

ББК 541
А16
УДК 661.185(07)

Рецензенты: 1. Кафедра коллоидной химии Московского государственного университета имени М. В. Ломоносова (зав. кафедрой академик АПН СССР Е. Д. Шукин)
2. *Никишин Г. И.* — зав. лабораторией Института органической химии имени Н. Д. Зелинского АН СССР, д-р хим. наук

Абрамзон А. А. и др.

А16 Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение: Учеб. пособие для вузов/А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд; под ред. А. А. Абрамзона. — Л.: Химия, 1988. — 200 с.: ил.

ISBN 5—7245—0001—9

Приведены практические работы по синтезу различных классов поверхностно-активных веществ (ПАВ), их анализу, исследованию коллоидных свойств, а также применению в разнообразных областях.

Для студентов и преподавателей вузов, специализирующихся в области технологии ПАВ, а также в смежных областях — коллоидной химии, физикохимии высокомолекулярных веществ и поверхностных явлений, флотации и т. д.

А $\frac{1805000000-026}{050(01)-88}$ 26—88

ББК 541

Учебное пособие

Абрамзон Ариэль Абрамович
Зайченко Любовь Петровна
Файнгольд Самуил Исаакович

ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА

Синтез, анализ,
свойства, применение

Редактор *Л. Ф. Травина*
Техн. редактор *Л. Ю. Линева*
Корректор *Л. С. Лазоренко*

ИБ № 2340

Сдано в набор 30.11.87. Подписано в печать 08.06.88. М-32843. Формат бумаги 60×90/16. Бумага тип. № 2. Литературная гарнитура. Высокая печать. Усл. печ. л. 12,5. Усл. кр.-отт. 12,75. Уч.-изд. л. 14,25. Тираж 11 500 экз. Заказ № 823. Цена 65 к.

Ордена «Знак Почета» издательство «Химия», Ленинградское отделение. 191188. г. Ленинград, Д-166, Невский пр., 28.

Ленинградская типография № 2 головное предприятие ордена Трудового Красного Знамени Ленинградского объединения «Техническая книга» им. Евгения Соколовой Союзполиграфпрома при Государственном комитете СССР по делам издательства, полиграфии и книжной торговли. 198052, г. Ленинград, Д-62, Измайловский проспект, 29.

ISBN 5—7245—0001—9

© Издательство «Химия», 1988

66.1(075)
AIG



*А.А.Абрамзон, Л.П.Зайченко,
С.И.Файнгольд*

Поверхностно- активные вещества

Синтез, анализ,
свойства, применение

Под редакцией
д-ра техн. наук А. А. Абрамзона

*Допущено Министерством высшего и
среднего специального образования
СССР в качестве учебного пособия для
студентов высших учебных заведений,
обучающихся по специальности
«Химическая технология органических веществ»*



1354823
ФБ Таш.ТИ



Ленинград «Химия»
Ленинградское отделение
1988

СОДЕРЖАНИЕ

Глава I. Синтез ПАВ	10
Общие сведения	10
1.1. Анионоактивные ПАВ	11
1.1.1. Соли карбоновых кислот (мыла)	12
1.1.1.1. Омыление жиров	13
1.1.1.2. Получение мыла	13
1.1.1.3. Синтез карбоновых кислот	14
1.1.1.4. Получение натриевых мыл из СЖК	16
1.1.2. Соли сульфозфиров первичных спиртов (первичные алкилсульфаты)	16
1.1.2.1. Сульфатирование моногидратом серной кислоты	18
1.1.2.2. Сульфатирование хлорсульфоновой кислотой	19
1.1.2.3. Сульфатирование комплексом триоксида серы с диоксаном	20
1.1.2.4. Получение первичных алкилсульфатов с промежуточной сложноэфирной группой	21
1.1.2.5. Получение первичных алкилсульфатов алкилфенилэтиловых спиртов	22
1.1.3. Соли сульфозфиров вторичных спиртов (вторичные алкилсульфаты)	22
1.1.3.1. Получение вторичных алкилсульфатов	24
1.1.3.2. Превращение натриевых солей сульфозфиров в триэтилоламиновые	25
1.1.4. Алкиларилсульфонаты	26
1.1.4.1. Алкилирование бензола 1-додеценем	29
1.1.4.2. Алкилирование бензола додецилбромидом	29
1.1.4.3. Сульфирование додецилбензола 20 %-м олеумом	30
1.1.5. Алкилсульфонаты	31
1.1.5.1. Синтез додецилсульфоната натрия	32
1.1.5.2. Синтез децилсульфоната натрия	32
1.1.5.3. Получение натриевой соли ундецилсульфоацетата	33
1.1.5.4. Получение натриевой соли октил- β -сульфопропионата	33
1.1.6. Азотсодержащие анионные ПАВ	34
1.1.6.1. Синтез олеилкарбамоилметилтаурината (метаупона)	36
1.1.6.2. Синтез олеилсаркозината (медиалана)	36
1.1.6.3. Получение двойных солей моноэфиров алкилоламидов сульфоянтарной кислоты	37
1.2. Неионогенные ПАВ	37
1.2.1. Оксигетилированные спирты	39
1.2.1.1. Получение спиртов из оксида парафина	39
1.2.1.2. Оксигетилирование спиртов	40
1.2.1.3. Синтез индивидуального гексаэтиленгликолевого эфира додецилового спирта	40
1.2.1.4. Получение гексаэтиленгликолевого эфира додецилового спирта по Вильямсону	41
1.2.1.5. Получение гексаэтиленгликолевого эфира децилового спирта	41
1.2.2. Оксигетилированные алкилфенолы (ОАФ)	43

1.2.2.1.	Получение оксипропилированного изоктилфенола ОП-7	43
1.2.2.2.	Синтез индивидуального гексаэтиленгликолевого эфира гептилфенола	44
1.2.3.	Эфиры	44
1.2.4.	Алкиламинны	45
1.2.5.	Алкилоламиды	46
1.2.6.	Оксиды аминов	46
1.3.	Катионные ПАВ	47
1.3.1.1.	Получение додецилтриметиламмонийиодида	52
1.3.1.2.	Получение додецилдиметилбензиламмонийхлорида	53
1.3.1.3.	Получение алкилпиридинийгалогенидов	55
1.4.	Амфотерные ПАВ	55
1.4.1.	Алкиламинокарбоновые кислоты	60
1.4.1.1.	Получение натриевых солей вторичных эфиров N-карбоксиваллил-β-аминопропионовых кислот	62
1.4.1.2.	Синтез натриевых солей алкиламидодиметиленамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N-уксусной кислоты	62
1.4.2.	Алкилбетаины	64
1.4.2.1.	Синтез бетаин-N-(алкан-N-этилендиамин)-N',N'-диметилглицина	66
1.4.2.2.	Получение бетаин-N-гексадецилдиметилендиамино-N',N'-диметил-2-гидроксипропансульфокислоты	67
1.4.3.	Алкилимидазолины	68
1.4.3.1.	Синтез натриевой соли 2-додецилимидазолинпропанкарбоновой кислоты	71
1.4.3.2.	Синтез натриевой соли 2-додецилимидазолинэтансульфокислоты	72
1.4.3.3.	Синтез бетаин-2-додецилимидазолин-1-этилгидрокси-1-глицина и бетаин-2-додецилимидазолин-1-этилгидроксипропансульфокислоты	72
1.4.4.	Анионно ориентированные амфолитные ПАВ	73
1.4.4.1.	Синтез алкиламиноэтилсульфонатов	73
1.4.4.2.	Синтез N-(сульфоалкил)аминоацетатов	74
1.4.4.3.	Получение динатриевой соли 1-аминоалкил-N,N-бис-(ω-этанолсульфокислоты)	75
1.4.4.4.	Получение натриевой соли диалкил-N-(2-сульфозтил)-аминодиацетатов	75
1.4.4.5.	Получение соли алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислоты	76
1.4.4.6.	Получение натриевой соли диэфиров N-сульфоацетилэтилендиаминдихлоруксусной кислоты	77
1.4.4.7.	Получение натриевых солей диметилендиамино-N-алкил-N-2-гидроксипропансульфокислоты	78
Глава 2. Анализ ПАВ		79
Особенности анализа ПАВ		79
2.1.	Определение молекулярной массы дифильных молекул в воде и органических жидкостях	80
2.1.1.	Осмометрический метод	81
2.1.2.	Эбулиоскопия и криоскопия	81
2.1.3.	Определение средней молекулярной массы неионогенных ПАВ по методу Раста	83
2.1.4.	Определение средней молекулярной массы анионоактивных ПАВ методом ионообменной хроматографии	83
2.1.5.	Определение средней молекулярной массы алкилсульфокислот и алкиларилсульфокислот в присутствии поваренной соли	86
2.2.	Разделение смеси ПАВ методом ионообменной хроматографии и их идентификация	86
2.3.	Качественный анализ ПАВ с применением различных индикаторов	92
2.3.1.	Определение класса ПАВ с применением метиленового голубого	92

2.3.2.	Определение класса ПАВ с применением смешанного индикатора (метиленового голубого и пирокатехинового фиолетового)	94
2.3.3.	Определение анионоактивного ПАВ при помощи катионоактивного	95
2.3.4.	Определение катионоактивного ПАВ при помощи бромфенолового синего	95
2.3.5.	Определение непеногенных ПАВ нагреванием исследуемых растворов	96
2.3.6.	Определение полиэтиленгликолевых эфиров с помощью цветных реакций в моющих средствах	96
2.4.	Анионоактивные ПАВ	96
2.4.1.	Весовой метод	96
2.4.1.1.	Определение содержания несulfурированных и несulfурируемых органических веществ	96
2.4.1.2.	Ускоренный метод определения несulfурированных веществ в пастах алкилсульфатов и сульфонатов	98
2.4.1.3.	Определение содержания высокомолекулярных алкилбензолсульфокислот в алкилбензолсульфонатах	98
2.4.1.4.	Анализ высокомолекулярных алкилбензолсульфатов	100
2.4.1.5.	Определение спирторастворимых веществ методом экстракции с перерастворением осадка	100
2.4.2.	Титриметрические методы	101
2.4.2.1.	Определение АПАВ методом двухфазного титрования	101
2.4.2.2.	Определение АПАВ солянокислым <i>n</i> -толуидином	104
2.4.2.3.	Анализ АПАВ в воде и растворителях	105
2.4.2.4.	Определение олефинсульфонатов в моющих средствах методом неводного потенциометрического титрования	106
2.4.2.5.	Определение тринатриевых солей моноэфира дисульфоянтарной кислоты нефелометрическим титрованием	107
2.4.2.6.	Анализ технической натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы	107
2.4.2.7.	Раздельное определение анионоактивных ПАВ сульфатного и сульфонатного типов при одновременном их содержании	110
2.4.3.	Оптические методы	110
2.4.3.1.	Качественное и количественное экстракционно-фотометрическое определение АПАВ в водных растворах	110
2.4.3.2.	Определение лаурилсульфата натрия фотоколориметрическим методом	111
2.4.3.3.	Определение алкилсульфатов фотоколориметрическим методом	111
2.4.3.4.	Определение АПАВ фотоколориметрическим методом с применением индикатора Азур А или метиленового синего	111
2.4.3.5.	Анализ алкилсульфатов и динатриевых солей эфиров сульфоянтарной кислоты в СМС при их совместном присутствии	113
2.4.3.6.	Определение маслорастворимых алкилбензолсульфонатов методом ИК-спектрофотометрии	114
2.4.3.7.	Экспресс-метод определения активной основы в нефтяных сульфонатах натрия	115
2.4.3.8.	Определение алкилсульфоната натрия фотоколориметрическим методом	115
2.4.4.	Хроматографические методы	116
2.4.4.1.	Анализ АПАВ методом тонкослойной хроматографии	116
2.4.4.2.	Ускоренный анализ α -олефинсульфонатов методом жидкостного распределительного хроматографического разделения	118
2.5.	Непеногенные ПАВ	120
2.5.1.	Весовой метод	120

2.5.1.1.	Гравиметрическое определение НПAB осажждением гетерополиокислотами	120
2.5.1.2.	Анализ НПAB в воде методом осаждения	121
2.5.1.3.	Определение содержания полиэтиленгликолей в НПAB экстракцией их 2-бутанолом	122
2.5.2.	Титриметрические методы	123
2.5.2.1.	Определение степени окисэтилирования иодометрическим титрованием	123
2.5.2.2.	Определение НПAB потенциометрическим титрованием с использованием молибденфосфорной кислоты	124
2.5.2.3.	Анализ НПAB методом Шенфельда (осаждение железистосинеродистой кислотой)	125
2.5.2.4.	Анализ НПAB в речных и сточных водах	126
2.5.2.5.	Определение гидроксильного числа высших жирных спиртов	129
2.5.2.6.	Определение кислотного и эфирного чисел жирных кислот	129
2.5.3.	Оптические методы	130
2.5.3.1.	Фотометрическое определение НПAB в разбавленных растворах с дихлорфлуоресцеином	130
2.5.3.2.	Фотометрическое определение НПAB с роданидом кобальта	131
2.5.3.3.	Фотометрическое определение НПAB с помощью фосфорновольфрамовой кислоты и гидрохинона	131
2.5.3.4.	Фотометрическое определение окисэтилированных спиртов с применением реактива Драгендорфа	132
2.5.3.5.	Фотометрическое определение НПAB с применением модифицированного реактива Драгендорфа	133
2.5.3.6.	Фотометрическое определение синтанола ДС-10 и синтамида-5 в моющих средствах	134
2.5.3.7.	Фотометрический экспресс-метод определения гидроксильного числа в первичных жирных спиртах	135
2.5.3.8.	Рефрактометрическое определение ПАВ типа ОП-7 и ОП-10 в водных растворах	135
2.5.3.9.	Рефрактометрическое определение сорбитала в толуольных растворах	136
2.5.4.	Хроматографический метод	137
2.5.4.1.	Определение окисэтилированных жирных спиртов методом ТСХ	137
2.5.4.2.	Определение состава сложных эфиров методом ТСХ	138
2.5.4.3.	Определение полиэтиленгликолей в НПAB методом ТСХ	140
2.6.	Катионоактивные ПАВ	141
2.6.1.	Весовой метод	141
2.6.1.1.	Определение цетилтриметиламмонийбромиды в присутствии окисэтилированного фенола гравиметрическим методом	141
2.6.2.	Титриметрические методы	141
2.6.2.1.	Определение катамина АБ (алкилдиметилбензиламмонийхлорида) двухфазным титрованием с толуидиновым голубым	141
2.6.2.2.	Определение КПAB титрованием с тетрафенилборатом	142
2.6.2.3.	Определение цетилпиридинийбромиды и триметилцетилламмонийбромиды титрованием хлорной кислотой в смеси бензол — хлороформ	142
2.6.2.4.	Анализ лаурилтриметиламмонийбромиды и триметиламмонийхлорида методом Пифера и Волиша	143
2.6.2.5.	Определение КПAB коагуляционным титрованием	143
2.6.2.6.	Раздельное определение коагуляционным титрованием галогенида четвертичного аммониевого основания и галогенидгидроаминна в их смеси	143
2.6.3.	Оптические методы	144

2.6.3.1.	Колориметрическое определение КПАВ применением индикатора метилового оранжевого	144
2.6.3.2.	Качественное и количественное экстракционно-фотометрическое определение КПАВ в водных растворах	145
2.6.3.3.	Спектрофотометрическое определение комплексных соединений КПАВ с азокрасителем оранжевым П	145
2.6.3.4.	Фотометрическое определение КПАВ с пирокатехинсульфоталенином	146
2.6.3.5.	Фотометрическое определение солей четырехзамещенного аммония с бромтимоловым синим	147
2.6.3.6.	Фотометрическое определение четвертичных аммониевых соединений с солью Рейнке	147
2.6.3.7.	Фотометрическое определение солей четырехзамещенного аммония с дитизоном	148
2.6.3.8.	Фотометрическое определение алкилбензилдиметиламмонийхлорида с бромфеноловым синим	148
2.6.3.9.	Фотометрическое определение четвертичных аммониевых соединений с дипикриламином	149
2.6.3.10.	Фотометрическое определение катапина (алкилполибензилпиридинийхлорида) в кислых растворах	149
2.6.3.11.	Анализ КПАВ методом ультрафиолетовой спектроскопии	150
2.6.3.12.	Фотометрическое определение КПАВ на основе 1-оксиэтил-2-алкил-2-имдазолинов	151
2.6.3.13.	Спектрофотометрическое определение имидазолинов и их солей	151
2.6.4.	Хроматографический метод	152
2.6.4.1.	Качественный анализ КПАВ методом ТСХ	152
2.7.	Анализ ПАВ сложного состава	155
2.7.1.	Определение несulfатированных веществ в нейтрализованных продуктах sulfатирования методом ионообменной и жидкостной хроматографии	155
2.7.2.	Определение молекулярно-вещового распределения алкилтриметиламмонийхлоридов методом газо-жидкостной хроматографии	156
2.7.3.	Газохроматографический анализ свободных жирных кислот	157
2.7.4.	Газохроматографический анализ синтетических жирных спиртов	158
2.7.5.	Количественный анализ синтамида-5 с применением методов хроматографии и ИК-спектроскопии	158
Глава 3.	Свойства ПАВ	160
3.1.	Методы изучения поверхностных явлений	161
3.1.1.	Метод отрыва кольца (метод дю-Нун)	161
3.1.2.	Метод втягивающейся пластинки (метод Вильгельми)	163
3.1.3.	Метод поднятия в капилляре	163
3.1.4.	Метод счета капель	164
3.1.5.	Определение поверхностного давления с помощью весов Ленгмюра	164
3.1.6.	Определение угла смачивания	166
3.1.7.	Определение поверхностной (двумерной) вязкости	167
3.1.8.	Микроэлектрофорез	167
3.2.	Поверхностные явления и адсорбция	168
3.2.1.	Уравнения адсорбции и соотношения между ними	168
3.2.2.	Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбции	172
3.2.3.	Адсорбция ПАВ на подвижных поверхностях раздела	173
3.2.4.	Проверка правильности изотерм поверхностного натяжения	174
3.2.5.	Совместная адсорбция нескольких ПАВ	175
3.2.6.	Температурный коэффициент поверхностного натяжения	175
3.2.7.	Повышение поверхностного натяжения воды в присутствии неорганических электролитов	177
3.2.8.	Адсорбция ПАВ на твердых поверхностях	177

3.2.9.	Пленки ПАВ на твердых поверхностях (пленки Лэнгмюра — Блуджет)	178
3.2.10.	Расчет вкладов дисперсионных и полярных сил, а также водородных связей в межмолекулярное взаимодействие ПАВ	179
3.3.	Процессы распределения молекул ПАВ	180
3.3.1.	Определение термодинамических функций процесса испарения	181
3.3.2.	Растворимость ПАВ и органических растворителей в воде	181
3.3.3.	Расчет коэффициента распределения ПАВ в эмульсионной системе	182
3.3.4.	Определение ККМ ПАВ	182
3.3.5.	Расчет термодинамических функций процесса мицеллообразования	184
3.4.	Нахождение геометрических характеристик молекул ПАВ	185
3.4.1.	Определение размеров молекул с помощью моделей Стюарта — Бриглеба	185
3.4.2.	Определение размеров молекулы ПАВ с помощью чертежа	186
Глава 4. Применение ПАВ		187
4.1.	Расчет ГЛБ по Дэвису и сопоставление с экспериментальными значениями	187
4.2.	Дисперсные системы	188
4.2.1.	Дисперсионный анализ	188
4.2.1.1.	Получение и обработка экспериментальной кривой седиментации	188
4.2.1.2.	Метод микроскопирования	190
4.2.1.3.	Определение и расчет характера распределения агрегатов капель во флокулированной эмульсии	190
4.2.2.	Расчет максимальной поверхности эмульсии, которую может застабилизировать раствор ПАВ определенной концентрации	192
4.2.3.	Расчет минимальной концентрации, при которой ПАВ является стабилизатором эмульсий и пен	192
4.2.4.	Расчет степени дробления эмульсии	193
4.2.5.	Самозмульгирование	193
4.3.	Пенообразование	194
4.4.	Солюбилизация	195
4.4.1.	Определение солюбилизирующей способности ПАВ к различным углеводородам	195
4.4.2.	Гидротропия	195
4.5.	ПАВ как антистатические агенты	196
4.6.	ПАВ как ингибиторы коррозии	196
4.7.	Сборка нефти растворами ПАВ	197
4.8.	Влияние ПАВ на коэффициент трения	197
4.9.	Флотация	198
4.10.	Моющая способность растворов ПАВ	199
Библиографический список		200

ПРЕДИСЛОВИЕ

Широкое применение поверхностно-активных веществ (ПАВ) в народном хозяйстве обусловлено, с одной стороны, успехами современной синтетической органической химии, а с другой — технико-экономической эффективностью этих веществ. Разработка оптимальных условий использования ПАВ при минимальном расходе возможна только при знании физико-химических основ их действия. Однако из-за специфики свойств и разнообразия областей применения ПАВ информация по синтезу, анализу и их применению разрознена, что затрудняет ее использование исследователями и технологами. В связи с этим выпуск практикума, в котором рассмотрены все аспекты ПАВ, особенно актуален.

В настоящем практикуме систематизированы и представлены основные методы синтеза, химического и физико-химического анализа ПАВ, позволяющие научно обосновать выбор и охарактеризовать с точки зрения состава и поверхностно-активных свойств данное ПАВ, необходимое для эффективного использования его в конкретном технологическом процессе.

Книга состоит из четырех глав. Первая глава (написана С. И. Файнгольдом) посвящена синтезу ПАВ. В главе приведены конкретные примеры синтеза всех основных классов ПАВ. Большое внимание уделено разделам, ранее не приведенным в специальной литературе.

Во второй главе (Л. П. Зайченко) содержится материал по анализу ПАВ, представленный достаточно полным набором современных методов.

Третья и четвертая главы (А. А. Абрамзон) являются логическим продолжением первых двух. Изложены методы оценки физико-химических свойств, приведены лабораторные, расчетные и демонстрационные работы, связанные с различным использованием ПАВ.

В конце книги приведен библиографический список фундаментальных работ, которые наряду с данным практикумом могут быть использованы в учебном процессе. Из зарубежных изданий может быть также рекомендована серия «Поверхностно-активные вещества», выпускаемая издательством Марсель Деккер (в настоящее время осуществлено издание 22-х томов).

Предлагаемая книга составлена на основании многолетнего опыта преподавания в Ленинградском технологическом институте имени Ленсовета и работ Института химии АН ЭССР с привлечением ранее опубликованного материала.

Настоящий практикум не имеет прототипа в отечественной литературе, и авторы понимают, что по поводу данного издания возможны критические замечания. Все пожелания и рекомендации будут приняты с благодарностью и учтены в дальнейшей работе.

СИНТЕЗ ПАВ*

ОБЩИЕ СВЕДЕНИЯ

Методы синтеза ПАВ в большинстве случаев основаны на последовательном проведении общеизвестных реакций органической химии. Выбор методов синтеза обусловлен не только простотой проведения реакции, но и возможностью получения более чистых продуктов. Требования к степени чистоты ПАВ определяются областями их применения.

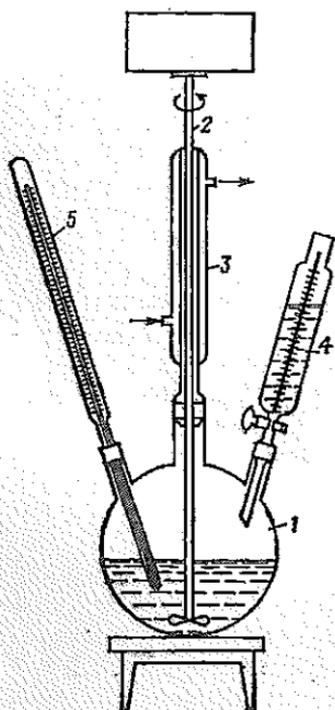
В данном пособии рассмотрены методы получения лишь наиболее распространенных ПАВ. Однако, пользуясь отдельными приемами изменения гидрофильно-гидрофобных свойств молекул органических веществ, можно осуществлять множество синтезов, выходящих за пределы этого пособия.

Последовательность изложения материала соответствует современной классификации ПАВ, основанной на терминологии, которая принята на III Международном конгрессе по ПАВ и рекомендована международной организацией по стандартизации (ISO) в 1960 г., с учетом того, что сделано в последние 25 лет. Основу ее составляет химическая структура соединений, что позволяет выделить четыре основных класса ПАВ: анионоактивные, катионоактивные, неионогенные и амфотерные. Представители каждого из этих классов различаются не только химическим строением, но и основными коллоидно-химическими свойствами, а также санитарно-гигиенической характеристикой.

При проведении синтезов используют типовое оборудование, включающее круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалку, капельную воронку, термометр.

* В разработке методики принимали участие: Т. Лесменд, Р. Томсон, Д. Ройз, Х. Кинк, Г. Степанова, А. Кууск, Х. Вооре, Л. Датова, Е. Гордеева, В. Аликмаа, Н. Маспанов.

Рис. 1.1. Типовая установка:
1—круглодонная колба; 2—мешалка; 3—обратный холодильник; 4—капельная воронка; 5—термометр.



шалкой, капельной воронкой и термометром (рис. 1.1), и типовую установку, состоящую из реактора, расходомера, термостата, поглотительных склянок и другого лабораторного оборудования.

1.1. АНИОНОАКТИВНЫЕ ПАВ

Анионными ПАВ называют вещества, содержащие в молекуле гидрофобную часть и одну или несколько полярных групп и диссоциирующие в водном растворе с образованием отрицательно заряженных длинноцепочечных органических ионов, определяющих их поверхностную активность. К ним относят большинство традиционных ПАВ, в том числе и жировое мыло. Гидрофобная часть обычно представлена предельными, непредельными алифатическими и алкилароматическими цепями. Гидрофильность молекулы обусловлена наличием функциональных групп $-\text{COO}(\text{H}, \text{Me})$, $-\text{OSO}_2\text{O}(\text{H}, \text{Me})$, $-\text{SO}_3(\text{H}, \text{Me})$. Разнообразие свойств различных анионных ПАВ объясняется пространственным строением гидрофобной части и наличием промежуточных функциональных групп. Катион в анионных ПАВ может быть не только водородом или металлом, но и органическим основанием. Часто для этих целей применяют ди- и триэтаноламины.

Анионные ПАВ можно разделить на шесть основных групп [1]:

1. Производные карбоновых кислот — мыла.
2. Первичные и вторичные алкилсульфаты, алкилфенилэтилсульфаты, алкилциклогексилэтилсульфаты и т. д.
3. Алкил- и алкиларилсульфонаты, сульфонаты сложных эфиров моно- и дикарбоновых кислот, олефинсульфонаты.
4. Сульфозтоксилаты спиртов, карбоксиэтоксилаты спиртов, сульфозтоксилаты карбоновых кислот, сульфозтоксилаты алкилфенилэтиловых спиртов, диметаллические соли сульфоянтарной кислоты, соли сульфатов непредельных кислот.
5. Азотсодержащие ПАВ. Они характеризуются тем, что атом водорода при азоте в амидной форме имеет нейтральную реакцию. К ним относят: амидосульфонаты, амиды сульфокрбоновых кислот, амидосульфаты, амидокарбоксилаты, вещества с карбоксильной и сульфогруппой типа $\text{RCONHR}'\text{OOCR}''$ (SO_3Me) COOMe . Вместо амидной группы во многих этих веществах может быть также сульфаниламидная группа, например $\text{RARSO}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Me}$.
6. Соединения с другими гидрофобными и гидрофильными группами: соли перфторированных карбоновых кислот, перфторированных сульфоацетатов, моно- и диалкилфосфатов и фосфонатов.

1.1.1. Соли карбоновых кислот (мыла) [2]

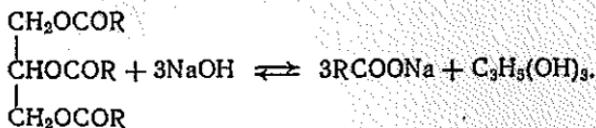
Производство солей карбоновых кислот из растительных и животных жиров, известных под названием мыла, началось в VIII в., а на Руси по меньшей мере с X в. Несмотря на то, что во второй половине XX в. произошло резкое увеличение производства других ПАВ, мыло остается и еще долго будет оставаться распространённым ПАВ. Существует весьма большой ассортимент вырабатываемых промышленностью мыл. Они отличаются происхождением жиров, методами их обработки, консистенцией, отношением к кислороду и т. д. По отношению к электролитам жиры делят на две группы: ядровые и клеевые. Жидкие жиры обычно перед превращением в мыла подвергают гидрированию для образования насыщенных связей. Гидрированные жиры называют саломасом с добавлением названия жира или масла, из которого они приготовлены. Цвет саломаса обычно светлее исходного жира.

Чаще всего для получения натриевых или триэтаноламиновых солей карбоновых кислот применяют следующие жиры: масла растительные твердые — кокосовое, пальмовое, пальмоядровое; жидкие — арахисовое, касторовое, льняное, подсолнечное, рапсовое, рыжиковое, соевое, хлопковое; жиры животные — бараний, говяжий, конский, свиной, костный; саломасы — подсолнечный, хлопковый, соевый. Выход карбоновых кислот составляет 94—95% на расщепленные жиры и масла.

Ненасыщенные жирные кислоты с одной двойной связью представлены следующими кислотами: каприноолеиновая (9-деценовая), лауринолеиновая (9-додеценовая), миристолеиновая (9-тетрадеценовая), пальмитолеиновая (9-гексадеценовая), олеиновая (*цис*-9-октадеценовая), петрозелиновая (*цис*-6-октадеценовая), вакценовая (11-октадеценовая), элаидиновая (*транс*-9-октадеценовая), гадолеиновая (9-эйнозеновая), цетолениновая (11-докозеновая), эруковая (*цис*-13-докозеновая), брассидиновая (*транс*-13-докозеновая), нервоковая (15-тетракозеновая). Кроме того, встречаются кислоты с несколькими двойными связями.

Насыщенные жирные кислоты: лауриновая (C₁₂), миристиновая (C₁₄), пальмитиновая (C₁₆), стеариновая (C₁₈), арахидиновая (C₂₀).

Суммарная реакция омыления нейтральных жиров выражается уравнением:



Вначале, поскольку жиры не растворяются в щелочи, скорость реакций небольшая, а при содержании в реакционной массе 20% мыла значительно возрастает. Это обусловлено гомогенизацией реакционной среды вследствие образования эмуль-

сни. К концу процесса скорость реакции снова снижается вследствие уменьшения концентрации жира. Для сохранения эмульсии омыление сначала проводят при 60 °С, а после получения достаточно концентрированного мыльного клея температуру повышают до 100 °С. Реакция омыления экзотермична. Тепловой эффект ее составляет 310 кДж/кг.

1.1.1.1. Омыление жиров

В зависимости от происхождения, состава жировой смеси и ее молекулярной массы рассчитывают количество вводимой жировой смеси, количество и концентрацию применяемых растворов щелочей.

28—30 %-й раствор карбоната натрия вливают в фарфоровую чашку. Учет расхода щелочей ведут по объему. Раствор нагревают до кипения и в него медленно вводят жировую смесь. Реакционную смесь нагревают при перемешивании в течение 1—1,5 ч. При этом в смеси всегда должен быть избыток свободной щелочи, во избежание образования кислого мыла. По окончании карбонатного омыления выключают мешалку и отбирают пробу мыла на стеклянную палочку. Проба должна представлять собой компактную массу без пузырьков. Затем проводят второй этап варки мыла.

Медленно при перемешивании в течение 30—45 мин приливают 35—40 %-й раствор гидроксида натрия. Скорость прибавления раствора обусловлена возможностью высаливания мыла вследствие превышения содержания щелочи. Если высаливание мыла случайно произошло и кверху поднялось его ядро, необходимо при кипячении добавлять воду до тех пор, пока не образуется однородная масса. В случае образования кислых мыл, добавляют гидроксид натрия и реакцию смесь кипятят до исчезновения сгустков и образования однородной массы, так называемого подвижного мыльного клея. Реакция заканчивается после того, как в течение 15—20 мин содержание гидроксида натрия не изменяется.

При варке мыла без предварительного карбонатного омыления жиров процесс упрощается и сокращается продолжительность получения натриевых солей карбоновых кислот. В этом случае прибавление щелочи и воды к жировой смеси необходимо осуществлять порциями. Во время процесса омыления всегда должен быть избыток свободной щелочи — не менее 0,2—0,3 %, а содержание щелочи должно быть на 1—2 % ниже предельного. В остальном омыление проводят так же, как описано выше.

1.1.1.2. Получение мыла

Метод заключается в последовательном проведении омыления, высаливания, шлифования мыла и доведения его до товарной формы. Здесь приведены лишь первые два процесса.

Омыление. Как и в разд. 1.1.1.1, омыление ведут в два приема — сначала проводят карбонатное омыление, а затем доомыление гидроксидом натрия. К концу карбонатного омыления содержание жирных кислот должно быть не менее 55—56 %, а к концу доомыления — не ниже 52 %. К продукту добавляют ядро, сваренное в другой чашке, или отходы из подмыльных клеев и получают мыльный клей.

Высаливание. В мыльный клей при кипячении подают рассчитанное количество 25 %-го раствора хлорида натрия (поваренной соли). После ввода электролита и тщательного перемешивания мыльной массы реакционную смесь переливают в специальную воронку, где она отстаивается до полного расслоения. Нижний слой спускают, охлаждают и из него выделяют часть мыла. Верхний слой представляет собой готовый продукт — ядровое мыло.

1.1.1.3. Синтез карбоновых кислот

Наиболее экономичным способом получения карбоновых кислот является окисление парафиновых углеводородов. Моющие вещества из кислот соответствующего фракционного состава, полученные окислением парафиновых углеводородов, обладают примерно такими же свойствами, как и мыла, полученные омылением жиров.

Первой задачей является подбор сырья и очистка его от балластных и вредных соединений. К исходному парафину предъявляют следующие требования: 1) исходное сырье должно содержать 95 % углеводородов C_{20} — C_{35} , выкипающих в пределах от 320 до 450 °С; 2) содержание олефиновых углеводородов должно быть минимальным, поэтому водное число не должно превышать 5 ед; 3) присутствие фенолов и сернистых соединений должно быть минимальным, не более 0,5 %.

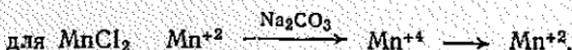
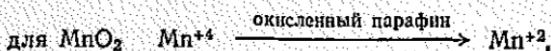
Окисление парафиновых углеводородов является сложным процессом превращения углеводородов в смесь кислородных соединений. В зависимости от чистоты исходного сырья, температуры окисления, рода катализатора, продолжительности окисления, концентрации кислорода получают конечные продукты различного химического состава. При воздействии кислорода воздуха парафин хорошо окисляется при 160 °С без специальных инициаторов. При этом имеет место образование в больших количествах нежелательных окси- и кетокислот. Выход целевых фракций жирных кислот в этом случае мал и качество их невысокое.

Эффективными катализаторами окисления являются перманганат калия, а также оксиды марганца. Хорошие результаты достигнуты применением оксидов марганца, содержащих щелочь и связанную воду, с эмпирической формулой $MnO_2 \cdot 0,33K_2H_2O_4$. Использование катализатора позволяет снизить температуру окисления и значительно улучшить показатели качества жирных кислот. При этом содержание соединений с карбонильной группой уменьшается (карбонильные числа продуктов окисления снижаются до 2—3 мг КОН на 1 г), что значительно улучшает качество получаемых кислот. Роль катализатора в этом процессе сводится не только к иницированию свободнорадикального окисления. Оксиды марганца регулируют расход сложных кислородных соединений вплоть до образования монокарбоновых кислот. В отсутствие катализатора резко возрастает содержание в продуктах окисления нерастворимых в петролейном эфире кислородсодержащих веществ. Действие катализаторов усиливается в щелочной среде. Образуется сложный катализатор, состоящий из оксидов марганца, карбонатов калия и натрия. Такой катализатор может быть приготовлен искусственно или получен в результате восстановления перманганата. Регулирование расхода сложной смеси кислородных соединений комплексным катализатором должно осуще-

ствляться в ходе всего процесса окисления. При распаде его или выделении из окисляемой смеси снижается скорость окисления и ухудшается качество конечных продуктов. Суммарная схема реакции деструктивного окисления парафина может быть выражена уравнением:



Иницирование процесса окисления в присутствии соединений марганца осуществляется путем изменений степени окисления марганца:



При окислении парафина, выкипающего в пределах температур 370—470 °С, содержащего в среднем углеводороды C_{30} , среднее число атомов углерода в молекуле сырых кислот составляет C_{15} . Выход карбоновых кислот достигает 80 %. Выход отдельных фракций кислот относительно затраченного сырья: $C_5 - C_9 - 11\%$, $C_{10} - C_{16} - 32\%$, $C_{17} - C_{20} - 22\%$, выше $C_{20} - 15\%$.

Схема установки представлена на рис. 1.2. Процесс получения синтетических жирных кислот (СЖК) состоит из двух стадий: 1) окисление парафина; 2) выделение СЖК из оксида.

В реактор помещают навеску 50 г измельченного сухого твердого парафина и катализатор — 0,1 % по марганцу ($KMnO_4$ или стеарат марганца и стеарат калия) и нагревают до 110—130 °С при одновременной подаче воздуха. Продолжительность окисления 6—8 ч; каждый час производят отбор и анализ проб оксида. После окончания окисления отключают подачу воздуха, выключают термостат и выгружают окисленный парафин. Оксидат подвергают анализу на содержание кислот (кислотное число), карбонильных соединений (карбонильное число), соединений эфирного характера (эфирное число), спиртов (гидроксильное число).

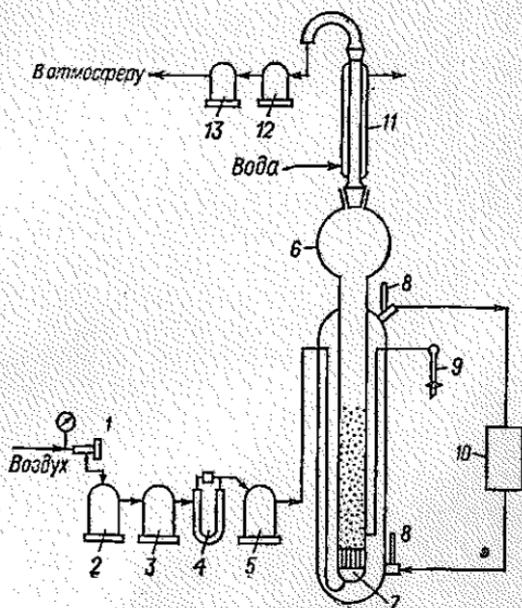


Рис. 1.2. Схема установки для жидкофазного окисления:

1—регулирующий вентиль; 2, 3, 5, 12, 19—поглотительные склянки соответственно с серной кислотой, азкеритом, хлоридом кальция, гидроксидом натрия или бария; 4—реометр; 6—окислительная ячейка; 7—фильтр Шотта № 1, 8—термометр; 9—устройство для отбора проб; 10—ультратермостат; 11—холодильник.

1.1.1.4. Получение натриевых мыл из СЖК*

Реакция между жирными кислотами широкого фракционного состава происходит на границе раздела фаз. Поэтому нейтрализацию щелочью проводят при сильном перемешивании и температуре около 60 °С. Контроль за ходом нейтрализации осуществляют с помощью 1 %-го спиртового раствора фенолфталеина. Одна капля этого раствора, нанесенная на свежую поверхность горячего мыла, окрашивает его в слабо-розовый цвет, если свободной щелочи содержится менее 0,1 %; окраска розовая, если NaOH — 0,1 %, и ярко-красная, если NaOH — 0,3 %. Полноту реакции нейтрализации СЖК определяют контрольным кипячением. Если после 15 мин кипячения содержание NaOH не изменится, то СЖК прореагировала полностью. Весь процесс омыления протекает примерно за 1—1,5 ч.

Существенным преимуществом солей жирных кислот является то, что при применении их в качестве моющих средств не происходит обратного осаждения загрязнения на отмываемый предмет. Недостаток их состоит в том, что они применяются в щелочной среде и с солями жесткости дают нерастворимые соли. Тем не менее в качестве туалетных мыл они пока являются незаменимыми, и современные композиции бесфосфатных моющих средств содержат в качестве одного из основных компонентов мыло.

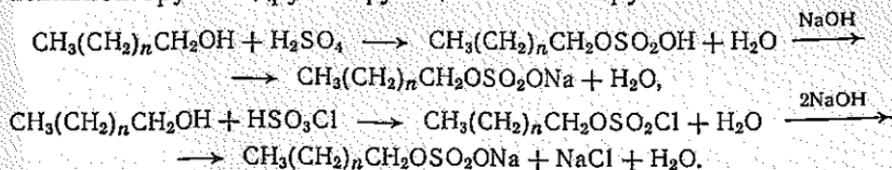
1.1.2. Соли сульфэфиров первичных спиртов (первичные алкилсульфаты) [4]

Натриевые и триэтаноламиновые соли сульфэфиров первичных спиртов являются важнейшими представителями синтетических ПАВ. Натриевые соли — отличные моющие вещества массового назначения. Триэтаноламиновые соли составляют основу для приготовления различных шампуней. Натриевые соли сульфэфиров первичных спиртов термически стабильны, порошки их негигроскопичны и в водоемах легко подвергаются биохимическому окислению. Высокая потребность в первичных алкилсульфатах C_{10} — C_{16} явилась причиной промышленного освоения большого числа способов синтеза первичных спиртов в течение 20—30 лет. Из них главные: гидрирование эфиров жирных кислот, восстановление эфиров жирных кислот металлическим натрием, прямое гидрирование жирных кислот, метод оксосинтеза, получение спиртов из оксида углерода(II) и водорода, получение первичных спиртов через органические соединения металлов, теломеризация и др.

В практике лабораторных и исследовательских работ получение первичных алкилсульфатов осуществляют путем сульфо-

* Абрамзон А. А., Зайченко Л. П., Петухова Л. А. Синтез поверхностно-активных веществ: Методические указания к лабораторным работам ЛТИ им. Ленсовета. Л.: 1984, с. 40.

этерификации разных спиртов различными способами. Сульфатирующими агентами являются: серная кислота, моногидрат серной кислоты, хлорсульфоновая кислота, комплексы триоксида серы с диоксаном или пиридином и др. Специальные способы сульфатирования применяют в случае присутствия вблизи гидроксильной группы другой функциональной группы:

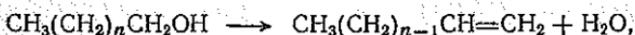


Сульфатирование ведут в течение 1 ч при 30—40 °С. Повышение температуры и увеличение продолжительности контакта с сульфатирующим агентом сопровождается рядом нежелательных реакций, из которых главными являются:

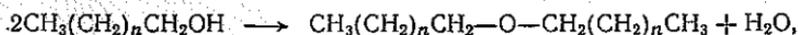
а) гидролиз сульфозэфиров



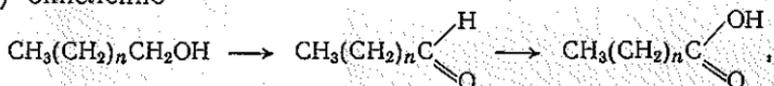
б) дегидратация спиртов с образованием алкенов



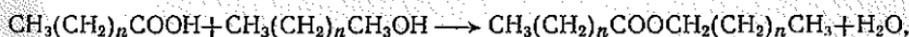
в) образование простых эфиров



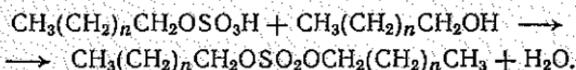
г) окисление



д) образование сложных эфиров из исходных спиртов и образовавшихся жирных кислот



е) образование диалкилсульфатов



Последняя реакция играет особенно важную роль и обычно протекает в начале процесса сульфатирования при недостатке серной кислоты. По мере прибавления серной или хлорсульфоновой кислоты идет распад диалкилсульфатов и образование моноалкилсульфатов. Подбирая оптимальные условия сульфатирования, можно свести протекание побочных реакций к минимуму.

Сложнее обстоит дело с сульфатированием первичных ненасыщенных спиртов. Здесь возможности протекания побочных реакций большие и устранить их труднее. Вместо нормальной этерификации гидроксильной группы возможно присоединение

перемешивание продолжают в течение 30 мин, затем тщательно промывают капельную воронку и помещают в нее 220 г 20 %-го раствора NaOH ($d_{15^{\circ}} = 1,22$).

Нейтрализацию проводят также при низкой температуре, не более 30—40 °С. По окончании нейтрализации реакцию смесь переносят в фарфоровую чашку и высушивают. Для отделения натриевых солей сульфозэфиров первичных спиртов от сульфата натрия сухую массу экстрагируют этиловым спиртом. Первичный додецилсульфат получают после фильтрования и отгонки из фильтрата этилового спирта (можно высушить).

1.1.2.2. Сульфатирование хлорсульфоновой кислотой [5]

В круглодонную колбу вместимостью 1 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 30 г (0,25 моль) свежеперегнанной хлорсульфоновой кислоты.

Хлорсульфоновая кислота — $\text{SO}_2(\text{OH})\text{Cl}$ — бесцветная жидкость, дымящаяся на воздухе, плотность 1,79 г/см³, температура кипения 155—156 °С, с водой реагирует чрезвычайно бурно, образуя при этом H_2SO_4 и HCl .

Хлорсульфоновую кислоту охлаждают до 5 °С и при перемешивании добавляют 30 г децилового спирта. Спирт следует добавлять медленно, так, чтобы температура реакционной смеси не превышала 15 °С. Длительность этого этапа определяется только температурой реакции. После добавления всего спирта перемешивание продолжают до полного прекращения выделения газа. Для разбавления реакционной смеси к ней добавляют 300 г тетрахлорметана (четырёххлористого углерода).

К сульфозэфиру при сильном перемешивании небольшими порциями добавляют 10 %-й раствор гидроксида натрия до $\text{pH} = 8 + 9$ с такой скоростью, чтобы температура не превышала 15—20 °С. Затем смесь высушивают. При этом следует следить, чтобы pH не падало ниже 8. Полученный сухой остаток перекристаллизовывают из 96 %-го этилового спирта. Для этого 10 г сухого продукта растворяют в 90 мл спирта и кипятят. После кипячения отфильтровывают нерастворимый в спирте остаток (неорганические соли) и фильтрат охлаждают (в холодильнике) в течение 24 ч. Выделившиеся кристаллы натриевой соли сульфозэфира децилового спирта отфильтровывают и высушивают. Этиловый спирт отгоняют и остаток при желании можно снова перекристаллизовать для более полного извлечения децилсульфата.

При работе с хлорсульфоновой кислотой, тетрахлорметаном и спиртом необходимо обратить особое внимание на соблюдение правил техники безопасности. Должны выполняться все правила, обязательные при работе с огнеопасными веществами. Во время всех операций должна непрерывно работать вентиляция.

1.1.2.3. Сульфатирование комплексом триоксида серы с диоксидом

Очистка дихлорэтана. В круглодонную колбу загружают дихлорэтан, включают обогрев и ведут отгонку воды методом азеотропной дистилляции. Азеотропная смесь дихлорэтан — вода выкипает при 72 °С. Основная фракция — чистый дихлорэтан кипит при 83—84 °С и атмосферном давлении. Пары дистиллята конденсируются и охлаждаются в водяном холодильнике.

Дистилляция диоксиана. Диоксан, содержащий воду и пероксидные соединения, сушат гидроксидом калия. В круглодонную колбу загружают диоксан и КОН в количестве 10 % от диоксиана. Полученную смесь перемешивают в течение нескольких часов при 40—50 °С и переливают в делительную воронку. Если за это время образуется слой водного раствора КОН, то его отделяют и вновь прибавляют 10 % КОН. Если слой отсутствует, диоксан сразу можно использовать. Содержимое вновь переносят в круглодонную колбу и дистиллируют. Фракцию чистого диоксиана отбирают при 101—102 °С. Сухой диоксан хранят над свежим КОН для предотвращения возможного образования пероксидных соединений.

Получение комплекса диоксан — сульфотриоксид. В круглодонную колбу вместимостью 1 л, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 300 мл сухого дихлорэтана и 100 мл сухого диоксиана. Раствор охлаждают до 0 °С раствором воды, льда и хлорида кальция и пропускают газообразный сульфотриоксид. Оптимальное соотношение комплекса диоксан — сульфотриоксид 1 : 3,5. Сульфотриоксид получают отгонкой его из олеума при 100 °С. Вместо сульфотриоксида можно применять хлорсульфоновую кислоту.

Температура реакционной смеси в реакторе — 5 ÷ 0 °С. К сульфатирующей смеси, находящейся в реакторе, прибавляют эквимолярное количество децилового спирта. Количество поглощенного сульфотриоксида рассчитывают по разности в массе олеума. Температура реакционной смеси 0 ÷ 5 °С. По окончании прибавления децилового спирта реакционную массу перемешивают еще 2 ч, поднимая плавно температуру до 20 °С.

Полученные кислые сульфозфиры децилового спирта нейтрализуют эквимолярным количеством 20 %-го водного раствора Na₂CO₃ или 10 %-м раствором NaOH, доводя pH смеси до 9,0. При нейтрализации возможен интенсивный разогрев и вспенивание смеси, поэтому прибавление соды или щелочи проводят медленно при охлаждении колбы. Температура нейтрализации 20—30 °С. Нейтрализованную смесь перемешивают еще один час и проверяют, чтобы pH не был меньше 9.

В фарфоровую чашку выливают нейтрализованную реакционную смесь, помещают на электроплитку и медленно сушат при 60—70 °С. Необходимо следить, чтобы был включен вен-

тилятор вытяжного шкафа. Во время сушки продукт периодически перемешивают до получения сухого порошка.

Сухой продукт переносят в круглодонную колбу или конический стакан и наливают пятикратное количество этилового спирта. Смесь нагревают почти до температуры кипения спирта при тщательном перемешивании. Прозрачный раствор децилсульфата сифонируют или декантируют и фильтруют. Фильтрат охлаждают до 5 °С и через некоторое время децилсульфат выкристаллизовывается. Кристаллы децилсульфата высушивают и анализируют. При необходимости получить более чистый продукт перекристаллизацию можно проводить несколько раз. Для более полного извлечения децилсульфата фильтрат после отделения кристаллов выпаривают и вновь охлаждают для кристаллизации.

1.1.2.4. Получение первичных алкилсульфатов с промежуточной сложноэфирной группой [6]

Сущность способа заключается в том, что алкены подвергают взаимодействию с хлоруксусной кислотой в присутствии серной кислоты при 70—75 °С. Полученный продукт обрабатывают формиатом калия при нагревании до 100 °С, пиридинсульфотриоксидом при нагревании до 70 °С и нейтрализуют щелочью.

В круглодонную колбу вместимостью 0,5 л помещают 100 г 1-ундецена, 61,5 г хлоруксусной кислоты и 4,5 г 98 %-й серной кислоты. Реакционную смесь нагревают в течение 5 ч при 75 °С. После промывки, нейтрализации и сушки смесь дистиллируют. Вначале отбирают непрореагировавший олефин, затем целевую фракцию сложных эфиров (118—126 °С, 0,26 кПа). Выход составляет примерно 105 г (65 % от теоретического). К раствору, содержащему 10 г вторичных ундецилхлорацетатов в 100 мл 65 %-го этилового спирта, прибавляют 4,5 г формиата калия и перемешивают в автоклаве при 100 °С в течение 4—8 ч. Затем из реакционной смеси отгоняют 50—60 мл этилового спирта, остаток разбавляют водой и экстрагируют гексаном или петролевым эфиром. Гексан отгоняют, из остатка выделяют вакуумной дистилляцией образующийся в качестве побочного продукта вторичных эфиров гликолевой кислоты. Выход последних примерно 8 г (80 % от теории). 7,4 г ундецилгликолятов помещают в колбу, прибавляют 5,7 г пиридинсульфотриоксида (пиридинсульфотриоксид готовят по такой же схеме, как и диоксансульфотриоксид) в виде суспензии в пиридине и нагревают в течение 0,5 ч до 70 °С. К полученной смеси добавляют 45 мл ацетона и нейтрализуют 10 %-м раствором NaOH. После отделения небольшого количества непросульфатированных веществ активное вещество экстрагируют 96 %-м этиловым спиртом.

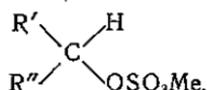
1.1.2.5. Получение первичных алкилсульфатов алкилфенилэтиловых спиртов

В колбу вместимостью 1 л помещают 125 г октилбензола, 250 г гексана и 70 г хлорида алюминия. В токе азота медленно пропускают 30 г оксида этилена (количество его определяют по привесу). Температура реакции 5—10 °С, продолжительность 1—2 ч. К реакционной смеси добавляют 30 мл воды и после отстаивания смесь разделяют и фильтруют для отделения катализатора. Атмосферной и вакуумной дистилляцией выделяют растворитель, непрореагировавший алкилбензол и целевую фракцию алкилфенилэтиловых спиртов. Выход целевой фракции 30 г или 35 % (от теоретического).

В круглодонную колбу помещают 30 г спиртов и в течение 1 ч по каплям добавляют 50 г моногидрата серной кислоты. Температуру при этом поддерживают не выше 50 °С. Сульфомассу нейтрализуют 20 %-м раствором NaOH до pH = 9. После сушки активное вещество — натриевые соли сульфозэфиров первичных гексилфенилэтиловых спиртов — экстрагируют этиловым спиртом.

1.1.3. Соли сульфозэфиров вторичных спиртов (вторичные алкилсульфаты)

Общая формула соединений этого типа:



Катионами могут быть ионы щелочных металлов (Na, K) или органические основания (моно-, ди- и триэаноламин).

Сульфаты вторичных спиртов по способам их получения и свойствам конечных продуктов отличаются от первичных алкилсульфатов. Вторичные алкилсульфаты трудно получить в чистом виде. Обычно их получают в виде 25—30 %-х растворов в воде. Они являются хорошими пенообразователями и поэтому применяются в бытовой химии и как средства для тушения пожаров.

Вторичные алкилсульфаты получают действием на олефиновые углеводороды серной кислоты по реакции:



с последующей нейтрализацией сульфозэфира щелочью или триэаноламином.

Сульфозэтерификации подвергают олефиновые углеводороды с длиной углеводородной цепи от 8 до 18 атомов углерода, содержащие двойную связь в α-положении. В результате сульфозэтерификации сульфозэфирная группа оказывается присоединен-

ной не только ко второму атому углерода, но и в положения 3, 4, 5 и т. д. Обычно получается определенная равновесная смесь всех возможных изомеров. Миграция сульфозэфирной группы к центру алкильной цепи происходит в результате изомеризации двойной связи олефиновых углеводородов и протекания последовательных реакций присоединения серной кислоты и распада сульфозэфиров на кислоту и олефиновый углеводород.

Изомеризация двойной связи зависит от концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности реакции. Решающую роль играет крепость сульфатирующего агента.

Кроме основной реакции образования моноалкилсульфозэфиров протекают нежелательные побочные реакции образования диалкилсульфозэфиров, первичных сульфокислот, продуктов окисления и полимеризации. Все эти продукты не обладают поверхностно-активными свойствами, и наличие их в конечном продукте нежелательно. Диалкилсульфозефир образуется в условиях избытка олефинового углеводорода по отношению к кислоте или в результате разложения моноалкилсульфозэфиров. Устранить их присутствие изменением условий сульфозетерификации не удастся. Обычно снижение содержания диалкилсульфатов достигается гидролизом нейтрализованного продукта при 70 °C в течение 2 ч.

Оптимальные условия сульфатирования. Исходное сырье — олефины, полученные при крекинге твердого парафина, дегидрировании парафиновых углеводородов с тем же числом углеродных атомов или путем синтеза из CO и H₂ над разными катализаторами. Содержание олефиновых углеводородов во фракции C₈—C₁₈, выкипающей от 120 до 320 °C, составляет примерно 50—60 %. Расширение пределов кипения исходной фракции за счет вовлечения в переработку фракций C₈—C₁₂ нежелательно. Обычно это делают с целью увеличения теплопроводности и улучшения теплообмена между сульфомассой и охлаждающим раствором. Полезная глубина сульфатирования в лабораторных условиях достигает 75 %, а в промышленных — обычно 50—60 %.

Концентрация и количество применяемой серной кислоты во многом определяют выход и показатели качества сульфозэфиров. С их увеличением возрастает полнота сульфатирования. Однако увеличение этих параметров сверх определенного уровня приводит к повышению выхода нежелательных побочных продуктов реакции и в первую очередь продуктов полимеризации.

Температура сульфатирования колеблется от —10 до 40 °C. Многие исследователи наиболее подходящей температурой считают 5 °C. Продолжительность контакта олефинов с серной кислотой предлагается в весьма широких пределах — от 10—15 мин до 3 ч, хотя при этом всегда указывается, что с увеличением продолжительности контакта возрастает роль паразитических реакций и происходит ухудшение цвета продукта.

Общая схема синтеза. Фракцию олефиновых углеводородов и моногидрат серной кислоты в соотношении 1 : 0,4 смешивают при глубоком охлаждении так, чтобы температура смеси не превышала 10 °С, а время контакта составляло 5—15 мин. Сульфомасса становится чрезмерно густой, поэтому в нее добавляют жидкий пропан, либо легкие фракции. Нейтрализацию сульфомассы осуществляют 20 %-м раствором NaOH, а в случае получения триэаноламиновых солей — смесью NaOH и триэаноламина. Гидроксид натрия нейтрализует серную кислоту, а триэаноламин — сульфозэфиры. При нейтрализации смесь охлаждают водой так, чтобы температура не превышала 70 °С. Продолжительность нейтрализации до pH = 8,5 ÷ 9 составляет 1—1,5 ч. После нейтрализации при энергичном перемешивании смесь нагревают до 70 °С в течение 1—1,5 ч для гидролиза диалкилсульфатов. Продукт охлаждают до 40 °С и к нему добавляют 70 %-й изопропиловый спирт в количестве, примерно в полтора раза превышающем по объему сульфомассу. Смесью разделяют на три слоя: нижний — сульфат натрия или его насыщенный водный раствор, средний — спирто-водный раствор вторичных алкилсульфатов и верхний — несulfатированные углеводороды. Спирто-водный раствор экстрагируют легким бензином, выкипающим до 110—120 °С. Количество бензина составляет примерно 70—80 % по отношению к спирто-водному раствору. Очищенный от несulfатированных соединений спирто-водный раствор подвергают перегонке для отделения изопропилового спирта. Отгоняется азеотропная смесь вода — изопропиловый спирт. Вторичные алкилсульфаты выпускают в виде 20—30 %-х водных растворов. Их цвет и особенно специфический запах во многом зависят от полноты отгонки изопропилового спирта.

1.1.3.1. Получение вторичных алкилсульфатов

В колбу вместимостью 2 л, снабженную мешалкой, термометром, обратным холодильником и капельной воронкой, помещают 320 мл фракции олефинов, содержащей 50—60 % олефинов (определяют по бромному числу и молекулярной массе), и прибавляют по каплям 300 мл моногидрата серной кислоты. Скорость прибавления кислоты зависит от искусства химика, умеющего непрерывно охлаждать реакционную массу льдом: температура в колбе не должна превышать 10 °С. Затем реакционную массу перемешивают в течение 10—15 мин и нейтрализуют примерно 700 мл 20 %-го раствора щелочи до pH = 9. После нейтрализации в колбу прибавляют 600 мл изопропилового спирта. Смесью переливают в делительную воронку, где она после отстаивания разделяется на три слоя: нижний — насыщенный водный раствор сульфата натрия, средний — спирто-водный раствор активного вещества вторичных алкилсульфатов, верхний — неперсульфатированные компоненты исходного углеводородного сырья.

Целевой слой, содержащий активное вещество, экстрагируют гексаном, гептаном или бензином, выкипающими до 110 °С для полного выделения непрсульфатированных углеводов. Экстракцию проводят в той же делительной воронке и для экстракции берут 300—400 мл предельных углеводов. После разделения слоев очищенный продукт подвергают упариванию, в результате которого регенерируют изопропиловый спирт и получают товарный продукт в виде 20 %-го водного раствора вторичных алкилсульфатов. Выход 100 %-го активного вещества составляет 180 г.

1.1.3.2. Превращение натриевых солей сульфозэфиров в триэтаноламиновые

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 100 г раствора «Прогресс» (25—30 %-й водный раствор натриевых солей вторичных алкилсульфатов, полученных из фракций олефинов 140—180 и 240—320 °С в соотношении 2:1). Медленно, не поднимая температуру выше 60 °С, при тщательном перемешивании добавляют 30 г 98 %-й серной кислоты. Смесь охлаждают до 20 °С и переливают в делительную воронку. Через 15—20 мин реакционная масса полностью расслаивается: снизу отделяется раствор сульфата натрия в серной кислоте, сверху — алкилсульфоэфиры и часть серной кислоты. По количеству и концентрации серной кислоты можно рассчитать, сколько еще кислоты осталось растворенной в сульфозэфирах. Например, на первом этапе для гидролиза 100 г раствора «Прогресс» взято 30 г концентрированной серной кислоты или 28,8 г моногидрата. После отделения образовавшегося слоя получено 64 г 36 %-й кислоты или 23 г моногидрата. Следовательно, 5,8 г H_2SO_4 осталось растворенными в сульфозэфирах. Поскольку остаточную серную кислоту нейтрализуют лишь для того, чтобы не расходовать лишней триэтаноламин, практически достаточно к сульфозэфирам добавить 20 %-й раствор гидроксида натрия в количестве 25—30 % от количества сульфозэфиров.

Для отделения образовавшегося сульфата натрия к реакционной массе добавляют изопропиловый спирт в количестве 20 % от реакционной смеси. Этот этап контролируется образованием слоя насыщенного раствора сульфата натрия. Если сульфат натрия не отделяется, надо добавить спирт. После расслоения получается два слоя: верхний — сульфозэфиры, нижний — насыщенный раствор сульфата натрия. К сульфозэфирам, освобожденным от остаточной серной кислоты и сульфата натрия, добавляют 50 %-й раствор триэтанолamina до $pH = 8 \div 8,5$. Если триэтаноламин имеет темный цвет, его необходимо предварительно перегнать. Для получения готового продукта следует отогнать изопропиловый спирт. Практически это достигается упариванием продукта примерно до половины объема. В зави-

симости от степени упаривания можно получить триэтаноламиновые соли вторичных сульфозэфиров с содержанием активного вещества от 40 до 60 %.

1.1.4. Алкиларилсульфонаты

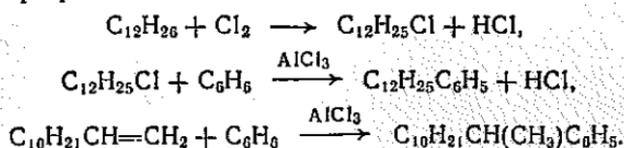
Алкиларилсульфонаты представляют собой продукт сульфирования алкилароматических углеводородов. В качестве ПАВ получили развитие моноалкилбензолсульфонаты, диалкилбензолсульфонаты, моноалкилнафталинсульфонаты и диалкилнафталинсульфонаты. Моноалкилбензолсульфонаты общей формулой $R-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_3\text{Na}$ — широко распространенные ПАВ. Они

обладают термической стойкостью, негигроскопичностью и хорошими коллоидно-химическими свойствами. Для их производства применяют доступное сырье и несложные процессы переработки. Они являются самым дешевым и лучшим компонентом современных моющих средств.

Коллоидно-химические и санитарно-гигиенические свойства алкиларилсульфонатов обусловлены строением алкильной цепи и местом присоединения ее к бензольному ядру. Лучшими показателями обладают вещества с прямоцепочечной алкильной цепью, присоединенной к бензольному ядру крайними атомами углерода. При перемещении бензольного ядра к центру алкильной цепи коллоидно-химические и санитарно-гигиенические свойства алкиларилсульфонатов ухудшаются.

Синтез алкиларилсульфонатов состоит из двух стадий: получение алкилароматических углеводородов и сульфирование их в ядро. Оба процесса имеют множество вариантов и обуславливают показатели качества конечного продукта.

Алкилирование бензола осуществляют хлоралканами или алкенами. Хлоралканы получают путем хлорирования фракций парафиновых углеводородов, содержащих от 8 до 14 атомов углерода. Олефиновые углеводороды с таким же содержанием углеродных атомов получают путем термического крекинга твердых парафинов:



В действительности все происходит гораздо сложнее. Реакция алкилирования сопровождается изомеризацией, деалкилированием, диспропорционированием алкильных групп, полимеризацией и т. д.

Проще всего алкилирование бензола алкенами или хлоралканами проводить в присутствии катализатора — безводного хлорида алюминия. Катализаторами реакции алкилирования могут быть также серная кислота, фторид бора, фтороводород

комплексный катализатор $\text{BF}_3 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4$, алюмосиликаты и др. Алкилирование другими алкилирующими агентами не получило промышленного развития для синтеза ПАВ и поэтому в настоящей работе не рассматривается.

Реакция алкилирования бензола является типичной реакцией электрофильного замещения. По мере ее прохождения продукты реакции накапливаются в системе. Содержание бензола непрерывно снижается, а продуктов алкилирования увеличивается. При образовании некоторого количества моноалкилбензола появляется возможность присоединения к нему второй алкильной группы с образованием диалкилбензола и т. д. Поэтому для получения преимущественно моноалкилбензола необходимо применять большой избыток бензола (5—7 моль бензола на 1 моль алкена).

При алкилировании замещенных бензола новый заместитель вступает в определенное положение к уже имеющемуся заместителю. Одни заместители направляют новые заместители в *орто*- и *пара*-положения (заместители первого рода), а другие — в *мета*-положение (заместители второго рода). Это явление носит название правила ориентации. Заместители первого рода облегчают и ускоряют замещение в бензольном ядре, наоборот, заместители второго рода затрудняют дальнейшие реакции замещения в ядре.

