

Der Einfluß von Überfettungsmitteln auf WAS-Lösungen

Von S. SONNTAG und E. OEHLER

Mit 5 Abbildungen

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

Inhaltsübersicht

Der Einfluß von Überfettungsmitteln auf WAS-Lösungen wird in Verbindungen mit der Veränderung der kritischen Konzentration untersucht. Das günstigste Verhältnis von Überfettungsmitteln und waschaktiven Substanzen wurde bestimmt.

Betrachtet man den Lösungsmechanismus von waschaktiven Substanzen in wäßrigen Lösungen, so stellt man fest, daß die Teilchen im Wasser in verschiedenen Aggregationszuständen vorliegen. Es handelt sich dabei in den meisten Fällen um kolloiddisperse Systeme. Durch diese Aggregationserscheinungen weisen die waschaktiven Substanzen im Gegensatz zu den reinen Ionenlösungen in ihrem physikalischen Verhalten einige Unregelmäßigkeiten auf. Diese auftretenden Erscheinungen, die mit der Solubilisation der WAS-Moleküle in der Lösung zusammenhängen, sind auf den besonderen Bau dieser Waschmittelmoleküle zurückzuführen. Die einzelnen Waschmittelmoleküle haben jeweils einen hydrophoben und einen hydrophilen Teil. Während der hydrophobe Teil bestrebt ist, die wäßrige Phase zu verlassen und demnach jede nichtwäßrige Grenzschicht besetzt, ist durch den hydrophilen Teil des Moleküls dessen Löslichkeit bedingt. Dieses Verhalten ist zum Beispiel für die Grenz- und Oberflächenaktivität maßgebend. Werden in der wäßrigen Lösung bestimmte Konzentrationen erreicht, so kommt es zur Zusammenlagerung der Waschmittelmoleküle, wobei sich die hydrophoben Teile nach dem Inneren dieser sogenannten Micellen ausrichten. Diese Eigenschaft bezeichnet man als Micellbildevmögen. Nachdem sich aus Praxisversuchen ergeben hatte, daß keine lineare Beziehung zwischen WAS-Konzentration und Waschvermögen besteht, versuchte man, diese Tatsache durch die Micellbildung zu erklären, wobei aber keine Übereinstimmung dieses anormalen Verhaltens und dem Auftreten von Micellen gefunden werden konnte. Man betrachtet deshalb heute die kritische Konzentration der WAS als die wichtigste physikalische Größe des Waschprozesses.

Die kritische Konzentration ist die Konzentration, bei der ein Maximum an Waschwirkung durch die waschaktive Substanz erreicht wird¹⁾. Sie wurde im allgemeinen als die Konzentration betrachtet, bei der ein Übergang der Einzelionen zu Micellen stattfindet. Im Gegensatz zu dieser Auffassung ist es aber gelungen, bei noch wesentlich ge-

¹⁾ H. STÜPEL, Synthetische Wasch- u. Reinigungsmittel, S. 39.

ingeren Konzentrationen Micellen in den Lösungen nachzuweisen²⁾). Es ist vielmehr anzunehmen, daß sich in diesem Bereich eine besondere Micellenform oder -größe ausbildet, die für das Maximum des Waschvermögens die Voraussetzung ist. Das Abfallen der Wirkung oberhalb und unterhalb der kritischen Konzentration ist ein besonderes Merkmal der waschaktiven Substanzen. Die Kenntnis über die Lage des günstigsten Gleichgewichtes zwischen Einzelionen und Micellen sollte die Grundlage für jede Untersuchung der Waschwirkung waschaktiver Substanzen sein.

Den micellbildenden Eigenschaften der WAS, die auf ihrem Bestreben zur Verringerung der Grenzflächen beruhen, wirken die Wärmebewegung und die elektrostatische Abstoßung zwischen den hydrophilen Enden dieser Waschmittelmoleküle entgegen. Eine Berechnung der kritischen Konzentration ist aus diesen Gründen wohl kaum möglich.

Die experimentelle Bestimmung der kritischen Konzentration bereitet von der meßtechnischen Seite aus keine Schwierigkeiten. Man kann sie aus Leitfähigkeitsmessungen, Dichtebestimmungen, Ober- und Grenzflächenspannungsmessungen sowie aus Messungen des osmotischen Drucks ermitteln. Bei geeigneten Waschmethoden läßt sie sich auch aus den Konzentrationsreihen der Waschversuche annähernd bestimmen. Bei unseren Untersuchungen benutzten wir hauptsächlich die Methode der Messung der elektrischen Leitfähigkeit.

Um die Leitfähigkeit von wäßrigen Lösungen messen zu können, benötigt man eine WHEATSTONESCHE Brücke und ein Leitfähigkeitsmeßgefäß mit 2 Platinelektroden von konstanter Größe sowie gleichem Abstand. Die Widerstandskapazität einer Meßzelle muß bei der Messung der Leitfähigkeitswerte bekannt sein. Sie wird vorher unter Benutzung der Formel $C = x \cdot R$ bestimmt, indem die Meßzelle mit einer Flüssigkeit bekannter Leitfähigkeit, in der Regel mit einer wäßrigen KCl-Lösung gefüllt und der Widerstand R gemessen wird.

