

سنتز، بررسی ساختار شیمیایی و ویژگی‌های کوامولسیفایر β - نفتالین سولفونیک اسید - فرمالدئید

حبیب‌الله رضایی*⁺، علی کریمی

تهران، پژوهشگاه صنعت نفت، پژوهشکده شیمی و پتروشیمی، مرکز تحقیقات پوشش

چکیده: در این تحقیق، فرآورده‌ی واکنش β - نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید به روش تراکمی و به عنوان امولسیفایر کمکی و پخش‌کننده سنتز شد. با استفاده از گران‌روی ذاتی محلول پلیمر، جرم مولکولی تعیین و همچنین درجه پلیمریزه شدن و کشش سطحی اندازه‌گیری شد. ساختار شیمیایی فرآورده به وسیله‌ی اسپکتروسکوپی FT-IR و H-NMR مورد بررسی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: β - نفتالین سولفونیک اسید - فرمالدئید، سولفونه کردن، فرآورده‌ی تراکمی، دیسپرسانت، امولسیفایر کمکی.

KEY WORDS: β - Naphthalene sulfonic acid - formaldehyde, Sulfonation, Condensation product, Dispersant, Co-emulsifier.

مقدمه

نمک‌های فرآورده‌ی واکنش تراکمی نفتالین سولفونیک اسید و مشتقات آن با فرمالدئید دسته ترکیب‌های مهمی را تشکیل می‌دهند که در سطح وسیعی در صنایع متفاوت به کار می‌روند. این فرآورده‌ها با عنوان امولسیفایر، تقویت‌کننده امولسیفایر، دیسپرسانت^(۱)، ترکننده، پلاستیسایزر و سوپر پلاستیسایزر [۱]، در صنایع رنگ، نساجی، پلیمر، حفاری، دباغی، عکاسی و سیمان به مقدار بسیار زیاد مورد استفاده قرار می‌گیرند [۵ - ۲].

در واکنش‌های پلیمریزه شدن امولسیون، ایجاد محیط امولسیونی مناسب^(۲) با استفاده از امولسیفایرها، امولسیفایرهای کمکی، دیسپرسانت‌ها و مواد افزودنی دیگر از اهمیت ویژه‌ای برخوردار است. فرآورده‌ی تراکمی واکنش نفتالین سولفونیک اسید و

فرمالدئید در فرایندهای تولید پلیمرها، به میزان ۵ - ۰/۰۵ درصد به عنوان امولسیفایر کمکی^(۳) و ۵ - ۰/۵ درصد وزنی مونومر به عنوان دیسپرسانت مورد استفاده قرار می‌گیرد [۶].

واکنش تراکمی نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید در مجاورت کاتالیست اسیدی و در دمای بین ۹۰-۱۱۰ درجه سانتی‌گراد تحت شرایط رفلاکس انجام می‌شود. این واکنش بسیار کند است و انجام آن زمانی حدود ۲۴-۱۸ ساعت به طول می‌انجامد. سولفوریک اسید معمولی ترین کاتالیست در این نوع واکنش‌ها است. مرحله بعدی، خنثی‌سازی و تهیه نمک سدیم محصول تراکمی β - نفتالین سولفونیک اسید و فرمالدئید است. در این مرحله محلول نمک فرآورده‌ی تراکمی به دست می‌آید [۹-۷].

