

А. КУУСК, Хели ВООРЕ, М. ЭЭК, С. ФАЙНГОЛЬД

ВОДОРАСТВОРИМОСТЬ, ЭМУЛЬГИРУЮЩАЯ И ПЕНООБРАЗУЮЩАЯ СПОСОБНОСТИ ДИАЛКИЛФЕНИЛСУЛЬФОНАТОВ

(Представил О. Эйзен)

В настоящей статье изложены данные о водорастворимости, эмульгирующей и пенообразующей способности некоторых водомаслорастворимых диалкилфенилсульфонатов (ДАФС), синтез и поверхностно-активные свойства которых описаны ранее [1, 2].

Методика анализа

Водорастворимость определяли по оптической плотности растворов ДАФС в зависимости от их концентрации в дистиллированной и жесткой (4,7 мг-экв/л) воде на аппарате ФЭК-56М при 22 (± 1)°С по методике, примененной в работе [3] (табл. 1).

Растворимость в жесткой воде — основной показатель технологических свойств ДАФС в случае их практического применения. В жесткой воде часть ДАФС оседает вместе с солями жесткости воды в виде нерастворимого осадка, в результате чего эффективная концентрация их в растворе уменьшается. Количество нерастворимого осадка измерялось путем выделения его из растворов, содержащих 0,00265 моль ДАФС на 1 л воды, фильтрацией через мелкопористый фильтр № 16. При вычислениях предполагали, что реакционная способность ионов Ca^{++} и Mg^{++} с ДАФС одинаковая. Количество связанного в осадке ДАФС (X , вес. %) вычисляли по уравнению:

$$X = \frac{200 \cdot B \cdot M_B}{M_B^{\text{ос}} \cdot C},$$

где B — вес осадка, г/л; C — исходное количество ДАФС, г; M_B — молекулярный вес ДАФС- Na ; $M_B^{\text{ос}}$ — молекулярный вес Ca^{++} - Mg^{++} -ДАФС₂, усредненный пропорционально содержанию ионов Ca^{++} и Mg^{++} в воде. Результаты вычисления (средние 2—3 определений) приведены в табл. 2. Погрешность измерения $\pm 6\%$.

Нами изучалось также влияние триполифосфата натрия (50% от ДАФС), используемого в качестве смягчителя воды, на количество связываемого в нерастворенный осадок ДАФС (табл. 2).

Пенообразующую способность определяли на аппарате Росс-Майлеа [4] в дистиллированной и в жесткой воде при 22 (± 1)°. Эмульгирующую способность — методом конденсации водяного пара в белом вазелиновом масле [5]. Эмульгирующую способность индивидуальных первичных пара-ДАФС измеряли при их двух концентрациях: первая соответствовала $5 \times \text{ККМ}_1$ (ККМ_1 — критическая концентрация мицеллообразования [2]), вторая (постоянная для всех ДАФС) — 0,00265 моль/л (рис. 1). Эмульгирующую способность вторичных ДАФС установили в диапазоне концентраций 0,01—0,1 вес. % (рис. 2). Недостатком названного метода является неудовлетвори-

Таблица 1

Растворимость диалкилфенилсульфонатов в воде

Диалкилфенилсульфонат	Растворимость	
	вес. %	(моль/л) 10^{-3}
Дистиллированная вода		
<i>n</i> -дигептил-ФС-Na ^а	0,077	2,04
<i>n</i> -диокил-ФС-Na ^а	0,060	1,48
<i>n</i> -динонил-ФС-Na	0,050	1,16
втор. дигептил-ФС-Na	0,20	5,32
втор. дигептил-ФС-Na ^б	0,23	6,12
втор. диокил-ФС-Na	0,15	3,71
втор. динонил-ФС-Na	0,05	1,13
втор. диокил-ФС-NH ₄	(0,077) _д	(1,78) _д
	0,050	1,26
втор. диокил-ФС-ТЭА ^в	(0,055) _д	(1,38) _д
ДАФС-1 ^г	0,050	0,94
	0,074	1,69
Жесткая вода		
ДАФС-1 ^г	0,025	0,57
втор. диокил-ФС-Na	0,039	0,96

- а — на кривых зависимости оптической плотности от концентрации отсутствует резкий перегиб;
 б — продукт на основе диалкилбензола, полученный одноступенчатым алкилированием [1];
 в — сульфонат триэтанолamina;
 г — технический сульфонат [1];
 д — результаты кондуктометрического определения.