К ориентантам первого рода относят следующие функциональные группы: CH_3 , CR_3 , CHR_2 , CH_2R , OH , OR , OCOR , SH , SR , NH_2 , NHR , NR_2 , NHCOR , $-\text{N}=\text{N}-$, CH_2COOH , C_6H_5 .

К ориентантам второго рода относят: SO_3H , NO_2 , COOH , COOR , CONH_2 , COCl , COR , COCOON , C(OH)Ar_2 , CN , CCl_3 , CF_3 , $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$, $\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2\text{R}$, $\overset{+}{\text{N}}\text{HR}_2$, $\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$, $\overset{+}{\text{P}}\text{R}_3$, $\overset{+}{\text{As}}\text{R}_3$, $\overset{+}{\text{Sb}}\text{R}_3$, $\overset{+}{\text{I}}\text{Ar}$, $\text{CH}_2\overset{+}{\text{N}}\text{R}_3$, POR_2 , B(OH)_2 , CHO .

При алкилировании ароматических углеводородов в присутствии серной кислоты и фторида бора наблюдается полное подчинение правилу ориентации.

В присутствии хлорида алюминия образуется значительное количество *мета*-замещенных. Такое отклонение от правила ориентации объясняется обратимостью реакций алкилирования и диспропорционированием алкильных групп. Ускорение и замедление реакции алкилирования в присутствии хлорида алюминия с некоторыми коррективами подчиняется правилу ориентации. При замещении водорода бензольного ядра алкильными цепями реакционная способность зависит от длины алкильной цепи. До C_8 углеводородная цепь ускоряет замещение, а после C_8 — замедляет. Поэтому при получении ПАВ с длинноцепочечными алкильными группами образуются преимущественно моноалкилбензолы.

В табл. 1.1 приведены ориентировочные данные о зависимости выходов продуктов алкилирования от соотношения реагирующих веществ в присутствии хлорида алюминия.

Условия алкилирования: температура 35—60 °С, продолжительность реакции 3—4 ч.

Сульфирование алкилароматических углеводородов может быть осуществлено олеумом, триоксидом серы или хлорсульфоновой кислотой.

1. $RArH + HOSO_3H \rightleftharpoons RArSO_3H + H_2O$;
2. $RArH + SO_3 \rightarrow RArSO_3H$,
 $RArSO_3H + NaOH \rightarrow RArSO_3Na + H_2O$;
3. $RArH + ClSO_3H \rightarrow RArSO_2Cl + HCl$,
 $RArSO_2Cl + 2NaOH \rightarrow RArSO_3Na + NaCl + H_2O$.

Каждый из этих способов имеет свои положительные и отрицательные стороны. Сульфирование олеумом позволяет в

ТАБЛИЦА 1.1. Массовое содержание продуктов алкилирования

Объемное отношение 1-октен — бензол	Содержание, %		
	монооктилбензол	диоктилбензол	полимеры
1:8	89,73	7,67	2,6
1:6	80,13	13,05	6,82
1:4	72,9	10,4	16,7
1:3	70,6	12,9	16,5
1:2	58,7	19,5	21,8
1:1	39,1	20,3	40,6

простом аппаратном оформлении получить продукт с хорошими показателями по цвету и выходу. Недостатком способа является необходимость параллельно получать почти такое же количество разбавленной (60—70 %) серной кислоты, которую трудно перевозить и использовать.

Сульфирование хлорсульфоновой кислотой не получило распространения из-за дефицитности кислоты, необходимости применять ее в большом избытке и строгих требований по технике безопасности.

Сульфирование газообразным триоксидом, разбавленным воздухом, дает продукт темного цвета.

Из сульфируемых агентов наибольшее применение получили 20 %-й олеум и раствор триоксида серы в диоксиде серы. Более предпочтительным является второй способ. Преимущество его в том, что сульфирование идет количественно, отпадает необходимость разбавления сульфомассы водой и отделения серной кислоты. Кроме того, легко организовать съём теплоты, выделяющейся при реакции сульфирования: диоксид серы, испаряясь, уносит с собой теплоту. Это позволяет вести процесс сульфирования при любой заданной температуре и избежать местных перегревов сульфопродукта [7].

1.1.4.1. Алкилирование бензола 1-додеценем

В круглодонную колбу вместимостью 1 л помещают 8 г безводного хлорида алюминия, 320 мл бензола и несколько капель соляной кислоты. В капельную воронку помещают 80 г 1-додецена. Включают мешалку, поднимают температуру до 30—40 °С и вводят по каплям додецен-1. При этом образуется комплекс хлорида алюминия с алкилароматическими углеводородами. Он-то и является истинным катализатором реакции алкилирования и определяет весь ход дальнейшей реакции. Образование комплекса — весьма чувствительная реакция. Если бензол чересчур сухой, комплекс не образуется. Для его образования к сухому бензолу добавляют несколько капель соляной кислоты или воды. В избытке воды или кислоты происходит дезактивация катализатора, и устойчивый комплекс не образуется. Иногда для затравки комплекс готовят предварительно, смешивая хлорид алюминия с реактивными алкилароматическими углеводородами. Реакция образования идет лучше при 60 °С и перемешивании в течение 1—1,5 ч. Все количество додецена-1 добавляют в течение 1 ч.

Контроль за ходом реакции алкилирования ведут путем измерения бромного числа. Реакция заканчивается при значении бромного числа, равном нулю. Если бромное число не достигает нуля, необходимо добавить катализатор. Скорость снижения бромного числа, т. е. алкилирования, зависит от чистоты бензола и алкена, а также от активности катализатора. Отрицательным фактором является наличие в бензоле тиофена, который с хлоридом алюминия дает твердый неактивный комплекс.

По окончании алкилирования реакционную смесь переливают в делительную воронку (под вытяжкой). Комплекс выливают в конический стакан и охлаждают льдом, при этом он медленно разлагается водой. Алкилат промывают водой и сушат хлоридом кальция. Нейтрализованный, промытый и высушенный алкилат подвергают атмосферной перегонке для отгонки бензола и некоторого количества промежуточных фракций (до 150 °С). Затем включают вакуумный насос и дистилляцию продолжают при 0,26—0,66 кПа. Отбирают фракцию, выкипающую до 280 °С, целевую фракцию моноалкилбензолов (280—320 °С) и остаток дистилляции, состоящий из диалкилбензолов и полимеров (температуры кипения соответствуют атмосферному давлению). Выход целевой фракции — додецилбензола составляет от 80 до 100 г.

1.1.4.2. Алкилирование бензола додецилбромидом

Алкилирование бензола додецилбромидом осуществляют по той же схеме, что и алкеном-1, с той лишь разницей, что алкилирование идет легче и в качестве катализатора может быть применен не только хлорид алюминия, но и металлический

алюминий с хлороводородной кислотой. Каталитический комплекс также может быть приготовлен на основе алкилбензолов, металлического алюминия и хлороводорода. Определение степени превращения алкилбромидов осуществляют путем анализа содержания свободнорадикального и ионного брома по Степанову.

1.1.4.3. Сульфирование додецилбензола 20 %-м олеумом

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 100 г додецилбензола, в капельную воронку — 135 г 20 %-го олеума. Реакционную колбу охлаждают для поддержания температуры сульфирования вначале 10 °С, а в конце процесса — 25—30 °С. Все количество олеума подают в течение 1 ч при 10 °С. Затем температуру реакционной смеси поднимают до 30 °С и перемешивание продолжают еще 2 ч. По окончании сульфирования сульфокислоту при охлаждении разбавляют водой, взятой в количестве 30—33 % от общего объема реакционной смеси для четкого разделения алкиларилсульфокислот от серной кислоты. После сульфирования 20 %-м олеумом массовая доля H_2SO_4 в растворе составляет 93—94 %, а расслоение кислот происходит при содержании H_2SO_4 менее 70 %.

После завершения сульфирования реакционную смесь переливают в делительную воронку и при 40—60 °С разделяют слои. Если слои недостаточно четко видны или разделение происходит в закрытом аппарате, слои легко разделяют по различию вязкости серной кислоты и алкиларилсульфокислоты. Вязкость серной кислоты значительно меньше, а плотность больше.

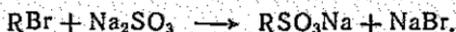
Нейтрализацию сульфомассы 20 %-м раствором гидроксида натрия можно произвести путем прибавления щелочи к сульфокислоте или сульфокислоты к щелочи. Хотя конечный результат, с точки зрения теории, одинаковый, промежуточное состояние системы при этом различное и влияет на показатели качества конечного продукта. Вторым вариантом более удобный. При прибавлении щелочи к сульфомассе образуются пленки и резко возрастает вязкость продукта, что приводит к ухудшению теплообмена и возникновению местных перегревов. При нейтрализации необходимо охлаждение, чтобы температура не превышала 60 °С.

В результате сульфирования и нейтрализации додецилбензола получают пасту, содержащую активное вещество — додецилбензолсульфонат, — сульфат натрия, воду и некоторое количество несulfированных углеводородов. Для выделения последних пасту разбавляют двухкратным количеством 50 %-го спирта и экстрагируют 400 мл гексана. После отделения несulfированных углеводородов спирт отгоняют и остаток высушивают в фарфоровой чашке. Активное вещество — экстрагируют 96 %-м этиловым спиртом, взятым в количестве, в два-три

раза превышающем сухой остаток. Раствор отфильтровывают от сульфата натрия, спирт сначала регенерируют перегонкой, а затем активное вещество высушивают в фарфоровой чашке под инфракрасной лампой. Выход сухого поверхностно-активного вещества — додецилбензолсульфоната — составляет примерно 110 г или 80 % (от теоретического).

1.1.5. Алкилсульфонаты

Алкилсульфонаты обычно получают в виде смесей первичных и вторичных производных: RSO_3Na и $\text{R}'\text{R}''\text{CHSO}_3\text{Na}$. Под техническим названием «мерзозлат» этот продукт производили в Европе во время второй мировой войны. Существенный недостаток алкилсульфонатов — гигроскопичность, поэтому их применяют лишь в композициях жидких средств различного назначения. Классический способ синтеза алкилсульфонатов основан на взаимодействии алкилгалогенида с сульфитом натрия или аммония:



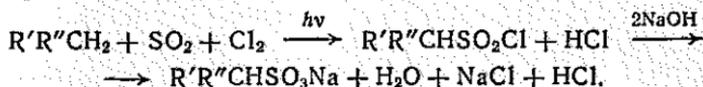
Этот синтез легко идет с низкомолекулярными алкилами. Для получения алкилсульфонатов с длиной цепи C_8 — C_{18} лучшие результаты дает взаимодействие алкилгалогенидов с гидросульфитом натрия в присутствии пероксидных соединений:



Для препаративных целей алкилсульфонаты можно получить из соответствующих алкилсульфатов в присутствии соединений фосфорной кислоты:

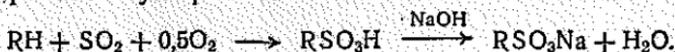


Практическое получение алкансульфонатов стало возможным благодаря открытию Ридом и Хорном в 1936 г. реакции сульфохлорирования парафиновых углеводородов. Реакция протекает при облучении реакционной смеси светом:

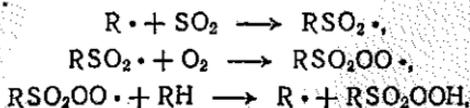


Оптимальное отношение диоксида серы к хлору 2 : 1.

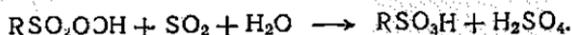
Практическое значение имеет также способ получения алкансульфонатов сульфоокислением:



В зависимости от применяемых инициаторов сульфоокисления различают водно-световой и уксусноангидридный способы. Реакция протекает по свободнорадикальному механизму в несколько стадий:



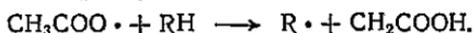
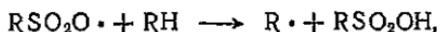
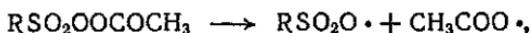
Образующаяся пероксосульфокислота реагирует в зависимости от способа сульфокисления различно. В присутствии воды и света радикалы не образуются и реакция обрывается. Поэтому необходимо ее проводить при непрерывном облучении светом:



В присутствии уксусного ангидрида получается алкилпероксосульфоксусный ангидрид:



при разложении которого образуется свободный радикал, и цикл превращений повторяется:



В последние десятилетия получили большое развитие сульфаты с промежуточными функциональными группами, особенно сульфоацетаты, сульфопропионаты и динатриевые соли сульфо-янтарной кислоты: * $\text{RCH}_2\text{COOCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{RCOOCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, $\text{RCH}_2\text{OOC}-\text{CH}_2-\text{CH}-\text{COONa}$.



1.1.5.1. Синтез додецилсульфоната натрия

В круглодонную колбу на 250 мл, снабженную обратным холодильником, помещают 49,8 г додецилбромиды, 27,7 г сульфата натрия, 150 мл 50 %-го водного раствора этиленгликоля. Реакционную смесь кипятят до исчезновения слоя додецилбромида, массу охлаждают, выпавший белый осадок отфильтровывают на воронке со стеклянным фильтром, промывают гексаном и перекристаллизовывают из этилового спирта. Додецилсульфонат натрия кристаллизуется в виде белых блестящих кристаллов через 10—15 ч при 5—15 °С. При высушивании кристаллов температура не должна превышать 105 °С.

1.1.5.2. Синтез децилсульфоната натрия

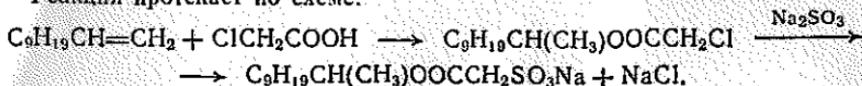
В круглодонную колбу вместимостью 0,5 л помещают 60 г натриевой соли сульфоэфира децилового спирта, 62 г сульфата натрия и 250 мл воды. Реакционную смесь кипятят в течение 10 ч, после чего переливают в фарфоровую чашку и высушивают. Сухое вещество экстрагируют 96 %-м этиловым спиртом. После отгонки спирта остается децилсульфонат натрия. Для

* Ануфриев Е. К., Резников И. Г. Поверхностно-активные производные сульфоянтарной кислоты, ЦНИИТЭнефтехим, М.: 1966. 35 с.

облегчения разделения децилсульфоната от сульфата натрия можно последний перевести в хлорид натрия при помощи концентрированной соляной кислоты и затем в хлорид кальция. Иногда для этой реакции вместо сульфита натрия применяют сульфит аммония.

1.1.5.3. Получение натриевой соли ундецилсульфоацетата

Реакция протекает по схеме:

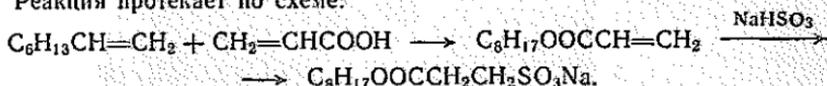


В круглодонную колбу вместимостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 250 г 1-ундецена, 150 г хлоруксусной кислоты и 11 г 98 %-й серной кислоты. Смесь перемешивают в течение 5 ч при 70 °С. После промывки, нейтрализации и сушки смесь дистиллируют. Вначале отбирают непрореагировавший алкен, затем целевую фракцию сложных эфиров, выкипающую при 116—128 °С и 0,26 кПа. Выход составляет примерно 250 г или 60—65 % (от теоретического).

К раствору, содержащему 100 г вторичных ундецилхлорацетатов в 500 мл 50 %-го этилового спирта, прибавляют 61 г сульфита натрия и перемешивают при температуре кипения смеси в течение 6 ч. После фильтрования и отделения небольшого количества несulfонированных веществ удаляют растворитель и экстрагируют 96 %-м этиловым спиртом активное вещество — натриевую соль ундецилсульфоацетата. Выход 95—100 г. Вместо ундецена-1 можно использовать ундециловый спирт с соответствующими коррективами.

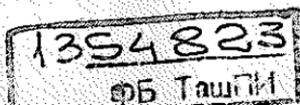
1.1.5.4. Получение натриевой соли октил-β-сульфопропионата

Реакция протекает по схеме:



В круглодонную колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 100 г октена, 16 г акриловой кислоты, 4,6 г гидрохинона и 3 г 95 %-й серной кислоты. Реакционную смесь нагревают до 110 °С и перемешивают в течение 5—6 ч. После охлаждения смесь промывают, нейтрализуют, сушат и дистиллируют. Целевая фракция кипит при 86 °С и 10,6 кПа. Выход сложных эфиров составляет около 30 г.

К раствору, содержащему 10 г вторичных октилакрилатов в 50 мл 50 %-го этилового спирта, прибавляют 9,3 г гидросульфита натрия и 0,4 г гидрохинона, перемешивают 7 ч при 100 °С, охлаждают и отделяют несulfированные вещества.



Продукт переносят в фарфоровую чашку и высушивают. Активное вещество — натриевую соль оксил-β-сульфопропионата — получают после экстракции сухого остатка 96 %-м этиловым спиртом, фильтрования раствора и отгонки спирта. Выход активного вещества 16—17 г.

1.1.6. Азотсодержащие анионные ПАВ

К анионоактивным азотсодержащим ПАВ относят вещества с нейтральной азотсодержащей функциональной группой. Это главным образом ПАВ с амидной и сульфоамидной группами. В основе классификации этих ПАВ лежит характер кислотных остатков, представляющих гидрофильную часть молекулы:

1. Вещества с сульфогруппой (амидосульфонаты или карбамоилсульфонаты);

2. Вещества с сульфозфирной группой (амидосульфаты или карбамоилсульфаты);

3. Вещества с карбоксильной группой (амидокарбоксилаты или карбамоилкарбоксилаты);

4. Вещества с сульфогруппой и карбоксильной группой;

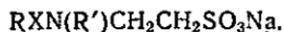
5. Фосфаты, фосфонаты и др.

Главными представителями карбамоилсульфонатов являются производные 2-аминоэтансульфоокислоты (таурина). Это в первую очередь N-ацил-N-алкилтауринаты (таураты);



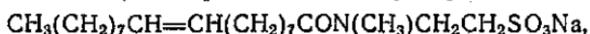
Здесь R — длинный углеводородный радикал; R' — углеводородный радикал, обычно более короткий, чем R, чаще всего метил или атом водорода.

Близкими к ним являются вещества, в которых атом азота находится в других группировках, кроме амидной:



Здесь X — это —SO₂—, =P(O)—, —OCO—, —HNCO и др.

В обеих формулах R и R' могут быть также ароматическими или алкилароматическими, содержать заместители или промежуточные функциональные группы и т. д. Главным представителем является олеилметилтауринат — натриевая соль N-метил(9-октадецеомил)-2-карбамоилэтансульфоокислоты [8]:

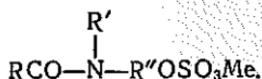


который выпускают под различными названиями — метаупон, линон, хостапон и т. д. Производные ароматические аминокислот (игепон Т, лисанол и др.) представлены в основном веществами:



Синтез их производят в основном конденсацией хлорангидридов жирных или сульфокислот с ароматическими аминокислотами.

Карбамоилсульфаты представлены главным образом сульфатами алканоламинов жирных кислот:



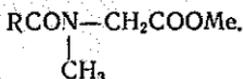
Здесь R — длинный углеводородный радикал; R' — метил или водород; R'' — этильный или пропильный радикалы.

Вследствие недостаточной стабильности они не нашли такого большого распространения, как их аналоги с сульфогруппой. Тем не менее их выпускают и в настоящее время под названиями эмкапон К, перланкрол ТМ и др. Синтез их может быть проведен аналогично синтезу производных аминосульфокислот: конденсацией хлорангидридов жирных или сульфокислот с соответствующими сульфатами:



Более широко используемым методом их получения является конденсация производных жирных кислот (чаще всего эфиров) с аминспиртами и сульфатирование алкилоламинов. Сульфатитрование проводят в обычных условиях или в растворителях. В качестве сульфатирующих агентов используют серную кислоту, олеум, хлорсульфоновую кислоту, комплексы хлорсульфоновой кислоты или сульфаминовой кислоты с карбамидом и формамидом и др. Иногда является полезным сульфатирование смесей алкилоламинов. Нейтрализацию сульфатированных алкилоламинов обычно проводят постепенным прибавлением сульфомассы к щелочи.

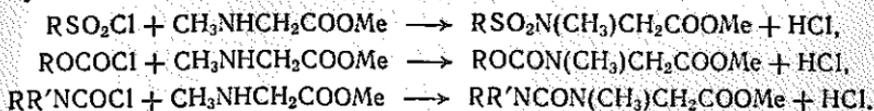
Карбамоилкарбоксилаты в основном представлены производными N-метилглицина (саркозина):



Их торговые названия: саркозил, хампозил, кродатерг и т. д. Для синтеза N-ацилсаркозинатов используют чаще всего конденсацию хлорангидридов жирных кислот с солями саркозина:

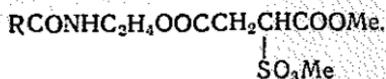


Вместо хлорангидридов могут быть применены сульфохлориды, эфиры хлоркарбоновой кислоты или хлориды N-замещенной карбаминовой кислоты:



Большое развитие во многих странах получили вещества с сульфо- и карбоксильной группой. ПАВ, содержащие в молекуле амидную, карбоксильную и сульфогруппу представлены в

первую очередь неполными эфирами алканоламидов жирных кислот и сульфополикарбоновых кислот. Главные представители их — моноэфиры этанолкарбамоилов сульфоянтарной кислоты:



Их выпускают под торговыми названиями ревоцид, шеркопол, элфонол и др. В нашей стране применяют вещества, разработанные Резниковым и др., например ДНС-А, АК.

1.1.6.1. Синтез олеилкарбамоилметилтаурината (метаупона) $\text{C}_{17}\text{H}_{34}\text{CON}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Me}$

В круглодонную колбу вместимостью 1 л, снабженную термометром, мешалкой и капельной воронкой, загружают 400 мл 10 %-го водного раствора натриевой соли метилтаурина. К реакционной смеси добавляют 40 мл 20 %-го раствора NaOH и медленно в течение 4—6 ч по каплям добавляют 200 мл 30 %-го раствора хлорангидрида олеиновой кислоты в 30 %-й щелочи. Температуру поддерживают в пределах 22—27 °С, pH реакционной смеси — щелочной. После прибавления всего количества хлорангидрида реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч и нейтрализуют до pH = 7,5 соляной кислотой. По окончании реакции смесь переносят в делительную воронку, доливают воду и примерно 40 % от общего объема изобутилового спирта. После перемешивания смесь отстаивается и разделяется на два слоя: олеилкарбамоилметилтауринат в изобутиловом спирте и в водном слое — избыток натриевой соли метилтаурина. Часть изобутилового спирта отгоняют, а остальную часть смеси переносят в фарфоровую чашку и высушивают. Выход активного вещества 80—90 г.

По такой же методике могут быть получены карбамоилсульфаты с той лишь разницей, что вместо натриевой соли метилтаурина используют натриевую соль аминокетансерной кислоты. Карбамоилсульфаты можно также получить сульфатированием алкилоламидов подобно тому, как производится сульфатирование первичных спиртов (см. разд. 1.1.2).

1.1.6.2. Синтез олеилсаркозината (медиалана)

В круглодонную колбу вместимостью 1 л, снабженную обратным холодильником, термометром, мешалкой и капельной воронкой, помещают 400 мл 6 %-го водного раствора саркозината натрия и 50 мл 20 %-го раствора гидроксида натрия. В капельную воронку помещают 75 мл хлорангидрида олеиновой кислоты и 50 мл 10 %-го раствора гидроксида натрия. Хлорангидрид прибавляют к саркозинату в течение 2 ч, поддерживая pH реакционной смеси в пределах 10—10,5 и комнатную

температуру. После прибавления всего количества хлорангида реакцию смесь перемешивают еще 1 ч при 50 °С. После завершения реакции раствор подкисляют 30 %-й серной кислотой до $pH = 3,0 \div 3,5$, не повышая температуру выше 75 °С. Раствор переносят в делительную воронку, где он отстаивается. В верхнем слое содержится олеилсаркозинат $C_{17}H_{34}CON(CH_3)CH_2COOH$ 90 %-й чистоты. Выход 70—75 г.

1.1.6.3. Получение двойных солей моноэфиров алкилоламидов сульфоянтарной кислоты

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 300 мл 10 %-го раствора алкилоламидов жирных кислот и в течение 1 ч прибавляют 10 г малеинового ангидрида. Продукт реакции обрабатывают раствором сульфита или гидросульфита натрия (по стехиометрии, учитывая, что молекулярная масса алкилоламидов жирных кислот C_{10} — C_{16} равна примерно 300). При использовании сульфита натрия смесь нейтрализуют 20 %-м раствором NaOH и получают динатриевые соли моноэфиров алкилоламидов сульфоянтарной кислоты. Применение гидросульфита натрия дает возможность нейтрализации второй кислотной группы триэтиноламинол или другими органическими основаниями.

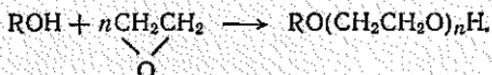
1.2. НЕИОНОГЕННЫЕ ПАВ [9]

Неионогенные ПАВ (НПАВ) имеют общую формулу:



Здесь R — алкил; X может быть атомом кислорода, азота, серы или функциональной группой $-COO-$, $-CONH$, $-C_6H_4O-$.

Многие соединения, содержащие подвижный водород (кислоты, спирты, фенолы, амины), конденсируясь с оксидом этилена, приводят к получению НПАВ:



НПАВ можно разделить на одиннадцать групп, различающихся строением гидрофобной части молекулы, т. е. в зависимости от того, какие исходные вещества послужили основой получения их полигликолевых эфиров:

1. Спирты — предельные и непредельные, первичные, вторичные, циклические $RO(CH_2CH_2O)_nH$;
2. Карбоновые кислоты — $RCOO(CH_2CH_2O)_nH$;
3. Алкилфенолы и алкилнафтолы — $RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$, $RC_{10}H_8O(CH_2CH_2O)_nH$;

0,5 % метилата натрия, КОН или NaOH). При этом получается среднестатистическое содержание полимергомологов, которое в большинстве случаев подчиняется правилу Пуассона. Индивидуальные НПАВ получают путем присоединения к алкоголятам галогензамещенных полиэтиленгликолей.

1.2.1. Оксиэтилированные спирты

Наиболее распространенными НПАВ являются оксиэтилированные спирты (ОС) с общей формулой:



Здесь R — гидрофобный радикал; n — число присоединенных молей оксида этилена.

Гидрофобный радикал может быть прямоцепочечным или разветвленным, парафиновым или олефиновым, а также перфторированным. ОС получают путем присоединения оксида этилена к соответствующим спиртам (реакцию ведут до определенного привеса). Процесс ведут при 140—150 °С в присутствии 0,5 %-го раствора NaOH. Реакция присоединения оксида этилена к спиртам носит нуклеофильный характер и протекает по механизму SN_2 . Реакция имеет первый порядок как по катализатору, так и по спиртам и по оксиду этилена.

Промышленность выпускает ОС в виде смеси гомологов C_{10} — C_{16} со среднестатистическим числом присоединенных молей оксида этилена. Для получения индивидуальных ОС с целью изучения коллоидно-химических свойств либо для применения в особо важных условиях можно использовать метод Вильямсона. Для этого в качестве спиртов берут индивидуальные гомологи, к которым присоединяют индивидуальные полигликоли, например по реакции:



1.2.1.1. Получение спиртов из оксидата парафина

Навеску 10—15 г оксидата парафина помещают в плоскодонную колбу и растворяют ее в 50 мл петролейного эфира. Затем туда же приливают 30 мл 40 %-го раствора КОН для нейтрализации свободных кислот. Смесь переливают в делительную воронку для отделения водного слоя калиевых солей жирных кислот. Органический слой помещают в круглодонную колбу и омыляют оксидат парафина на водяной бане при 95—100 °С в течение 2 ч. Охлажденную реакционную массу переносят в делительную воронку, промывают несколько раз небольшими порциями дистиллированной воды для удаления избытка гидроксида калия и солей жирных кислот. Неомыляемые соединения из делительной воронки переносят в круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, вододелительной ловушкой, и этерифицируют их борной кислотой.

взятой в сухом виде с избытком (2—3 г). Реакцию этерификации проводят на масляной бане при 130 °С в течение 2—3 ч до прекращения выделения реакционной воды в водоотделительной ловушке.

Этерифицированные спирты отделяют от реакционной массы перегонкой на масляной бане при 160—200 °С и остаточном давлении 1,3—2,6 кПа.

Бораты помещают в круглодонную колбу с мешалкой и гидролизуют их водой на водяной бане при 90—95 °С. Охлажденный раствор переносят в делительную воронку и отделяют спирты от водного раствора борной кислоты. Синтезированные спирты перегоняют под вакуумом (1,3—2,6 кПа). Целевую фракцию спиртов при этом вакууме отбирают в пределах 160—200 °С.

1.2.1.2. Оксигетилирование спиртов

Оксигетилирование проводят при 0,3 МПа (3 ати) в эмалированном реакторе вместимостью 350 мл, снабженном рубашкой для пара (0,8 МПа) или охлаждающей воды, и оборудованном мешалкой, вращающейся с частотой 300 об/мин. Оксид этилена подводят из баллона по трубке из нержавеющей стали ко дну реактора. В реактор загружают 50 г лаурилового спирта или фракцию спиртов, полученную из оксидата парафина, и 0,25 г катализатора. Реактор герметизируют и смесь нагревают до 120 °С при перемешивании и пониженном давлении (13 кПа) в течение 1 ч. Затем реакционную смесь охлаждают до 80 °С, добавляют 0,22 г воды и трижды продувают азотом (при 0,3 МПа). После последней продувки давление в реакторе снижается до 0,03 МПа. Содержимое реактора нагревают до 150—160 °С и вводят при перемешивании 13 г оксида этилена. Количество присоединившегося оксида этилена определяют по привесу или при помощи специального дозиметра. Скорость подачи оксида составляет 0,1—0,2 м³/с.

После окончания реакции содержимое реактора охлаждают и выливают в фарфоровую чашку. Очистку полученных оксигетилированных спиртов от полиэтиленгликолей осуществляют так же, как и при их анализе, экстракцией бутиловым спиртом, подробно приведенной в разд. 2.

1.2.1.3. Синтез индивидуального гексаэтиленгликолевого эфира додецилового спирта $C_{12}H_{25}O(CH_2CH_2O)_6H$

В круглодонную колбу вместимостью 1 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 80 г (1 моль) сухого пиридина и 160 г (1 моль) гексаэтиленгликоля. Синтез проводят под вытяжным шкафом. При интенсивном перемешивании по каплям прибавляют 120 г (1 моль) тионилхлорида при 60—70 °С. По окон-

чании дозирования тионилхлорида смесь перемешивают еще 1 ч при той же температуре. Затем реакционную смесь охлаждают до 20 °С и четырежды экстрагируют этиловым эфиром (по 250 мл) в делительной воронке. Нейтрализуют карбонатом натрия до $pH = 7$. Фильтруют и отгоняют эфир. Сырой хлорид гексаэтиленгликоля отгоняют в вакууме и целевую фракцию отбирают в пределах 120—125 °С при 0,4—0,5 кПа. n_D^{20} составляет 1,4600. Содержание хлора — 17 %.

Алкоголят додецилового спирта получают действием металлического натрия на додециловый спирт, предварительно растворенный в гексане.

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 49 г (0,5 моль) хлорида гексаэтиленгликоля, 104 г (0,5 моль) алкоголята додецилового спирта, 150 мл 50 %-го этилового спирта и 100 мл 20 %-го гидроксида натрия. Реакционную смесь нагревают до кипения и при этой температуре перемешивают в течение 6—8 ч. По окончании реакции реакционную смесь промывают эфиром, переносят в фарфоровую чашку и высушивают. Сухой остаток экстрагируют трижды этиловым спиртом (по 50 мл). После отгонки спирта и сушки получают гексаэтиленгликолевый эфир додецилового спирта в количестве примерно 65—70 г или 55—60 % (от теоретического).

1.2.1.4. Получение гексаэтиленгликолевого эфира додецилового спирта по Вильямсону

В круглодонную колбу на 250 мл, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, наливают 100 мл метилового спирта, в котором растворяют 6 г металлического натрия. Смесь нагревают при 70 °С в течение 1 ч, после чего добавляют 71 г гексаэтиленгликоля и продолжают реакцию при 80 °С в течение 3 ч. После удаления из реакционной смеси метилового спирта температуру повышают до 100 °С и добавляют 50 г децилбромиды. Смесь нагревают до 120—130 °С. Продолжительность реакции составляет 8 ч. Затем реакционную смесь охлаждают, фильтруют от остатка и экстрагируют этиловым эфиром. После сушки продукт можно очистить экстракцией этиловым спиртом.

1.2.1.5. Получение гексаэтиленгликолевого эфира децилового спирта

Гексаэтиленгликолевый эфир децилового спирта можно получить и путем присоединения к дециловому спирту оксида этилена. Синтез продукта проводят в реакторе. Эфиры, полученные таким способом, немногим отличаются от аналогичных продуктов, полученных по реакции Вильямсона.

Оксиэтилирование первичных спиртов. Оксиэтилирование децилового спирта проводят в реакторе. Измерение и дози-

ровку оксида этилена осуществляют в специальном мернике-испарителе, который связан непосредственно с баллоном оксида этилена. Мерник-испаритель цилиндрической формы позволяет по разнице уровней судить о количестве присоединенного оксида этилена.

В реактор загружают дециловый спирт и катализатор, взятый в количестве 1—2 % к массе спирта. Затем до начала реакции из мерника подают некоторое количество (2—3 г) оксида этилена. Как правило, реакция начинается после подачи 1,5—2 г оксида, что приводит к повышению давления до 2—3 МПа. При таком режиме оксиэтилирования и температуре 125—130 °С к исходному спирту присоединяется 6 моль оксида этилена.

После введения расчетного количества оксида этилена реакционную смесь перемешивают до тех пор, пока давление в реакторе не понизится до исходного. По окончании реакции открывают автоклав и продукт переливают в плоскодонную колбу, где его нейтрализуют ледяной уксусной кислотой. Полиэтиленгликоль (ПЭГ) осаждают петролевым эфиром. После фильтрования и сушки продукт можно очистить экстракцией этиловым спиртом.

Синтезированный гексаэтиленгликолевый эфир децилового спирта — прозрачная гомогенная жидкость от светло-желтого до темно-красного цвета, растворимая в воде, эфире, бензоле и толуоле.

Оксиэтилирование вторичных спиртов. Реакцию присоединения оксида этилена к вторичным спиртам проводят в термостабируемом реакторе, снабженном мешалкой. Скорость подачи оксида этилена регулируется автоматически по давлению ее паров над реакционной массой. Количество прореагировавшего оксида находят по привесу реакционной смеси. Состав продуктов реакции определяют способом газо-жидкостной хроматографии с пламенно-ионизационным детектором. Колонку длиной 3 м и диаметром 3 мм заполняют хроматоном N-AW-DMCS, на который нанесен апиезон L (15 %). Газ-носитель — гелий. Содержание ПЭГ определяют хроматографически в тонком слое на оксиде алюминия.

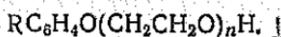
В сравнении с оксиэтилированием первичных спиртов при оксиэтилировании вторичных спиртов образуется более широкий набор продуктов реакции с различным числом присоединенных молекул оксида этилена. При низкой степени оксиэтилирования — один-два моля оксида этилена на моль спирта — возможно превращение вторичных спиртов в первичные, которые после сульфатирования дают ПАВ, обладающие высокой пенообразующей способностью.

Исследованы закономерности распределения продуктов реакции при использовании следующих катализаторов: $SbCl_5$, $SnCl_4 \cdot 2H_2O$, $(C_2H_5)_2OBF_3$, $(C_2H_5)_3OBF_4$, $H_3PO_4 \cdot BF_3$. Уста-

новлено, что с увеличением температуры оксигетилирования увеличивается содержание в готовом продукте ПЭГ.

1.2.2. Оксигетилированные алкилфенолы (ОАФ)

ОАФ являются весьма важными и распространенными представителями НП АВ. Общая формула:



Здесь R — гидрофобный углеводородный радикал $C_6 - C_{10}$; n — число присоединенных молей оксида этилена.

Алкильная цепь может иметь разветвленное или нормальное строение.

Алкилфенолы получают реакцией алкилирования фенолов алкенами или хлоралканами в присутствии катализаторов — бензолсульфокислоты или катионообменных смол. Катализаторы оксигетилирования те же, что и при оксигетилировании спиртов — едкие щелочи и метилат натрия. Применение метилата натрия позволяет снизить температуру реакции на 40—50 °С и уменьшить протекание нежелательных реакций образования ПЭГ. Оксигетилирование в этих условиях идет уже при 90—100 °С.

Водород алкилфенола более реакционноспособен, чем водород алкилфеноксигетанола, поэтому весь алкилфенол превращается в алкилфеноксигетанол и только после этого начинается наращивание полиэтиленгликолевой цепи. Благодаря такому механизму токсичность и дерматозные свойства, присущие фенолу, сводятся к минимуму.

В промышленных условиях получают смеси различных полиэтиленгликолевых эфиров со среднестатистическим числом присоединенных групп оксида этилена. При соблюдении одинаковых условий смеси всегда одинакового состава.

Индивидуальные ОАФ можно получить взаимодействием индивидуальных алкилфенолятов с галогенпроизводными полиэтиленгликолей, так же, как при получении индивидуальных оксигетилированных спиртов. При этом получить первые проще, так как фенолят образуется легче, чем алкоголяты.

За рубежом ОАФ выпускают под многочисленными торговыми названиями: ипегаль, тритон, нейтроник, тергитол, хостопаль, сапаль, бунегаль и т. д. В Советском Союзе ОАФ производят под названием ОП и АФ с цифрой, соответствующей числу присоединенных молей оксида этилена. Наибольшее распространение получили оксигетилированные изооктилфенолы ОП-7 и ОП-10.

1.2.2.1. Получение оксигетилированного изооктилфенола ОП-7

Оксигетилирование изооктилфенола проводят в реакторе, снабженном мешалкой. Измерение количества присоединенных молей оксида этилена производят при помощи мерника-

испарителя, предварительно отградуированного и соединенного с баллоном оксида этилена трубкой из нержавеющей стали.

В реактор загружают 100 г изооктилфенола и 2 г гидроксида калия. Из мерника медленно подают оксид этилена. Содержимое реактора нагревают до 120°C. Продолжительность реакции 4—6 ч. За это время в реактор поступает 300 г оксида этилена. После окончания реакции давление снижают до атмосферного, открывают реактор и реакцию смесь переливают в плоскодонную колбу. Продукт нейтрализуют ледяной уксусной кислотой. После фильтрования и сушки оксигетилированный продукт можно очистить экстракцией этиловым спиртом.

1.2.2.2. Синтез индивидуального гексаэтиленгликолевого эфира гептилфенола

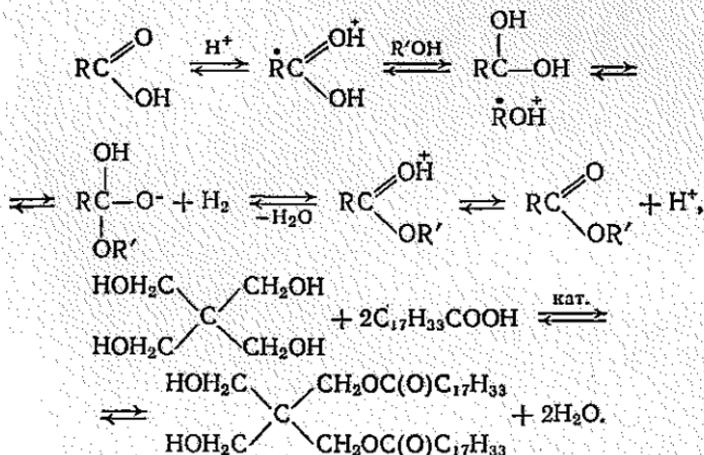
В колбу вместимостью 0,5 л, снабженную мешалкой, капельной воронкой, термометром и обратным холодильником, помещают 40 г сухого пиридина и 80 г гексаэтиленгликоля. При интенсивном перемешивании по каплям прибавляют 60 г тионилхлорида. Реакцию ведут под вытяжным шкафом в течение нескольких часов при 60—70°C до полного выделения газобразных продуктов. Затем реакцию смесь охлаждают, переливают в делительную воронку и четырежды экстрагируют эфиром. Нейтрализуют карбонатом натрия, фильтруют и отгоняют эфир. Хлорид гексаэтиленгликоля отгоняют в вакууме в пределах 120—125°C при 0,4—0,5 кПа.

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 50 г хлорида гексаэтиленгликоля, 150 мл 50 %-го этилового спирта, 150 г гептилфенолята натрия и 10 мл 20 %-го гидроксида натрия. Реакционную смесь нагревают до кипения и при этой температуре перемешивают в течение 6—8 ч. По окончании реакции смесь нейтрализуют ледяной уксусной кислотой, промывают эфиром, переносят в фарфоровую чашку и высушивают. Сухой остаток трижды экстрагируют этиловым спиртом (по 50 мл). После отгонки спирта и сушки получают 160—170 г гексаэтиленгликолевого эфира гептилфенола.

1.2.3. Эфиры

Эфиры, которые являются полноценными неионогенными ПАВ, получают взаимодействием жирных кислот с соответствующими спиртами в присутствии катализаторов, таких, как сильные кислоты — H_2SO_4 , HCl . К таким веществам, например, относят: пентол (диолеат пентаэритрита с примесью три-, тетраолеатпентаэритрита); Т-2 (неполные эфиры глицерина); спен (эфиры сорбитана и жирных кислот). Сложные эфиры полиатомных спиртов и жирных кислот являются эмульгаторами второго рода.

Механизм реакции может быть представлен рядом последовательных реакций:



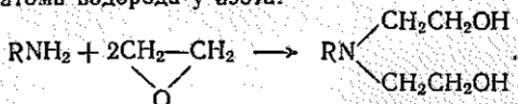
Ниже приведена методика получения сложных эфиров.

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром, водоотделительной ловушкой и обратным холодильником, загружают рассчитанные стехиометрические количества кислоты и спирта (для обеспечения более полного протекания реакции следует взять небольшой избыток спирта). Для регулирования температуры реакционной среды в колбу необходимо добавить ксилол (можно смесь изомеров) в количестве 6 % от массы загруженной кислоты (ксилол добавляют для образования азеотропной смеси). Ксилол с водой отгоняют из реакционной колбы в виде азеотропной смеси, а эфиры как более высококипящие остаются в ней. Нагрев реакционной массы проводят на силиконовой или масляной бане при 170 °С.

Окончание реакции контролируют по прекращению накопления воды в водоотделительной ловушке. Затем реакционную массу промывают дважды в делительной воронке 5 %-м раствором гидрокарбоната натрия и водой, после чего ксилол отгоняют под вакуумом, создаваемым водоструйным насосом. Остаток в колбе представляет собой диолеат пентаэритрита — пентол.

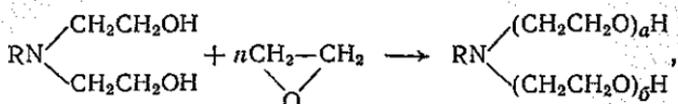
1.2.4. Алкиламины

Реакцию аминов (первичных, вторичных и третичных и их реакционно-способных производных) с оксидом этилена впервые описали Шэлер и Витт-вер в 1934 г. При присоединении оксида этилена к первичным аминам могут замещаться оба атома водорода у азота:



Исходный алкиламин более реакционноспособный, чем его оксиэтилированные производные, поэтому вначале весь алкиламин превращается в

аминоспирты, а затем идет рост полигликолевых цепей. Катализаторами оксипропилирования алкиламинов являются метилат и этилат натрия, едкие щелочи и кислоты Льюиса. Присоединение к алкиламинам нескольких групп оксида этилена приводит к образованию катионных ПАВ. Для получения неионогенных ПАВ необходимо к аминам присоединить не менее 6 молекул оксида этилена:



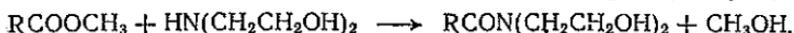
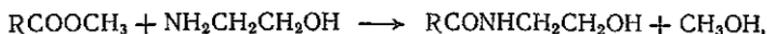
где $a + b > 6$.

Ниже рассмотрено получение октаэтиленгликолевого эфира дециламина.

В автоклав с мешалкой помещают 100 г дециламина и 2 г КОН. Температуру поднимают до 100°C и из баллона через мерник-испаритель в автоклав подают 60 мл оксида этилена. Образование диэтанолалкиламина заканчивается через 1 ч. Затем температуру поднимают до 150°C и в течение 2 ч в автоклав пропускают 175 г оксида этилена. Вначале давление в автоклаве поддерживают в пределах 3—4 МПа, затем его медленно снижают до атмосферного и нагрев выключают. Открывают автоклав и содержимое переносят в плоскодонную колбу. Продукт нейтрализуют, фильтруют и сушат.

1.2.5. Алкилоламиды

Наиболее распространенным и важным классом среди азотсодержащих неионогенных ПАВ являются алкилоламиды жирных кислот. Эти вещества, обладая рядом ценных свойств, находят применение в косметике, в рецептурах жидких моющих средств и как промежуточные продукты для ряда других классов ПАВ. Наиболее простым и эффективным способом получения алкилоламидов является реакция между эфирами карбоновых кислот и этаноламинами:



Ниже приведена методика получения алкилоламида стеариновой кислоты.

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и холодильником Либиха с приемниками, помещают метиловый эфир кислоты (можно этиловый) и этаноламин. Последний загружают с избытком в 2—8 % от стехиометрического. Температура реакции $100\text{—}120^\circ\text{C}$. Продолжительность 2—3 ч. Реакция заканчивается после прекращения выделения низкомолекулярного спирта. Для ускорения реакции применяют метилат натрия.

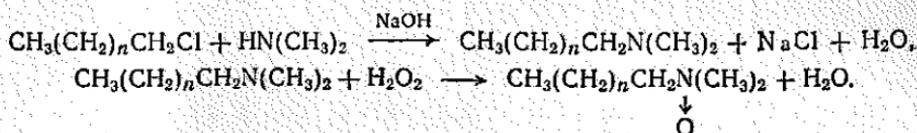
Синтез весьма простой и легко может быть осуществлен с другими кислотами с меньшей молекулярной массой.

1.2.6. Оксиды аминов

N-оксиды третичных аминов начали внедрять в промышленную практику сравнительно недавно. Они обладают рядом ценных свойств и получаются сравнительно легко. N-оксиды алкилдиметиламинов синтезируют, проводя

последовательно реакции образования третичных аминов с последующим окислением соответствующих третичных аминов различными окислителями.

Третичные амины получают методами, принятыми при синтезе амфолитных (бетанов) и катионных ПАВ. В качестве окислителей используют пероксид водорода, органические пероксокислоты, гидропероксиды или озон. Наиболее распространенным окислителем, позволяющим получить почти полную конверсию аминов, является 30—45 %-й раствор пероксида водорода:



В качестве примера ниже приведена методика получения оксидов додецилдиметиламинов.

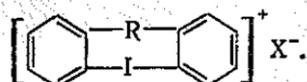
В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и капельной воронкой, загружают лаурилдиметиламин и воду. Колбу с реагентами нагревают в термостате до 50—70 °С. Затем в нагретую колбу при непрерывном перемешивании быстро приливают рассчитанное количество 35 %-го пероксида водорода. Пероксид подают в избытке: 1,1—1,2 моль на 1 моль лаурилдиметиламина. Продолжительность реакции 1 ч. В период окисления возможно повышение температуры до 90 °С. Увеличение конверсии алкилдиметиламинов и уменьшение расхода пероксида водорода может быть достигнуто применением катализатора. Добавление в реакционную среду 0,1—1 % от массы аминов хлоруксусной кислоты уменьшает расход пероксида в 2—4 раза при возрастании конверсии аминов.

1.3. КАТИОННЫЕ ПАВ [10]

Катионными ПАВ (КПАВ) называют такие вещества, которые диссоциируют в водных растворах с образованием поверхностно-активного катиона с гидрофобной цепью. В роли аниона чаще всего выступают галогены, но могут быть и анионы серной и фосфорной кислот. К катионным ПАВ в основном относят азотсодержащие соединения, но в последние годы получили практическое развитие КПАВ, не содержащие азота: соединения сульфония и сульфоксония



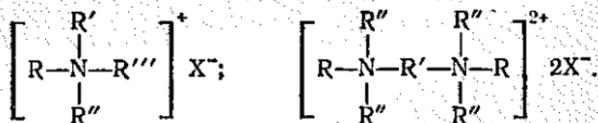
соединения фосфония $[\text{R}_3\text{P}-\text{R}']^+\text{X}^-$, оксония $[\text{R}_3\text{As}-\text{R}]^+\text{X}^-$, соединения иодония



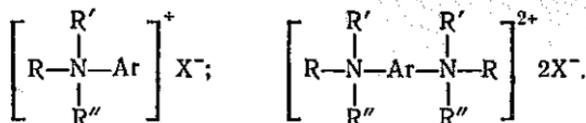
Азотсодержащие КПАВ можно разделить на шесть основных групп:

1. Соли аминов — $RNR'R''HX$.

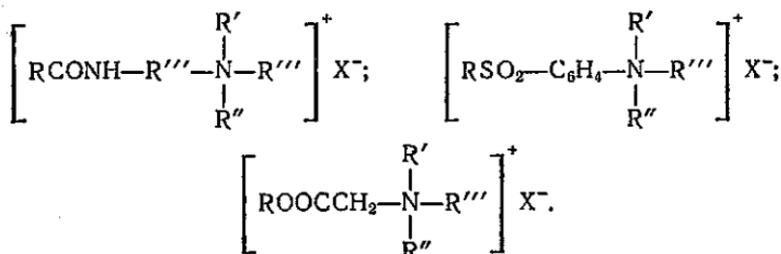
2. Моно- и бисчетвертичные аммониевые основания с алкильными цепями алифатической структуры



3. Моно- и бисчетвертичные аммониевые основания со смешанными алкильными цепями алифатической и ароматической структур

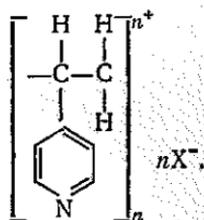


4. Четвертичные аммониевые основания с различными функциональными группами в гидрофобной цепи



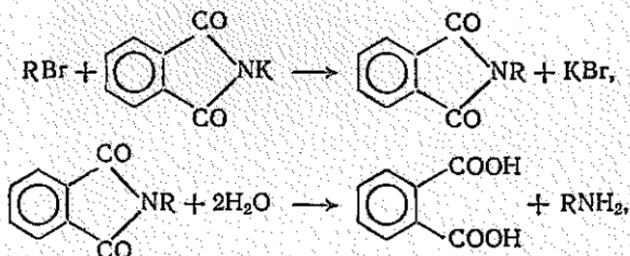
5. Моно- и бисчетвертичные аммониевые основания с атомом азота в гетероциклическом кольце. Эта группа соединений объединяет сотни катионных ПАВ, имеющих промышленное значение. Приводим важнейшие из них: соединения пиридина, кинолина, фталазина, бензимидазола, бензтиазола, бензотриазола, производные пирролидина, производные имидазола, пиперазина, морфолина, тиаморфолина, пиперидина, бензоксазина и др.

6. Полимерные КПАВ. Наибольшее распространение получил поливинилпиридиний галогенид:

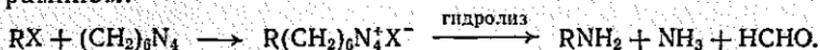


КПАВ приобрели промышленное значение начиная с 1935 г., когда были открыты их бактерицидные свойства. В настоящее время их применяют еще и как антистатик, смягчители текстиля, предохранители от коррозии, пеногасители, фотореагенты, присадки и т. д.

Исходным сырьем для синтеза КПАВ являются первичные, вторичные и третичные амины. Основной процесс синтеза четвертичных солей аммониевых оснований — кватернизация* третичных алкиламинов. Классический путь синтеза первичных алкиламинов взаимодействием алкилхлоридов с аммонием приводит к получению смеси из первичных, вторичных и третичных алкиламинов, которые не всегда удается разделить ректификацией. Проще первичные алкиламины получить по реакции Габриэля, действием алкилгалогенида на калийную соль фталимида:

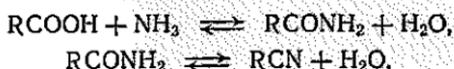


или по Делижину реакцией алкилгалогенида с гексаметилен-тетрамином:

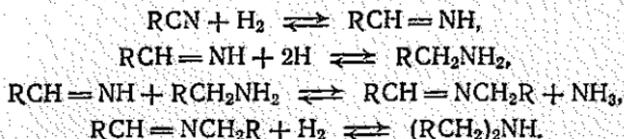


В промышленных условиях наибольшее распространение у нас и за рубежом имеет метод получения четвертичных аммониевых солей (ЧАС) из природных или синтетических кислот:

1) аммонолиз кислот в нитрилы



2) гидрирование нитрилов в первичные амины (в присутствии катализатора — Ni Ренея)



Для того, чтобы получить высокий выход первичного амина, реакцию необходимо вести в избытке аммиака. При этом давление составляет до 7 МПа, температура 120—150 °С. Первичные амины могут быть получены из соответствующих спиртов и аммиака при 380—400 °С и давлении до 17,5 МПа.

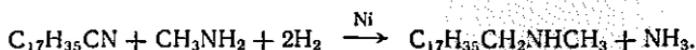
Вторичные амины могут быть также получены из нитрилов без избытка аммиака. Однако более экономичным способом является превращение нитрилов сперва в амины при низкой

* Хотя это выражение не очень удачное, тем не менее в русской химической терминологии другое более удачное выражение пока не найдено.

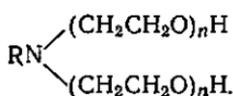
температуре, а затем путем деаммонизации — во вторичные амины с помощью медно-хромового катализатора.

Вторичные амины являются главным продуктом реакции в запаянной трубке между алкилхлоридом и аммиаком.

Симметричные вторичные амины мало применяются и не получили промышленного развития. Большее значение имеют несимметричные вторичные амины:



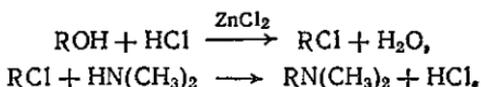
Основными промежуточными продуктами для синтеза ПАВ являются два типа третичных аминов: 1) несимметричные амины типа $RN(R')_2$, где R — длинный углеводородный радикал, а R' — короткий радикал — метил или этил (превращаются в ПАВ кватернизацией); 2) амины, получаемые этоксилированием или пропоксилированием первичных аминов



Триалкиламины, имеющие три длинные углеводородные цепи, используют в различных процессах извлечения металлических ионов.

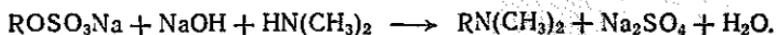
Для производства КПАВ типа солей четвертичных аммониевых оснований первостепенное значение имеют процессы получения несимметричных третичных жирных аминов. Промышленное значение имеют три основных способа синтеза этих аминов.

Классическим способом является конверсия алифатического спирта в соответствующий алкилгалогенид, который затем реагирует с вторичным амином, например диметиламином. Конверсия осуществляется соляной кислотой в присутствии хлорида цинка:



Вместо смеси HCl и $ZnCl_2$ можно применять тионилхлорид, хлорид фосфора (III) и (V). Реакцию между алкилхлоридом и диметиламином проводят в присутствии щелочи при температуре кипения растворителя в течение 8—10 ч.

Вместо алкилгалогенидов можно использовать натриевые соли сульфозэфиров первичных спиртов (алкилсульфаты):



Этот способ в промышленных условиях не применяют, так как он не дает особых преимуществ, но для лабораторной практики представляет несомненный интерес.

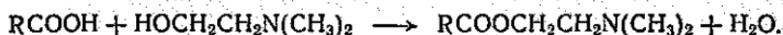
Вторым классическим способом получения третичных аминов является реакция Лейкарта. Она заключается в алкилировании первичного жирного амина смесью из формалина и муравьиной

кислоты:

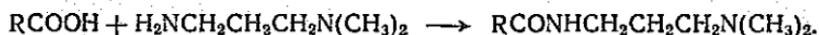


Рекомендуется проводить реакцию при 50—65 °С путем добавления кислоты к амину в растворе изопропилового спирта с последующим постепенным добавлением раствора технического формалина (37 %-го). Затем температуру повышают до 80 °С и при этой температуре реакционную смесь перемешивают в течение 1 ч. После отгонки изопропилового спирта получают сырой амин, содержащий 85 % третичного амина.

В последние годы широко распространены методы получения третичных аминов с промежуточными функциональными группами, которые затем кватернизируются обычными способами. Например, сложные эфиры диметиламиноэтанола получают нагреванием карбоновой кислоты с аминоспиртом:



Большой практический интерес представляет способ получения карбамоилалкиламинов взаимодействием карбоновой кислоты с диметиламинопропиламином:



Ацилирование проводят в избытке жирной кислоты и полученный карбамоилалкиламин кватернизуется диметилсульфатом.

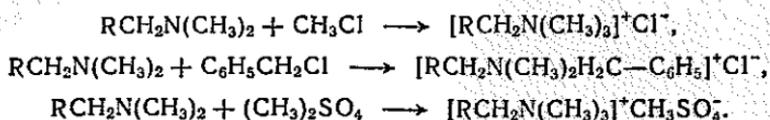
Аналогичные диэтиламиноэтилкарбамоилы могут быть синтезированы из эфиров или хлорангидридов кислот и аминоэтан-диэтиламина:



Синтезировано множество соединений с промежуточными функциональными группами или, как часто говорят, «с мостовой связью» между длинной алифатической цепью и третичной аминогруппой. Появление таких реакций и новых веществ диктовалось в основном экономическими причинами и легкостью проведения процесса. Стараясь исключить процессы, протекающие при высоком давлении, при синтезе третичных аминов разработаны методы получения карбамоилалкиламинов и эфироаминов. В некоторых случаях наличие промежуточной функциональной группы благоприятно влияет на физические свойства конечных четвертичных солей аммониевых оснований. Промежуточная группа может содержать ароматическое ядро $\text{RCONHCH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$.

Преобразование третичных аминов в четвертичные соли аммониевых оснований (кватернизацию) обычно проводят при помощи метилхлорида: бензоилхлорида или диметилсульфата. Реакция между метилхлоридом и третичным алкиламином в кислой среде не идет до конца: поэтому необходимо предусмотреть связывание образующейся хлороводородной кислоты. В промыш-

ленных условиях для этих целей применяют карбонат натрия или калия; оптимального выхода достигают при нейтральной реакции. Кватернизация происходит быстрее в полярных растворителях (например, в воде или спирте), чем в углеводородных. Реакцию обычно проводят при температуре от 60 до 90 °С, под небольшим давлением:



Научное и промышленное значение имеют КПАВ типа четвертичных аммониевых солей, в которых атом азота, несущий катионный заряд, является частью гетероциклического кольца.

Многие способы, применяемые при синтезе одной из групп гетероциклической четвертичной аммониевой соли, применимы и для других групп, если они сходны по структуре, как, например, соединения пиперидина и морфолина. Поэтому для сокращения текста здесь приведены наиболее типичные примеры.

Методы синтеза циклических солей четвертичного аммония такие же, как и для их аналогов с открытой прямой цепью. Различие заключается лишь в реакционной способности. Если пренебречь пространственным эффектом, реакционную способность можно считать функцией щелочности.



Эта реакция протекает с такой же легкостью, как и при триэтиламине. pK_a N-этилпиперидина равна 10,40, триэтиламина — 10,65. N-Этилморфолин с $pK_a = 7,70$ будет реагировать так же, как его аналог триэтаноламин с $pK_a = 7,77$. Если атом азота является частью ненасыщенного кольца, то щелочность намного снижается. Щелочность пиридина ($pK_a = 5,17$) близка щелочности анилина ($pK_a = 4,58$). Поэтому N-алкилирование ненасыщенного гетероциклического амина требует применения более высокой температуры и более длительного времени реакции, чем N-алкилирование нециклического или насыщенного циклического амина. Пиридин реагирует с метилиодидом в 100 раз медленнее, чем триэтиламин.

1.3.1.1. Получение додецилтриметиламмонийиодида $[\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N}(\text{CH}_3)_3]^+\text{I}^-$

В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, капельной воронкой и термометром, помещают 93 г додецилового спирта и 10 г хлорида цинка. При медленном нагреве в течение 1 ч прибавляют 200 мл концентрированной соляной кислоты, после чего при энергичном перемешивании реакцию ведут при 130 °С в течение 4 ч. Додецилхлорид очищают экстракцией эфиром. Выход додецилхлорида составляет примерно 100 г. Додецил-

хлорид смешивают со 150 г спиртового раствора щелочи, к смеси при энергичном перемешивании и нагреве добавляют 35—40 г диметиламина. В течение нескольких часов реакция образования третичного додецилдиметиламина заканчивается. Об ее окончании судят по превращению всего радикального хлора в ионный.

Кватернизацию третичного додецилдиметиламина осуществляют действием метилиодида. Для этого 85 г метилиодида растворяют в 170 мл этилового спирта и раствор объединяют со спиртовым раствором третичного додецилдиметиламина. Раствор выдерживают 1,5—2 ч на водяной бане. Четвертичная соль додецилтриметиламмония выпадает в осадок. Для более полного извлечения четвертичной соли раствор упаривают в вакууме и перекристаллизовывают из смеси сухого этилацетата с этиловым спиртом. Выход очищенного продукта — додецилтриметиламмонийиодида составляет около 200 г.

1.3.1.2. Получение додецилдиметилбензиламмонийхлорида $[C_{12}H_{23}N(CH_3)_2CH_2C_6H_5]^+Cl^-$

Синтез состоит из трех стадий: 1) получение первичного амина по Габриэлю; 2) диметилирование додециламина по реакции Лейкарта—Валлаха; 3) кватернизация третичного додецилдиметиламина бензилхлоридом.

Синтез додециламина. 203,8 г (1,1 моль) фталимида калия 304 г додецилхлорида (додецилбромида), 1 л безводного N,N-диметилформамида нагревают при интенсивном перемешивании в течение 2 ч при 110 °С. Образовавшийся в ходе реакции хлорид калия (бромид калия) отделяют фильтрованием при 50—70 °С, а растворитель — N,N-диметилформамид — отгоняют под вакуумом. Прибавляют 1 л петролейного эфира (темп. кип. 40—70 °С) и реакционную смесь кипятят в течение 1 ч с обратным холодильником. Фталимид калия отделяют при 40—50 °С вместе с остатком хлорида (бромида) калия. Из холодного петролейного эфира выкристаллизовывается N-додецилфталимид, который выделяют фильтрованием и перекристаллизовывают из петролейного эфира и этилового спирта. Выход N-додецилфталимида составляет 80 % от теоретического. Методом газожидкостной хроматографии установлено, что основным побочным продуктом является додеканол, который в дальнейшей реакции не участвует.

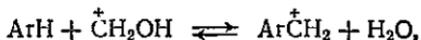
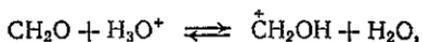
315,5 г (1 моль) N-додецилфталимида, 51,3 г (1 моль) 97,5 %-го гидразингидрата и 2 л изопропилового спирта помещают в круглодонную колбу вместимостью 5 л с обратным холодильником и медленно нагревают при перемешивании до 81 °С. К образовавшейся при этой температуре суспензии добавляют 0,5 л дистиллированной воды и отгоняют азеотропную смесь изопропилового спирта с водой. К остатку прибавляют 365 г 10 %-й соляной кислоты и 1 л воды. Смесь нагревают до 90 °С и перемешивают в течение 1 ч. Затем добавляют

медленно 1 л 20 %-го гидроксида натрия. Суспензию разрушают нагревом до 90 °С. Додециламин отделяют в делительной воронке и перегоняют. Выход додещиламина составляет 159 г (85,8 %). Температура кипения 109,5 °С при 5,8 кПа. Температура плавления 27,9—29,0 °С.

Синтез додещилдиметиламина по реакции Лейкарта — Валлаха. В круглодонную колбу вместимостью 2 л, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 185 г додещиламина и при охлаждении колбы льдом, прибавляют 240 мл 85 %-й муравьиной кислоты и 70 г формальдегида. Смесь нагревают на водяной бане до прекращения выделения диоксида углерода. Продолжительность реакции 8—12 ч. По окончании реакции подкисляют раствор концентрированной соляной кислотой и упаривают досуха на водяной бане в вакууме. Сухой остаток растворяют в небольшом количестве воды, основание выделяют 20 %-м водным раствором гидроксида натрия и трижды извлекают эфиром. Эфирные вытяжки сушат гидроксидом калия, отгоняют эфир, а остаток перекристаллизовывают или перегоняют под вакуумом. Выход додещилдиметиламина составляет 70—75 % от теоретического.

Получение бензилхлорида. Хлорметилирование бензола обычно удается осуществить без катализатора; для этого достаточно обработать бензол смесью формальдегида и концентрированной соляной кислоты. В присутствии хлорида цинка реакция протекает полнее.

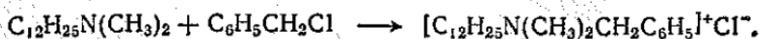
Реакция осуществляется по схеме:



Полученные таким образом продукты не содержат хлора в ароматическом ядре.

В круглодонную колбу помещают 100 мл бензола, 50 г параформа и 3 г хлорида цинка. Реакционную смесь нагревают на водяной бане до 70—80 °С и при интенсивном перемешивании пропускают газообразный хлороводород. Продолжительность реакции 5 ч. После окончания реакции реакционную массу отделяют от нижнего слоя, промывают водой, нейтрализуют содой, сушат над хлоридом кальция и разгоняют в вакууме. Бензилхлорид отбирают в пределах температур 77—85 °С при 2,26 кПа. Следует отметить, что бензилхлориды являются сильными лакриматорами, что затрудняет работу с ними.

