 5—10 капель) при определенной концентрации; по этому значению вычислялось искомое поверхностное натяжение по уравнению

$$\sigma_1 = \frac{P_1}{P} \cdot \sigma, \quad (1)$$

где P — средний вес капли бидистиллированной или жесткой воды в конкретных условиях (температура и стагагмометр), σ — поверхностное натяжение воды при температуре анализа и P_1 — вес капли исследуемого раствора.


Критические концентрации мицеллообразования (ККМ₁ и ККМ₂) определялись по перегибам на кривых зависимости поверхностного натяжения растворов ДАФС от логарифма концентрации и удельной электропроводности, оптической плотности и показателя преломления растворов ДАФС от концентрации (табл. 1).

Измерения в основном проводили в дистиллированной воде. Вторичный диоктилфенилсульфонат натрия (вт. диоктил-ФС-На) и технический продукт ДАФС-1 исследовались также в воде с искусственной жесткостью 4,7 мг·экв./л (81,5 мг/л CaCl_2 и 394,3 мг/л $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ в 1 л дистиллированной воды). Эталонном для сравнения служил лаурилсульфат натрия. Показатель преломления определяли на рефрактометре ИРФ-22. Удельную электропроводность измеряли реохордным мостом Р-38 с ячейкой Х 38с. Оптическую плотность измеряли на колориметре ФЭК-56М. Поверхностную активность вычисляли по уравнению [3]

$$G = \frac{\sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}}{C_{\text{ККМ}}}. \quad (2)$$

Соотношение между изменением поверхностного натяжения ($\partial\sigma$) и объемной концентрации (C) поверхностно-активного вещества (ПАВ) в растворе задано уравнением Гиббса:

Таблица 1

Определенные различными методами ККМ₁ и поверхностная активность диалкил-ФС () и технического продукта ДАФС-1 в дистиллированной и жесткой воде при 22±1 °С

Вещество	Стагмометрически		Колориметрически		Кондуктометрически		Рефрактометрически		Среднее по трем методам		Минимальное поверхностное натяжение, $H/m \cdot 10^{-3}$	Поверхностное натяжение при ККМ ₁ , $H/m \cdot 10^{-3}$	Поверхностная активность, $H/m \cdot 10^{-3}$	ν/ν_0	Коэффициент Травсе (β)
	вс. %	$(\nu/\nu_0) \cdot 10^{-3}$	вс. %	$(\nu/\nu_0) \cdot 10^{-3}$	вс. %	$(\nu/\nu_0) \cdot 10^{-3}$	вс. %	$(\nu/\nu_0) \cdot 10^{-3}$	вс. %	$(\nu/\nu_0) \cdot 10^{-3}$					
Дистиллированная вода															
n-Дигептил-ФС-Na	0,0108	0,287	—	—	0,009	0,239	0,0150	0,398	0,0991	0,263	22,3	23,5	1,71	—	—
n-Диоктил-ФС-Na	0,0041	0,102	0,0047	0,116	0,0025	0,061	0,0337	0,837	0,0038	0,093	20,5	21,8	4,97	2,91	—
n-Дионил-ФС-Na	0,0026	0,077	0,0020	0,046	0,0020	0,046	—	—	0,0022	0,056	19,0	22,5	6,48	1,30	—
Вт. дигептил-ФС-Na	0,0562	1,493	0,050	1,327	—	—	0,070	1,867	0,531	1,410	25,0	27,7	0,30	—	—
Вт. дигептил-ФС-Na*	0,0429	1,140	0,050	1,327	0,050	1,327	0,050	1,327	0,0476	1,265	25,5	27,0	0,33	—	—
Вт. диоктил-ФС-Na	0,0209	0,516	—	—	0,0130	0,321	0,0140	0,346	0,0170	0,418	22,6	25,2	0,92	3,05	—
Вт. дионил-ФС-Na**	0,0013	0,030	0,0022	0,050	0,0020	0,046	0,0080	0,184	0,0018	0,042	20,7	23,3	16,38	—	—
Вт. диоктил-ФС-NH ₄	0,0125	0,312	0,0150	0,375	—	—	0,0450	1,126	0,0138	0,344	22,8	23,5	1,57	—	—
Вт. диоктил-ФС-ТЭА	0,0150	0,282	0,0150	0,282	—	—	0,020	0,376	0,0150	0,282	22,9	24,1	1,71	—	—
(Вт. диоктил-ФС) ₂ -Ba**	0,0018	0,020	—	—	—	—	0,0024	0,026	0,0180	0,020	21,5	26,6	22,92	—	—
ДАФС-1	0,0076	0,174	0,0043	0,097	0,0026	0,059	0,0065	0,149	0,0048	0,110	22,8	24,0	2,78	—	—
C ₁₂ H ₂₅ SO ₄ Na	0,1590	5,520	—	—	—	—	0,130	4,530	0,1590	5,520	36,4	37,2	0,064	—	—
Жесткая вода															
Вт. диоктил-ФС-Na	0,0009	0,022	—	—	—	—	0,0250	0,866	0,0009	0,022	21,3	22,7	22,61	—	—
ДАФС-1	0,0015	0,034	—	—	—	—	—	—	0,0015	0,034	21,5	24,4	14,13	—	—

