

Über das Waschvermögen und die Hygroskopizität von Natrium-dodecylbenzolsulfonat-Natriumsulfat-Systemen

Von Yasushi KIMURA, Syûhei TANIMORI und Terunosuke SHIMO

(Eingegangen am 11. August, 1964)

Natriumdodecylbenzolsulfonat ist als Waschmittel sowohl im Haushalt als auch in der Industrie am weitesten in Gebrauch. Die oberflächenaktiven Eigenschaften von Natrium-dodecylbenzolsulfonaten werden zum grossen Teil durch die Zusammenhänge ihrer Strukturen bestimmt. Auch über die Beeinflussung des Waschvermögens durch die verschiedenen Strukturen ist bereits einiges ermittelt worden.

Alle diese Bestimmungen des Vermögens sind jedoch ausnahmslos an Baumwollgeweben mit künstlicher Beschmutzung durch Russ durchgeführt worden. Auch ist als Waschlösung, verschieden von der Praxis, im allgemeinen destilliertes Wasser gebraucht worden. Über den Tellerwaschversuch im harten Wasser durch Natriumdodecylbenzolsulfonate mit verschiedenen Strukturen konnte man noch keine Veröffentlichung finden. Ginn¹⁾ hat von kurzem festgestellt, dass die von dem Waschvermögen stark abhängende Solubilisieraktivität wesentlich von der Wasserhärte und Builder beeinflusst worden ist. Es liess sich also erwarten, dass das Tellerwaschvermögen mit dieser Solubilisieraktivität in besonders engem Zusammenhang stehen.^{1,2)}

Anderseits sind die Hygroskopizität und Agglomerativität des Waschmittels auf der praktischen Anwendung der Proben sehr wichtig. Die Beeinflussung dieser beiden Eigenschaften durch die verschiedenen Strukturen der Dodecylbenzolsulfonate ist jedoch nur wenig untersucht worden, oder wenn das der Fall war, noch nicht quantitativ versucht worden.^{3,4)}

So hat man aus praktischen Gesichtspunkten über Natriumdodecylbenzolsulfonate mit verschiedenen Strukturen Solubilisieraktivität und Waschvermögen (im Zusammenhang mit der Härte und Buildereffekt) gearbeitet. Daneben wurden auch die Hygroskopizität und Agglomerativität von Natriumdodecylbenzolsulfonat-Natriumsulfat-Systemen untersucht.

1) M. E. Ginn, F. B. Kinney und J. C. Harris, *J. Am. Oil Chemists' Soc.*, **36**, 332 (1959).

2) J. C. Harris, ebenda, **35**, 428 (1958).

3) R. H. Rovescroft und M. E. Turney, ebenda, **32**, 418 (1955).

4) H. Stüpel, *Seifen-Ole-Fette-Wachse*, **80**, 170 (1954).

5) F. W. Gray, J. F. Gerecht und I. J. Krems, *J. Org. Chem.*, **20**, 511 (1955).

Materialien

Natriumdodecylbenzolsulfonate (DBSNa): Es sind folgende sieben Typen davon in Gebrauch genommen;

n-Dodecylbenzolsulfonate (n-DBSNa), dargestellt vornehmlich nach Gray.⁵⁾ Reinheit von mehr als 99.8%.

Dodecyl-6-benzolsulfonat (6-DBSNa), dargestellt ebenso vornehmlich nach Gray.⁵⁾ Reinheit von mehr als 99.8%.

sek-Dodecylbenzolsulfonat (Sek-DBSNa), dargestellt durch Alkylierung von *n*-Dodecen-1 und Benzol.⁶⁾ Die Isomerenzusammensetzung: 2-, 31.9%; 3-, 19.9%; 4-, 16.2%; 5, 6-, 31.8% (Die mit dem Bindungsstrich versehene Ziffer stellt die Stellung vom Benzolkern dar.).

Dobane-JN Sulfonat (JN-DBSNa), Sulfonierten-Substanz des Dodecylbenzols von linearem Typ (Dobane-JN von der Firma Shell Öl Co.).

Alkane-56 Sulfonat (56-DBSNa), Sulfonierten-Substanz des Dodecylbenzols von tetramerem Typ (Alkane-56 von der Firma Oronite Chem. Co.).

