

Grenzflächenaktive Eigenschaften und Waschkraft von Nonylphenol-polyäthylenäthern in Abhängigkeit von der Anzahl angelagerter Mole Äthylenoxyd

VON F. W. NEWOLIN, T. G. TIPISEWA, N. A. POLJAKOWA und
A. M. SEMJONOWA

Mit 2 Abbildungen

Herrn Prof. Dr. H. Bertsch zum 65. Geburtstage gewidmet

Inhaltsübersicht

Es werden die Oberflächenspannung, das Netzvermögen, das Schaumvermögen, die Waschkraft und das Schmutztragevermögen von Kondensationsprodukten des Nonylphenols mit 10, 13 und 30 Molen Äthylenoxyd beschrieben.

1. Allgemeines

Es sind bereits viele Untersuchungen über die grenzflächenaktiven Eigenschaften und die Waschfähigkeit nichtionogener Verbindungen durchgeführt worden¹⁻⁵). Die Eigenschaften dieser Verbindungen sind jedoch recht unterschiedlich in Abhängigkeit von der Natur des hydrophoben Teils und der Anzahl der angelagerten Mole Äthylenoxyd. Die Resultate der durchgeführten Untersuchungen widersprechen sich außerdem oft. Aus diesen Gründen sind die hier zu behandelnden Untersuchungen von Lösungen der Polyäthylenäther des Nonylphenols vorgenommen worden.

Es wurden die grenzflächenaktiven Eigenschaften und die Waschfähigkeit von Kondensationsprodukten des Nonylphenols mit 10, 13 und 30 Molen Äthylenoxyd studiert.

¹) H. STÜPEL, Synthetische Wasch- und Reinigungsmittel, Stuttgart 1954.

²) K. LINDNER, Textilhilfsmittel und Waschrohstoffe, Stuttgart 1954.

³) S. J. KÖNIGSBERG, Sammelband wissenschaftlicher Arbeiten der Abteilung Seifenherstellung im Institut für Fettforschung, Leningrad 1951 [russ.].

⁴) L. RAPHAEL, 1-er Congrès mondial de la détergence et des produits tensioactifs Section 1, Paris, 1954.

⁵) A. GERAULT, Parfums, Cosmétiques, Savons, 1956, N. 124 juin 60-63.

a) Das Kondensationsprodukt des Nonylphenols mit 10 Molen Äthylendioxyd ist eine durchsichtige, viskose strohgelbe Flüssigkeit mit spez. Gewicht 1,05; p_H -Wert (einer 10proz. Lösung) 7,5; Erstarrungstemperatur von $+5^\circ\text{C}$, Trübungstemperatur (einer 2proz. wäßrigen Lösung) 60°C .

b) Das Kondensationsprodukt des Nonylphenols mit 13 Molen Äthylendioxyd ist eine durchsichtige viskose hellgelbe Flüssigkeit mit einem spez. Gewicht von 1,07 (bei 20°); p_H (1proz. Lösung) 7; Erstarrungstemperatur 16°C , Smp. 18°C .

c) Das Kondensationsprodukt des Nonylphenols mit 30 Molen Äthylendioxyd ist ein wachsartiger Stoff.

2. Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung von Lösungen der untersuchten Produkte wurde mit einem Stalagometer bei 20°C gemessen (Zeit der Tropfenbildung 2 Minuten).

Die Oberflächenspannung wurde sowohl für die Lösung der nicht-ionogenen Verbindung allein als auch unter Zusatz von alkalischen (Na_2CO_3 und $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$) und neutralen (Na_2SO_4) Elektrolyten bestimmt.

Die Ergebnisse der Bestimmung der Oberflächenspannung sind in der Tab. 1 und auf Abb. 1 wiedergegeben.

Die Oberflächenspannung der Lösungen mit 10 und 13 Molen Äthylendioxyd unterscheidet sich wenig. Ein Minimum der Oberflächenspannung wird bei einer Konzentration von $0,00015\text{M}$ erreicht und bleibt danach praktisch ohne Veränderung.