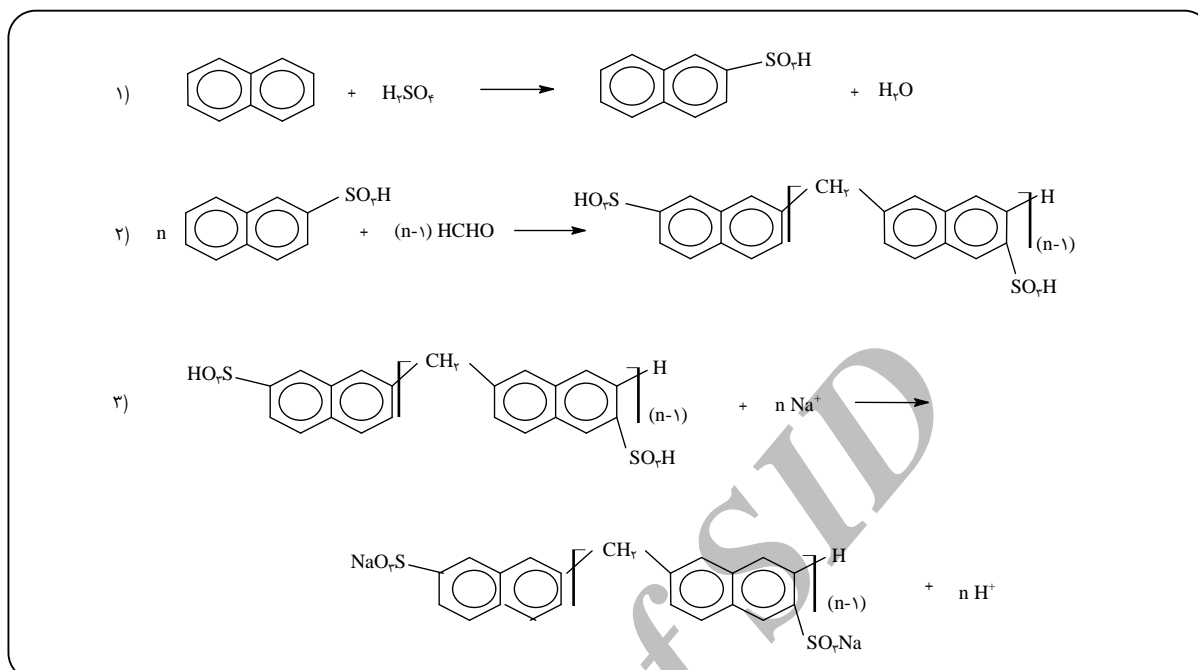
+E-mail: rezaieh@ripi.ir

*عهدہ دار مکاتبات

(۱) Dispersant

(۳) Co-Emulsifier

(۲) Latex

واکنش ۱- سنتز فراورده تراکمی β - نفتالن سولفونیک اسید با فرمالدئید.

محلول هایی با غلظت‌های ۱ g/dl و ۰/۷۵، ۰/۵، ۰/۲۵ از نمونه تهیه شد. مقدار معینی از این محلول‌ها را در ویسکومتر ریخته و داخل حمام گرانروی در دمای ثابت 20 ± 0.2 درجه سانتی‌گراد قرار می‌دهیم تا دمای محلول پلیمر در تمام نقاط ویسکومتر یکسان شود. پس از گذشت ۲۰ دقیقه زمان عبور محلول را از ناحیه نشانه گذاری شده اندازه گیری می‌کنیم، این عمل ۳ بار تکرار می‌شود تا میانگین سه زمان به دست آید. یادآوری می‌شود ویسکومتر مناسب ویسکومتری است که زمان اندازه‌گیری شده به وسیله‌ی آن بیش از ۱۰۰ ثانیه باشد. زمان عبور همان مقدار حلال، که در اینجا آب عاری از یون (DM) می باشد نیز اندازه‌گیری می‌گردد.

اندازه گیری کشش سطحی

برای اندازه گیری کشش سطحی نمونه های سنتز شده، ابتدا فراورده‌ی به دست آمده در واکنش تراکمی به روش غیر مستقیم به نمک سدیم آن تبدیل می‌شود، سپس کشش سطحی نمونه ها در غلظت های متفاوت اندازه گیری می شود.

بخش تجربی

مواد

آب بدون یون (پژوهشگاه صنعت نفت)، فرمالدئید شرکت سینا)، نفتالن (Aldrich)، سدیم هیدراکسید (شرکت کلرپارس) و سولفوریک اسید ۹۸ درصد (شرکت پارچین).

دستگاه ها

راکتور شیشه ای، ویسکومتر Ostwald-Penske، حمام گرانروی، دستگاه تانسیومتر مدل ۰۲۱۰۷ Kruss، دستگاه FT-IR مدل IFS-۸۸ Bruker و NMR مدل AC-۸۰ Bruker.