Кватернизация додещилдиметиламина бензилхлоридом. Процесс идет по схеме:



100 г додецилдиметиламина и 90 г бензилхлорида растворяют в 400 мл ацетонитрила. (Желательно растворять компоненты отдельно, а затем объединять их.) После объединения растворы выдерживают 1 ч и затем еще нагревают на водяной бане. Четвертичные соли додецилдиметилбензиламмонийхлорида выпадают в осадок и их отфильтровывают. Можно раствор упаривать в вакууме и перекристаллизовывать соль из смеси сухого этилацетата с этиловым спиртом.

1.3.1.3. Получение алкилпиридинийгалогенидов

В круглодонную колбу помещают катализатор $ZnCl_2$. Затем туда же загружают навеску спиртов фракции $C_{13}-C_{18}$, наливают концентрированную соляную кислоту в молярном соотношении к спиртам 3:1 (это соотношение дает наибольший выход алкилгалогенидов). Температура реакции $130^\circ C$, время 5 ч. Алкилхлориды, полученные этим способом характеризуются достаточно высокой чистотой. Побочной реакцией является дегидрохлорирование и получение вследствие этого олефиновых углеводородов различного строения. Кроме этого, при использовании технической фракции спиртов часть спиртов не вступает в реакцию.

Основная реакция образования алкилпиридинийхлоридов заключается во взаимодействии алкилхлоридов с пиридином в растворителе. Чаще всего для этого применяют этиловый спирт. Лабораторный синтез проводят в автоклаве из нержавеющей стали вместимостью 0,25 л, снабженном гильзой для термометра, манометром и электрообогревом, в следующих оптимальных условиях: температура $110-120^\circ C$, продолжительность 10—12 ч, молярное соотношение алкилгалогенид — пиридин 1:1; количество этилового спирта 100—120 % от массы пиридина.

Очистку алкилпиридинийгалогенидов проводят экстракцией. Один из способов состоит в том, что реакционную массу после синтеза растворяют в смеси воды, этилового спирта и бензина. В результате перемешивания и отстаивания получают водно-спиртовой раствор четвертичного аммониевого соединения и бензиновый слой, содержащий не вступившие в реакцию соединения (непрореагировавшие спирты, алкилгалогениды, углеводороды). Этот прием встречается часто и в других синтезах. Он позволяет с достаточной полнотой освободить конечный продукт от примесей и улучшить его показатели качества.

1.4. АМФОТЕРНЫЕ ПАВ

Амфотерными (амфолитными) ПАВ (АмПАВ) называют вещества, содержащие в молекуле гидрофильный радикал, способный быть акцептором или донором протона в зависимости от pH раствора. АмПАВ содержат в молекуле одну или несколько щелочных и кислотных групп. В зависимости от pH

они могут проявлять свойства катионных или анионных ПАВ. При некоторых значениях pH, называемых изоэлектрической точкой, молекулы АмПАВ существуют как диполярные сбалансированные ионы.

Значение pH изоэлектрической точки может колебаться в широком интервале, в зависимости от констант ионизации данного АмПАВ. В общем виде АмПАВ могут быть представлены формулой:



Здесь R — углеводородный радикал, обычно C₉—C₁₉; O⁺ — основная группа; K⁻ — кислотная группа.

В изоэлектрической точке заряды равны, и молекула АмПАВ представляет собой цвиттерион. Кислотные и основные константы ионизации истинных АмПАВ весьма низкие и не сильно отличаются. Такие вещества сравнительно редки. Чаще всего встречаются катионно-ориентированные цвиттерионные ПАВ (ЦПАВ) и анионно-ориентированные ЦПАВ. Катионной группой обычно служат первичная, вторичная или третичная аминогруппы, пиридиновая или имидазолиновые группы. Принципиально вместо азота могут быть сера, фосфор, мышьяк и т. д. В качестве анионных групп применяют карбоксильную, сульфатную, сульфозэфирную и фосфатные группы.

По химическому строению и по некоторому сходству в поведении АмПАВ можно разделить на пять основных групп.

1. Алкиламинокарбоновые кислоты (ААКК) $\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, алкильный радикал амина обычно прямоцепочечный, а между аминной группой и карбоксильной радикал иногда имеет разветвленный характер; алкиламинофенилкарбоновые кислоты $\text{RNHC}_6\text{H}_4\text{COOH}$; ААКК с первичной, вторичной и третичной аминогруппами — $\text{RCH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$, $\text{RCH}(\text{NHR}')\text{COOH}$, $\text{RN}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{COOH}$; ААКК с промежуточной гидроксильной группой, с эфирной, сложноэфирной, амидной, сульфоамидной группами; ААКК с двумя и более амино- и аминокгруппами; ААКК с несколькими аминными и гидроксильными группами.

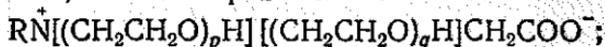
2. Алкилбетаины (АБ) представляют собой наиболее интересный раздел цвиттерионных ПАВ. Их можно разделить на пять основных групп:

а) С-алкилбетаины $\text{RCH}[\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3]\text{COO}^-$ и N-алкилбетаины $\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$;

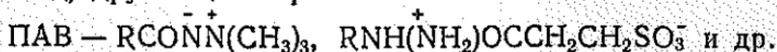
б) сульфит-, сульфо- и фосфатбетаины $\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_2^-$, $\text{RC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3^-$, $\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OPO}_3^-$;

в) амидобетаины $\text{RCONH}(\text{CH}_2)_3\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_2\text{COO}^-$;

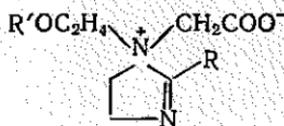
г) оксиэтилированные бетаины



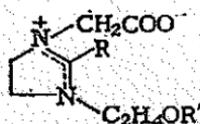
д) другие цвиттерионные



3. Производные алкилимидазолинов. Наиболее характерной структурой имидазолиновых АмПАВ (ИмАмПАВ) является такая, в которой анионные и катионные группы приблизительно равновесильны:



или



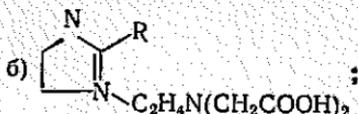
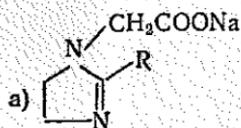
Здесь R — углеводородный радикал C₇ — C₁₇; R' — H, Na, CH₂COOMe.

ИмАмПАВ являются производными 4,5-дигидро-1,3-дiazола или 4,5-дигидроимидазола:

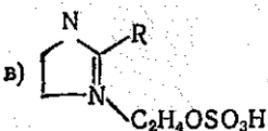
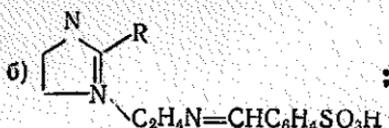


По структуре и методам синтеза их можно разделить на два основных класса — небетайнные и бетайнные, каждый из которых включает соединения карбоксилатного, сульфо- или сульфозфирного характера.

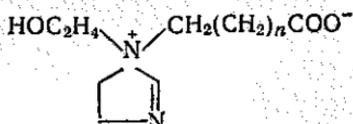
1А. Карбоксинебетайнные ИмАмПАВ:



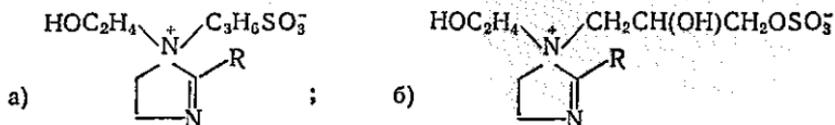
1Б. Сульфо- и сульфатнебетайнные ИмАмПАВ:



2А. Карбоксибетаинные ИМАМПАВ:



2Б. Сульфо- и сульфатбетаинные ИМАМПАВ:



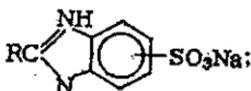
Сбалансированность ионизирующих групп обеспечивает этим соединениям хорошие санитарно-гигиенические и коллоидно-химические свойства.

4. Алкиламиноалкансульфонаты, -сульфаты (АААС). Анионно-ориентированные ЦПАВ легко переходят в цвиттерционную форму, что позволяет легко выделять их в чистом виде. Константа ионизации кислотной группы гораздо больше, чем основной, поэтому они применяются в щелочной среде. Однако в случае нескольких основных групп и при наличии рядом с кислотной других гидрофильных групп они по свойствам и областям применения сходны с другими амфолитными ПАВ и обладают бактерицидным действием. В зависимости от констант ионизации их можно разделить на группы:

- соли АААС₁ — RN(R')R''SO₃Me;
- соли АААС₂ — RN(R')R''OSO₃Me;
- производные ароматических аминосульфокислот



- аминосульфаты с атомом азота в гетероциклах



- другие аминосоединения (фосфаты, фосфонаты и т. д.)



Здесь R — длинный углеводородный радикал; R' — короткий углеводородный радикал; R'' — короткий двухвалентный радикал.

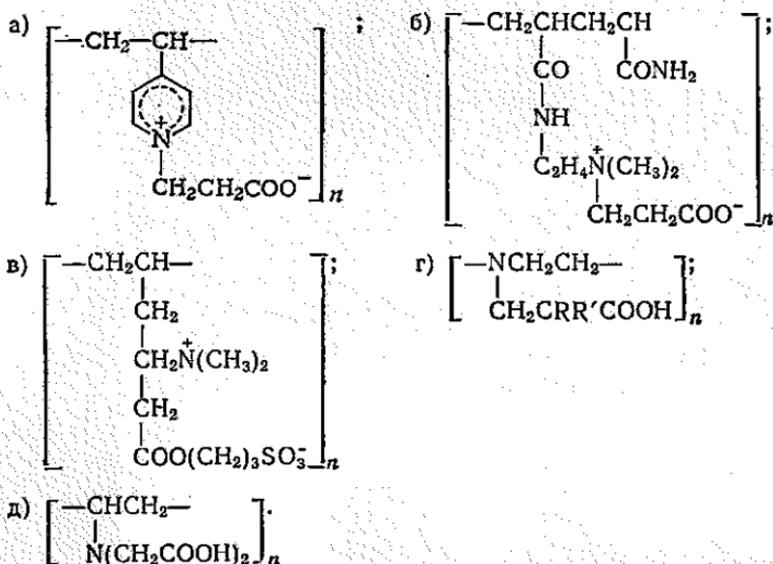
е) аминокислоты с двумя кислотными группами — RN(CH₂CH₂SO₃Na)₂. Их отличием является хорошая способность диспергировать кальциевые мыла и устойчивость к солям жесткости воды.

5. Полимерные амфолитные ПАВ (ПАМПАВ) можно разделить на три основные группы:

1) природные, к которым относят белки, протеины, нуклеиновые кислоты и т. д.;

2) модифицированные природные: а) олигомерные гидролизаты белковых веществ; б) сульфатированный хитин; в) продукты последовательной ступенчатой конденсации аминов, формальдегида, альбумина и жирных кислот; г) производные целлюлозы, полученные введением карбоксильных и диэтанол-аминоэтильных групп;

3) синтетические, в молекулах которых сочетаются структурные признаки всех приведенных выше классов АмПАВ. Например:

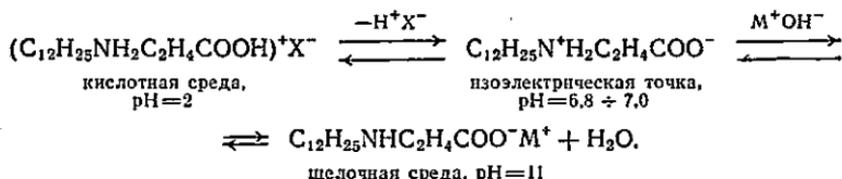


АмПАВ представляют собой наименее распространенную в промышленности группу ПАВ. В настоящее время их применяют преимущественно для получения косметических препаратов. Тем не менее динамика роста их производства свидетельствует о том, что у них наибольшие перспективы развития. В 1983 г. в общем расходе ПАВ на косметические цели АмПАВ составили около 27 % и ежегодный рост их производства непрерывно увеличивается. Основными преимуществами амфолитных ПАВ перед традиционными являются удовлетворительные санитарно-гигиенические свойства (низкая токсичность, слабое раздражающее действие на кожу, высокая биоразлагаемость), высокие антистатические свойства, возможность создания на их основе бесфосфатных моющих средств и др. АмПАВ хорошо совмещаются в композициях почти со всеми известными ПАВ и обладают слабым бактерицидным действием. Химическое строение АмПАВ предусматривает наличие в их структуре многих разнохарактерных функциональных групп и возможность построения их в различных комбинациях. При этом малейшие изменения в структуре отражаются на химических и коллоидно-химических свойствах. Поэтому при появлении новых направ-

лений в применении ПАВ и исследовании возможностей получения препаратов с заданными свойствами АмПАВ являются наиболее перспективными.

1.4.1. Алкиламинокарбоновые кислоты

Алкиламинокарбоновые кислоты (ААКК) являются типичными представителями амфолитных ПАВ. В 1937 г. выдан первый патент на амфолитное поверхностно-активное вещество, но лишь в начале 1950-х гг. выпущены первые промышленные образцы этих ПАВ. Для проявления амфолитности, т. е. для полного изменения свойств АмПАВ, необходимо довольно большое изменение рН. Для N-додецил-β-аланина, типичного представителя ААКК, катионоактивные свойства проявляются полностью при рН ≈ 2: анионоактивные — при рН ≈ 11:



Здесь M^+ — катион щелочного металла; X^- — анион.

Наиболее распространенный тип ААКК — $\text{RNH}(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$, где n обычно равняется 1—4, получают реакцией галогенсодержащих карбоновых кислот с жирными аминами. Выход конечного продукта снижается с увеличением числа метиленовых групп между галогеном и карбоксильной группой и составляет 60—90 %. Продукт представляет собой хлоргидрат соответствующей ААКК, так как выделяющийся в реакции хлороводород связывает аминную группу и частично исходный алкиламин в аммониевую соль. В результате этого выход продукта уменьшается и возникает необходимость применения избытка алкиламина. Увеличение выходов достигается применением натриевой соли галогенсодержащей карбоновой кислоты в присутствии щелочи.

Необходимо учесть, что обычные методы синтеза ведут к образованию смеси различных продуктов. Так, реакция алифатического амина с натриевой солью хлоруксусной кислоты идет при рН = 7,5 (NaHCO_3) к моноаддукту, а в более щелочной среде образуется также динатриевая соль алкиламинодиуксусной кислоты.

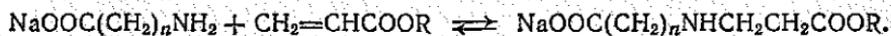
ААКК, содержащие в алкильной части молекулы сложноэфирную группу, получены Файнгольдом и Куусом реакцией Na-солей аминокислот с алкильными эфирами хлоруксусной кислоты. Реакцию проводят в 70 %-м растворе этилового спирта при 70 °С и избытке аминокислоты (2 : 1). Выход продукта составляет 85—92 % от исходного количества эфира. Исходные вторичные алкильные хлорацетаты получены путем присоеди-

ния бром- или хлоруксусных кислот к высшим алкенам (C₁₀—C₁₆) в присутствии кислотных катализаторов с выходами 64—69 %.

Во всех вышеприведенных реакциях возникает проблема связывания выделившегося в реакции галогеноводорода. С этой целью применяют избыток амина или щелочи, которые добавляют порциями в ходе реакции. В первом случае возникает необходимость в регенерации аминосоединений.

В этом отношении более гладко протекает другая, широко применяемая для синтеза ААКК реакция — присоединение аминов к активированной двойной связи акриловой кислоты, акрилатов и к другим α -, β -непредельным кислотам или их эфирам. Выходы в этих реакциях приближаются к количественным. Реакция протекает в полярных растворителях, и в зависимости от молярного соотношения могут быть получены моноили диаддукты.

В Институте химии АН ЭССР разработан способ получения легкогидролизуемых амфолитных ПАВ с выходами 95—99 % от теоретического



Исходными веществами служат вторичные алкильные акрилаты C₈—C₁₂, полученные присоединением акриловой кислоты к алкенам. Показана возможность получения соответствующего диаддукта NaOOC(CH₂)_nN(CH₂CH₂COOR)₂.

Реакцию получения ААКК путем присоединения аминов различного строения к акриловой кислоте или к ее соли проводят при температуре до 50—100 °С. Это позволяет избежать реакции амидообразования. К первичному амину в зависимости от условий реакции можно присоединить один или два моля непредельной кислоты. Однако в случае таких аминов, как анилин, толуидин или циклогексиламин, для присоединения одного моля акриловой кислоты потребуется избыток амина до двух молей на один моль кислоты. Вещества, труднорастворимые в воде, требуют применения таких растворителей, как спирты, кетоны, углеводороды, кислоты, основания или эфиры, которые не реагируют с акриловой кислотой. В некоторых случаях необходимы катализаторы. В качестве последних применяют минеральные кислоты, соли (NaHSO₃; ZnCl₂, NaH₂PO₄; AlCl₃) или органические кислоты (уксусная, хлоруксусная, акриловая).

С целью подавления полимеризации непредельных кислот и их эфиров используют гидрохинон и соли меди. Подробно реакции и присоединения аминсоединений к алкенгалогенидам и галогенсодержащих кислот к алкиламинам рассмотрены в обзоре С. Сумнинова и А. Коста, а также в монографии С. Патая. Здесь мы приводим примеры некоторых оригинальных синтезов, методика которых может быть применена к более простым соединениям.

1.4.1.1. Получение натриевых солей вторичных эфиров N-карбоксилалкил-β-аминопропионовых кислот

Синтез натриевой соли N-карбоксиэтил-β-аминодецилпропионата. В колбу вместимостью 2 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 1000 г 1-децена, 343 г акриловой кислоты, 54 г гидрохинона и 40,5 г 72 %-й хлорной кислоты. Смесь перемешивают при 110 °С в течение 7 ч. После промывки, нейтрализации и сушки смесь дистиллируют. Выход составляет 556 г (51 % от теоретического) вторичного децил-акрилата.

К 100 г эфира прибавляют раствор, содержащий 66,5 г β-аланина и 28,6 г гидроксида натрия в 500 мл 70 %-го этилового спирта и перемешивают при 25 °С в течение 4 ч. После извлечения непрореагировавших веществ гексаном растворитель удаляют. Выход сухого остатка 150,8 г, натриевой соли N-карбоксиэтил-β-аминодецилпропионата 147 г (95,5 % от теоретического).

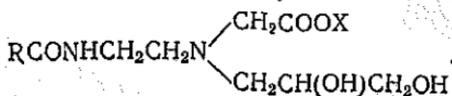
Синтез натриевой соли N-карбоксиметил-β-аминооктилпропионата. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником и термометром, помещают 1000 г 1-октена, 153 г акриловой кислоты, 52 г 95 %-й серной кислоты и 46 г гидрохинона. Смесь перемешивают при 110 °С в течение 8 ч. После охлаждения, промывки, нейтрализации и сушки смесь ректифицируют. Выход составляет 150 г.

К раствору, содержащему 67 г глицина (α-аминоуксусная кислота) и 35,7 г гидроксида натрия в 500 мл 70 %-го этилового спирта, при перемешивании добавляют 100 г октил-акрилата. Смесь перемешивают при 20 °С в течение 5 ч. После извлечения неомыляемых веществ гексаном удаляют растворитель. Выход натриевых солей N-карбоксиметил-β-аминооктилпропионата составляет 199—200 г (95 % от теоретического).

Синтез натриевой соли N-карбоксигексил-β-аминодецилпропионата. Получают додецилакрилат по методике, описанной выше. Затем к 100 г эфира прибавляют раствор, содержащий 60,3 г ω-аминоэнантовой кислоты и 16,6 г гидроксида натрия в 500 мл 70 %-го этилового спирта, и перемешивают при 25 °С в течение 4 ч. После извлечения непрореагировавших веществ гексаном продукт высушивают. Выход сухого остатка 169 г, натриевой соли N-карбоксигексил-β-аминодецилпропионата 164 г (97 % от теоретического).

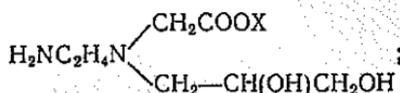
1.4.1.2. Синтез натриевых солей алкиламидодиметилен-амино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N-уксусной кислоты

Натриевые соли алкиламидодиметиленамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N-уксусной кислоты имеют общую формулу:

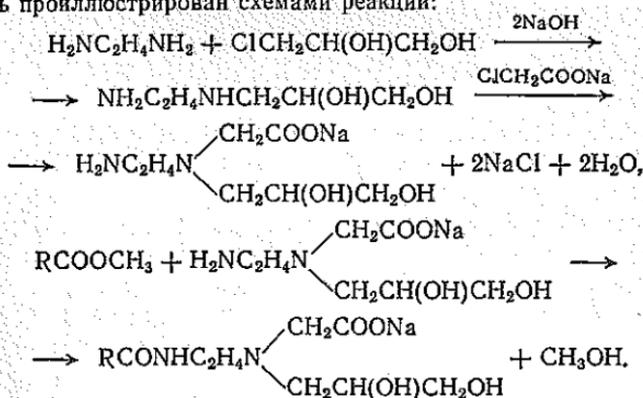


Здесь R — алкил с 10, 12, 14, 16 или 18 атомами углерода; X — калий, натрий или триэтаноламин.

Синтез состоит из двух стадий: 1) получение солей N-диметилендиамино-N'-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты —



2) получение солей алкиламидодиметиленамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты путем проведения реакций между хлорангидридами или эфирами (метиловым или этиловым) карбоновых кислот с солями N-диметилендиамино-N'-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты. Ход синтеза может быть проиллюстрирован схемами реакций:



Получение солей N-диметилендиамино-N'-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты. а) 72 г (1,2 моль) обезвоженного этилендиамина (ЭДА) растворяют в 100 мл изопропилового спирта. К раствору ЭДА в течение 1 ч при интенсивном перемешивании дозируют 33,1 г (0,3 моль) хлоргидрина глицерина, растворенного в 30 мл изопропилового спирта. Смесь кипятят с обратным холодильником 4 ч. Изопропиловый спирт в смеси с избытком ЭДА отгоняют до 100°C. К реакционной смеси добавляют 12,0 г (0,3 моль) гидроксида натрия, растворенного в 100 мл этилового спирта, для нейтрализации образующейся соляной кислоты. Хлорид натрия отфильтровывают. Снова отгоняют спирт и избыток ЭДА (до 110°C). Выход этилендиамин(2,3-дигидроксипропана) составляет 38,2 г (95 % от теоретического).

38,2 г (0,285 моль) этилендиамин(2,3-дигидроксипропана) растворяют в 200 мл изопропилового спирта и при интенсивном перемешивании к раствору дозируют 16,5 г (0,142 моль) натриевой соли хлоруксусной кислоты. По окончании дозирования смесь кипятят в течение 3 ч. Образующееся вещество, нерастворимое в спирте, отделяют от раствора и нейтрализуют раствором, содержащим 5,7 г (0,142 моль) гидроксида натрия в 200 мл этилового спирта. Хлорид натрия отфильтровывают, фильтрат высушивают. Выход целевого продукта 24,3 г (80 % от теоретического).

Используя вместо натриевой соли хлоруксусной кислоты калиевую соль, получают калиевую соль N-диметилендиамино-N'-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты.

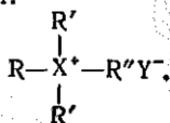
б) 38,2 г (0,285 моль) этилендиамин (2,3-дигидроксипропана), синтезированного по вышеприведенной методике, растворяют в 200 мл изопропилового спирта. К раствору прибавляют смесь, состоящую из 26,8 г (0,285 моль) хлоруксусной кислоты, 85 г (0,57 моль) триэтаноламина (ТЭА) и 200 мл этилового спирта. При интенсивном перемешивании смесь кипятят 5 ч, фильтруют, отделяя триэтаноламингидрохлорид. Фильтрат высушивают и промывают хлороформом, затем растворяют в горячем этиловом спирте, снова фильтруют и окончательно высушивают. Получают 88 г ТЭА-соли N-диметилендиамино-N'-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты (90,5 % от теоретического выхода).

Получение солей тетрадециламидодиметиленамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N-уксусной кислоты. а) К 47 г натриевой соли N-диметилендиамино-N'-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты, растворенной в 130 мл воды, при перемешивании прибавляют 46 г хлорангирида лауриновой кислоты. Одновременно к смеси добавляют 8,4 г гидроксида натрия, растворенного в 50 мл воды. Реакционную смесь нагревают в течение 2 ч при 45 °С, затем высушивают и экстрагируют кипящей смесью растворителей, состоящей из 130 мл толуола и 70 мл гексана. После отгонки растворителей получают 65,5 г натриевой соли додециламидодиметиленамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N-уксусной кислоты. Выход составляет 79 % от теоретического.

б) 24 г метилмиристата, растворенного в 20 мл метилового спирта, прибавляют к 22 г натриевой соли N-диметилендиамино-N'-(2,3-дигидроксипропил)-N'-уксусной кислоты, растворенной в 50 мл метилового спирта. Реакционную смесь кипятят в течение 3 ч с обратным холодильником, затем отгоняют спирт и промывают остаток 200 мл октана. Получают 32 г натриевой соли тетрадециламидодиметиленамино-N-(2,3-дигидроксипропил)-N-уксусной кислоты. Выход составляет 80 % от теоретического.

1.4.2. Алкилбетаины

Алкилбетаины (АБ) получили свое название от бетаина $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, обнаруженного более 100 лет назад в соке сахарной свеклы (*beta vulgaris*). Позднее все родственные соединения с четвертичной аммониевой группой и одним кислотным остатком названы бетаннами. Они могут быть представлены общей формулой:



температуру снижают до 20 °С и реакцию продолжают еще 3—4 ч. По завершении реакции к смеси добавляют при перемешивании 200 мл 10 %-й щелочи. После охлаждения разделяют слои: в верхнем слое находится бензольный раствор целевого продукта, в нижнем слое, водно-спиртовом растворе, — избыток этилендиамина. После отгонки бензола и сушки получают 110 г (0,4 моль) тетрадеканэтилендиамина $C_{14}H_{29}NHC_2H_4NH_2$. По реакции Лейкарта (см. разд. 1.3) к нему добавляют муравьиную кислоту и формальдегид. По окончании реакции выделяется 100—110 г N-(тетрадекан-N-этилендиамина)-N',N'-диметила $[C_{14}H_{29}NHC_2H_4N(CH_3)_2]$.

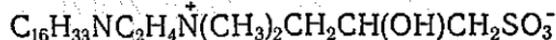
100 г N-(тетрадекан-N-этилендиамина)-N',N'-диметила растворяют в 300 мл 50 %-го этилового спирта и к раствору добавляют 58 г (0,5 моль) натриевой соли хлоруксусной кислоты. Бетаинизацию осуществляют при 60—70 °С в течение 5—6 ч. Для выделения активного вещества — бетаина — реакционную смесь сушат, растворяют в этиловом спирте, фильтруют и отгоняют спирт.

Получение бетаин-N-додецил-N-этилендиамин-N',N'-диметилглицина. 124,5 г (0,5 моль) додецилбромиды по каплям добавляют к 180 г (3 моль) этилендиамина, растворенного в смеси 125 мл этилового спирта и 400 мл бензола. Смесь нагревают с обратным холодильником до кипения, а реакцию при этой температуре ведут в течение 8—10 ч. Затем при перемешивании добавляют 100 мл 20 %-го гидроксида натрия. После этого для полной нейтрализации бромоводородной кислоты реакционную смесь необходимо 1,5—2 ч нагревать при перемешивании и температуре 50—60 °С. По окончании реакции слои разделяют в делительной воронке. В верхнем бензольном слое находится N-додецил-N-этилендиамин ($C_{12}H_{25}NHC_2H_4NH_2$), в нижнем водном — бромид натрия и избыток этилендиамина.

После отгонки бензола в остатке получаю 93,5 г (0,41 моль) N-додецил-N-этилендиамина, который по реакции Лейкарта превращают в N-додецил-N-этилен-N',N'-диметил $C_{12}H_{25}NHC_2H_4N(CH_3)_2$ с выходом около 100 г.

Бетаин-N-додецил-N-этилен-N',N'-диметилглицина получают после обработки производного диметиламина хлоруксусной кислотой в спирто-водном растворе при нагревании в течение нескольких часов при 60—70 °С. Индивидуальный бетаин можно получить после сушки, экстракции этиловым спиртом, фильтрования и отгонки спирта. Выход составляет 100—110 г.

1.4.2.2. Получение бетаин-N-гексадецилдиметилендиамин-N',N'-диметил-2-гидроксипропансульфокислоты



В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 120 г этилендиамина, растворенного в смеси 200 мл этилового

спирта и 350 мл бензола. Включают мешалку и по каплям добавляют 126,8 г (0,4 моль) гексадецилбромиды. Реакционную смесь нагревают до 70 °С и продолжительность реакции составляет 16—18 ч. Затем смесь нейтрализуют 200 мл 10 %-го гидроксида натрия, охлаждают, переливают в делительную воронку и разделяют слои. В верхнем бензольном слое находится моногексадецилдиметилендиамин, в нижнем — спирто-водный раствор этилендиамина и неорганические соли. Для последующего синтеза бетаина перерабатывают верхний слой, из которого отгоняют бензол и получают основной промежуточный продукт — гексадецилдиметилендиамин в количестве 99,4 г (0,35 моль). Превращение его в третичный амин производят действием муравьиной кислоты и формальдегида. Третичный амин переводят в бетаин-N-гексадецилдиметилендиамино-N',N'-диметил-2-гидроксипропансульфонокислоту с помощью реакции бетаинизации в спирто-водном растворе при 60—70 °С в течение нескольких часов. Применение более высокой температуры и более полярного растворителя может привести к увеличению доли основной побочной реакции — гидролиза хлорида.

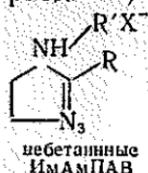
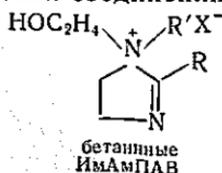
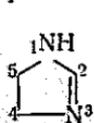
3-Хлор-2-гидроксипропансульфонокислоту получают действием гидросульфита натрия на эпихлоргидрин.

К 100 г N-гексадецилдиметилендиамино-N',N'-диметила добавляют 100 г натриевой соли 3-хлор-2-гидроксипропансульфонокислоты ($\text{ClCH}_2\text{CH(OH)CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$). Выход целевого продукта составляет около 150 г. Для получения чистого активного вещества — бетаин-N-гексадецилдиметилендиамино-N',N'-диметил-2-гидроксипропансульфонокислоты — следует водный раствор продукта проэкстрагировать бензолом для извлечения непрореагировавших аминов, затем водный раствор высушить и экстрагировать активное вещество бетаина этиловым спиртом. После удаления растворителя получают более или менее чистый бетаин.

Следует отметить, что более простые представители алкилбетаинов, такие, например, как N-додecil-N,N-диметилглицин или N-додecil-N,N-диметилсульфонокислоту, можно получить проще, применив последовательно приемы, приведенные в предыдущих разделах этой главы.

1.4.3. Алкилимидазолины

Алкилимидазолины (ИмАмПАВ) представляют собой производные 4,5-дигидро-1,3-диазола (или 4,5-дигидроимидазола), который является важнейшим представителем этого класса азотистых гетероциклических соединений (см. разд. 1.4).



Здесь R — углеводородный радикал C₃—C₁₈; R' — обычно (CH₂)_n (n = 1 ÷ 3) или CH₂CHOHCH₂; X — это —COO, —SO₃ или OSO₃.

Первые представители ИмАмПАВ запатентованы в 1936 г. В настоящее время их выпускают в промышленном масштабе.

В ИмАмПАВ с карбоксильной группой реализуется случай, когда в молекуле анионная и катионная группы являются приблизительно равными по силе (pK_a ≈ pK_b). С этим связано понятие сбалансированности АмПАВ. Сбалансированность ионизирующих групп придает этим соединениям ряд специфических свойств, таких, как чрезвычайная мягкость воздействия на слизистые оболочки и кожу, высокая совместимость как в кислой, так и в щелочной среде с другими ПАВ и электролитами. Кроме того, ИмАмПАВ хорошо биоразлагаемы, обладают всеми технологическими свойствами, присущими традиционным ПАВ, и отличаются некоторой бактерицидной и фунгицидной активностью.

Изоэлектрическая точка (ИЭТ) ИмАмПАВ находится при pH = 7. Выше этого значения они как типичные АмПАВ превращаются в анионные ПАВ, а при значениях pH ниже ИЭТ — в катионные ПАВ. Вследствие того, что и анионная, и катионная группы относительно слабые, молекулы ИмАмПАВ не склонны к образованию нерастворимой внутренней соли.

Синтез ИмАмПАВ состоит из двух стадий: получение и выделение 2-алкилимидазолина с последующей амфолитизацией гидрофильным агентом. Амфолитизацию осуществляют в водной среде при повышенной температуре.

Синтез 2-алкилимидазолина (АИ). Вначале имидазолины синтезировали из диамидов этилендиамина. В качестве исходного сырья использовали карбоновые кислоты и их производные (сложные эфиры, нитрилы, иминоэфиры, амидины и др.).

Препаративным методом синтеза АИ является их получение из иминоэфиров и диаминов. Реакция проходит в мягких условиях (50—60 °С) при практически количественном выходе АИ.

Промышленным методом синтеза АИ является конденсация этилендиамина с карбоновыми кислотами или их эфирами [11]. Хорошие результаты получают при применении избытка ЭДА и его гидрохлорида:



В случае применения сложных эфиров вместо кислот при молярном соотношении эфир: ЭДА, равном 1 : 3, и температуре 100—215 °С выход аминокарбамоилов достигает около 85 %. Последние при 225 °С в присутствии оксида кальция дегидратируются с образованием АИ. В последнее время вместо этилендиамина используют полиамины различного строения — 2-аминоэтилендиамин и 2-гидроксиэтилендиамин. Процесс проводят ступенчато. Вначале образуется моноамид, а затем

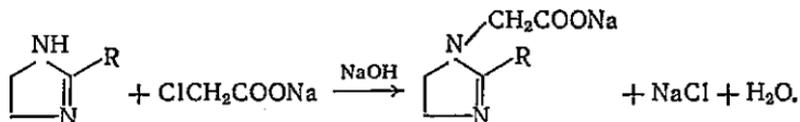
происходит его циклизация в АИ. Молярное соотношение эфир — полнамин от 1:1 до 1:3, продолжительность реакции от 12 до 20 ч. Применение таких растворителей, как толуол и ксилол, позволяет провести процесс с азеотропной перегонкой воды с последующим подъемом температуры до 170—300 °С.

Б. С. Коломиец удачно провел эту реакцию с выходом от теории до 94 % в условиях барботажа инертного газа при остаточном давлении в реакторе 8,6 кПа и 190—210 °С.

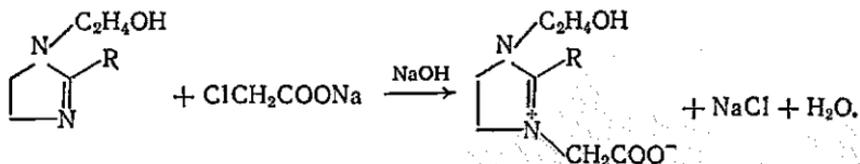
Разработан способ получения АИ в присутствии катионообменной смолы КУ-2. Конденсацию осуществляют нагреванием реакционной смеси в растворителях (бензол, толуол, ксилол и др.) при 80—120 °С. Катализатор берут в количестве 20—30 % от исходного сырья, что позволяет сократить продолжительность процесса до 6—8 ч. По окончании реакции катализатор отфильтровывают, растворитель отгоняют и конечный продукт выделяют вакуумной разгонкой или перекристаллизацией.

При синтезе АИ образуются побочные продукты, близкие по ряду свойств к имидазолинам, и смеси этих веществ трудно разделимы. Степень чистоты коммерческих имидазолиновых ПАВ обычно 50—80 %. Содержащиеся в них неразделимые примеси определяют в значительной степени свойства моющих средств на их основе.

Синтез ИмАмПАВ на основе 2-алкилимидазолина. Конденсацией 2-алкилимидазолина с натриевой солью хлоруксусной кислоты получают ИмАмПАВ небетаинного типа:



Бетаинные ИмАмПАВ можно получить конденсацией 1-замещенного 2-алкилимидазолина с натриевой или калиевой солью хлоруксусной кислоты и нейтральной среде или с хлоруксусной кислотой в щелочной среде:

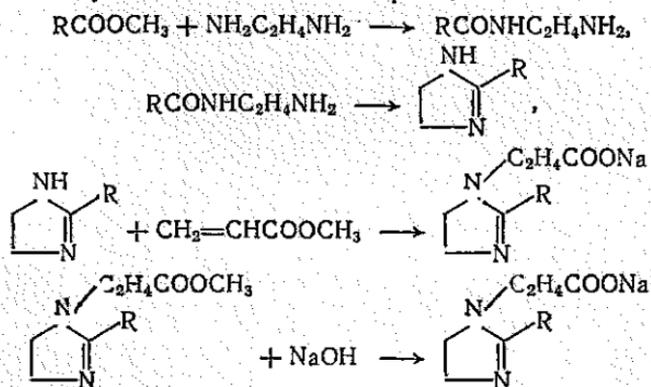


Для амфолитизации применяют также акриловую кислоту и ее эфиры, акрилонитрил и пропансульфон. Следует отметить, что варьированием длины углеводородной цепи, применением различных заместителей в положении 1 и введением других кислотных групп можно достичь большого разнообразия продуктов с заданными свойствами. Аза-азот имидазолина более основной, чем третичный азот, и реагирует легче. Оставшийся после завершения реакции третичный амин может быть пере-

веден в растворимую в воде форму окислением с образованием оксида аминов. Очистку ИмАмПАВ можно осуществить перекристаллизацией из этилацетата.

1.4.3.1. Синтез натриевой соли 2-додecilимидазолинпропанкарбоновой кислоты

Получение этого гомологического ряда алкилимидазолинов осуществляют проведением следующих последовательных реакций:



В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой, термометром и капельной воронкой, помещают 90 г (1,5 моль) этилендиамина, растворенного в 150 г этилового спирта и 150 г бензола. Из капельной воронки при слабом нагреве добавляют 107 г (0,5 моль) метилового эфира додеканкарбоновой кислоты. Смесь нагревают до кипения и перемешивают в течение 4—6 ч. По завершении реакции к смеси добавляют при перемешивании 200 мл деионизированной воды. Смесь охлаждают и переносят в делительную воронку. Верхний слой — раствор додеканкарбамоила в бензоле, нижний — избыток этилендиамина, этиловый спирт. В верхнем слое содержится примерно 100 г (0,4 моль) додеканкарбамоилэтилендиамина $\text{C}_{11}\text{H}_{23}\text{CONHC}_2\text{H}_4\text{NH}_2$.

Раствор додециламида в бензоле помещают в круглодонную колбу, куда добавляют 30 г катионообменной смолы КУ-2. Смесь нагревают при кипении в течение 8 ч.

По второму варианту сначала отгоняют бензол, затем добавляют оксид кальция и дегидратацию с образованием додецилимидазолина проводят при 225°C в течение 5 ч.

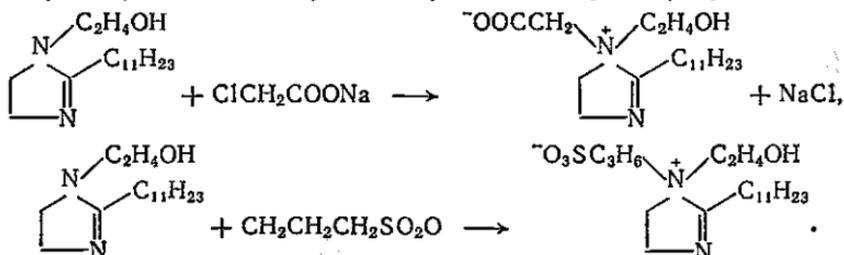
Для получения более чистого продукта после фильтрования производят вакуумную перегонку. Выход додецилимидазолина составляет примерно 60—70 г. Амфолитизация метиловым эфиром акриловой кислоты осуществляют при стехиометрическом соотношении реагирующих компонентов в воде при $\text{pH} = 7,5$ и температуре 45°C . Продолжительность 3—4 ч. Продукт перекристаллизовывают в этилацетате. Выход натриевой соли 2-додecilимидазолинпропанкарбоновой кислоты — 70—75 г.

1.4.3.2. Синтез натриевой соли 2-додecilимидазолинэтансульфокислоты

Получение 2-додecilимидазолина проводят так же, как в разд. 1.4.3.1. Различие заключается лишь в том, что вместо эфира акриловой кислоты в данном случае применяют хлорэтансульфокислоту. Условия реакции почти те же, что и в предыдущем примере, за исключением pH раствора, который должен быть несколько большим — до 9. Выход натриевой соли додecilимидазолинэтансульфокислоты примерно 80—90 % от теоретического.

1.4.3.3. Синтез бетаин-2-додecilимидазолин-1-этилгидрокси-1-глицина и бетаин-2-додecilимидазолин-1-этилгидроксипропансульфокислоты

2-Додecilимидазолин синтезируют по схеме, приведенной в разд. 1.4.3.1. Присоединение этилгидрокси-группы в положении 1 осуществляют по методике, приведенной в разд. 1.2.1.4. Здесь впервые встречается реакция бетаинизации 2-додecilимидазолин-1-этанола. Она может быть осуществлена натриевой солью хлоруксусной кислоты с получением производных глицина или пропансультоном с получением производных пропансульфокислоты:



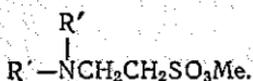
Получение бетаин-2-додecilимидазолин-1-этилгидрокси-1-глицина. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 134 г (0,5 моль) 2-додecilимидазолин-1-этанола, 58 г натриевой соли хлоруксусной кислоты и 200 мл 10 %-го гидроксида натрия pH среды поддерживают от 9 до 12. Реакционную смесь нагревают до 95 °С и перемешивают при этой температуре 10—15 мин. По завершении реакции смесь нейтрализуют соляной кислотой и переносят в фарфоровую чашку. Активное вещество — бетаин-2-додecilимидазолин-1-этилгидрокси-1-глицина — получают после экстракции его этиловым спиртом и отгонки спирта. Выход примерно 46 %.

Получение бетаин-2-додecilимидазолин-1-этилгидроксипропансульфокислоты. В круглодонную колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 134 г (0,5 моль) 2-додecilимидазолин-1-этанола, 61 г (0,5 моль) пропансультона и 300 мл этилового спирта. Реакционную смесь нагревают до 40—50 °С и перемешивают в течение 30—40 мин. Выход продукта почти количественный.

1.4.4. Анионно ориентированные амфолитные ПАВ

К анионно ориентированным амфолитным ПАВ относят соединения с аминной группой и остатком минеральной кислоты, чаще всего с сульфо- или сульфозэфирной группой. Они известны с начала 1930 г., но интерес к их практическому применению появился лишь в 1960 г. в связи с повышением внимания к амфолитным ПАВ. Они содержат основные и кислотные группы, в которых константа ионизации кислотной группы больше, чем основной. Поэтому в кислотной среде они не переходят в катионную форму, а в щелочной среде ведут себя как анионные ПАВ. В нейтральной среде они переходят в форму внутренней соли, нерастворимой в воде^{*}. При применении сильных кислот это правило не всегда соблюдается. Большую роль в значениях констант ионизации основной и кислотной групп играют промежуточные функциональные группы и число аминных групп. Поэтому в каждом отдельном случае необходимо провести исследование этих ПАВ.

В литературе описано много соединений подобного типа, поэтому здесь мы приведем только несколько наиболее характерных, представляющих собой производные 2-аминоэтансульфокислоты (таурина). N-Алкилтауринаты являются наиболее известными ПАВ этой группы. Их общая формула:



Здесь R — длинный углеводородный радикал; R' — атом водорода или короткий углеводородный радикал; Me — катион (R и R' могут содержать гетероатомы или различные промежуточные группы).

Амфолитность веществ этого типа придает им хорошие санитарно-гигиенические свойства. Они не раздражают кожу и слизистые оболочки глаз, поэтому их применяют в косметических препаратах.

1.4.4.1. Синтез алкиламиноэтилсульфонатов

Получение дециламиноэтилсульфоната (децилтаурината). В круглодонную колбу вместимостью 2 л, снабженную мешалкой, обратным холодильником, термометром и капельной воронкой, помещают 400 мл 80 %-го этилового спирта, в котором растворяют 24 г гидроксида натрия, и при перемешивании добавляют 50 г таурина. Смесь нагревают до 50 °С в течение 30 мин, вводят из капельной воронки 44,2 г децилбромид, и доводят смесь до кипения. При интенсивном перемешивании реакция идет в течение 3 ч. По окончании реакции отгоняют 250 мл спирта. К смеси прибавляют 250 мл 10 %-го раствора

* Файнгольд С. И., Томсон Р. // Изв. АН ЭССР, Химия, Геология. 1976. Т. 25. № 7. С. 297—301.

карбоната натрия и 400 мл бутилового спирта. Массу перемешивают и охлаждают до 30—40 °С. Верхний слой, содержащий децилтауринат натрия, отделяют и дистиллируют до объема 200 мл. К остатку прибавляют 400 мл 50 %-го этилового спирта и экстрагируют гексаном (400 мл). От спирто-водного раствора отгоняют спирт до вспенивания продукта или до объема 150 мл, получают 25—28 %-й водный раствор натриевой соли децилтаурината. Выход целевого продукта составляет 40 г (70 % от теоретического).

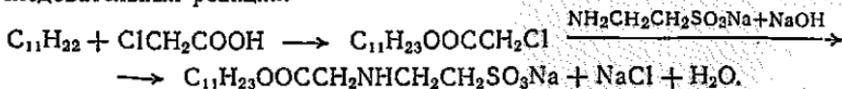
Получение гексадециламиноэтилсульфоната (гексадецилтаурината). Гидроксид натрия в количестве 48 г растворяют в 800 мл 80 %-го этилового спирта и при перемешивании добавляют 100 г таурина. Смесь нагревают в течение 30 мин при 50 °С. Затем из капельной воронки прибавляют 124 г гексадецилбромид, и реакционную смесь кипятят в течение 3 ч. Для увеличения выход целевого продукта перед добавлением гексадецилбромид рекомендуется ввести 9,9 г гексадецилтаурината натрия.

По окончании реакции отгоняют 500—520 мл спирта, прибавляют 500 мл 10 %-го раствора карбоната натрия, смесь охлаждают и экстрагируют 800 мл бутилового спирта. Слои разделяют. Слой спирта, содержащий целевой продукт, дистиллируют до объема 400 мл. Остаток разбавляют 800 мл 50 %-го этилового спирта, охлаждают и экстрагируют непрореагировавший продукт 1,5 л гексана. Спирто-водный раствор натриевой соли гексадецилтаурината дистиллируют до вспенивания или до объема 300—350 мл. При охлаждении получают желеподобный продукт с содержанием ПАВ 25—28 %. Выход гексадецилтаурината натрия составляет 102,4 г или 69 % от теоретического.

1.4.4.2. Синтез *N*-(сульфоалкил)аминоацетатов $\text{ROOCC}_2\text{H}_4\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

Известны способы получения ПАВ типа эфиров *N*-(сульфоалкил)аминокислот путем этерификации хлорантарной или малеиновой кислот первичными спиртами с последующей обработкой полученных диэфиров аминосульфокислотами. В зависимости от длины алкильной цепи эти продукты могут иметь различные весьма важные назначения. Наиболее перспективным продуктом этого ряда является сульфоалкиламиноацетат, так как при его синтезе используют легкодоступные вещества.

Получение *N*-(сульфоундецил)аминоацетата осуществляют, проводя ряд последовательных реакций:



В колбу помещают 100 г ундецена, 60 г хлоруксусной кислоты и 4,5 г 98 %-й серной кислоты. Смесь перемешивают в течение 5—7 ч при 70 °С. После промывки, нейтрализации и сушки смесь дистиллируют. Вначале отбирают непрореагировавший алкен, затем целевую фракцию сложных эфиров (116—

128 °С) при 0,26 кПа. Выход составляет 100—105 г (65 % от теоретического).

К 100 г вторичного ундецилхлорацетата прибавляют раствор, содержащий 101 г таурината ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$) и 32 г гидроксида натрия в 500 мл 75 %-го этилового спирта, и перемешивают при 60 °С в течение 8 ч. После извлечения несulfированных веществ удаляют растворитель. Количество сухого остатка 181 г. Содержание активного вещества в сухом остатке 98 г (67 % от теоретического).

1.4.4.3. Получение динатриевой соли 1-аминоалкил-N,N-бис(ω-этансульфокислоты) $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3)_2$

Алкилтауринаты плохо растворяются в воде и обладают слабой смачивающей способностью. Для улучшения гидрофильности присоединяют еще одну сульфогруппу с получением 1-аминоалкил-N,N-бис(ω-этансульфокислоты).

Синтез можно провести двумя путями: присоединением β-этансульфокислоты к алкиламинам и присоединением β-этансульфокислоты к алкилтауринатам. В качестве примера приведена методика получения динатриевой соли 1-тетрадециламино-N,N-бис(ω-этансульфокислоты).

В колбу, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, помещают 372 мл 77 %-го этилового спирта, 51,5 г натриевой соли 1-тетрадециламино-N-этансульфокислоты и 32 г натриевой соли β-бромэтансульфокислоты. Смесь перемешивают при кипячении в течение 21 ч. После охлаждения, нейтрализации и сушки остаток растворяют в воде и натриевую соль 1-тетрадециламино-N-этансульфокислоты извлекают экстракцией бутиловым спиртом. Двойную перекристаллизацию динатриевой соли 1-тетрадециламино-N,N-бис(ω-этансульфокислоты) проводят из водного раствора. Степень чистоты 95 %.

1.4.4.4. Получение натриевой соли диалкил-N-(2-сульфоэтил)аминодиацетатов $(\text{ROOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$

Для получения ряда ценных свойств, особенно эмульгирующей и диспергирующей способности, целесообразно владеть приемами усиления гидрофобности путем введения в молекулу алкилтауринатов второй гидрофобной алкильной цепи. Одним из удобных вариантов является способ получения диацетатов или диалкилтауринатов. Ниже приведена методика получения натриевой соли диоктил-N-(2-сульфоэтил)аминодиацетата.

В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, мешалкой и термометром, помещают 5,17 г $\text{ClCH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$, 4,7 г таурина, 1,51 г NaOH, 15 мл деионизированной воды и 0,2 г додецилбензолсульфоната. Реакционную смесь перемешивают в течение 14 ч при 96—98 °С, охлаждают, прибавляют 8 мл этилового спирта, переливают в делительную воронку и после отстаивания отделяют верхний слой. После извлечения из последнего несulfированных веществ

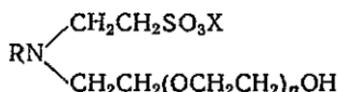
экстракцией гексаном раствор высушивают. Выход сухого остатка — натриевой соли диоктил-N-(2-сульфэтил)аминодиацетата — 6 г (85 % от теоретического).

Для получения более чистых индивидуальных соединений сухой остаток растворяют в 50 мл воды, прибавляют 10 мл ацетона, подкисляют соляной кислотой и после отстаивания отфильтровывают образующуюся внутреннюю соль (цивтеррионная форма), которую растворяют затем в этиловом спирте, нейтрализуют 0,5 н. раствором NaOH и высушивают. Получают около 5 г чистого индивидуального вещества, строение которого можно проверить современными методами спектрального анализа.

1.4.4.5. Получение соли алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислоты

Среди анионно ориентированных амфолитных ПАВ вызывают интерес такие, у которых гидрофильная часть представлена разнохарактерными функциональными группами. Сочетание сульфогруппы и полиэтиленгликолевой цепи у азота придает молекуле очень интересные свойства. В щелочной среде у этих веществ свойства анионных ПАВ, в нейтральной среде, благодаря наличию полиэтиленгликолевой цепи, — свойства неионогенных ПАВ, при подкислении сильными кислотами они обладают слабым бактерицидным действием.

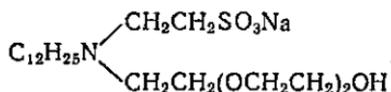
Общая формула:



Здесь R — алкил с 10, 12, 14 или 16 атомами углерода; X — натрий или триэтаноламин; $n = 2 \div 6$.

Алкильная цепь может содержать различные функциональные группы — сложноэфирную, амидную и др.

Получение подобных ПАВ рассмотрено ниже на примере синтеза натриевой соли додециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты:



В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 50,2 г триэтиленгликолевого эфира натриевой соли таурина, 9,96 г додецилбромиды и 100 мл 96 %-го этилового спирта. Реакционную смесь кипятят в течение 15 ч. По окончании реакции отгоняют спирт, и к остатку добавляют 50 мл 5 %-го раствора гидроксида натрия. Перемешивание ведут в течение 30 мин, водный раствор высушивают досуха, продукт перекристаллизовывают из абсолютного этилового спирта. Осадок отфильтровывают и фильтрат высушивают досуха, затем растворяют в 100 мл воды и трижды экстрагируют (до 100 мл) изобутиловым спиртом. После отделения последнего получают целевой продукт — натриевую соль додециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты. Выход 17,6 г (92 % от теоретического).

По этой же методике с малыми изменениями синтезируют и другие члены рассматриваемого ряда ПАВ. Для иллюстрации приведена методика получения триэтаноламиновой соли гексадециламино-N-гексаэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты (Натриевую соль гексадециламино-N-гексаэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты получают таким же образом).

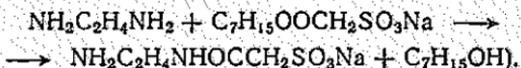
В колбу, снабженную обратным холодильником, помещают 50 г гексаэтиленгликолевого эфира триэтаноламиновой соли таурина, 18 г гексадецилхлорида и 150 мл этилового спирта. Реакционную смесь кипятят в течение 20 ч. По окончании реакции добавляют 2,8 г гидроксида натрия, растворенного в 50 мл этилового спирта. Смесь перемешивают в течение 30 мин и отфильтровывают от образовавшегося хлорида натрия. Фильтрат высушивают и растворяют в 150 мл воды. Активное вещество экстрагируют трижды изобутиловым спиртом. После отгонки последнего получают целевой продукт. Выход 32,5 г (68,3 % от теоретического).

1.4.4.6. Получение натриевой соли дизэфиров N-сульфоацетилэтилендиаминдиуксусной кислоты

Выше приведены способы получения веществ с одной аминной группой. В последние годы получили распространение анионно ориентированные ПАВ с амидной и аминной группами, с двумя аминными группами. Общая формула рассматриваемых ПАВ: $(\text{ROOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHOCCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$, где $R = \text{C}_7 - \text{C}_9$. В качестве примера приведем методику получения соединения с гептиловым радикалом.

В колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, помещают 20,5 г (0,107 моль) гептилового эфира хлоруксусной кислоты ($\text{C}_7\text{H}_{15}\text{COOCCH}_2\text{Cl}$), 30,6 г (0,15 моль) натриевой соли сульфокислоты карбамоиламина, 100 мл воды, 0,5 г (2,5 % от количества эфира) додецилсульфоацетата или додецилбензолсульфоната натрия.

(При отсутствии соли карбамоиламина ее можно синтезировать реакцией аминоллиза:



Реакцию проводят при температуре кипения смеси в течение 13—16 ч. По завершении реакции смесь охлаждают, прибавляют 40 г бутилового спирта и переливают в делительную воронку. После полного отстаивания отделяют нижний слой. Верхний слой два раза промывают (по 50 г) насыщенным раствором хлорида натрия, воду отделяют кипячением с водоотделителем, выпавший осадок хлорида натрия — фильтрованием. К полученному раствору натриевой соли гептилового эфира N-сульфоацетилэтилендиаминдиуксусной кислоты — $(\text{C}_7\text{H}_{15}\text{OOCCH}_2)_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NHOCCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ в этиловом спирте прибавляют 2—3-кратное количество воды и смесь экстрагируют гексаном. После удаления растворителей получают 16,5 г целевого ПАВ (60 % от теоретического выхода).

1.4.4.7. Получение натриевых солей диметилендиамино-N-алкил-N-2-гидроксипропансульфокислоты

Общая формула этих ПАВ: $RNHCH_2CH_2NHCH_2CHONCH_2SO_3Na$, где R—алкил с 10, 12, 14 и 16 атомами углерода.

Вещества этого типа наряду с обычными свойствами амфолитных ПАВ обладают способностью диспергировать кальциевые и магниевые мыла и могут служить поверхностно-активной основой для получения бесфосфатных моющих средств.

Получение натриевой соли диметилендиамино-N-додецил-N'-2-гидроксипропансульфокислоты. В круглодонную колбу помещают 124,5 г (0,5 моль) додецилбромиды и 180 г (3 моль) этилендиамина, предварительно растворенного в смеси 125 мл этилового спирта и 400 мл бензола. Реакционную смесь нагревают до кипения и кипятят в течение 14 ч. Затем смесь охлаждают и нейтрализуют 100 мл 20 %-го гидроксида натрия. Нейтрализацию проводят в течение 1—1,5 ч при слабом нагревании. По окончании реакции смесь переливают в делительную воронку. В верхнем бензольном слое находится целевой продукт, в нижнем водном — бромид натрия, избыток этилендиамина и спирт. После отгонки бензола и высушивания остатка получают 93,5 г (0,41 моль) диметилендиамин-N-додецила.

49,1 г (0,25 моль) натриевой соли 3-хлор-2-гидроксипропансульфокислоты, растворенной в 150 мл дистиллированной воды, прибавляют по каплям в течение 3 ч к 57 г (0,4 моль) диметилендиамин-N-додецила, растворенного в 300 мл воды. Реакционную смесь перемешивают в течение 20—24 ч при 60 °С, затем нейтрализуют 100 мл 20 %-го гидроксида натрия при слабом нагревании в течение 1—1,5 ч. Водный раствор трижды экстрагируют изобутиловым спиртом. Вытяжки объединяют и спирт отгоняют. Полученную в остатке однородную мылообразную массу обрабатывают этиловым спиртом при кипячении с обратным холодильником. Выпавший после охлаждения осадок отфильтровывают и высушивают. Выход целевого продукта — натриевой соли диметилендиамино-N-додецил-N'-2-гидроксипропансульфокислоты — составляет 73,7 г (0,19 моль) или 76 % от теоретического.

Получение натриевой соли диметилендиамино-N-гексадецил-2-гидроксипропансульфокислоты. В круглодонную колбу помещают 120 г (2 моль) этилендиамина, растворенного в смеси 200 мл этилового спирта и 350 мл бензола. К смеси по каплям добавляют 126,8 г (0,4 моль) гексадецилбромиды. Реакционную смесь нагревают до 80 °С и при этой температуре перемешивают 12—15 ч. По завершении реакции смесь нейтрализуют 200 мл 10 %-го гидроксида натрия; перемешивают 1—1,5 ч, охлаждают и переносят в делительную воронку. Верхний бензольный слой отделяют от спирто-водного раствора избытка этилендиамина. После отгонки бензола и сушки получают 99,4 г (0,35 моль) диметилендиамино-N-гексадецила.

71 г (0,25 моль) диметилендиамино-N-гексадекана растворяют в 200 мл 50 %-го этилового спирта и к полученному раствору по каплям добавляют 49,1 г (0,25 моль) натриевой соли 3-хлор-2-гидроксипропансульфокислоты. Процесс ведут при перемешивании и температуре 80 °С в течение до 30 ч. Контроль осуществляют по определению радикального и ионного хлора. По завершении реакции смесь нейтрализуют 100 мл 10 %-го гидроксида натрия, высушивают и трижды экстрагируют изобутиловым спиртом. Объединенные вытяжки высушивают. Сухой остаток обрабатывают этиловым спиртом при кипячении с обратным холодильником, затем спирт отфильтровывают, отгоняют и получают 84,4 г (0,19 моль) натриевой соли диметилендиамино-N-гексадецил-N'-2-гидроксипропансульфокислоты.

Глава 2

АНАЛИЗ ПАВ

ОСОБЕННОСТИ АНАЛИЗА ПАВ

Применение ПАВ в различных областях народного хозяйства позволяет существенно интенсифицировать многие технологические процессы, снизить себестоимость и улучшить качество выпускаемой продукции. Однако ПАВ оказывают эффективное действие, если их использовать в оптимальных концентрациях, что требует постоянного анализа. Единую схему системного анализа ПАВ всех классов составить не удается из-за большого ассортимента отличающихся по своему химическому составу ПАВ. Трудности анализа заключаются еще и в том, что технические ПАВ, как правило, не являются индивидуальными веществами. Анализ ионогенных ПАВ, вследствие условий их синтеза, предполагает определение молекулярно-массового распределения АПАВ и КПАВ по гидрофобному радикалу, а также анализ примесей и побочных продуктов. Количественное определение неионогенных ПАВ более сложное, чем определение ионогенных, так как получаемые в технике оксиэтилированные ПАВ представляют собой смеси полимергомологов с молекулярно-массовым распределением как по гидрофобной, так и по гидрофильной части молекулы. НПАВ характеризуются средней степенью оксиэтилирования, кроме того, они содержат ряд побочных продуктов реакции и полиэтиленгликоли. Поэтому часто для количественного определения какого-либо индивидуального соединения необходимо вначале выделить его из смеси продуктов, а затем уже проводить анализ.

Разнообразие ПАВ предопределяет большое число химических и физико-химических методов их анализа, разделения смесей и идентификации ПАВ. Для определения содержания ПАВ

применяют: экстракционные методы, гравиметрию, двухфазное титрование с использованием смешанных индикаторов, прямое колориметрическое титрование, титрование с осаждением, спектрофотометрию, жидкостную, адсорбционную, ионообменную, тонкослойную, газовую хроматографии, фотоколориметрию, ИК-спектроскопию, ядерный магнитный резонанс и другие методы. При анализе ПАВ сложного состава используют комплекс методов, обеспечивающих наиболее рациональное решение поставленной задачи*.

Несмотря на довольно широкий спектр методов анализа, наибольшее распространение получили экстракционные, гравиметрические и титриметрические методы, так как они не требуют дорогой аппаратуры и доступны каждому исследователю. В основе самых распространенных методов анализа НПАВ лежит их способность образовывать комплексные соединения с анионами типа ферроцианида, кобальттиоцианата и др. Комплексы экстрагируют органическими растворителями и определяют содержание ПАВ колориметрически. В случае применения в качестве реагентов-осадителей гетерополикислот комплексы выделяют в виде осадка и определение ведут гравиметрически.

В данной главе приведены в основном методы анализа, которые можно выполнить практически в любой лаборатории. В разд. 2.7 даны несколько примеров более сложного анализа ПАВ для проведения их в качестве демонстрационных опытов.

2.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ДИФИЛЬНЫХ МОЛЕКУЛ В ВОДЕ И ОРГАНИЧЕСКИХ ЖИДКОСТЯХ

Молекулы ПАВ имеют тенденцию к ассоциации как в полярных, так и в неполярных растворителях. Это накладывает отпечаток на определение их молекулярной массы, поскольку для нахождения истинного значения искомой величины необходимо иметь показания измерений при различных концентрациях с четкой их интерпретацией и учетом возможности молекулярной и коллоидной ассоциаций, а также диссоциации в растворах. Наиболее подходящими для молекул ПАВ являются методы, основанные на изучении коллегативных свойств веществ — свойств, не зависящих от структуры молекулы, а являющихся функцией только числа частиц. Такие свойства определяются кинетической энергией молекул. Это осмотическое

* Лизогуб А. П., Васильева З. А., Даниленко Т. В. и др.//Анализ поверхностно-активных веществ — сырья для синтетических моющих средств: Обз. инф. М.: НИИТЭХим, 1982. 42 с.

Волосович С. П., Майзлиха И. А., Маковецкая Л. И. и др.//Современные методы анализа синтетических моющих средств: Обз. инф. М.: НИИТЭХим, 1984. 30 с.

Кваша Н. М., Лавров Б. Б.//Современные методы анализа поверхностно-активных веществ, применяемых в производстве синтетических волокон: Обз. инф. М.: НИИТЭХим, 1986, 36 с.

давление, понижение температуры замерзания и повышение температуры кипения.

Успешно применяются для определения молекулярной массы ПАВ и титриметрические методы, употребляемые в тех случаях, когда молекула ПАВ содержит кислотные или основные группы.

2.1.1 Осмометрический метод

Давление, создаваемое молекулами растворенного вещества, находящимися за полупроницаемой оболочкой, отделяющей их от чистого растворителя, подчиняется закону Вант-Гоффа: «молекулы растворенного вещества ведут себя, как идеальный газ равного объема и находящийся при той же температуре». Математически закон описывается уравнением:

$$\pi = CRT.$$

Здесь π — осмотическое давление, Па; C — концентрация, моль/м³; R — универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T — абсолютная температура, К.

Осмотическое давление определяют в сосуде, разделенном полупроницаемой перегородкой, с одной стороны которой находится чистый растворитель, а с другой — раствор изучаемого вещества. Уровень жидкости в коленах поднимается на высоту столба, соответствующую осмотическому давлению. Разность уровней в коленах сосуда можно измерить катетометром, однако более точно это осуществляют с помощью манометрического приспособления. В донной части сосуда укреплена мембрана. Запаянная с одного конца трубка заполнена ртутью. Можно использовать и незапаянный манометр.

Сосуд заполняют водным раствором неионогенного ПАВ (синтанол, ОП, неонол и т. д.). В качестве мембраны используют целлофановую пленку. Сосуд опускают в стаканчик с бидистиллированной водой так, чтобы уровни жидкостей совпали. Прибор оставляют в состоянии покоя до тех пор, пока манометр не будет показывать постоянного давления.

Опыт проделывают при разных концентрациях ПАВ и построить зависимость осмотического давления от концентрации ПАВ. Рассчитать молекулярную массу ПАВ. Проанализировать теоретически полученные результаты.