Die Oberflächenspannung der Lösung des Nonylphenols

mit 20 Molen Äthylendioxyd ist beträchtlich höher als bei den vorhergehenden Präparaten und ein Minimum der Oberflächenspannung wird bei 30°C erst bei einer Konzentration von $0,00125\text{M}$ erreicht und ist dann gleich $42,9\text{dyn/cm}$.

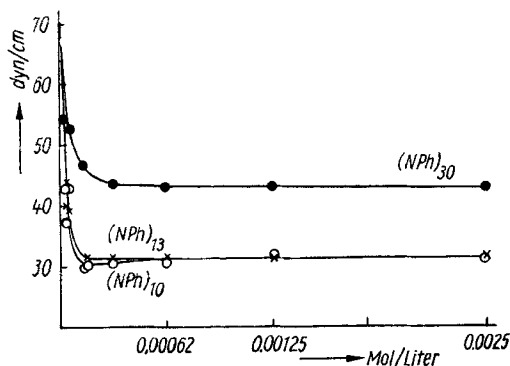


Abb. 1. Oberflächenspannung von Lösungen der reinen Nonylphenolanlagerungsprodukte mit 10, 13, 30 Molen Äthylendioxyd. Destilliertes Wasser; $T = 20^\circ\text{C}$

Der Zusatz von Elektrolyten zeigt nur bei allergeringster Konzentration einen kleinen Einfluß. Bei allen anderen Konzentrationen wird ein Einfluß des Elektrolyten nicht beobachtet.

3. Netzvermögen

Das Netzvermögen ist nach dem Randwinkel eines Tropfens der Lösung, der auf eine mit Paraffin bedeckte Glasplatte aufgebracht wurde, bestimmt worden.

Die Messungen erfolgten mit dem Gerät X 13. Der Randwinkel wurde nach 30 Sekunden, 1 Minute und 3 Minuten bestimmt. Das vollständigste Netzgleichgewicht wurde nach 3 Minuten beobachtet.

Eine längere Zeit der Tropfenbildung führt zur Ver-

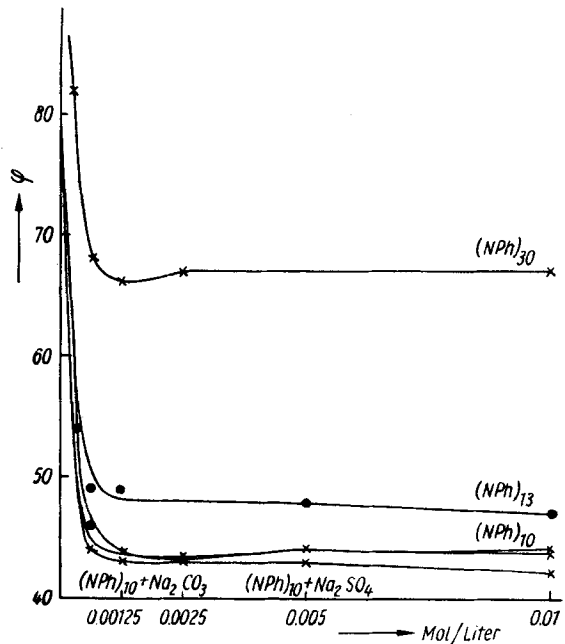


Abb. 2. Netzungsrandwinkel von Lösungen der reinen Nonylphenolanlagerungsprodukte mit 10, 13, 30 Molen Äthylendioxyd und der Lösungen von Nonylphenol mit 10 Molen Äthylendioxyd in Gegenwart von Elektrolyten (Na_2SO_4 , Na_2CO_3)