*Die zerlegten DBSNa.*⁷⁾ Das Blei Alkane-56 Sulfonat wurde durch fraktionierte Kristallisation in zwei Portionen (löslich und unlöslich) zerlegt, um die reinen Stellungsisomeren zu gewinnen. Diese Zerlegung erfolgte bei 9°C in 10 Teilen von 95%igem Äthanol. Wobei die bei wiederholten Zerlegungen entstandenen Verhältnisse von löslich und unlöslich DBSNa 0.1 bzw 0.7 gegenüber der ursprünglichen Substanz wurden.

Aber die Bestimmungsergebnisse durch Messung ihrer Dipolmomente* und Infrarot-Spektren zeigen, dass das lösliche DBSNa ein wenig *p*-Stellungsisomer enthält.

Von hier an abreviiert man die löslichen und unlöslichen DBSNa als FF- bzw CC-DBSNa.

Natriumsulfat (Na₂SO₄): — Natriumsulfat wurde als Reagens gebraucht.

Natriumtripolyphosphat (NaTPP): — Natriumtripolyphosphat von hoher Reinheit (hergestellt von der Firma Nippon Kagaku Co., P₂O₅ im Gehalt von 58%), wurde gebraucht.

Orange-OT: — Es wurde durch Rekristallisierung von Orange-OT für spezielles Reagens, (hergestellt von der Firma Tokyo Kasei Co.), aus 99%igem Äthanol und durch Austrocknung unter verminderterem Druck bei 50°C hergestellt.

6) A. C. Olson, *Ind. Eng. Chem.*, **52**, 833 (1960).

7) Y. Kimura, K. Ōba und M. Tobari, *Yukagaku*, **11**, 36 (1962).

* 5.20 und 5.42 μ [D] für bzw. löslich und unlöslich DBSNa in Dioxan-Lösung bei 25°C.

Messergebnisse und Diskussionen

Solubilisieraktivität.—Das wurde vornehmlich nach Ginn¹⁾ mit Orange-OT als Solubilizat bestimmt.

Solubilisieraktivität von DBSNa in dest. Wasser.—Zusammenhang zwischen den Konzentratoren und den solubilisierten Mengen von Orange-OT durch DBSNa in 0.20%igem Natriumsulfatlösungen bei 25°C ist in Abb. 1 aufgetragen. Die solubilisierten Mengen von Orange-OT durch linearen DBSNa waren grösser als jene durch tetrameren. Die Löslichkeit von *n*-DBSNa ist sehr gering (löslich bei 25°C nur unter 0.03%). Dadurch ist die Solubilisieraktivität auch schwach, obwohl es sich um einen linearen Typ handelt.

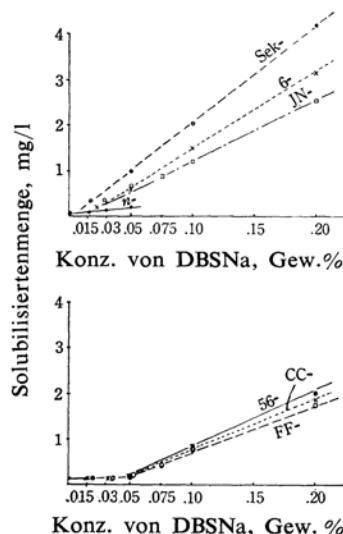


Abb. 1. Solubilisieraktivität der DBSNa für Orange-OT in 0.20%-Natriumsulfatlösung bei 25°C.

Bestimmung durch Extinktionsgrad in 498 $m\mu$

Die kritischen Mizellbildungskonzentrationen (KMK) sind auf der Tabelle I aufgetragen. Die Erniedrigung von KMK durch Natrium-

TABELLE I. KRITISCHE MIZELLBILDUNGSKONZENTRATION DER DBSNa
(Konzentration in Gew.-%)

Bestimmung durch Solubilisierenverfahren von Orange-OT bei 25°C

DBSNa	Dest. Wasser	0.20% Na ₂ SO ₄ Lösung
6-	0.06	0.01
Sek-	0.04	0.005
JN-	0.04	0.01
56-	0.08	0.04
CC-	0.09	0.04
FF-	0.10	0.05

sulfat, scheint bei linearem Typ grösser als bei anderen zu sein.

Härte und Solubilisieraktivität.—Die Solubilisieraktivität wurde in einem Bereich von 0 bis 30°dH bestimmt. Die Härte der Lösung wurde durch Kalziumchlorid eingestellt.