2.1.2. Эбуллиоскопия и криоскопия

Изменение температуры кипения T_k и температуры замерзания T_z раствора по сравнению с чистым растворителем, как и осмотическое давление, является функцией числа частиц в растворе. Межмолекулярные взаимодействия могут оказывать только косвенное воздействие на эти свойства, изменяя ассоциацию или диссоциацию, т. е. число частиц в системе.

Из уравнения Клаузиуса — Клапейрона получены выражения для изменения температуры кипения:

$$\Delta T = \frac{RT_k^2}{1000 \cdot \Delta H_u} n = E_3 n$$

и температуры замерзания:

$$\Delta T = \frac{RT_3^2}{1000 \cdot \Delta H_{пл}} n = E_n n.$$

Здесь $\Delta H_{ис}$, $\Delta H_{пл}$ — тепловые эффекты процессов испарения и плавления; n — число молей растворенного вещества в 1000 г растворителя; E_3 и E_n — эбуллиоскопическая и криоскопическая константы, значения которых для ряда жидкостей приведены ниже:

Вещество	E_3	E_n	Вещество	E_3	E_n
Анилин	3,52	5,87	Гексадекан	—	3,09
Ацетон	1,71	—	Камфора	—	40
Бензол	2,53	5,12	Уксусная кислота	3,07	3,99
Вода	5,12	1,86	Этиловый спирт	1,20	—

Криоскопия более точный и более простой метод, чем эбуллиоскопия. Однако эбуллиоскопия имеет свои преимущества — определение можно проводить практически при любой температуре (в то время как в криоскопическом методе температуру плавления изменить практически невозможно, а в ряде случаев необходимо иметь результаты при разных температурах).

Определение эбуллиоскопическим методом. На рис. 2.1 представлен эбуллиометр Свентославского, модифицированный В. Б. Коганом (разные типы эбуллиометров описаны в работе [12]). Эбуллиометр заполняют жидкостью так, чтобы поверхность испарения была как можно меньше. Жидкость термостатируется, при этом кипение должно быть равномерным и небурным. После установления равновесия (определяют по постоянной температуре на термометре в газовой фазе) сравнивают температуру кипения чистого растворителя и раствора. В случае работы при пониженных давлениях необходимо, чтобы из капилляра пузырьки выходили со скоростью примерно один в секунду.

Определение криоскопическим методом. В обычный криометр заливают исследуемую жидкость. Во внешний стакан вносят охлаждающий агент с температурой примерно на 2°C ниже температуры замерзания жидкости. Скорость охлаждения должна быть постоянной. Жидкость перемешивают не интенсивно (интенсивное перемешивание, как и отсутствие его, может исказить результат).

На кривой температура жидкости — время должно наблюдаться плато, отвечающее температуре замерзания. Растворитель, выбранный для определения молекулярной массы, должен иметь зна-

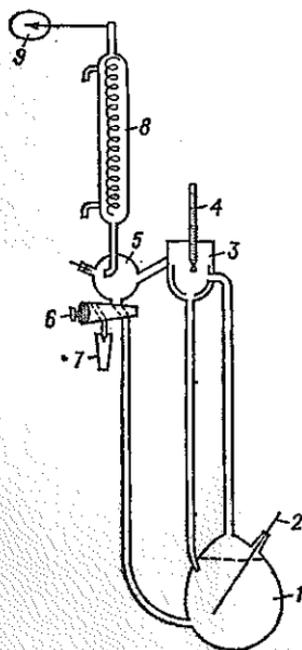


Рис. 2.1. Эбуллиометр:

1 — колба с раствором; 2 — капилляр; 3 — сепаратор; 4 — термометр; 5 — охлаждающий конденсатор; 6 — двухходовой кран; 7 — приемник; 8 — холодильник; 9 — манометр.

чение T_3 , отличающееся от такового для определяемого вещества; если растворитель имеет близкую к определяемому веществу молекулярную массу, он должен отличаться структурой молекулы.

2.1.3. Определение средней молекулярной массы неионогенных ПАВ по методу Раста [5, с. 343]

Метод основан на определении понижения точки плавления камфоры, обусловленного содержанием в ней неионогенного вещества.

Взвешивают сухую чистую пробирку (8×50 мм). Помещают в нее около 50 мг пробы и точно взвешивают. Затем добавляют в пробирку 0,5 г камфоры и снова ее взвешивают. Содержимое пробирки быстро расплавляют на очень слабом пламени до прозрачной жидкости (не нагревать слишком долго). После охлаждения содержимое пробирки переносят на чистое часовое стекло. Продукт превращают в порошок и определяют точку плавления в капиллярной трубке. Высота материала в капиллярной трубке не должна превышать 1 мм. Определяют также точку плавления камфоры и по разнице вычисляют понижение точки плавления камфоры, обусловленное содержанием неионогенного вещества. Молекулярную массу находят по формуле:

$$M = 39,7m \cdot 1000 / (\Delta \cdot m_1).$$

Здесь 39,7 — криоскопическая константа для камфоры; m — масса неионогенного вещества, г; m_1 — масса камфоры, г; Δ — понижение точки плавления.

2.1.4. Определение средней молекулярной массы анионоактивных ПАВ методом ионообменной хроматографии [5, с. 338]

При прохождении растворов анионоактивных веществ через колонку с катионитом КУ-2 в H^+ -форме происходит обмен катиона на ион водорода, при этом соль переходит в соответствующую кислоту. Кислоту нейтрализуют титрованным раствором щелочи. По количеству щелочи, пошедшему на титрование, и значению навески вычисляют среднюю молекулярную массу ПАВ.

Метод применим для определения средней молекулярной массы алкилсульфатов, алкиларилсульфонатов, алкилсульфонатов. Перед определением из исследуемого вещества должны быть тщательно удалены минеральные соли (во избежание понижения истинной средней молекулярной массы), несulfированные и несulfурируемые вещества и влага (для предотвращения повышения средней молекулярной массы).

Подготовка смолы. Катнонообменную смолу КУ-2 вырабатывает промышленность в Na -форме. Для определения средней молекулярной массы смолу применяют в H -форме. Из натриевой формы в водородную смолу переводят, обрабатывая ее раствором соляной кислоты.

Эту операцию осуществляют на установке, которая состоит из напорной склянки вместимостью 2 л с нижним тубусом,

соединенным со стеклянной трубкой, на конец которой надет резиновый шланг с винтовым зажимом и делительной воронкой на 500 мл. В химический стакан вместимостью 500 мл помещают 200 г смолы, заливают дистиллированной водой и выдерживают 24 ч. Далее содержимое стакана переносят в делительную воронку на слой из стеклянной ваты. Слой воды в воронке над смолой должен быть не менее 4 см. В напорную склянку наливают 5 %-й раствор соляной кислоты (на каждые 88,5 мл дистиллированной воды прибавляют 115 мл соляной кислоты плотностью 1190 кг/м³). Через слой смолы при открытом кране делительной воронки пропускают со скоростью 2—3 мл/мин пять объемов раствора соляной кислоты на один объем смолы (скорость протекания раствора из делительной воронки должна быть одинаковой). Далее в склянку наливают 10 %-й раствор соляной кислоты (700 мл дистиллированной воды и 230 мл соляной кислоты плотностью 1190 кг/м³). Пропускают со скоростью 1—2 мл/мин пять объемов раствора соляной кислоты на один объем смолы и определяют концентрацию поступающего и вытекающего из делительной воронки раствора соляной кислоты. Для этого 1,5—2 г раствора соляной кислоты титруют в присутствии 2—3 капель метилового оранжевого 0,5 н. раствором КОН или NaOH. Если концентрации поступающего и вытекающего раствора одинаковые, то начинают промывать смолу дистиллированной водой, пропуская ее со скоростью 3—5 мл/мин. Промывание заканчивают, если промывная вода будет нейтральной по индикатору.

Промытую смолу отделяют от воды и высушивают при комнатной температуре на фильтровальной бумаге. В полученной воздушно-сухой смоле определяют количество сухого вещества, высушивая 2—3 г смолы в сушильном шкафу при 80 °С.

Массовую долю (y , %) безводной смолы рассчитывают по формуле:

$$y = m \cdot 100/p.$$

Здесь m — масса смолы после высушивания, г; p — навеска промытой воздушно-сухой смолы, г.

Приготовленную воздушно-сухую смолу сохраняют в сухой склянке с притертой пробкой. Таким же путем производят и регенерацию отработанной смолы КУ-2.

Определение средней молекулярной массы. Определение проводят на приборе, состоящем из бюретки вместимостью 50 мл с нижним оттянутым концом, к которому посредством резиновой трубки присоединена оттянутая в капилляр стеклянная трубка. Резиновую трубку зажимают винтовым зажимом. С бюреткой (колонкой) соединяют при помощи резиновой пробки (или трубки) делительную воронку вместимостью 100 мл. Под колонкой помещают коническую колбу на 250 мл для приема фильтрата. Колонку заполняют примерно на 50 % этиловым спиртом и на дно ее при помощи пинцета и стеклянной

палочки помещают слой стеклянной ваты высотой 1,5—2 см (слой ваты не должен содержать пузырьков воздуха).

Далее в колонку помещают 7,5—10 г (считая на сухое вещество) подготовленной, предварительно замоченной в спирте катионообменной смолы (вместе со спиртом). Слой смолы в колонке должен быть равномерным и не содержать пузырьков воздуха, в противном случае необходимо перезарядить.

Сверху на смолу укладывают слой из стеклянной ваты. Высота слоя жидкости в колонке над слоем из стеклянной ваты должна быть не менее 4 см.

В химическом стакане с носиком отвешивают испытуемое вещество в количестве от $\frac{1}{220}$ до $\frac{1}{175}$ части от средней молекулярной массы. Например, в случае молекулярной массы, равной 300 г, навеска составит 1,4—1,7 г. Навеску растворяют в этиловом спирте, переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл и добавляют растворитель до метки. Отбирают пипеткой 25 мл раствора и помещают в делительную воронку на колонке. Раствор из воронки пропускают со скоростью 1,5—2 мл/мин через смолу в колонке. Скорость поступления раствора из воронки должна равняться скорости истечения его из колонки. В колонке над смолой должен постоянно сохраняться слой жидкости не менее 4 см. После прохождения через колонку 25 мл раствора испытуемого вещества смолу в колонке промывают спиртом (три раза по 25 мл).

В конце пропускания третьего объема промывной жидкости определяют в ней реакцию среды, помещая на часовое стекло 4—5 капель жидкости и добавляя одну каплю метилового оранжевого. Если реакция среды кислая, то пропускают еще 25 мл растворителя и снова проверяют реакцию. Если промывная жидкость имеет нейтральную реакцию, пропускают еще 25 мл растворителя. Собранный фильтрат и промывные жидкости титруют 0,1 н. раствором NaOH или KOH в присутствии 4—5 капель метилового красного до желтой окраски.

Определяют расход щелочи на нейтрализацию растворителя, затраченного на растворение пробы и на промывку смолы в колонке. Для этого 100 мл растворителя титруют из микробюретки 0,1 н. раствором NaOH (или KOH) в присутствии 4 капель метилового красного до достижения желтой окраски. Среднюю молекулярную массу анионоактивных веществ вычисляют по формуле:

$$M = p \cdot 1000 / [(V_1 - V_2) K].$$

Здесь p — навеска испытуемого вещества, г; V_1 — объем 0,1 н. раствора NaOH, пошедший на титрование фильтрата и промывных жидкостей, мл; V_2 — объем 0,1 н. раствора NaOH, необходимый для нейтрализации растворителя, мл; K — коэффициент поправки к титру раствора щелочи.

Среднюю молекулярную массу вычисляют не менее чем из трех определений. Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 2—3 единиц. Одну и ту же

смолу можно использовать примерно для 7—8 определений, после чего ее нужно регенерировать указанным выше методом. Иногда в моющих средствах содержится хлорид натрия (поваренная соль); она при экстракции моющего вещества 96 %-м спиртом переходит частично в раствор и при определении средней молекулярной массы будет занижать результаты. В этом случае среднюю молекулярную массу определяют по несколько видоизмененной методике.

2.1.5. Определение средней молекулярной массы алкилсульфокислот и алкиларилсульфокислот в присутствии поваренной соли [5, с. 342]

При прохождении растворов сульфокислот, содержащих хлорид натрия, через катионит КУ-2 в H^+ -форме происходит замещение иона Na^+ на ион H^+ . Образовавшуюся соляную кислоту удаляют, а содержание сульфокислот определяют титрованием раствором гидроксида натрия в среде спирта.

Отвешивают на аналитических весах 1,2—1,6 г испытуемого вещества, растворяют в 96 %-м этиловом спирте и переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, доводят объем раствора до метки растворителем. Отбирают из колбы пипеткой 25 мл раствора и пропускают его через колонку с катионообменной смолой КУ-2 со скоростью 1,6—2 мл/мин. Далее смолу промывают в колонке, содержащей 125 мл 96 %-го спирта. Из элюата отгоняют на водяной бане растворитель, остаток его и соляную кислоту, образовавшуюся из $NaCl$ вследствие обмена Na^+ на H^+ , испаряют из открытой колбы. После этого остаток в колбе высушивают в сушильном шкафу при $80^\circ C$ до постоянной массы. Растворяют остаток в 50 мл 96 %-го спирта, нейтрализованного по метиловому красному, и титруют 0,1 н. раствором $NaOH$ в присутствии метилового красного. Среднюю молекулярную массу сульфокислот вычисляют по формуле:

$$M_1 = m \cdot 40 / (V \cdot 0,004K) = m \cdot 10\,000 / (VK).$$

Здесь m — масса остатка в колбе после высушивания, г; V — объем 0,1 н. раствора $NaOH$, пошедший на титрование раствора, мл; K — коэффициент поправки для пересчета на точно 0,1 н. раствор $NaOH$; 40 — молекулярная масса $NaOH$; 0,004 — титр 0,1 н. раствора $NaOH$.

Среднюю молекулярную массу натриевой соли сульфокислот вычисляют по формуле $M_2 = M_1 + 22$, где 22 — разница между атомными массами натрия и водорода.

2.2. РАЗДЕЛЕНИЕ СМЕСИ ПАВ МЕТОДОМ ИОНООБМЕННОЙ ХРОМАТОГРАФИИ И ИХ ИДЕНТИФИКАЦИЯ [5, с. 343]

При прохождении раствора ПАВ через слой катионита на нем адсорбируются за счет ионного обмена катионы, а при прохождении через слой анионита — анионы. Неионогенные вещества, несурфированные и несурфируемые вещества остаются в фильтрате. Путем подбора соответствующих

десорбирующих средств можно произвести элюирование отдельных ионов или групп ионов с катионита и анионита. Кроме того, применяя аниониты в соответствующей форме, можно разделить сильные и слабые кислоты. При прохождении раствора спирторастворимых веществ сильные кислоты адсорбируются на анионите АВ-17 (Ac^-), слабые кислоты — в основном на анионите АВ-17 (OH^-) и частично на анионите АВ-17 (Ac^-). Ниже приведена схема разделения ПАВ с помощью ионообменной хроматографии.

Подготовка ионообменных смол. Ионообменные смолы, применяемые для разделения смеси ПАВ, переводят из натриевой формы в водородную (катионит КУ-2) и из хлоридной формы в гидроксильную и ацетатную (анионит АВ-17). Подготовка катионита КУ-2 описана в разд. 2.1.4.

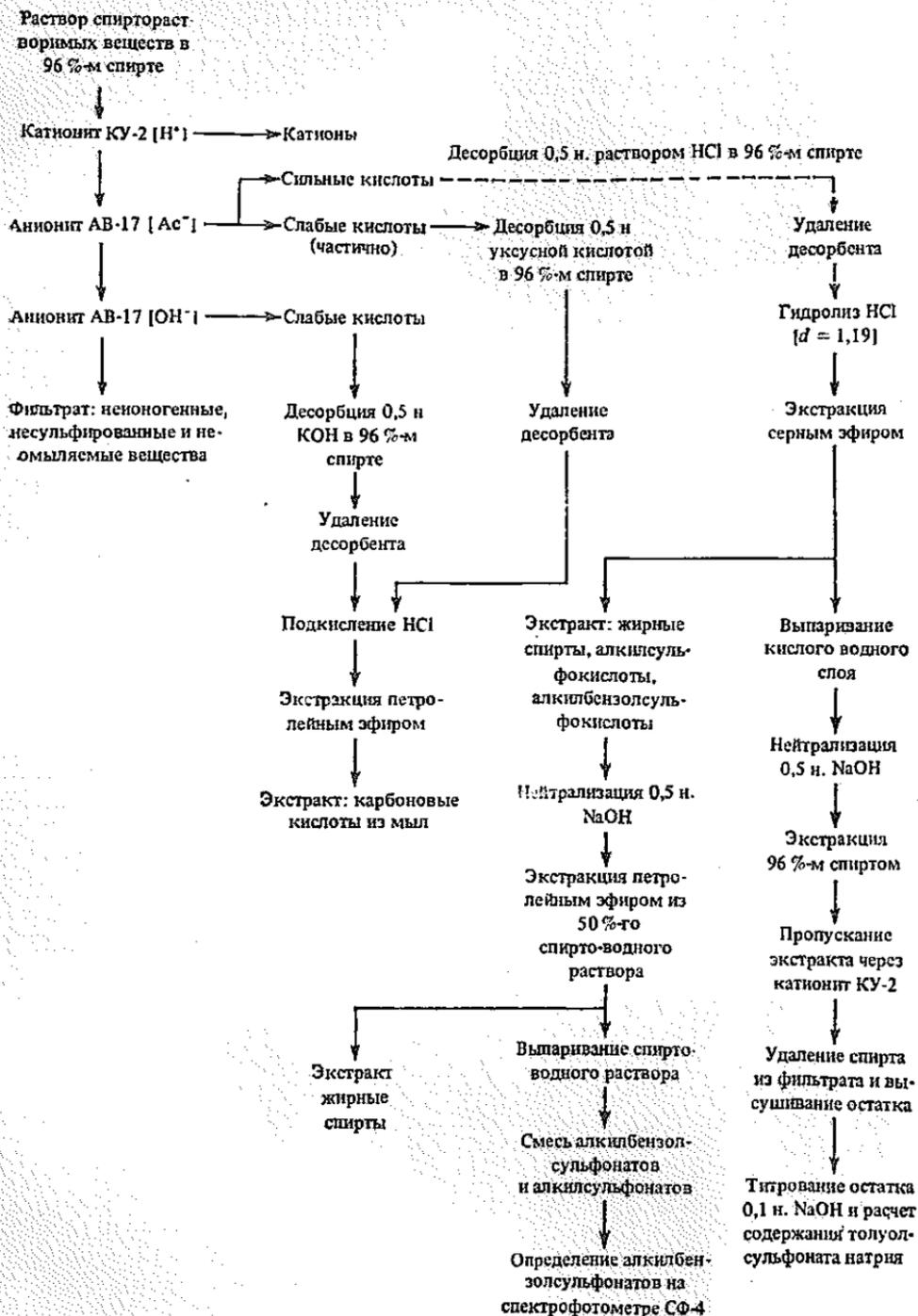
Для перевода анионита АВ-17 в ацетатную форму 200 г смолы замачивают в дистиллированной воде в течение 24 ч и переносят в делительную воронку. Через слой смолы из напорной склянки пропускают со скоростью 2—3 мл/мин 1 н. раствор ацетата натрия (аммония) до тех пор, пока в вытекающем из воронки растворе не будут отсутствовать ионы хлора. После этого смолу промывают дистиллированной водой до полного освобождения от ацетата натрия (аммония), высушивают при комнатной температуре на фильтровальной бумаге и хранят в сухой склянке с притертой пробкой.

Для перевода анионита АВ-17 в гидроксильную форму 200 г смолы после замачивания в дистиллированной воде переносят в делительную воронку, через слой смолы пропускают со скоростью 2—3 мл/мин 2 %-й раствор гидроксида натрия или калия. Эту операцию заканчивают при отсутствии иона хлора в растворе, вытекающем из делительной воронки. После этого смолу промывают дистиллированной водой, свободной от диоксида углерода, до нейтральной реакции по фенолфталеину. Подготовленный анионит хранят под слоем воды в склянке с притертой пробкой. При операции перевода анионита в гидроксильную форму вся система должна быть изолирована от CO_2 , находящегося в воздухе, при помощи хлоркальциевых трубок с натронной известью.

В последующем изложении КУ-2 (H^+) будет обозначать катионит в водородной форме, АВ-17 (OH^-) — анионит в гидроксильной форме и АВ-17 (Ac^-) — анионит в ацетатной форме.

Установка для разделения ПАВ. Установка состоит из трех одинаковых колонок диаметром 1,5 см и высотой 20 см. Каждая колонка имеет сверху внутренний шлиф, внизу — кран с трубкой, к которой припаян раструб с внутренним шлифом. Колонки с ионитами устанавливают одну над другой и соединяют при помощи шлифов. К верхней колонке при помощи шлифа присоединяют капельную воронку с краном. Каждая колонка может работать самостоятельно. В верхнюю колонку (№ 1) помещают смолу КУ-2 (H^+), в среднюю колонку (№ 2) — смолу АВ-17 (Ac^-) и в нижнюю (№ 3) — смолу АВ-17 (OH^-). Высота слоя ионитов в колонках должна быть 14—15 см.

Схема разделения ПАВ с помощью ионообменной хроматографии



Навески воздушно-сухой смолы около 15 г замачивают каждую в течение 2—3 ч в отдельном стаканчике в 96%-м этиловом спирте. Высота слоя спирта над слоем смолы должна быть 4—5 см. Ввиду того, что смола АВ-17 (ОН⁻) не должна соприкасаться с воздухом, ее не взвешивают, а помещают в колонку в таком количестве, чтобы слой смолы был высотой 15 см.

Каждую колонку заполняют соответствующей смолой следующим образом. Заполняют колонку примерно на 50 % 96 %-м этиловым спиртом и на дно ее при помощи стеклянной палочки укладывают слой стеклянной ваты высотой 1 см. Смолу загружают в колонку вместе со спиртом, прикрыв кран колонки для слива спирта. Слой смолы должен быть равномерным и не содержать пузырьков воздуха. Сверху смолы помещают слой стеклянной ваты. Высота слоя спирта над водой должна быть 3—4 см. Колонки размещают одну над другой, как указано выше, и соединяют их при помощи шлифов. В капельную воронку наливают 50 мл этилового спирта и проверяют герметичность шлифов. Открывают краны у воронки и у колонок № 1 и № 2. При закрытом кране у колонки № 3 спирт из воронки не должен поступать в колонку № 1 и перетекать в колонку № 2 и из колонки № 2 в колонку № 3. В противном случае промывают смолу в колонках. Для этого приоткрывают кран у колонки № 3 и регулируют скорость прохождения спирта (2—3 мл/мин) при помощи секундомера и мерного цилиндра. Подсчитывают число капель спирта, вытекающее за 1 мин из колонки при скорости 2—3 мл/мин. Колонки промывают до тех пор, пока вытекающий спирт будет бесцветным; для достижения этого необходимо пропустить 70—100 мл спирта. При промывке колонок уровень спирта над слоем стеклянной ваты должен оставаться постоянным.

Разделение смеси ПАВ. Навеску 1,5—2 г в расчете на спирторастворимые вещества количественно переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл и доводят объем раствора до метки спиртом при 20 °С. При прохождении раствора спирторастворимых веществ последовательно через три колонки вследствие ионного обмена происходит разделение смеси на три основные фракции. Первая фракция содержит сильные кислоты (алкилсерные, алкилсульфокислоты, толуолсульфокислоты), вторая — слабые (жирные кислоты и мыла); третья фракция состоит из неионогенных, несурфированных, несурфированных и неомыляемых веществ. Сильные кислоты адсорбируются на анионите АВ-17 (Ac⁻), слабые — в основном на анионите АВ-17 (ОН⁻) и частично на анионите АВ-17 (Ac⁻). Неионогенные и другие нейтральные вещества остаются в фильтрате.

Определение содержания неионогенных и других нейтральных веществ. Отбирают из мерной колбы пипеткой 100 мл раствора спирторастворимых веществ и помещают в капельную воронку, расположенную над колонками. При открытых кранах

воронки, колонок № 1 и № 2 устанавливают с помощью крана колонки № 3 скорость вытекания раствора 2—3 мл/мин. С этой скоростью через колонки пропускают 200 мл раствора спирто-растворимых веществ, и фильтрат собирают во взвешенную колбу вместимостью 250 мл. После прохождения всего раствора колонки промывают трижды порциями по 40 мл 96 %-го этилового спирта. Первой порцией спирта тщательно обмывают стенки воронки. Спирт, применявшийся для промывки, присоединяют к фильтрату. В процессе прохождения раствора через колонки и их промывания часть спирта из фильтрата отгоняют. После окончания промывки полностью отгоняют спирт из фильтрата, и остаток в колбе высушивают до постоянной массы при 60 °С. Массовую долю (x , %) неионогенных и других нейтральных веществ вычисляют по формуле:

$$x = m \cdot 100 \cdot 1,25/p.$$

Здесь m — масса остатка в колбе после высушивания, г; p — навеска ПАВ, г; 1,25 — коэффициент, учитывающий использование для анализа только $\frac{4}{5}$ навески.

Определение содержания жирных кислот. Разъединяют колонки и над каждой устанавливают капельную воронку. Колонку с анионитом АВ-17 (Ac⁻) промывают 0,5 н. раствором уксусной кислоты в 96 %-м этиловом спирте для десорбции жирных кислот. Для этого в капельную воронку наливают указанный раствор, открывают полностью кран у воронки и краном на колонке регулируют скорость элюирования — 2—3 мл/мин. Элюат собирают в колбу вместимостью 250 мл (элюат № 1). Пропускают через колонку 150 мл раствора уксусной кислоты, промывают колонку 50 мл 96 %-го этилового спирта, присоединяя его к элюату.

Одновременно элюируют жирные кислоты, адсорбированные на анионите АВ-17 (OH⁻). Для этого в воронку наливают 0,5 н. раствор NaOH или KOH в 96 %-м этиловом спирте и, как описано выше, пропускают через колонку со скоростью 2—3 мл/мин. Всего пропускают 300 мл раствора щелочи, и затем промывают колонку 50 мл 96 %-го этилового спирта. Элюат и спирт собирают в одну и ту же колбу (элюат № 2).

Из элюата № 1 и № 2 отгоняют спирт до остаточного объема его около 50 мл и соединяют оба элюата. Для этого элюат № 2 растворяют в дистиллированной воде и количественно переносят в колбу, содержащую элюат № 1. Объем дистиллированной воды должен быть таким, чтобы получить 50 %-й спиртовой раствор. Соединенные элюаты подкисляют 4 н. раствором соляной кислоты до кислой реакции по метиловому оранжевому. Выделившиеся жирные кислоты экстрагируют в делительной воронке петролейным эфиром три раза порциями по 60 мл. Эфирные вытяжки промывают дистиллированной водой до нейтральной реакции по метиловому оранжевому и фильтруют во взвешенную колбу через фильтр, на который помещают прокаленный сульфат натрия. Воронку и фильтр

тщательно промывают петролейным эфиром, присоединяя его к фильтрату. Эфир из колбы отгоняют, остаток высушивают до постоянной массы при 70 °С. Массовую долю жирных кислот вычисляют по той же формуле, которую используют при определении НПАВ (см. выше).

Пользуясь остатком жирных кислот, можно определить их среднюю молекулярную массу M . Для этого растворяют жирные кислоты в 50 мл нейтрального 96%-го спирта и титруют 0,5 н. спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина. Расчет ведут по формуле:

$$M = m \cdot 2000 / (VTK).$$

Здесь m — масса остатка в колбе после высушивания, г; V — объем 0,5 н. спиртового раствора КОН, пошедший на титрование, мл; T — фактический титр 0,5 н. раствора КОН; K — поправка к титру 0,5 н. раствора КОН.

Выделение сильных кислот. После элюирования жирных кислот и промывки колонки № 2 96 %-м этиловым спиртом через нее пропускают со скоростью 2—3 мл/мин 350 мл 1 н. раствора соляной кислоты в 96 %-м этиловом спирте. Элюат и применявшийся для промывки колонки спирт собирают в колбу вместимостью 250 мл со шлифом. Из элюата отгоняют спирт до остаточного объема 30—50 мл.

Определение содержания жирных спиртов. К остатку, полученному при выделении сильных кислот, добавляют 100 мл 6 н. раствора соляной кислоты и кипятят в колбе с обратным холодильником на водяной бане в течение 2 ч до полного гидролиза сульфозэфиров жирных спиртов. Признаком полноты гидролиза является выделение прозрачного маслянистого слоя на поверхности жидкости. После охлаждения промывают холодильник 10 мл диэтилового эфира, содержимое колбы переносят количественно в делительную воронку вместимостью 500 мл и трижды экстрагируют жирные спирты и сульфокислоты диэтиловым эфиром порциями по 50 мл. После экстракции в кислом водном слое остаются толуолсульфокислота и другие низкомолекулярные сульфокислоты.

Эфирные вытяжки собирают в делительную воронку и три раза промывают 4 н. раствором соляной кислоты порциями по 50 мл. Эти растворы кислоты соединяют и экстрагируют 50 мл диэтилового эфира, который присоединяют к основным эфирным вытяжкам. После экстракции этих растворов диэтиловым эфиром их присоединяют к воднокислотному слою, полученному после основной экстракции. Эфирные вытяжки фильтруют через фильтр с прокаленным сульфатом натрия в сухую колбу. Делительную воронку и фильтр тщательно промывают диэтиловым эфиром. Эфир отгоняют досуха. Остаток в колбе растворяют в 50 мл 96 %-го этилового спирта, и содержимое колбы нейтрализуют 0,1 н. раствором NaOH по метиловому красному. Добавляют в колбу 50 мл дистиллированной воды и переносят содержимое колбы количественно в делительную воронку.

Жирные спирты, находящиеся в смеси, трижды экстрагируют петролейным эфиром порциями по 40 мл. Эфирные вытяжки промывают 3 раза 50 %-спиртом порциями по 40 мл, этот спирт соединяют с водно-спиртовым раствором, оставшимся после экстракции спиртов. Эфирные вытяжки фильтруют во взвешенную колбу. Делительную воронку и фильтр тщательно промывают петролейным эфиром. Отгоняют из колбы петролейный эфир и остаток высушивают в сушильном шкафу при 60 °С до постоянной массы.

Массовую долю жирных спиртов вычисляют по той же формуле, которую используют при определении НП АВ (см. выше).

2.3. КАЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПАВ С ПРИМЕНЕНИЕМ РАЗЛИЧНЫХ ИНДИКАТОРОВ

2.3.1. Определение класса ПАВ с применением метиленового голубого [5, с. 316]

Метод основан на перераспределении красителя метиленового голубого в водно-хлороформенном слое при добавлении испытуемого вещества. Метиленовый голубой растворим в воде, но нерастворим в хлороформе. Анионоактивные соединения образуют с метиленовым голубым растворимые в хлороформе окрашенные комплексы, которые легко разрушаются при добавлении катионоактивных веществ, но не взаимодействуют с неионогенными веществами.

В пробирку вместимостью 25 мл, закрывающуюся резиновой пробкой, наливают 8 мл раствора индикатора (метиленового голубого) и 5 мл хлороформа. Затем добавляют по каплям 0,05 %-й раствор известного анионоактивного вещества и после каждой прибавляемой порции раствора пробирку энергично встряхивают. Пробирку оставляют стоять до разделения раствора на два слоя.

Голубая окраска, сначала сосредоточенная в верхнем водном слое, по мере прибавления анионоактивного вещества постепенно переходит в хлороформенный слой. При этом раствор анионоактивного вещества продолжают прибавлять до тех пор, пока окраска водного и хлороформного слоев будет одинаковой, голубой.

Затем добавляют 2 мл 0,1 %-го раствора испытуемого вещества, пробирку энергично встряхивают и оставляют в покое до разделения ее содержимого на два слоя. Если синяя окраска хлороформенного слоя становится интенсивнее, а водный слой остается почти бесцветным, то испытуемое вещество — анионоактивное, если испытуемое вещество — катионоактивное, то наблюдается обратное явление. В случае неизменности окраски двух слоев прибавляемое испытуемое вещество является неионогенным. Наличие в испытуемом растворе кальцинированной соды, триполифосфата натрия и карбоксиметилцеллюлозы не мешает проведению анализа.

Для приготовления индикатора в 1 л дистиллированной воды растворяют 0,03 г метиленового голубого, 12 г концентри-

ТАБЛИЦА 2.1. Сумма качественных тестов на различные типы органических ПАВ

Тип ПАВ	Структурная формула ПАВ	Реагенты					смесь уксусного ангидрида и H_2SO_4
		нитрат церия	хлорид алюминия в хлороформе	бромная вода	перманганат калия	спиртовой раствор гидроксида калия	
Стеарат натрия (мыла)	$RCOONa$	—	— ^b	+	—	+	+
Таллат натрия (жидкие мыла)	$RCOONa$	—	+	+	+	+	+
Сульфаты парафинов	RCH_2OSO_3Na	—	+	+	—	—	—
Сульфаты олефинов	RCH_2OSO_3Na	—	+	+	+	—	—
Алкиларилсульфонаты	$RC_6H_4SO_3Na$	—	+	+	—	—	—
Эфиры ненасыщенных жирных кислот и β -сульфэтанол	$RCOOC_2H_4CH_2SO_3Na$	+	+	+	+	+	—
Сульфозоксидаты алкилфенолов	$RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nSO_3Na$	+	+	+	—	+	— ^c
Тауринамиды жирных кислот	$RCONHCH_2CH_2SO_3Na$	+	+	+	+	+	—
Оксиэтилированные насыщенные спирты	$RO(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	—	+	—	—
Оксиэтилированные ненасыщенные спирты	$RO(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	+	—	—
Оксиэтилированные алкилфенолы	$RC_6H_4O(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	— ^e	—	—
Оксиэтилированные меркаптаны	$RS(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	+	+	—
Оксиэтилированные жирные кислоты	$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	+	+	—
Оксиэтилированные ненасыщенные жирные кислоты	$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	+	+	—
Оксиэтилированные таллаты	$RCOO(CH_2CH_2O)_nH$	+	+	+	+	+	+
Сополимеры оксида этилена и пропилена	CH_3 $[(CHCH_2O)_x(CH_2CH_2O)_y]_nCH_3$	+	—	+	+	+	—
Сорбитанмонолаураты	$RCOO(sorbitan)$	+	—	+	+	+	—
Полиоксэтиленсорбитанмонолаураты	$RCOO(sorbitan) [(OCH_2CH_2O)_nH]_x$	+	— ^b	+	+	+	—
Алкилоламиды жирных кислот	$RCONHCH_2CH_2OH$	+	+	+	+	+	—

Примечания: а — зеленое окрашивание; б — розовое окрашивание; с — различные (серия группы N-замещенных тауратов), приготавливаемые из высших фракций, дают положительные результаты; д — полное разделение жирных кислот алкиларилфенолов, таких, как лаурил-, изопропилламиды е — для нейтрализованных осадков органических соединений серии: SI — Solidogen PSE — представитель ЦАС.

рованной серной кислоты и 50 г безводного сульфата натрия.

Котланд и Даммерс предложили серию тестов для характеристики ПАВ. Данные табл. 2.1 применимы к смеси ПАВ, освобожденных от неорганических материалов. Сначала осуществляют три основных теста:

1. Реакция неизвестных ПАВ с бромфеноловым синим — 2—5 капель этого раствора ПАВ добавляют к 10 мл бромфенолового синего; при этом $pH \approx 7$. Появляется окраска: небесно-голубая показывает наличие КПАВ, НПАВ тоже могут присутствовать.

2. 10 мл 1 %-го раствора КПАВ (тип — четвертичные аммониевые соединения, ЧАС) добавляют к неизвестному ПАВ. Прозрачный раствор показывает наличие НПАВ, мутность или осадок — наличие АПАВ, но при этом не исключено присутствие НПАВ.

3. Если тесты 1 и 2 — отрицательны, это указывает на наличие смесей НПАВ. Тип НПАВ определяют с помощью раствора KI_3 .

Реагенты высокой степени чистоты для определения смесей НПАВ и АПАВ разработаны Карабиносом и его сотрудниками. Схема определения содержит шесть проб реагентов, в каждой серии появляется осадок или окраска. В зависимости от определения набора положительных и отрицательных результатов классифицируют один из различных типов ПАВ, приведенных в табл. 2.1. [13, с. 569].

2.3.2. Определение класса ПАВ с применением смешанного индикатора (метиленового голубого и пирокатехинового фиолетового)

Метод основан на взаимодействии испытуемого поверхностно-активного вещества с индикатором с образованием окрашенного продукта, который располагается на границе раздела водной и органической фаз. В качестве гидрофобной фазы, в которой не растворяется окрашенный продукт, используют петролейный эфир.

Исследуемый водный раствор ПАВ фильтруют, а затем для удаления из него жировых веществ и других загрязнений обрабатывают последовательно хлороформом, диэтиловым и петролейным эфиром. К очищенному водному раствору ПАВ осторожно добавляют 0,1 н. раствор соляной кислоты или 0,1 н. раствор $NaOH$ доводят pH раствора до 5—6. После этого помещают 5 мл испытуемого раствора в пробирку, добавляют к нему 5 капель смешанного индикатора и 5 мл петролейного эфира и сильно встряхивают. После разделения жидких фаз в зависимости от наличия того или другого ПАВ наблюдается следующее:

водная фаза — зеленая, фаза петролейного эфира — бесцветная, поверхность раздела фаз — четкая, что свидетельствует об отсутствии ПАВ;

водная фаза — желтая, фаза петролейного эфира — бесцветная, поверхность раздела фаз — голубая, что является признаком наличия анионоактивного вещества;

водная фаза — голубая, фаза петролейного эфира — бесцветная, поверхность раздела фаз — желтая, что является признаком наличия катионоактивного вещества.

Когда в растворе содержится неионогенное вещество, то на границе раздела образуется молокообразное кольцо.

Этим методом можно обнаружить незначительное количество (микрограммы) анионоактивного вещества.

Для приготовления смешанного индикатора оба красителя освобождают от вещества, растворимых в петролейном эфире и этилацетате, кипячением с этими растворителями. Затем оба красителя в эквимолекулярных количествах растирают в агатовой ступке. Из этой смеси готовят 0,05 %-й раствор в бидистиллированной воде. Раствор имеет изумрудно-зеленый цвет. Хранят раствор в стеклянных банках из коричневого стекла, он устойчив в течение 2—3 недель.

2.3.3. Определение анионоактивного ПАВ при помощи катионоактивного

К 10 мл 1 %-го водного раствора катионоактивного вещества добавляют 10 мл 1 %-го водного раствора испытуемого вещества. Помутнение или выпадение осадка указывает на наличие анионоактивного вещества в растворе.

2.3.4. Определение катионоактивного ПАВ при помощи бромфенолового синего

Метод основан на взаимодействии катионоактивного вещества с индикатором с образованием окрашенного продукта.

К 10 мл бромфенолового синего прибавляют 5 мл примерно 1 % раствора испытуемого вещества. Значение pH раствора испытуемого вещества должно быть доведено до 7 при помощи 0,1 н. раствора HCl или NaOH. Катионоактивные вещества при указанных условиях дают светло-голубую окраску. При наличии четвертичных аммониевых соединений в присутствии смешанного индикатора (бромфенолового голубого и метилового оранжевого) наблюдается резкий переход красно-коричневой окраски в ярко-зеленую.

Для приготовления раствора бромфенолового синего смешивают 7,5 мл 0,2 н. раствора ацетата натрия, 92,5 мл 0,2 н. раствора уксусной кислоты и 2 мл 0,1 %-го спиртового раствора бромфенолового синего. Значение pH такого раствора должно быть в пределах от 3,6 до 3,9.

2.3.5. Определение неионогенных ПАВ нагреванием исследуемых растворов

Метод основан на том, что при нагревании растворов неионогенных веществ происходит их дегидратация и выделение из раствора (раствор мутнеет).

Нагревают примерно 4 мл водного раствора испытуемого вещества и наблюдают, когда наступит помутнение, исчезающее снова при охлаждении. Если помутнение не происходит, то прибавляют 2 мл раствора хлорида натрия (10 г на 100 мл), нагревают и снова наблюдают.

2.3.6. Определение полиэтиленгликолевых эфиров с помощью цветных реакций в моющих средствах [9, с. 687]

Метод основан на цветной реакции неионогенных ПАВ с ванилином в присутствии серной кислоты.

К 0,5 мл раствора моющего средства, содержащего 1 % активного вещества, прибавляют 0,5 % насыщенного (на холоду) раствора ванилина, а затем по стенке пробирки осторожно приливают 2 мл концентрированной серной кислоты. На границе между тяжелым нижним слоем кислоты и раствором ПАВ образуются цветные кольца: ярковишневое, приобретающее через некоторое время голубой оттенок, характерно для полиэтиленгликолевых эфиров. С помощью этой цветной реакции можно обнаружить до 0,25 мг чистых аддуктов, а при их очень низких концентрациях (менее 0,25 мг) цвет кольца может быть иным. Этой реакции мешают мыла; их предварительно осаждают 2 %-м раствором CaCl_2 .

2.4. АНИОНОАКТИВНЫЕ ПАВ

2.4.1. Весовой метод

2.4.1.1. Определение содержания несulfированных и несulfурируемых органических веществ [5, с. 329]

Метод основан на экстракции несulfированных и несulfурируемых соединений петролейным эфиром и последующем определении в экстракте сухого остатка. Метод пригоден для определения несulfированных и несulfурируемых соединений в продуктах сulfирования (и в продуктах нейтрализации), а также в моющих средствах. При анализе моющих средств, содержащих алкилоламиды, следует учитывать, что последние частично растворимы в петролейном эфире.

В пастах алкилбензолсulfонатов в состав несulfированных соединений входят летучие и нелетучие вещества. Первые могут отгоняться одновременно с отгонкой петролейного эфира. Чтобы предотвратить потери летучих веществ, сначала следует отогнать летучие продукты с этиленгликолем, а нелетучие — экстрагировать петролейным эфиром.

Навеску моющего вещества от 5 до 40 г (в зависимости от количества несulfированных и несulfурируемых веществ,

которых в пробе должно быть не менее 0,1 г) отвешивают с точностью до 0,001 г в колбу или химический стакан, растворяют в 50 мл 50 %-го этилового спирта и переводят в мерный цилиндр с притертой пробкой вместимостью 250 мл. При работе с порошкообразными пробами массой 40 г объем спирта увеличивают до 150 мл. Колбу промывают 50 %-м спиртом, который сливают в цилиндр, доводя общий объем раствора в нем до 100 мл, а затем споласкивают колбу небольшим количеством петролейного эфира (фракция, выкипающая до 55 °С). После этого в цилиндр приливают 50 мл петролейного эфира, закрывают пробкой, перемешивают и оставляют стоять до тех пор, пока слой петролейного эфира не будет прозрачным. Открывают пробку, смывают ее небольшим количеством петролейного эфира и вставляют в цилиндр пробку с сифонной трубкой. Конец сифонной трубки в цилиндре устанавливают на 1—2 мм выше отметки 100 мл (границы раздела фаз), чтобы при сливе не переливался нижний слой.

Эфирный слой сливают в делительную воронку вместимостью 500 мл, создавая давление в цилиндре при помощи резиновой груши. После слива петролейного эфира пробку с сифонной трубкой приподнимают, следя за тем, чтобы остатки жидкости полностью стекли в цилиндр и в делительную воронку, и помещают ее на кольцо штатива. Экстракцию петролейным эфиром повторяют три раза порциями по 25 мл. Собранные петролейные вытяжки промывают в делительной воронке один раз 20 мл 0,1 н. раствора NaOH, а затем 50 %-м этиловым спиртом порциями по 15 мл до нейтральной реакции по фенолфталеину. Раствор фильтруют во взвешенную колбу через двойной бумажный фильтр, в который предварительно помещают небольшое количество прокаленного Na_2SO_4 . Воронку и фильтр промывают петролейным эфиром. Эфир отгоняют, а остаток в колбе высушивают в сушильном шкафу при 60 °С.

Первое взвешивание производят через 1 ч, последующие — через 30 мин. Высушивание прекращают при изменении массы между двумя последними взвешиваниями не более чем на 0,002 г. Массовую долю x (%) несulfурированных и несulfурируемых соединений определяют по формуле:

$$x_1 = m \cdot 100/p.$$

Здесь m — масса остатка после высушивания, г; p — навеска пробы, г.

Массовую долю несulfурированных соединений по отношению к мощещему веществу вычисляют по формуле:

$$x_2 = m \cdot 100/x_3.$$

Здесь x_3 — массовая доля мощещего вещества в исследуемой пробе, %.

2.4.1.2. Ускоренный метод определения несульфированных веществ в пастах алкилсульфатов и сульфонатов*

Несульфированные вещества предварительно выделяют методом жидкостной колоночной микрохроматографии, а именно селективно вымывают хлороформом из колонки с силикагелем в силу их меньшей полярности по отношению к ПАВ с последующим определением в экстракте сухого остатка.

Силикагель АСК (фракция 65—170 меш) предварительно подготавливают. Для этого его сначала кипятят в смеси этанол—вода в соотношении 1:1 в течение 2 ч, дважды меняя смесь за это время (для кипячения 1 л силикагеля необходимо 4 л смеси). Затем промывают 2—3 раза горячей дистиллированной водой, высушивают при $105 \pm 10^\circ\text{C}$ и активируют в течение 3 ч при $160 \pm 5^\circ\text{C}$ в сушильном шкафу.

Силикагель, загруженный на $\frac{2}{3}$ высоты в стеклянную колонку ($h = 150$ мм, $d = 10$ мм), смачивают хлороформом, который используют в качестве элюента. В предварительно взвешенный стаканчик берут навеску образца массой $0,1 \pm 0,01$ г. Туда же помещают небольшое количество силикагеля (1—2 г) и тщательно растирают стеклянной палочкой до однородной окраски. Этот силикагель количественно переносят в колонку. После этого стаканчик ополаскивают двумя порциями хлороформа по 2 мл, которые переносят в колонку и затем через нее пропускают хлороформ со скоростью 40—45 капель в 1 мин. Общее количество хлороформа 30 мл. Элюат собирают на предварительно взвешенное часовое стекло и упаривают на воздушной бане при 65°C до постоянной массы.

Массовую долю x (%) несульфированных веществ определяют по формуле:

$$x = m \cdot 100/p.$$

Здесь m — масса остатка после высушивания, г; p — навеска вещества, г.

Относительная ошибка определения составляет 2—3%. По сравнению с известным экстракционным методом время анализа сокращается с 5 до 1 ч, объем используемых растворителей — с 200 до 30 мл, а навеска с 4 до 0,1 г.

2.4.1.3. Определение содержания высокомолекулярных алкилбензолсульфокислот в алкилбензолсульфонатах [5, с. 331]

Метод основан на экстракции высокомолекулярных алкилбензолсульфокислот диэтиловым эфиром с последующим определением в экстракте сухого остатка.

Для проведения определения выделяют алкилбензолсульфонат из технического продукта (либо применяют технический продукт). Удаляют из него несульфированные продукты, как описано в разд. 2.4.1.1, и высушивают до постоянной массы. Навеска, взятая с точностью до 0,001 г, должна содержать

* Рунов В. А., Мананов М. Н., Субботина Т. В. // Изв. высших учебных заведений. Сер. Химия и химическая технология. 1981, Т. 24, № 11. С. 1450—1451.

около 1 г собственно алкилбензолсульфоната. Навеску растворяют в небольшом объеме воды и количественно переносят в делительную воронку (№ 1), общий объем раствора не должен превышать 50 мл. Добавляют 25 мл 6 н. раствора HCl (если раствор алкилбензолсульфоната имеет щелочную реакцию, то его предварительно нейтрализуют HCl) и экстрагируют образовавшиеся алкилбензолсульфокислоты 50 мл диэтилового эфира. Отделяют водную фазу и переносят ее во вторую делительную воронку (№ 2), а эфирную вытяжку сливают в коническую колбу. Водную фазу в воронке № 2 экстрагируют 50 мл диэтилового эфира, сливая эфирную вытяжку в указанную выше коническую колбу, а водную фазу — в делительную воронку № 1. Проводят еще два раза экстракцию водной фазы, сливая водную фазу в освободившуюся делительную воронку, а эфирные вытяжки — в коническую колбу.

Закончив экстракции, водную фазу сливают в выпарительную чашку для последующего определения толуолсульфоната натрия. Объединенные эфирные вытяжки помещают в делительную воронку № 1, промывают их три раза по 25 мл 4 н. раствором соляной кислоты, собирая промывную жидкость в воронку (№ 2). Промытые эфирные вытяжки количественно переносят во взвешенную колбу, а промывную жидкость в делительной воронке № 2 экстрагируют 50 мл диэтилового эфира. После разделения слоев эфирную вытяжку присоединяют к другим вытяжкам, находящимся в колбе, а водную фазу сливают в указанную выше чашку. Из взвешенной колбы с эфирными вытяжками отгоняют диэтиловый эфир, остаток выпаривают на водяной бане под тягой для полного удаления соляной кислоты (проба на полноту удаления — по исчезновению красной окраски синей лакмусовой бумаги, помещенной над колбой) и сушат в сушильном шкафу при 100 °С, периодически продувая воздухом при помощи резиновой груши. Взвешивание производят через 15 мин и заканчивают его при изменении массы между двумя последующими взвешиваниями не более чем на 0,002.

Вычисление массовых долей (%) высокомолекулярных алкилбензолсульфокислот в собственно алкилбензолсульфонате производят по следующим формулам.

1. В очищенном препарате:

$$x = m \cdot 100/p.$$

Здесь m — масса остатка в колбе после высушивания, г; p — навеска очищенного алкилбензолсульфоната натрия с поправкой на содержание NaCl, г.

2. В неочищенном препарате:

$$x = x_1 \cdot 100/y.$$

Здесь y — массовая доля спирторастворимых веществ за исключением несulфированных веществ и NaCl, %; x_1 — рассчитывают по формуле:

$$x_1 = (100m - p_1z)/p_1.$$

p_1 — навеска технического неочищенного алкилбензолсульфоната натрия, г;
 z — массовая доля несulfированных веществ в техническом алкилбензолсульфонате, %.

За результат принимают среднее арифметическое значение двух параллельных определений. Точность метода $\pm 2\%$ от определяемой величины.

2.4.1.4. Анализ высокомолекулярных алкилбензолсульфонатов*

Для определения высокомолекулярных алкилбензолсульфонатов (АБС) и нейтральных соединений применяют адсорбцию компонентов на силикагеле марки АСК. Непрореагировавшие алкилбензолы и другие нейтральные соединения элюируют петролейным эфиром (фракция с температурой выкипания 40—60°C). Натриевые соли АБС вымывают 96 %-м этиловым спиртом.

Для разделения нейтральных веществ и активного компонента навески 1,5 и 1,8 г высокомолекулярных АБС (фракция с температурой выкипания 340—500°C) подсушивают, растворяют в 5 мл метилхлорида, переносят количественно в стеклянную колонку ($d_{\text{вн}} = 30 \div 35$ мм, $l = 300$ мм), заполненную 26 г силикагеля марки АСК. Для выделения нейтральных веществ через колонку пропускают 150—200 мл петролейного эфира со скоростью 3—5 мл/мин. Растворитель отгоняют и остаток сушат до постоянной массы при 75—80°C. Активную основу элюируют 250 мл 96 %-го этилового спирта, спирт отгоняют и остаток сушат при 100—110°C. Во время элюирования перемешивают верхний слой адсорбента стеклянной палочкой. Перед повторным использованием колонку промывают 50 мл петролейного эфира. Силикагель заменяют через 8—9 определений. Растворители можно использовать повторно.

Массовую долю x (%) нейтральных веществ или активной основы определяют по формуле:

$$x = m \cdot 100/p.$$

Здесь m — масса остатка после высушивания, г; p — навеска алкилбензолсульфонатов, г.

2.4.1.5. Определение спирторастворимых веществ методом экстракции с перерастворением осадка [5, с. 320]

Метод основан на избирательном растворении ПАВ и несulfированных веществ в этиловом спирте с последующим пересаживанием осадка в абсолютном спирте. Вместо этилового спирта можно также использовать его смесь с трихлорэтиленом, изоамиловый и изопропиловый спирты.

Метод применим для определения суммы поверхностно-активных и несulfированных соединений в их смеси с неорганическими веществами, а также в составе синтетических моющих средств.

Навеску моющего препарата 2—2,5 г, отвешенную с точностью до 0,001 г, помещают в коническую колбу вместимостью 250 мл с пришлифованным обратным холодильником, добавляют 100 мл нейтрализованного 96 %-го спирта и кипятят на водяной бане 30 мин. Спиртовый раствор декантируют во взве-

* Иванов В. Н., Стогнушко Д. П. // Нефтепереработка и нефтехимия, ЦТРС. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978, № 7. С. 41—43.

шенную колбу через взвешенный фильтр таким образом, чтобы осадок не попадал на фильтр. Продолжительность отстаивания при декантации должна быть не менее 5 мин, экстракцию повторяют трижды, расходуя до 25 мл спирта и нагревая содержимое колбы до 5—10 мин. Выпаривают спирт до осадка. Затем осадок растворяют приблизительно в 5 мл горячей дистиллированной воды. Пересаживают осадок путем медленного прибавления абсолютного спирта в таком количестве, чтобы конечная концентрация его была равна 96 % (24 мл спирта на 1 мл воды, взятой для растворения осадка). Содержимое колбы нагревают на водяной бане и осадок количественно переносят на фильтр. Если структура образовавшегося осадка такова, что его нельзя перенести на фильтр количественно, то осадок, нерастворимый в спирте, не определяют. Осадок на фильтре промывают несколько раз горячим 96 %-м спиртом. Конец промывки определяют по отсутствию на часовом стекле остатка после выпаривания 1—2 капель препарата.

В процессе фильтрования и промывки спирт из приемника фильтрата частично отгоняют, а после окончания промывки спирт отгоняют на водяной бане. Осадок в колбе и осадок на фильтре высушивают при $100 \pm 5^\circ\text{C}$. Первые два взвешивания производят через 2 ч высушивания, последующие — через 1 ч, высушивание заканчивают при изменении массы между двумя взвешиваниями не более чем на 0,002 г.

Массовые доли (%) спирторастворимых веществ (x), ПАВ (y) и остатка (z), нерастворимого в спирте, вычисляют по следующим формулам:

$$x = m_1 \cdot 100/p; \quad y = x - x_1; \quad z = m_2 \cdot 10^6/p.$$

Здесь m_1 — масса остатка, нерастворимого в спирте, г; p — навеска пробы, г; x_1 — массовая доля несulfированных соединений в образце, %; m_2 — масса остатка на фильтре после высушивания, г.

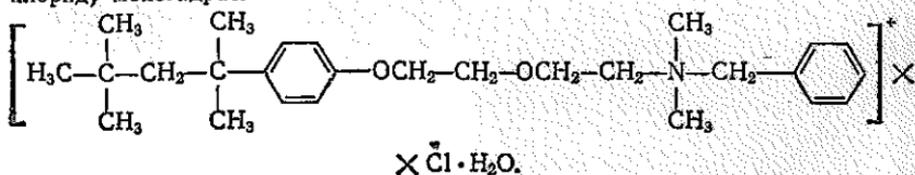
При анализе термически мало устойчивых веществ, например алкилсульфатов, температуру высушивания необходимо снизить до 80°C .

2.4.2. Титриметрические методы

2.4.2.1. Определение АПАВ методом двухфазного титрования [5, с. 322]

Метод основан на титровании анионоактивного вещества стандартным раствором катионоактивного вещества — гиамина 1622*. Индикатор состоит

* Гиамин 1622 (*n*-трет-октилфеноксисетоксиптилдиметилбензиламмоний-хлорид) моногидрат.



из смеси катионоактивного красителя димидиумбромида и анионоактивного красителя кислотного синего. Титрование проводят в двухфазной системе (водно-хлороформной). Анионоактивное вещество образует соль с катионным красителем, которая растворяется в хлороформном слое, окрашивая его в красно-розовый цвет. В конце титрования катион гиамина вытесняет катион димидиума из растворенной в хлороформе соли и хлороформный слой теряет свою окраску по мере перехода красителя в водную фазу. Прибавленный избыток гиамина образует соль с кислотным синим, которая растворяется в хлороформном слое, окрашивая его в голубой цвет.

Метод применим для анализа алкилбензолсульфонатов, алкилсульфатов, гидроксисульфатов, сульфатов полиэтиленгликолевых эфиров алкилфенолов и жирных спиртов, диалкилсульфосукцинатов.

Низкомолекулярные сульфонаты (толуол- и ксилолсульфонаты) не мешают проведению анализа, если их количество не превышает 15 % от количества ПАВ. Мыло, мочевины, соли этилендиамина тетрауксусной кислоты, хлорид натрия, сульфат бария, триполифосфат, силикат натрия также не мешают определению, но другие отбеливающие вещества, кроме пербората натрия, должны быть предварительно разрушены.

Точность метода около $\pm 2\%$ от определяемой величины.

Метод рекомендован Международной комиссией по анализу (CIA) Международного комитета по поверхностно-активным веществам CID.

Приготовление 0,004 *M* раствора лаурилсульфата натрия. Отвешивают точно от 1,14 до 1,16 г лаурилсульфата натрия и растворяют в 200 мл дистиллированной воды. Переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят объем до метки дистиллированной водой.

Молярность раствора рассчитывают по формуле:

$$M = a/p / (288,4 \cdot 100).$$

Здесь *a* — степень чистоты продукта, %; *p* — навеска лаурилсульфата натрия, г.

Определение степени чистоты лаурилсульфата натрия. Отвешивают точно $5 \pm 0,2$ г лаурилсульфата натрия в круглодонную колбу вместимостью 250 мл. Добавляют точно 25 мл 1 н. раствора серной кислоты и нагревают с обратным водяным холодильником. Во время первых 5—10 мин раствор становится мутным и сильно пенится. В этом случае нужно удалить источник нагревания и перемешивать содержимое колбы вращением. В последующие 10 мин раствор становится прозрачным и пенообразование прекращается. Затем нагревание продолжают в течение 90 мин, после чего колбу охлаждают и промывают холодильник примерно 30 мл этилового спирта, а затем дистиллированной водой. Отсоединяют холодильник, обмывают нижний его конец и горлышко колбы дистиллированной водой. К содержимому колбы прибавляют несколько капель фенолфталеина и титруют раствор 1 н. раствором гидроксида натрия. Одновременно титруют 25 мл 1 н. раствора серной кислоты 1 н. раствором гидроксида натрия (контрольная проба).

Степень чистоты (%) лаурилсульфата натрия вычисляют по формуле:

$$a = 28,84 (V - V_1) K/p.$$

Здесь V и V_1 — соответственно объемы раствора гидроксида натрия, пошедшие на титрование навески и контрольной пробы, мл; K — коэффициент поправки к 1 н. раствору NaOH; p — навеска лаурилсульфата натрия, г.

Приготовление 0,004 M раствора гиамина 1622. Отвешивают от 1,75 до 1,85 г гиамина 1622 и растворяют в дистиллированной воде. Переносят в мерную колбу вместимостью 1 л и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Молекулярная масса гиамина после удаления одной молекулы воды высушиванием равна 448, поэтому для приготовления 1 л 0,004 M раствора требуется 1,792 г гиамина.

Приготовление исходного раствора смешанного индикатора. Отвешивают $0,5 \pm 0,005$ г димидиумбромида в низкий стакан вместимостью 50 мл. Затем отвешивают $0,25 \pm 0,005$ г кислотного синего во второй такой же стакан. Добавляют в каждый стакан от 20 до 30 мл горячего 10 %-го (по объему) этилового спирта в воде. Перемешивают до полного растворения и переносят в мерную колбу вместимостью 250 мл. Споласкивают стакан водным раствором спирта, сливая эту жидкость в мерную колбу и доводят объем раствора до метки.

Приготовление раствора кислого индикатора. Помещают 200 мл воды и 20 мл раствора смешанного индикатора в мерную колбу вместимостью 500 мл, а затем 20 мл 2,5 M раствора серной кислоты, перемешивают и доводят объем раствора до метки дистиллированной водой. Хранить в условиях, исключаяющих прямой солнечный свет.

Приготовление 2,5 M раствора серной кислоты. Прибавляют 134 мл химически чистой концентрированной серной кислоты (плотность 1840 кг/м^3) к 300 мл дистиллированной воды и разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Приготовление индикатора фенолфталеина. Растворяют 1 г фенолфталеина в 50 мл этилового спирта и добавляют 50 мл воды при постоянном перемешивании. Если образуется осадок, то раствор фильтруют.

Стандартизация раствора гиамина 1622. Отмеривают пипеткой 20 мл 0,004 M раствора лаурилсульфата натрия в колбу или в мерный цилиндр со стеклянной пробкой, добавляют 10 мл кислого индикатора. Титруют 0,004 M раствором гиамина 1622, закрывают колбу или цилиндр после каждого добавления раствора и хорошо встряхивают. Нижний слой должен быть окрашен в розовый цвет. При приближении к концу титрования во время встряхивания образуется легко разрушающаяся эмульсия. Продолжают титрование, добавляя по каплям титрованный раствор и встряхивая содержимое колбы после прибавления каждой порции титрованного раствора, пока не будет достигнут конец титрования. За конец титрования принимают момент, когда исчезает розовая окраска хлороформного слоя, который становится серо-голубым. При избытке гиамина хлороформный слой становится голубым. Отмечают объем израсходованного титрованного раствора.

Молярность M_r раствора гиамина равна:

$$M_r = M_{\text{ПАВ}} \cdot 20/V.$$

Здесь $M_{\text{ПАВ}}$ — молярность раствора лаурилсульфата натрия; V — объем прибавленного раствора гиамина 1622, мл.

Для стандартизации раствора гиамина 1622 можно применять также алкилбензолсульфокислоту и алкилбензосульфонат натрия.

Определение анионоактивного вещества. Точно отмеривают пробу, которая содержит около 1 мэкв анионоактивного вещества. Для ориентировки можно пользоваться приведенными ниже данными, которые составлены из расчета молекулярной массы анионоактивного вещества, равной 360.

Массовая доля АПАВ в пробе, %	Навеска, г	Массовая доля АПАВ в пробе, %	Навеска, г
15	2,35	60	0,60
30	1,18	80	0,45
45	0,79	100	0,36

Навеску растворяют в дистиллированной воде. Добавляют несколько капель фенолфталеина и нейтрализуют до появления слабо-розовой окраски 1 н. раствором NaOH или H_2SO_4 в зависимости от реакции среды. Переносят раствор в мерную колбу вместимостью 250 мл, и доводят объем раствора до метки, тщательно перемешивают. Отбирают пипеткой 20 мл полученного раствора и помещают в колбу вместимостью 200 мл, добавляют 10 мл дистиллированной воды, 15 мл хлороформа и 10 мл раствора кислого индикатора и титруют раствором гиамина 1622.

Содержание анионоактивного вещества в синтетических моющих средствах определяют в массовых долях (x , %) и в миллиэквивалентах на грамм (y):

$$x = VM_r \cdot 250M \cdot 100 / (20 \cdot 1000p) = 1,2VM_rM/p, \quad y = 12,5VM_r/p.$$

Здесь V — объем раствора гиамина 1622, израсходованный на титрование 20 мл раствора пробы, мл; M — молекулярная масса анионоактивного вещества; p — навеска, г; M_r — молярность раствора гиамина 1622.

2.4.2.2. Определение НПАВ солянокислым *n*-толуидином [14, с. 97]

С солянокислым *n*-толуидином при pH = 3 анионоактивные вещества образуют комплексную соль в молярном соотношении 1:1. Соль труднорастворима в воде, но хорошо растворима в диэтиловом эфире, диэтилнафталеине, CCl_4 . Этими растворами ее экстрагируют и оттитровывают раствором гидроксида натрия. При анализе алкилсульфатов применяют диэтиловый эфир, при анализе алкилсульфонатов — тетрахлорметан (CCl_4).

К 100 г очищенного *n*-толуидина добавляют 78 мл концентрированной HCl. Образовавшийся солянокислый *n*-толуидин растворяют в воде и разбавляют раствор водой до 1 л. Значение pH регулируют соляной кислотой на уровне не более 2.

В 13,1 мл 0,02 н. раствора NaOH растворяют 0,1 г ортокрезолового красного (индикатор) и разбавляют водой до 250 мл. Навеску моющего средства, содержащую 1 г ПАВ, растворяют в небольшом объеме воды при нагревании до 70 °С. Раствор, подкисленный соляной кислотой (1:1) по реактивной бумаге конго красный, переносят в делительную воронку, расходуя в общем около 80 мл воды, приливают 25 мл раствора солянокислого *n*-толуидина, 60 мл диэтилового эфира или CCl₄ и встряхивают 10 мин. Экстракцию повторяют 25 мл эфира.

Объединенные вытяжки промывают смесью 10 мл солянокислого *n*-толуидина в 40 мл воды. В колбу вместимостью 500 мл помещают 100 мл этилового спирта, нейтрализованного 0,01 н. раствором гидроксида натрия в присутствии ортокрезолового красного до красно-фиолетовой окраски раствора. В эту же колбу через фильтр с прокаленным сульфатом натрия отфильтровывают эфирные вытяжки, делительную воронку и фильтр промывают эфиром и титруют полученный раствор 0,1 н. раствором NaOH до перехода желтой окраски в красно-фиолетовую, не изменяющуюся в течение 30 с. Титр раствора солянокислого *n*-толуидина определяют титрованием растворами нитрата серебра или ртути.

Массовую долю (x , %) АПАВ рассчитывают по формуле:

$$x = NVM/(10\rho).$$

Здесь N — нормальность раствора NaOH; V — объем раствора NaOH, пошедший на титрование, мл; M — средняя молекулярная масса АПАВ; ρ — навеска ПАВ, г.