Таблица 2

Количества диалкилфенилсульфонатов, связанные с солями жесткости воды, в нерастворимом осадке (Концентрация ДАФС — 0,00265 моль/л, жесткость воды — 4,7 мг-экв/л)

Вещество	Вес осадка, г/л	Молекулярный вес ДАФС	Молекулярный вес осадка	Количество связанного ДАФС, %
ДАФС-1	0,408	436 *	857,44	41,5
<i>para</i> -дигептил-ФС-Na	0,446	376,53	738,54	45,5
<i>para</i> -диокил-ФС-Na	0,736	404,59	794,64	69,8
<i>para</i> -динонил-ФС-Na	0,906	432,64	850,75	80,3
втор. динонил-ФС-Na	0,748	432,64	850,75	66,3
втор. динонил-ФС-Na + 50% Na ₅ P ₃ O ₁₀	0,124	432,64	850,75	11,0

* Молекулярный вес найден, а для остальных веществ вычислен.

тельная репродуцируемость данных и соответственно большая погрешность результатов. Кроме того, в начальной стадии анализа водомаслорастворимых ДАФС (наш случай) образуется, по-видимому, эмульсия типа в/м, так как масло в избытке, а в ходе анализа количество воды увеличивается за счет конденсирующего пара, и концентрация ДАФС снижается. В результате получается эмульсия типа м/в, что неоднократно наблюдалось в наших анализах. Кроме концентрации ДАФС на точку инверсии

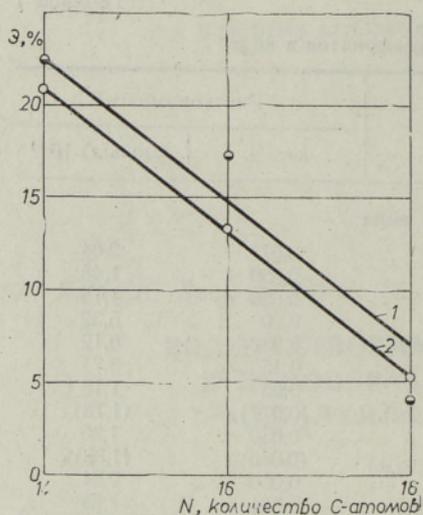


Рис. 1. Зависимость эмульгирующей способности (Э), определенной методом конденсации пара, растворов *para*-ДАФС от длины алкильных цепей в бензоле (N). 1 — концентрация ДАФС $5 \times \text{ККМ}_1$, 2 — концентрация ДАФС 0,00265 моль/л.

вливают температура, структура ДАФС и другие факторы, которые снижают точность определения и должны учитываться при оценке результатов, полученных методом конденсации пара. Поэтому параллельно мы испытали и другую методику определения эмульгирующей способности.

В мензурку объемом 100 мл, снабженную мешалкой и термостатированную при 22° (или 90°), помещали 50 мл раствора ДАФС и 10 мл вазелинового масла, которые перемешивали со скоростью 1200 об/мин в течение 3 мин.

Затем определяли скорость расслоения эмульсии в растворе. Скорость вращения мешалки выбирали таким образом, чтобы при $22(\pm 1)^\circ$ эмульгирующая способность не зависела от скорости вращения мешалки. Этой зависимости не обнаружено при скоростях выше 1000 об/мин.

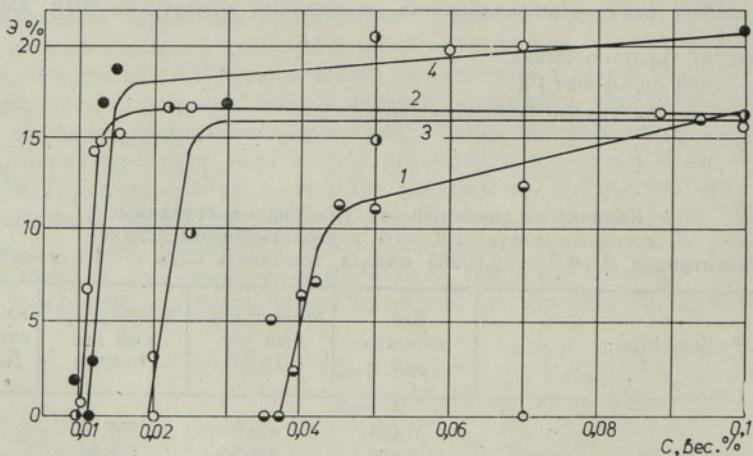


Рис. 2. Зависимость эмульгирующей способности (Э), определенной методом конденсации пара, растворов вторичных ДАФС и ДАФС-1 от концентрации. 1 — втор. дигептил-ФС-Na, 2 — втор. диоктил-ФС-Na, 3 — ДАФС-1, 4 — втор. динонил-ФС-Na.