Die Menge von solubilisierten Orange-OT in einer Lösung mit dem Gehalt von 0.05% DBSNa und 0.20% Na₂SO₄ sind in Abb. 2 dargestellt. Aus diesen Diagrammen ist recht deutlich zu ersehen, dass *n*-DBSNa schwach

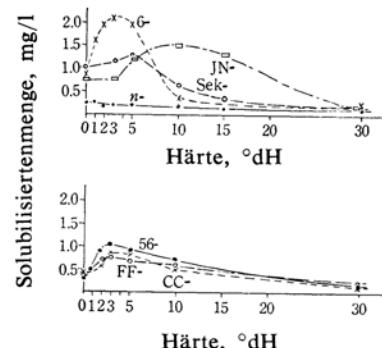


Abb. 2. Solubilisieraktivität der DBSNa bei verschiedener Wasserhärte.

Bestimmung bei 25°C und 0–30°dH in 0.05%-DBSNa Lösungen unter Zusatz von 0.2% Na₂SO₄

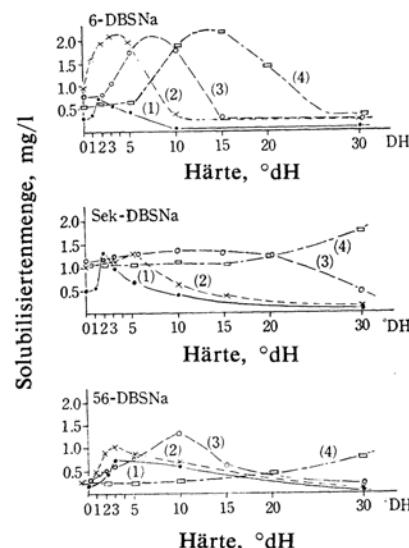


Abb. 3. Effekte von Na₂SO₄ und NaTPP auf Solubilisieraktivität von 6-, Sek-, und 56-DBSNa in verschiedener Wasserhärte.

(1) Nicht Builder

(2) 0.20% Na₂SO₄

(3) 0.03% NaTPP und 0.19% Na₂SO₄

(4) 0.06% NaTPP und 0.16% Na₂SO₄

Bestimmung bei 25°C und 0–30°dH in 0.05%-DBSNa Lösungen

löslich ist, die Solubilisieraktivität jedes einzelnen DBSNa stieg höher mit der Zunahme von Härte. Bei einer geeigneten Härte erreicht sie das Maximum und bei weit höherer Härte näherte sie sich dem Nullpunkt.

Abbildung 3 zeigt den Effekt von Natriumsulfat und NaTPP auf die Solubilisieraktivität von 6-, Sek- und 56-DBSNa. Wie aus der Abbildung ersichtlich war, falls kein Builder zugegeben wurde, lag die Solubilisiertenmenge im allgemeinen ganz niedrig. Die Menge erreichte das Maximum bei schwacher Härte und näherte sich bei weiter starker Härte schnell dem Nullpunkt. Wenn Natriumsulfat zugegeben wurde, stieg die Solubilisieraktivität bei relativ schwacher Härte an. Wenn NaTPP, das gegen Kalzium weichmachend wirkt, zugegeben wurde, ging das Maximum nach der höheren Härte über. Diese Tendenz verstärkte sich, wenn noch ein Teil des Natriumsulfat durch NaTPP ersetzt wurde. 6-DBSNa zeigt dieses Übergangssphänomen sehr deutlich. Trägt man in einem Diagramm die Solubilisieraktivität von 6-DBSNa als Ordinate gegen das Äquivalentverhältnis von Ca : NaTPP als Abszisse auf, dann ergibt sich das in Abb. 4 dargestellte Bild. Wie aus der Abb. ersichtlich ist, ist das Maximum der Solubilisieraktivität unabhängig von der Konzentration von NaTPP und DBSNa und liegt bei Äquivalentverhältnis von 0.6 bis 0.7 (Ca/NaTPP).

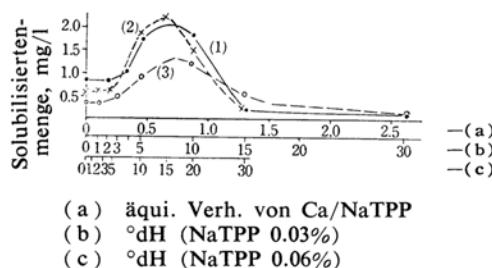


Abb. 4. Abhängigkeit der Solubilisieraktivität von der Äquivalentverhältnis von Ca : NaTPP, hinsichtlich 6-DBSNa.