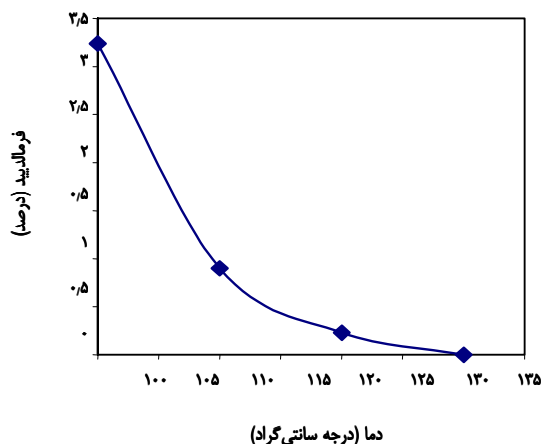
سنتز فراورده‌ی تراکمی β - نفتالن سولفونیک اسید با فرمالدئید

واکنش‌های تهیه فراورده به صورت واکنش (۱) هستند.

آزمایش ها

تعیین گرانروی و اندازه گیری جرم مولکولی

در حالت کالیبره بودن دستگاه $22/9$ dynes/cm است. در صورت انحراف دستگاه از این مقدار یک فاکتور تصحیح در نظر گرفته β - نفتالین سولفونیک اسید از پارامترهای بسیار مهم می‌باشد. به صورت نظری برای تراکم ۲ مول β - نفتالین سولفونیک اسید



شکل ۱- تاثیر دما بر روی کاهش درصد فرمالدئید باقی‌مانده در واکنش تراکمی.

به ۱ مول فرمالدئید نیاز است، در این حالت برای فرآورده‌ی تراکمی $n=1$ است، هر چه مقدار n افزایش یابد نسبت فرمالدئید به β - نفتالین سولفونیک اسید به ۱ نزدیک‌تر می‌شود، به همین دلیل است که گستره‌ی نسبت بین $1/1$ - $0/5$ انتخاب شده است.

بررسی اثر مقدار سولفوریک اسید در واکنش تراکمی

مقدار کاتالیست که در اینجا سولفوریک اسید ۹۸ درصد است یکی از پارامترهای مؤثر در واکنش تراکمی β - نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید است. در واکنش تراکمی چون فرآورده‌ی مرحله نخست یعنی سولفون کربن نفتالین مورد استفاده قرار می‌گیرد، مقداری از اسید در مخلوط واکنش باقی می‌ماند. برای تعیین مقدار سولفوریک اسید مورد نیاز، مقدار اسید باقی‌مانده در واکنش سولفون کربن بایستی تعیین شود.

همان‌طور که در جدول ۱ مشاهده می‌شود، در شرایط مناسب دما، فشار و غلظت کاتالیست، مدت زمان واکنش از ۱۸ الی ۲۴ ساعت به ۴ ساعت کاهش یافته است

اندازه‌گیری گرانروی و تعیین جرم مولکولی

برای اندازه‌گیری دقیق کشش سطحی ابتدا کشش سطحی آب در دمای ثابت ۱۸ درجه سانتی‌گراد اندازه‌گیری می‌شود، که می‌شود. در هر غلظت، کشش سطحی نمونه در همان دما سه بار تکرار می‌گردد. متوسط مقادیر اندازه‌گیری شده در این فاکتور ضرب شده و مقدار واقعی آن به دست می‌آید.

اسپکتر و اسکوپ FT-IR

برای تعیین ساختار و شناسایی عوامل فرآورده‌ی سنتزی نمونه‌های قرص‌های KBr تهیه شد و به وسیله‌ی دستگاه FT-IR اسپکتروسکوپی IR انجام گرفت. نتیجه‌ها در بخش نتیجه‌ها و بحث آمده است.

اسپکتر و اسکوپ NMR

به منظور تعیین ساختار و شناسایی عامل‌های فرآورده‌ی سنتزی، نمونه‌های مذکور در حلال D_2O حل شد و به وسیله‌ی دستگاه H-NMR مورد شناسایی قرار گرفت. نتیجه‌ها در بخش نتیجه‌ها و بحث آمده است.

نتیجه‌ها و بحث

بررسی پارامترهای مؤثر در واکنش تراکمی

بررسی اثر دما

واکنش‌های انجام شده در دمای ۹۸-۱۱۰ درجه سانتی‌گراد نشان می‌دهد که واکنش به زمانی حدود ۱۸ ساعت برای کاهش فرمالدئید به ۰/۲ درصد نیازمند است. این واکنش با نسبت مناسب نفتالین سولفونیک اسید به فرمالدئید تحت شرایط رفلاکس انجام گرفته و درصد فرمالدئید در زمان‌های متفاوت اندازه‌گیری شده است. نتیجه‌ها در شکل ۱ آمده است.

