

Grenzflächenaktive Polyhydroxylverbindungen. XV<sup>1)</sup>

## **Wasch-, Schaum- und Netzvermögen grenzflächenaktiver Saccharose-mono-urethane**

VON E. ULSPERGER

### **Inhaltsübersicht**

Es wird über Wasch-, Schaum- und Netzvermögen von N-n-Octyl- und N-n-Dodecyl-carbaminsäure-saccharose-mono-ester (Isomergemische) berichtet.

Von wasserwirtschaftlicher Seite wird an die Hersteller von Detergentien, worunter man allgemein synthetische Waschmittel versteht, die Forderung erhoben, ihre Produktion auf biologisch leichter oder leicht abbaubare Erzeugnisse zu beschränken oder umzustellen, um eine möglichst vollständige Beseitigung der Detergentien aus dem Abwasser zu ermöglichen.

Die Reinigung der Abwässer auf biologischen Kläranlagen würde zweifelsohne neben der adsorbativen Fällung der Fremdstoffen und der Entschäumung der Abwässer die beste Lösung bedeuten. Doch die meisten handelsüblichen Detergentien verhindern auf Grund ihrer toxischen Wirkung einen biologischen Angriff durch Mikroorganismen, oder auf Grund ihres strukturellen Aufbaues (verzweigte Alkylketten) eine Zerlegung durch Fermente. Es werden lediglich nur 30% der verwendeten Netzmittel durch eine Abwasserreinigung ausgeschieden, die in sinnvoller Weise in den Zyklus Abwasser—Grundwasser—Trinkwasser eingeschaltet wird.

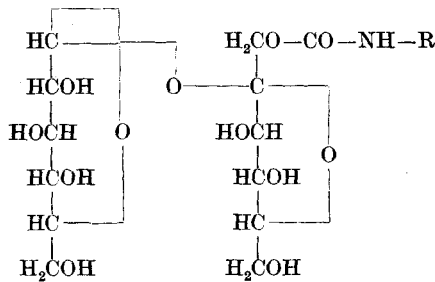
Obwohl eine plötzliche Umstellung der Industrie, bedingt durch hohe Investitionen, Bereitstellung von Rohstoffen und Verteuerung der Waschmittel, auf waschaktive Erzeugnisse, die einem biologischen Abbau leicht unterliegen, nicht erfolgen kann, so machen sich doch schon Anzeichen bemerkbar, die erkennen lassen, daß den Erfordernissen der Praxis Rechnung getragen wird.

Bei der Entwicklung nichtionogener, grenzflächenaktiver Verbindungen auf Zuckerbasis (Saccharose) ist man auf Vertreter gestoßen, die auf Grund ihrer Verknüpfungsart von hydrophoben und hydrophilen

<sup>1)</sup> XIV. Mitteilung, J. prakt. Chem. [4] **13**, H. 3/4 (1961) [aus drucktechn. Gründen].

Molekülbausteinen (glykosidische Ätherbindung und Esterbindung) einem biologischen Abbau leicht unterliegen und völlig ungiftig sind. Man hat sogar vorgeschlagen, sie dem Tierfutter anteilig beizumischen, um die Futtermittelverwertung der Tiere zu verbessern. Diese Fettsäure-Saccharose-ester besitzen außerdem ausgezeichnete waschaktive Eigenschaften.

In der vorliegenden Publikation soll über das Wasch-, Schaum- und Netzvermögen einer weiteren Klasse von nichtionogenen Stoffen, der Saccharose-Urethane berichtet werden, von denen man annehmen muß, daß auch sie einem biologischen Angriff durch Mikroorganismen leicht unterliegen. Sie liegen als Isomerengemische der fast ausschließlich an einer der drei primären Hydroxylgruppen veresterten Saccharose vor und ihre Struktur läßt erkennen, daß sowohl glucosidische Ätherbindung als auch die der Peptidbindung nahestehende Carbaminsäure-Gruppierung als bevorzugte Stellen im Molekül anzusprechen sind, an denen eine Zerlegung in die einzelnen Molekülbausteine erfolgen kann, um dann weiter abgebaut zu werden.



