دراسة بعض الخصائص المتعلقة بالفعالية السطحية لعدد من السلفونات المحضرة من الحموض الدسمة الحرة ومشتقاتها

أحمـد الحمصـي

قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة دمشق – الجمهورية العربية السورية

تاريـخ الإيداع ١٩٩٩/٠١/٣٠

قبل للنشـر في ٢٠٠٠/٠٢/٠٢

الملخص

يهدف البحث إلى تحضير مركبات فعالة سطحياً انطلاقاً من مواد أولية ذات منشأ محلـي، ودراسـة بعض الخصائص المتعلقة بالفعالية السطحية، يشكل زيت بذرة القطن مصدراً رخيصاً للحمـوض الدسـمة الحرة ومشتقاتها التي يمكن أن تسلفن بوساطة ثلاثي أكسيد الكبريت، أو حمض كلور السلفونيك للحصول على مركبات فعالة سطحياً تملك قدرة تنظيفية جيدة، ولا تتأثر بالمياه الكلسية، وغيـر ضـارة بالبيئـة، وناعمة على البشرة، ويمكن أن تتوالف مع المنظفات الأخرى، والصابون حيث يمكن أن تدخل في تحضير المنظفات المنزلية المختلفة.

الكلمات المفتاح: مواد فعالة سطحياً ـ الحموض الدسمة الحرة ـ α-سلفو الحمـوض الدسـمة ـ استرات-α-سلفو الحموض الدسمة.

Study of Some Surfactant Properties and Sulfonate Which Prepared from Free Fatty Acids and Their Derivatives

Ahmad Al Homsi

Department of Chemistry -Faculty of science- Damascus University-Syria

Received ٣٠/٠١/١٩٩٩
Accepted ٠٢/٠٢/٢٠٠٠

ABSTRACT

Syria has produced cotton oil with large quantity like many other countries.This position provides an impetus to develop oleochemical industries, such as: fatty acids, fatty methylester, and fatty alkyl ester. These products can be sulfonated with SO_3 or HSO_3Cl. As a result, the obtained products have interesting properities due to their good detergency, lower sensitivity to water hardness, rapid degradability, and good skin mildness properties. Therefore, they can be used when mixed with other detergents or soaps for house hold purposes.

Key Words: Surfactants; Free Fatty acids; Esters of α - sulfo Fatty Acids.

المقـدمـة

تعد النباتات الحولية من أكبر مصادر الزيت في الوقت الحاضر بخاصة بذرة القطن حيث يتم الحصول منها على الزيت كمنتج ثانوي [١، ٢]. تفقد عند تكرير هذه الزيوت لتحسين مواصفاتها، كميـات كبيـرة، نتيجة معالجة الزيت الخام بالقلوي وذلك من أجل التخلص من الحموض الدسمة الحرة [٣]. إن المادة الناتجة ليست سوى الملح الصوديومي للحمض الدسم (الصابون التقليدي) تفقد هذه المادة قدرتها التنظيفية، وتصبح عديمة الجدوى في المياه الكلسية [٤]. إن البديل المتوفر في الأسواق هو الكيل أريل سلفونات الصـوديوم، الذي يعد مادة فعالة سطحياً، إلا أنه مركب مستقر، يصعب تفكيكه من قبل الدقائق الحية الموجودة في المياه المستعملة، مما يؤدي إلى تلوث البيئة، وفساد المياه الجوفية [٥]. إن الهدف من هذه الدراسة هو إيجاد البديل للصابون التقليدي، ولأكيل أريل سلفونات، بحيث يتمتع هذا البديل بفعالية سطحية، وقدرة تنظيفية مع أنواع المياه الكلسية (القاسية) كافة وأن يكون سليماً للبيئة وللكائن الحي.

يشكل زيت بذرة القطن مصدراً مهماً للعديد من الحموض الدسمة المشبعة، التي يمكن الحصول عليهـا بهدرجة ثلاثي الغلسيريد هدرجة وساطية، حيث يتم الحصول على مادة دسمة مشبعة، والتي بحلمهتها تعطي الحموض الدسمة المشبعة، وقد أنجزنا عملية الحلمهة الحمضية لثلاثي الغلسيريد بحضور عميل اسـتحلاب حمضي [٦].