DBSNa	NaTPP	Na ₂ SO ₄
(1) 0.05%	0.03%	0.19%
(2) 0.05	0.06	0.16
(3) 0.03	0.03	0.19

Bestimmung bei 25°C und 0—30°dH

Es lässt sich für diese Phänomene annehmen, dass der Mizellenaufbau sich bei der Umwandlung eines Teils von DBSNa zum Kalziumsalz verändert. Der Solubilisierungstyp von Orange-OT verändert sich auch hierbei und die solubilisierte Menge vermehrt sich.

Härte und Waschvermögen.—Der Waschversuch wurde an einer Glasplatte (2.5×7.5 cm) mit künstlicher Anschmutzung eines Gleichmengengemisches von Rindertalg und Sojaboh-

nenöl in der Scrub-O-Meter-Waschmaschine bei 25°C fünf Minuten lang durchgeführt. Aus dem Wegschaffeverhältnis von Schmutz wurde das Waschvermögen bestimmt.

Die Waschlösungen enthielten 0.03% von DBSNa und 0.22% von Builder. Die Härte der Lösungen wurde durch Kalziumchlorid eingestellt. Die Ergebnisse der Bestimmungen zeigt Abb. 5. Abgesehen von n-DBSNa mit schwacher Löslichkeit konnte man ersehen, dass das Waschvermögen im allgemeinen in einem bestimmten Härtebereich sich vermehrten liess.

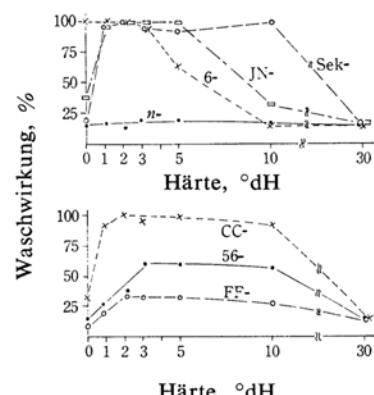


Abb. 5. Waschvermögen der DBSNa bei verschiedener Wasserhärte (I).

Bestimmung durch Glasplattenmethode nach Scrub-O-Meter bei 25°C und 0—30°dH in 0.03%-DBSNa Lösungen unter Zusatz von 0.2% Na₂SO₄

Wenn ein Teil von Natriumsulfat durch NaTPP ersetzt wird, so geht der verstärkte Waschvermögensbereich nach der höheren Härte über; das Waschvermögen aber verringert

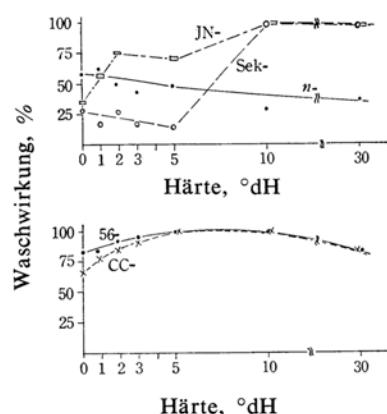


Abb. 6. Waschvermögen der DBSNa bei verschiedener Wasserhärte (II).

Bestimmung bei 25°C und 0—30°dH in 0.03%-DBSNa Lösungen unter Zusatz von 0.03% NaTPP und 0.19% Na₂SO₄.

sich auch nicht in der höheren Härte (Abb. 6). Daß das Waschvermögen in jedem Falle in einem bestimmten Härtebereich verbessert wird, beruht auf der Tatsache, dass die mit diesem Vermögen zusammenhängenden Faktoren,^{2,8)} wie Solubilisieraktivität und Suspenderbarkeit, durch die Bildung der Gemischschizelle von Natrium- und Kalziumsalz stark beeinflusst werden können. In diesem Falle wurde angenommen, dass eine optimale Grenze über die Verhältnisse zwischen diesen beiden Salzen vorhanden ist.¹⁾ So kann man sich vorstellen, dass die Verbesserung des Waschvermögens im höheren Härtebereich durch Zugabe von NaTPP sich auf die Überführung des optimalen Härtebereich nach höherer Seite wegen der weichmachenden Wirkung von NaTPP auf hartes Wasser zurückführen lässt.

Hygroskopizität und Agglomerativität. — **Hygroskopizität.** — Ein Teil vom jeder der oben genannten sieben DBSNa wurde mit vier Teilen des Natriumsulfat eingemischt. Dieser wurde in einer Versuchsanlage von Scheibentyp mit Durchmesser von 1.4 m nach parallelströmenden Verfahren bei der Einlasslufttemperatur von 220 bis 230°C sprühgetrocknet.