Tabelle 2

Netzungsrandwinkel von Lösungen der nichtionogenen Verbindungen

	Zeit der Tropfenbildung	Konzentration in Mol/l					
		0,01	0,005	0,0025	0,00125	0,000625	0,000313
(NPh) ₁₀	30 sec	45,7°	47,0°	46,0°	47°	48°	61°
(NPh) ₁₀	1 min	45,2°	45,0°	45,0°	46,0°	48,0°	58°
(NPh) ₁₀	3 min	43,7°	44°	43,0°	44,0°	46,0°	54,0°
(NPh) ₁₃	30 sec	50,0	51,0°	50,0°	52,0°	52,0°	64,0°
(NPh) ₁₃	1 min	49,0°	50°	50°	51°	51°	61°
(NPh) ₁₃	3 min	47,0°	48,0°	48,0°	49,0°	49,0°	58°
(NPh) ₃₀	30 sec	69,0°	69,0°	69,0°	70,0°	73,0°	85,0°
(NPh) ₃₀	1 min	69,0°	69,0°	69,0°	68,0°	71,0°	84,0°
(NPh) ₃₀	3 min	67,0°	67,0°	67,0°	66,0°	68,0°	82,0°

dampfung und damit zur Erhöhung der Konzentration. Die Ergebnisse der Messungen des Randwinkels sind in der Tab. 2 und 3 und auf Abb. 2 wiedergegeben.

Tabelle 3

Netzungsrandwinkel von Lösungen des Nonylphenol-polyäthylenäthers mit 10 Molen Äthylenoxyd in Gegenwart von Elektrolyten

	Zeit der Tropfenbildung	Konzentration in Mol/l					
		0,01	0,005	0,0025	0,00125	0,000625	0,000313
(NPh) ₁₀ + Na ₂ CO ₃ (1:0,5)	30 sec	47,0°	46,0°	46,0°	47°	47°	58°
	1 min	46,0°	46,0°	45,0°	46,0°	46,0°	56°
	3 min	44,0°	44,0°	43,0°	44,0°	44,0°	51°
(NPh) ₁₀ + Na ₂ SO ₄ (1:0,5)	30 sec	45,0°	46,0°	46,0°	47,0°	47,0°	58°
	1 min	45,0°	45,0°	46,0°	46,0°	46,0°	55°
	3 min	42,0°	43,0°	43,0°	43,0°	44,0°	51,0°

Der Randwinkel wurde sowohl an Lösungen der nichtionogenen Verbindungen allein als auch an Lösungen des Nonylphenols mit 10 Molen Äthylenoxyd unter Zusatz von Na₂CO₃ und Na₂SO₄ bestimmt.

Bei den Lösungen einer jeden Verbindung bleibt der Randwinkel in einem breiten Konzentrationsintervall konstant und steigt lediglich bei einer Konzentration von 0,000131 M an.

Der Randwinkel wird größer und folglich das Netzvermögen kleiner, in dem Maße, wie die Anzahl angelagerter Mole Äthylenoxyd erhöht wird.

Der Zusatz von Elektrolyten hat keinen Einfluß auf das Netzvermögen. Mit Ausnahme der Konzentration von 0,000313 M, bei der der Randwinkel unter dem Einfluß von Elektrolyten etwas vermindert wird.

4. Schaumvermögen

Das Schaumvermögen wurde mit dem Gerät von ROSS-MAYLIS in hartem Wasser (15° dH) bei 20° und 50 °C bestimmt.

Die Ergebnisse der Bestimmung des Schaumvermögens und der Schaumstabilität (H_5/H_0) sind in der Tab. 4 wiedergegeben.

Das Schaumvermögen hängt bei hohen Konzentrationen (bis zu 0,005 M) wenig von der Anzahl der angelagerten Mole Äthylenoxyd ab. Bei niedrigeren Konzentrationen ist allerdings das Schaumvermögen um so höher, je mehr Mole Äthylenoxyd an das Nonylphenol angelagert werden. Eine Erhöhung der Temperatur bringt eine Erhöhung des Schaumvermögens, wobei allerdings gleichzeitig sehr stark die Schaumstabilität herabgemindert wird. Von den Elektrolyten erhöht nur das Trinatriumphosphat das Schaumvermögen bei hohen Konzentrationen.