2.4.2.3. Анализ АПАВ в воде и растворителях *

Метод определения является модификацией известного метода двухфазного титрования и основан на титровании анионных ПАВ катионными в присутствии анионного индикатора (бромфенолового синего). Водный раствор анионного красителя и ПАВ в начале анализа окрашен, а хлороформный — бесцветен. При добавлении катионного ПАВ образуется его бесцветная соль с анионным ПАВ, которая переходит в хлороформный слой. Небольшой избыток катионного ПАВ реагирует с анионным красителем, давая окрашенную соль, переходящую в хлороформный слой и окрашивающую его в голубой цвет.

Растворяют 0,0500—0,2000 г ПАВ (в пересчете на 100 %) в дистиллированной воде или в хлороформе в мерной колбе на 250 мл. В зависимости от окрашенности анализируемого раствора отбирают от 5 до 25 мл раствора в колбу на 500 мл и добавляют 100 мл дистиллированной воды, 20 мл буферного раствора с pH = 9 (смесь 825 мл 0,05 *M* тетрабората натрия и 175 мл 0,1 *M* дигидрофосфата натрия), 50 мл хлороформа и 4—5 капель бромфенолового синего (0,04 %-й раствор в 20 %-м водном растворе этилового спирта). Содержимое колбы титруют

* Городнов Э. П., Лукина А. Н. // Нефтепереработка и нефтехимия. НТРС. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1974. № 9. С. 28—30.

0,001 н. стандартным водным раствором цетилтриметиламмония бромид (ЦТАБ) при тщательном встряхивании после прибавления каждой порции раствора. В начале титрования образуется эмульсия хлороформа. Титрование продолжают, не дожидаясь расслоения эмульсии. Раствор ЦТАБ при приближении к точке эквивалентности прибавляют по каплям. Каждый раз после энергичного встряхивания следует ждать расслоения эмульсии (1 мин). Появление слабого голубого окрашивания хлороформного слоя принимается за конец титрования. Если исходный хлороформный слой имел желтоватый оттенок, то в конце титрования он переходит в зеленоватый. В аналогичных условиях титруется холостая проба.

Массовую долю (x , %) ПАВ рассчитывают по формуле:

$$x = (V - V_0)NM \cdot 250 / (pV_n \cdot 1000).$$

Здесь V и V_0 — объемы раствора ЦТАБ, пошедшие на титрование рабочей и холостой проб соответственно, мл; V_n — объем раствора ПАВ, взятый на титрование, мл; N — нормальность раствора ЦТАБ; p — навеска анализируемого образца, г.

Ошибка при анализе ПАВ в водных растворах выше, чем в углеводородах. Метод можно применять также для определения анионных ПАВ в сильноокрашенных растворах в присутствии электролита, например NaCl. Следует отметить, что при этом исходный раствор пробы разбавляется в десять раз и проводится титрование 5—10 мл пробы 0,0001 н. раствором ЦТАБ, что снижает чувствительность метода. Коэффициент вариации составляет 0,28 % (отн.). Воспроизводимость результатов анализа анионного ПАВ по анионному индикатору значительно выше, чем по катионному.

2.4.2.4. Определение олефинсульфонатов в моющих средствах методом неводного потенциометрического титрования [14, с. 66]

Метод основан на потенциометрическом титровании смеси олефинсульфонокислоты и серной кислоты в среде ацетона спиртовым раствором дифенилгуанидина. Олефинсульфонокислоты и серная кислота образуются в результате ионного обмена олефинсульфонатов, содержащих сульфат натрия, на катионите КУ-2 в H^+ -форме.

0,4—0,5 г пробы, содержащей примесь сульфата натрия, растворяют в 50 мл воды, отбирают 5 мл раствора и пропускают через катионит КУ-2 в H^+ -форме. Кислоты вымывают из колонки двукратным промыванием водой (по 3 мл) и четырехкратным промыванием ацетоном (по 6 мл). Элюат собирают в мерную колбу вместимостью 100 мл и доводят до метки ацетоном. Полученную смесь титруют 0,1 н. спиртовым раствором дифенилгуанидина, используя стеклянный и хлорсеребряный электроды. На кривой титрования образуются два перегиба: один соответствует концу нейтрализации сульфонокислоты и половины серной кислоты, второй — концу нейтрализации ионов серной кислоты.

Массовые доли сульфокислоты (x , %) и сульфата натрия (x_1 , %) в образце рассчитывают по формулам:

$$x = M_1 N (2V_1 - V_2) / (10p); \quad x_1 = M_2 N (V_2 - V_1) / (10p).$$

Здесь M_1 и M_2 — молярные массы эквивалентов олефинсульфоната и сульфата натрия, г/моль; N — нормальность раствора дифенилгуанидина, г; V_1 и V_2 — объемы титранта, пошедшие на титрование до первой и до второй точки эквивалентности, мл; p — навеска, г.

2.4.2.5. Определение тринатриевых солей моноэфира дисульфоянтарной кислоты нефелометрическим титрованием*

Метод основан на фотометрической регистрации изменяющихся при титровании эмульгирующих свойств ПАВ в системе вода — хлороформ в присутствии буферных растворов с различным рН. Это позволяет анализировать смеси ПАВ, содержащие несколько функциональных групп. Метод применим для анализа тринатриевых солей (ТНС) моноэфиров дисульфоянтарной кислоты с алифатическим углеводородным радикалом от C_9H_{19} до $C_{16}H_{33}$.

Пробу испытуемой пасты массой 0,5—1,5 г с содержанием ТНС 10—30 % растворяют в теплой воде. Полученный раствор разбавляют водой до 500 мл; 5—10 мл этого раствора вносят в стакан для титрования вместимостью 100 мл, добавляют 5 мл хлороформа, 10 мл буферного раствора, разбавляют водой до общего объема 40 мл. Стакан помещают в кюветное отделение нефелометра ЛМФ-69 и титруют раствором катионоактивного ПАВ (цетилтриметиламмонийбромидом). Показания прибора отсчитывают спустя 30—40 с после добавления порции титранта. С целью контроля титрование необходимо проводить при рН = 2,5 ÷ 3,3 (титруются две сульфогруппы) и при рН = 9,0 ÷ 10,0 (титруются две сульфогруппы и одна карбоксильная группа). Точка эквивалентности соответствует минимуму светорассеяния эмульсии в системе вода — хлороформ. При титровании от 2,5 до 8,0 мл ТНС погрешность не превышает 0,16 мл.

Массовую долю (x , %) ПАВ в растворе для титрования при рН = 2,5 ÷ 3,3 определяют по формуле:

$$x = MV \cdot 500M_{\text{ТНС}} \cdot 100 / (1000 \cdot 10 \cdot 2p) = 2MV M_{\text{ТНС}} / (2p).$$

Здесь M — молярность раствора цетилтриметиламмонийбромида; V — объем раствора цетилтриметиламмонийбромида, пошедший на титрование, мл; $M_{\text{ТНС}}$ — молекулярная масса ТНС, г; p — навеска испытуемой пробы, г.

Расчетная формула для титрования при рН = 9,0 ÷ 10,0:

$$x = 5MV \cdot M_{\text{ТНС}} / (3p).$$

2.4.2.6. Анализ технической натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na-КМЦ) [5, с. 366]

Метод основан на осаждении КМЦ в виде ее медной соли (Cu-КМЦ) раствором сульфата меди известной концентрации и подометрическом

* Иванов В. Н., Панаева С. А., Тембер Г. А. // Нефтепереработка и нефтехимия. НТРС. М.: ЦНИИТЭХим, 1978. № 7. С. 37—39.

определении меди в Cu-KMЦ (для расчета степени этерификации) и в избытке сульфата меди, не вступившем в реакцию (для определения содержания Na-KMЦ в исследуемом образце).

Метод применим для технических препаратов, не содержащих фосфаты.

Получение химически чистой Cu-KMЦ . Навеску технической KMЦ 1—1,5 г, отвешенную в химический стакан вместимостью 250—300 мл, смачивают 20 мл этилового спирта, приливают 100 мл дистиллированной воды и растворяют.

Для ускорения растворения KMЦ нагревают на водяной бане. Полученный раствор охлаждают до комнатной температуры, вводят в него электроды рН-метра и небольшими порциями при тщательном перемешивании (магнитной мешалкой или стеклянной палочкой) добавляют 1 н. раствор H_2SO_4 до $\text{pH} = 2,2 \div 2,5$. В этот раствор также при тщательном перемешивании приливают (при помощи пипетки или бюретки) 25 мл 0,1 н. раствора сульфата меди и затем по каплям (при перемешивании) добавляют 0,5 %-й водный раствор аммиака до $\text{pH} = 4,0 \div 4,1$. Электроды вынимают из раствора, тщательно обмывают их дистиллированной водой, а стакан с осадком Cu-KMЦ нагревают на водяной бане до 50—60 °С для получения хорошо отмывающегося осадка.

Раствор декантируют через двойной бумажный фильтр на воронке Бюхнера при небольшом вакууме, а осадок в стакане растирают палочкой и три раза промывают декантацией 30 %-м водным раствором этилового спирта (по 100 мл). Затем осадок переносят из стакана на фильтр и промывают 30—50 мл 30 %-го водного спирта. Осадок осторожно снимают с фильтра стеклянной палочкой, стараясь не захватывать волокон фильтра, помещают в стеклянный бюкс и высушивают при 105 °С. Высушенный осадок Cu-KMЦ измельчают в ступке (до порошкообразного состояния) и используют для определения степени этерификации KMЦ , а фильтрат и промывные воды — для определения содержания KMЦ в образце.

Определение степени этерификации KMЦ . Навеску 0,5—0,6 г очищенной измельченной Cu-KMЦ помещают в высушенную и взвешенную коническую колбу на 250 мл, высушивают при 105 °С до постоянной массы. К высушенной навеске Cu-KMЦ приливают 3—4 мл этилового спирта, 100 мл дистиллированной воды и 8 мл 5 %-го раствора аммиака. При растворении навески допускается слабое нагревание раствора на водяной бане. Полученный аммиакат меди разрушают добавлением 6 н. раствора уксусной кислоты до перехода окраски раствора из синей в зеленоватую. Затем добавляют еще 5 мл раствора уксусной кислоты, 15 г иодида калия, накрывают колбу часовым стеклом и ставят смесь в темное место на 2 мин для завершения реакции. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия. Титрование проводят вначале без индикатора. Когда окраска раствора станет светло-желтой, прибавляют 2 мл раствора крахмала и продолжают титровать до

исчезновения синей окраски. Титрование считают законченным, если синяя окраска не появляется вновь через 2 мин.

Массовую долю (x , %) меди рассчитывают по формуле:

$$x = V \cdot 0,006357 \cdot 100/p.$$

Здесь V — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, пошедший на титрование, мл; p — навеска Cu-KMЦ , г; 0,006357 — масса меди, эквивалентная 1 мл точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г.

Степень этерификации (γ , %) определяют по формуле:

$$\gamma = 162x/(31,8 - 0,89x).$$

Здесь 162 — молекулярная масса элементарного звена макромолекулы целлюлозы — $\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3$; 89 — увеличение молекулярной массы этого звена при введении вместо атома водорода группы $0,5\text{CH}_2\text{COOCu}$ ($\gamma/100 = 0,89$); 31,8 — молекулярная масса эквивалента меди в реакции с Na-KMЦ .

Определение содержания Na-KMЦ . Фильтрат, полученный при осаждении KMЦ , и промывные воды количественно переносят в коническую колбу на 750 мл, добавляют 5 мл 6 н. раствора уксусной кислоты, 5 г иодида калия, накрывают колбу часовым стеклом и выдерживают в темном месте в течение 2 мин для завершения реакции. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, как указано при определении степени этерификации KMЦ .

Массовую долю x (%) Na-KMЦ вычисляют по формуле:

$$x = [0,016 + (3,24/\gamma)(V_1 - V_2) \cdot 100]/p.$$

Здесь V_1 — объем точно 0,1 н. раствора сульфата меди, мл; V_2 — объем точно 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, мл; p — навеска Na-KMЦ , г.

Постоянные 3,24 и 0,016 выводят из значений молекулярной массы элементарного звена макромолекулы целлюлозы (162) и увеличения молекулярной массы того же звена при введении в него вместо водорода группы $-\text{CH}_2\text{COONa}$ (80) умножением этих значений на 2, так как эквивалент меди при взаимодействии с иодом в 2 раза больше, чем при взаимодействии с Na-KMЦ .

Приготовление раствора сульфата меди и определение его титра. Для приготовления 0,1 н. раствора сульфата меди навеску 24,969 г перекристаллизованного химически чистого сульфата меди $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ растворяют в мерной колбе вместимостью 1 л, объем раствора доводят до метки дистиллированной водой. В коническую колбу на 250 мл переносят пипеткой 25 мл приготовленного раствора сульфата меди, добавляют 5 мл 6 н. раствора уксусной кислоты и 15 г иодида калия. Колбу накрывают часовым стеклом и ставят смесь в темное место на 2 мин для завершения реакций. Выделившийся иод оттитровывают 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, как указано при определении степени этерификации KMЦ .

Титр CuSO_4 рассчитывают по формуле:

$$T = V_1NM/(V_2 \cdot 100C).$$

Здесь V_1 — объем раствора тиосульфата натрия, затраченный на титрование, мл; N — нормальность раствора тиосульфата натрия; M — молярная масса эквивалента CuSO_4 , г/моль; V_2 — объем раствора сульфата меди взятый для титрования, мл.

2.4.2.7. Раздельное определение анионоактивных ПАВ сульфатного и сульфонатного типов при одновременном их содержании [14, с. 63]

Метод основан на способности алкилсульфатов полностью гидролизываться в кислой среде и последующем титровании продуктов гидролиза. Алкилсульфонаты в данных условиях практически не гидролизуются и определяются методом двухфазного титрования.

Навеску ПАВ 0,15—0,2 г растворяют в 30 мл воды, добавляют 10 мл концентрированной соляной кислоты, кипятят раствор с обратным холодильником в течение 1 ч, после чего его охлаждают до 20 °С. Образовавшийся при гидролизе алкилсульфата гидросульфат-ион оттитровывают раствором гидроксида натрия в присутствии смешанного индикатора. Оттитрованный раствор разбавляют до 100 мл, отбирают 10 мл и подвергают двухфазному титрованию 0,02 M раствором цетилпиридинийхлорида в присутствии метиленового синего. По первому титрованию определяют массовую долю алкилсульфатов (x_1 , %), по второму — алкилсульфонатов (x_2 , %):

$$x_1 = NV_1M_1/(10p); \quad x_2 = MV_2M_2/(100p).$$

Здесь N — нормальность раствора NaOH ; M — молярность раствора цетилпиридинийхлорида; V_1 — объем раствора NaOH , пошедшего на титрование, мл; V_2 — объем раствора цетилпиридинийхлорида, пошедшего на титрование; M_1 и M_2 — средняя молекулярная масса алкилсульфатов и алкилсульфонатов соответственно; p — навеска пробы.

Приготовление смешанного индикатора описано в разд. 2.3.2.

2.4.3. Оптические методы

2.4.3.1. Качественное и количественное экстракционно-фотометрическое определение АПАВ в водных растворах [14, с. 66]

Метод основан на способности ПАВ образовывать окрашенные соединения с ионами органических красителей противоположного заряда. В качестве индикатора использована смесь метиленовый синий — пирокатехиновый фиолетовый. Окрашенный продукт выделяется на границе раздела водного и органического слоев. Экстрагентом служит петролейный эфир. При наличии в рецептуре неионогенных ПАВ к петролейному эфиру добавляют 1 %-й раствор цетилового спирта.

Неорганические ионы не мешают определению. Метод применим для обнаружения ПАВ в интервале концентраций 0,5—10 г/л; может быть использован для контроля сточных вод производства моющих средств.

Исследуемый раствор фильтруют, останавливают соляной кислотой или щелочью $\text{pH} = 5 \div 6$, отбирают в пробирку 5 мл раствора, добавляют 5 капель 0,05 %-го раствора индикатора,

5 мл петролейного эфира и встряхивают смесь. АПАВ окрашивают водный слой в желтый цвет, а границу раздела фаз — в темно-голубой. Органический слой фотометрируют при длине волны $\lambda = 655$ нм.

2.4.3.2. Определение лаурилсульфата натрия фотоколориметрическим методом

Метод основан на способности лаурилсульфата натрия образовывать окрашенные комплексы с ионами органического красителя нейтрального красного, последующем экстрагировании комплекса органическим растворителем и фотометрировании экстракта.

Раствор АПАВ подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера в интервале концентраций 5—100 г/л. Малые количества стеарата натрия и пенообразующих ПАВ не мешают определению.

К 5 мл раствора, содержащего 0,02—0,5 мг ПАВ, добавляют 1 мл буферного раствора ($\text{pH} = 5$), встряхивают смесь 1 мин с 2 мл 0,01 М раствора индикатора нейтрального красного, добавляют 10 мл дихлорэтана и снова встряхивают. После центрифугирования слой дихлорэтана отделяют и фотометрируют при $\lambda = 530$ нм.

2.4.3.3. Определение алкилсульфатов фотоколориметрическим методом

Определение основано на взаимодействии АПАВ с гидрохлоридом розанилина с образованием окрашенного комплекса, экстрагировании последнего органическим растворителем и фотометрировании экстракта.

Метод применим для определения алкилсульфатов с числом углеродных атомов более 7.

4 мл исследуемого раствора, приготовленного на фосфатном буферном растворе ($\text{pH} = 6,1$), смешивают с 1 мл ($4 \cdot 10^{-4}$ мг) раствора гидрохлорида розанилина в таком же буферном растворе и встряхивают смесь в течение 50 мин с 5 мл смеси равных объемов хлороформа и этилацетата (или только с 5 мл хлороформа). Отделенный после центрифугирования органический слой фотометрируют при $\lambda = 540$ нм.

2.4.3.4. Определение АПАВ фотоколориметрическим методом с применением индикатора Азур А или метиленового синего*

Метод основан на взаимодействии АПАВ с красителем Азур А с образованием растворимого в хлороформе комплекса синего цвета. Интенсивность окраски хлороформного раствора комплекса зависит от содержания АПАВ в исследуемой пробе и измеряется колориметрически.

Метод применим для определения АПАВ в водных растворах, а также в воде водоемов при концентрациях ПАВ менее 1 мг/л.

* Wang L. K., Langley D. F.//New England Water Works Association. 1975. V. 89. № 4. P. 301—314.

Приготовление растворов. Раствор линейного алкилбензол-сульфоната (ЛАС) концентрации 1 мг/мл. Растворяют 1 г ЛАС в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л. Раствор хранят в холодильнике.

Стандартный раствор ЛАС. 50 мл раствора ЛАС разбавляют дистиллированной водой до 1 л.

Краситель Азур А. Растворяют 400 мг Азура А и 50 мл 1 н. раствора серной кислоты в 500 мл дистиллированной воды и доводят объем раствора до 1 л.

Буферный раствор. Смешивают 250 мл 0,5 М лимонной кислоты и 250 мл 0,2 М динатрийортофосфата.

Определение концентрации ЛАС. Аликвотное количество исследуемого раствора помещают в делительную воронку и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Добавляют 1 мл реактива Азур А, 5 мл буферного раствора и 25 мл хлороформа. Закрывают воронку пробкой и сильно встряхивают ее в течение 30 с, дают отстояться 5 мин. Хлороформ отделяется от воды и находится в нижнем слое. Закрепляют клином пробку из стекловолкна в стволе фильтровальной воронки, помещают воронку над чистой кюветой (толщина поглощающего слоя — 1 см) и фильтруют слой хлороформа через стекловолкно для удаления из него воды. Собирают хлороформный слой в кювете и определяют его оптическую плотность (или пропускание) при $\lambda = 623$ нм относительно чистого хлороформа.

Концентрацию ЛАС находят с помощью градуировочного графика.

Построение градуировочного графика. Готовят серию стандартных растворов. Для этого в делительные воронки помещают 0; 0,50; 1,00; 1,50; 2,00; 2,50 и 3,00 мл стандартного раствора ЛАС и до 50 мл воду. Затем каждый раствор обрабатывают по описанной выше методике. Строят градуировочную кривую: концентрация ЛАС в растворе (мг/л) — оптическая плотность (или пропускание) раствора.

Примечания. 1. Для получения градуировочной кривой в качестве стандартного вещества может быть использован не только ЛАС, но и другие анионные ПАВ.

2. Вместо индикатора Азура А можно применять индикатор метиленовый синий, приготовленный следующим образом: 625 г метиленового синего растворяют в 400 мл дистиллированной воды, затем постепенно добавляют 10 мл концентрированной серной кислоты и взбалтывают смесь до полного растворения; разбавляют раствор до 500 мл.

3. При использовании метиленового голубого оптимальная длина волны, дающая максимальную оптическую плотность, составляет 653 нм.

4. Построение градуировочных кривых нужно проводить с теми же растворами ПАВ, что и само определение.

2.4.3.5. Анализ алкилсульфатов и динатриевых солей эфиров сульфоянтарной кислоты в СМС при их совместном присутствии*

Метод основан на образовании окрашенных комплексов с метиленовым синим водных растворов алкилсульфатов в щелочной среде и динатриевых солей эфиров сульфоянтарной кислоты (ДНС) в кислой среде с последующей экстракцией этих комплексов хлороформом и спектрофотометрировании их при 652 нм.

Входящие в состав СМС триполифосфат натрия, сульфат натрия, оптический отбеливатель определению не мешают.

Навеску исследуемого вещества 0,02—0,2 г (в зависимости от содержания ПАВ) растворяют в 100 мл дистиллированной воды. В делительную воронку вместимостью 100 мл наливают 20 мл раствора Na_2HPO_4 для нейтрализации раствора метиленового синего, 1 мл исследуемого раствора и тщательно перемешивают, приливают 15 мл хлороформа и встряхивают в течение 1 мин. Отстаивают и сливают хлороформный слой в другую делительную воронку на 200 мл, куда предварительно налито 8 мл кислого раствора метиленового синего.

Экстракцию следует проводить до полного обесцвечивания хлороформной вытяжки (2—3 раза). Содержимое второй воронки экстрагируют хлороформом в два приема. Хлороформные вытяжки собирают в сухую взвешенную колбу. После взвешивания раствор хорошо перемешивают и фотометрируют одновременно с холостым раствором, приготовленным аналогично рабочему раствору, в который вместо 1 мл исследуемого вещества приливают 1 мл воды.

Массовую долю (x , %) алкилсульфатов определяют по формуле:

$$x = AMV \cdot 10 / (\epsilon l p).$$

Здесь A — оптическая плотность при 652 нм; M — средняя молекулярная масса алкилсульфата; V — объем хлороформа, мл; ϵ — средний молярный коэффициент поглощения алкилсульфата, л/(моль·см); l — толщина поглощающего слоя, см; p — навеска исследуемого вещества, г.

Для определения ДНС раствор в делительной воронке, в которой производили извлечение алкилсульфатов, подкисляют серной кислотой до $\text{pH} = 1 \div 1,5$. После этого становится возможным извлечение ДНС с помощью метиленового синего. Встряхивают содержимое воронки с 15 мл хлороформа в течение 1 мин. Хлороформный слой сливают в предварительно взвешенную сухую колбу. Экстракцию проводят 2—3 раза до обесцвечивания хлороформной вытяжки. Взвешивают колбу для определения объема хлороформа, хорошо перемешивают содержимое и фотометрируют при 652 нм по отношению к холостому раствору. В случае помутнения исследуемого раствора рекомендуется добавлять к нему 1 мл этилацетата.

* Тембер Г. А., Герасимова Н. Т., Глухова Л. Ю. // Нефтепереработка и нефтехимия, НТРС. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1974. № 1. С. 51—54.

Массовую долю (x , %) ДНС рассчитывают по той же формуле, которую используют при определении алкилсульфата, подставляя соответствующие значения M и ϵ .

Молярный коэффициент поглощения для первичных и вторичных алкилсульфатов равен 88 и для ДНС — 105 л/(моль·см) (спектрофотометры СФ-10, СФ-4). Время одного определения не превышает 15 мин.

Для определения ПАВ с метиленовым синим наряду со спектрофотометрами могут быть использованы фотоколориметры. В этом случае необходимо предварительное определение молярных коэффициентов поглощения.

2.4.3.6. Определение маслорастворимых алкилбензолсульфонатов методом ИК-спектрофотометрии*

Метод ИК-спектрофотометрического определения алкилбензолсульфонатов (АБС) в производственных образцах основан на измерении поглощения растворов АБС в тетрахлорметане (четырёххлористом углероде) в максимуме полосы асимметричных валентных колебаний сульфогруппы около 1220 см^{-1} .

При использовании метода двухфазного титрования для определения АБС затруднено установление конца титрования при анализе окрашенных в темно-коричневый цвет образцов. Предлагаемая методика позволяет определять АБС в интервале концентраций 5—50 г/л в технических продуктах и их масляных растворах. Методика может быть использована для определения алкилбензолсульфокислот на стадии сульфирования нефтяных масел или алкилбензолов. Определению АБС не мешают парафиновые углеводороды, нефтяные масла, алкилбензолы. Определение можно проводить на любом инфракрасном спектрофотометре, обеспечивающем регистрацию волновых чисел в интервале $1200—1400 \text{ см}^{-1}$.

Навеску АБС 0,2—0,5 г (точность взвешивания 0,0002 г) растворяют в тетрахлорметане в колбе вместимостью 25 мл. Регистрируют ИК-спектр полученного раствора относительно CCl_4 в интервале волновых чисел $1200—1370 \text{ см}^{-1}$. Рассчитывают оптическую плотность в максимуме полосы поглощения около 1220 см^{-1} по методу базисной линии. Базисную линию проводят параллельно оси волновых чисел (длины волны) из точки максимума около 1330 см^{-1} .

Массовую долю (x , %) АБС в технических продуктах рассчитывают по формуле:

$$x = 2,5AM/(\epsilon l p) = 2,5A/(\kappa l p).$$

Здесь A — оптическая плотность; M — молярная масса эквивалента АБС, г/моль; ϵ — молярный коэффициент поглощения АБС, л/(моль·см); l — толщина поглощающего слоя, см; p — навеска, г; κ — удельный коэффициент поглощения АБС, л/(г·см).

Молярные коэффициенты поглощения АБС не зависят от значения молярной массы эквивалента. Так, при M_m равном

* Щербик А. К., Кутузова В. И., Жуков Д. А. // Методы анализа и контроля качества продукции. М.: НИИТЭХим, 1986. Вып. 7. С. 10—11.

464, 509, 580 г/моль молярный коэффициент поглощения равен соответственно 390, 396, 380 л/(моль·см). Продолжительность анализа 30 мин.

2.4.3.7. Экспресс-метод определения активной основы в нефтяных сульфонатах натрия *

Определение осуществляют методом ИК-спектрофотометрии в максимуме полосы поглощения $1060 \pm 10 \text{ см}^{-1}$, отнесенной к симметричным валентным колебаниям группы $-\text{SO}_2$.

Навеску исследуемого образца растворяют в тетрахлорметане CCl_4 (или хлороформе) и регистрируют ИК-спектры раствора в области $1300-1370 \text{ см}^{-1}$ при толщине поглощающего слоя 0,01 см. Поглощение соответствующего растворителя компенсируется. Определяют оптическую плотность в максимуме полосы поглощения 1060 см^{-1} по методу базисной линии, проведенной как касательная к минимумам полосы.

Массовую долю (x , %) активной основы определяют по формуле:

$$x = AV / (\kappa l p \cdot 10).$$

Здесь A — оптическая плотность; V — объем фотометрируемого раствора, мл; κ — удельный коэффициент поглощения, л/(г·см); l — толщина поглощающего слоя, см; p — навеска, г.

Коэффициент κ определяют для каждого конкретного вида сырья. При этом активную основу выделяют по ASTM D 2548—69.

2.4.3.8. Определение алкилсульфоната натрия фотоколориметрическим методом **

Предварительно выделяют алкилмоносульфонат из технического продукта методом тонкослойной хроматографии (ТСХ) и затем определяют его содержание с помощью фотоколориметра.

Поскольку молярные коэффициенты поглощения алкилмоно- и алкилди-сульфонатов с молекулярной массой 316 и 418 существенно различаются (более чем в 10 раз), то присутствие небольших количеств алкилди-сульфонатов не оказывает заметного влияния на результаты определения алкилмоносульфоната. Данная методика ТСХ применима для количественного определения алкилмоно- и алкилполисульфоната в техническом продукте, получаемом из парафинов $\text{C}_{14}-\text{C}_{15}$ методом сульфохлорирования, иницированного УФ-светом.

Навеску анализируемого вещества (около 0,2 г) растворяют в 5 мл дистиллированной воды в мерной колбе на 25 мл, доводят до метки ацетоном.

Для выполнения анализа заранее готовят пластинки с закрепленным слоем сорбента: на чистую сухую стеклянную пластинку размером $13 \times 18 \text{ см}$ наносят смесь из 3 г силикагеля марки КСК-2 с 8 мл 2 %-го раствора сульфата аммония равным

* Перов А. А., Герасимова Н. Т. // Нефтепереработка и нефтехимия, НПС. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. № 5. С. 44—45.

** Кучерова А. И., Коновалова А. Н. Нефтепереработка и нефтехимия, НПС. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1978. № 2. С. 39—41.

слоем и сушат на воздухе в течение 30 мин, а затем 3 ч в шкафу при 60 °С.

0,5 мл анализируемого раствора наносят на подготовленную пластинку на расстоянии 15 мм от нижнего ее края пластинки. После испарения растворителя пластинку помещают вертикально в хроматографическую камеру, содержащую смесь растворителей хлороформ — метиловый спирт — серная кислота (0,1 н. раствор) в соотношении 70 : 30 : 6 (по объему). Через 30—35 мин пластинку вынимают из камеры, сушат на воздухе и помещают на 3—5 мин в камеру с парами иода. На пластинке проявляются окрашенные в желтый или бурый цвет полоски. Отмечают полосу с $R_f = 0,6$, соответствующую алкилмоносульфонату, и освобождают пластинку от иода, нагревая ее ИК-лампой, затем переносят в стакан, приливают 20—30 мл кипящей дистиллированной воды, перемешивают и фильтруют в мерную колбу на 200 мл через фильтр с синей лентой. Промывают силикагель кипящей водой 5—6 раз, затем переносят его на фильтр и промывают горячей водой до общего объема жидкости в колбе около 200 мл, доводят объем до метки дистиллированной водой и перемешивают.

10 мл полученного раствора помещают в делительную воронку, содержащую 15 мл дистиллированной воды, приливают 10 мл фосфатного буферного раствора, добавляют 5 мл нейтрального раствора метиленового синего, 25 мл хлороформа, содержимое воронки тщательно перемешивают, вносят 7 мл кислого раствора метиленового синего и снова перемешивают. После расслоения раствор фильтруют через фильтр с белой лентой в мерную колбу на 50 мл. Экстракцию повторяют еще двумя порциями хлороформа по 10 мл, фильтруя экстракты в ту же колбу, доводят объем до метки, измеряют оптическую плотность на фотоколориметре с красным светофильтром в кюветах с толщиной поглощающего слоя 10 мм.

В аналогичных условиях строят градуировочную кривую в интервале массовых долей 0—5 % чистого алкилмоносульфоната. Молярные коэффициенты светопоглощения алкилмоносульфонатов с молекулярными массами 316 и 418 равны соответственно 58, 500 и 4950 л/(моль·см).

Затем определяют суммарное содержание алкилсульфонатов известным методом. Суммарное содержание алкилди- и алкилполисульфонатов вычисляют по разности между вторым и первым определением.

2.4.4. Хроматографические методы

2.4.4.1. Анализ АПАВ методом тонкослойной хроматографии *

В основу метода ТСХ положена различная адсорбционная способность АПАВ на силикагеле и растворимость их в системе растворителей. Изменяя

* Гаевой Г. М., Козлова В. К., Земенкова Ю. В. и др. // Нефтепереработка и нефтехимия, НТРС, М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1974, № 9, С. 12—14.

полярность системы растворителя, удается разделить смеси АПАВ. В данной работе показана возможность разделения продуктов сульфирования лаурилового спирта и 1-додецена.

В качестве сорбента используют силикагель марок АСК и КСК с размером частиц 150—200 мкм, а кроме того — силикагель для тонкослойной хроматографии марки ЛС₂₅₄ с 10 % гипса. Сорбционную массу готовят в виде суспензии, смешивая силикагель с водой или в случае использования модифицированных слоев — 0,2 %-м раствором сульфата аммония в отношении 1 : 2. После нанесения слоя на пластинки их высушивают при комнатной температуре в течение 4—5 ч, а затем активируют при 60 °С в сушильном шкафу в течение 20 мин. На пластинках образуется слой, соответствующий 2—3-й степени активности по Брокману. Для разделения олефинсульфонатов пластинки сушат на воздухе в течение 12 ч.

Разделение веществ проводят методом восходящей хроматографии в стеклянных камерах с плоским дном, закрытых шлифованной крышкой или стеклом. Для насыщения камеры парами растворителей к задней ее стенке прикрепляют лист фильтровальной бумаги, смоченной растворителями.

1—2 %-е растворы продуктов в органическом растворителе наносят на пластинки по 0,1—0,2 мл в виде пятен (при качественном определении) или 2—4 мл в виде полос (при количественном определении). Хроматографирование проводят на стеклянных пластинках размером 15 × 20 или 20 × 20. Жидкость по слою сорбента поднимают на 10—15 см. Пластинки высушивают в сушильном шкафу в токе воздуха при 50—80 °С. Проявление пятен или полос на хроматограмме наблюдают после обработки парами иода или водно-спиртовым раствором родамина 6Ж.

Как показывает хроматограмма, высушенный образец пасты лаурилсульфата, полученного сульфатированием лаурилового спирта серной кислотой, содержит монолаурилсульфат, непрореагировавший спирт, а также небольшие количества дилаурилсульфата и дилаурилового эфира. При этом последние два компонента движутся вместе с фронтом растворителя и значения их R_f почти одинаковы. Присутствие каждого из них можно обнаружить по различию в окраске пятен с помощью УФ-света. Пятна дилаурилового эфира имеют синеватое свечение, а дилаурилсульфата — ярко-розовое.

Более четкое разделение обеспечивает система растворителей этилацетат — метиловый спирт — аммиак как на модифицированных слоях, так и на обычных. Эта система позволяет снизить R_f монолаурилсульфата и определить значение R_f дилаурилового эфира и дилаурилсульфата.

Наиболее удовлетворительные результаты по разделению всей кислой смеси продуктов реакции сульфатирования лаурилового спирта получены в системе растворителей изопропиловый спирт, насыщенный аммиаком, — хлороформ. В данном

случае органическая часть реакционных смесей содержит в своем составе непрореагировавший спирт и дилаурилсульфат. Первое пятно на выходе образовано лаурилсульфокислотой, что можно подтвердить элюированием продукта с силикагелем и потенциометрическим титрованием в ацетоне.

На пластинках большего размера, например 25 × 25 см, можно получить количество продуктов, достаточное для элюирования их с силикагелем и идентификации с помощью ИК-спектроскопии или других методов.

Аналогично хроматографируют в системе растворителей хлороформ — метиловый спирт — 0,1 н. раствор H₂SO₄ продукты

ТАБЛИЦА 2.2. Значения R_f в различных системах растворителей

Вещество	Система растворителей				
	хлороформ — метиловый спирт 0,1 н. H ₂ SO ₄ (70 : 30 : 5)	этилацетат — метиловый спирт — аммиак (90 : 15 : 10)	изопропиловый спирт, насыщенный аммиаком, — хлороформ (50 : 50)	ацетон — петролейный эфир (4 : 1)	изопропиловый спирт — хлороформ — метиловый спирт — аммиак (10 : 10 : 5 : 2)
Лауриловый спирт	0,84	0,72	0,84	0,66	0,87
Лаурилсульфат натрия	0,67	0,21	—	0	0,44
Дилаурилсульфат	0,96	0,84	0,92	0,81	—
Дилауриловый эфир	0,99	0,94	—	—	—
Дилаурилсульфокислота	—	—	0,25	—	—
Додецен	0,85	—	—	—	—
Додеценмоносульфонат	0,52	0,39	—	—	0,36
Додецендисульфонат	0,36	0,28	—	—	—
Додеценполисульфонаты	0,24	0,22	—	—	—

сульфирования индивидуальных α-олефинов. Значения R_f увеличиваются с возрастанием длины углеводородного радикала как для α-олефинов, так и для моно-, ди- и полисульфонатов.

В табл. 2.2 приведены значения R_f в различных системах растворителей лаурилового спирта и 1-додецена и их производных.

2.4.4.2. Ускоренный анализ α-олефинсульфонатов методом жидкостного распределительного хроматографического разделения [15, с. 206]

Метод основан на выделении индивидуальных веществ из α-олефинсульфонатов посредством жидкостного распределительного хроматографического разделения на силианизированном силикагеле. Водным раствором пропилового спирта из колонки вымывают смесь ди- и полисульфонатов, сульфатосульфоноватов и сульфата натрия (первая фракция элюата), моносульфонатов (вторая фракция элюата). Контроль эффективности жидкостного хроматографического разделения осуществляют методом ТСХ, а содержание сульфата натрия в первой фракции элюата определяют титрованием.

Приготовление силикагеля. Силикагель силианизированный или силикагель G готовят, нанося слой толщиной около 0,3 мм

на стеклянные пластинки и обрабатывают 2,5 %-м раствором $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ до влажного состояния. Слой силикагеля на пластинке сушат 1 ч в сушильном шкафу при 110°C . (Можно использовать готовые пластинки Silufol.)

Подготовка хроматографической колонки. Установка для ионообменной хроматографии представляет собой стеклянную хроматографическую колонку размером 130×30 мм, снабженную напорной склянкой и впаянным внизу стеклянным фильтром. В колбе вместимостью 100 мл смешивают 20 г силанизированного силикагеля с 50 мл смеси изопропиловый спирт — вода (3 : 7) и заполняют полученной суспензией хроматографическую колонку. Колбу промывают этой же смесью растворителей и заливают на верх слоя силикагеля, не допуская полного впитывания растворителей в слой. Затем насыпают слой речного песка на высоту около 15 мм (песок предварительно очищен обработкой кислотой и прскален).

Проведение анализа. Навеску фракции, содержащую около 1,25 г сухого вещества, вносят в мерную колбу вместимостью 25 мл, растворяют в смеси изопропиловый спирт — вода (3 : 7) и доводят объем до метки этой же смесью. Отбирают пипеткой 2 мл раствора и вносят в колонку с силанизированным силикагелем. После впитывания раствора пробы колонку промывают смесью изопропиловый спирт — вода и отбирают элюат со скоростью 2 мл/мин следующими фракциями: 35 мл, две фракции по 5 мл (промежуточные), 100 мл. Все фракции элюата упаривают на водяной бане, остатки сушат 30 мин в сушильном шкафу при 105°C и после охлаждения и смешения со смесью бутиловый спирт — ацетон в соотношении 3 : 2 (к 150 мл этой смеси добавляют 20 мл дистиллированной воды) фильтруют через объемный фильтр для отделения вымытой из колонки кремниевой кислоты. Осадки промывают той же смесью 5—6 раз порциями по 5 мл, и фильтрат выпаривают во взвешенных фарфоровых чашках (диаметром 60 мм — для первых трех фракций элюата, 80 мм — для четвертой). Полученные остатки выдерживают 30 мин в сушильном шкафу при 105°C и после охлаждения в эксикаторе взвешивают.

Остатки анализируют методом ТСХ для определения эффективности жидкостного хроматографического отделения динилсульфонатов, сульфатосульфонов от моносулфонатов. Для этого на линии старта пластинки с силикагелем, пропитанным $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, наносят 2 мл 2 %-го раствора исследуемого остатка в смеси изопропиловый спирт — вода (1 : 1). После выдерживания пластинки в сушильном шкафу при 105°C в течение 5 мин и охлаждения хроматографируют при комнатной температуре до высоты 150 мм смесью хлороформ — этиловый спирт — 0,1 н. раствор серной кислоты (80 : 19 : 1). Пластинку сушат током воздуха, обрызгивают раствором серной кислоты и выдерживают в сушильном шкафу при 150°C до появления черных пятен. Составляющие исследуемых фракций располага-

ются на пластинках по степени увеличения Rf : олефинди- и полисульфонаты (0, 0), оксиалкандисульффонаты (0,02), олефин-моносульфонаты (0,13), оксиалкилмоносульфонаты (0,27). Промежуточные фракции жидкостного хроматографирования в соответствии с результатами анализа методом ТСХ распределяются между основными группами соединений из первой и четвертой фракции элюата.

Массовую долю сульфата натрия (x , %) в ди- и полисульфонатах (в процентах от исходной навески пробы) определяют титрованием остатка первой фракции элюата раствором хлорида натрия или нитрата свинца в присутствии дитизона. Выход (%) ди- и полисульфонатов (B_1), а также моносульфонатов (B_2) рассчитывают по формулам:

$$B_1 = [(m_1 + m_2) \cdot 100/p] - x; \quad B_2 = (m_4 + m_3) \cdot 100/p.$$

Здесь m_1 — масса остатка первой фракции элюата, г; m_2 и m_3 — соответственно массы дисульффонатов и моносульфонатов, содержащихся в остатках второй и третьей фракций элюата (по данным ТСХ), г; p — навеска пробы исследуемой фракции, г; m_4 — масса остатка четвертой фракции элюата, г.

Метод ТСХ в сочетании с фотоденситометрическим определением концентрации веществ в пятнах, полученных в результате проявления слоя путем обугливания парами SO_3 , позволяет также осуществлять ускоренный анализ исходных фракций α -олефинсульфонатов с целью определения олефинсульфонатов и оксиалканмоносульфонатов.

2.5. НЕИОНОГЕННЫЕ ПАВ

2.5.1. Весовой метод

2.5.1.1. Гравиметрическое определение НПАВ осаждением гетерополикислотами [9, с. 688; 14, с. 104]

Гравиметрический анализ НПАВ основан на их способности образовывать комплексы с гетерополикислотами в присутствии электролита. В этом случае НПАВ ведут себя подобно КПАВ. Для гравиметрического определения аддуктов используют кремневольфрамовую, фосфорновольфрамовую кислоты. Фосфорновольфрамовая кислота предпочтительнее фосфорномолибденовой; образующийся осадок легко отделяется фильтрованием через 2—3 ч, тогда как при анализе с фосфорномолибденовой кислотой требуется более длительное выдерживание. Самым плохим осадителем является кремневольфрамовая кислота. Важной особенностью метода является то, что НПАВ, присутствующие в комплексном соединении, полностью разлагаются и результаты анализа не зависят от типа лиофильной группы.

Определению мешают КПАВ, которые взаимодействуют с гетерополикислотами. Перед проведением анализа их необходимо удалить с помощью ионного обмена или экстракцией подходящим растворителем.

Определение с фосфорномолибденовой кислотой. К 250 мл пробы, содержащей не более 100 мг определяемого НПАВ, добавляют 5 мл соляной кислоты (1:4), 5 мл 10 %-го раствора хлорида бария, 5 мл 10 %-го раствора фосфорномолибденовой кислоты и 150 мл воды, смесь кипятят до образования желтого

осадка и оставляют стоять на ночь. Отфильтрованный на стеклянном фильтре осадок промывают водой и сушат при 100 °С до постоянной массы.

Определение с фосфорновольфрамовой кислотой. К пробе (10—200 мг) растворенного в 200 мл воды оксигидрированного соединения прибавляют 10 мл 10 %-й HCl и 10 мл 10 %-го водного раствора BaCl₂. Смесь нагревают до кипения, прибавляют 10 мл 10 %-го водного раствора P₂O₅·12WO₃·H₂O и кипятят еще 1—2 мин для укрупнения образующегося осадка. Пробу оставляют на 2—3 ч, затем фильтруют через пористый стеклянный фильтр № 3, промывают осадок водой (100 мл) и высушивают до постоянной массы при 105 °С.

Массовую долю (x, %) НПАВ в растворе рассчитывают по формуле:

$$x = (m_1 - m_2) \cdot 100/p.$$

Здесь m_1 — масса полученного сухого остатка до прокаливании, г; m_2 — масса сухого остатка после прокаливании, г; p — навеска испытуемого вещества, г.

Сухой остаток, полученный с применением фосфорновольфрамовой кислоты и BaCl₂ можно прокалить при 650—700 °С и снова взвесить. Потеря массы при этом будет соответствовать содержанию аддукта в пробе. Образующийся комплекс не имеет стехиометрического состава. Неорганической составляющей в нем является 3BaO·P₂O₅·24WO₃.

2.5.1.2. Анализ НПАВ в воде методом осаждения [15, с. 283]

Метод основан на обработке оксигидрированного соединения модифицированным реактивом Драгендорфа, центрифугировании выпадающего осадка и определении содержания НПАВ по высоте осадка в капилляре (по градуировочному графику).

Метод применим для определения полноксигидрированных соединений при их содержании в воде от $1 \cdot 10^{-5}$ до $1 \cdot 10^{-3}$ %.

Приготовление реактива Драгендорфа. Раствор 1. Растворяют 1,7 г BiO(NO₃)·H₂O в 20 мл ледяной уксусной кислоты, и в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят раствор до метки дистиллированной водой.

Раствор 2. Растворяют 40 г нодида калия в 100 мл воды.

Раствор 3. Растворяют 20 г хлорида бария в воде, и в мерной колбе вместимостью 100 мл доводят раствор до метки водой.

Осаждающий реактив. В мерной колбе на 1000 мл смешивают растворы 1 и 2, приливают 200 мл ледяной уксусной кислоты и доводят раствор до метки водой. Отбирают 100 мл полученного раствора и смешивают его с 50 мл раствора 3. Приготовленный осаждающий реактив хранят в темной склянке с пришлифованной пробкой. Срок годности его около 14 дней.

Емкость для центрифугирования осадка двойных солей при определении НПАВ в воде представлена на рис. 2.2.

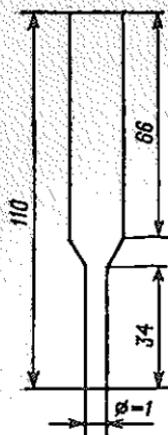


Рис. 2.2. Пробирка для центрифугирования осадка двойных солей.

Построение градуировочного графика. Строят кривую по пробам воды с известным содержанием (от $1 \cdot 10^{-3}$ до $1 \cdot 10^{-5}$ %) тех НПАВ на основе оксида этилена, которые присутствуют в исследуемой воде. На координатах откладывают высоту осадка в капилляре и массовую долю НПАВ в воде. В приведенных условиях осаждения при массовой доле НПАВ в воде $1 \cdot 10^{-5}$ % высота осадка составляет около 2 мм, при $2 \cdot 10^{-5}$ % — около 4 мм и т. д.

Определение содержания НПАВ. Предварительно определяют примерное содержание НПАВ в исследуемой воде. Для этого из профильтрованной и доведенной до $pH = 7$ пробы воды отбирают пипеткой 5 мл и смешивают в колбе с 5 мл осаждающего реактива. По времени образования и количеству выпавшего осадка определяют область содержания НПАВ. Если она лежит за пределами оптимальных для данного метода значений ($1 \cdot 10^{-3}$ — $1 \cdot 10^{-5}$ %), необходимо провести концентрирование и разбавление анализируемой пробы.

В делительной воронке вместимостью 250 мл с шлифованной пробкой смешивают 100 мл исследуемой пробы воды и 100 мл 2-бутанона и интенсивно встряхивают смесь 1 мин. После отстаивания переводят верхний слой бутанона в чашку и выпаривают на водяной бане досуха. К остатку приливают 4 мл дистиллированной воды и после его растворения количественно переводят раствор в емкость для центрифугирования, промыв чашку 2 мл воды. Вливают в емкость для центрифугирования 6 мл осаждающего раствора, содержимое тщательно перемешивают и центрифугируют при частоте вращения 3000 об/мин в течение нескольких минут. Если часть осадка выпала на переходе между широкой и узкой частью емкости, осадок механически отделяют тонкой платиновой проволокой и центрифугируют повторно. При низких содержаниях НПАВ ($5 \cdot 10^{-5}$ — $1 \cdot 10^{-4}$ %) центрифугирование начинают после появления частиц осадка в растворе. Линейкой с ценой деления 0,5 мм определяют высоту осадка в капилляре.

2.5.1.3. Определение содержания полиэтиленгликолей в НПАВ экстракцией их 2-бутанолом [5, с. 336]

Метод основан на экстракции 2-бутанолом НПАВ из водного раствора. Полиэтиленгликоли остаются в водной фазе, в которой их определяют в виде сухого остатка.

Навеску НПАВ около 5 г, взвешенную с точностью до 0,0002 г, растворяют в 40 мл горячей дистиллированной воды и переносят в экстрактор с холодильником Либиха длиной 30 см.

В колбу наливают 200 мл 2-бутанона, соединяют ее с экстрактором и нагревают. Продолжительность экстракции 2,5 ч от начала кипения бутанона. Затем систему охлаждают до 30—40 °С и раствор из экстрактора переносят в делительную воронку. После разделения слоев в делительной воронке нижний (водный) слой сливают в фарфоровую чашку, выпаривают воду и остаток высушивают в сушильном шкафу при 105 °С до постоянной массы.

Массовую долю (x , %) полиэтиленгликолей вычисляют по формуле:

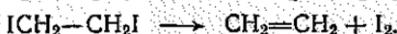
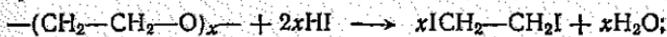
$$x = m \cdot 100/p.$$

Здесь m — масса сухого остатка, г; p — навеска испытуемого вещества, г.

2.5.2. Титриметрические методы

2.5.2.1. Определение степени оксиэтилирования иодометрическим титрованием [5, с. 334]

Метод основан на взаимодействии оксиэтилированных соединений с подоводородной кислотой с выделением свободного иода и последующем титровании иода стандартным раствором тиосульфата натрия в присутствии крахмала. Иодоводородная кислота образуется в процессе определения при взаимодействии иодида калия с ортофосфорной кислотой: $3KI + H_3PO_4 \rightarrow 3HI + K_3PO_4$. При действии иодоводородной кислоты на оксид этилена протекают следующие реакции:



Анализ проводят в приборе, изображенном на рис. 2.3, в атмосфере CO_2 , чтобы избежать окисления иодид-иона. Перед проведением анализа соединяют газоотводную трубку с холодильником и с жидкостным затвором (с 20 %-м раствором иодида калия). В колбу вставляют капилляр и закрепляют его на отводе колбы эластичным отрезком каучуковой трубки. После того, как прибор собран и закреплен на штативе, над глицериновой баней, систему продувают диоксидом углерода. Сначала открывают основной вентиль на баллоне, а затем медленно открывают редукционный вентиль. Систему продувают 10—15 мин, одновременно включают электроплитку для нагревания глицериновой бани.

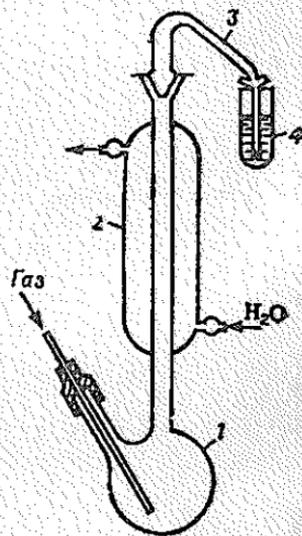


Рис. 2.3. Прибор для определения оксида этилена: 1—реакционная колба с боковым отводом для пропуска CO_2 ; 2—холодильник Либиха; 3—газоотводная трубка; 4—жидкостной затвор с 20 %-м раствором KI.

Через 10 мин в колбу через боковой отвод вводят навеску анализируемого вещества от 20 до 90 мг в зависимости от предполагаемого содержания оксида этилена в веществе (8—30 %). Навески для анализа берут по разности масс. При анализе жидких веществ навеску подают из капельницы с пипеткой (2—3 капли). Затем через верх холодильника вводят 2,5 г кристаллического иодида калия и 3 мл ортофосфорной кислоты. После этого начинают пропускать через холодильник воду и колбу опускают в глицериновую баню. Уровень глицерина должен доходить до отвода колбы. Уменьшают ток газа до 1—2 пузырьков в 1 с и нагревают содержимое колбы при 160 °С в течение 1 ч. Затем приподнимают колбу над глицериновой баней и дают остыть до комнатной температуры.

Содержимое колбы осторожно, но быстро сливают в плоскодонную колбу со шлифом и закрывают пробкой. Прибор промывают несколькими порциями дистиллированной воды, которую сливают в ту же колбу. Раствор в колбе титруют 0,1 н. раствором тиосульфата натрия, применяя в качестве индикатора 1 %-й раствор крахмала. Одновременно с рабочим опытом ставят контрольный.

Массовую долю (x , %) оксида этилена вычисляют по формуле:

$$x = (V_1 - V_2) \cdot 0,0022K \cdot 100/p.$$

Здесь V_1 и V_2 — объемы 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, израсходованные на титрование в рабочем и контрольном опытах соответственно, мл; 0,0022 — масса оксида этилена, соответствующая 1 мл 0,1 н. раствора тиосульфата натрия, г; K — коэффициент поправки к раствору тиосульфата натрия; p — навеска испытуемого вещества, г.

Расхождение между параллельными определениями не должно превышать 1 % (абс.). За результат принимают среднее из трех определений.

2.5.2.2. Определение НПАВ потенциометрическим титрованием с использованием молибденфосфорной кислоты *

Метод основан на реакции комплексообразования НПАВ с молибденфосфорной кислотой. Осаждение НПАВ проводят в водно-спиртовой солянокислой среде с избытком молибденфосфорной кислоты, которую затем оттитровывают диантипирилметаном (ДАМ) потенциометрически с использованием катодно-поляризованного платинового электрода.

Методика пригодна для определения НПАВ в моющих, чистящих и অপ্রেটিрующіх композиціях.

Навеску или аликвотную часть водного раствора вещества, содержащего 15—25 мг НПАВ, помещают в стакан, добавляют 5 мл 0,5 н. раствора HCl, 3 мл 10 %-го раствора BaCl₂, 18—20 мл этилового спирта, пипеткой вносят 2,5—3,5 мл 0,01 M

* Винников Ю. Я., Костарева Л. А., Дровнева Р. П. // Методы анализа и контроля качества продукции. М.: НИИТЭХим, 1981, № 6. С. 30—31.

раствора молибденфосфорной кислоты и титруют потенциометрически 0,03 М раствором ДАМ, предварительно установив плотность тока поляризации на платиновом электроде 10 мкА/см². Титрование проводят на потенциометре рН-121 или рН-340 с электродами: платиновым ЭПВ-1 и хлорсеребряным ЭВЛ-1. Вблизи точки эквивалентности титрант добавляют порциями по 0,02 мл. Точку эквивалентности определяют по небольшому скачку потенциала, который наблюдается от добавления равных объемов титранта.

Для определения оксиэтильных групп в НПАВ строят градуировочный график в координатах: 0,01 М раствор молибденфосфорной кислоты (МФК)—0,03 М раствор ДАМ (в мл).

Массовую долю (x , %) оксиэтильных групп рассчитывают по формуле:

$$x = (V_1 - V_2) \cdot 0,00662 \cdot 100/p.$$

Здесь V_1 — объем точно 0,01 М раствора МФК, добавленного к пробе, мл; V_2 — объем точно 0,01 М раствора МФК, соответствующего по градуировочному графику объему 0,03 М раствора ДАМ, израсходованному на титрование, мл; 0,00662 — масса оксиэтильных групп, соответствующая 1 мл точно 0,01 М раствора МФК, г; p — навеска пробы, г.

2.5.2.3. Анализ НПАВ методом Шенфельда (осаждение железистосинеродистой кислотой)

Метод основан на осаждении аддуктов в солянокислых растворах известным количеством железистосинеродистой кислоты, отделении осадка и определении в фильтрате избытка кислоты с помощью сульфата цинка.

Для осаждения 1 моль аддукта со степенью оксиэтилирования, равной 6, требуется примерно 1 моль железистосинеродистой кислоты. Ошибка определения не превышает 8 %, а у аддуктов, содержащих более 9 оксиэтильных фрагментов, не превышает 5 %. Природа гидрофобной части молекулы не влияет на результаты анализа. Определению мешают пероксид бария и КПАВ.

К 100 мл раствора, содержащего не более 0,3 г аддукта, добавляют 10 мл концентрированной HCl (плотность 1,18 г/см³) и 15 г NaCl. Смесь встряхивают до полного растворения соли, затем приливают 5 мл 0,75 М раствора ферроцианида калия, содержащего 0,5 г Na₂CO₃ в 1 л, снова встряхивают и оставляют на несколько минут. Осадок отфильтровывают и промывают 25 мл раствора, приготовленного из 240 г NaCl, 80 мл концентрированной HCl (той же плотности) и 840 мл дистиллированной воды. К фильтрату добавляют 5 мл раствора сульфата аммония (400 г в 1 л), 5 капель 2 %-го ферроцианида калия, 5 капель 1 %-го раствора дифениламина (индикатор) и титруют 0,075 М раствором сульфата цинка.

Содержание НПАВ определяют по предварительно построенному градуировочному графику для каждого аддукта.

2.5.2.4. Анализ НПАВ в речных и сточных водах *

Метод основан на поглощении ПАВ потоком азота, обогащенным этилацетатом, последующем поглощении ПАВ из азотного потока слоем этилацетата, выпаривании раствора, растворении сухого остатка и осаждении его из раствора модифицированным реактивом Драгендорфа с последующим определением в полученном комплексе содержания висмута потенциометрическим титрованием пирролидинтиокарбаматом.

Метод применим для определения НПАВ с содержанием оксидных фрагментов от 6 до 30 в загрязненных и чистых сточных водах и в водоемах.

Приготовление растворов. Реактив Драгендорфа. Получают посредством смешивания (по объему) 2 ч. раствора А и 1 ч. раствора В. Препарат хранят в склянке из темного стекла; годен для применения в течение недели.

Для приготовления раствора А 1,7 г $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$ растворяют в 20 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем раствора водой до 100 мл. В 200 мл воды растворяют 65 г иодида калия. Далее оба раствора смешивают в мерной колбе на 1000 мл, добавляют 200 мл ледяной уксусной кислоты и доводят раствор до метки водой.

Раствор В готовят, растворяя 290 г $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ в воде и доводя объем раствора водой до 1000 мл.

Бромкрезоловый пурпуровый. 0,1 г красителя растворяют в 100 мл этилового спирта.

Раствор тартрата аммония. Смешивают 12,4 г винной кислоты и 18 мл 25 %-го раствора аммиака и доводят объем раствора до 1000 мл.

Ацетатный буферный раствор. Смешивают 120 мл ледяной уксусной кислоты с 40 г гидроксида натрия (оба вещества смешиваются после растворения в воде); объем раствора доводят водой до 1000 мл.

Пирролидинтиокарбамат натрия, 0,0005 н. раствор. Растворяют в воде 103,0 мг пирролидинтиокарбамата натрия, добавляют к нему 10 мл амилового спирта и 0,5 г NaHCO_3 , объем раствора доводят до 1000 мл.

Раствор 1, 0,0005 н. медносульфатный. Растворяют в воде 1,249 г сульфата меди ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) и 50 мл серной кислоты и доводят объем раствора до 1000 мл (при наличии выпавших кристаллов раствором пользоваться нельзя).

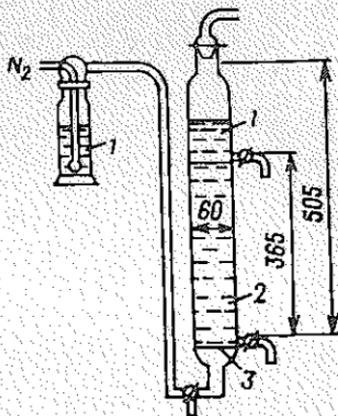
Раствор 2. 50 мл раствора 1 и 10 мл серной кислоты доводят водой до 1000 мл. Концентрация этого раствора точно 0,0005 н.

Определение содержания ПАВ. В прибор для поглощения ПАВ (рис. 2.4) помещают около 5 г твердого гидрокарбоната натрия и анализируемую пробу, профильтрованную через бумажный фильтр, с содержанием НПАВ в ней от 100 до 1000 мкг. Объем воды доводят до края спускного крана. Свер-

* Лурье Ю. Ю., Рыбникова А. И. Химический анализ производственных сточных вод. М.: Химия, 1966. 271 с.

Рис. 24. Прибор для выделения оксигенированных спиртов:

1—этилацетат; 2—проба воды; 3—стеклянная пористая пластинка № 1.



ху осторожно наносят слой этилацетата объемом 100 мл. Через прибор в течение 5 мин пропускают поток азота, насыщенного этилацетатом, со скоростью 50—60 л/ч. Скорость газа должна быть такой, чтобы не возникло турбулизации жидкости на границе раздела фаз (водной и органической), ведущей к образованию эмульсии.

После пропускания газового потока органическую фазу сливают в химический стакан вместимостью 250 мл. Если при пропускании газа граница раздела органической и водной фаз сдвигается вверх, то из нижнего крана сливают столько воды, чтобы граница раздела фаз была ровно на середине верхнего сливного крана. После слива фазы этилацетата слитую воду снова выливают в аппарат. Операцию поглощения ПАВ повторяют еще раз. Фазы этилацетата объединяют. Прежде чем сливать водную фазу, нужно промыть верхнюю часть аппарата 10 мл этилацетата и присоединить этот этилацетат к ранее полученным вытяжкам.

Органическая фаза должна быть без потерь перенесена в химический стакан, при этом несколько миллилитров водной фазы, перенесенной с ней, не мешают определению. После этого водная фаза удаляется. Чтобы избежать загрязнения стеклянного фильтра, ее удаляют через кран, расположенный выше фильтра. Этилацетат, содержащий ПАВ, выпаривают досуха на водяной бане. Для ускорения процесса выпаривания можно направить на поверхность этилацетата поток воздуха или азота. При загрязненных пробах раствор этилацетата перед выпариванием нужно профильтровать через складчатый бумажный фильтр. Фильтр после фильтрования необходимо промыть 50 мл этилацетата и присоединить это количество этилацетата к основному.

Полученный сухой остаток растворяют в 5 мл этилового спирта, добавляют 40 мл воды и 3—5 капель бромкрезолпурпура. Раствор перемешивают магнитной мешалкой и добавляют несколько капель 1%-й соляной кислоты, при этом раствор приобретает желтый цвет. Далее в раствор добавляют 30 мл осаждающего препарата. Осадок образуется только при продолжительном перемешивании. После 20 мин перемешивания осадку дают отстояться в течение 5 мин. Далее производят фильтрование через фарфоровый фильтровальный тигель под вакуумом (с водоструйным насосом). Магнитный дрот, фильтровальный тигель, отсосную склянку промывают 150—

200 мл ледяной уксусной кислоты. Не обязательно количественно переносить осадок из химического стакана в фильтровальный тигель, так как этот осадок будет далее использоваться.

Осадок на фильтре растворяют, добавляя горячий раствор тартрата аммония тремя порциями по 10 мл. Раствор отбирают в чистую отсосную склянку. Порцией 20 мл тартрата аммония смывают стенки химического стакана, в котором проводили осаждение, чтобы растворились остатки осадка. Раствор осадка в тартрате аммония переносят в химический стакан, в котором проводили осаждение, фильтровальный тигель и отсосную склянку промывают водой и присоединяют ее к раствору в стакане. Объем полученного раствора должен составлять 150—200 мл.

При растворении осадка в тартрате аммония раствор может слегка пениться, так как при этом высвобождается ПАВ. Раствор может окисляться ввиду наличия остатков уксусной кислоты после промывания. Поэтому в раствор добавляют несколько капель бромкрезолового пурпурного, перемешивают магнитной мешалкой и с помощью 1 %-го раствора аммиака доводят цвет раствора до фиолетового. Далее доводят рН раствора до 4,6 добавлением 10 мл стандартного ацетатного буферного раствора. Полученный раствор титруют потенциометрически раствором пирролидинтиокарбамата натрия до наступления скачка потенциала. Скорость титрования 2 мл/мин.

Параллельно с определением ПАВ проводят «холостой» опыт. Расход титранта в холостом опыте не должен превышать 1 мл, в противном случае реактивы следует проверить на чистоту относительно тяжелых металлов. Расход титранта в холостом опыте вводят в расчетную формулу.

Для определения фактора перед анализом титруют медно-сульфатный раствор после добавления к нему 100 мл воды и 10 мл стандартного ацетатного буферного раствора (при серийном производстве — один раз в день). Далее рассчитывают фактор:

$$f = 10/v.$$

Здесь v — расход пирролидинтиокарбамата натрия, мл.

Все результаты титрования умножают на f .

Каждое НПАВ обладает фактором, независимым от своей молекулярной массы и длины цепи оксида этилена (ОЭ). Если фактор неизвестен, то его целесообразно отнести к стандартному веществу, в качестве которого применяют ОП-10 (нонил-фенол с 10 моль оксида этилена).

Массу (m , мг) НПАВ в пересчете на ОП-10, содержащуюся в пробе воды, определяют по формуле:

$$m = (V - V_1) f \cdot 54.$$

Здесь V и V_1 — объемы раствора пирролидинтиокарбамата натрия, прошедшие на титрование пробы в рабочем и холостом опытах, мл; f — фактор карбаматного раствора для ОП-10; 54 — фактор пересчета для ОП-10.

2.5.2.5. Определение гидроксильного числа высших жирных спиртов *

Метод является одной из модификаций известного метода определения гидроксилсодержащих соединений ацилированием их уксусным ангидридом в присутствии хлорной кислоты в качестве катализатора. Выделившуюся уксусную кислоту оттитровывают.

Навеску спирта 0,31 г (точность взвешивания 0,0002 г) помещают в сухую колбу с притертой пробкой вместимостью 100 мл, приливают 0,8—1 мл уксусного ангидрида и 0,03 мл хлорной кислоты из микробюретки. Колбу закрывают пробкой и помещают на лабораторный встряхиватель для перемешивания реакционной массы в течение 25 мин. Добавляют 20 мл дистиллированной воды и продолжают встряхивать еще 20 мин. Затем добавляют 10 мл хлороформа и титруют в присутствии фенолфталеина 0,5 н. спиртовым раствором гидроксида калия до устойчивой розовой окраски. Параллельно проводят контрольный опыт без навески анализируемого спирта.