Die Feuchtigkeit und Freifalldichte der sprühgetrockneten Proben sind auf der Tabelle II und die Teilchenverteilung auf der Tabelle

TABELLE II. FEUCHTIGKEIT UND FREIFALLDICHTE DER SPRÜHGETROCKNETEN DBSNa

DBSNa	Feuchtigkeit	Freifalldichte
<i>n</i> -	1.6	0.19
6-	3.7	0.24
Sek-	4.7	0.12
JN-		0.20
56-	7.4	0.19
CC-	3.3	0.22
FF-	1.6	0.22
Na ₂ SO ₄ (100%ig)	1.2	0.35

TABELLE III. TEILCHENVERTEILUNG DER SPRÜHGETROCKNETEN DBSNa (Gew.%)

“Mesh”

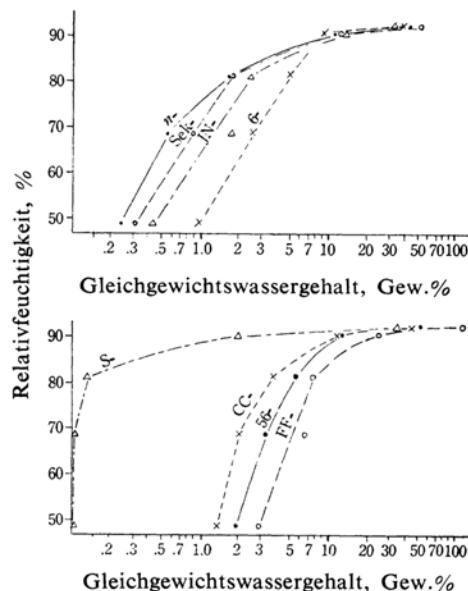
DBSNa	<28	28-35	35-60	60-100	>100
<i>n</i> -	1	2	83	10	4
6-	50	27	18	3	2
Sek-	1	63	28	6	4
JN-	6	39	45	6	4
56-	1	43	47	7	2
CC-	7	40	44	6	3
FF-	1	1	68	15	15
Na ₂ SO ₄ (100%ig)	1	41	42	7	9

8) A. M. Mankowich, *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 1151 (1952).

III aufgetragen. In dem folgenden Hygroskopizitätsversuch wurden die Proben während einer Std. bei 110°C getrocknet.

In Reagensröhren gleicher Grösse (1.5×10 cm) wurden von jeder Proben 1.0 g eingewogen. Die Röhren wurden in jeden Exsikkatoren gestellt, in dem bei 35°C und 48.5-92% relative Luftfeuchtigkeit vorhanden war (erreicht durch 44.5-15.5 Gew.%iger Schwefelsäure). Die Gewichtszunahme wurde während zweier Monate festgestellt.

Abbildung 7 zeigt die Relativfeuchtigkeit-Gleichgewichtswassergehalt-Diagramm nach zwei Monaten.



Fbb. 7. Abhängigkeit der Relativfeuchtigkeit von der Gleichgewichtswassergehalt von DBSNa - Na₂SO₄-Systeme nach 2 Monat. Bestimmung bei 35°C und 48.5-92% relativer Luftfeuchtigkeit.

Es lässt sich feststellen, dass die Hygroskopizität der Proben bei 80% relative Luftfeuchtigkeit von ihren Strukturen stark beeinflusst wird. Je mehr die Alkylkette sich linear gestaltet, je ferner nach dem Kettenende der Benzolkern anhaftet, desto geringer wird das Gleichgewichtswassergehalt; d. h., *n*-DBSNa ist sehr schwach hygroskopisch und die Hygroskopizität vermehrt sich in der Folge von *n*- → Sek- → 6-DBSNa. Ebenso ist die Hygroskopizität von JN-DBSNa von mehr linearem Typ schwächer als die von 56-DBSNa von tetramerem Typ mit mehreren Verzweigungen. Wie es auch aus dem Unterschied von Löslichkeiten verstanden werden kann, ist CC-DBSNa weniger hygroskopisch als 56-DBSNa, dagegen FF-DBSNa mehr hygroskopisch.