بررسی اثر نسبت فرمالدئید به β - نفتالین سولفونیک اسید

در فرایندهای متفاوت نسبت فرمالدئید به β - نفتالین سولفونیک اسید متفاوت بوده و از میزان ۰/۲ تا ۲ مول فرمالدئید به ازای یک مول β - نفتالین سولفونیک اسید متغیر است، ولی به صورت نظری برای واکنش تراکمی و با در نظر گرفتن مقدار اضافی فرمالدئید این میزان بین $1/1$ - $0/5$ مول متغیر است. به همین دلیل واکنش‌ها در این محدوده از نسبت فرمالدئید به β - نفتالین سولفونیک اسید انجام شده است. نسبت فرمالدئید به

رابطه عدد اشتودینگر و عدد گران روی لگاریتمی با غلظت،

$$(\text{Ln}\eta_r/C)=[\eta]+k'[\eta]^2 C$$

توسط معادله‌های هاگینز^(۱) بیان می‌شود:

(۱) Huggins

$$\eta_{sp}/C=[\eta]+k'[\eta]^2 C$$

جدول ۱- بررسی اثر سولفوریک اسید روی پیشرفت واکنش تراکمی.

شماره	NaS (mol)	HCHO (mol)	H ₂ SO ₄ (mol)	H ₂ SO ₄ / NaS	NaS/H ₂ SO ₄	فرمالدئید باقی مانده (%)			
						دما (°C)	۱ h	۲/۵ h	۴ h
۱	۰/۲۴	۰/۱۶۸	۰/۰۸۳	۰/۳۵	۲/۸۸	۱۰۵-۱۰۷	۲/۳۵	۱/۲۴	۰/۶
۲	۰/۲۴	۰/۱۶۸	۰/۱۰۳	۰/۴۳	۲/۳۲	۱۰۵-۱۰۷	۲/۲۸	۱	۰/۳
۳	۰/۲۴	۰/۱۶۸	۰/۱۱۷	۰/۴۸۸	۲/۰۵	۱۰۵-۱۰۷	۱/۰۵	۰/۰۷	۰

جدول ۲- محاسبه گران روی نمونه های سنتزی.

نمونه	t	η_r	η_{sp}	C(g/dl)	η_{sp}/C	(Ln η_r)/c
نمونه سنتزی S۱	۱	۱/۰۱۰۶	۰/۰۱۰۷	۰/۲۵	۰/۰۴۲۸	--
	۲	۱/۰۲۱۹	۰/۰۲۲۰	۰/۵	۰/۰۴۳۹	۰/۰۴۳۵
	۳	۱/۰۲۵۰	۰/۰۲۵۰	۰/۷۵	۰/۰۳۳۳	۰/۰۳۲۹
	۴	۱/۰۴۲۴	۰/۰۴۲۴	۱	۰/۰۴۲۴	۰/۰۴۱۵
حلال	۱۲۱/۲۴	--	--	--	--	--
نمونه سنتزی S۲	۱	۱/۰۱۴۹	۰/۰۱۴۹	۰/۲۵	۰/۰۵۹۷	۰/۰۵۹۲
	۲	۱/۰۲۱۶	۰/۰۲۱۶	۰/۵	۰/۰۴۳۲	۰/۰۴۲۷
	۳	۱/۰۳۶۷	۰/۰۳۶۷	۰/۷۵	۰/۰۴۹۰	۰/۰۴۸۱
	۴	۱/۰۴۰۹	۰/۰۴۰۹	۱	۰/۰۴۰۹	۰/۰۴۰۱
حلال	۱۲۱/۲۸	--	--	--	--	--
نمونه سنتزی S۳	۱	۱/۰۱۵۶	۰/۰۱۵۶	۰/۲۵	۰/۰۶۲۵	۰/۰۶۲۱
	۲	۱/۰۳۲۰	۰/۰۳۲۰	۰/۵	۰/۰۶۴۰	۰/۰۶۳۰
	۳	۱/۰۳۶۹	۰/۰۳۶۹	۰/۷۵	۰/۰۴۹۲	۰/۰۴۸۳
	۴	۱/۰۳۴۱	۰/۰۳۴۰	۱	۰/۰۳۴۰	۰/۰۳۳۵
حلال	۱۲۱/۲۸	--	--	--	--	--