Гидроксильное число анализируемого спирта (X , мг КОН на 1 г спирта) рассчитывают по формуле:

$$X = (V - V_1) \cdot 28,05/p + X_1.$$

Здесь V и V_1 — объемы 0,5 н. спиртового раствора КОН, израсходованные на титрование в контрольном и рабочем опытах соответственно, мл; 28,05 — масса КОН, соответствующая 1 мл точно 0,5 н. спиртового раствора КОН, мг; p — навеска спирта, г; X_1 — кислотное число анализируемого спирта, определенное в отдельной навеске, мг КОН на 1 г спирта.

2.5.2.6. Определение кислотного и эфирного чисел жирных кислот [16]

Определение кислотного числа основано на титровании жирных кислот спиртовым раствором щелочи. Эфирное число находят по разности между числом омыления и кислотным числом. Определение числа омыления основано на омылении жирных кислот избытком щелочи и последующем титровании избытка щелочи соляной кислотой.

Навеску дистиллированных кислот $C_{10} \rightarrow C_{16}$ и $C_{17} \rightarrow C_{20}$ около 1,0 г помещают в плоскодонную колбу, растворяют при нагревании в 20 мл нейтрального спирта и титруют 0,5 н. спиртовым раствором КОН в присутствии фенолфталеина до устойчивой слабо-розовой окраски.

Кислотное число (к. ч.) вычисляют по формуле:

$$\text{к. ч.} = VT/p.$$

Здесь V — объем 0,5 н. раствора КОН, пошедший на титрование, мл; T — титр раствора КОН, выраженный в миллиграммах гидроксида калия; p — навеска исследуемых кислот, г.

К раствору после определения кислотного числа прибавляют такой объем 0,5 н. спиртового раствора КОН, чтобы общий

* Минькова З. А., Маслова О. М., Бабаев В. И. // Методы анализа и контроля качества продукции. М.: НИИТЭХим, 1961. № 5. С. 29—30.

расход его вместе с объемом, пошедшим на определение кислотного числа, составил 20 мл. Смесь нагревают в течение 1 ч в колбе с обратным холодильником на водяной бане до 86—90 °С. По окончании нагревания оттитровывают избыток раствора щелочи 0,5 н. раствором соляной кислоты в присутствии фенолфталеина до обесцвечивания.

Параллельно с проведением основного анализа ставят контрольный опыт в тех же условиях, но без навески кислот.

Число омыления (ч. о.) рассчитывают по формуле:

$$\text{ч. о.} = (V - V_1) T / p.$$

Здесь V и V_1 — объемы 0,5 н. раствора соляной кислоты, пошедшие на титрование пробы в контрольном и рабочем опыте, мл; T — титр раствора соляной кислоты, выраженный в миллиграммах гидроксида калия; p — навеска исследуемых кислот, г.

Эфирное число определяют по разности э. ч. = ч. о. — к. ч.

2.5.3. Оптические методы

2.5.3.1. Фотометрическое определение НПАВ в разбавленных растворах с дихлорфлуоресцеином [5, 337]

Определение основано на способности НПАВ образовывать комплексы с раствором дихлорфлуоресцеина в уксусной кислоте и последующем фотометрировании раствора.

Метод применим для определения соединений типа полиэтиленгликолевого эфира нонилфенола при их содержании от 0,2 до 3 мг, а также для определения небольших количеств (несколько частей на миллион частей раствора) неионогенных соединений, содержащих не менее 6 моль оксида этилена.

Отвешивают 100 мг дихлорфлуоресцеина и растворяют в 30 мл ледяной уксусной кислоты (если необходимо, подогревают). Охлаждают, переносят в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят объем до метки ледяной уксусной кислотой. Отбирают пипеткой 2,5 мл этого раствора и переносят в мерную колбу вместимостью 500 мл, содержащую 1,532 г ацетата натрия, растворенного приблизительно в 450 мл дистиллированной воды, и доводят объем раствора дистиллированной водой до метки. Этот раствор устойчив не менее 24 ч. Отбирают пипеткой 25 мл этого раствора и переносят в мерные колбы вместимостью 50 мл, содержащие известное количество (от 0,2 до 3 мг) полиэтиленгликолевого эфира нонилфенола, разбавляют каждый раствор дистиллированной водой с доведением объема до метки и измеряют оптическую плотность при 490 нм по сравнению с дистиллированной водой.

Затем строят график зависимости оптической плотности от концентрации полиэтиленгликолевого эфира нонилфенола. Для определения содержания этого вещества в неизвестном растворе к нему добавляют 25 мл раствора дихлорфлуоресцеина, разбавляют дистиллированной водой до 50 мл и измеряют оптическую плотность. По построенному графику определяют содер-

жание полиэтиленгликолевого эфира нонилфенола в испытуемой пробе.

Для определения очень небольших количеств неионогенных веществ (несколько частей на миллион частей раствора) исследуемую пробу непрерывно экстрагируют эфиром в специальном аппарате, в который первоначально помещают 100 мл исследуемой пробы и 1 г КСl. После экстракции отгоняют эфир и к остатку добавляют 5 мл раствора кобальттиоционата аммония (приготавливают растворением 15 г $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ и 100 г NH_4CNS в 500 мл дистиллированной воды), а затем несколько раз экстрагируют хлороформом. Общее количество хлороформного раствора должно быть 15 мл. Измеряют поглощение этого раствора при 620 нм, и содержание неионогенного вещества определяют по построенному градуировочному графику. Исследуемый раствор должен быть нейтральным.

2.5.3.2. Фотометрическое определение НПАВ с роданидом кобальта [14, с. 107]

Определение основано на способности НПАВ образовывать с роданидом кобальта окрашенный комплекс состава $[\text{CoRO}(\text{CH}_2\text{OCH}_2)\text{N}]^{2+}[\text{Co}(\text{SCN})_4]^{2-}$, экстрагировании комплекса и фотометрировании экстракта.

Метод может быть использован для определения оксигетилированных соединений с содержанием в молекуле от 6 до 20 оксигетильных групп и молекулярной массой 400—1000. (При молекулярной массе 300—400 и 1000—1500 точность результатов снижается.) Для каждой партии ПАВ можно строить калибровочный график, поскольку зависимость интенсивности окраски комплекса от количества оксида этилена носит линейный характер.

Для приготовления роданокобальтаммония растворяют 30 г нитрата кобальта и 200 г роданида аммония в дистиллированной воде и доводят объем до 1 л. В делительную воронку помещают 20 мл полученного реактива и 5 мл пробы, содержащей не более 10 мг НПАВ. После взбалтывания в течение 1 мин и отстаивания в течение 5 мин добавляют 5 мл хлороформа, снова взбалтывают 1 мин, дают слоям разделиться и сливают хлороформ в мерную колбу вместимостью 25 мл через воронку с ватным тампоном, смоченным хлороформом. Экстракцию повторяют еще три раза порциями по 4 мл хлороформа.

Колбу с экстрактами выдерживают 5 мин на водяной бане при 20 °С. Затем доводят объем до метки хлороформом и измеряют оптическую плотность при 620 нм в кюветах с толщиной слоя 1 см. Сравнение производят, используя чистый хлороформ. Содержание НПАВ определяют по калибровочному графику.

2.5.3.3. Фотометрическое определение НПАВ с помощью фосфорновольфрамовой кислоты и гидрохинона [14, с. 106]

Определение основано на способности НПАВ образовывать комплексы с фосфорновольфрамовой кислотой в присутствии электролита, последующем взаимодействии вольфрама, входящего в комплекс, с гидрохиноном с обра-

зованием окрашенного соединения и фотометрировании раствора образовавшегося окрашенного соединения.

Метод пригоден для определения оксиэтилированных ПАВ, содержащих от 6 до 20 оксиэтильных групп. Определению мешают катионоактивные вещества, большие количества сульфатов, белки.

В центрифужную пробирку вместимостью 20 мл вводят 10 мл пробы с 0,25 мг определяемого вещества, 2 капли разбавленной (1:1) соляной кислоты, 1 мл 1 %-го раствора хлорида бария и 1 мл 2 %-го раствора фосфорновольфрамовой кислоты. Содержимое пробирки тщательно перемешивают и нагревают 10—15 мин на кипящей бане. Смыв водой со стенок прилипшие частицы, раствор охлаждают и центрифугируют 5 мин при частоте вращения 2500 об/мин. Жидкость над осадком отсасывают пипеткой с оттянутым тонким капилляром, осадок размешивают с 2 мл горячей воды, центрифугируют, снова отсасывают жидкость и повторяют промывку еще раз.

Промытый осадок при перемешивании растворяют на холоду в 2—3 мл концентрированной серной кислоты, после полного растворения добавляют 1 мл 5 %-го раствора гидрохинона в концентрированной серной кислоте, доводят объем серной кислотой до 10 мл, перемешивают, переносят в сухую кювету с толщиной слоя 0,5 см и спустя 15 мин измеряют оптическую плотность при 500 нм. Раствором сравнения служит 5 %-й раствор гидрохинона в серной кислоте. Содержание НП АВ определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

2.5.3.4. Фотометрическое определение оксиэтилированных спиртов с применением реактива Драгендорфа *

Метод основан на фотометрировании интенсивно окрашенного комплекса оксиэтилированных спиртов (ОС) с реактивом Драгендорфа. Растворы комплексов имеют два отчетливо выраженных максимума светопоглощения при 350 и 530 нм.

Приготовление реактива Драгендорфа. Раствор А. Растворяют 1,7 г основного нитрата висмута в 20 мл ледяной уксусной кислоты и доводят объем до 100 мл дистиллированной водой; 40 г иодида калия растворяют в 200 мл дистиллированной воды и переливают вместе с первым раствором в мерную колбу на 1000 мл, добавляют 200 мл ледяной уксусной кислоты и доводят до метки дистиллированной водой.

Раствор должен готовиться еженедельно.

Два объема раствора А смешивают с одним объемом 20 %-го хлорида бария. Раствор должен готовиться еженедельно.

Определение содержания ОС. Аликвотную часть исследуемой воды 50—200 мл переносят в прибор для выдувания. Добавляют хлорид натрия до 10 %-го содержания и гидрокарбо-

* Акимов В. К., Агапова Н. С., Клиот Л. Я. // Зав. лаб. 1979. Т. 45. № 2, с. 113—115.

нат натрия до 0,5 %-го. Приливают 50 мл этилацетата. Пропускают медленный ток азота в течение 10 мин. Слой этилацетата сливают через верхний кран, добавляя еще 50 мл и пропускают ток азота 10 мин. Этилацетат, содержащий ОС, собирают в стакан вместимостью 250 мл. Экстракт выпаривают на водяной бане до удаления этилацетата. Остаток растворяют в 2 мл этилового спирта и 50 мл дистиллированной воды, добавляют несколько капель бромкрезолового зеленого, ацетатного буферного раствора ($pH = 4,39$) до перехода окраски раствора из синей в зеленую и затем медленно, при перемешивании — 30 мл реактива Драгендорфа.

Раствор с осадком перемешивают магнитной мешалкой 10 мин. После отстаивания в течение 10 мин осадок отфильтровывают на воронке со стеклянным фильтром № 3, промывают 100 мл ледяной уксусной кислоты и растворяют на воронке в 3—5 мл диметилформамида (10 %-м по KI). Раствор собирают в сухую мерную колбу вместимостью 25 мл, воронку промывают 2 мл 0,2 %-го раствора аскорбиновой кислоты в ацетоне и затем 10—15 мл ацетона. Промывную жидкость собирают в ту же колбу. Объем раствора доводят до метки ацетоном и измеряют оптическую плотность на спектрофотометре СФ-4 при 530 нм в кювете с толщиной слоя 1 см относительно контрольного опыта.

Концентрацию (C , мг/л) ОС вычисляют по формуле:

$$C = C_1 \cdot 25 \cdot 100/V.$$

Здесь C_1 — концентрация ОС, найденная по градуировочному графику, мг/л; V — объем анализируемой пробы, мл.

Построение градуировочного графика. Готовят стандартный раствор соответствующего ОС в воде с концентрацией 20 мг/л. В шесть стаканов помещают 10, 20, ..., 40 мл этого раствора соответственно и добавляют воду до 500 мл. Затем каждую пробу обрабатывают, как указано выше. При расчете молярных коэффициентов поглощения используют средние молекулярные массы ОС. Для разных спиртов молярные коэффициенты поглощения составляют $(9,5 \div 15,5) \cdot 10^3$. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается в пределах 2—32 мкг/мл. Для каждого ОС необходимо строить свой градуировочный график.

2.5.3.5. Фотометрическое определение НПАВ с применением модифицированного реактива Драгендорфа [14, с. 108]

Метод основан на осаждении НПАВ модифицированным реактивом Драгендорфа, образовании желтой комплексной соли висмута с пирролидинтиокарбаматом натрия и фотометрировании раствора образовавшегося окрашенного комплекса.

Исследуемый раствор фильтруют, подкисляют соляной кислотой и экстрагируют бутиловым спиртом. После выпаривания

растворителя остаток обрабатывают этиловым спиртом, а затем осаждают реактивом Драгендорфа (приготовление см. в разд. 2.5.2.4). Осадок отделяют центрифугированием, промывают уксусной кислотой и растворяют в тартрате аммония (12,4 г винной кислоты смешивают с 17,6 мл 25 %-го раствора аммиака и доводят объем до 1 л водой). К полученному раствору добавляют ацетоновый раствор карбамата (0,85 г пирролидинтиокарбамата натрия растворяют в 350 мл воды и доводят объем до 1 л ацетоном). Далее проводят фотометрирование при 450 нм. Раствором сравнения служит реактив Драгендорфа. Содержание НПАВ определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

2.5.3.6. Фотометрическое определение синтанола ДС-10 и синтамида-5 в моющих средствах [14, с. 107]

Определение основано на взаимодействии НПАВ с тиоцианатом кобальта с образованием окрашенного соединения, экстрагировании последнего метиленхлоридом и фотометрировании экстракта.

Метод применим для анализа моющих средств. При комплексообразовании в кислой среде ($\text{pH} = 5$) мыла превращаются в жирные кислоты, которые с тиоцианатом кобальта не реагируют. Влияние НПАВ можно устранить, используя при построении градуировочного графика смеси анионоактивных и неионогенных веществ. Неорганические активные добавки, КМЦ и оптические отбеливатели не мешают определению; мешают КПАВ.

Приготовление стандартных растворов. Раствор А. Растворяют 5 г синтанола или 40 г синтамида в дистиллированной воде и разбавляют раствор до 1 л. Отобранные в коническую колбу 50 мл раствора оттитровывают 0,01 н. раствором серной кислоты по метиловому красному (0,2 %-й раствор в 60 %-м этиловом спирте). Такой же объем (50 мл) раствора помещают в мерную колбу вместимостью 100 мл, добавляют раствор серной кислоты, количество которой определено выше, и доводят водой до метки.

Раствор Б. Раствор АПАВ готовят, исходя из соотношения неионогенных и анионоактивных веществ в рецептуре.

Построение градуировочного графика. В делительные воронки на 100 мл помещают 1, 2, 3, ..., 8 мл раствора А, по 1 мл раствора Б, по 8, ..., 3, 2, 1 мл дистиллированной воды, по 20 мл метиленхлорида и столько же раствора тиоцианата кобальта. Содержимое воронок встряхивают 2 мин и оставляют стоять для разделения фаз. Экстракт переносят через воронку с фильтром в кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность при 620 нм по отношению к чистому метиленхлориду. Конец делительной воронки должен быть сухим, так как вода разрушает комплекс.

Определение НПАВ. 5 г моющего средства растворяют в воде и разбавляют до 250 мл. Отбрав 9 мл раствора, оттитровывают его 1 н. раствором серной кислоты по метиловому красному. Такой же объем раствора помещают в делительную во-

ронку, добавляют раствор серной кислоты в количестве, определенном выше, и воду до 10 мл, приливают 20 мл метиленхлорида и 20 мл тиоцианата кобальта. Содержимое воронки встряхивают в течение 2 мин и оставляют для разделения фаз. Далее экстракт переносят в сухую кювету с толщиной слоя 1 см и измеряют оптическую плотность при 620 нм по отношению к раствору с метиленхлоридом. Содержание НП АВ в пробе определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

2.5.3.7. Фотометрический экспресс-метод определения гидроксильного числа в первичных жирных спиртах*

Метод основан на фотометрировании растворов, содержащих продукты взаимодействия первичных жирных спиртов с нитритом и гидрокарбонатом натрия.

Навеску исследуемого вещества растворяют в гептане, приготовленный раствор переносят в делительную воронку, приливают 25 %-й раствор нитрита натрия и раствор соляной кислоты, встряхивают. Сливают водный слой, а гептановый переносят в другую делительную воронку, приливают 10 %-й раствор гидрокарбоната натрия и встряхивают. Отделяют водный слой, а гептановый фильтруют через складчатый бумажный фильтр в кювету с толщиной поглощающего слоя 1 см и фотометрируют со светофильтром, соответствующим ультрафиолетовой области спектра, относительно раствора сравнения (оставшийся раствор в мерной колбе). По найденному значению оптической плотности рассчитывают гидроксильное число (г. ч., мг КОН на 1 г спирта):

$$\text{г. ч.} = 56,11A \cdot 25/(el\rho).$$

Здесь 56,11 — молярная масса гидроксида калия г/моль; A — оптическая плотность; e — молярный коэффициент поглощения, л/(моль·см); l — толщина поглощающего слоя, см; ρ — навеска, г.

Молярный коэффициент светопоглощения для додецилового спирта при работе на приборах ФЭК-56М, СФ-4 и ФЭК-60 равен соответственно 58,6; 76,0; 54,6.

2.5.3.8. Рефрактометрическое определение ПАВ типа ОП-7 и ОП-10 в водных растворах**

Определяют показатель преломления водных растворов ОП-7 и ОП-10 и по предварительно построенному градуировочному графику находят содержание ПАВ в растворе.

На нижнюю поверхность призмы рефрактометра УРЛ-1, проверенного по дистиллированной воде, наносят 2—3 капли ана-

* Перов П. А., Герасимова Н. Т. // Нефтепереработка и нефтехимия, НТРС. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1981. № 12. С. 17—18.

** Сурынина А. Н., Фихтнер Ф. Э. // Методы анализа и контроля качества продукции. М.: НИИТЭХим, 1983. № 3. С. 31—32.

лизируемого раствора ПАВ, опускают верхнюю призму и трижды с интервалом в 1 мин измеряют показатель преломления раствора при 20 °С (n_i) с точностью до 4-й значащей цифры. Каждую пробу определяют три раза, затем находят среднее значение \bar{n} .

Массовую долю (x , %) ПАВ рассчитывают по формулам:

$$x = (\bar{n} - 1,333)/K.$$

Здесь 1,333 — показатель преломления растворителя (воды); K — коэффициент пропорциональности для данной партии ПАВ.

Коэффициент K экспериментально определяют для каждой используемой партии ПАВ. Для этого готовят водные растворы ПАВ с точно известным их содержанием (примерно 10, 20 и 30 % и т. д.) и находят для них по приведенной методике показатели преломления. По полученным данным строят градуировочный график, откладывая на оси ординат показатели преломления, а на оси абсцисс соответствующие им массовые доли растворов; находят тангенс угла наклона для полученной прямой (отношение рабочего интервала коэффициента преломления к интервалу содержаний ПАВ), который и является коэффициентом пропорциональности K .

2.5.3.9. Рефрактометрическое определение сорбитала в толуольных растворах *

Определяют показатель преломления толуольного раствора сорбитала, и по предварительно построенному градуировочному графику находят содержание его в растворе.

Метод применим для определения сорбитала в растворах, где его массовая доля не превышает 10—12 %. Более концентрированные растворы разбавляют до содержания не выше 10 %.

На нижнюю поверхность призмы рефрактометра ИРФ-22, проверенного по дистиллированной воде, наносят 2—3 капли анализируемого раствора сорбитала и трижды с интервалом в 1 мин измеряют показатель преломления (n_i) раствора при 20 °С с точностью до 4-й значащей цифры. Каждую пробу подвергают трехкратному измерению и находят среднее значение показателя преломления (\bar{n}).

Массовую долю (x , %) сорбитала в растворе рассчитывают по формуле:

$$x = (\bar{n} - n)/K.$$

Здесь K — коэффициент пропорциональности для данной партии сорбитала; n — показатель преломления толуола.

Коэффициент K определяют экспериментально для каждой используемой партии сорбитала (см. разд. 2.5.3.8).

* Сивкова Р. И., Талнекина Л. Г., Молодцова В. И. // Методы анализа и контроля качества продукции. М.: НИИТЭХим, 1986, № 4, С. 22—23.

2.5.4. Хроматографический метод

2.5.4.1. Определение оксигетилированных жирных спиртов методом ТСХ*

Хроматографическое разделение смеси гомологов НПВВ с различной длиной оксигетильной цепи и определение их с помощью тонкослойной хроматографии (ТСХ) с использованием стандартного вещества. Предварительно проводят разделение на препаративной колонке продукта оксигетилирования децилового спирта, в котором среднее число оксигетильных групп равно 9,5. Для анализа выделенных фракций применяют метод ТСХ.

Колонку из пирекса размером $2,8 \times 130$ см заполняют силикагелем до 110 см. Силикагель КСК измельчают на шаровой мельнице и просеивают на металлических ситах. Для работы отбирают фракцию 0,05—0,2 мм. Силикагель суспендируют в толуоле и загружают в колонку. Затем колонку промывают толуолом в течение 24 ч. Смешивают 3 г расплава разделяемого вещества с 25 мл толуола и заливают в колонку. Вещество адсорбируется из толуола силикагелем и располагается узкой зоной в верхней части колонки. Над верхним слоем поддерживают столб элюента высотой 10 см с помощью делительной воронки. Элюент представляет собой смесь ацетон—толуол—вода в определенном отношении. Верхний шлиф делительной воронки нужно периодически смачивать. При этих условиях элюент вытекает из колонки со скоростью 1 мл/мин. Фракции собирают через каждые 10 мин.

Для нанесения тонкого слоя адсорбента на пластинки используют фракцию силикагеля, прошедшую через сито 0,05 мм. К 14 г силикагеля прибавляют 1 г просеянного через сито 0,05 мм медицинского гипса и 50 мл дистиллированной воды. Полученную массу равномерно взбалтывают 20 мин и наносят на стеклянные пластинки размером 200×200 мм из расчета 3 г силикагеля на каждую. Перед нанесением пластинки тщательно промывают содой, хромовой смесью и дистиллированной водой, затем сушат на воздухе.

После нанесения слоя сорбента высушивают пластинки на воздухе в течение 24 ч и хранят в эксикаторе над силикагелем. Отмечают 24 точки на расстоянии 1 см от нижнего края. В первую, девятую, семнадцатую и двадцать четвертую наносят микропипеткой на 0,1 мл по 0,01 мл стандартного раствора разделяемого эфира и 0,01 мл децилового эфира триоксиэтиленгликоля. Концентрация обоих стандартных растворов 1,0 мг/мл. В остальные точки наносят по 0,05 мл из каждой фракции. Затем пластинку помещают в камеру, представляющую собой сосуд произвольной формы с притертой крышкой, в который налит элюент. После подъема элюента до верхнего предела пластинку вынимают, сушат в струе теплого воздуха и опрыскивают из стеклянного пульверизатора модифицированным реактивом Драгендорфа (см. разд. 2.5.3.4).

* Козлов В. И., Клименко Н. А.//Зав. лаб. 1977. № 6. С. 668—670.

Сразу же после опрыскивания на желтом фоне проявляются оранжевые пятна эфира и красные полиэтиленгликоля. Мокрую пластинку сушат в струе горячего воздуха. Желтый фон при этом бледнеет. Идентификацию фракций проводят по отсчету от индивидуального вещества с тремя остатками оксида этилена в молекуле. На пластинках-определителях в одну точку помещают два стандарта, так как в исходной смеси содержится малое количество вещества с тремя остатками. Кроме того, чувствительность модифицированного реактива Драгендорфа различна к соединениям с различной длиной оксиэтильной цепи. Поэтому в состав исходного вещества вводится стандартное вещество с короткой оксиэтильной цепью. Затем на основании данных, полученных с пластинок-определителей, проводят объединение фракций по числу оксиэтильных групп. В результате объединения однородных фракций получают объем элюента, соответствующий вымываемому из колонки производному с данным числом оксиэтильных групп. Ниже приведены данные, характеризующие зависимость экспериментально подобранного состава элюента от числа оксиэтильных групп в вымываемых фракциях:

Число оксиэтильных групп в молекуле	Объемное соотношение в элюенте ацетон—толуол—вода
3, 4, 5	50:50:1
6, 7, 8	55:45:1,5
9, 10, 11	60:40:1,5
12, 13, 14	65:35:3,0
15, 16, 17, 18	70:30:5,0

Из полученных объединенных объемов элюента отгоняют растворитель до объема 30—40 мл. Затем остаток растворителя упаривают при 50—60 °С в бюксе, предварительно доведенном до постоянной массы. Выход фракций с данным числом оксиэтильных групп определяют весовым методом.

По данным ТСХ в разделяемом веществе содержится полиоксиэтиленгликоль и моноэфиры с числом оксиэтильных групп от 3 до 18. Процесс выделения фракций можно закончить на любой необходимой фракции, так как начало выделения и конец контролируются на пластинках-определителях.

2.5.4.2. Определение состава сложных эфиров методом ТСХ [15, с. 259]

Полные и неполные сложные эфиры жирных кислот и ряда многоатомных спиртов разделяют в свободном виде методом ТСХ на силикагеле. По полученным значениям R_f производят идентификацию, а по интенсивности окраски пятен — полуколичественную оценку состава анализируемых сложных эфиров.

На стартовую линию силикагелевой пластинки типа silufol наносят 3 мл 2 %-го раствора анализируемой пробы в хлороформе. Элюирование проводят по восходящему способу смесью петролейный эфир ($t_{\text{кип}} = 40\text{—}60\text{ }^\circ\text{C}$) — диэтиловый

эфир — ледяная уксусная кислота в соотношении 60 : 60 : 1 (по объему) до высоты примерно 160 мм (продолжительность элюирования около 90 мин). Пластинки подсушивают при комнатной температуре в течение нескольких минут, а затем в сушильном шкафу при 100 °С до исчезновения запаха уксусной кислоты. Охлажденные до комнатной температуры пластинки обрызгивают 0,1 %-м раствором 2,7-дихлорфлюоресцеина в 96 %-м этиловом спирте и после подсушивания при комнатной температуре, облучают УФ-лучами ($\lambda = 254$ или 366 нм). На слое пластинки проявляются желтые флюоресцирующие пятна. Сложные эфиры олеиновой кислоты и полиспиртов, а также сложные эфиры жирных кислот и сорбитана более четко проявляются в виде зеленых пятен на белом фоне после обрызгивания пластинки 10 %-м раствором фосфорномолибденовой кислоты в 96 %-м этиловом спирте и нагревания до 130 °С.

Ниже приведены определенные в условиях хроматографирования для ряда сложных эфиров жирных кислот и полиспиртов приближенные значения R_f :

Эфиры	R_f	Эфиры	R_f
Диэфир этиленгликоля	0,89	Диэфир пентаэритрита	0,24
Моноэфир этиленгликоля	0,43	Моноэфир пентаэритрита	0,02
Диэфир диэтиленгликоля	0,82	Диэфир 1,3-бутиленгликоля	0,91
Моноэфир диэтиленгликоля	0,25	Моноэфир 1,3-бутиленгликоля	0,48
Диэфир 1,2-пропиленгликоля	0,91	Триэфир триметилолпропана	0,92
Моноэфир 1,2-пропиленгликоля	0,49	Диэфир триметилолпропана	0,68
Диэфир 1,6-гександиола	0,91	Моноэфир триметилолпропана	0,19
Моноэфир 1,6-гександиола	0,45	Триэфир глицерина	0,90
Диэфир триэтиленгликоля	0,63	Диэфир 1,3-глицерина	0,66
Моноэфир триэтиленгликоля	0,09	Диэфир 1,2-глицерина	0,55
Тетраэфир пентаэритрита	0,92	Моноэфир глицерина	0,11
Триэфир пентаэритрита	0,74		

Из этих данных и взаимного положения максимумов пятен на тонкослойных хроматограммах следует, что достаточно четко могут быть разделены моно- и диэфиры двухатомных спиртов, моно-, ди- и триэфиры трехатомного спирта (триметилолпропана). Эфиры жирных кислот глицерина можно разделить на моно-, 1,2-ди-, 1,3-ди- и триэфиры, а эфиры жирных кислот пентаэритрита (четырёхатомного спирта) — на моно, ди-, три- и тетраэфиры.

При разделении эфиров жирных кислот сорбитана четыре возможных изомера моноэфиров остаются в области стартовой линии, а тетраэфир сдвигается в область фронта растворителя.

Внутри каждого из гомологических рядов сложных эфиров (лауриновой, миристиновой, пальмитиновой и стеариновой кислот) на тонкослойной хроматограмме получают соответствующее разделение. Все полные эфиры полиспиртов сдвигаются в

область фронта растворителя. Некоторые из них могут быть разделены с применением элюента — дихлорэтана, однако в этом случае неполные эфиры уже не удается идентифицировать.

2.5.4.3. Определение полиэтиленгликолей в НПАВ методом ТСХ [15, с. 223]

Анализируемый продукт оксиэтилирования разделяют методом ТСХ на оксиде алюминия 1-й степени активности. По размеру и интенсивности окраски проявленного реактивом Драгендорфа пятна устанавливают содержание полиэтиленгликолей (ПЭГ) в пробе продукта оксиэтилирования от сотых долей процента и выше, пользуясь данными параллельного хроматографирования стандартных растворов полиэтиленгликолей с известной концентрацией.

Этим методом возможно определение ПЭГ в продуктах оксиэтилирования жирных кислот, спиртов, алкилфенолов и алканамидах жирных кислот.

Приготовление реактива Драгендорфа. В мерную колбу вместимостью 500 мл вносят 0,8 г $[\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}]$, 10 мл ледяной уксусной кислоты, 50 мл дистиллированной воды, 50 мл 40 %-го раствора нодида калия и 100 мл ледяной уксусной кислоты. Объем раствора доводят до метки дистиллированной водой.

Определение содержания ПЭГ. Готовят пять стандартных растворов полиэтиленгликоля с молекулярной массой, близкой к молекулярной массе полиэтиленгликолей в анализируемых продуктах оксиэтилирования, из следующего расчета: соответственно 1, 2, 3, 4 и 5 мл полиэтиленгликоля в 0,01 мл хлороформа. Навеску анализируемого продукта оксиэтилирования $0,1 \pm 0,02$ г помещают в коническую колбу вместимостью 15—25 мл с притертой пробкой и растворяют в 10 мл хлороформа. Полученный раствор должен содержать 1—5 мкг полиэтиленгликоля в 0,01 мл, так как в этой области концентраций на тонком слое наиболее четко наблюдается зависимость между нанесенным количеством ПЭГ и совокупностью площади и интенсивности окраски пятна.

На стеклянную пластинку размером 180 мм \times 120 мм наносят незакрепленный слой оксида алюминия (фракция 0,2 мм и меньше). На стартовую линию наносят по 0,01 мл раствора анализируемого продукта оксиэтилирования и стандартные растворы ПЭГ. Через 5—10 мин пластинку помещают в камеру и элюируют смесью хлороформа (х. ч.) — этиловый спирт (96 %-й) в соотношении 100:2,5 (по объему). Пластинки опрыскивают реактивом Драгендорфа, в результате чего образуются оранжевые и красновато-оранжевые пятна продуктов оксиэтилирования. В зависимости от молекулярной массы ПЭГ располагаются ближе или дальше от стартовой линии, полностью отделенные от продуктов оксиэтилирования спиртов, кислот и других соединений. Сравнивая площади и интенсивности окраски пятен ПЭГ анализируемых

продуктов и стандартных растворов, определяют содержание ПЭГ. Погрешность — 2—10 % (отн.) чувствительность 0,2—0,3 г.

2.6. КАТИОНОАКТИВНЫЕ ПАВ

2.6.1. Весовой метод

2.6.1.1. Определение цетилтриметиламмонийбромида в присутствии оксиэтилированного фенола гравиметрическим методом [14, с. 79]

Гравиметрический метод определения четвертичных аммониевых соединений основан на их осаждении гетерополикислотами. Раздельное определение катионоактивных и неионогенных ПАВ этим методом возможно при использовании катионообменной смолы. Цетилтриметиламмонийбромид (ЦТАБ) при этом полностью осаждается на смоле, а НПАВ, связанное фосфорновольфрамовой кислотой, определяется гравиметрически.

Метод применим для композиций, содержащих примерно 2 % ЦТАБ, 3 % оксиэтилированного фенола и неорганические соли. Точность определения составляет $\pm 2,5$ % (отн.).

Точную навеску (25 г) вещества растворяют в 500 мл дистиллированной воды, экстрагируют раствор бутиловым спиртом в течение 3 ч. Спирт отгоняют при пониженном давлении, оставшуюся часть растворяют в воде и количественно переносят в мерную колбу на 250 мл. Отбирают 25 мл раствора, приливают по 10 мл 10 %-х растворов соляной и фосфорновольфрамовой кислот и выдерживают 2—3 ч. Выпавший осадок — смесь комплекса фосфорновольфрамовой кислоты и ЦТАБ с оксиэтилированным фенолом — промывают 100 мл воды и высушивают при 105 °С до постоянной массы.

Другую аликвоту (25 мл) пропускают через колонку, заполненную смолой цеокарб-225. ЦТАБ полностью задерживается на катионитной смоле. Вытекающий из колонки раствор, содержащий оксиэтилированный фенол, обрабатывают фосфорновольфрамовой кислотой, выпавший осадок промывают водой и высушивают до постоянной массы. По разности масс общего осадка и осадка, полученного после пропускания аликвоты через катионитную смолу, рассчитывают содержание ЦТАБ в порошке.

2.6.2. Титриметрические методы

2.6.2.1. Определение катамина АБ (алкилдиметилбензиламмонийхлорида) двухфазным титрованием с толуидиновым голубым [14, с. 101]

Метод основан на титровании катионоактивного вещества стандартным раствором анионоактивного вещества в присутствии индикатора в двухфазной системе вода — хлороформ.

Оксиэтилированные неионогенные ПАВ, алкилоламыды, сульфаты, хлориды, оксиды аминов не мешают определению. Относительная погрешность анализа $\pm 2\%$.

К 10 мл раствора, содержащего 10—15 мл катамина, добавляют 10 мл фосфатнобуферного раствора ($\text{pH} = 8$), 1 мл 0,01%-го раствора толуидинового голубого, доводят объем до 30 мл хлороформом и титруют 0,004 М раствором лаурилсульфата натрия до перехода розовой окраски в голубую.

2.6.2.2. Определение КПАВ титрованием с тетрафенилборатом [14, с. 761]

При добавлении к раствору КПАВ метилового оранжевого образуется окрашенный комплекс, который растворяется в избытке раствора ПАВ. При добавлении тетрафенилбората образуется соединение определяемого ПАВ с тетрафенилборатом, под действием которого происходит распад комплекса ПАВ — метиловый оранжевый и обнаруживается окраска свободного метилового оранжевого в кислой среде ($\text{pH} = 3$).

Метод применим в присутствии НПАВ, если содержание катионоактивного вещества в смеси не менее чем вдвое превышает содержание НПАВ. Чувствительность анализа 0,0025 М.

К 10—20 мл раствора исследуемого КПАВ концентрацией 0,05—0,001 М добавляют одну каплю 0,001 М раствора метилового оранжевого, с помощью соляной кислоты устанавливают $\text{pH} = 3$ и титруют стандартным раствором тетрафенилбората натрия концентрацией 0,05—0,2 М до появления розовой окраски.

Стандартный раствор предварительно подвергают специальной обработке: к 1 л раствора добавляют 2 г хлорида алюминия, перемешивают и фильтруют. Титр тетрафенилбората натрия устанавливают по хлориду калия весовым методом.

2.6.2.3. Определение цетилпиридиний бромида и триметилцетиламмоний бромида титрованием хлорной кислотой в смеси бензол—хлороформ

Метод основан на том, что при добавлении ацетата ртути соли галогеноводородных кислот превращаются в ацетаты и титруются как основания, а галогенид-ионы связываются в практически недиссоциированные соли двухвалентной ртути. Титрование проводится в неводной среде хлорной кислотой в присутствии метилового желтого.

Навеску примерно 0,3 г, предварительно высушенную до постоянной массы при 40—50 °С в вакууме, растворяют в смеси бензол — хлороформ (30 : 2), добавляют 3 мл 6%-го раствора ацетата ртути(II) в уксусной кислоте и титруют 0,1 н. раствором хлорной кислоты в диоксане в присутствии метилового желтого.

2.6.2.4. Анализ лаурилтриметиламмонийбромида и триметиламмонийхлорида методом Пифера и Волиша [14, с. 78]

Метод основан на титровании катионоактивных соединений хлорной кислотой в гликолевой смеси растворителей с ацетатом ртути в присутствии бромфенолового синего.

Навеску 0,2—0,3 г образца растворяют в 20—30 мл смеси этиленгликоль — изопропиловый спирт (1 : 1), добавляют избыток (примерно 20—25 % -й) раствора ацетата ртути(II) и титруют 0,1 н. раствором хлорной кислоты в изопропиловом спирте в присутствии бромфенолового синего. (Более точные результаты получают при потенциометрическом титровании.)

2.6.2.5. Определение КПАВ коагуляционным титрованием

Метод основан на коагуляционном титровании катионоактивного вещества анионоактивным в присутствии индикатора чернильного синего.

Навеску определяемого вещества (50—150 мг) растворяют при нагревании в 25 мл воды, добавляют 25 мл боратного буферного раствора ($\text{pH} = 9$), 5 капель 0,2 % раствора чернильного синего G-B, нагревают до 50 °С и титруют 0,1 н. раствором алкилбензолсульфокислоты до перехода синей окраски мутного раствора в сине-зеленую с образованием хлопьев.

2.6.2.6. Раздельное определение коагуляционным титрованием галогенида четвертичного аммониевого основания и галогенидгидроамина в их смеси *

Метод заключается в определении общего содержания солей потенциометрическим титрованием, раствором хлорной кислоты в среде уксусной кислоты в присутствии ацетата ртути. Галогенид гидроамина определяют как кислоты потенциометрическим титрованием спиртовым раствором щелочи в среде ацетона с небольшой добавкой воды. Концентрацию четвертичной аммониевой соли рассчитывают по разности результатов двух титрований.

При первом титровании определяют общее содержание солей амина и четвертичного аммониевого основания. Для этого в стакан для титрования помещают точную навеску 1 г/моль пробы и смачивают ее 1 мл воды. После растворения пробы в стакан вводят 5 мл 6 %-го раствора ацетата ртути(II) в ледяной уксусной кислоте и 40 мл ледяной уксусной кислоты. Титруют потенциометрически со стеклянным индикаторным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения 0,1 н. раствором хлорной кислоты в диоксане.

Второе титрование предусмотрено для определения соли амина. Навеску, содержащую 1 г/моль этой соли, смачивают 1 мл воды, к полученному раствору добавляют 40 мл ацетона и титруют потенциометрически 0,1 н. раствором гидроксида калия в этиловом спирте.

* Грибова Е. А., Лятлова В. В. // Зав. лаб. 1971. № 2. С. 156—157.

Массовую долю (x , %) в растворе обеих солей — галогенида четвертичного аммониевого основания и галогенидгидроамина — вычисляют по формуле:

$$x = \frac{N_1}{10\rho_1} \left[M_1 V_1 + \frac{10\rho_1 x_2}{N_1} \left(1 - \frac{M_1}{M_2} \right) \right].$$

Здесь N_1 — нормальность раствора хлорной кислоты; ρ_1 — навеска исследуемой пробы для первого титрования (раствором хлорной кислоты), M_1 и M_2 — молярные массы эквивалентов галогенида четвертичного аммониевого основания и галогенидгидроамина, соответственно, г/моль; V_1 — объем раствора хлорной кислоты, пошедшей на титрование, мл; x_2 — массовая доля галогенидгидроамина в растворе, %.

Массовую долю (x_2 , %) галогенидгидроамина вычисляют по формуле:

$$x_2 = M_2 N_2 V_2 / (10\rho_2).$$

Здесь N_2 — нормальность раствора гидроксида калия; V_2 — объем раствора гидроксида калия, пошедший на титрование; ρ_2 — навеска исследуемой пробы для второго титрования (раствором КОН).

Массовую долю (x_1 , %) галогенида четвертичного аммониевого основания галогенида вычисляют по разности: $x_1 = x - x_2$.

2.6.3. Оптические методы

2.6.3.1. Колориметрическое определение КПАВ с применением индикатора метилового оранжевого [13, р. 569]

Метод основан на взаимодействии КПАВ с метиловым оранжевым с образованием растворимого в хлороформе комплекса желтого цвета. Интенсивность окраски раствора хлороформа пропорциональна концентрации комплекса метиловый оранжевый — катионные ПАВ и измеряется колориметрически. Метод пригоден для определения КПАВ в водных растворах, а также в воде водоемов при концентрации менее 1 мг/мл.

Приготовление растворов. *Основной раствор цетилдиметилбензиламмонийхлорида (ЦДБАХ)*, 1 мг/мл. Растворяют 1,000 г стандартного вещества ЦДБАХ в дистиллированной воде и разбавляют до 1 л.

Стандартный раствор ЦДБАХ, 0,05 мг/мл. Разбавляют 50 мл основного раствора дистиллированной водой до 1 л.

Раствор метилового оранжевого, 0,1 %-й. Растворяют 0,10 г порошка метилового оранжевого в небольшом количестве дистиллированной воды и разбавляют раствор до 100 мл.

Буферный раствор. Смешивают 250 мл 0,5 М раствора лимонной кислоты и 250 мл 0,2 М раствора динатрийфторфосфата.

Построение градуировочного графика. В делительные воронки помещают 0; 0,50; 1,00; 1,50; 2,0; 2,50; 3,00; 3,50 и 4,00 мл стандартного раствора ЦДБАХ. Дистиллированной водой доводят объем раствора в каждой воронке до 50 мл. Затем каждый раствор обрабатывают так же, как при определении содержания КПАВ. Строят градуировочную кривую:

содержание ЦДБАХ в растворе (мг или мг/л)—оптическая плотность (или пропускание, %).

Определение содержания КПАВ. Аликвотное количество исследуемого раствора помещают в делительную воронку и разбавляют дистиллированной водой до 50 мл. Добавляют 1 мл метилового оранжевого, 5 мл буферного раствора и 25 мл хлороформа. Закрывают делительную воронку пробкой и сильно встряхивают ее в течение 30 с. Дают пробе отстояться в течение 20 мин. Хлороформный слой отделяется от водного и находится внизу. Закрепляют клином небольшую пробку из стекловолокна в стволе фильтровальной воронки. Помещают фильтровальную воронку над чистой кюветой (толщина поглощенного слоя 5 см) и фильтруют хлороформный слой через стекловолокно для удаления из него воды. Собирают хлороформный экстракт в кювету. Определяют оптическую плотность (или пропускание) раствора хлороформа при $\lambda = 415$ нм относительно чистого хлороформа. Эквивалентное содержание ЦДБАХ определяют по градуировочной кривой.

2.6.3.2. Качественное и количественное экстракционно-фотометрическое определение КПАВ в водных растворах

Метод основан на способности ПАВ образовывать окрашенные комплексы с ионами органических красителей противоположного заряда. В качестве реагента используют смесь метиленовый синий — пирокатехиновый фиолетовый. Окрашенный продукт выделяется на границе раздела водного и органического слоев. Экстрагентом служит петролейный эфир.

Неорганические ионы не мешают определению. При наличии в пробе неионогенных ПАВ к петролейному эфиру добавляют 1%-й раствор цетилового спирта. Метод применим для обнаружения ПАВ в интервале концентрации 0,05—0,1 мг/мл и представляет большой интерес для контроля сточных вод производства моющих средств.

Исследуемый раствор фильтруют, устанавливают соляной кислотой или щелочью $\text{pH} = 5 \div 6$, отбирают в пробирку 5 мл раствора, добавляют 5 капель 0,05%-го раствора смешанного индикатора, 5 мл экстрагента и встряхивают смесь. Катионоактивные вещества окрашивают водный слой в голубой цвет, а границу раздела фаз — в желтый. Комплекс фотометрируют при $\lambda = 620$ нм. Концентрацию КПАВ определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

2.6.3.3. Спектрофотометрическое определение комплексных соединений КПАВ с азокрасителем оранжевым П [15, с. 268]

Метод основан на экстрагировании хлороформом из водного раствора комплекса ПАВ с азокрасителем оранжевым П и последующем спектрофотометрическом анализе комплекса при $\lambda = 486$ нм.

Определению не мешает присутствие АПАВ, алкилоамидов, оксиэтилированных спиртов и алкилфенолов. Чувствительность метода для четвертичных аммониевых соединений 8 мг/л.

Приготовление раствора азокрасителя оранжевого П. В мерной колбе вместимостью 1000 мл растворяют в дистиллированной воде навеску 0,5 г натриевой соли β -нафтолазо-4-бензолсульфокислоты и объем доводят до метки водой. Раствор хранят в затемненном месте.

Построение градуировочного графика. В 5 тарированных стеклянных колб вместимостью 10 мл помещают от 0,1 до 0,6 г раствора стандартного КПАВ в воде, взвешивают и переносят при помощи нескольких порций воды (общий объем на каждую навеску 15 мл) в 5 делительных воронок или цилиндров вместимостью 125 мл с притертыми пробками. Колбы ополаскивают 1 мл 98 %-го этилового спирта. Затем в каждую делительную воронку приливают по 5 мл буферного раствора (0,2 М ацетат натрия, $\text{pH} = 3,6$), 3 мл раствора азокрасителя оранжевого П, 12 мл хлороформа и доводят объем примерно до 35 мл водой. Воронки интенсивно встряхивают и после отстаивания отделяют слой хлороформа. Число экстракций хлороформом и их длительность подбирают так, чтобы последние хлороформные экстракты были бесцветными. Каждый из экстрактов пропускают через слой стеклянной ваты в воронке, на верх которой помещен тонкий слой безводного Na_2SO_4 . Все хлороформные экстракты из каждой делительной воронки объединяют в мерной колбе на 50 мл и доводят объем до метки хлороформом.

Определяют оптическую плотность раствора при $\lambda = 485 \text{ нм}$ по сравнению с чистым хлороформом и строят градуировочный график. Полученный график используют для определения содержания в исследуемом образце тех КПАВ, которые применяют для градуировки.

Определение содержания КПАВ. В образце ПАВ определяют содержание твердого вещества, затем готовят его раствор в дистиллированной воде, содержащей 2,4 мг/мл твердого вещества. Для растворения свободных оснований раствор необходимо подкислить. При приготовлении раствора четвертичных ПАВ используют основной буфер (гидрокарбонат натрия, $\text{pH} = 9,2$), а для аминных ПАВ — кислый буфер (цитрат натрия, $\text{pH} = 3,6$). Анализ продолжают, как описано выше при построении градуировочного графика. Градуировочная кривая подчиняется закону Бугера — Ламберта — Бера.

2.6.3.4. Фотометрическое определение КПАВ с пирокатехинсульфопфталеином [15, с. 284]

Определение основано на взаимодействии КПАВ с пирокатехинсульфопфталеином с образованием окрашенного соединения, экстрагирования этого соединения этилацетатом и фотометрировании экстракта.

Метод применим для определения КПАВ в воде при их содержании $1 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-3} \%$.

Построение градуировочного графика. График строят по пробам воды с известным содержанием (от $1 \cdot 10^{-4}$ до $2 \cdot 10^{-3} \%$) анализируемого КПАВ или четвертичного аммониевого соедине-

ния. На координатах откладывают значения: оптическая плотность — содержание КПАВ в воде. В области указанных концентраций получают прямую линию.

Определение содержания КПАВ. В делительную воронку вместимостью 25 мл с пришлифованной пробкой вводят 5 капель раствора пирокатехинсульфоталена и 5 мл этилацетата. Пипеткой отбирают 5 мл предварительно профильтрованной и доведенной до $\text{pH} = 5 \div 6$ исследуемой пробы воды и наливают в делительную воронку. После интенсивного встряхивания в течение 1 мин содержимое воронки отстаивают, сливают нижний водный слой (до остаточного содержания его в узкой части перед краном около 1 мл) во вторую делительную воронку такой же вместимости и повторяют экстракцию во второй воронке с 4 мл этилацетата. Экстракты этилацетата объединяют в мерной колбе на 10 мл и доводят объем до метки этиловым спиртом. Необходимо следить за тем, чтобы капли воды (раствор избытка реагента) не попали в мерную колбу.

Полученный раствор наливают в измерительную кювету с толщиной слоя 10 мм, определяют оптическую плотность при $\lambda = 435$ нм по сравнению с раствором холостого опыта и определяют содержание КПАВ, пользуясь градуировочным графиком.

2.6.3.5. Фотометрическое определение солей четырехзамещенного аммония с бромтимоловым синим [14, с. 81]

Метод основан на способности солей четырехзамещенного аммония образовывать с бромтимоловым синим в кислой среде окрашенные соединения, последующей экстракции этих соединений хлороформом и фотометрированию экстракта.

К 4 мл раствора, содержащего около 0,002 моль исследуемого вещества, добавляют 1 мл 0,15 %-го раствора бромтимолового синего в 0,15 %-м растворе карбоната натрия. Приливают 20 мл буферного раствора и взбалтывают 2 мин с 20 мл хлороформа. Органический слой отделяют, а экстракцию повторяют дважды. Экстракты декантируют через стеклянную вату, добавляют 25 мл 20 %-го спиртового раствора борной кислоты, разбавляют хлороформом до 100 мл и фотометрируют при $\lambda = 420$ нм. Содержание КПАВ определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

2.6.3.6. Фотометрическое определение четвертичных аммониевых соединений с солью Рейнке [14, с. 82]

Метод основан на способности соли Рейнке $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{SCN})_4 \cdot (\text{NH}_3)] \times \times 2\text{H}_2\text{O}$ осаждать органические основания в виде труднорастворимых солей. Полученные соли растворяются в ацетоне, образуя окрашенные растворы. Интенсивность окраски растворов определяется фотометрически.

Навеску исследуемого ПАВ растворяют в 1 %-й серной кислоте с таким расчетом, чтобы раствор содержал приблизительно

0,5 мг/мл основания. Охладив 10 мл этого раствора до 5—10 °С, при встряхивании добавляют 3 мл 2 %-го раствора соли Рейнке. Об избытке реактива свидетельствует красная окраска раствора над осадком. Спустя 1 ч, осадок отфильтровывают на стеклянном фильтре № 4 под вакуумом и дважды порциями по 2 мл промывают (также под вакуумом) охлажденной до 8—10 °С водой. Для уменьшения потерь осадка вследствие растворения рекомендуется промывать его разбавленным раствором соли Рейнке. Осадок на фильтре растворяют в ацетоне, который вводят несколькими порциями по 2 мл. Фильтрат, окрашенный в красный цвет, собирают в мерную колбу вместимостью 10 мл, разбавляют ацетоном до метки и фотометрируют при $\lambda = 525$ нм. Содержание четвертичных аммониевых соединений определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

2.6.3.7. Фотометрическое определение солей четырехзамещенного аммония с дитизоном [14, с. 81]

В щелочной среде дитизон образует с солями четырехзамещенного аммония окрашенные соли, которые экстрагируются хлороформом. Интенсивность окраски хлороформных экстрактов определяется фотометрически.

К 1 мл раствора, содержащего 25—75 мкг ПАВ, добавляют 5 мл 5 %-го раствора цианида калия в 2 М растворе гидроксида калия (для связывания катионов металлов, присутствие которых возможно) и взбалтывают с 5 мл 10^{-4} М раствора дитизона в хлороформе. Оранжевый слой хлороформа отделяют и фотометрируют при $\lambda = 490$ нм. Содержание КПАВ определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

2.6.3.8. Фотометрическое определение алкилбензилдиметиламмонийхлорида с бромфеноловым синим [14, с. 80]

Метод основан на способности солей четырехзамещенного аммония и третичных аминов образовывать в щелочной среде с бромфеноловым синим окрашенные соли, которые экстрагируют органическими растворителями. Сам бромфеноловый синий в этих условиях не экстрагируется. Интенсивность окраски экстрактов определяется фотометрически.

2 мл раствора, содержащего около 0,2 г ПАВ, смешивают с 2 мл 10 %-го раствора карбоната натрия и 1 мл 0,04 %-го водного раствора бромфенолового синего. После разбавления смеси водой до 50 мл ее экстрагируют 10 мл бензола или дихлорэтана. Слой органического растворителя отделяют и взбалтывают с 0,5—1 г безводного сульфата натрия. Синий экстракт декантируют и фотометрируют при $\lambda = 645$ нм. Содержание алкилбензилдиметиламмонийхлорида определяют, пользуясь градуировочным графиком.

2.6.3.9. Фотометрическое определение четвертичных аммониевых соединений с дипикриламином [14, с. 82]

Дипикриламины (гексанитродифениламины) ведет себя как одноосновная кислота. Его растворимые в воде соли (натриевые, магниевые) образуют со многими органическими основаниями труднорастворимые оранжевые или красные осадки. Некоторые осадки растворяются в ацетоне или хлороформе, окрашивая раствор в желтый цвет. Интенсивность окраски полученных растворов определяется фотометрически.

К 5 мл раствора, содержащего 0,15—0,35 мг ПАВ, добавляют 1,5 мл насыщенного раствора карбоната натрия и 1 мл реактива (1,2 г дипикриламины и 0,5 г оксида магния встряхивают в течение 15—20 мин с 40 мл воды и через сутки фильтруют. Жидкость охлаждают льдом, выпавший осадок через 30 мин отфильтровывают на фильтре № 4 и промывают по возможности меньшим объемом ледяной воды. Осадок на фильтре растворяют в ацетоне, раствор разбавляют ацетоном до 10 мл и фотометрируют при $\lambda = 415 + 430$ нм. Содержание четвертичных аммониевых соединений в пробе определяют по предварительно построенному градуировочному графику.

2.6.3.10. Фотометрическое определение катапина (алкилполибензилпиридинийхлорида) в кислых растворах*

Определение основано на взаимодействии катапина с метиловым оранжевым с образованием окрашенного соединения, экстрагировании этого соединения хлороформом и фотометрировании экстракта при $\lambda_{\text{макс}} = 434$ нм.

Метод применим для определения катапина в производственных сернокислых травильных растворах. Закон Бугера — Ламберта — Бера соблюдается при содержании 10—15 мкг катапина в 15 мл водного раствора. При содержании катапина 0,14 мг в 10 мл раствора оптимальная концентрация метилового оранжевого $3 \cdot 10^{-3}$ мг/л. Определению не мешает присутствие в травильных растворах 5 г/л формальдегида, 5 г/л уротропина, 20 г/л пиридина, 110 моль/л железа(III), 1 г/л бензилхлорида и 1 г/л бензилового спирта. Мешает определению железо(II), влияние которого устраняют окислением его пероксидом водорода в щелочной среде (рН = 8 ÷ 9). Максимальная относительная погрешность определения $\pm 9,4$ %.

1,5—2,5 мл анализируемого раствора помещают в мерную колбу вместимостью 50 мл и доводят объем водой до метки. Затем 1—2 мл вносят в делительную воронку, добавляют 20 %-го гидроксида натрия до рН = 8 ÷ 10 (проверяют по индикаторной бумаге), 0,35 мл 1 %-го пероксида водорода, 7 мл 0,2 %-го водного раствора метилового оранжевого, 1 мл изопропилового спирта и 5 мл хлороформа. Содержимое воронки перемешивают и экстрагируют 1 мин. После разделения фаз отделяют хлороформный слой (если экстракт мутный, добавляют несколько капель хлороформа) и измеряют оптическую плотность на фотоэлектроколориметре со светофильтром № 4 ($\lambda_{\text{макс}} = 434$ нм) при $l = 1$ см.

* Чалая З. И., Миненко Н. И./Зав. лаб. 1973. № 6. С. 677—678.

Содержание катапина находят по градуировочному графику, для построения которого в делительные воронки вносят различные объемы стандартного водного раствора катапина с содержанием его 0, 15, 25, 35, 45, 60, 75 мкг, добавляют 4 мл 0,2 %-го раствора метилового оранжевого и в дальнейшем поступают, как при определении катапина.

2.6.3.11. Анализ КПАВ методом ультрафиолетовой спектроскопии [10, с. 420]

Характеристические полосы четвертичных аммониевых соединений лежат в ультрафиолетовой области в диапазоне 210—350 нм. Для ряда соединений они приведены ниже. Однако надо помнить, что методом УФ-спектроскопии не всегда можно отличить различные кольца, входящие в состав КПАВ.

Характеристика полос четвертичных аммониевых соединений в диапазоне 210—350 нм:

Вещество	Структура	λ , нм
Цетилтриметил-аммонийбромид		240
Алкилдиметил-бензиламмоний-хлорид ($C_8 - C_{18}$)		252, 257, 263, 269
Алкилтолилтри-метиламмоний-галогенид		257, 263, 269, 273, 279
(<i>n</i> -трет-Октил-феноксидокси-этил)диметилбен-зиламмоний хло-рид		264, 269, 274
Этилпиридиний хлорид		253, 259, 266
Додецилхинальный бромид		237, 316
Этилзохинолиний бромид		234, 268, 272, 278, 335

2.6.3.12. Фотометрическое определение КПАВ на основе 1-оксиэтил-2-алкил-2-имидазолинов*

Определение основано на образовании окрашенного соединения ПАВ с азокрасителем оранжевым П в кислой среде, последующей экстракции хлороформом и измерении оптической плотности окрашенного комплекса при 485 нм.

Метод позволяет определять амфотерные ПАВ в реакционных смесях и готовом продукте. Предел обнаружения 4 мг/л.

Навеску анализируемого продукта (0,06—1 г) растворяют в дистиллированной воде в мерной колбе вместимостью 250 мл. В делительную воронку на 250 мл помещают от 1 до 10 мл этого раствора, доводят объем до 10 мл дистиллированной водой, добавляют 1 мл этилового спирта, 5 мл буферного раствора тетраоксалата калия с $\text{pH} = 1,68$, 3 мл раствора азокрасителя оранжевого П (0,5 г/л), 10 мл хлороформа. Содержимое воронок встряхивают 2 мин. Экстракцию повторяют трижды. Экстракты после разделения фаз сливают в мерную колбу вместимостью 50 мл, объем доводят до метки хлороформом и измеряют оптическую плотность при 485 нм на спектрофотометре СФ-4А в кюветах с толщиной слоя 1 см; раствором сравнения является хлороформ.

Для построения градуировочного графика используют стандартный раствор амфотерного ПАВ с концентрацией 0,2 г/л.

Массовую долю (x , %) ПАВ рассчитывают по формуле:

$$x = 0,2VV_1 \cdot 100 / (pV_2 \cdot 1000).$$

Здесь 0,2 — концентрация ПАВ, г/л; V — объем стандартного раствора, найденный по градуировочному графику, мл; V_1 — объем дистиллированной воды, в котором растворена навеска анализируемого вещества, мл; p — навеска анализируемого вещества, г; V_2 — аликвотная часть раствора, взятого на анализ, мл.

2.6.3.13. Спектрофотометрическое определение имидазолинов и их солей**

Количественное определение имидазолинов проводят по УФ-спектрам, которые характеризуются наличием двух интенсивных полос поглощения с максимума при 203 и 232 нм, обусловленными наличием групп $=\text{C}=\text{O}$ и $=\text{C}=\text{N}$ соответственно. Имидазолины определяют в реакционной смеси, содержащей примеси продуктов реакции карбоновых кислот или их производных с диэтилентриамином: комплексы кислот с аминами, диамиды и аминокнамиды и т. д. В спектрах солей имидазолинов с неорганическими кислотами, например гидрохлоридов, наблюдается гипсохромный сдвиг на 2 нм (полосы поглощения группы $=\text{C}=\text{N}$). Увеличение длины углеводородного радикала от C_{10} до C_{18} не влияет на положение максимума и на значение молярного коэффициента поглощения ϵ , тогда как удельный коэффициент поглощения k заметно увеличивается.

* Кудрявцева М. И., Вашакидзе Л. И., Давыдов В. Д.//ЖАХ. 1978. Вып. 6. С. 1207—1209.

** Перов П. А., Круть В. В., Енина О. Н./Нефтепереработка и нефтехимия, НТРС. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1979. № 5. С. 56—58.

Навеску технического продукта 0,01—0,03 г растворяют в 50 мл этилового спирта и снимают УФ-спектры в области 190—270 нм относительно растворителя. Оптическую плотность измеряют на полосах поглощения при длинах волн 232 и 230 нм соответственно для оснований и их солей.

Массовую долю (x , %) имидазолинов рассчитывают по формуле:

$$x = AMV / (\epsilon pl \cdot 10).$$

Здесь A — оптическая плотность; M — молекулярная масса; V — объем растворителя, мл; ϵ — молярный коэффициент поглощения, л/(моль·см); p — навеска, г; l — толщина поглощающего слоя, см.

Ниже приведены экспериментальные данные по определению молярных коэффициентов поглощения некоторых 1-(2'-алкилоламиноэтил)-2-алкил-2-имидазолинов и их солей ($\lambda = 230$ нм):

Соединение	ϵ , л/(моль·см)
1-(2'-Децилоламиноэтил)-2-нонил-2-имидазолин	6830
Хлоргидрат 1-(2'-децилоламиноэтил)-2-нонил-2-имидазолина	6800
1-(2'-Додецилоламиноэтил)-2-ундецил-2-имидазолин	6300
Хлоргидрат 1-(2'-додецилоламиноэтил)-2-ундецил-2-имидазолина	6350
1-(2'-Тетрадецилоламиноэтил)-2-тридецил-2-имидазолин	6637
1-(2'-Гексадецилоламиноэтил)-2-пентадецил-2-имидазолин	6752
1-(2'-Октадецилоламиноэтил)-2-гептадецил-2-имидазолин	6570

2.6.4. Хроматографический метод

2.6.4.1. Качественный анализ КПАВ методом ТСХ [15, с. 265]

Метод основан на том, что различные типы КПАВ хроматографируются в тонком слое адсорбента и идентифицируются по значениям R_f и по цвету пятен, окрашиваемых двумя реактивами. Разделение отдельных образцов ПАВ методом ТСХ позволяет полуколичественно оценить содержание в них промежуточных продуктов и основной части ПАВ.

Приготовление реактивов. Раствор нингидрина. Навеску 0,2 г нингидрина растворяют в смеси 35 мл метилового спирта и 5 мл 2 н. раствора уксусной кислоты в воде.

Раствор иодплатината. В мерную колбу вместимостью 50 мл наливают 1 мл 1 %-го раствора платинохлористоводородной кислоты и 25 мл 4 %-го раствора KI, объем доводят до метки дистиллированной водой. Реактив хранят в темноте.

Подготовка пластинок для разделения. Смеси 30 г силикагеля и 60 мл дистиллированной воды или 30 г оксида алюминия и 40 мл дистиллированной воды равномерно наносят толщиной 0,25 мм на стеклянные пластинки размером 200 × 200 мм. После выдерживания в течение 10 мин при комнатной температуре пластинки активируют (с силикагелем при 110 °С в течение 30 мин, с оксидом алюминия при 150 °С в течение 2 ч) и охлаждают до комнатной температуры в эксикаторе.

Хроматографирование и идентификация проб. Пробу КПАВ наносят на стартовую линию пластинки в виде 1 %-го раствора: пробы веществ 1—3 (табл. 2.3) растворяют в смеси хлороформ — этиловый спирт (2 : 1) с добавкой небольшого количества соляной кислоты; пробы 4—14 — в этиловом спирте. Хроматографирование проводят по восходящему способу одной из

ТАБЛИЦА 2.3. Цвет пятен КПАВ и полупродуктов, полученных при разделении методом ТСХ

Обозначение вещества (см. рис. 2.5, 2.6)	КПАВ и полупродукты	Окраска пятен, получаемых при использовании	
		раствора нингидрина *	раствора подплатната **
1	Лауриламин	Красно-фиолетовая	Красно-коричневая
2	Цетиламин	То же	То же
3	Стеариламин	»	»
4	Лаурилдиметиламин	»	»
5	Полиоксиэтиленалкиламин	—	Красно-фиолетовая
6	Лаурилтриметиламмониййодид	—	Синяя
7	Цетилтриметиламмонийхлорид	—	То же
8	Стеарилтриметиламмониййодид	—	—
9	Лаурилдиметилбензиламмонийхлорид	Красно-фиолетовая	Синяя
10	Лаурилпиридинийхлорид	То же	»
11	Цетилпиридинийхлорид	—	—
12	N-Лаурилбетаинхлорид	—	Красно-фиолетовая
13	N-Стеарилбетаинхлорид	—	—
14	Лаурилбромид (темп. кип. 158 °С при 21,5 кПа)	—	—

* Белый фон слоя пластинки.

** Розовый фон слоя пластинки.

соответствующих смесей растворителей, выдерживают пластинку при комнатной температуре несколько минут, затем в сушильном шкафу 30 мин при 110 °С. Пластинку опрыскивают раствором нингидрина, выдерживают в сушильном шкафу 4 мин при 110 °С, а затем фиксируют окраску, размер и положение пятна.

В зависимости от типа КПАВ пятна имеют различную окраску (см. табл. 2.3), на чем и основана их идентификация. Для этого пятна классифицируют на 4 группы по окраске, соответствующие определенным типам ПАВ: 1) алкиламмин, алкилдиметиламмин; 2) алкилдиметилбензиламмониевая соль; 3) алкилтриметиламмониевая соль, алкилпиридиниевая соль; 4) алкилбетаингидрохлорид, полиоксиэтиленалкиламмин. Образование расплывчатой части пятна (хвосты) предотвращают, переводя алкиламины в их соли (рис. 2.5, вещества 1,1', 1'').