مـواد البحـث وطـرائقه

لقد استخدمت عينات من حموض دسمة مشبعة كحمض المريسـتيك، وحمـض البالمتيـك، وحمـض السيتاريك، ذات نقاوة عالية لأغراض التحليل الكيميائي، أما الاسترات فقـدتم تحضـيرها وفـق طرائـق الاصطناع التقليدية [٧، ٨]. واستخدمت في عملية السلفنة محلات عضوية مختلفة، رباعي كلور الكربون، وثنائي كلور الميتان، ٢,١ ثنائي كلور الايتان، وقد جففت هذه المحلات باستخدام المواد الملائمة.

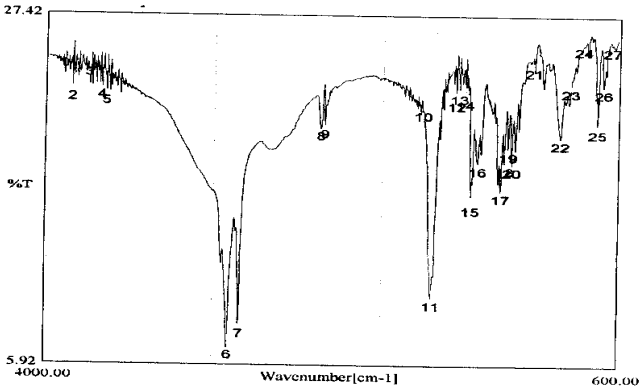
يجري تفاعل السلفنة في الدرجة ٦٥° C، وفي جميع هذه التفاعلات استخدم الجهاز المبين في المرجع **[٩]** ولقد استخدمنا كعملاء سلفنة حمض الكبريت المركز % ٩٧، SO_3، HSO_3Cl وذلـك باسـتخدام كميات استوكيومترية من الكواشف، دون زيادة بغية تقليل إمكانات حدوث التفاعلات الثانوية. يعدل المزيج الحمضي باستخدام محلول الغول الميتيلي للأسس اللاعضوية، وباستخدام كميات استوكيومترية.

تحذف الأملاح اللاعضوية عن طريق التثفيل والترشيح، ويتم التخلص من المحلول بالتبخير، وللحصول على منتجات نقية يحل المنتج الصلب في مزيج ماء ـ غول ميتيلي CH_3OH / H_2O بنسـبة ٨٠/٢٠ حجماً لحجم، أما المركبات العضوية غير المسلفنة فإنه يتخلص منها عن طريق الاستخلاص بإتير البترول، وفي الختام يتم التخلص من أي أثر للمحلات العضوية بتجفيف المنتج، ضمن مجفف تحت الفراغ، يمكـن بهذه الطريقة الحصول على تشكيلة واسعة من المنتجات، قسم منها على شكل مسحوق والقسم الآخر علـى شكل عجيني.

طـرائق التحليـل

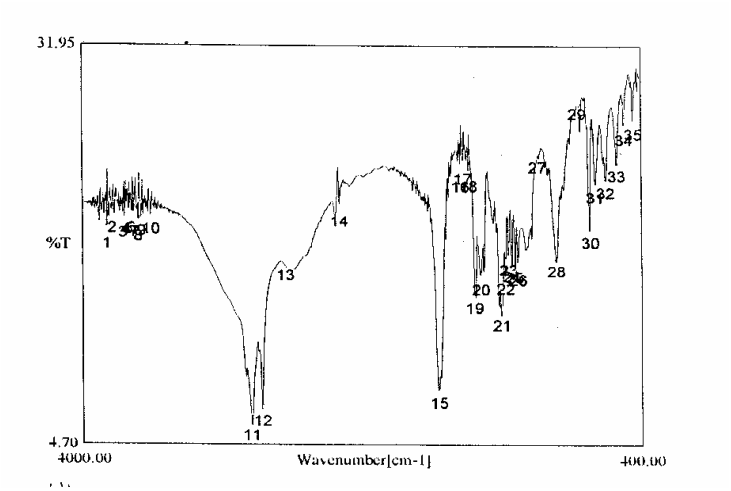
تمت معايرة المواد الفعالة سطحياً لانيونية بمعالجتها بالهيامين ١٦٢٢، ثم أجريت القياسات الطيفية تحـت الحمراء لمركبات الحموض الدسمة ومشـتقاتها. يظهـر الجـدولان ١ و٢ الصـيغ والأوزان الجزيئيـة والامتصاصات تحت الحمراء المميزة للزمر الطيفية، كما هو واضح من الشكلين ١ و٢.