Agglomerativität. — Diese wurde mit einem neuen Apparat,⁹⁾ der die Erniedrigung der Höhe des Fluidiertetbett von Waschmittelteilchen durch Agglomerieren anwendet, bestimmt. Der Apparat ist schematisch auf der Abb. 8 aufgezeichnet. Wenn die Waschmittelteilchen sich mit der feuchten Luft berühren und Wasser aufnehmen, so fangen sie an durch Adhäsion zu agglomerieren. Dadurch wachsen die Korngrößen der Teilchen, ihre Schwimmkraft dagegen verringert sich. So kann die Agglomerativität durch die Zeitabschnitte, die das Fluidierbett von Teilchen braucht bis 25%

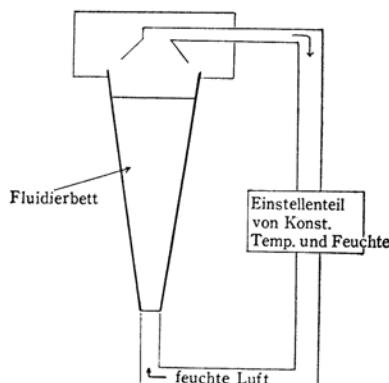


Abb. 8. Der Apparat für Bestimmung von Agglomerativität.

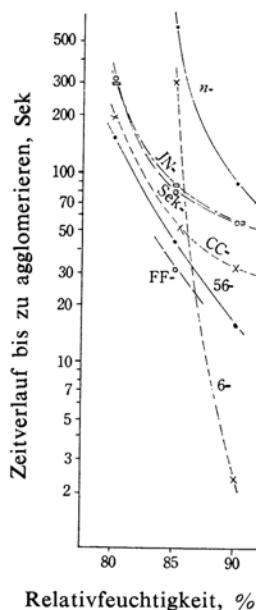


Abb. 9. Agglomerativität der sprühgetrockneten DBSNa.
Bestimmung bei 35°C und 80—90% relativer Luftfeuchtigkeit

9) Y. Kimura, S. Tanimori, T. Nagai und T. Shimo, *Yukagaku*, 14, 19 (1965).

von der Initialhöhe zuerniedrigen, bestimmt werden.

Die Ergebnisse der Bestimmung sind in Abb. 9 aufgetragen. Da die Teilchenverteilung und Feuchtigkeit der Proben meist ungleich sind, war ein exakter Vergleich schwer durchzuführen. Da jedoch die Struktur und Zusammensetzung weit grösseren Einfluss ausgeübt haben, konnte man die Unterschiede zwischen einzelnen DBSNa deutlich beobachten.

Wie in Abb. 9 ersichtlich ist, je ferner der Benzolkern nach dem Alkylkettenende liegt, je weniger die Alkylkette einen Verzweigungsgrad hat, desto schwächer ist die Agglomerativität.

Das Bestimmungsergebnis von 6-DBSNa war fraglich, aber wegen des Materialmangels war die Wiederbestimmung nicht durchführbar.

Zusammenfassung

Es wurde Solubilisieraktivität, Waschvermögen, Hygroskopizität und Agglomerativität von DBSNa-Na₂SO₄-Systemen in Abhängigkeit von der Struktur und Zusammensetzung der DBSNa untersucht.

Solubilisieraktivität und Waschvermögen. — Linearer Typ hat eine grössere Aktivität für Solubilisierung von Orange-OT in destilliertem Wasser als tetramerer Typ.

Kalzium übt einen starken Einfluss die Solubilisieraktivität und das Waschvermögen von allen DBSNa abgesehen von n-DBSNa aus. In einem geeigneten Härtebereich erreichen sie Maxima. Wenn ein Teil von Natriumsulfat durch NaTPP, welches gegen hartes Wasser weichmachend wirkt, ersetzt wird, so wird entweder das Maximum noch weiter nach höherer Härte übergeführt, oder keine Erniedrigung von Solubilisieraktivität und Waschvermögen sogar in weit höherer Härte beobachtet.

Hygroskopizität und Agglomerativität. — Diese beide sind ganz verschieden durch die Struktur und Zusammensetzung des DBSNa.

Je nachdem die Stellung des Benzolkerns von dem Alkylkettenende aus sich nach der Mitte zu bewegt und je nachdem die Alkylkette mehrere Verzweigungen hat, wird die Hygroskopizität verstärkt.

Die mit einem neuen Apparat bestimmte Agglomerativität hat die gleiche Tendenz und zeigt eine deutliche Verschiedenheit durch die Struktur und Zusammensetzung von DBSNa.

Diese Abhandlung wurde aus Beiträgen^{9,10)} zusammengefasst.

Untersuchungslaboratorium der Lion
Fett u. Öl Gesellschaft AG.
Edogawa-ku, Tokyo

10) Y. Kimura, S. Tanimori und T. Shimo, *Yukagaku*, 13, 656 (1964).