Tabelle 4
Schaumkraft von Lösungen des Nonylphenol-polyäthylenäthers mit
10 Molen Äthylenoxyd in Gegenwart von Elektrolyten

Zusatz	H ₀ -ursprüngliche Schaumhöhe; H ₅ -Schaumhöhe nach 5 min $K = \frac{H_5}{H_0}$	Konzentration 0,01 Mol/l Verhältnis der Aktivsubstanz zu den Elektrolyten					
		1:0		1:0,5	1:1	1:2	
		20°	50°	20°	20°	20°	50°
Na ₂ SO ₄	H ₀	192	212	178	160	163	—
	H ₅	153	47	148	134	140	—
	K	0,8	0,2	0,8	0,84	0,85	—
Na ₅ P ₃ O ₁₀	H ₀	—	—	172	164	172	—
	H ₅	—	—	133	138	144	—
	K	—	—	0,76	0,84	0,83	—
Na ₃ PO ₄	H ₀	—	—	206	200	200	—
	H ₅	—	—	171	164	165	—
	K	—	—	0,83	0,82	0,82	—
Na ₂ CO ₃	H ₀	—	—	—	—	191	187
	H ₅	—	—	—	—	152	37
	K	—	—	—	—	0,79	0,24
Tabelle 4 (Fortsetzung)							
Zusatz	H ₀ -ursprüngliche Schaumhöhe; H ₅ -Schaumhöhe nach 5 min $K = \frac{H_5}{H_0}$	Konzentration 0,005 Mol/l Verhältnis der Aktivsubstanz zu den Elektrolyten					
		1:0		1:0,5	1:1	1:2	
		20°	50°	20°	20°	20°	50°
Na ₂ SO ₄	H ₀	160	184	157	151	138	—
	H ₅	130	45	128	126	115	—
	K	0,82	0,2	0,8	0,8	0,8	—
Na ₅ P ₃ O ₁₀	H ₀	—	—	159	—	149	—
	H ₅	—	—	129	—	115	—
	K	—	—	0,81	—	0,77	—
Na ₃ PO ₄	H ₀	—	—	178	180	176	—
	H ₅	—	—	149	151	147	—
	K	—	—	0,84	0,84	0,84	—
Na ₂ CO ₃	H ₀	—	—	—	—	154	167
	H ₅	—	—	—	—	118	40
	K	—	—	—	—	0,76	0,2

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Zusatz	H ₀ -ursprüngliche Schaumhöhe; H ₅ -Schaumhöhe nach 5 min $K = \frac{H_5}{H_0}$	Konzentration 0,0025 Mol/l Verhältnis der Aktivsubstanz zu den Elektrolyten					
		1:0		1:0,5	1:1	1:2	
		20°	50°	20°	20°	20°	50°
Na ₂ SO ₄	H ₀	111	124	124	123	117	—
	H ₅	88	32	92	99	91	—
	K	0,8	0,27	0,74	0,8	0,78	—
Na ₅ P ₃ O ₁₀	H ₀	—	—	100	119	107	—
	H ₅	—	—	89	95	85	—
	K	—	—	0,89	0,8	0,79	—
Na ₃ PO ₄	H ₀	—	—	120	115	112	—
	H ₅	—	—	95	96	88	—
	K	—	—	0,79	0,83	0,79	—
Na ₂ CO ₃	H ₀	—	—	—	—	105	112
	H ₅	—	—	—	—	82	30
	K	—	—	—	—	0,77	0,27