الشكل (١) طيف ما تحت الأحمر لـ -α - سلفو حمض النخل



الجدول (١) ويبين فهم الامتصاصات تحت الحمراء لزمرة الكربونيل

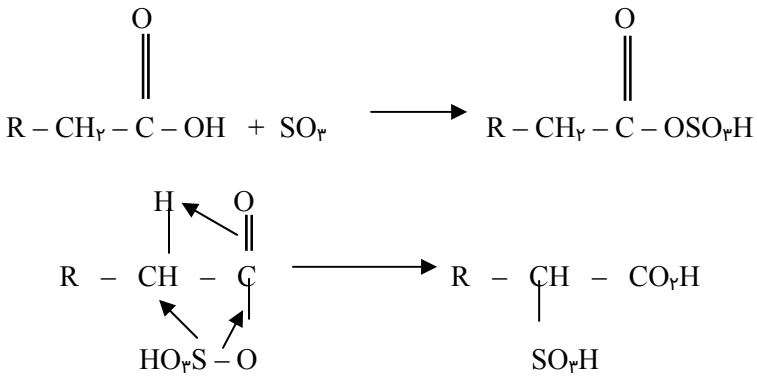
المركب	الصيغة المجملة	الوزن الجزيئي	CO/ν
$CH_3-(CH_2)_{12}-COOH$	$C_{14}H_{28}O_2$	٢٢٨،٤	١٧٠٩
$CH_3(CH_2)_{12}-CO_2Me$	$C_{15}H_{30}O_2$	٢٤٢،٤	١٧٣٥
$CH_3(CH_2)_{14}-COOH$	$C_{16}H_{32}O_2$	٢٥٦،٢	١٧٠٩
$CH_3(CH_2)_{14}-CO_2Me$	$C_{17}H_{34}O_2$	٢٧٠،٢	١٧٣٨
$CH_3(CH_2)_{16}-COOH$	$C_{18}H_{36}O_2$	٢٨٤،٥	١٧١٢
$CH_3(CH_2)_{16}-CO_2Me$	$C_{19}H_{38}O_2$	٢٩٨،٥	١٧٤٢



الشكل (٢) طيف ما تحت الأحمر للإستر المتيلي لـ -α- سلفو حمض النخل

التفاعلات، تحليل المنتجات

تتم السلفنة المباشرة للحموض الدسمة المشبعة، واستراتها، باستخدام عملاء السلفنة H_2SO_4، ثلاثـي أكسيد الكبريت، حمض كلور السلفونيك. ركز في هذا العمل على استخدام SO_3 , HSO_3Cl المنحل في ٢،١ – ثنائي كلور الإيتان، يتصف هذا المحل بأنه لايشكل أي ارتباط مع SO_3 مما يجعل ثلاثـي أكسـيد الكبريت يتمتع بفعالية كاملة دون أي عائق، كما أن التفاعل يتم في الدرجة c ٦٥ حيث إن هذا التفاعل يتطلب فصم الرابطة C – H، وهذا يتطلب طاقة أكبر من تلك التي تتطلبها تفاعلات الضم إلى الرابطة المزدوجة [١١]. يتم تفاعل الحموض الدسمة المشبعة مع ثلاثي أكسيد الكبريت، وفق الآلية التالية [١٢].



الجدول (٢) يبين قيم قمم الامتصاصات تحت الحمراء

المنتج	الصيغة المجملة	الوزن الجزيئي	ν $C=O$	ν SO_2H
$R-CH(SO_3Na)-COOH$	$C_{14}H_{27}O_5SNa$	٣٣٠,٣	١٧٠٩	١٢١٣ ١٠٩٥
$R-CH(SO_3Na)-COOMe$	$C_{15}H_{29}O_5SNa$	٣٤٤,٣	١٧٣٥	١٢٠٧ ١٠٥٥
$R-CH(SO_3Na)-COOH$	$C_{16}H_{31}O_5SNa$	٣٥٨,٤	١٧٠٩	١٢١٣ ١٠٩٧
$R-CH(SO_3Na)-COOMe$	$C_{17}H_{33}O_5SNa$	٣٧٢,٤	١٧٣٨	١٢٠٧ ١٠٥٨
$R-CH(SO_3Na)-COOH$	$C_{18}H_{35}O_5Sna$	٣٨٦,٤	١٧١٢	١٢١٤ ١٠٩٩
$R-CH(SO_3Na)-COOMe$	$C_{19}H_{37}O_5Sna$	٤٠٠,٤	١٧٤٢	١٢٠٧ ١٠٥٨

