

ISSN 1561-8331 (Print)

ISSN 2524-2342 (Online)

УДК 658.382.3:006.354

<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-408-412>

Поступила в редакцию 19.08.2021

Received 19.08.2021

Е. В. Карпинчик, Л. И. Южик, В. Е. Агабеков*Институт химии новых материалов Национальной академии наук Беларуси, Минск, Беларусь***О ВОДОРАСТВОРИМОСТИ АЛКИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ C₁₇–C₂₄,
ИСПОЛЬЗУЕМЫХ В КАЧЕСТВЕ ПРИСАДКИ К МОТОРНЫМ МАСЛАМ**

Аннотация. С помощью нефелометрического метода изучена водорастворимость алкилбензолсульфокислот C₁₇–C₂₄. Результаты исследования позволили разработать методику измерений растворимости алкилбензолсульфокислот, используемых в производстве присадок для моторных масел. Применение этой методики в научных и производственных лабораториях позволяет определять содержание АБСК в смесях с водой и квалифицировать это вещество по критерию водорастворимости при присвоении соответствующего кода в ТН ВЭД.

Ключевые слова: растворимость, концентрация, содержание, алкилбензолсульфокислоты, присадки к маслам, мицеллообразование, коллоиды

Для цитирования. Карпинчик, Е. В. О водорастворимости алкилбензолсульфокислот C₁₇–C₂₄, используемых в качестве присадки к моторным маслам / Е. В. Карпинчик, Л. И. Южик, В. Е. Агабеков // Вест. Нац. акад. наук Беларуси. Сер. хим. наук. – 2021. – Т. 57, № 4. – С. 408–412. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-408-412>

E. V. Karpinchik, L. I. Yuzhik, V. E. Agabekov*Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***ON WATER SOLUBILITY OF C₁₇–C₂₄ ALKYL BENZOLSULPHOIC ACIDS USED
AS AN ADDITIVE TO MOTOR OILS**

Abstract. Using the nephelometric method, the water solubility of C₁₇–C₂₄ alkylbenzenesulfonic acids has been studied. The results of the study made it possible to develop a technique for measuring the solubility of alkylbenzenesulfonic acids used in the production of additives for motor oils. Using the methodology in scientific and industrial laboratories, it is possible to determine the content of ABSA in mixtures with water and to qualify this substance according to the criterion of water solubility when assigning the appropriate code in the Commodity Nomenclature of Foreign Economic Activity.

Keywords: solubility, concentration, content, alkylbenzenesulfonic acid, oil additives, micelle formation, colloids

For citation. Karpinchik E. V., Yuzhik L. I., Agabekov V. E. On water solubility of C₁₇–C₂₄ alkylbenzolsulphoic acids used as an additive to motor oils. *Vestsi Natsyynal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical Series*, 2021, vol. 57, no. 4, pp. 408–412 (in Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2021-57-4-408-412>

Введение. Алкилбензолсульфокислоты (АБСК) – востребованный продукт органической химии, полупродукт для получения алкилбензолсульфонатов – компонентов моющих средств, ПАВ для флотации руд и др. АБСК известны около 80 лет, их получают сульфированием линейного алкилбензола. В последнее время наблюдается возросший интерес к этим соединениям в связи с тем, что они биоразлагаемы и экологически безопасны.

Соли АБСК, главным образом натриевые, аммониевые или триэтаноламмониевые, полученные нейтрализацией соответствующими основаниями, применяют как ПАВ при производстве твердых и жидких моющих, чистящих или специальных средств, а также вспомогательных составов для них. Необходимо отметить, что моющие вещества на основе компонентов, полученных с применением АБСК, не корродируют поверхность аппаратуры и изделий. Длинный гидрофобный углеводородный радикал (C₁₇–C₂₄) и гидрофильная – SO₃H-группа, присоединенные к бензольному ядру молекулы АБСК, придают ей дифильность. Эти свойства позволяют использовать АБСК при изготовлении составов как на углеводородной или масляной основах, так и на воде, причем совместимость с последней увеличивается у солевых ее форм. К примеру, кальциевая соль АБСК применяется в сельском хозяйстве для защиты растений как эмульгатор водонерастворимых гербицидов, получения концентратов масляных эмульсий пестицидов и др.

По внешнему виду АБСК представляет собой вязкую жидкость от коричневого до черного цвета и в зависимости от марки имеет классификацию «А», «Б», «В».