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Zusatz	H ₀ -ursprüngliche Schaumhöhe; H ₅ -Schaumhöhe nach 5 min $K = \frac{H_5}{H_0}$	Konzentration 0,00125 Mol/l Verhältnis der Aktivsubstanz zu den Elektrolyten					
		1:0		1:0,5	1:1	1:2	
		20°	50°	20°	20°	20°	50°
Na ₂ SO ₄	H ₀	71	87	81	—	84	—
	H ₅	59	37	62	—	65	—
	K	0,81	0,42	0,76	—	0,8	—
Na ₅ P ₃ O ₁₀	H ₀	—	—	80	94	81	—
	H ₅	—	—	51	73	65	—
	K	—	—	0,64	0,77	0,80	—
Na ₃ PO ₄	H ₀	—	—	82	73	64	—
	H ₅	—	—	67	60	53	—
	K	—	—	0,82	0,84	0,83	—
Na ₂ CO ₃	H ₀	—	—	—	—	55	63
	H ₅	—	—	—	—	43	27
	K	—	—	—	—	0,78	0,4

Tabelle 4 (Fortsetzung)

Zusatz	H ₀ -ursprüngliche Schaumhöhe; H ₅ -Schaumhöhe nach 5 min $K = \frac{H_5}{H_0}$	Konzentration 0,00063 Mol/l Verhältnis der Aktivsubstanz zu den Elektrolyten					
		1:0		1:0,5	1:1	1:2	
		20°	50°	20°	20°	20°	50°
Na ₂ SO ₄	H ₀	42	50	54	62	45	—
	H ₅	36	33	37	44	35	—
	K	0,86	0,66	0,69	0,71	0,77	—
Na ₅ P ₃ O ₁₀	H ₀	—	—	46	37	43	—
		—	—	36	30	34	—
	K	—	—	0,80	0,81	0,79	—
Na ₃ PO ₄	H ₀	—	—	36	42	39	—
	H ₅	—	—	28	35	32	—
	K	—	—	0,77	0,82	0,81	—
Na ₂ CO ₃	H ₀	—	—	—	—	32	42
	H ₅	—	—	—	—	15	28
	K	—	—	—	—	0,45	0,66

5. Waschvermögen

Das Waschvermögen wurde durch Laboratoriumswäschen von künstlich angeschmutzten nicht appretierten Baumwollgeweben im Launderometer ermittelt.

Die Versuchswäschen wurden bei 50 °C in hartem Wasser (15° dH) sowohl mit den Polyäthylenäthern des Nonylphenols als auch mit Kompositionen, die aus 25% Polyäthylenäther des Nonylphenols, 30% Natrium-tripolyphosphat, 15% Soda, 6% Natriummetasilicat, 22% Na-Sulfat und 2% Carboxymethylcellulose bestanden, durchgeführt.

Die Ergebnisse der Waschversuche sind in Tab. 5 wiedergegeben.

Die Lösungen aller Polyäthylenäther des Nonylphenols besitzen ein gutes Waschvermögen auch bei niedrigen Konzentrationen. Der Zusatz von alkalischen Elektrolyten erhöht die Waschkraft beträchtlich. Ein Unterschied im Waschvermögen in Abhängigkeit von der Anzahl angelagerter Äthylenoxyde kommt nur bei niedrigen Konzentrationen in den Lösungen der Kompositionen zum Ausdruck. (Je mehr Mole Äthylenoxyd, desto geringer das Waschvermögen.)

6. Schmutztragevermögen

Das Schmutztragevermögen wurde durch dreimaliges Waschen von reinen Mustern des nichtappretierten Baumwollgewebes bei 50 °C im

Tabelle 5

Waschmittel	Konzentration der Aktivsubstanz in %	Waschwirkung
Nonylphenol-polyäthylenäther mit 10 Molen Äthylenoxyd (NPh) ₁₀	0,125	23,5
	0,0625	24,0
	0,0312	24,0
Komposition auf der Grundlage von (NPh) ₁₀	0,125	34,5
	0,0625	32,9
	0,0312	31,9
Nonylphenol-polyäthylenäther mit 13 Molen Äthylenoxyd (NPh) ₁₃	0,125	24,6
	0,0625	25,4
	0,0312	23,1
Komposition auf der Grundlage von (NPh) ₁₃	0,125	37,6
	0,0625	32,5
	0,0312	28,7
Nonylphenol-polyäthylenäther mit 30 Molen Äthylenoxyd (NPh) ₃₀	0,125	23,1
	0,0625	23,2
	0,0312	22,9
Komposition auf der Grundlage von (NPh) ₃₀	0,125	35,3
	0,0625	31,4
	0,0312	26,8
Wasser	—	10,6