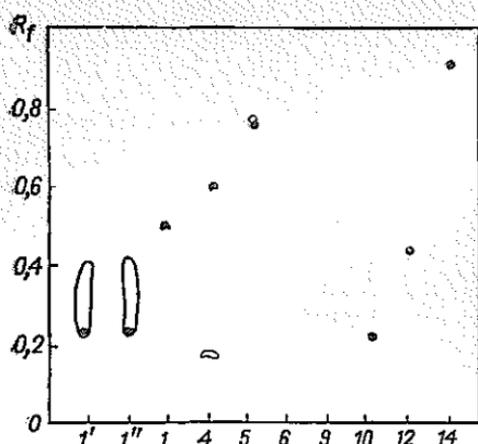


Рис. 2.5. Хроматограмма разделения КПАВ и их полупродуктов в тонком слое силикагеля G смесью хлороформ—этиловый спирт—вода (66 : 25 : 4). На оси абсцисс: 1'—лауриламни; 1''—лауриламни основной; 1—лауриламнигидрохлорид. Остальные обозначения веществ приседены в табл. 2.3.

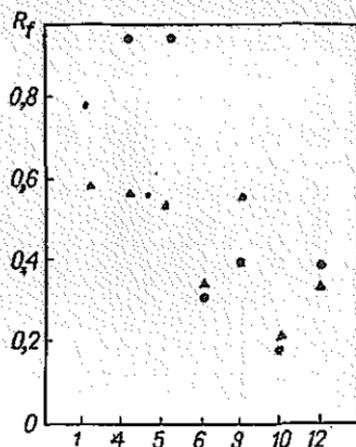


Рис. 2.6. Хроматограмма разделения КПАВ и их полупродуктов в тонком слое силикагеля G.

Пятна в виде кружков получены при хроматографировании смесью хлороформ—этиловый спирт—28 %-й раствор аммиака (65 : 25 : 4), пятва в виде треугольничков—при хроматографировании смесью хлороформ—этиловый спирт—ледяная уксусная кислота (65 : 25 : 4). Из оси абсцисс: обозначения веществ см. табл. 2.3.

Ряд соединений можно идентифицировать и полуколичественно определить по длине их алкильных цепей: в описанных условиях хроматографирования на оксиде алюминия и силикагеле смесями растворителей значения R_f возрастают с увеличением длины алкильной цепи (табл. 2.4).

ТАБЛИЦА 2.4. Значения R_f для КПАВ и их полупродуктов, полученные на силикагеле и оксиде алюминия

КПАВ и их полупродукты	Адсорбенты	Смесь растворителей	Длина алкильной цепи (номер вещества по табл. 2.3)	R_f
Алкиламин	Оксид алюминия G	Хлороформ—этиловый спирт—вода (65 : 25 : 4)	1	0,51
			2	0,60
			3	0,65
Алкилтриметиламмониевая соль	Силикагель G	Хлороформ—этиловый спирт—вода (5 : 4 : 1)	6	0,75
			7	0,82
			8	0,84
Алкилпиридиниевая соль	Оксид алюминия G	Хлороформ—этиловый спирт—28 %-й раствор аммиака	10	0,67
			11	0,76
N-Алкилбетаингидрохлорид	Силикагель G	Хлороформ—этиловый спирт—вода (65 : 25 : 4)	12	0,42
			13	0,50

2.7. АНАЛИЗ ПАВ СЛОЖНОГО СОСТАВА

2.7.1. Определение несulfатированных веществ в нейтрализованных продуктах sulfатирования методом ионообменной и жидкостной хроматографии [15, с. 199]

Содержание непрореагировавшего сырья в нейтрализованных продуктах sulfатирования производных спиртов, эфиров, алкилоламидов, алкильных и алкиларильных эфиров определяют пропусканием этих продуктов в смеси растворителей через слой ионообменной смолы, обладающей кислотнo-основными свойствами. Элюат несulfатированных веществ, которые не адсорбируются на ионообменной смоле, по мере выхода из колонки подают движущейся проволокой в испаритель, после удаления растворителей остаток подвергают гидролизу и продукты пиролиза в токе азота подают в пламенно-ионизационный детектор. По площади пиков продуктов пиролиза рассчитывают содержание непрореагировавшего сырья в нейтрализованных продуктах sulfатирования.

Метод пригоден для анализа продуктов sulfатирования, нейтрализованных аммиаком или гидроксидом натрия, с содержанием от 0,4 до 15,9 % несulfатированных веществ.

В работе используют жидкостной хроматограф со сменной стеклянной колонкой размером 406 × 6,3 мм (при анализе высокомолекулярных ПАВ с целью предотвращения их элюирования применяют вторую более длинную колонку, размером 610 × 6,3 мм), с движущейся со скоростью 60 мм/с проволокой из нержавеющей стали, испарителем (110 °С), пиролизной приставкой (650 °С) и пламенно-ионизационным детектором (250 °С).

В колбе вместимостью 50 мл готовят раствор точно взвешенных 10 г нейтрализованного продукта sulfатирования в растворителе, полностью испаряющемся при 100 °С. При содержании в навеске до 30 % ПАВ готовят 50 %-й раствор, если ПАВ более 30 % — 25 %-й раствор. В колонку вводят микрошприцем 10 мл раствора исследуемой пробы и промывают ее со скоростью 1—2 мл/мин смесью этиловый спирт — вода (90 : 10) при анализе продуктов sulfатированных жирных спиртов и смесью этиловый спирт — вода (60 : 40) при анализе других продуктов. Эти же смеси можно использовать для приготовления исследуемых растворов. В тех же растворителях приготавливают стандартный раствор с близким к раствору анализируемой пробы содержанием несulfатированного сырья.

После получения хроматограммы в колонку вводят тот же объем стандартного раствора несulfатированного сырья. Время удерживания на хроматограмме несulfатированных веществ составляет около 2 мин. Анализ повторяют несколько раз.

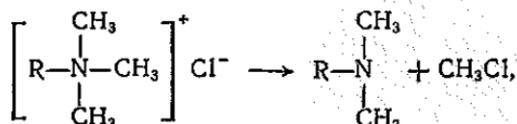
Массовую долю (x , %) непрореагировавшего сырья в продуктах sulfатирования вычисляют по формуле:

$$x = S_{x_{ст}} \cdot 100(S_{ст}K).$$

Здесь S , $S_{ст}$ — площади пиков на хроматограммах исследуемого образца и стандартного раствора продукта sulfатирования, мм²; $x_{ст}$ — массовая доля несulfатированного сырья в стандартном растворе, %; K — коэффициент разбавления исследуемой пробы в растворителях.

2.7.2. Определение молекулярно-вещового распределения алкилтриметиламмонийхлоридов методом газо-жидкостной хроматографии*

КПАВ перед хроматографированием подвергают термическому расщеплению или получают летучие производные с помощью химических методов. Реакция протекает по схеме:



т. е. в условиях, при которых один метильный радикал отщепляется и образуется алкилдиметиламин. Реакцию расщепления осуществляют непосредственно в хроматографе.

Наряду с молекулярно-вещовым распределением алкилтриметиламмонийхлоридов предлагаемый метод позволяет получить данные о качественном и количественном составе примесей.

Для анализа используют хроматограф с пламенно-ионизационным детектором. Водный или этанольный 30 %-й раствор образца микрошприцем вводят в испарительную камеру хроматографа, нагретую до 380 °С. Смеси алкилдиметиламинов разделяют на колонке длиной 3 м и внутренним диаметром 3 мм, которая заполнена хроматоном N-AW (0,20—0,25 мм), пропитанным 15 % апиезона L. Колонку термостатируют при 254 °С, газ-носитель (гелий) подают со скоростью 60 мл/мин. Объем вводимой пробы составляет 0,04—0,40 мкл. Продолжительность анализа для фракции C₁₀C₁₇ — 30 мин.

Анализ промышленных образцов алкилтриметиламмонийхлорида показал, что они представляют собой смеси алкилтриметиламмонийхлорида и α-олефинов, образующихся, по-видимому, на стадии получения нитрилов. Полный состав одного из исследованных образцов приведен ниже:

Вещество	Массовая доля, в образце, %	Вещество	Массовая доля, в образце, %
C ₇ (CH ₃) ₃ NCl	0,12	α = C ₁₆ H ₃₂	1,68
C ₈ (CH ₃) ₃ NCl	0,41	C ₁₄ (CH ₃) ₃ NCl	12,26
α = C ₁₁ H ₂₂	0,33	α = C ₁₇ H ₃₄	1,36
C ₉ (CH ₃) ₃ NCl	0,78	C ₁₅ (CH ₃) ₃ NCl	9,40
α = C ₁₂ H ₂₄	1,01	α = C ₁₈ H ₃₆	0,99
C ₁₀ (CH ₃) ₃ NCl	6,12	C ₁₆ (CH ₃) ₃ NCl	6,78
α = C ₁₃ H ₂₆	2,44	α = C ₁₉ H ₃₈	0,52
C ₁₁ (CH ₃) ₃ NCl	15,02	C ₁₇ (CH ₃) ₃ NCl	2,92
α = C ₁₄ H ₂₈	2,50		
C ₁₂ (CH ₃) ₃ NCl	16,43	Итого:	
α = C ₁₅ H ₃₀	2,73	хлоридов	86,09
C ₁₃ (CH ₃) ₃ NCl	15,85	олефинов	13,91

При анализе образцов с числом атомов углерода до 14 капиллярная колонка обеспечивает наилучшее разделение. Так, хроматограмма лаурилтриметиламмонийхлорида, полученная в

* Дегтярев В. А., Писарев В. Т., Гайбова Н. Д./Сб. трудов по бытовой химии. М.: НИИТЭХим, 1975. Вып. 3. С. 115—120.

случае использования капиллярной колонки, содержит вдвое больше пиков, чем при разделении на набивной колонке. Для идентификации пиков времена удерживания индивидуальных аминов и олефинов сравнивают с временами удерживания компонентов анализируемых образцов. Содержание компонентов определяют по площадям пиков общеизвестным способом. Распределение алкилтриметиламмонийхлоридов вычисляют по пикам, соответствующим алкилдиметиламинам.

2.7.3. Газохроматографический анализ свободных жирных кислот *

Метод основан на прямом газохроматографическом определении свободных жирных кислот на полиэтиленгликолях (ПЭГ) различной молекулярной массы, нанесенных на силинизированный твердый носитель хроматон N-AW-DMCS.

Метод применим для определения свободных жирных кислот C_3 — C_{20} .

Определение проводят на газовом хроматографе G-C-5A с двойным пламенно-ионизационным детектором и стеклянными спиральными колонками диаметром 3 мм. Для приготовления сорбентов ПЭГ с молекулярной массой 1500, 20000, 40000 в количестве 3 и 10 % от массы носителя растворяют в хлороформе марки х. ч., после чего помещают в колбы с предварительно внесенным хроматоном N-AW-DMCS зернением 0,16—0,20 мм. Основную массу хлороформа испаряют на водяной бане в течение 1 ч при постоянном перемешивании. Затем сорбенты помещают в сушильный шкаф с температурой 110 °С, где удаляют остатки растворителя при периодическом перемешивании в течение 2 ч. Промытые ацетоном колонки заполняют приготовленными сорбентами с помощью микровибратора под вакуумом водоструйного насоса. Заполненные таким образом три пары колонок стабилизируют в режиме ступенчатого нагревания с продувкой азотом. Каждая ступень (всего их три) состоит из участка линейного программирования температуры со скоростью 5 °С/мин в интервалах 50—100, 100—170 и 170—260 °С и изотермического участка. Продолжительность изотермического нагрева составляет для 100 и 170 °С 1 ч и для 260 °С — 4 ч. Стабилизация сорбентов в жестких температурных условиях обеспечивает стабильность базовой линии при анализе кислот в режиме линейного программирования температуры до 230—260 °С.

Смесь свободных жирных кислот C_3 — C_{12} , C_{14} , C_{16} , C_{18} , C_{20} в виде раствора в хлороформе вводят микрошприцем на слой сорбента. Содержание каждой кислоты составляет 20—40 мкг/мкл. Объем вводимой пробы 10 мкл. Температура верхней зоны колонки над сорбентом, в испарителе, составляет 300 °С. Стеклообразные колонки длиной 1,5 м в зависимости от

* *Закура В. А., Сергеев В. С./Нефтепереработка и нефтехимия, НТРС. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1969. № 11. С. 34—35.*

количества нанесенной на твердый носитель фазы нагревают в режиме линейного программирования от 60 до 230 °С либо от 60 до 260 °С со скоростью 4 °С/мин. Расход газа-носителя (азот), водорода и воздуха составляет соответственно 40, 55 и 600 мл/мин. При данных условиях форма пиков близка к симметричной при полном разрешении всех анализируемых компонентов.

2.7.4. Газохроматографический анализ синтетических жирных спиртов*

Метод прямого газохроматографического анализа промышленной фракции спиртов C₇—C₉ (нормальных первичных жирных спиртов, полученных гидрированием бутиловых эфиров СЖК фракции C₇—C₉) основан на фиксировании изменения времени удерживания спиртов различной молекулярной массы.

Предварительный анализ данной фракции показал, что в ней содержатся первичные спирты с числом углеродных атомов C₅—C₁₂.

Работу выполняют на хроматографе «Цвет 1-64» с детектором по теплопроводности. Наилучшее разделение первичных спиртов наблюдается на неподвижной фазе ПЭГ-4000 — нанесенной на твердый носитель ТНД-ТС-М фракции 0,315—0,150 мм, при температуре 170 °С и скорости газа-носителя (водорода) 60 мл/мин. Объем вводимой пробы 5 мл. Оптимальное количество неподвижной фазы составляет 10 % от массы твердого носителя.

По зависимости сигнала катетометра от молекулярной массы и концентрации спиртов определяют поправочные коэффициенты:

C ₅	1,24	C ₈	1,00	C ₁₁	0,94
C ₆	1,15	C ₉	0,97	C ₁₂	0,94
C ₇	1,03	C ₁₀	0,95		

Расчет поправочных коэффициентов проводят относительно октилового спирта, выбранного в качестве стандарта:

$$K_B = (t_{ст} - h_{ст}) x_i / [(t_i h_i) x_{ст}]$$

Здесь t — время удерживания, мин; h — высота пиков, мм; x — массовая доля компонентов в искусственной смеси, %; индексы «ст» и i относятся к стандартному и i -му компонентам.

Относительная погрешность (в пределах массовых долей компонентов 5—30 %) не превышает 5 %, что вполне удовлетворительно для данного определения.

2.7.5. Количественный анализ синтамида-5 с применением методов хроматографии и ИК-спектроскопии**

В оксигенированных моноэтаноламидах (ОМЭА) могут присутствовать свободные МЭА (моноэтаноламин), ПЭГ, СЖК, сложные эфиры и другие

* Петряков П. М., Панаев Ю. П., Михайлов В. К. Нефтепереработка в нефтехимии, НТРС. М.: ЦНИИТЭНефтехим, 1974. № 2. С. 47—48.

** Лизогуб А. П., Медведева Т. В., Васильева Э. А., Маковецкая Л. И. Совершенствование технологии и производства товаров бытовой химии. М.: НИИТЭХим, 1985, С. 40—47.

примеси. Для их разделения применяют метод жидкостной адсорбционной колоночной хроматографии, позволяющей отделить основное вещество от примесей. Химический состав выделенных фракций определяют ИК-спектроскопией и ТСХ.

В качестве адсорбента используют силикагель марки АСКГ (ГОСТ 3956—76) фракции 0,07—0,2 мм, химически обработанный и активированный, или марки L 100/160 «Лохема» (ЧССР).

Хроматографическое разделение проводят путем последовательной подачи в колонку элюентов различной полярности (табл. 2.5). Из промышленного образца синтамида-5 выделяют

ТАБЛИЦА 2.5. Условия хроматографического разделения синтамида-5

Номер фракции	Элюенты	Объем элюентов, см ³	Соотношение компонентов	Массовая доля выделенной фракции, %	Состав фракции по ИК-спектрам
1	Гексан — хлороформ	80	3:1	3,5	СЖК и сложные эфиры
		70	1:1	3,2	
2	Гексан — хлороформ	60	1:5	65,45	Основное вещество (ОМЭА и МЭА)
		Этиловый спирт — хлороформ	75	1:4	
3	Этиловый спирт НСI, 2%-я	50	—	28,66	ПЭГ и примеси » » »
		50	—	28,60	

три фракции, химический состав которых определяют методом ИК-спектроскопии, а последних двух — также и методом ТСХ. 1-я фракция, элюированная смесями гексан — хлороформ в соотношении 3:1 и 1:1, состоит преимущественно из СЖК и сложных эфиров и не содержит основного вещества, что подтверждает ее ИК-спектр. Наличие СЖК доказывает полоса 1710 см⁻¹, сложных эфиров — полоса 1740 см⁻¹. В спектре нет полосы поглощения амида при 1750 см⁻¹, что свидетельствует об отсутствии основного вещества.

ИК-спектр 2-й фракции полностью совпадает со спектром ОМЭА, взятым из атласа, и имеет сильную полосу поглощения амида при 1570 см⁻¹. В 3-й фракции имеется интенсивная полоса поглощения 1100 см⁻¹, характерная для оксиэтильных групп, и неидентифицированные примеси.

Разделение продуктов реакции методом ТСХ проводят на незакрепленном оксиде алюминия (1-й степени активности). Элюирование осуществляют в два приема ацетоном и смесью хлороформ — метиловый спирт (40:1,5) до достижения $\frac{3}{5}$ высоты пластины с последующим высушиванием на воздухе. Проявитель — раствор Драгендорфа (см. разд. 2.5.4.3). ПЭГ проявляются в виде красно-оранжевых или красных пятен и остаются вблизи стартовой линии, а оксиэтилированные продукты дают оранжевую окраску и продвигаются в сторону более

высоких значений R_f . Количество ПЭГ оценивают визуально путем сравнения площади и интенсивности окраски пятна исследуемых фракций с пятнами стандартных растворов, приготовленных из чистого ПЭГ-600. Процесс сушки пластин должен осуществляться при температуре не выше 80°C .

Результаты анализов описанным способом отдельных партий синтамида-5 показали, что они содержат основного вещества 61—65 % (по массе), а ПЭГ — примерно 1—2 % в расчете на синтамид-5.

Глава 3

СВОЙСТВА ПАВ

Свойства ПАВ, как и свойства других соединений, определяют их применение.

Объемные свойства веществ изучаются физической химией. Для ПАВ наиболее значимыми являются поверхностные свойства, составляющие предмет изучения коллоидной химии. Однако не все методы коллоидной химии можно применять к изучению ПАВ. Например, часто в системе ПАВ — вода медленно устанавливается равновесие на поверхности раздела фаз, и не все методы определения поверхностного натяжения являются удачными.

Все свойства веществ являются функцией первичных свойств: энергии, массы, геометрии. Поэтому многие свойства коррелируют друг с другом, но существование корреляции между различными свойствами вовсе не говорит об их зависимости, а часто указывает на то, что они являются функцией одного первичного свойства, например энергии межмолекулярного взаимодействия. Для установления зависимости необходимо сочетание эксперимента с теорией или с анализом коэффициентов корреляционных уравнений и проверкой их независимыми экспериментами.

Корреляция без анализа коэффициентов является зависимостью только для двух простых свойств, являющихся функцией лишь одного первичного (или энергии, или массы, или геометрии).

С другой стороны, отсутствие корреляции не говорит об отсутствии зависимости, так как корреляция затушевывается часто многофакторной зависимостью. Например, поверхностное натяжение жидкостей, состоящих из асимметричных молекул, не показывает корреляции с межмолекулярным взаимодействием, хотя зависимость, конечно, есть.

Следует помнить, что «отдельный факт объясняется 100 различными способами, 10 фактов — 10 способами, а 100 фактов — одной теорией» и «если теория объясняет 99 фактов, а один факт ей противоречит, значит теория неверна». Следовательно,

при изучении свойств веществ и их объяснении необходим максимально возможный охват фактов.

Начинающему исследователю при проведении физико-химического эксперимента следует помнить несколько положений.

Теории приходящи, а хороший эксперимент остается, поэтому постановка эксперимента должна быть тщательна, чтобы данные со временем уточнялись, но не исправлялись, а еще лучше, чтобы со временем приобретали только большее число знаков.

Результат физико-химического метода нельзя считать полностью достоверным без проверки независимым методом; результат правилен, когда он не зависит от метода (от метода может зависеть лишь погрешность опыта).

Истина рождается как ересь, а умирает как предрассудок, поэтому воспроизводимый, но необъяснимый эксперимент нельзя отбрасывать.

3.1. МЕТОДЫ ИЗУЧЕНИЯ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ

3.1.1. Метод отрыва кольца (метод дю-Нуи)

Метод рекомендован СИЕ в качестве стандартного. В основе его лежит определение силы, необходимой для отрыва жидкости, смачивающей кольцо радиуса R , от поверхности жидкости. Для этого необходимо приложить силу, равную силе поверхностного натяжения σ , действующую по периметру кольца:

$$P = 4\pi R\sigma.$$

Однако удобнее применять сравнительный метод, ибо к этой формуле необходимо вводить ряд поправок. В качестве сравнения берут жидкость с известным поверхностным натяжением, например дистиллированную воду, проверенную на отсутствие ПАВ на весах Лэнгмюра.

Силу, необходимую для отрыва кольца, определяют при помощи прибора, показанного на рис. 3.1. Она пропорциональна углу закручивания φ стальной нити крутильных весов. Определив $\varphi_{\text{H}_2\text{O}}$ для дистиллированной воды, поверхностное натяжение которой известно из справочных таблиц ($\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$), определяют φ_x для исследуемых растворов и рассчитывают искомое поверхностное натяжение σ_x по формуле:

$$\sigma_x = \sigma_{\text{H}_2\text{O}} \varphi_x / \varphi_{\text{H}_2\text{O}}$$

Угол φ определяют путем вращения винта *11* по часовой стрелке. Результаты измерения фиксируются на шкале *2* стрелкой-нониус *1*.

В начальном положении столик весов с определяемой жидкостью должен быть установлен с помощью уровня горизонтально, так, чтобы концы иголок *3* и *5* совпадали.

Измерение поверхностного натяжения осуществляют следующим образом. На столик *9* помещают сосуд с измеряемой жидкостью, а на коромысло *5* подвешивают кольцо *6*. Столик

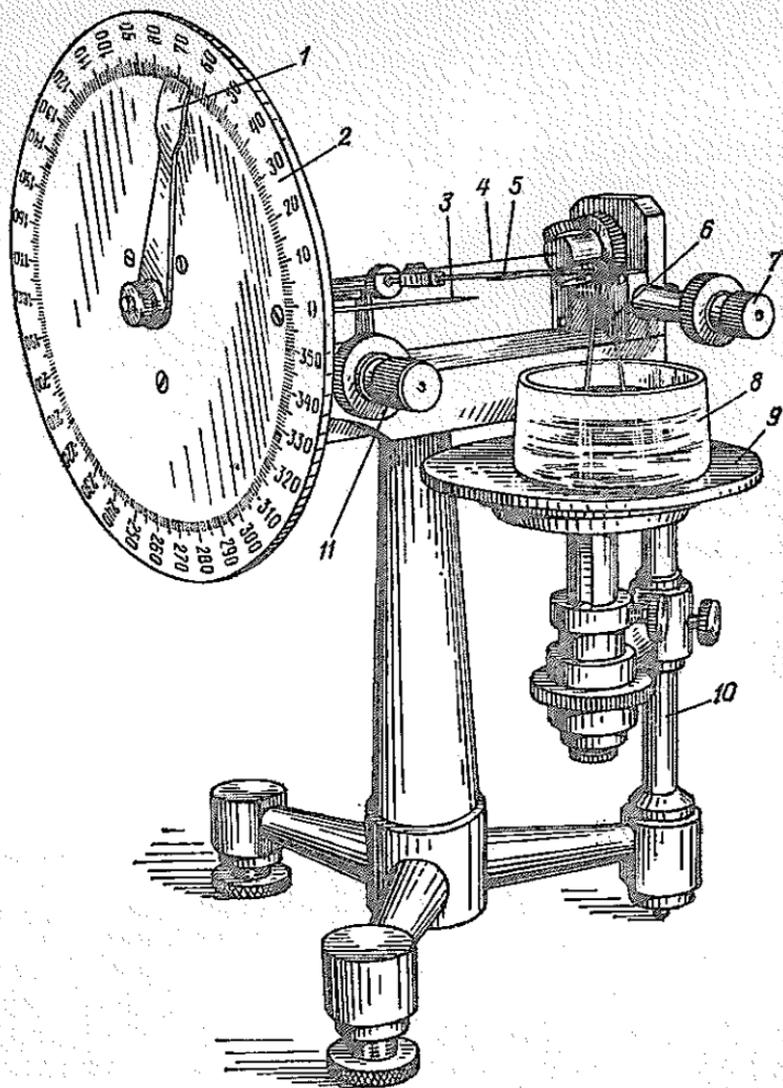


Рис. 3.1. Прибор для определения поверхностного натяжения методом отрыва кольца (весы дю-Нуи):

1 — стрелка-полюс; 2 — шкала прибора; 3 — иголка шкалы; 4 — нить торсионных весов; 5 — коромысло с иголкой; 6 — измерительное кольцо; 7 — винт натяжения нити; 8 — сосуд с измеряемой жидкостью; 9 — подъемный столик; 10 — винт; 11 — винт закручивания нити, соединенный со стрелкой-полюсом,

поднимают до соприкосновения межфазной поверхности с кольцом так, чтобы иголки 3 и 5 совпадали. Далее винтом 11 закручивают нить 4. Коромысло стремится приподняться, но винтом 10 следует удерживать иголки в совмещенном состоянии, вплоть до отрыва кольца. При этом нужно следить, чтобы вытягивалась шейка жидкости и происходил отрыв жидкости от жидкости, о чем свидетельствуют капельки, оставшиеся на кольце после отрыва. Измерение проводят 5—10 раз, наблюдая за

воспроизводимостью результатов. Данные заносят в таблицу.

Значения поверхностных натяжений индивидуальных жидкостей приведены в справочнике [17].

3.1.2. Метод втягивающейся пластинки (метод Вильгельми)

Метод основан на определении силы втягивания стеклянной, слюдяной или платиновой пластинки, обусловленной поверхностным натяжением жидкости. Противодействует втягиванию пластинки сила Архимеда и противовес весов, на коромысле которых подвешена пластинка. Из равенства этих сил выводят формулу для расчета поверхностного натяжения:

$$\sigma \Pi \cos \theta = P + \rho h l d g \quad \text{или} \quad \sigma = (P + \rho h l d g) / (\Pi \cos \theta).$$

Здесь Π — периметр смачивания; θ — угол смачивания; P — сила втягивания, измеренная на весах; ρ — плотность исследуемой жидкости; h , l , d — высота, длина и толщина погруженной в жидкость части пластинки; g — ускорение свободного падения.

Практически добиваются полного смачивания пластинки, тогда $\theta = 0$, $\cos \theta = 1$ и нет необходимости определять краевой угол смачивания.

К коромыслу торсионных весов подвешивают пластинку и к ней с помощью подъемного столика подводят сосуд с испытуемой жидкостью до соприкосновения. Пластинка тотчас же втягивается. Выводя ее на первоначальный уровень, определяют усилие втягивания.

Метод Вильгельми статический, дает равновесные значения поверхностного натяжения, с его помощью также удобно изучать кинетику изменения поверхностного натяжения.

3.1.3. Метод поднятия в капилляре

Метод основан на эффекте поднятия жидкости в капилляре. При равновесии имеет место равенство сил тяжести и капиллярного поднятия:

$$2\pi r \sigma \cos \theta = \pi r^2 h \rho g.$$

Отсюда для случая полного смачивания ($\cos \theta = 1$):

$$\sigma = r \rho h g / 2. \quad (a)$$

Здесь r — радиус капилляра; h — высота поднятия жидкости в капилляре (определяют по разности уровней внешней жидкости и в капилляре — лучше с помощью катетометра).

Для большей точности можно пользоваться установкой с двумя капиллярами разного диаметра и измерять разность уровней в них. В этом случае расчет следует вести по формуле:

$$h_1 - h_2 = 2\sigma / [\rho (r_1 - r_2)]. \quad (b)$$

При отсутствии специальной установки можно применять вискозиметр Оствальда. Отмечают разность уровней в капилляре и широкой трубке. Поверхностное натяжение рассчитывают по формуле (a).

При измерении межфазного натяжения с помощью вискозиметра Оствальда на капилляре делают отметку, до которой поднимают межфазную поверхность жидкостей. Обе несмешива-

вающиеся жидкости верхнюю границу с воздухом должны иметь в широких концах вискозиметра. Замеряют расстояния от отметки капилляра до поверхностей жидкость — воздух (h_1 , h_2). Межфазное натяжение рассчитывают по формуле:

$$\sigma_{12} = (h_1 \rho_1 - h_2 \rho_2) gr/2.$$

Если радиус капилляра неизвестен, то следует провести измерение с жидкостью с известным поверхностным натяжением и плотностью и по формуле (б) рассчитать радиус капилляра. Радиус капилляра можно также определить с помощью капельки ртути известной массы, замеряя катетометром ее высоту. Продвигая капельку по капилляру, можно определить и постоянство его радиуса по длине.

3.1.4. Метод счета капель

Применяемые часто методы счета капель и максимального давления пузырька при изучении водных растворов ПАВ мало пригодны, так как для ряда ПАВ равновесие устанавливается в течение часов и даже суток. Указанные методы не дают возможности определить, установилось ли равновесие или нет.

В основе метода лежит условие отрыва капли под действием собственного веса. Удерживающая сила при этом равна произведению периметра капилляра на поверхностное натяжение:

$$2\pi r\sigma = V_k \rho g \quad \text{или} \quad \sigma = V_k \rho g / (2\pi r).$$

Здесь r — радиус капилляра; ρ — плотность жидкости; V_k — объем капли. Из-за того, что при отрыве капли вытягивается шейка, имеющая меньший радиус, чем капилляр, и отрывается шарик Плато (капелька-спутник), расчет иногда ведут относительно стандартной жидкости с известным поверхностным натяжением.

Работу проводят с помощью сталагмометра, представляющего собой капилляр на конце бюретки. Капилляр имеет широкий тщательно отшлифованный конец. Из бюретки через капилляр выпускают определенное число капель и замеряют вышедший объем жидкости. Делением объема жидкости на число капель определяют объем отрывающейся капли.

Задание к разд. 3.1.1—3.1.4. Четырьмя указанными методами определить поверхностное натяжение воды, водного раствора лаурилсульфата натрия, водного раствора цетилтриметиламмонийбромида и водного раствора поливинилового спирта указанных концентраций. Сопоставить данные.

3.1.5. Определение поверхностного давления с помощью весов Лэнгмюра

Стандартным приемом анализа поведения пленок нерастворимых ПАВ на жидких поверхностях является метод построения изотерм поверхностное давление — площадь поверхности, приходящаяся на молекулу или моль ПАВ. Данная зависимость аналогична трехмерной зависимости давление — объем.

Поверхностное давление (π) — это давление, оказываемое монослоями ПАВ на барьер. Площадь поверхности, приходящаяся на моль вещества (S), есть обратная величина поверхностной концентрации.

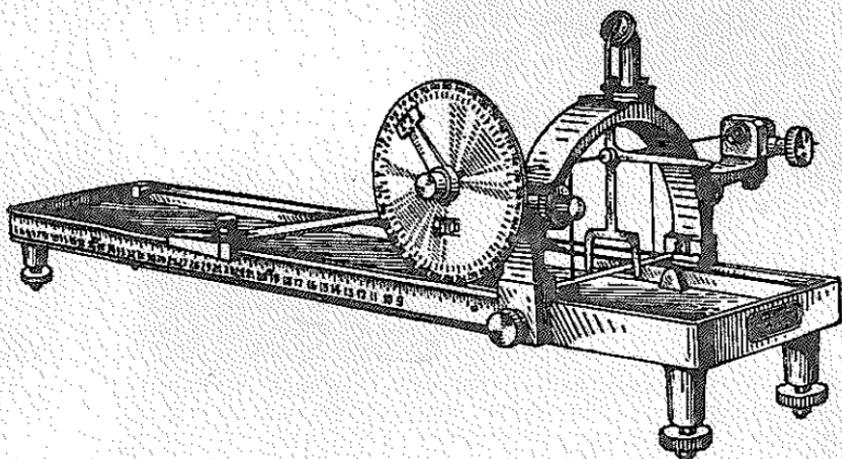


Рис. 3.2. Прибор для определения поверхностного давления (весы Лэнгмюра).

Изотерму $\pi - S$ определяют с помощью весов Лэнгмюра (рис. 3.2), состоящих из кюветы ($60 \times 10 \times 2$ см), подвижного и регистрирующего барьеров. Подвижный барьер свободно передвигается вдоль кюветы, а регистрирующий представляет собой легкую планку, прикрепленную к краям кюветы и соединенную с торсионными весами, замеряющими поверхностное давление.

В кювету до краев наливают бидистиллированную воду, и стрелку показателя угла закручивания торсионных весов устанавливают на нуль. Затем проводят подвижным барьером от одного конца кюветы до другого для контроля за чистотой поверхности, при этом регистрирующий барьер не должен отклоняться. Если это все же произойдет, необходимо снять загрязнение с поверхности воды подвижным барьером.

Калибровку весов осуществляют гирьками от 0,01 до 1 г, которые подвешивают к коромыслу весов. При этом стрелка отклоняется; весы приводят к равновесию закручиванием нити. Находят зависимость вес гирьки — угол закручивания. Для построения градуировочной прямой вес гирек (P) пересчитывают на давление (мН/м): $\pi = Pg/l$ (l — длина барьера).

После того как прибор подготовлен к работе, на поверхность воды в ванне весов наносят ПАВ. Для этого ПАВ растворяют в летучей органической жидкости (эфире или бензоле) из расчета $1 \cdot 10^{-8} - 2 \cdot 10^{-5}$ моль/мл. Такая концентрация обеспечивает однократное нанесение полученного раствора на жидкую поверхность с помощью микрошприца, максимальный объем которого 0,01 мл, а цена деления 0,002 мл, и образование на поверхности ненасыщенного монослоя. После испарения растворителя монослой поджимается подвижным барьером с уменьшением площади поверхности S , при этом каждый раз регистрируется поверхностное давление.

Поверхностное давление можно определить как разность поверхностных натяжений подложки σ_0 и монослоя σ ПАВ, измеренных с помощью втягивания пластинки (метод Харкинса). Здесь совмещены метод определения с помощью весов Лэнгмюра с методом определения поверхностного натяжения Вильгельми.

Задание. Описанным методом определить изотермы поверхностного давления жидкого ПАВ — олеиновой кислоты и твердого ПАВ — стеариновой кислоты.

3.1.6. Определение угла смачивания

Краевой угол смачивания определяется как угол между касательной, проведенной к капле в точке соприкосновения трех фаз (например, жидкой — твердой — газовой).

Простейшим прибором для определения угла смачивания является горизонтальный измерительный микроскоп с угломерной насадкой. Каплю жидкости наносят на исследуемую поверхность. Образец устанавливают на предметный столик так, чтобы пересечение креста окуляра совпадало с точкой тройного контакта фаз. Нулевая точка угломера должна совпадать с нулевой точкой нониуса. Краевой угол можно измерять как с левой стороны капли, так и с правой. Поворотом угломера горизонтальная линия перекрестия делается касательной к капле в точке контакта фаз.

Значение θ определяют по угломеру с нониусом. Если $\theta > 90^\circ$, поворот угломера производят таким образом, чтобы вертикальная линия в угломере совпала с направлением касательной к контуру капли. В этом случае θ будет равняться $90^\circ + \alpha$ (α — угол на угломере).

Стеклопластинки кипятят в соде, промывают водой и высушивают. После такой обработки вода не должна оставлять капель на стекле. Пластинку опускают в расплавленный парафин, чтобы он покрыл ее тонким слоем.

Приготавливают растворы ПАВ в бидистиллированной воде в тех же концентрациях, что и для получения изотермы поверхностного натяжения (изотермы поверхностного натяжения приведены в справочнике [18]).

Приготовленные растворы наносят в виде капель на стеклянные или парафинированные пластинки и определяют угол смачивания.

Задание. 1. Расплавить стеариновую кислоту и налить слоем 1 см в стакан с горячей (90°C) водой. Дать системе постепенно охладиться в спокойном состоянии. Когда температура в стакане станет комнатной, снять застывший слой стеариновой кислоты и определить угол смачивания со стороны, обращенной как к воде, так и к воздуху.

2. Построить изотерму смачивания в координатах $\cos \theta$ — C и $\cos \theta$ — $\ln C$, где C — концентрация ПАВ.

3.1.7. Определение поверхностной (двумерной) вязкости

Поверхностные слои, обладая определенной упорядоченностью, несколько отличающейся от объемной, часто отличаются и вязкостью от граничащих фаз. Определение поверхностной вязкости можно осуществить: 1) при сдвиге предмета, касающегося поверхности; 2) при течении поверхностного слоя через канал на поверхности жидкости; 3) при затухании поверхностных волн. Наиболее апробирован, разработан и внедрен первый метод.

В работе используют поверхностный реометр, в котором сдвиговая скорость постоянна для длительного эксперимента. Основным элементом является пара концентрических колец, одно из которых (внешнее) неподвижно, а другое (внутреннее) вращается с постоянной угловой скоростью. Внешним кольцом служит чашка Петри, внутреннее представляет собой проволоку. Кольца образуют так называемую вращающуюся пару. Поверхностная пленка оказывает сопротивление вращению. Поверхностную вязкость рассчитывают по формуле:

$$\eta_{\text{п}} = [M/(4\pi\omega)] (1/r_1^2 - 1/r_2^2).$$

Здесь M — момент сопротивления пленки ($M = E \cdot \Delta$); E — момент пары сил, соответствующий отставанию на одно деление угломера; $\Delta = \psi_{\text{п}} - \psi_0$; $\psi_0, \psi_{\text{п}}$ — углы отставания для чистой подложки и пленки, ω — угловая скорость вращения; r_1, r_2 — радиусы подвижного и внешнего кольца.

Перед работой необходимо отградуировать прибор, экспериментально определив E . Для этого прикладывают силу F по касательной к подвижному кольцу. Она уравнивается скручивающим моментом проволоки $M_{\text{пр}} = Fr_1$. Момент на одно деление будет равен $E = M_{\text{пр}}/\varphi = Fr_1/\varphi$.

Для большей точности замеры берут несколько углов закручивания φ при нескольких нагрузках и определяют тангенс угла наклона зависимости F от φ , равный F/φ .

В чашку Петри заливают изучаемую жидкость. Кольцо опускают так, чтобы оно лежало на поверхности жидкости, включают мотор Уорена и измеряют углы ψ_0 и $\psi_{\text{п}}$. Подвижное кольцо подвешено к оси мотора на стальной струне, на которой укреплено зеркальце. Угол закручивания определяют по отклонению луча от зеркальца, падающего на линейку.

Задание. Определить поверхностную вязкость растворов поливинилового спирта, желатинны и олеата натрия при разных температурах и концентрациях. Сравнить результаты.

3.1.8. Микроэлектрофорез

Принцип метода заключается в определении скорости движения заряженной частицы в электрическом поле, по значению которой определяют ζ -потенциал частицы.

Для расчета ζ -потенциала используют формулу Гельмгольца — Смолуховского:

$$\zeta = \eta \kappa SI / (\epsilon_0 e I \tau).$$

Здесь η — вязкость раствора; κ — удельная электрическая проводимость; S — площадь поперечного сечения капилляра, в котором происходит течение; I — путь, пройденный частицей за время t ; ϵ — диэлектрическая проницаемость; $\epsilon_0 = 8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м — электрическая постоянная; I — сила тока.

Учитывая, что скорость движения частицы $v = l/\tau$, градиент напряжения $H = l/Sx$, а электрофоретическая подвижность $v = v/H = lSx/(\tau l)$, определяют ζ -потенциал по формуле:

$$\zeta = \eta v / (\epsilon_0 \epsilon) = 140v.$$

Электрофорез осуществляют в приборе Абрамсона, основной частью которого является капилляр с плоскопараллельными стенками с расстоянием между ними примерно 1 мм. С обеих сторон капилляра имеются трехходовые краны, соединяющие его с электродами через агар-агаровые мостики и с воронкой для заполнения капилляра эмульсией или суспензией. На электроды подают постоянный ток. На капилляр направлен объектив микроскопа, в окуляр которого вставлена измерительная линейка.

Открывают кран, заливают в капилляр изучаемую эмульсию или суспензию, при этом следят, чтобы в нем не было пузырьков. Затем поворачивают кран для соединения капилляра с агар-агаровыми мостиками и подают напряжение. Определяют знак заряда частицы по направлению движения и фиксируют показание миллиамперметра. При помощи окулярной сетки определяют пройденный частицей путь за время τ .

3.2. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ И АДСОРБЦИЯ

3.2.1. Уравнения адсорбции и соотношения между ними

В настоящее время при исследовании адсорбции основными являются три параметра: концентрация вещества в объеме фазы (C), адсорбция или поверхностная концентрация (Γ) и поверхностное натяжение (σ), которые измеряются при определенной температуре (T). Каждый из параметров связан с другим уравнением:

Γ с C — уравнением Лэнгмюра

$$\Gamma = \Gamma_m C / (C + \alpha),$$

σ с C — уравнением Шишковского

$$\sigma = \sigma_0 - RT\Gamma_m \ln(1 + C/\alpha),$$

σ с Γ — уравнением Фрумкина

$$\sigma = \sigma_0 + RT\Gamma_m \ln(1 - \Gamma/\Gamma_m).$$

Все три параметра связаны уравнением Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C}.$$

Здесь α — постоянная; Γ_m — предельная адсорбция. Все уравнения связаны схемой:



и выведены из самых разных предпосылок: уравнение Лэнгмюра — из молекулярно-кинетических соображений; уравнение Шишковского — чисто эмпирическое; уравнение Гиббса — термодинамическое, а уравнение Фрумкина — из уравнений Гиббса и Лэнгмюра. Взаимные переходы указывают на одинаковую «строгость» уравнений.

Преобразованием из каждой пары уравнений можно получить два других. Таким образом, возможно получить 12 соотношений.

Пример расчета одного из соотношений: вывести из уравнений Шишковского и Лэнгмюра уравнение Гиббса. Перепишем уравнение Лэнгмюра в виде $\Gamma_m = \Gamma(C + \alpha)/C$ и подставим в уравнение Шишковского:

$$\Delta\sigma = -RT \frac{\Gamma(C + \alpha)}{C} \ln \frac{\alpha + C}{\alpha}.$$

Дифференцируя по C , получим:

$$d\sigma = -RT\Gamma \frac{dC}{C} \quad \text{или} \quad \Gamma = -\frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC}.$$

Задание. Вывести подобным образом остальные 11 соотношений.

Исходя из указанных параметров рассчитывают работу адсорбции по уравнению Лэнгмюра:

$$W = RT \ln [\Gamma/(\delta C)].$$

Здесь δ — толщина поверхностного слоя ($\delta = 1$ нм).

На основании этого уравнения дана интерпретация правила Траубе — поверхностная активность ПАВ в системе вода — газ увеличивается в 3,2 раза с возрастанием числа атомов углерода в алифатической цепи. В дальнейшем показано, что число 3,2 не универсально и для разных систем и разных ПАВ колеблется от 1 до 5.

В системе вода — воздух, как показал Лэнгмюр, работа адсорбции обусловлена разностью энергий алифатической цепи в воде и в поверхностном слое и равна на начальном участке изотермы (т. е. при низких концентрациях) 3 кДж/моль (на одну метиленовую группу). Коллоидные ПАВ имеют примерно на 40% более низкие значения работы адсорбции.

В системе вода — органическая жидкость ПАВ может быть растворимо как в воде, так и в органической жидкости, и адсорбция возможна как из одной фазы на поверхность, так и из другой. Энергия адсорбции будет определяться той частью молекулы, которая перешла из одной фазы в другую, так как при адсорбции из воды полярная группа остается в воде, а при адсорбции из органической фазы неполярный радикал остается в неполярной фазе.

Следовательно, для работы адсорбции дифильной молекулы из водной (W_w) и органической (W_o) фаз можно записать:

$$W_w = \Delta G_w^n - \Delta G_o^n, \quad W_o = \Delta G_w^n - \Delta G_o^n.$$

Здесь $\Delta G_w^n - \Delta G_o^n$ — разность энергий Гиббса неполярной части молекулы в водной и органической фазах; $\Delta G_w^n - \Delta G_o^n$ — разность энергий Гиббса полярной части молекулы в водной и органической фазах.

При адсорбции из водной фазы на границу с углеводородом алифатическая цепь молекулы ПАВ переходит в органическую фазу, а полярная группа остается в воде. Выигрыш энергии на одну перешедшую метиленовую группу составляет примерно 3,5 кДж/моль.

Работа адсорбции зависит от разности полярностей фаз в системе жидкость — жидкость и понижается в соответствии с формулой:

$$W = W_n - (\sigma_n - \sigma) / \Gamma_m.$$

Здесь W_n — работа адсорбции в системе алифатический углеводород — вода; σ_n — межфазное натяжение в системе алифатический углеводород — вода; σ — межфазное натяжение в системе без ПАВ.

Возможен и другой вариант расчета. В работе [19] приведены (табл. 1-13) значения энергий взаимодействия различных групп органических соединений с различными растворителями. Зная ΔG_B^n , ΔG_O^n , ΔG_A^n и ΔG_B^n , легко рассчитать работу адсорбции.

Все эти расчетные формулы основаны на свойствах аддитивности по группам, входящим в молекулу, и по числу метиленовых групп в молекуле ПАВ. Следует только учитывать, что аддитивность лучше выполняется не по числу метиленовых групп, а по числу атомов водорода в алифатической цепи из-за наличия метильной группы (работа переноса СН-связи из водной фазы в углеводородную 1,76 кДж/моль, а на поверхность вода — воздух 1,47 кДж/моль).

Таким образом, работа адсорбции из воды на границу с парафиновым углеводородом составит: $W_n = 1,76n_H$, а из воды на границу с воздухом — $W'_n = 1,47n_H$, где n_H — число атомов водорода.

В случае неколлоидных ПАВ вся алифатическая цепь переходит при адсорбции из водной в органическую фазу или в фазу, составленную из цепей молекул ПАВ на поверхности вода — воздух. В случае коллоидных ПАВ, обладающих сильно полярной группой, часть цепи втянута в водную фазу, вследствие чего работа адсорбции понижается. Этот эффект учитывается коэффициентом коллоидности, на который необходимо помножить W , чтобы получить истинное значение работы адсорбции. Коэффициент коллоидности определяется по формуле

$$K = 1 - W_{\text{экс}} / W_{\text{теор}}$$

и представляет собой отношение общего числа СН-связей в алифатической цепи (в знаменателе) к числу СН-связей, перешедших в поверхностный слой (в числителе).

Зная W при разных температурах, можно рассчитать ΔS и ΔH по формулам:

$$\Delta S = - \frac{dW}{dT}; \quad \Delta H = W + T \Delta S.$$

Описанные закономерности связи структуры ПАВ со свойствами установлены для первичных замещенных углеводородов. Это обусловлено тем, что первые ПАВ получали из природного сырья, и они имели линейную алифатическую цепь. С распространением синтетических ПАВ возникла проблема методов расчета адсорбционных свойств разветвленных изомеров. Правило Траубе и другие зависимости основывались на аддитивности свойств по группам, входящим в молекулу ПАВ. Для соединений с разветвленной алифатической цепью, вторичных и третичных изомеров эти зависимости не выполняются, ибо могут быть группы, имеющие недоступные участки для взаимодействия с растворителем, или возможны внутримолекулярные взаимодействия. Была разработана система расчета, обобщенная в работе [19], основанная на том, что межмолекулярные взаимодействия осуществляются по поверхности молекулы и взаимодействие относится к единице площади поверхности молекулы ($\Omega = \Delta G_o / S'$). Оно названо силовым полем. При таком подходе аддитивность термодинамических функций выражается не на группу, а на единицу поверхности молекулы. Этот подход проверен на ряде свойств [19].

В табл. 3.1 приведены значения $\Delta G_o / S'$ для различных групп, входящих в молекулу ПАВ, взаимодействующие с водой и несколькими наиболее распространенными растворителями.

ТАБЛИЦА 3.1. Значения силовых полей для различных функциональных групп органических соединений

	-CH	-C ₆ H ₅	-I	-Br	-Cl	-SH	-O-	-OH	=CO	-COO-	-CHO	-COOH	-NO ₂	-CN	-NH ₂	=NH	≡N
$S' \cdot 10^{-6}, \text{м}^2/\text{моль}$	0,68	9,0	2,8	2,2	1,9	2,4	0,84	1,5	1,4	2,2	2,0	2,8	2,4	2,0	1,9	1,2	0,62
$\frac{\Delta G_{\text{H}}}{S'} \text{ мДж/м}^2$	18,4	20,2	46,0	41,0	37,6	36,8	34,7	109	62,8	46,0	50,1	134	71,0	83,8	41,9	33,9	20,1
$\frac{\Delta G_{\text{B}}}{S'} \text{ (вода)}$	-7,5	1,25	10,5	10,5	8,8	10,5	12,1	146	109	67,0	62,8	146	58,5	75,2	100	146	200
$\frac{\Delta G_{\text{O}}}{S'} \text{ (парафин-}$ новые углево- дороды)	18,4	19,2	38,5	35,5	32,2	28,0	25,1	41,5	36,0	33,0	—	80	47,0	46,0	27,2	20,1	16,7
$\frac{\Delta G_{\text{O}}}{S'} \text{ (арома-}$ тические угле- водороды)	16,6	20,2	43,2	40,0	37,4	—	34,9	99,8	53,9	43,9	—	100	59,2	—	37,4	31,4	20,3
$\frac{\Delta G_{\text{O}}}{S'} \text{ (CCl}_4\text{)}$	17,8	20,2	41,8	38,0	35,3	—	32,3	89,9	50,8	40,0	—	91,0	48,7	—	37,4	38,3	33,7
$\frac{\Delta G_{\text{O}}}{S'} \text{ (CS}_2\text{)}$	16,6	19,1	41,8	40,0	33,0	—	15,0	64,9	35,9	32,3	—	83,6	41,0	—	—	—	20,3
μ, D	0	0	1,6	1,7	1,7	1,5	1,3	3,0	2,8	2,0	2,7	1,7	3,6	3,9	1,3	1,1	0,7

Примечание. ΔG_{H} — стандартная энергия Гиббса испарения из жидкости; μ — дипольный момент; D — $3,33 \cdot 10^{-30}$ Кл·м.

Для расчета работы адсорбции и поверхностной активности необходимо пользоваться следующей формулой:

$$W = [\Delta (\Delta G_o/S)] S_m = \Delta \Omega^{\Delta G} / \Gamma_m.$$

Здесь $S_m = 1/\Gamma_m$; $\Delta \Omega^{\Delta G}$ — разность силовых полей группы или молекулы в различных растворителях.

Задание. 1. Рассчитать работу адсорбции в системах вода — воздух и вода — октан кислот и их солей, а также алкилсульфатов.

Рассчитать работу адсорбции в системе вода — декан вторичных алкилсульфатов с различным положением сульфогруппы в цепи.

Сравнить с экспериментальными значениями, пользуясь известными изотермами [18].

2. Рассчитать значение коэффициентов правила Траубе для систем: неколлоидное ПАВ — вода — органическая жидкость (гептан, толуол, дихлорэтан) при адсорбции как из водной, так и из органической фазы; коллоидное ПАВ — вода — воздух.

Коэффициент правила Траубе связан с работой адсорбции формулой:

$$W_2 - W_1 = RT \ln \beta.$$

Здесь индексы относятся к значениям работы адсорбции предыдущего и последующего членов ряда.

3.2.2. Расчет изотерм поверхностного натяжения и адсорбции

Имея значения работы адсорбции и посадочной площадки молекулы, можно рассчитать изотермы по уравнениям Шишковского, Лэнгмюра и Фрумкина:

$$\Delta \sigma = \Gamma_m RT \ln \left\{ 1 + \frac{C\delta}{\Gamma_m} \exp [W/RT] \right\},$$

$$\Delta \sigma = -RT \Gamma_m \ln (1 - \Gamma/\Gamma_m),$$

$$\Gamma = \Gamma_m C / \left\{ C + \frac{\Gamma_m}{\sigma} \exp [-W/(RT)] \right\}.$$

Задаваясь производными значениями концентрации ПАВ (C), рассчитывают поверхностное натяжение и адсорбцию. Строят изотерму адсорбции и поверхностного натяжения, последнюю сравнивают с изотермой, приведенной в справочнике [18].

Следует учитывать, что по уравнению Шишковского понижение поверхностного натяжения рассчитывается практически до нуля, в то время как в эксперименте в системе жидкость — газ при значениях ККМ достигается постоянство поверхностного натяжения, для неколлоидных ПАВ также достигается предел растворимости ПАВ. Таким образом, расчетную изотерму следует ограничивать ККМ, растворимостью или пределом понижения поверхностного натяжения.

3.2.3. Адсорбция ПАВ на подвижных поверхностях раздела

Построив изотерму поверхностного натяжения, можно определить изотерму адсорбции, предельную адсорбцию, длину молекулы ПАВ, поверхностную активность и работу адсорбции.

Последовательным разбавлением приготавливают 10—15 концентраций раствора ПАВ так, чтобы поверхностные натяжения σ этих растворов понижались практически от σ растворителя до минимального значения σ раствора. (Если пределы концентраций не известны, то делают несколько пробных опытов.)

Приготовленные растворы из мерных колб заливают в широкие бюксы, в которых их выдерживают для установления равновесия от часа и более (для высокомолекулярных ПАВ не менее 18 ч).

Поверхностное натяжение определяют методом отрыва кольца или методом Вильгельми (см. разд. 3.1.1 и 3.1.2) [17, 20 21]. Результаты измерения записывают в таблицу. По данным таблицы на миллиметровой бумаге строят два графика — изотермы поверхностного натяжения в координатах $\sigma - C$ и $\sigma - \ln C$. На изотерме в полулогарифмических координатах отмечают две точки, отвечающие достижению Γ_m (переход от криволинейного к прямолинейному участку изотермы) и ККМ (переход от наклонного участка изотермы к горизонтальному).

К обеим кривым проводят касательные. Тангенс угла наклона касательной, проведенной к изотерме в полулогарифмических координатах, равен $\frac{d\sigma}{d \ln C}$. Подставив его значение в уравнение Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{1}{RT} \frac{d\sigma}{d \ln C},$$

получают значение Γ и заносят его в таблицу. Тангенс угла наклона линейного участка дает значение Γ_m при сравнительно высоких концентрациях ПАВ.

Тангенс угла наклона касательной к изотерме, построенной в координатах $\sigma - C$, дает значение $\frac{d\sigma}{dC}$ — поверхностную активность при экстраполяции к нулевой концентрации. Подставляя значения C и $\frac{d\sigma}{dC}$ в уравнение Гиббса

$$\Gamma = - \frac{C}{RT} \frac{d\sigma}{dC},$$

получают значения Γ и заносят их в таблицу. С помощью значений Γ рассчитывают Γ_m по уравнению Лэнгмюра:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{\alpha}{\Gamma_m C} + \frac{1}{\Gamma_m}.$$

Тогда прямая в координатах $1/\Gamma - 1/C$ по отсекаемому на оси ординат отрезку дает возможность определить Γ_m , а по тангенсу угла наклона — α .

Если представить уравнение Лэнгмюра в форме

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{\alpha}{\Gamma_m} + \frac{C}{\Gamma_m},$$

то прямую строят в координатах C/Γ — C , котангенс угла наклона которой дает Γ_m , а отрезок на оси ординат — α .

Этот метод позволяет определять Γ_m при низких концентрациях ПАВ. При корректных расчетах значения Γ_m , определенные всеми методиками, должны совпадать.

По значениям Γ_m рассчитывают посадочную площадку S_m молекулы и ее длину l :

$$S'_m = 1/\Gamma_m N; \quad l = M\Gamma_m/\rho.$$

Здесь N — число Авогадро; M — молекулярная масса.

Подставляя значения Γ и C в формулу $W = RT \ln[\Gamma/\delta C]$ (см. разд. 3.2.1), получают значение работы адсорбции.

3.2.4. Проверка правильности изотерм поверхностного натяжения

Проверку правильности изотермы можно осуществить сопоставлением значений Γ_m , рассчитанных из экспериментальной изотермы поверхностного натяжения и полученных теоретически. Однако, поскольку Γ_m — величина, очень чувствительная к внешним факторам, необходимо также сопоставление экспериментальных данных с уравнением состояния или уравнением Фрумкина.

Строят зависимость σ — Γ или $\Delta\sigma$ — Γ , задаваясь произвольным значением Γ . Начальный участок этой изотермы (до $\Gamma/\Gamma_m \approx 0,5$) описывается уравнением $\Delta\sigma = 3\Gamma RT/2$ или уравнением Фрумкина. Затем на изотерме, построенной по экспериментальным данным (разд. 3.2.3), находят коэффициент n в уравнении $\Delta\sigma = n\Gamma RT$ и сравнивают его с теоретическим (3/2). При сопоставлении с уравнением Фрумкина на экспериментальную изотерму наносят теоретическую, полученную по уравнению:

$$\Delta\sigma = -RT\Gamma_m \ln(1 - \Gamma/\Gamma_m).$$

В случае относительно несложных ПАВ хорошей проверкой является сопоставление экспериментальной изотермы σ — C с изотермой σ — C , рассчитанной по методикам, описанным в разд. 3.2.2.

Задание. Проверить экспериментально полученную изотерму поверхностного натяжения описанными методами.

Следует иметь в виду, что при проверке не бывает идеального совпадения и 10 % отклонение является вполне удовлетворительным.

3.2.5. Совместная адсорбция нескольких ПАВ

В большом числе случаев ПАВ применяют в композициях с другими ПАВ и минеральными солями. Необходимо уметь рассчитывать поверхностную активность смесей ПАВ. Расчет основан на следующих уравнениях.

Уравнение Гиббса для нескольких компонентов:

$$-d\sigma = \Gamma_1 RT d \ln C_1 + \Gamma_2 RT d \ln C_2 + \dots$$

В системах жидкость — газ и жидкость — жидкость всегда имеет место мономолекулярная адсорбция, и Γ можно выразить уравнением Ленгмюра:

$$\Gamma_1 = \Gamma_{m_1} C_1 / (C_1 + \alpha_1); \quad \Gamma_2 = \Gamma_{m_2} C_2 / (C_2 + \alpha_2) \dots$$

Для одного гомологического ряда или для веществ у которых $\Gamma_{m_i} = \Gamma_{m_2} \dots$, подставляя уравнения Ленгмюра в уравнение Гиббса, имеем:

$$-d\sigma = \frac{RT\Gamma_m C_1}{C_1 + \alpha_1} d \ln C_1 + \frac{RT\Gamma_m C_2}{C_2 + \alpha_2} d \ln C_2$$

и интегрируя:

$$\Delta\sigma = RT\Gamma_m \ln \left(1 + \frac{C_1}{\alpha_1} \right) + RT\Gamma_m \ln \left(1 + \frac{C_2}{\alpha_2} \right) + \dots$$

Каждый из членов правой части этого уравнения представляет собой выражение правой части уравнения Шишковского для каждого отдельного ПАВ и, следовательно:

$$\Delta\sigma = \Delta\sigma_1 + \Delta\sigma_2 + \Delta\sigma_3 + \dots$$

Таким образом, понижение поверхностного натяжения смеси ПАВ является аддитивной величиной в пределах выполнимости уравнений Гиббса и Ленгмюра.

По методикам, приведенным в разд. 3.2.2, рассчитывают понижение поверхностного натяжения каждым из ПАВ при определенной концентрации и, суммировав, получают понижение поверхностного натяжения композицией ПАВ.

Задание. Пользуясь данными справочника [18], рассчитать теоретическое значение поверхностного натяжения водного раствора композиции ПАВ и сопоставить его с экспериментальным значением; рассчитать также понижение поверхностного натяжения смеси ПАВ по формуле Ван-ден-Темпеля:

$$\Delta\sigma = RT\Gamma_m \ln \left(1 + \frac{C_1}{\alpha_1} + \frac{C_2}{\alpha_2} + \dots \right).$$

Сопоставить все результаты на одном графике.

3.2.6. Температурный коэффициент поверхностного натяжения

Поверхностное натяжение индивидуальных жидкостей линейно зависит от температуры в интервале от температуры плавления до температуры кипения и только вблизи критической температуры линейность нарушается. Температурная зависимость (t в °C) поверхностного натяжения выражается уравнением:

$$\sigma = \sigma_0 - bt = \sigma_0 + \frac{d\sigma}{dt} t,$$

где σ_0 — поверхностное натяжение жидкости при $t = 0$; $b = -\frac{d\sigma}{dt}$ — температурный коэффициент поверхностного натяжения,

Согласно работе [19] температурный коэффициент (T в К) описывается выражением

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{d\sigma_m}{dT} - R \frac{dT h \ln P}{dT} = \frac{d\sigma_m}{dT} - R h \ln P - h \frac{\Delta H_{\text{II}}}{T},$$

в котором первый член правой части уравнения отражает понижение поверхностного натяжения σ с повышением температуры, а второй — понижение σ вследствие повышения давления P насыщенного пара. Величина h представляет собой произведение Γ_m на коэффициент, учитывающий, что под логарифмом стоит не безразмерная молярная доля вещества, а давление насыщенного пара P . Для алифатических углеводородов $h = 0,66 \cdot 10^{-10}$ моль/см² [19]. ΔH_{II} — теплота испарения.

Задание. Рассчитать температурный коэффициент поверхностного натяжения заданного углеводорода, пользуясь значением $\frac{d\sigma_m}{dT} = 0,03$ мН/м [19]. Значения давления насыщенного

ТАБЛИЦА 3.2. Поверхностное натяжение σ водных растворов гептилового спирта при разных температурах

$t, ^\circ\text{C}$	σ водных растворов гептилового спирта различных концентраций С (моль/л)								
	$6,3 \cdot 10^{-4}$	$8 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1,3 \cdot 10^{-3}$	$1,69 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$7,6 \cdot 10^{-3}$	σ воды
5	70,6	68,7	66,9	64,0	62,0	60,0	48,7	42,5	75,0
10	69,6	68,1	65,6	63,0	60,0	58,7	47,8	41,3	74,4
15	68,7	66,9	64,6	62,3	59,4	57,5	46,8	40,3	73,7
20	67,8	66,2	64,0	61,9	58,5	56,5	46,0	39,5	73,1
25	67,2	65,6	63,0	61,0	57,8	55,5	45,3	38,0	72,5
30	66,5	65,0	62,9	60,6	57,5	55,2	44,8	37,5	71,4
35	66,2	64,4	62,5	60,1	57,4	55,0	44,4	37,5	70,6
40	65,8	64,2	62,0	59,8	57,4	55,0	44,3	37,4	70,0
45	65,0	63,8	61,9	59,6	57,4	55,2	44,5	37,5	69,1
50	64,7	63,3	61,7	59,4	57,5	55,4	44,7	37,6	68,1
55	64,4	63,0	61,6	59,2	57,8	55,7	45,3	38,5	67,5
60	63,8	62,8	61,5	59,0	58,1	56,0	46,0	39,0	66,2

пара (P) и теплоты испарения (ΔH_{II}) приведены в справочнике [22]. Рассчитанный коэффициент сравнить с приведенным в справочнике [17].

При наличии ПАВ в системе температурный коэффициент поверхностного натяжения имеет сложную зависимость и может быть как с положительным, так и с отрицательным знаком.

Зависимость адсорбции от температуры (температурный коэффициент адсорбции) выражается уравнением, полученным дифференцированием уравнения Лэнгмюра, при этом работа адсорбции $W = \Delta H - T \cdot \Delta S$ (ΔH и ΔS — теплота и энтропия адсорбции):

$$\frac{d\Gamma}{dT} = - \frac{C\delta}{\Gamma_m^2} \exp\left(\frac{W}{RT}\right) + \frac{2}{\Gamma_m} + \frac{\exp(-W/RT)}{C\delta}.$$

Зависимость поверхностного натяжения от адсорбции выражается уравнением:

$$\frac{d\sigma}{dT} = \frac{d\sigma_0}{dT} + R\Gamma_m \ln \left(1 - \frac{\Gamma}{\Gamma_m} \right) - RT \frac{\Gamma_m}{\Gamma_m - \Gamma} \frac{d\Gamma}{dT}.$$

По данным табл. 3.2 строят изотермы поверхностного натяжения $\sigma - C$ при каждой температуре и определяют изотерму адсорбции $\Gamma - C$ и работу адсорбции. Затем строят зависимости $\sigma - T$ при $C = \text{const}$ и $\Gamma - T$. Тангенсы угла наклона к этим кривым представляют температурные коэффициенты поверхностного натяжения и адсорбции. По значениям температурных коэффициентов и по приведенным уравнениям определяют теплоту адсорбции (ΔH) и энтропию адсорбции (ΔS). Эти значения сравниваются с термодинамическими функциями, найденными следующим образом: по имеющимся значениям работы адсорбции (см. разд. 3.2.3) определяют энтропию адсорбции по формуле $\Delta S = -dW/dT$ и затем по формуле $\Delta H = W + T \cdot \Delta S$ находят энтальпию адсорбции.

3.2.7. Повышение поверхностного натяжения воды в присутствии неорганических электролитов

Изменение поверхностного натяжения водных растворов минеральных солей в зависимости от концентрации и вида ионов, входящих в соль, можно прогнозировать для симметричных ионов, так называемых отрицательно поверхностно-активных веществ. Расчет основан на правиле*: поверхностное натяжение водных растворов минеральных солей определяется природой и содержанием аниона и не зависит от природы и концентрации катиона.

Уравнения для расчета поверхностного натяжения раствора:

$$\sigma = \sigma_0 + gC_a; \quad g = a + bz/r^2.$$

Здесь σ_0 — поверхностное натяжение воды, мН/м; C_a — концентрация аниона в воде, моль/кг; $a = -1,2$ мН·кг/(м·моль); $b = 0,085$ мН·нм·кг/(м·X моль); z — валентность иона; r — радиус иона, нм.