Поверхностная активность и дифильность молекул АБСК обусловили ее использование в качестве компонента моторных масел, в том числе производимых СООО «ЛЛК-Нафтан». Присадка АБСК к моторному маслу придает ему моюще-диспергирующие свойства и способствует увеличению ресурса двигателей. Одним из критериев, имеющим принципиальное значение при установлении позиции АБСК как товара по «Товарной номенклатуре внешнеэкономической деятельности» (ТН ВЭД) [1], является ее водорастворимость. Однако в торгово-экономической документации это свойство не получило однозначной трактовки, в связи с чем возникают разночтения.

Цель настоящей работы – исключить неоднозначную трактовку водорастворимости АБСК, в частности *NANSA 117*, используемой в качестве компонента моторных масел, при установлении ее товарной позиции в ТН ВЭД.

Классическое определение термина «растворимость – величина, характеризующая способность вещества образовывать с другим веществом однородную систему» [2]. Растворимость в современной формулировке подразумевает максимально возможное количественное содержание вещества в растворителе в молекулярно-ионном состоянии. Действующие нормативные документы не содержат такой характеристики веществ, как «нерастворимо», а используют термины «практически нерастворимо» [3] или «почти нерастворимо» [4].

В работе использовали термины и определения, установленные Международным стандартом [4], согласно которому растворимость реактивов следует характеризовать следующим образом:

Характеристика растворимости	Масса растворителя на 1 г реактива, г
Очень легко растворимый	До 1
Легко растворимый	> 1 до 10
Растворимый	> 10 до 30
Мало растворимый	> 30 до 100
Плохо растворимый	> 100 до 1000
Очень плохо растворимый	> 1000 до 10000
Почти нерастворимый	> 10000 (< 0,01 %)

Примечание. Растворимость – это масса растворенного вещества, приходящаяся на 100 или 1000 г растворителя в насыщенном растворе при определенной температуре. В системе СИ данную величину принято измерять в кг/м³, но обычно используют г/л.

Такие же соотношения растворителя и вещества для характеристики его растворимости, но уже с формулировкой терминов «Очень легко растворим», «Легко растворим», «Растворим», «Умеренно растворим», «Мало растворим», «Очень мало растворим» и «Практически нерастворим» принято употреблять соответственно [3].

Другим Международным стандартом [5] устанавливается, что результаты определения растворимости химического вещества считаются недействительными, если некоторая его часть находится в коллоидном состоянии (п. 5.6.3). Вещество растворено полностью, если при насыщении им растворителя в смеси отсутствует фазовое разделение между этими компонентами. Появление мицелл указывает на предельную растворимость вещества и переход его раствора в статус «коллоидной системы», в которой вещество находится в динамическом равновесии с новой его фазой – мицеллярными образованиями – и считать такую систему раствором неправомерно. Этот стандарт [5] предписывает обязательное предварительное проведение теста на наличие в жидкости эффекта Тиндаля, позволяющего определить состояние вещества в растворителе и установить правомерность применения к нему термина «раствор». Следует отметить, что в коллоидной системе некоторое количество вещества всегда находится в растворенном (молекулярно-ионном) состоянии, которое наряду с мицеллярными образованиями следует учитывать при установлении общего его содержания в растворителе.

Применительно к АБСК это означает:

водорастворимость – массовое ее количество в воде при данной температуре в виде отдельных молекул, т. е. пороговое содержание, предшествующее мицеллообразованию или критическая концентрация мицеллообразования (ККМ);

содержание – общее массовое ее количество в водной системе, включающее как находящееся в виде истинного раствора (т. е. в молекулярно-диспергированном состоянии), так и в виде ассоциатов. Следовательно, величиной растворимости АБСК в воде является максимальное массовое ее содержание в смеси до момента появления эффекта светорассеяния.

Дифильность молекул АБСК обуславливает образование молекулярных ассоциатов и пространственных структур, количество которых зависит от содержания этого вещества и влияет на мутность смеси. Признаком, указывающим на то, что это вещество находится полностью в растворенном состоянии, будет служить отсутствие в системе «вода–АБСК» эффекта Тиндаля. Таким образом, путем измерения величины светорассеяния или мутности этой системы, известного как нефелометрический метод [6], открывается возможность установить водорастворимость последней.

Материалы и методы. Для исследования использовали турбидиметр-нефелометр модели 2100Q фирмы HACH-LANGE (Германия), позволяющий определять величину в единицах мутности по формазину (ЕМФ, в международной транскрипции – NTU). Прибор дает возможность производить измерения в диапазоне 0–1000 NTU (ЕМФ), его калибровка до мутности 1000 NTU осуществляется по калибровочным стандартам StablCal 20, 100 и 800 NTU, LANGE. Использовали кюветы вместимостью 15 см³. В диапазоне 0–1000 NTU технические возможности прибора позволяли производить измерения с точностью $\pm 2\%$, воспроизводимость составляла $\pm 0,01\%$ NTU или $\pm 1\%$ от измеряемого значения. При мутности, превышающей 1000 NTU (ЕМФ), применяли разбавление образца дистиллированной водой.