Результаты анализов и их обсуждение

Растворимость изученных ДАФС с длиной алкильных цепей от дигептила до динонила в дистиллированной воде при $22(\pm 1)^\circ$ оказалась низкой и составляла 0,05—0,23 вес. % (0,001—0,006 моль/л). Растворимость, однако, превышала ККМ₁ этих соединений в среднем в 3,15 раза, что согласуется с данными А. А. Солоницкой [3] о взаимосвязи ККМ₁ и растворимости анионных поверхностно-активных веществ (табл. 1).

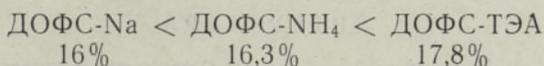
В жесткой воде такой закономерности не наблюдалось, и растворимость двух изученных продуктов была значительно выше их ККМ₁. В жесткой воде растворимость уменьшалась. С ростом алкильной цепи в молекуле ДАФС растворимость их уменьшается, причем у вторичных ДАФС она в 1,3—3 раза выше, чем у пара-ДАФС.

Замена натриевого катиона на аммониевый или триэтанол-аммониевый увеличивает растворимость втор. диоктил-ФС почти в 3 раза, причем растворимость сульфоната аммония несколько выше ($1,32 \cdot 10^{-3}$ моль/л) растворимости сульфоната триэтаноламина ($0,94 \cdot 10^{-3}$ моль/л).

Количество ДАФС, связанных с солями жесткости воды в нерастворимом осадке, увеличивается с ростом молекулярного веса соединений (от 40 до 80%; табл. 2). Добавление к растворам смягчителя воды (0,05 вес. % $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) уменьшает количество осажденного ДАФС (напр., в случае втор. динонил-ФС-Na от 80,3 до 11,0 вес. %; см. табл. 2).

Эмульгирующая способность первичных пара-ДАФС, определенная методом конденсации водяного пара при концентрациях $5 \times \text{ККМ}_1$ и 0,00265 моль/л, в дистиллированной воде (рис. 1) уменьшается с ростом длины алкильных цепей от дигептила до динонила. Эмульгирующая способность вторичных ДАФС, определенная этим же методом, увеличивается с ростом длины алкильных цепей. Подобное противоречие, по-видимому, объясняется вышеизложенными причинами, которые уменьшают точность применения метода. Эмульгирующая способность вторичных ДАФС и ДАФС-1 при концентрациях выше ККМ₁ находится в пределах 16—20%, причем определенная в этих же условиях эмульгирующая способность вторичного додецилфенилсульфоната натрия при концентрации $5 \times \text{ККМ}_1$ (моль/л) (1,0815 вес. %) составляла 14,5 ($\pm 1,5$)%, а при концентрации 0,00265 моль/л (0,087 вес. %), т. е. ниже ККМ₁ — 1,0 (± 1)% (рис. 2).

Эмульгирующая способность, определенная методом конденсации пара, увеличивается в зависимости от типа катиона в случае вторичных диоктилфенилсульфонатов (ДОФС) следующим образом:



Измерение эмульгирующей способности методом перемешивания дает в отношении репродуцируемости несколько лучшие результаты — максимальное отклонение данных составляло 3,5% (в среднем 1,5%), а при применении метода конденсации пара — 5,0% (2%) рис. 2). Метод перемешивания значительно