مقدار ثابت α در معادله‌ی بالا در پلی الکترولیت‌ها در گستره‌ی بین ۲ - ۰/۵ قرار دارد، مقدار ۲ برای مولکول‌های میله ای شکل، ۱ برای مولکول‌های مارپیچ و ۰/۵ برای مولکول‌های کره‌ی. برای فراورده‌های تراکمی نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید مقدار $\alpha = 2/32 \times 10^{-3}$ و $k = 0/36$ محاسبه شده است. نزدیکی مقدار α در این فراورده‌ها با ۰/۵ نشان دهنده حالت کره‌ی مولکول‌های آن در آب است [۱۰].

با رسم η_{sp}/C (Reduced viscosity) یا $\text{Ln}\eta_r/C$ (Inherent viscosity) نسبت به C (غلظت) و محاسبه عرض از مبدا مقدار گران روی ذاتی $[\eta]$ به دست می‌آید. معادله گران روی ذاتی و جرم ملکولی به صورت زیر توسط اشتودینگر بیان شده است:

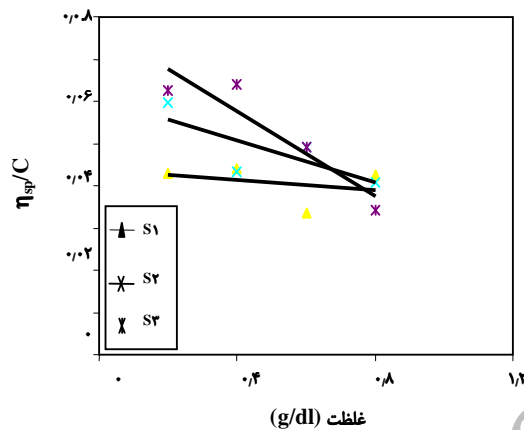
$$[\eta]=KM^\alpha \quad \alpha \text{ و } K = \text{مقدارهای ثابت}$$

$$[\eta] = \text{گران روی ذاتی} \quad M = \text{جرم مولکولی}$$

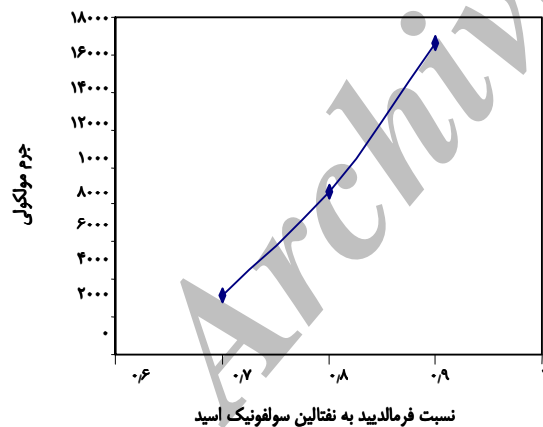
- ۸۶۳۱ ۲- نمونه سنتزی S۲
۱۶۶۶۷ ۳- نمونه سنتزی S۳
با تعیین دامنه جرم مولکولی فراورده‌ی تراکمی و داشتن جرم

این فراورده‌ها آن است که در مولکول‌های دارای تعداد (n) کم‌تر، با افزایش غلظت، کشش سطحی با شیب بیشتری کاهش می‌یابد.

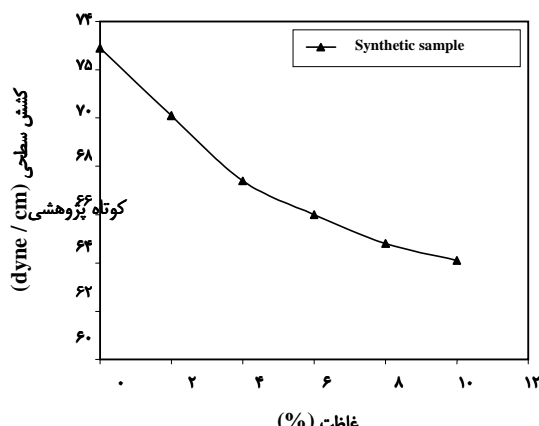
کشش سطحی بالا و خاصیت کف‌کنندگی کم از ویژگی‌های



شکل ۲- منحنی تغییرهای η_{sp}/C بر حسب غلظت نمونه‌های سنتزی.