* Получено на основе диалкилбензола, синтезированного алкилированием бензола с 1-гептеном в одной стадии [1].
 ** Вещества, содержащие примеси.

$$\partial\sigma = -2,3nRTS \lg C^*, \quad (3)$$

где $R=8,31 \cdot 10^7$ эрг/моль·град, T — абсолютная температура, S — поверхностный избыток концентрации ПАВ (приблизительно равный поверхностной концентрации), моль/см², и $n=1$ или 2 для неионных или 1 : 1 ионных ПАВ, соответственно, в чистой воде. Зависимость σ от $\lg C$ при постоянной температуре, которая выше температуры помутнения, выявит значение в виде наклона кривой $(\partial\sigma/\partial \lg C)_T$, равной $-2,3nRTS$. При очень низкой объемной концентрации наклон этой кривой увеличивается с ростом объемной концентрации, так как концентрация мономерного ПАВ на поверхности возрастает. Однако при концентрации ниже ККМ поверхность «насыщается» ПАВ ($S=S_{\max}$), и зависимость σ от $\lg C$ становится линейной [4].

Результаты исследований и их обсуждение

Все изученные ДАФС обладают высокой поверхностной активностью на границе вода—воздух и снижают поверхностное натяжение воды до $20-25$ Н/м $\cdot 10^{-3}$ (табл. 1).

Найденные по изотермам адсорбции величины S для некоторых ДАФС:

	$S \cdot (10^{-9}), \text{ кг} \cdot \text{моль/м}^2$
<i>n</i> -дигептил-ФС-Na	5,16
<i>n</i> -диоктил-ФС-Na	5,61
<i>n</i> -динонил-ФС-Na	5,88
вт.диоктил-ФС-Na	4,46
вт.диоктил-ФС-NH ₄	4,88
ДАФС-1	5,90

Отмечается увеличение S с ростом длины алкильных цепей и уменьшение S при переходе от линейных ДАФС к разветвленным.

Константы в уравнении Шиноды [5] в общем виде:

$$\lg \text{ККМ} = A + BN, \quad (4)$$

$$[\pm Q]$$

где N — количество атомов углерода и Q — среднеквадратичная ошибка, вычислены по методу наименьших квадратов, причем были взяты средние значения ККМ, определенные по трем методам (табл. 1). Ввиду больших погрешностей определения данные, полученные по методу рефрактометрии, не учитывались. Величина A в уравнении (4) зависит от природы и числа гидрофильных групп заместителей в углеводородной цепи [4]. Константа $B \approx \lg 2$ для всех ПАВ, имеющих одну ионогенную группу [3]. Найденные значения B для первичных *n*- и вторичных ДАФС (соответственно, $-0,167$ и $-0,264$) близки к этой величине (табл. 2).

Таблица 2

Константы в уравнении (4)

Гомологический ряд	ККМ ₁			ККМ ₂		
	A_1	B_1	Абсолютная ошибка определения	A_2	B_2	Абсолютная ошибка определения
<i>n</i> -ДАФС	-1,278	-0,167	$\pm 0,019$	-1,090	-0,149	$\pm 0,053$
Вт. ДАФС	0,846	-0,264	—	0,393	-0,218	—

* Ввиду того, что объемная концентрация, при которой ПАВ применяется для снижения поверхностного или межфазного натяжения, в целом меньше $1 \cdot 10^{-2}$, можно без заметной ошибки пользоваться значениями концентрации вместо значений активности.

По значениям поверхностной активности (табл. 1), найденным по уравнению (2), вычислены коэффициенты Траубе, которые в двух случаях из трех составляют $\approx 3,2$ (табл. 1).