Die elektrische Leitfähigkeit ist stark temperaturabhängig. Sie nimmt pro Grad Temperaturerhöhung um etwa 2,5% zu. Daher muß bei Leitfähigkeitsmessungen sehr auf Temperaturkonstanz geachtet werden. Wir benutzten zweckmäßigerweise einen Thermostaten, in den die Meßzelle eingehängt wurde. Gearbeitet wurde mit einer Präzisionskurbelmeßbrücke vom RFT-Gerätewerk Karl-Marx-Stadt und mit hochfrequentem Wechselstrom. Der Brückenstrom wurde nach Gleichrichtung durch ein Mikroamperemeter angezeigt.

Trägt man die gemessenen Leitfähigkeitswerte in Abhängigkeit zur WAS-Konzentration auf, so erhält man eine Kurve mit einem deutlichen Knick. Dieser Knickpunkt liegt im Bereich der kritischen Konzentration.

Der Einfluß von Fremdstoffen, insbesondere von gleichionigen Zusätzen, ist untersucht worden. Grundsätzlich kann gesagt werden, daß derartige Zusätze zur Senkung der kritischen Konzentration beitragen. Aus diesem Grunde kann man z. B. Natriumsulfat in konfektionierten Waschmitteln nicht nur als Verschnittmittel, sondern auch als einen die Waschwirkung günstig beeinflussenden Faktor ansehen. Die von uns durchgeführten Untersuchungen wurden nur an gereinigten, salzfreien Substanzen vorgenommen. Es wurde von uns untersucht, welchen Einfluß die beim Produktionsprozeß anfallenden unsulfatierten Fettalkohole und unsulfonierbaren Kohlenwasserstoffe auf den Waschprozeß ausüben.

Setzt man einer waschaktiven Substanz Fettkörper zu, im weiteren Verlauf der Arbeit als Überfettungsmittel bezeichnet, so bekommt man bis zu einem bestimmten

²⁾ H. STÜPEL, Synthetische Wasch- u. Reinigungsmittel, S. 188.

Grenzwert eine unverkennbare Verbesserung der Wirkung, die aber bei zu großen Zusätzen wieder rückläufig ist und sogar zu schlechteren Werten führen kann.

Die Abb. 1 soll dies veranschaulichen. Es zeigt, welchen Einfluß verschiedene Mengen Monofettsäureglycerinester auf die Reinigungswirkung von Alkylsulfonat haben. Die Kurve mit 10% Überfettungsmittel bringt die bessere Wirkung gegenüber der Kurve ohne Fettszusatz deutlich zum Ausdruck. Die Kurve mit 20% Überfettungsmittel soll die vorher vertretene Meinung, daß größere Fettszusätze als Belastung für die Waschflotte aufgefaßt werden können, beweisen. Die sich hieraus ergebende Frage, inwieweit sich ein Überfettungsmittel positiv auf den Waschprozeß auswirkt, sollte an Hand der Veränderung der kritischen Konzentration von WAS-Lösung untersucht werden

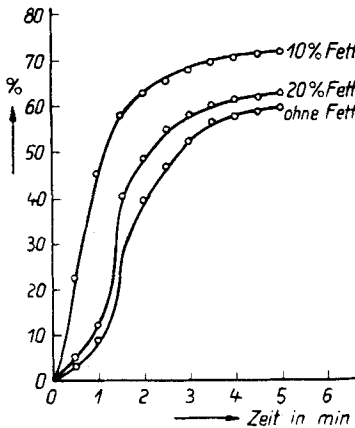


Abb. 1

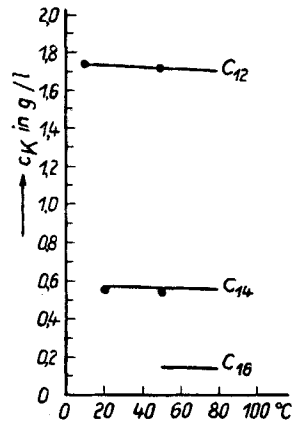


Abb. 2

Für die Versuche wurden gereinigte Natriumsalze von primären Fettalkoholsulfaten und zwar Laurylsulfat, Myristylsulfat und Cetylsulfat, verwendet. Die Kurven in Abb. 2 zeigen die Abhängigkeit der kritischen Konzentration zur Konstitution der waschaktiven Substanzen. Im Ergebnis kann festgestellt werden, daß mit zunehmender Zahl der CH₂-Gruppen in der Hauptvalenzkette der Waschmittelmoleküle die kritische Konzentration sinkt. In Abb. 2 kann man ebenfalls die erwartete Temperaturabhängigkeit der kritischen Konzentration aus den bei 20, 50 und 80 °C aufgenommenen Werten ablesen. Um vergleichbare Messungen durchführen zu können, wurden die weiteren Versuche auf 50 °C festgelegt und auf eine genaue Einhaltung der Versuchstemperatur geachtet.