شکل ۳- منحنی تغییرهای نسبت واکنش دهنده‌ها بر حسب جرم مولکولی در واکنش تراکمی نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید.



در زیر جرم مولکولی نمونه‌های سنتزی با استفاده از این روش و معادله‌ی زیر تعیین شده است:

$$M = a \sqrt{[\eta]/k}$$

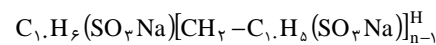
۱- نمونه سنتزی S۱
مولکولی واحد مونومریک آن درجه پلیمریزه شدن در گستره‌ی (n=۴۰-۷۰) محاسبه می‌شود. حال با توجه به نتیجه‌های به دست آمده در بالا می‌توان نسبت مناسب برای فرمالدئید به نفتالین سولفونیک اسید را مورد بررسی قرار داد. با توجه به منحنی تغییرها نسبت واکنش دهنده‌ها بر حسب جرم مولکولی (شکل ۳)، برای رسیدن به جرم مولکولی مناسب نسبت ۰/۹-۰/۸۵ مقدار مناسبی است.

اندازه گیری کشش سطحی

سورفکتانت‌ها باعث تغییر در انرژی آزاد سیستم شده و خواص ویژه‌ای نظیر امولسیون‌کنندگی، پاک‌کنندگی، خیس‌کنندگی، کف‌کنندگی و ... را ایجاد می‌کنند [۱۱ و ۱۲].

با تغییر دادن غلظت سورفکتانت و اندازه گیری کشش سطحی نمودار مناسبی برای سیستم‌های متفاوت به دست می‌آید، با استفاده از این نمودارها می‌توان پارامترهای مشخصه قدرت مؤثر و میزان عملکرد و نقطه بحرانی تشکیل مجتمع‌های مولکولی^(۱) یا نقطه CMC را به دست آورد [۱۳].

در شکل ۴ نمودار کشش سطحی برای یک نمونه از فراورده‌های تراکمی β- نفتالین سولفونیک اسید و فرمالدئید با ساختار مولکولی زیر آورده شده است.



n=درجه پلیمریزه شدن

با توجه به شکل ۴ می‌توان نتیجه گرفت که کشش سطحی فراورده‌های تراکمی با افزایش غلظت کاهش می‌یابد. در مقایسه با یک سورفکتانت معمولی کاهش کشش سطحی در فراورده‌های تراکمی نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید کم است. تفاوت دیگر این فراورده‌ها با امولسیفایرهای دیگر آن است که دارای نقطه CMC^(۲) مشخصی نیستند. ترکیب‌هایی مانند سدیم آلکیل بنزن سولفونات، سدیم لوریل سولفونات و ... دارای یک شکست در منحنی کشش سطحی نسبت به غلظت هستند، در صورتی که فراورده‌های تراکمی نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید دارای این نقطه در منحنی کشش سطحی نیستند. استثناء دیگر در مورد

شکل ۴- منحنی تغییرهای کشش سطحی نسبت به درصد فراورده‌ی تراکمی.

(۱) Critical micelle concentration

(۲) Critical micellar concentration

نتیجه‌گیری نهایی

با بررسی تاثیر پارامترهایی مانند دما، کاتالیست، نسبت واکنشگرها و زمان واکنش، شرایط بهینه برای واکنش تراکمی β - نفتالین سولفونیک اسید و فرمالدئید به دست آمد. در شرایط مناسب دما، فشار و غلظت کاتالیست، مدت زمان واکنش به ۴ ساعت کاهش یافت.