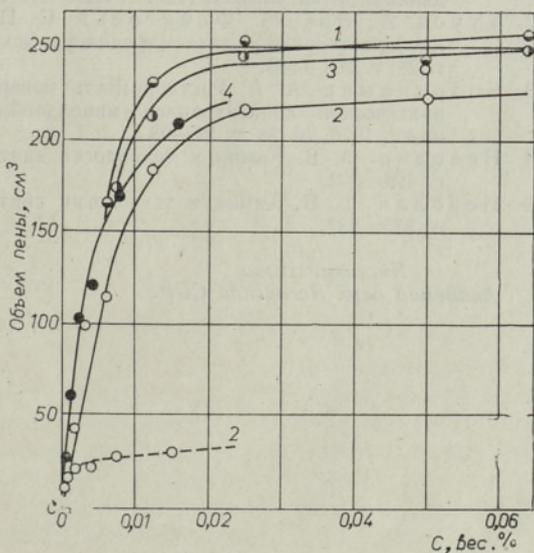


Рис. 3. Зависимость пенообразующей способности от концентрации ДАФС в дистиллированной (непрерывная линия) и жесткой (прерывистая линия) воде при $22(\pm 1)^\circ\text{C}$. 1 — втор. дигептил-ФС-Na, 2 — ДАФС-1, 3 — втор. диоктил-ФС-Na, 4 — втор. динонил-ФС-Na.

проще и менее продолжителен. Однако абсолютные значения эмульгирующей способности, полученные методом перемешивания при 22°, для ДАФС-1 и втор. диоктил-ФС-На на 5—6% выше, чем результаты, полученные методом конденсации пара.

ДАФС образуют в дистиллированной воде при концентрациях выше ККМ₁ на аппарате Росс-Майлса 220—250 см³ пены, причем пенообразующая способность увеличивается с уменьшением молекулярного веса их (напр., вторичные ДАФС; рис. 3). В жесткой воде пенообразующая способность почти в 7 раз ниже (30 см³), чем в дистиллированной воде (напр., у ДАФС-1).

Пеноустойчивость у индивидуальных вторичных ДАФС в дистиллированной воде при концентрациях выше ККМ₁ высокая (0,95—0,97), у ДАФС-1 в жесткой воде — низкая и резко падает после максимума (0,70) при концентрации 0,075 вес. %.

Выводы

1. Растворимость изученных ДАФС в дистиллированной воде при 22(±1)°С находится в пределах 0,05—0,23 вес. % (0,001—0,005 моль/л) и превышает значение ККМ₁ в среднем в 3,15 раза. В жесткой воде растворимость у двух изученных ДАФС в 3—3,8 раза ниже, чем в дистиллированной.
2. Эмульгирующая способность ДАФС в отношении вазелинового масла почти на 5% выше эмульгирующей способности втор. додецилфенилсульфоната натрия.
3. Пенообразующая способность и пеноустойчивость ДАФС в жесткой воде низкие, что позволяет применять их в технологических процессах.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кууск А., Вооре Х., Файнгольд С. Синтез индивидуальных и технических диалкилфенилсульфонатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1980, т. 29, с. 38—43.
2. Кууск А., Ээк М., Файнгольд С. Поверхностно-активные свойства водомаслорастворимых диалкилфенилсульфонатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1979, т. 28, с. 261—265.
3. Солоницына А. А. Растворимость поверхностно-активных веществ и связь с критической концентрацией мицеллообразования. — Сб. тр. Моск. технол. ин-та, 1976, № 28, с. 21—23.
4. Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств, М., 1971, с. 398—399.
5. Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств, М., 1964, с. 335—337.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
12/X 1979

A. KUUSK, Heli VOORE, M. EEK, S. FAINGOLD

**DIALKÜÜLFENÜÜLSULFONAATIDE LAHUSTUVUS VEES,
EMULGEERIMIS- JA VAHUMOODUSTAMISVÕIME**

Dialküülfenüülsulfonaatide C₇—C₉ kolorimeetriselt määratud lahustuvus on 22±1°C juures 0,05—0,23% (karedas vees 3—3,8 korda madalam), emulgeerimisvõime on kõrgem kui naatriumdodetsüülfenüülsulfonaadil ja vahumoodustamisvõime on karedas vees madal (ca 30 cm³, määratud Ross-Myleesi järgi).

A. KUUSK, Heli VOORE, M. EEK, S. FAINGOLD

**WATER SOLUBILITY, EMULSIFYING AND FOAMING ABILITY
OF DIALKYLPHENYL SULPHONATES**

The solubility of dialkylphenyl sulphonates (DAPS) was estimated colorimetrically, being within intervals of 0.05—0.23%. Solubility in hard water was 3—3.8 times lower. Emulsifying ability of DAPS was about 5% higher than that of sodium dodecylphenyl sulphonate. Foaming ability of DAPS in hard water was low (about 30 cm³ by Ross-Myles).