По уравнению Гаммета—Тафта

$$\lg C/C_0 = (1/2,303 \cdot RT) (\Delta G^M - \Delta G_0^M) \quad (5)$$

(где C_0 и C — значения ККМ₁ соответственно первого и любого последующего члена гомологического ряда ПАВ, $\Delta G^M - \Delta G_0^M = \Delta \Delta G_M$ — линейное изменение свободной энергии мицеллообразования в каждом гомологическом ряду) найдены изменения свободной энергии мицеллообразования, вызванные увеличением гидрофобного радикала на одну метиленовую группу ($\Delta \Delta G_M$). Для ряда *n*-дигептил-, -диокил- и -динонил-ФС-На $\Delta \Delta G_M = -25,1$ кал, а для аналогичного ряда вт.ДАФС $\Delta \Delta G_M = -39,6$ кал.

Выводы

1. ДАФС обладают высокой поверхностной активностью, снижая поверхностное натяжение воды до 20—25 Н/м · 10⁻³.
2. ККМ₁ у ДАФС с длиной цепи от дигептила до динонила в дистиллированной воде находится в пределах $(0,05—1,4) \cdot 10^{-3}$ моль/л (0,002—0,55 вес. %) и описывается в рядах первичного *n*- и вторичного ДАФС классическим уравнением линейной зависимости $\lg \text{ККМ}_1 = A + BN$, причем изменение свободной энергии мицеллообразования, вызванное увеличением гидрофобного радикала на одну —CH₂-группу, для *n*-ДАФС —25,1 кал, а для вторичного ДАФС —39,6 кал.
3. ККМ₁ в жесткой воде у ДАФС значительно ниже, чем в дистиллированной.
4. Тип одновалентного катиона в случае вт.диокил-ФС снижает ККМ₁ (моль/л; табл. 1) в следующей последовательности:

$$\begin{array}{ccccc} \text{Na}^+ & > & \text{NH}_4^+ & > & \text{ТЭА}^+ \\ 0,418 \cdot 10^{-3} & & 0,344 \cdot 10^{-3} & & 0,282 \cdot 10^{-3} \end{array}$$

Логарифмы приведенных ККМ₁ в первом приближении линейно коррелируют со значениями pK_B соответствующих оснований. Однако для окончательного установления подобной зависимости необходимо большее количество экспериментальных данных.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кууск А., Вооре Х., Файнгольд С. Синтез индивидуальных и технических диалкилфенилсульфонатов (в печати).
2. Неволлин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих веществ. М., 1971.
3. Практикум по коллоидной химии. М., 1972.
4. Rosen, M. J. The relationship of structure to properties in surfactants. IV. Effectiveness in surface or interfacial tension reduction. — J. Colloid and Interface Sci., 1976, v. 56, N 2, p. 320—327.
5. Шинода К., Накагава Т., Тамамуси В., Исемура Т. Коллоидные поверхностно-активные вещества. М., 1966.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
6/II 1979

A. KUUSK, M. EEK, S. FAINGOLD

VEES JA ÕLIS LAHUSTUVATE DIALKÜÜLFENÜÜLSULFONAATIDE
PINDAKTIIVSED OMADUSED

Töös uuritud naatriumdialküülfenüülsulfonaadid (DAFS, alküülahela pikkus C_7 , C_8 ja C_9) alandavad temperatuuril $22 \pm 1^\circ\text{C}$ destilleeritud vee pindpinevust kuni $(20-25) \cdot 10^{-3}$ N/m. Sirge ahelaga *para*-DAFS-ide puhul kehtib võrrand $\lg KMK_1 = -1,278 - 0,167 N$ ja sekundaarsete DAFS-ide puhul võrrand $\lg KMK_1 = 0,846 - 0,264 N$ (N on C-aatomite arv külghelates).

A. KUUSK, M. EEK, S. FAINGOLD

SURFACE-ACTIVE PROPERTIES OF WATER — OIL SOLUBLE
DIALKYLPHENYL SULPHONATES

The investigated sodium dialkylphenyl sulphonates (DAPS) with the length of alkylic chains C_7 , C_8 and C_9 decrease the surface tension of distilled water down to $(20-25) \times 10^{-3}$ N/m.

We have determined that for *para*-DAPS with linear chains, $\lg CMC_1 = -1,278 - 0,167 N$ and for secondary DAPS $\lg CMC_1 = 0,846 - 0,264 N$ (where N is the number of carbon atoms in the side-chains).