Для установления кода АБСК *NANSA 117* по ТН ВЭД, используемой в составе моторных масел, предписывается проведение теста на ее водорастворимость в смеси с водой при 0,5 мас.% содержания и выдержке без перемешивания в течение 60 мин при температуре $20,0 \pm 0,2$ °С.

Результаты и их обсуждение. В эксперименте уже простого визуального наблюдения достаточно для того, чтобы констатировать при таком содержании АБСК образование в смеси коллоидно-дисперсной системы, обусловленной дифильностью ее молекул, в которой вещество одновременно находится как в виде насыщенного раствора (молекулярно-дисперсном состоянии), так и в конденсированном (дисперсная фаза в виде мицелл), между которыми устанавливается динамическое равновесие. Однако оно нарушается, но устанавливается новое, если к смеси добавить тот или другой компонент. Это позволяет путем последовательного разбавления определить концентрацию, при которой возможно состояние АБСК только в виде истинного раствора, т. е. установить ее растворимость.

Признаком перехода всего количества введенной АБСК в растворенное состояние является исчезновение светорассеяния. Применительно к исследуемому объекту это означает, что в смеси АБСК с водой в растворенном состоянии будет находиться то количество из общего ее содержания, которое не входит в структуру мицелл.

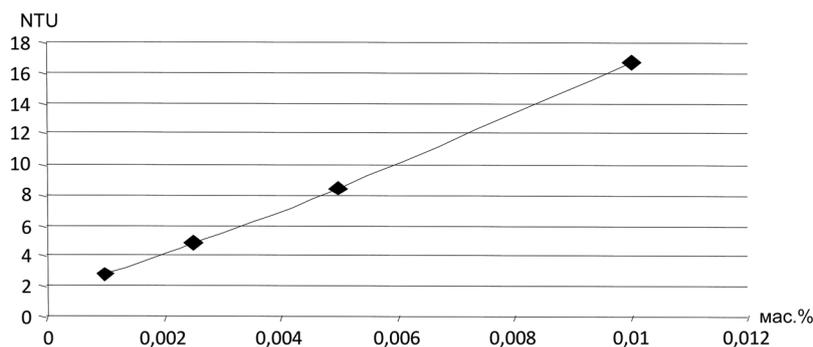
Следовательно, необходимым и достаточным признаком, устанавливающим, что все внесенное в растворитель вещество полностью диспергировалось до молекулярного состояния, является оптическая однородность раствора. С появлением в нем светорассеяния, указывающего на образование фазового раздела между компонентами, утверждение, что все количество вещества находится в растворенном состоянии, неправомерно, поскольку имеет место образование ультрамикрорегетерогенной системы с границей раздела между растворителем и коллоидными частицами вещества. Объективно такое образование проявляется через специфическое оптическое его свойство – способность к рассеиванию проходящего пучка света (эффект Тиндаля).

Интенсивность отклоненного (рассеянного) света I_r прямо пропорциональна концентрации части и описывается уравнением:

$$I_r = I_0 k c \text{ или } I_r/I_0 = k c,$$

где I_0 – интенсивность входящего пучка света; k – постоянная измерительного прибора; c – концентрация вещества.

Таким образом, по мутности смеси (отношению I_r/I_0) можно определить содержание в ней вещества. Для установления значений водорастворимости АБСК при уменьшении или увеличении ее содержания в смеси целесообразно начинать с концентрации, относящей это вещество



Зависимость мутности смесей АБСК от массового содержания ее в воде

Dependence of turbidity of ABSA mixtures on its mass content in water

к категории «Почти не растворимо», т. е. 0,01 мас.% [4]. В случае обнаружения в ней светорассеяния этого будет достаточно для однозначного вывода о присутствии ассоциатов.

Образец для проведения нефелометрических измерений с этой концентрацией готовили из смеси АБСК с водой с массовой долей вещества 0,5 %, гомогенизированной путем обработки в диссольтвере в течение 1 мин при 20 тыс. оборотов/мин. Образец с концентрацией 0,01 мас.% готовили из смеси АБСК *NANSA 117* и дистиллированной воды путем разведения 2 мл с содержанием 0,5 мас.% до объема 100 мл. Визуально он казался прозрачным, однако при нефелометрических измерениях его мутность составила 17 единиц NTU, что, согласно [3, 4], не позволяет считать его истинным раствором.