Задание. Рассчитать поверхностное натяжение раствора диссоциирующей на ионы соли при заданной концентрации. (Радиусы анионов см. в справочной литературе.)

3.2.8. Адсорбция ПАВ на твердых поверхностях

Определив адсорбцию (Γ) кислоты (органической) или амина на угле или оксиде алюминия при различных концентрациях ПАВ в растворителе (C), строят изотерму адсорбции. Затем определяют, каким из приведенных ниже уравнений описывается полученная изотерма [23]:

Фрейндлиха

$$\Gamma = KC^n,$$

БЭТ

$$\Gamma = \frac{\Gamma_m KC}{(C_0 - C) [1 + (K - 1) C/C_0]},$$

Харкинса

$$\ln C = K_1 - K_2/\Gamma^2.$$

Здесь Γ_m , K , n — постоянные; C_0 — растворимость.

* Абрамзон А. А., Кольцов С. И., Мурашев И. А. // ЖФХ. 1982. Т. 56. № 1. С. 86—89.

В 10 сухих конических колб вместимостью 100 мл отвешивают навески адсорбента и затем в каждую колбу заливают по 50 мл растворов адсорбата. Колбы закрывают и встряхивают их содержимое в течение 4 ч. Затем суспензию отфильтровывают, отбрасывая первые 10 мл фильтрата, так как сначала часть кислоты или амина адсорбируется фильтровальной бумагой.

Берут по три пробы каждого фильтрата и оттитровывают амин кислотой, а кислоту щелочью. Результаты анализа заносят в таблицу. По данным титрования рассчитывают: количество адсорбата в 50 мл исходного раствора; количество адсорбата в 50 мл фильтрата; равновесную концентрацию адсорбата в фильтрате; количество адсорбата, адсорбированного 1 г адсорбента и 1 см² адсорбента (если известна удельная площадь поверхности адсорбента). Результаты заносят в таблицу.

Данные таблицы обрабатывают с помощью указанных уравнений. Для этого изотермы необходимо «выпрямить»:

по уравнению Фрейндлиха — в координатах

$$\ln \Gamma - \ln C,$$

по уравнению БЭТ — в координатах

$$\frac{CC_0}{\Gamma(C_0 - C)} - C,$$

по уравнению Харкинса — в координатах

$$\ln C - 1/\Gamma^2.$$

3.2.9. Пленки ПАВ на твердых поверхностях (пленки Лэнгмюра — Блоджет)

Пленки Лэнгмюра — Блоджет представляют собой регулярные монослои ПАВ, нанесенные на твердую подложку и расположенные один на другом таким образом, что неполярные группы взаимодействуют с неполярными, а полярные с полярными. Получают такие пленки, погружая пластинку в жидкость (воду), покрытую поджатым монослоем нерастворимого ПАВ. При движении пластинки монослой переносится с поверхности жидкости на поверхность твердого тела. Опуская много раз пластинку, можно получить полислойные структуры регулярного строения типа «слоеный пирог».

При получении пленок необходима особая тщательность при промывке посуды: ее сначала обрабатывают хромовой смесью, промывают водой, затем содовым раствором, дистиллированной водой и бидистиллированной водой и наконец пропаривают и сушат. Применяемый парафин должен иметь межфазное натяжение на границе с водой при 30°C 50 мН/м, что гарантирует отсутствие в нем ПАВ.

Края чистой чашки Петри опускают в расплавленный парафин, затем наливают в нее до краев бидистиллированную воду и на поверхность воды кладут шелковую нитку (элементарное волокно пропарафиненное). Нитка должна быть такая тонкая, чтобы она «плавала» в воздухе. Капельками парафина нитку прикрепляют к краям чашки так, чтобы не было зазора

между ниткой и водой. Чашку ставят на кольцо большего диаметра, чем чашка, на которое предварительно положено стекло и миллиметровая бумага. Над чашкой устанавливают лампу с рефлектором.

С одной стороны нитки наносят твердое нерастворимое в воде ПАВ, например стеариновую кислоту в эфирном растворе. Концентрация ПАВ в эфире должна быть такая, чтобы в 1—2 каплях содержалось количество ПАВ, достаточное для покрытия предельным монослоем примерно 0,5 площади поверхности чашки Петри. После нанесения монослоя ПАВ с другой стороны нитки наносят одну каплю олеиновой кислоты, которая как поршень поджигает монослой до его предельного значения. Карандашом снизу на бумаге отмечают положение нитки по тени.

Под углом в чашку Петри медленно опускают пластинку и затем также медленно под тем же углом вынимают. При этом нитка поджигается; снова отмечают ее положение на бумаге. Планиметром определяют площадь перенесенной из чашки Петри стеариновой кислоты, а на пластинке отмечают площадь погруженной в воду части. Сравнивают обе площади.

Пластинку подсушивают на воздухе и определяют угол смачивания ее водой. Операцию с одной пластинкой повторяют несколько раз и строят диаграмму: число погружений пластинки — угол смачивания.

3.2.10. Расчет вкладов дисперсионных и полярных сил, а также водородных связей в межмолекулярное взаимодействие ПАВ

Как известно, действие ПАВ связано с адсорбцией их на межфазных поверхностях. При этом разные группы могут взаимодействовать с разными фазами. Поэтому особую важность в расчетах вкладов различных сил приобретает свойство аддитивности межмолекулярных сил не только по группам, входящим в молекулу, но и по характеру взаимодействия и природе сил.

До сих пор нет единого определения дисперсионных, ориентационных и индукционных сил, и существует много формул для их расчета. Поэтому будем исходить из понятий, которые дают возможность экспериментального подхода и расчета свойств реальных органических молекул, а не только атома водорода.

Наличием дипольного момента обусловлены ориентационные силы (взаимодействие постоянных диполей) и индукционные силы (взаимодействие наведенных диполей). Оба эти вида сил, поскольку они являются функцией дипольного момента, часто называют полярными силами.

Взаимодействие между неполярными молекулами, обусловленное дисперсией электронной плотности, Лондоном названо дисперсионными силами. Они вносят свой вклад во взаимодействие и полярных молекул.

Специфическое полухимическое взаимодействие, превосходящее полярные силы и осуществляемое атомами водорода как акцепторами электронов (донорами являются атомы с неподеленной парой электронов), будем называть водородной связью.

При испарении из жидкости или из раствора молекула разрывает все межмолекулярные связи и переходит в идеальный газ, каковым является разряженный пар. Поэтому стандартные энергии Гиббса испарения и растворения ΔG_v , ΔG_o , ΔG_s являются лучшими экспериментальными характеристиками межмолекулярных сил.

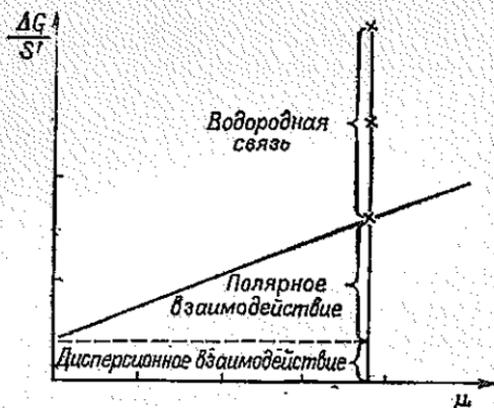


Рис. 3.3. Зависимость силового поля группы от дипольного момента.

Для расчетов используют значения ΔG , S и μ , приведенные в табл. 3.1.

Строят график зависимости, по оси ординат которого откладывают $\Delta G/S$, а по оси абсцисс — μ . Находят значение отрезка, отсекаемого прямо на оси ординат, и сопоставляют его с $\Delta G/S$ али-

фатических углеводородов и бензола (неполярных соединений). Проведя из найденной точки линию, параллельную оси абсцисс, определяют для заданной группы вклад дисперсионных, полярных сил и водородной связи, как это показано на рис. 3.3.

Задание. Для ОН-группы определить вклад в межмолекулярное взаимодействие дисперсионных сил, полярных сил и водородной связи.

3.3. ПРОЦЕССЫ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ МОЛЕКУЛ ПАВ

Поскольку основное применение ПАВ связано с гетерогенными системами, необходимо знать процессы распределения: растворимость ПАВ, распределение между жидкими фазами в эмульсиях и т. д.

Общая формула распределения:

$$N_1/N_2 = \exp[-\Delta G/(RT)].$$

Здесь N_1 и N_2 — молярные доли ПАВ в фазах 1 и 2; ΔG — стандартная энергия Гиббса распределения.

При исследовании температурной зависимости важно знать энтальпию ΔH и энтропию ΔS процесса:

$$\begin{aligned} N_1/N_2 &= \exp[-\Delta H - T\Delta S/(RT)] = \exp(\Delta S/R) \exp[-\Delta H/(RT)] = \\ &= Z \exp[-\Delta H/(RT)]. \end{aligned}$$

Формулы распределения для равновесия жидкость — пар (испарение):

$$P = Z \exp[-\Delta H_{\text{н}}/(RT)], \quad (a)$$

$$PV_{\text{м}}/(RT) = \exp[-\Delta G_{\text{н}}/(RT)]. \quad (b)$$

Здесь P — давление насыщенного пара; $V_{\text{м}} = M/\rho$ — молярный объем вещества; M — молекулярная масса; ρ — плотность.

Для растворения:

$$N_1/N_2 = \exp[-\Delta G_{\text{р}}/(RT)] = \exp[-(\Delta G_{\text{о}} - \Delta G_{\text{н}})/(RT)]. \quad (в)$$

Здесь N_1 и N_2 — молярные доли ПАВ в растворе и собственной фазе; ΔG_p — энергия Гиббса растворения; ΔG_o — энергия взаимодействия ПАВ с растворителем.

Для распределения в системе двух несмешивающихся жидкостей:

$$N_1/N_2 = \exp[-\Delta G_{об}/(RT)] = \exp[(\Delta G_o - \Delta G_p)/(RT)]. \quad (r)$$

Здесь $\Delta G_{об}$ — стандартная энергия Гиббса распределения между водой и органической фазами; ΔG_p — энергия взаимодействия ПАВ с водой.

3.3.1. Определение термодинамических функций процесса испарения

Термодинамические функции испарения важны не только как характеристики процесса, но и как характеристики межмолекулярного взаимодействия в жидкости. Это придает им особую значимость.

Основой для расчета указанных функций служат данные по давлению насыщенного пара при различных температурах, имеющиеся практически в каждом справочнике химика или физика. Существуют и специальные таблицы Стелла.

Строят зависимость $\ln P - 1/T$, с помощью которой по формуле (а), приведенной в разд. 3.3, определяют теплоту испарения ΔH_n как тангенс угла наклона прямой. По формуле (б) находят ΔG_n и рассчитывают $\Delta S_n = (\Delta H_n - \Delta G_n)/T$. Значение ΔS_n находят также по формуле: $\Delta S_n = -\frac{d\Delta G_n}{dT}$, для чего строят график $\Delta G_n - T$.

Задание. Найти функции ΔG , ΔH и ΔS для гомологических рядов ПАВ (спиртов, карбоновых кислот, аминов и т. д.) или растворителей, образующих эмульсии с водой (алифатических, ароматических углеводородов, алкилгалогенидов и т. д.).

3.3.2. Растворимость ПАВ и органических растворителей в воде

Растворимость — одно из важнейших свойств как ПАВ, так и растворителей, образующих гетерогенные системы с водой. Особенно важно это свойство в связи с экологическими проблемами.

Используя свойства аддитивности и данные табл. 3.1, рассчитывают по формуле (в), приведенной в разд. 3.3, растворимость в воде простых по структуре ПАВ и основных растворителей. Для ПАВ с алифатическим радикалом эта формула имеет вид:

$$N = \exp(\Delta G_{вх} + \Delta G_{всн}n_{сн} - \Delta G_{пх} - \Delta G_{псн}n_{сн})/(RT).$$

Задание. Рассчитать растворимость указанных в разд. 3.3.1 веществ и сопоставить с экспериментальными данными, приведенными в справочнике [24].

3.3.3. Расчет коэффициента распределения ПАВ в эмульсионной системе

В таких «многокомпонентных» эмульсиях, как нефтяные, важно знать, как распределяется ПАВ между органической и водной фазами.

Распределение полностью характеризуется коэффициентом распределения, который описывается формулой (γ), приведенной в разд. 3.3. В случае ПАВ значения энергий Гиббса в этой формуле аддитивны по группам, входящим в молекулу, и для $\Delta G_{об}$ имеем:

$$\Delta G_{об} = \Delta G_о - \Delta G_в = \Delta G_{оХ} + \Delta G_{оСН^nСН} - \Delta G_{вХ} - \Delta G_{вСН^nСН}.$$

Задание. Рассчитать коэффициент распределения заданного ПАВ в системе органический растворитель — вода (вещества те же, что и в разд. 3.3.1).

Полученное значение коэффициента распределения сравнить с приведенным в справочнике [24], представив его в молярных долях.

3.3.4. Определение ККМ ПАВ

Мицеллы, как и всякая частица, характеризуются несколькими параметрами: размером, формой, концентрацией раствора, при которой они образуются (критической концентрацией мицеллообразования — ККМ), и термодинамическими функциями, рассчитываемыми из значений ККМ.

В настоящее время разработаны методы определения ККМ, которые можно считать достоверными. Размер и форма мицелл определяются с малой степенью достоверности, данные разных авторов противоречивы и ныне не могут считаться объективной характеристикой свойства вещества. Объясняется это тем, что в случае дифильных молекул практически при всех концентрациях наблюдается в растворах ассоциация молекул растворенного вещества. С увеличением концентрации ПАВ в растворе степень ассоциации возрастает в соответствии с законом действия масс. В точке ККМ происходит резкое изменение свойств растворов. Степень ассоциации или мицеллярная масса определяются по размеру мицеллы или кажущейся молекулярной массе. Методы, основанные на определении коллигативных свойств вещества (эбуллиоскопия, криоскопия, осмометрия), не «чувствуют» крупных агрегатов типа мицелл, а определяют молекулярную ассоциацию. Поэтому данные по мицеллярной массе, определяемые этими методами, показывают малое число молекул в агрегате, в то время как другие методы дают высокую степень ассоциации этих же ПАВ в тех же растворах.

Методы, основанные на изучении аддитивных свойств, часто «не чувствительны» к молекулярной ассоциации, например светорассеяние, а определяют только мицеллярную (коллоидную) ассоциацию. При этом также имеются свои трудности — мицеллы уже в точке ККМ объединяются во флоккулы. Эти методы не различают размеров мицелл и их флоккул, а дают общий размер.

Методы, основанные на изучении конститутивных свойств вещества (например, разные виды спектроскопии), позволяют определить ККМ тех соединений, которые образуют ассоциаты вследствие специфических взаимодействий, например водородных связей, но не дают возможность установить размер ассоциатов, так как энергии этих связей в молекулярных и коллоидных ассоциатах близки и не создано адекватной модели, позволяющей отличать ассоциаты разных порядков.

В табл. 3.3 представлены метрологические возможности методов изучения мицеллообразования.

ТАБЛИЦА 3.3. Сопоставление возможностей различных методов изучения молекулярной и коллоидной ассоциаций

Параметр	Аддитивные методы (диффузия, рассеяние света или нейтронов, анализ, электронная микроскопия и т. д.)	Коллигативные методы (эбуллиоскопия, криоскопия, осмометрия и т. д.)	Конститутивные методы (спектроскопия разного вида — ЯРМ, ИК и т. д.)
ККМ	Определяют	Определяют	Определяют с ограничениями
Энергетические характеристики ассоциации	Непосредственно определяют с ограничениями	Не определяют непосредственно	Определяют молекулярные ассоциаты с ограничениями
Размер ассоциатов	Определяют с ограничениями	Определяют только молекулярные ассоциаты	Определяют только молекулярные ассоциаты

Примечание. Термин «не определяют» не обязательно подразумевает принципиальную невозможность определения, но в те случаи, когда прием в настоящее время не разработан; термин «определяют с ограничениями» означает, что определение возможно в некоторых случаях, например при наличии водородной связи.

Определение ККМ кондуктометрическим методом. Осуществляют с помощью кондуктометра со щупом и с кондуктометрической термостатируемой ячейкой, соединенной с ультратермостатом. В ячейку помещают магнитную мешалку. При определенной температуре измеряют удельную электрическую проводимость (κ) раствора в зависимости от концентрации (C) ионогенного ПАВ. По полученным экспериментальным данным строят график зависимости $\kappa - C$, который должен состоять из двух пересекающихся прямолинейных участков. Абсцисса точки пересечения соответствует ККМ.

Полученное значение ККМ сопоставляют с найденным «методом поверхностного натяжения». Для этого изотерму поверхностного натяжения строят (см. разд. 3.1) в координатах $\sigma - \ln C$ и по точке пересечения наклонного и горизонтального участков изотермы определяют ККМ. Полученные данные сопоставляют со справочными [18].

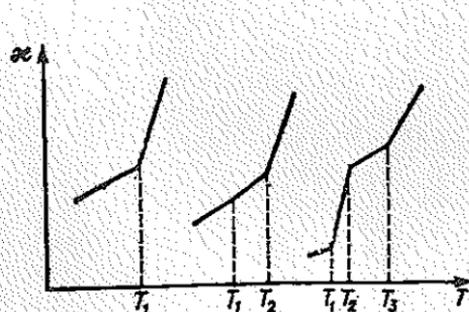


Рис. 3.4. Зависимость электрической проводимости κ от температуры растворов ПАВ различной концентрации

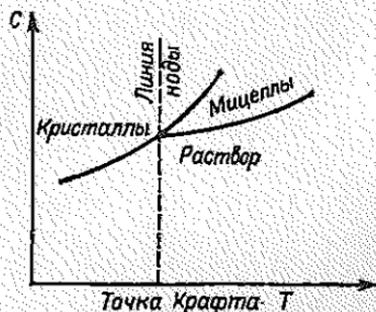


Рис. 3.5. Диаграмма состояния раствора ПАВ.

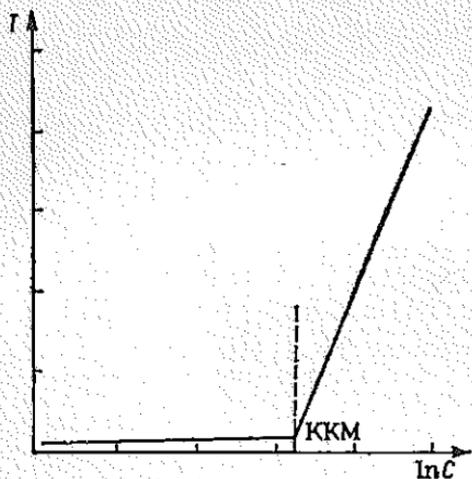


Рис. 3.6. Зависимость светопоглощения раствора ПАВ от концентрации.

Определение диаграммы состояния мицеллообразующих ПАВ в воде кондуктометрическим методом. Кондуктометрическую ячейку заполняют раствором ПАВ, термостатируют и измеряют электрическую проводимость κ . Затем повышают температуру на 5°C , выдерживают при этой температуре 10 мин и снова измеряют κ . Таким образом исследуют электриче-

скую проводимость при определенной концентрации ПАВ в интервале температур $5\text{--}90^\circ\text{C}$. Далее операцию повторяют с другой концентрацией ПАВ. Каждый раз строят зависимости $\kappa - T$. При этом получают кривые трех видов. Первая кривая отвечает концентрации и температуре, лежащим ниже точки Крафта (нижние температура и концентрация, при которых возможно образование мицелл). Она имеет один перегиб, соответствующий переходу кристаллическое состояние — раствор. Вторая кривая имеет два перегиба, первый из которых соответствует переходу кристалл — мицеллярный раствор, а второй — мицеллярный раствор — истинный раствор. При высоких концентрациях ПАВ наблюдается скачок электрической проводимости, начало которого соответствует моменту возникновения мицелл (точке на линии нодды), а конец — исчезновению кристаллов. Перенося все перегибы рис. 3.4 на график зависимости $C - T$, получаем диаграмму состояния, показанную на рис. 3.5.

Определение ККМ ПАВ в неполярных растворителях методом солюбилизации красителей. Используют калориметр или спектрофотометр в видимой области спектра. В исследуемом растворителе готовят растворы ПАВ (например, в декане карбоновые кислоты или спирты) различной концентрации и в каждую колбу или пробирку добавляют на кончике шпателя водорастворимый краситель судан-Г. Сосуды с раствором интенсивно встряхивают и оставляют закрытыми до следующего занятия. Затем определяют светопоглощение I и строят график зависимости $I - C$. Момент резкого увеличения светопоглощения соответствует ККМ (рис. 3.6).

3.3.5. Расчет термодинамических функций процесса мицеллообразования

По зависимости ККМ от температуры рассчитывают термодинамические свойства процесса мицеллообразования. Экспериментальные значения ККМ приведены в оригинальной и справочной литературе (см., например, [18]).

Стандартную энергию Гиббса мицеллообразования рассчитывают по формуле:

$$\Delta G_m = RT \ln N_{\text{ККМ}}$$

Здесь $N_{\text{ККМ}}$ — ККМ в молярных долях.

Теплоту мицеллообразования (энтальпия) определяют по известной формуле:

$$\Delta H_m = R \frac{d \ln N_{\text{ККМ}}}{d(1/T)},$$

построив зависимость $\ln N_{\text{ККМ}} - 1/T$, тангенс угла наклона которой равен:

$$\frac{d \ln N_{\text{ККМ}}}{d(1/T)}.$$

Энтропия мицеллообразования:

$$\Delta S_m = (\Delta H_m - \Delta G_m)/T.$$

Возможен и другой вариант расчета. Зная ΔG_m при разных температурах, определяют ΔS_m как тангенс угла наклона зависимости $\Delta G_m - T$ в соответствии с формулой $\Delta S_m = -d\Delta G_m/dT$, а затем ΔH_m по формуле: $\Delta H_m = \Delta G_m + T \cdot \Delta S_m$.

Задание. Рассчитать термодинамические функции мицеллообразования заданного ПАВ. Данные для расчета взять из справочника [18].

К данному ПАВ подобрать из справочника другие члены гомологического ряда и построить зависимость ΔG_m от числа атомов водорода в алифатической цепи ($n_{\text{сн}}$); определить вклад полярной группы и алифатического радикала в стандартную энергию Гиббса мицеллообразования.

3.4. НАХОЖДЕНИЕ ГЕОМЕТРИЧЕСКИХ ХАРАКТЕРИСТИК МОЛЕКУЛ ПАВ

Все свойства вещества определяются массой молекулы, межмолекулярными и внутримолекулярными взаимодействиями и геометрией молекулы. ПАВ имеют ряд характерных особенностей, обусловленных именно геометрией молекул. Так, молекулы ПАВ имеют асимметричное строение, при адсорбции они занимают определенное пространство на поверхности, создают слои определенной толщины и располагаются определенным образом на границе раздела фаз. Ряд из этих параметров может быть рассчитан априорно из знания геометрии молекулы, т. е. диаметра полярной и неполярной частей молекулы, а также ее длины.

Эти же характеристики определяются и из экспериментальных данных по адсорбции. Совпадение расчета и эксперимента служит лучшим критерием истины.

3.4.1. Определение размеров молекул с помощью моделей Стьюарта — Бриглеба

Атомные модели дают действительную картину пространственного расположения атомов в молекуле органического соединения. Модели представляют собой сферы или овалы со срезанными поверхностями и могут соединяться между собой с помощью кнопок. Каждый элемент представлен отдельной фигурой или несколькими в случае поливалентности атома. Из атомов собирается молекула. Все линейные размеры выдержаны таким образом,

что межъядерные расстояния и эффективные радиусы моделей увеличены в $1,5 \cdot 10^8$ раза с сохранением истинных валентных углов.

К набору моделей приложено описание с указанием цвета каждого элемента и формы атома, имеющего определенную валентность. Молекула из атомов собирается как детский конструктор.

Для примера кратко проанализируем атом углерода, модели которого имеют разную форму в зависимости от типа связи. Углерод алифатической цепи — тетраэдр с четырьмя связями по плоскостям. Углероды этиленовой двойной связи и в ароматических соединениях имеют призматическую форму, что отражает несимметричный характер распределения π -электронов. Эллиптическая форма сечения двойной связи затрудняет свободное вращение, в то же время заместители имеют возможность свободно вращаться вокруг простых связей. Углерод тройной связи имеет форму сфероида.

Задание. Собрать заданную молекулу ПАВ и определить ее основные размеры — посадочную площадку, размеры полярной и неполярной групп, длину молекулы.

3.4.2. Определение размеров молекулы ПАВ с помощью чертежа

Для определения параметров молекулы при отсутствии моделей Стюарта — Бриглеба можно вычертить молекулу в трех проекциях. Такой чертеж позволяет определить любые размеры молекулы.

Выбирают основной вид молекулы и масштаб (1 см соответствует 0,1 нм). Затем строят «скелет» молекулы, т. е. откладывают центральные атомы, например углеродные, на соответствующем межатомном расстоянии и под определенными углами. При этом следует учитывать, что приведенные валентные углы и межатомные расстояния характеризуют атомы в пространстве. Учет производят при вычерчивании двух других проекций и соответствующим расчетом. Например, угол между углеродом и водородами в метане 109° , но при проектировании на плоскость этот угол будет равен 120° .

После построения скелета пристраивают внешние атомы, например водорода, на соответствующем расстоянии под определенными углами на трех проекциях. На последнем этапе проводят сферы ван-дер-ваальсовых радиусов из центров атомов.

Ниже приведены геометрические характеристики атомов и молекул:

	Радиусы, $r \cdot 10^8$, см			Радиусы, $r \cdot 10^8$, см	
	ван-дер-ваальсовы	ковалентные		ван-дер-ваальсовы	ковалентные
H	1,20	0,28	As	2,0	1,21
C	1,50	0,77	Se	1,85	1,17
N	1,50	0,70	Br	1,95	1,14
O	1,40	0,66	Sb	2,20	1,41
F	1,35	0,64	I	2,15	1,33
Si	1,70	1,17	CH ₃	2,0	
P	1,90	1,10	Толщина	3,7	
S	1,85	1,04	бензольного		
Cl	1,80	0,99	кольца		

Длина кратных связей, $\text{Å} \cdot 10^3$, см		Длина кратных связей, $\text{Å} \cdot 10^3$, см	
$-\text{C}=\text{C}-$	1,33	$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{N} \\ \diagdown \end{array}$	1,24
$-\text{C}\equiv\text{C}-$	1,20	$-\text{C}\equiv\text{N}$	1,16
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \\ \diagdown \end{array}$	1,22		
Валентные углы, °		Валентные углы, °	
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$	109,5	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \\ -\text{N} \\ \\ \text{H} \end{array}$	107
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \\ =\text{C} \\ \\ \text{H} \end{array}$	120	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	106
$\equiv\text{C}-\text{H}$	180	$\begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{C} \end{array}$	100
$\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}-\text{H} \\ \diagdown \end{array}$	120	$\begin{array}{l} \text{C} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{C} \end{array}$	110
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{H} \end{array}$	104	$\begin{array}{l} \text{C} \\ \\ -\text{N} \\ \\ \text{C} \end{array}$	111
$\begin{array}{l} \text{H} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{H} \end{array}$	92		

Задание. По чертежу определить размеры молекулы.

Глава 4

ПРИМЕНЕНИЕ ПАВ

В процессах применения поверхностно-активные вещества выступают как стабилизаторы дисперсий, диспергаторы и пленкообразователи. Стабилизаторами являются коллоидные ПАВ, их гидрофильно-липофильные свойства таковы, что они в растворе образуют мицеллы, причем в той фазе, которая становится непрерывной. Диспергаторы и пленкообразователи не обязательно являются коллоидными ПАВ.

У каждого процесса применения ПАВ свой механизм действия и свои критерии эффективности. Общим свойством ПАВ, определяющим их применение, пока что является гидрофильно-гидрофобный баланс (ГЛБ). ГЛБ не достаточен для их оценки, но определенную информацию он несет, о чем свидетельствует его «время жизни», несмотря на критику и многочисленные попытки модернизации.

4.1. РАСЧЕТ ГЛБ ПО ДЭВИСУ И СОПОСТАВЛЕНИЕ С ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫМИ ЗНАЧЕНИЯМИ

Каждый исследователь, работающий с ПАВ, интуитивно чувствует, что эффективность ПАВ определяется соотношением гидрофильных и гидрофобных свойств ПАВ, т. е. «силой» полярной и неполярной групп молекулы.

Гриффин ввел понятие гидрофильно-гидрофобного баланса (ГЛБ), характеризующего каждое ПАВ. Он дал также эмпирическое число ГЛБ каждому ПАВ в шкале от 1 до 20 и метод экспериментального его определения (позже шкала расширена от 0 до 40).

Дэвис попытался создать теорию ГЛБ, основываясь на энергетических концепциях. Многие попытки модернизировать теорию Дэвиса пока не дали принципиально нового подхода, вследствие того, что они учитывают только энергии взаимодействия полярной и неполярной групп, в то время как свойства ПАВ, как и всех продуктов, зависят и от геометрии, и от массы молекулы. Но Дэвисом сделана полезная попытка, используя метод аддитивности, дать групповые числа ГЛБ — каждой группе приписывалось определенное число ГЛБ [18, с. 14].

Задание. Используя групповые числа, рассчитать ГЛБ определенного ПАВ. Сопоставить рассчитанное значение ГЛБ с экспериментальным.

В справочниках [8, 17] приведена характеристика нескольких тысяч ПАВ, в том числе и значения ГЛБ (экспериментальные).

4.2. ДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ

Стабилизирующие свойства ПАВ по отношению к дисперсным системам характеризуются: количеством дисперсии, которую может застабилизировать данное количество ПАВ; концентрационными пределами, в которых ПАВ является стабилизатором; устойчивостью полученной дисперсии и кривой распределения частиц дисперсии по размерам. Саму дисперсию характеризует распределение частиц по размерам. С помощью дисперсионного анализа определяется ряд характеристик устойчивости и количества эмульсий. Поэтому рассмотрение начнем с методов дисперсионного анализа.

4.2.1. Дисперсионный анализ

В данном разделе приведены методы, доступные для любой химической лаборатории.

4.2.1.1. Получение и обработка экспериментальной кривой седиментации

В основу метода положено уравнение Стокса, согласно которому эквивалентный радиус частицы равен:

$$r = \sqrt{9\eta v / [2(\rho_1 - \rho_2)g]}$$

Здесь η — вязкость среды; v — линейная скорость движения частицы; ρ_1 и ρ_2 — плотность дисперсионной среды и дисперсной фазы; g — ускорение свободного падения.

Для определенной системы $\sqrt{9\eta / [2(\rho_1 - \rho_2)g]}$ — постоянная величина, называемая константой Стокса K . Тогда: $r = K\sqrt{v}$.

Скорость оседания можно выразить через высоту оседания H и время оседания частиц τ : $v = H/\tau$.

Определив эти величины экспериментально и рассчитав константу Стокса, можно вычислить эквивалентные радиусы частиц, оседающих за определенные промежутки времени.

Рис. 4.1. Изменение массы седиментационного осадка во времени для эмульсий, состоящих из двух фракций.

В работе используют метод непрерывного взвешивания седиментационного осадка с помощью аналитических весов.

Широкий цилиндр или стакан на 100 мл с дисперсионной средой ставят на подставку, расположенную над левой чашкой весов. В стакан помещают чашечку, которую навешивают на крючок коромысла весов. Чашечка должна быть расположена в центре стакана на расстоянии 2—3 см от дна. Определяют массу чашечки в дисперсионной среде (m_0). После этого по миллиметровой бумаге, а лучше с помощью катетометра измеряют глубину погружения чашечки (H). Затем в стакан наливают раствор эмульсии, которая тщательно перемешана. Открывают аретир весов и определяют массу осадка до тех пор, пока масса чашечки с осадком не станет постоянной. Данные заносят в таблицу и строят седиментационную кривую $m - \tau$.

Обработку седиментационной кривой производят следующим образом. Эмульсию можно представить состоящей из частиц двух размеров. Тогда будет происходить оседание крупных частиц за время τ_1 (увеличение массы седиментационного осадка за счет этих частиц происходит по прямой OA) и мелких частиц за больший промежуток времени τ_2 (по OB) — рис. 4.1. Однако за время τ_1 будут оседать одновременно крупные и мелкие частицы. Общее увеличение массы осадка за это время будет происходить по прямой OC , полученной путем сложения ординат, соответствующих прямым OA и OB . Увеличение массы седиментационного осадка за счет оседания мелких частиц после τ_1 происходит по линии CD . Если эмульсия будет состоять из трех фракций, седиментационная кривая будет иметь три прямолинейных участка. В реальных полидисперсных системах кривые оседания имеют плавный ход (рис. 4.2).

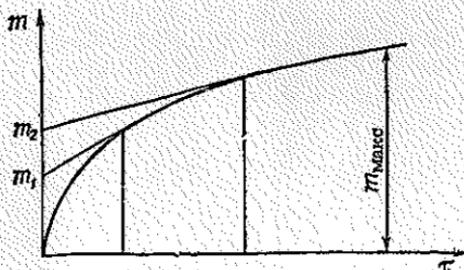
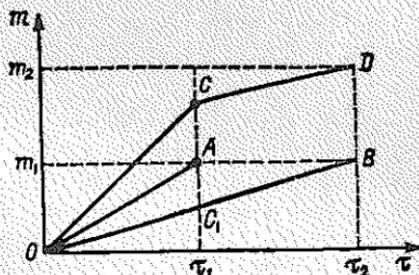


Рис. 4.2. Седиментационная кривая.

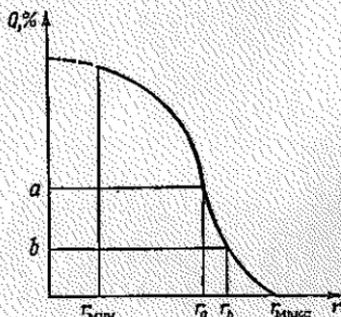


Рис. 4.3. Интегральная кривая распределения частиц по радиусам.

После построения седиментационной кривой к ней проводят касательные в семи-девяти точках, соответствующих разному времени оседания. Касательные экстраполируют до пересечения с осью ординат. Отсекаемые отрезки отвечают массам отдельных фракций капель. Последнюю касательную нужно проводить как можно ближе к горизонтальной прямой.

Зная массу частиц отдельных фракций (m_i), а также общую массу осадка m_0 , можно определить содержание (%) отдельных фракций: $Q_i = m_i/m_0$.

Строят интегральную кривую распределения (рис. 4.3).

4.2.1.2. Метод микроскопирования

Метод основан на подсчете размера определенного числа капель, помещенных на предметное стекло микроскопа, снабженного окулярной сеткой или камерой типа камеры Горяева. После замера диаметра капли рассчитывают среднее значение площади поверхности одной капли $S_{cp} = \sum S_i / \sum n_i$ и ее средний объем $V_{cp} = \sum V_i / \sum n_i$ (здесь n — число капель в подсчитанной выборке). Далее вычисляют общее число капель эмульсии $n = V/V_{cp}$ (где V — объем заэмульгированной дисперсной фазы в эмульсии) и площадь поверхности раздела фаз, т. е. площадь поверхности всех капель эмульсии: $S_{\infty} = S_{cp}n$.

Строят дифференциальные кривые распределения по диаметру капли, по площади поверхности и по объему.

Площадь поверхности и объем капли рассчитывают по формулам: $S_i = \pi d^2$, $V_i = \pi/6 \cdot d^3$ (где d — диаметр капли).

Анализируемый образец разбавляют так, чтобы капельки при просмотре в микроскоп не «закрывали» друг друга. Капли не должны находиться в броуновском движении, а эмульсия не должна двигаться на предметном стекле.

Для фиксации эмульсии первого типа (масло в воде) применяют 5% раствор желатина в воде; его заливают в стаканчик (3 мл) и добавляют каплю эмульсии. Слабо перемешивают палочкой, пока эмульсия не распределится по раствору. Каплю образца помещают на предметное стекло и дают застыть.

В окуляр микроскопа помещают сетку, при помощи которой определяют диаметр капли. Микрометрической линейкой определяют цену деления сетки при данном увеличении.

Предметное стекло с препаратом помещают под объектив микроскопа и определяют диаметр примерно 500 капель эмульсии. В поле зрения одновременно должно находиться не более 20—30 капель, иначе подсчет затруднен. Затем, как описано выше, рассчитывают площадь поверхности и объем капли, среднее значение площади поверхности и объема капли, межфазную поверхность эмульсии и строят кривую распределения.

4.2.1.3. Определение и расчет характера распределения агрегатов капель во флокулированной эмульсии

В ряде случаев в эмульсии капли существуют не сами по себе, а в виде агрегатов, называемых флокулами; такое явление называют флокуляцией или коагуляцией. В отечественной литературе различают, по П. А. Ребни-

деру, оба термина: флокуляция — объединение капель, стабилизированных высокомолекулярными ПАВ благодаря взаимодействию цепей ВМС, а коагуляция — соединение капель в конгломерат вследствие сил притяжения-отталкивания между каплями.

Определяют агрегацию подсчетом в микроскопическом образце в поле зрения индивидуальных капель, «двойников», «тройников» и т. д., после чего производят математическую обработку данных.

При микроскопическом анализе изучают значительное число полей зрения (N) и в каждом ведут подсчет агрегатов и индивидуальных капель. Общее число капель во всех полях обозначим n . Число капель в поле зрения n_i . Для каждого поля зрения рассчитывают среднее значение степени агрегации по формуле $p_i = n_i/n_a$, где n_a — число частиц в поле зрения, если считать агрегат за одну частицу. Затем находят среднее арифметическое значение размеров агрегатов в эмульсии по формуле $\bar{p} = \sum_{i=1}^N p_i/N$.

Среднеквадратичное отклонение рассчитывают по формуле:

$$\sigma = \sqrt{\sum (\bar{p} - p_i)^2 / (N - 1)}.$$

По правилу трех сигм находят наибольшую возможную погрешность: $\Delta = 3\sigma$. Ни один из результатов $(\bar{p} - p_i)$ не должен превышать 3σ , тогда данные можно считать достоверными. Среднеарифметическая погрешность равна: $\sigma_0 = \sigma/\sqrt{N}$.

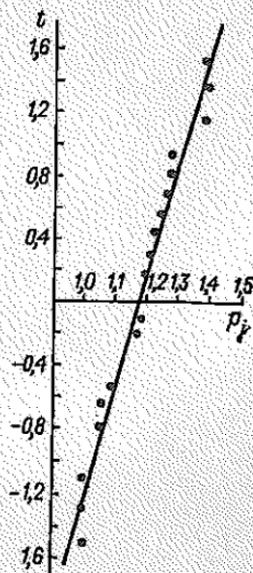
Для определения характера распределения агрегатов по размерам рассчитывают функцию: $F = j/(N + 1)$, представляющую собой интегральную функцию нормального распределения и являющуюся площадью, заключенной между кривой нормального распределения и осью абсцисс в пределах от $-\infty$ до t (верхний предел интеграла). F рассчитывают по формуле:

$$F = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^t \exp\left(-\frac{x^2}{2}\right) dx -$$

— интеграл вероятности Гаусса.

Функцию F линеаризуют, переходя к переменной t . Для этого по формуле $\Phi = 2F - 1$ рассчитывают функцию Φ . Затем с помощью таблиц, приведенных в справочной литературе*, по значениям Φ определяют верхний предел интеграла t .

Рис. 4.4. Зависимость верхнего предела интеграла вероятности от среднего размера агрегата.



* Бронштейн И. Н., Семендяев К. А. Справочник по математике. М.: Наука, 1964. с. 81. Большаков В. Д. Теория ошибок наблюдений. М.: Недра, 1965. с. 152.

Так как предполагается, что распределение симметрично относительно оси ординат, то t находят только для правой половины упорядоченного ряда величин p_i , а для левой их записывают симметрично правой со знаком минус.

Полученные значения p_i , F , t заносят в таблицу. На основании этих данных строят зависимость t от p_i (рис. 4.4). Если зависимость линейная, то распределение агрегатов по размерам является нормальным гауссовым, и такую систему можно характеризовать средним арифметическим размером агрегата \bar{p} .

Задание. Приготовить эмульсию с содержанием органической фазы (декан, додекан или тетрадекан) в воде 0,1%, стабилизированную олеатом или лаурилсульфатом натрия. Каплю эмульсии нанести на предметное стекло и подсчитать под микроскопом не менее 20 полей зрения с индивидуальными каплями и агрегатами. Произвести описанную обработку данных.

4.2.2. Расчет максимальной поверхности эмульсии, которую может заставить стабилизировать раствор ПАВ определенной концентрации

Расчет основан на законе сохранения массы вещества и положении, что при стабилизации эмульсии индивидуальным ПАВ имеет место предельная мономолекулярная адсорбция.

Количество вещества на поверхности эмульсии $S_{\infty}\Gamma_m$ равно разности между количествами ПАВ в непрерывной фазе ($C_n V_n$) и в объеме фазы после эмульгирования ($C_0 V_n$). (Здесь S_{∞} — максимальная поверхность (межфазная) эмульсии; C_n и C_0 — концентрации ПАВ в объеме непрерывной фазы (V_n) до эмульгирования и после.) Принимают, что система подчиняется правилу Банкрофта (ПАВ растворимо в непрерывной фазе). Тогда:

$$S_{\infty}\Gamma_m = C_n V_n - C_0 V_n \quad \text{или} \quad S_{\infty} = (C_n - C_0) V_n / \Gamma_m.$$

Так как $C_n \gg C_0$, получают:

$$S_{\infty} = C_n V_n / \Gamma_m.$$

4.2.3. Расчет минимальной концентрации, при которой ПАВ является стабилизатором эмульсий и пен

Расчет основан на положении, что ПАВ проявляют свои стабилизирующие свойства по отношению к эмульсиям и пенам при достижении предельной адсорбции. Это эмпирическое положение объясняется тем фактом, что в случае ненасыщенного слоя при приближении капелек эмульсии адсорбционный слой раздвигается, оставляя незащищенные участки, на которых происходит разрыв разделяющей пленки, и капли сливаются. В случае насыщенного слоя движение по поверхности молекул ПАВ затруднено.

Формулу Лэнгмюра для работы адсорбции можно использовать для расчета концентрации, при которой достигается пре-

дельная адсорбция (C_m):

$$W = RT \ln [\Gamma/(C\delta)] \text{ при } C_e = C_m.$$

При достижении C_m на поверхности возникает насыщенный слой Γ_m :

$$C_m = (\Gamma_m/\delta) \exp [-W/(RT)].$$

Здесь δ — толщина поверхностного слоя; принимается для систем жидкость — газ $9 \cdot 10^{-8}$ см, а для систем жидкость — жидкость $12 \cdot 10^{-8}$ см.

Расчет работы адсорбции приведен в разд. 3.2.2.

Задание. Для заданного ПАВ определенной концентрации рассчитать площадь поверхности или объем стабилизированной им эмульсии и остаточную концентрацию ПАВ в объеме непрерывной фазы.

4.2.4. Расчет степени дробления эмульсии

Степенью дробления K называют величину, обратную среднему диаметру капли эмульсии: $K = 1/(2r_{cp})$. Степень дробления можно выразить через известные величины.

Объем дисперсной фазы V_d равен среднему объему одной капли эмульсии, помноженному на число капель в образце: $V_d = V_{cp}n$. Число капель можно определить как частное от деления всей межфазной поверхности эмульсии $S_{эм}$ на поверхность одной капли S_{cp} . Учитывая, что $V_{cp} = \frac{4}{3}\pi r_{cp}^3$ и $S_{cp} = 4\pi r_{cp}^2$, получают:

$$r_{cp} = 3V_d/S_{эм}, \quad K = S_{эм}/(6V_d).$$

Значение $S_{эм}$ определяют с помощью дисперсионного анализа. Однако, если образуется предельная эмульсия ($S_{эм} = S_{\infty}$), то можно прогнозировать дисперсность, так как $S_{\infty} = C_n V_n / \Gamma_m$. Подставляя это выражение, получают средний радиус капли и степень дисперсности:

$$r_{cp} = 3\Gamma_m V_d / (C_n V_n), \quad K = C_n V_n / (6\Gamma_m V_d).$$

Задание. Определить степень дисперсности предельной эмульсии для ПАВ определенной концентрации с заданными соотношениями объемов фаз.

4.2.5. Самоэмульгирование

В ряде случаев диспергирование одной жидкости в другой достигается без принудительного перемешивания, а происходит самопроизвольно за счет внутренней энергии системы. Такой процесс называют самоэмульгированием. Самоэмульгирование происходит при очень низких межфазных натяжениях в результате молекулярно-кинетического движения и при массопереносе вещества из одной фазы в другую вследствие энергии массопереноса. Возможны случаи, когда действуют оба механизма: в процессе массопереноса имеет место очень низкое межфазное натяжение. Для достижения таких эффектов применяют «совмещенные» эмульгаторы, представляющие собой смесь ПАВ разного типа. Каждый из ПАВ привносит свои характерные особенности.

Примером совмещенного эмульгатора является композиция из высокомолекулярного и низкомолекулярного ПАВ. Первые придают высокую устойчивость, вторые — хорошую диспергируемость. Для самоэмульгирования осо-

бенно хороши совмещенные эмульгаторы, состоящие из смеси водо- и масло-растворимых ПАВ, причем такой эмульгатор растворяется в той фазе, которая должна быть дисперсной. При массопереносе ПАВ наблюдается самоэмульгирование.

Другим примером может служить эмульгирование при массопереносе, сопровождающемся химической реакцией, например в органической фазе растворяется карбоновая кислота, а в водной — щелочь. При соприкосновении фаз образуется эмульгатор и наблюдается самоэмульгирование.

В стакане смешивают 50 мл дибутилфталата, 3 мл проксанола ЦЛ-1 и 1 мл амилового спирта. Смесь нагревают до 40 °С и выливают в 50 мл воды с той же температурой, перемешивая смесь палочкой. Получают стойкую эмульсию молочного цвета.

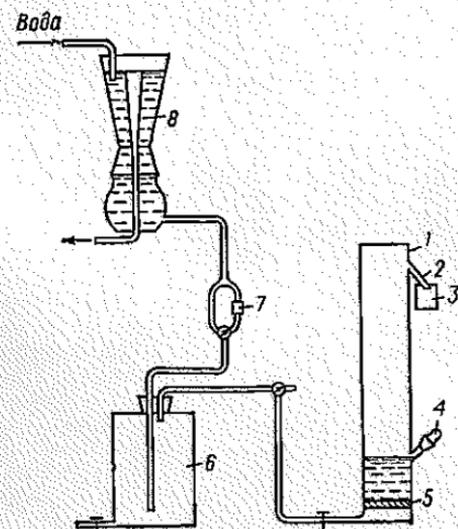
Задание. Полученную эмульсию проанализировать под микроскопом.

4.3. ПЕНООБРАЗОВАНИЕ

Пены — высококонцентрированные дисперсии газа в жидкости — по практической важности немногим уступают своим «ближайшим родственникам» эмульсиям. Однако методы их изучения разработаны слабее. общепринятые методики представляют собой примитивные оценки типа приведенной ниже. Обусловлено это тем, что пены мало устойчивы, не поддаются разбавлению, поэтому отсутствуют строгие и надежные методы дисперсионного анализа (фотографирование дает возможность наблюдать лишь слои, прилегающие к стеклу). Необходимы неразрушающие методы изучения пены. Такие в настоящее время находятся в стадии разработки и пока не стандартизованы.

ПАВ стабилизируют пены при концентрациях в объеме фазы, обеспечивающих насыщенные адсорбционные слои на поверхности раздела фаз (C_m). Эту концентрацию определяют по изотерме поверхностного натяжения, построенной в координатах $\sigma - \ln C$, по переходу криволинейного участка в прямолинейный (см. разд. 3.2). При вспенивании раствора при малых скоростях воздуха остаточная концентрация ПАВ равняется C_m . Устойчивость пены оценивается по времени жизни столба пены, а количество — по объему пены, полученному из определенного раствора ПАВ.

Прибор для получения пены (рис. 4.5) представляет собой стеклянную трубку с впаянным в нижнюю часть стеклянным



фильтром (фильтр Шотта). Под фильтр подают воздух, а на него наливают раствор ПАВ и производят вспенивание до тех пор, пока не прекратится отвод пены через верх трубки в приемник. Оставшийся водный раствор ПАВ переносят в бюкс и измеряют поверхностное натяжение, а на изотерме отмечают соответ-

Рас. 4.5. Схема прибора для получения пены:

1 — стеклянная трубка; 2 — верхний отвод для пены; 3 — приемник для пены; 4 — прободеторник; 5 — фильтр Шотта; 6 — промежуточная емкость; 7 — капилляр; 8 — емкость для воды, создающая напор воздуха.

ствующую ему концентрацию. Аналогичные опыты проводят с несколькими концентрациями ПАВ.

В следующей серии опытов берут такие объемы растворов ПАВ, чтобы при полном вспенивании пена не поднялась до верхнего отвода. Выдувают пену, замеряют ее объем и определяют время жизни τ полученной пены (за время разрушения принимают момент появления зеркала жидкости). Строят график $\tau - \ln C$ и $V_{\infty} - C$ (V_{∞} — максимальный объем пены).

4.4. СОЛЮБИЛИЗАЦИЯ

Солюбилизация — один из важнейших в современной технологии процессов, определяемых применением ПАВ и основанных на том, что мицеллярные растворы в воде способны растворять практически нерастворимые вещества, благодаря наличию углеводородной микрофазы, образуемой алифатическими радикалами ПАВ. Солюбилизация в настоящее время получила особенно широкое распространение в медицине, биологии, фармации благодаря тому, что позволяет нерастворимые в воде лекарства переводить в растворимое состояние. Солюбилизацию используют и в технике, например при эмульсионной полимеризации.

4.4.1. Определение солюбилизирующей способности ПАВ к различным углеводородам

Для определения солюбилизированного вещества наиболее распространенными в настоящее время являются рефрактометрические и спектрофотометрические методы. Первоначально определяют показатели преломления или коэффициенты поглощения раствора ПАВ и солюбилизируемого вещества. Затем насыщают водный раствор ПАВ солюбилизируемым веществом до установления равновесия (до получения постоянного показателя преломления). По оптическим данным определяют концентрации веществ в системе. Находят растворимость изучаемого соединения в водном растворе ПАВ.

Задание. Определить солюбилизирующую способность различных концентраций олеата натрия по отношению к углеводородам: гексану, октану, декану, додекану. Выразить солюбилизирующую способность в молях солюбилизата на моль ПАВ. Построить график солюбилизирующая способность — концентрация ПАВ.

Для осуществления данной работы удобнее использовать следующие приборы: рефрактометр ИРФ-23, интерферометр ЛИР-2, спектрофотометр «Спекол».

4.4.2. Гидротропия

Высокие концентрации ПАВ способны гомогенизировать практически нерастворимые друг в друге вещества. При этом получаются гомогенные студнеобразные системы — гидротропы; такое явление называют гидротропией. В настоящее время гидротропия получила применение в основном в косметической промышленности для получения кремов в виде так называемых прозрачных эмульсий.

Примером гидротропии может служить система бензол — вода — ундециленовая кислота — ундецилат натрия. В бензоле растворяют ундециленовую кислоту (приготавливают 3 М раствор), а в воде — ундецилат натрия той же концентрации. Оба раствора смешивают и встряхивают. Получают прозрачную студнеобразную гомогенную массу.

Задание. Приготовить гомогенный раствор 50 мл воды и 50 мл парафинового масла с помощью маслорастворимого спена-80 и водорастворимого твина-80. Найти концентрации ПАВ, обеспечивающие получение гидротропа.

4.5. ПАВ КАК АНТИСТАТИЧЕСКИЕ АГЕНТЫ

В связи с широким распространением синтетических материалов возникла проблема борьбы со статическим электричеством. Одним из эффективных препаратов являются ПАВ, которые создают электропроводящую пленку на поверхности диэлектриков, предотвращая накопление статического электричества и не изменяя при этом механических и тепловых свойств материалов, поскольку пленки чрезвычайно тонки.

Структура пленок и механизм действия ПАВ следующий. Пленка должна включать в себя три компонента: воду, ПАВ и ионы. Поверхность диэлектрика должна быть покрыта непрерывной водной пленкой, содержащей ионы. Ионы могут быть как из молекул ионогенных ПАВ, так и из минеральных солей, содержащихся в воде. ПАВ обеспечивает равномерное растекание пленки по поверхности. Толщины пленок вода — ПАВ составляют единицы нанометров.

Антистатические препараты представляют собой в большинстве случаев композиции ПАВ.

Примером антистатика может служить препарат «Чародейка». Его состав (%):

Выравниватель-А	35	Аммиак	2,5
Стеарокс-6	30	Отдушка	0,5
Олеиновая кислота	5	Вода	До 100

Антистатический препарат приготавливают простым растворением компонентов в воде.

5 г полученного препарата растворяют в 300 мл горячей воды и доливают 700 мл холодной воды. В этом растворе замачивают ткань в течение 10 мин и высушивают.

Задание. Сравнить два образца синтетической ткани, один из которых обработан антистатическим препаратом, а другой необработан. Натереть оба образца шерстяной тряпочкой и проверить электроскопом (при его отсутствии образцы ткани поднести к мелким кусочкам бумаги).

4.6. ПАВ КАК ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ

В настоящее время ПАВ как ингибиторы коррозии применяют в тех случаях, когда другие методы защиты затруднительны, например, в двигателях внутреннего сгорания. Преимущество ПАВ в этом процессе состоит в том, что они образуют на поверхности практически мономолекулярную пленку, достаточно эффективно защищающую металл от коррозии. Механизм действия ПАВ заключается в создании монослоев, которые, во-первых, затрудняют подход к поверхности металла воды и кислорода, а во-вторых,

химически взаимодействуя с поверхностью, пассивируют ее, образуя новые соединения.

Наиболее часто в качестве ингибиторов коррозии применяют амины, соединения фосфора.

Задание. Налить в стакан 5 % раствор сульфата меди и поместить в него стальную пластину. Параллельно поставить опыт в тех же условиях, но добавить 2 % раствор трикрезилфосфата. Сравнить обе пластины.

4.7. СБОРКА НЕФТИ РАСТВОРАМИ ПАВ

В настоящее время одной из острых проблем является сборка нефти с поверхности морей и океанов, так как при авариях танкеров и нефтяных скважин на поверхности попадают огромные количества нефти, которые растекаются на значительные расстояния в виде тонкого слоя. ПАВ собирают такие растекшиеся на много километров пленки в одну «каплю», которую легко удалить с поверхности. Основным условием применения ПАВ в качестве собирателей нефти является превышение давления растекания ПАВ над давлением растекания нефти. Последнее составляет около 20 мН/м, следовательно, ПАВ должно иметь давление растекания $30 \div 40$ мН/м.

Задание. На поверхность воды в ванночке нанести 0,5—1 мл нефти и капнуть 20 % раствор пены в бутиловом спирте (за неимением пены-80 можно использовать амиловый спирт). Замерить диаметр пятна нефти.

4.8. ВЛИЯНИЕ ПАВ НА КОЭФФИЦИЕНТ ТРЕНИЯ

Стабильную работу машин и механизмов определяют смазочные материалы, одним из основных компонентов которых являются антифрикционные и антиизносные присадки, представляющие собой адсорбирующиеся на твердых поверхностях ПАВ. Требованиям к ПАВ как антиизносным и антифрикционным присадкам является условие максимальной адгезии полярной группы к твердым поверхностям и минимальной когезии неполярных радикалов друг к другу. Тогда трущиеся детали будут двигаться друг относительно друга с минимальным коэффициентом трения, а высокая адгезия ПАВ будет обеспечивать защиту поверхности от износа и «заедания» во всех ее точках.

Определение коэффициента трения и износа трущихся пар осуществляют на четырехшариковом трибометре, являющемся стандартным прибором.

В обойме зажимают три шарика; в другой обойме, подвешенной на стальной нитке с грузом, который можно изменять, находится четвертый шарик. Нижняя обойма с тремя шариками вращается при помощи электромотора. В эту обойму заливают смазочное масло либо покрывают шарiki твердой смазкой. Верхний шарик должен контактировать с тремя нижними, для этого прибор должен быть строго центрирован. Коэффициент трения замеряют по углу отклонения стрелки, прикрепленной к стальной нити. Предварительно прибор тарируют. Для этого прикладывают к нити вращающие усилия и замеряют угол отклонения. Строят тарировочный график, по которому находят значения крутящего момента M . Значение коэффициента трения μ определяют по формуле:

$$\mu = M / (P \cdot 0,411d),$$

Здесь P — нагрузка на центральный шарик; l — расстояние от центра вращения до центра диаметра пятна износа; d — диаметр шарика.

Износ определяют по диаметру пятна износа с помощью микроскопа. При этом рассчитывают среднее значение взаимноперпендикулярных диаметров пятен износа, а затем среднее значение диаметров пятен износа трех шариков.

Задание. Используя четырехшариковый трибометр, определить коэффициент трения как функцию времени для вазелинового масла, вазелинового масла с олеиновой кислотой различной концентрации и для твердой смазки.

Следует перед опытом все детали, участвующие в трении и соприкасающиеся со смазкой, тщательно очистить от загрязнений с помощью растворителей.

4.9. ФЛОТАЦИЯ

Процесс флотации основан на том, что пузырьки газа избирательно прилипают к поверхности минерала и не прилипают к частицам пустой породы или наоборот. Всплывающие пузырьки несут с собой частицы минерала, оставляя под слоем воды пустую породу.

Прилипание пузырька к твердой частице происходит вследствие выигрыша энергии $W_{пр}$, равной:

$$W_{пр} = (\sigma_{ТЖ} + \sigma_{ЖГ} - \sigma_{ТГ}) \Delta S.$$

Здесь $\sigma_{ТЖ}$, $\sigma_{ЖГ}$, $\sigma_{ТГ}$ — поверхностное натяжение на границах твердое — жидкость, жидкость — газ и твердое — газ; ΔS — площадь поверхности соприкосновения пузырька с твердой частицей.

$\sigma_{ТГ}$ и $\sigma_{ТЖ}$ экспериментально неопределимы, поэтому их выражают через угол смачивания из уравнения Юнга:

$$\sigma_{ТГ} - \sigma_{ТЖ} = \sigma_{ЖГ} \cos \theta.$$

Подставляя это выражение в предыдущее, получают:

$$W_{пр} = \sigma_{ЖГ} (1 - \cos \theta) \Delta S.$$

Из данного уравнения видно, что работа прилипания будет равна нулю, т. е. флотация не будет происходить, при полном смачивании частицы, как и при отсутствии смачивания, поскольку в обоих случаях $\cos \theta = 1$ и $W_{пр} = 0$.

Максимальное значение $W_{пр}$ будет при $\theta = 90^\circ$, т. е. при $\cos \theta = 0$. Следовательно, роль ПАВ сводится в процессе флотации к тому, чтобы придать частице такую смачиваемость, чтобы $\theta \rightarrow 90^\circ$.

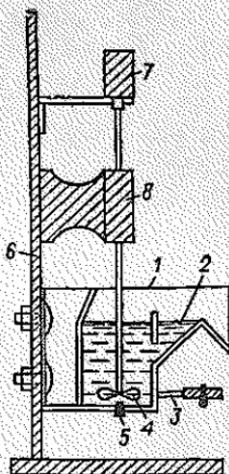
Вторая функция ПАВ во флотационном процессе — получение пены, «живущей» определенный промежуток времени. Если пена будет слишком устойчивая, то выделение концентрата будет связано с большими трудностями.

Процесс осуществляют во флотационном аппарате (рис. 4.6), основными частями которого являются флотокамера и мешалка с подсосом воздуха. В качестве примера рассмотрим флотацию сильвинита с отделением хлорида калия от хлорида натрия.

В стакане вместимостью 1 л получают насыщенный раствор хлоридов натрия и калия в воде. Нерастворившийся осадок отфильтровывают. Приготовленный раствор заливают во флото-

Рис. 4.6. Схема лабораторной флотационной машины:

1—флотационная камера; 2—приемный лоток; 3—отводная трубка; 4—мешалка; 5—сливное отверстие; 6—стойка; 7—электродвигатель; 8—блок подшипников.



камеру и вносят 150 г измельченной руды и 0,12 г карбоксиметилцеллюлозы. Систему перемешивают 3 мин без подачи воздуха. Затем вводят в камеру раствор солянокислого октадециламина (~1 %-й) и соснового масла в таком количестве, чтобы во внесенном растворе было 0,015 г октадециламина и 0,0015 г соснового масла. Включают мешалку и в отдельный сосуд собирают концентрат, перетекающий из перетока, при этом в камеру добавляют маточный раствор. Процесс продолжают до тех пор, пока происходит отделение пены с концентратом. «Хвосты» остаются во флотационной камере.

Отфильтровывают от жидкости концентрат и хвосты, высушивают и взвешивают. Определяют их выход и строят зависимость от концентрации ПАВ.

4.10. МОЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ РАСТВОРОВ ПАВ

В основе оценки моющего действия ПАВ лежит метод прямой оценки по стирке искусственно загрязненного образца ткани или отмывке загрязнений с технических объектов. При стирке обычно употребляют хлопчатобумажную ткань, отмывку которой оценивают по белизне ткани фотометрическим способом.

Моющую способность MC (%) по данным фотометрирования рассчитывают по формуле:

$$MC = [(R_c - R_3)/(R_1 - R_3)] \cdot 100.$$

Здесь R_c , R_3 , R_1 — отраженный свет выстиранной ткани, загрязненной ткани, исходной белой незагрязненной ткани соответственно.

Подготовку ткани осуществляют следующим образом. Полосы ткани размером 35×80 мм нумеруют и опускают в загрязняющую композицию состава (г):

Ламповая сажа	0,3	Вазелиновое масло пар-	1,5
Подсолнечное масло	0,75	фюмерное	
Ланолин	0,75	Тетрахлоридметан	100

Сажу растирают в фарфоровой ступке с хорошо перемешанными и сплавленными жировыми компонентами. Затем порциями добавляют тетрахлоридметан (CCl_4), смесь растирают и сливают в бутылку, при этом следят, чтобы в ступке не осталось осадка. В бутылке смесь перемешивают. Ткань опускают в загрязняющий раствор, высушивают на воздухе и вторично опускают в загрязняющий раствор. Высушенную ткань подвергают термической обработке в сушильном шкафу в течение 1 ч при $100^\circ C$, проглаживают горячим утюгом между листами фильтровальной бумаги и фотометрируют.

Образцы загрязненной ткани закрепляют на проволочной раме размером 8×10 см. Раму опускают в химический стакан вместимостью 2 л, куда налит моющий раствор при 50°C (температуру поддерживают постоянной в течение всего опыта). Рама вращается с частотой 100 об/мин в течение 20 мин. Затем образец прополаскивают в дистиллированной воде и сушат при комнатной температуре, не снимая с рамы. После просушки ткань проглаживают утюгом и фотометрируют.

Задание. Определить *МС*: 1) при различных концентрациях ПАВ в системе; 2) гомологического ряда ПАВ при одинаковых молярных или массовых концентрациях ПАВ.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Файнгольд С., Кууск А., Кийк Х.* Химия анионных и амфолитных азот-содержащих поверхностно-активных веществ. Таллин: Валгус, 1984.
2. Справочник по мыловаренному производству/Под ред. И. М. Товбина. М.: Пищевая промышленность, 1974.
3. Руководство по технологии получения и переработки растительных масел и жиров/Под ред. А. Г. Сергеева. Л.: ВНИИЖ, Т. III, 1961.
4. *Шварц А., Перри Дж., Берч Дж.* Поверхностно-активные вещества и моющие средства. М.: Изд. ИЛ, 1960.
5. *Неволин Ф. В.* Химия и технология синтетических моющих средств. М.: Пищевая промышленность, 1971.
6. *Файнгольд С. И.* Синтетические моющие средства из нефтяного и сланцевого сырья. Л.: Недра, 1964.
7. *Джилберт Э.* Сульфирование органических соединений: Пер. с англ./Под ред. А. И. Гершеновича. М.: Химия, 1969.
8. *Mc Cutchen J.* Emulsifiers, Detergents. N. Y.: Mc Cutchens Publishing, 1982.
9. *Шенфельд Н.* Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена/Под ред. Н. Н. Лебедева. М.: Химия, 1982.
10. *Citionic surfactants/Ed. by Eric Jungermann.* N. Y.: Marcel Dekker, Inc.; Basel, 1970.
11. *Эльдерфильд Р.* Гетероциклические соединения/Под ред. Ю. К. Юрьева. М.: Изд. ИЛ, 1961. Т. 5.
12. *Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В.* Равновесие между жидкостью и паром. М.: Наука, 1966. Т. 1.
13. *Schick M. J.* Nonionic Surfactants. N. Y.: M. Dekker INC, 1967.
14. Сборник трудов по бытовой химии. М.: НИИТЭХим, 1976. Вып. 4.
15. *Закупра В. А.* Методы анализа и контроля в производстве поверхностно-активных веществ. М.: Химия, 1977.
16. *Тютюнников Б. Н.* Химия жиров. М.: Пищевая промышленность, 1966.
17. Поверхностные явления и поверхностно-активные вещества: Справочник/Под ред. А. А. Абрамзона и Е. Д. Шукина. Л.: Химия, 1984.
18. Поверхностно-активные вещества: Справочник/Под ред. А. А. Абрамзона и Г. М. Гаевого. Л.: Химия, 1979.
19. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981.
20. *Адамсон А. В.* Физическая химия поверхностей. М.: Мир, 1979.
21. *Шукин Е. Д., Перцов А. В., Амелина Е. А.* Коллоидная химия. М.: Изд. МГУ, 1982.
22. Физико-химические свойства индивидуальных углеводов: Справочник/Под ред. В. М. Татевского М.: Гостоптехиздат, 1960.
23. *Фридрихсберг Д. А.* Курс коллоидной химии. Л.: Химия, 1984.
24. *Коган В. Б., Фридман В. М., Кафаров В. В.* Справочник по растворимости. Л.: Наука, 1961—1970. Т. 1—3.