الانحلالية والخصائص السطحية

أ -α- سلفو الحموض الدسمة المشبعة:

يؤدي ازدياد طول السلسلة الكربونية للحمض الدسم إلى تناقص الانحلالية، إلا أن تجاوز طول السلسلة لعدد محدد من ذرات الكربون يجعل الانحلالية عديمة التأثر بهذا التغير، ويفسر ذلك بأن السلسلة الخطيـة تتقوقع على شكل وشيعة [١٣]. كذلك بينت التجارب أن الملح ثنائي الصوديوم هو أكثر انحلالاً من الملـح أحادي الصوديوم لـ α - سلفو الحموض الدسمة، ويبدو ذلك جلياً في الشكل (٣)، كذلك تبـين أن أمـلاح البوتاسيوم أشد انحلالاً من أملاح الصوديوم، إلا أن أملاح الأمونيوم هي الأكثر انحلالاً.

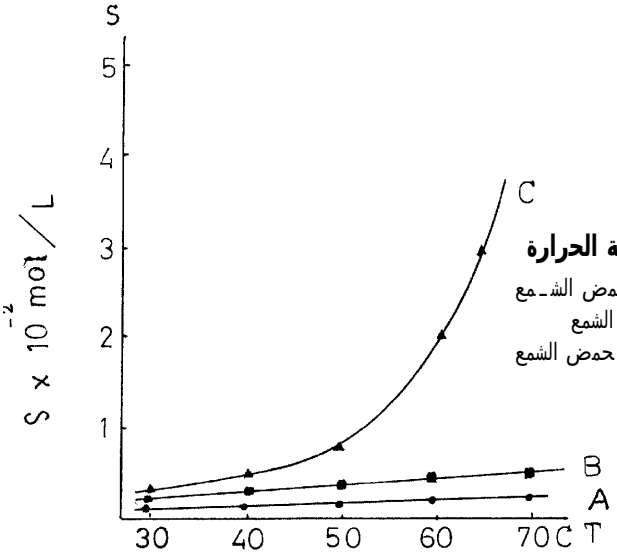
ب – استرات α - سلفو الحموض الدسمة المشبعة:

هناك تشابه كبير بين سلوك α - سلفو الحموض الدسمة المشبعة واستراتها، حيث يتناقص الانحـلال بازدياد طول السلسلة الكربونية، ولقد وجد أن قيم الانحلال لهذه الاسترات مساوية تقريباً قيم انحلال ألكيـل سلفونات الذي يملك العدد ذاته من ذرات الكربون [١٤].

لقد أبدت استرات α- سلفو الحموض الدسمة المشبعة مقاومة للحلمهـة الحمضـية أكثر منها للحلمهة القلوية، كما أن توضع زمرة سلفو استر قرب طرف السلسـلة، يمـنح المنتج قدرة تنظيفية ممتازة بالإضافة إلى قدرة استحلاب عاليـة، إلا أن توضـع زمـرة السلفو في وسط السلسلة يؤدي إلى منتج يتمتع بقدرة تبليلية جيدة، ومناسبة لتطويف الفلز.

التراكيز الحرجة للمسيلات CMC:

لقد حددنا التراكيز الحرجة للمسيلات العائدة للمركبات التي حضرت بوساطة مقياس الناقليـة، حيـث تظهر القيم التي حصلنا عليها في الجدول٣.



الشكل (٣) الانحلالية كتابع لدرجة الحرارة

A – الملح الصوديومي لـ α - سلفو حمض الشـمع
B – الاستر المتيلي لـ α - سلفو حمض الشمع
C – الملح ثنائي الصوديوم لـ α - سلفو حمض الشمع

الجـدول (٣)

المركب	٢٥°C	٤٠°C
$HC_{14}SO_3Na$	٢,٩٢	٢,٧٨
$MeC_{14}SO_3Na$	٣,٨٦	٣,٤٣
$HC_{16}SO_3Na$	٢,٠٢	١,٩٢
$MeC_{16}SO_3Na$	٢,٩٢	٢,٦٦
$HC_{18}SO_3Na$	١,٣٢	١,٢٩

$MeC_{18}SO_3Na$	١,٩٨	١,٩٢
$C_{18}SO_3Na$	١,٧٦	٢,٢٢

لقد اتضح أن قيم CMC التي حصلنا عليها هي أعلى بقليل من قيم ألكيل سلفونات، التي تملك العـدد ذاته من ذرات الكربون، حيث تتراوح التراكيز بين٣ -٥ ميلي مول/ ليتر.