С целью достижения полной растворимости АБСК применили последующее разбавление до содержания в смеси 0,005, 0,0025 и 0,001 мас.%, которые подвергались нефелометрированию.

Как видно из результатов измерений, мутность смесей АБСК с водой изменяется пропорционально ее массовому содержанию (рисунок) и не исчезает даже при 0,001 % (0,1 г на 10000 г растворителя), что в 10 раз меньше значения концентрации, принятой для квалификации веществ по растворимости к самой низкой категории (0,01 % или 1 г на 10000 г растворителя). Таким образом, АБСК *NANSA 117* не дает истинных растворов в воде, ее молекулы находятся в ассоциированном состоянии при всех изученных концентрациях.

Выводы. Результаты исследования позволили разработать методику измерений растворимости (содержания) АБСК, используемых в производстве присадок для моторных масел. Методика позволяет в научных и производственных лабораториях определять содержание АБСК в смесях с водой и квалифицировать это вещество по критерию водорастворимости при присвоении соответствующего кода в ТН ВЭД.

Благодарности. Работа выполнена при финансовой поддержке ООО «ЛЛК-Нафтан».

Acknowledgments. This work was financially supported by LLC-Naftan JLLC.

Список использованных источников

1. Товарная номенклатура внешнеэкономической деятельности Содружества независимых государств (ТН ВЭД СНГ) [Электронный ресурс] // КонсультантПлюс. – Режим доступа: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_133442/
2. Краткая химическая энциклопедия / гл. ред. И. Л. Кнунянц. – М.: Советская энциклопедия, 1965. – Т. 4. – 555 с.
3. Общая фармакопейная статья ОФС.1.2.1.0005.15. Растворимость [Электронный ресурс] // Фармакопей.рф. – Режим доступа: <https://pharmacopeia.ru/ofs-1-2-1-0005-15-rastvorimost/>
4. Реактивы. Общие указания по проведению испытаний: ГОСТ 27025-86. – Введен 01.01.1987. – Москва: Издательство стандартов, 1987. – 10 с.
5. Методы испытаний химической продукции, представляющей опасность для окружающей среды. Растворимость в воде: ГОСТ 33034-2014. – Введен 01.08.2015. – Москва: СтандартИнформ, 2019. – 15 с.
6. Бабко, А. К. Фотометрический анализ. Методы определения неметаллов / А. К. Бабко, А. Т. Пилипенко. – М.: Химия, 1974. – 360 с.

References

1. Commodity nomenclature of foreign economic activity of the Commonwealth of Independent States (CN FEA CIS). *Consultant Plus*. Available at: http://www.consultant.ru/document/cons_doc_LAW_133442/ (in Russian).

2. Knunyants I. L. *Brief chemical encyclopedia. Vol. 4.* Moscow, Sovetskaya entsiklopediya Publ., 1965. 555 p. (in Russian).
3. General pharmacopoeial monograph OFS.1.2.1.0005.15. Solubility. *Farmakopeya.rf.* Available at: <https://pharmacopoeia.ru/ofs-1-2-1-0005-15-rastvorimost/>
4. State Standard 27025-86. *Reagents. General instructions for testing.* Moscow, Publishing house of standards, 1987. 10 p. (in Russian).
5. State Standard GOST 33034-2014. *Methods of testing chemical products posing a threat to the environment. Solubility in water.* Moscow, StandartInform Publ., 2019. 15 p. (in Russian).
6. Babko A. K., Pilipenko A. T. *Photometric analysis. Methods for the determination of non-metals.* Moscow, Khimiya Publ., 1974. 360 p. (in Russian).

Информация об авторах

Карпинчик Евгений Васильевич – вед. науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: karpinev@yandex.ru

Южик Любовь Ивановна – науч. сотрудник. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yozh_ru@mail.ru

Агабеков Владимир Енокович – академик, д-р хим. наук, профессор, зав. отделом. Институт химии новых материалов НАН Беларуси (ул. Ф. Скорины, 36, 220141, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ichnm@ichnm.by

Information about the authors

Evgeniy V. Karpinchik – Leading Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: karpinev@yandex.ru

Lyubov I. Yuzhik – Researcher. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yozh_ru@mail.ru

Vladimir E. Agabekov – Academician, D. Sc. (Chemistry), Professor, Head of the Department. Institute of Chemistry of New Materials of the National Academy of Sciences of Belarus (36, F. Skaryna str., 220141, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ichnm@ichnm.by