R = langkettiger n-Alkylrest

Auf die oben erwähnten Eigenschaften wurde N-n-Octyl- und N-n-Dodecyl-carbaminsäure-saccharose-mono-ester (Isomerengemische) untersucht und als Vergleichssubstanz Na-dodecylsulfat herangezogen.

### Waschvermögen

Das Waschvermögen wurde mit WZ-11-Strängen<sup>2)</sup> bei 45 °C 10 Minuten lang, ermittelt. Die Angaben über das Waschvermögen erfolgen in Waschzahlen (absolute Aufhellung und Faktor 4, Erfahrungsfaktor) und sind der Tab. 1 zu entnehmen.

Während Saccharose-Dodecylurethan in seinem Waschvermögen dem von Na-dodecylsulfat kaum

<sup>2)</sup> Mischfasergut aus Woll-Zellwolle.

Tabelle 1  
Waschvermögen

	Konzentration		
	0,5 g/l	1,0 g/l	1,5 g/l
Saccharose-Octylurethan	20,0	19,0	15,2
Saccharose-Dodecylurethan	19,6	52,0	58,0
Na-dodecylsulfat	46,8	55,6	59,6

nachsteht, obwohl bei der untersten Konzentration noch kein Wascheffekt zu beobachten ist, kann erwartungsgemäß beim Saccharose-Octylurethan von einem Wascheffekt nicht gesprochen werden. Dies schloß jedoch nicht aus, daß es eine Wirkung als Aufbaumittel bei anderen waschaktiven Substanzen zeigen könnte. Es wurden deshalb Wäschen mit 1,0 g/l Aktivsubstanz in Gegenwart von 0,2 g/l Emulgator E 30<sup>3)</sup> ausgeführt.

- |   |                        |
|---|------------------------|
| 1. 0,2 g/l E 30                                 | + 3,55 g/l Glaubersalz |
| 2. 0,2 g/l E 30 + 1 g/l Saccharose-Octylurethan | + 3,55 g/l Glaubersalz |

Waschzahl:	1	2
	32,4	47,2.

Die Wäschen zeigen, daß durch Zugabe einer waschaktiven Substanz in Form von Emulgator E 30 in unterschwelliger Konzentration, das heißt die allein angewandt keinen wesentlichen Waschwert ergibt, die Waschkraft von Saccharose-Octylurethan beträchtlich erhöht wird.

Japanische Autoren<sup>4)</sup>, die sich gleichfalls mit dem Waschvermögen langkettiger Mono-alkyl-saccharose-urethane beschäftigt haben, berichten übereinstimmend mit unseren Ergebnissen, daß das Waschvermögen der Urethane bei gleichbleibender Konzentration an waschaktiver Substanz von der Kettenlänge des Alkylrestes abhängig ist. Sie weisen jedoch darauf hin, daß mit dem Wachsen der Kettenlänge die Löslichkeit in Wasser schlechter wird und das C<sub>18</sub>-Urethan wahrscheinlich infolge seiner geringen Löslichkeit, selbst bei einem 150proz. Zusatz von Carboxymethylcellulose, keinen merkbaren Wascheffekt zeigt. Die Autoren schreiben auf Grund ihrer Analysenergebnisse dem C<sub>12</sub>- und C<sub>14</sub>-Urethan gutes Waschvermögen zu, besonders wenn die Urethane im Verhältnis 1:15 mit Carboxymethylcellulose als Schmutzträger in Anwendung gebracht werden.

### Schaumvermögen

Unsere Angaben über das Schaumvermögen der Urethane erfolgen in Schaumzahlen und sind aus der Tab. 2 ersichtlich. Sie erreichen nicht die Werte von Na-dodecylsulfat, und die Ergebnisse sind wiederum mit jenen der japanischen Forscher gut in Einklang zu bringen, die das Schaumvermögen der Saccharose-Urethane allgemein als mäßig beurteilen und vom C<sub>16</sub>- und C<sub>18</sub>-Urethan überhaupt keine Schaumkraft ver-

<sup>3)</sup> Technisches Homologengemisch von höhermolekularen Alkyl-mono-sulfonaten (Na-salze).