هنا أيضاً نجد أن CMC يتناقص مع ازدياد طول السلسلة النفورة من الماء (هيدروفوب)، بينما يؤدي ازدياد طول السلسلة فوق عدد محدد من ذرات الكربون إلى عدم تأثر CMC بهذا التغير، ويفسـر ذلـك بتقوقع ذيل السلسلة الخطية على شكل وشيعة.

هناك عدة عوامل تساهم في تبدل قيم CMC كارتفاع درجة الحرارة الذي يؤدي إلى زيادة التحريـك الحراري، وكذلك إلى الأنتروبية المرتبطة بالفعل الهدروفوبي الذي يعمل بدوره على إعاقة تشكل المسيلات [١٥].

الخـلاصـة

يتمتع α - سلفو الحموض الدسمة واسترلتها بخصائص تنظيفية جيدة، كما تعد مـن أفضـل المـواد المبللة قدرة على تخفيض التوتر السطحي بشكل كبير، كما أن هذه المركبات تتمتع بتوافق ممتاز مع المواد الفعالة سطحياً الأخرى سواءً أكان DBS أم AS أم حتى الصابون الصوديومي. لذا فإنه بالإمكان استخدام α - سلفو الحموض الدسمة في تحضير مساحيق التنظيف، وفي صنع المنظفات السائلة، وكذلك في تصنيع ألواح الصابون وصابون الزينة، حيث يعمل هذا المنتج في المياه القاسية بكفايـة عاليـة، تتحلـل هـذه المركبات بسرعة في عملية التفكك الحيوي ولا تعيق عمليات الهضم الهوائية.

REFERENCES المراجع

١. RainGeard. J. La Recheche no. ١٣٧, vol. Paris, pp. ٢٠٦ – ١٢٠٨. ١٣ October, ١٩٨٢.

٢. Buffet. Mo; coton et fibres tropical I.R.C.T Paris, vol. XXXIV fasc. ٢ – ١٩٧٩.

٣. Cornelius J.A., Expert in oil seed Technology Report–May ١٩٩٠.

٤. Tedder. J.M, Nechvatal A., Jubb A.H., Basic Organic chemistry Part٥, Industrial Products. John Wiley &Sons, ١٩٨٥

٥. Matthijs, E., Sralmans, M., (strombeek–Bever, Bleg) Tensid, surfactnts. Deterge. ٣٠ (١) ٢٩ – ٣٣, ١٩٩٣.

٦. Mittal K.L., Solution Chemistry of surfactants vol. ١, ١٩٧٩

٧. Vogel A., A Textbook of practical organic chemistry, Longman Inc NewYork PP ٣٨٦-٣٨٥ , ٣٢٣, ١٩٧٨.

٨. Mann F.G., Saunders B.C., Practical Organic Chemistry fifth edition ١٩٨٦

٩. EL HOMSI A., Thesis (Doctorat d'Etat) Institut National Polytechnique de Toulouse ٢٩, ١٩٧٨.

١٠. Longman G.F., The Analysis of Detergent and Detergent products, John Wiley & sons, London, ١٩٧٥.

١١. Schonk R., ph.D. Dissertation , University of Amsterdam, ١٩٩٣.

١٢. Hashimoto and Nagai T., Tenside Detergents, ١٤, ٢٧١ – ٢٧٢, ١٩٧٧.

١٣. Abdi et Canslier J.P., Interchimie , Paris, ٥ December ١٩٩٥

١٤. Cui Z.G., Canselier J.P., ٩٦ International Seminar on Surfactants Detergents Nanjing P.R.C. ٢٥ – ٢٥ compter rendus, September ١٩٩٦.

١٥. Myers D., Surfactants Science and Technology vch Verlags GmbH , Weinheim, ١٩٨٨.