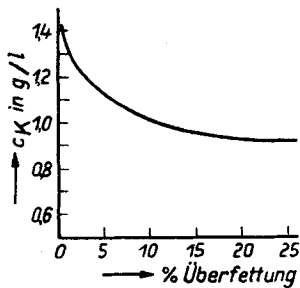


Abb. 3

Wenn man dabei annimmt, daß sich der Fettalkohol in die Micellen einlagert, diese aufweitet und auf diese Weise eine Micellenform mit einem besonders starken Aufnahmevermögen für Fette und fettartige Körper entsteht³⁾, so ist zwar die Wirkungsweise der Überfettungsmittel erklärt, aber eine Aussage über die Höhe der Überfettung kann damit nicht gegeben werden. In den weiteren Arbeiten, dargestellt in Abb. 3, wurde deshalb der Einfluß von steigenden Mengen Lauryl-

³⁾ HUTTENLOCHER, Seifen, Öle, Fette, Wachse 1955, Heft 12.

alkohol auf eine Lösung von Natriumlaurylsulfat untersucht. Es ist festzustellen, daß geringe Mengen an Fettalkoholen (bis zu 5%) die kritische Konzentration um 20% (bezogen auf die WAS) herabsetzen. Bei Erhöhung der Fettalkoholkonzentration nimmt diese Wirkung ab. Bei einer Konzentration ab 15% Fettalkohol ist kaum noch eine Veränderung der kritischen Konzentration feststellbar. Dies deckt sich mit der visuellen Beobachtung, daß Lösungen mit mehr als 10% Laurylalkohol nicht mehr klar durchsichtig sind und daß der Fettalkohol schon als eine Belastung der Waschflotte auftritt.

Die Abb. 4 zeigt, daß die Reinigungswirkung⁴⁾ einer Waschflotte bei verschiedenen Konzentrationen an WAS und FA bei der jeweiligen kritischen Konzentration gleich ist. Aus den Kurven kann man ersehen, daß die Lösungen mit 5 und 10% Laurylalkohol trotz wesentlich geringerer Konzentration an WAS fast die gleichen Reinigungsergebnisse liefern. Die Kurve mit 15% FA fällt dagegen schon deutlich ab. Eine analoge konzentrationsabhängige Kurve ohne Zusätze an Überfettungsmitteln zu Laurylsulfat zeigt ein starkes Absinken der Werte.

Bei der Sulfatierung von Fettalkoholen treten je nach den Rohstoffbedingungen und dem Sulfatierungsgrad Kohlenwasserstoffe und unsulfatierte Fettalkohole in den Slurrys auf. Diese nach der Heißzerstäubung in den Pulvern verbleibenden Fettkörper kann man durch den Petrolätherextrakt bestimmen. Im Durchschnitt erhält man 0,5–2% Überfettungsmittel vom Gesamtprodukt in den Waschpulvern. An einem Handelsprodukt wurde untersucht, ob diese Menge an Überfettungsmittel zur Erreichung der günstigsten kritischen Konzentration führt. Dabei wurde festgestellt, daß bei einer WAS-Konzentration von 23% und bei 5,7% Überfettungsmittel (bezogen auf die WAS) noch nicht der günstigste erreichbare kritische Konzentrationswert erhalten wurde.

In der Kurve der Abb. 5 werden diese Ergebnisse dargestellt. Bei dem untersuchten Produkt wurde die kritische Konzentration durch den Anteil an Überfettungsmittel von 1,65 auf 1,10 g/l gedrückt. Eine Steigerung des Überfettungsmittels auf 10% könnte noch eine weitere Verbesserung bringen. Es kann also damit festgestellt werden, daß eine bestimmte Konzentration von Überfettungsmittel in der Waschflotte keineswegs als eine Belastung aufgefaßt werden kann, sondern eine positive Beeinflussung des Waschprozesses bringt.

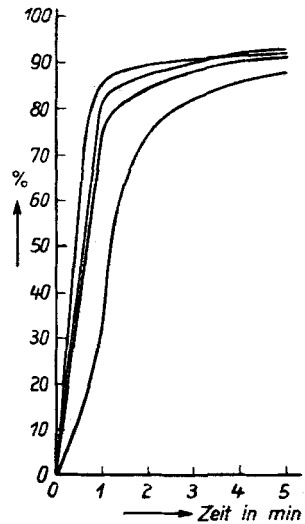


Abb. 4

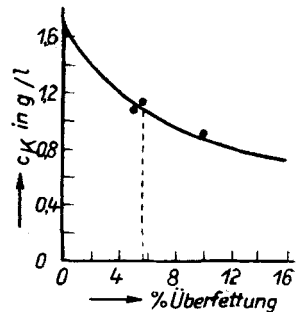


Abb. 5

⁴⁾ OEHLER, RINCKLEB u. TEICHMANN, Deutsche Textiltechnik 10, Heft 11, S. 589.