<sup>4)</sup> SABURO KOMORI u. TOSHIO AGAWA, Technology Reports of the Osaka University 8, 487 (1958).

zeichnen. Lediglich dem  $C_{12}$ -Urethan sprechen sie in höheren Konzentrationen eine gute Schaumkraft und Schaumstabilität zu.

Tabelle 2  
Schaumvermögen bei 30 und 60°

	Konzentration					
	0,5 g/l		1,0 g/l		1,5 g/l	
	30°	60°	30°	60°	30°	60°
Saccharose-Octylurethan	55	40	45	30	35	22
Saccharose-Dodecylurethan	125	125	175	170	230	215
Na-dodecylsulfat	250	200	310	295	370	335

### Netzvermögen

Die Beurteilung des Netzvermögens erfolgte durch die Ermittlung von Netzzeiten bei 60°. Sie sind der Tabelle 3 zu entnehmen.

Tabelle 3  
Netzzeiten bei 60°

	Konzentration		
	0,5 g/l	1,0 g/l	1,5 g/l
Saccharose-Octylurethan . . . . .	netzt, reißt über 5 Minuten aber nicht von der Oberfläche ab		
Saccharose-Dodecylurethan . . . . .	—	167"	141"
Na-dodecylsulfat . . . . .	262"	37"	25"

Da erfahrungsgemäß die Netzwirkung bei niedrigeren Temperaturen wesentlich schlechter wird, wurde von einer Ermittlung der Netzzeiten unter veränderten Bedingungen abgesehen. Wie man aus der Tab. 3 entnehmen kann, ist Na-dodecylsulfat in seinem Netzvermögen den Saccharose-Urethanen überlegen. Demgegenüber sind Benetzungseigenschaften von Saccharose-Dodecylurethan enthaltenden Gelatinelösungen (0,002 bis 0,12%) auf Filmunterlagen als gut zu bewerten<sup>5)</sup>. Der aus den Meßkurven ermittelte Kontaktwinkel zwischen der Lösung und der Unterlage bleibt auch bei höherer Dosierung praktisch konstant, was bei den meisten handelsüblichen Wasch- und Netzmitteln nicht der Fall ist. Ebenso ist die Benetzung von Saccharose-Dodecylurethan enthaltenden erstarrten Gelatineschichten durch wäßrige Netzmittellösung sehr gut. Eine 0,01% Saccharose-Dodecylurethan enthaltende Gelatineschicht be-

<sup>5)</sup> Diesbezügliche Versuche wurden im VEB Fotochemische Werke Berlin von Dipl.-Chem. L. RICHTER ausgeführt.

wirkt bereits eine einwandfreie Benetzung (Kontaktwinkel  $0^\circ$ ) durch geeignete wäßrige Netzmittellösungen, was für den technischen Ablauf des Vergießens fotografischer Emulsionen mit höheren Geschwindigkeiten Voraussetzung ist. Das Urethan verhält sich fotografisch völlig indifferent und kann unbedenklich selbst hochempfindlichen Emulsionen zugesetzt werden, ohne daß eine erhöhte Schleierbildung oder Änderung in den fotografischen Eigenschaften der Emulsion zu bemerken ist. Die nach den Labormethoden ermittelten Eigenschaften von Saccharose-Dodecylurethan lassen auf eine Eignung der Substanz auch in der Praxis schließen.

An dieser Stelle sei es mir gestattet, Herrn L. TEICHMANN vom VEB Fettchemie Karl-Marx-Stadt den herzlichen Dank für die Ausführung der Wasch-, Schaum- und Netzanalysen auszusprechen.

*Berlin-Adlershof, Institut für Fettchemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin.*

Bei der Redaktion eingegangen am 17. September 1960.