Tabelle 6
Schmutztragevermögen

Waschmittel	Konz. d. Aktivsubst. 0,25%	Konz. d. Aktivsubst. 0,125%
	Restweißgrad (eingesetzter Weißgrad = 100%)	Restweißgrad (eingesetzter Weißgrad = 100%)
(NPh) ₁₀	63,6	60,0
(NPh) ₁₀ + Na ₅ P ₃ O ₁₀ (1:1)	63,1	59,9
(NPh) ₁₀ + Na ₂ SO ₄ (1:1)	60,8	57,1
(NPh) ₁₃	60	57,3
(NPh) ₁₃ + Na ₅ P ₃ O ₁₀ (1:1)	60,7	58,2
(NPh) ₁₃ + Na ₂ SO ₄ (1:1)	58,7	55,1
(NPh) ₃₀	60,4	57,9
(NPh) ₃₀ + Na ₅ P ₃ O ₁₀ (1:1)	60,0	58,3
(NPh) ₃₀ + Na ₂ SO ₄ (1:1)	57,9	56,0
Tetrapropylenbenzolsulfonat	59,8	44,4

Launderometer bestimmt. Die Flotte bestand aus den untersuchten nichtionogenen Stoffen in Gegenwart von 0,02% Lampenruß. Das Schmutztragevermögen ist in Prozenten Weißgehalt auf der Grundlage der Fotometrierungsergebnisse des Gewebes vor und nach dem Waschen ausgedrückt.

7. Schlußfolgerungen

1. Es wurde die Oberflächenspannung, das Netzvermögen, die Schaumkraft, das Waschvermögen und das Schmutztragevermögen von Lösungen aus Polyäthylenäthern des Nonylphenols mit 10, 13 und 30 Molen Äthylenoxyd untersucht.

2. Die Oberflächenspannung der Lösungen steigt mit der Erhöhung der Anzahl angelagerter Mole Äthylenoxyd. Der Zusatz von alkalischen und neutralen Elektrolyten hat praktisch keinen Einfluß auf die Oberflächenspannung.

3. Das Netzvermögen der Lösungen der untersuchten Verbindungen sinkt mit steigender Anzahl angelagerter Mole Äthylenoxyd, der Zusatz von Elektrolyten hat keinen Einfluß auf das Netzvermögen.

4. Das Schaumvermögen der Lösung der untersuchten Polyäthylenäther wird mit steigender Temperatur größer, wobei allerdings gleichzeitig die Schaumstabilität absinkt. Von den Elektrolyten vergrößert lediglich Trinatriumphosphat das Schaumvermögen um ein geringes.

5. Die Lösungen aller untersuchten Polyäthylenäther besitzen ein relativ gutes Waschvermögen in einem breiten Konzentrationsbereich. Der Zusatz von alkalischen Elektrolyten erhöht die Waschkraft ungefähr um 50%.

6. Das Schmutztragevermögen der Polyäthylenäther des Nonylphenols in einer Konzentration von 0,25% ist gleich dem Schmutztragevermögen des Tetrapropylenbenzolsulfonates. Bei einer Konzentration von 0,125% ist das Schmutztragevermögen der Polyäthylenäther höher als das der Tetrapropylenbenzolsulfonate.

Der Zusatz von Na-Sulfat verringert das Schmutztragevermögen.

Leningrad, Institut für Fettforschung.

Bei der Redaktion eingegangen am 11. August 1961.