بررسی‌های انجام شده در خصوص ساختار شیمیایی نمونه‌های سنتزی محصول تراکمی β - نفتالین سولفونیک اسید و فرمالدئید به عنوان کومولسیفایر به وسیله‌ی طیف سنجی FT-IR و $^1\text{H-NMR}$ مویید ساختار مولکولی فراورده‌ی سنتزی است. همچنین نتیجه‌های حاصل از اندازه‌گیری جرم مولکولی با استفاده از روش‌های ویسکومتری بیانگر جرم مولکولی مناسب و نسبت فرمالدئید به نفتالین سولفونیک اسید ۰/۹ - ۰/۸۵ برای این فراورده است.

اندازه‌گیری کشش سطحی به‌عنوان مهم‌ترین عامل در خواص امولسیفایری نشان دهنده روند تغییرهای مناسب در کاهش کشش سطحی با استفاده از نمونه سنتزی است به گونه‌ای که کشش سطحی با افزایش غلظت کاهش می‌یابد. در مقایسه با یک سورفکتانت معمولی کاهش کشش سطحی با استفاده از فراورده‌ی تراکمی نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید کم است، این فراورده‌ها دارای نقطه CMC مشخصی نیستند. ترکیب‌هایی مانند سدیم آلکیل بنزن سولفونات، سدیم لوریل سولفونات و ... دارای یک شکست در منحنی کشش سطحی نسبت به غلظت هستند، در صورتی که فراورده‌های تراکمی نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید دارای این نقطه در منحنی کشش سطحی نیستند. استثناء دیگر در مورد این فراورده‌ها آن است که در مولکول‌های دارای تعداد (n) کم‌تر، با افزایش غلظت، کشش سطحی با شیب بیشتری کاهش می‌یابد.

بارز فراورده‌های نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید است، به علت عدم وجود نقطه CMC است که بعضی از پژوهشگران، فراورده‌های تراکمی نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید را یک امولسیفایر یا حتی یک سورفکتانت نمی‌دانند [۱۴].

کشش سطحی و گران‌روی از پارامترهای بسیار با ارزش برای تعیین درجه پلیمریزه شدن در فراورده‌های تراکمی نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید هستند. منحنی تغییرهای کشش سطحی نسبت به غلظت بر حسب درصد در شکل ۴ آمده است.

طیف سنجی FT-IR

طیف سنجی FT-IR نمونه سنتزی، پیک‌های مشخصی را در نواحی ۱۱۰۰ - ۱۰۰۰ nm (۱۰۳۸ مربوط به ارتعاش کششی S=O) همچنین ۱۱۶۰ - ۱۱۲۰ nm و ۱۳۵۰ - ۱۳۰۰ (مربوط به ارتعاش‌های کششی S=O ترکیبات سولفونیک اسید) ظاهر می‌سازد.

طیف‌سنجی H-NMR

طیف‌سنجی H-NMR حاصل از نمونه سنتزی پیک‌های مربوط به پروتون‌های CH_2 متصل به حلقه بنزن را به خاطر اثر غیر پوششی حلقه‌های آروماتیک در نواحی ۴-۵ ppm نشان می‌دهد، همچنین پیک‌های مربوط به پروتون‌های دو حلقه‌ای های آروماتیک نفتالین در ناحیه ۷-۹ ppm ظاهر می‌شوند، از آن جا که طیف، مربوط به نمک سدیم فراورده‌ی تراکمی سنتزی است پروتون‌های متصل به SO_2 به دلیل تشکیل SO_2Na - مشاهده نمی‌شوند، و چون طیف‌سنجی با استفاده از حلال D_2O انجام شده پیک مربوط به آب نیز دیده نمی‌شود. از بررسی طیف‌های H-NMR و FT-IR، ساختار شیمیایی فراورده‌ی تراکمی β - نفتالین سولفونیک اسید با فرمالدئید تایید می‌شود.

تاریخ دریافت: ۱۶، ۷، ۸۶؛ تاریخ پذیرش: ۱۵، ۷، ۸۷

مراجع

- [1] Ullmann, S., "Encyclopedia of Industrial Chemistry", V.C.L., Vol . A 17 (1991).
- [2] Emmerich, J., walter, L., Process for the Preparation of Naphthalene Sulfonic Acid/Formaldehyde Condensates Having a Low Free Formaldehyde Content, US Patent 5,101,007, March 31, (1992).
- [3] Joschim, H., Stanger, H., Hertel, O., Polin, A., Production of Condensation Products of Naphthalene Sulfonic Acid and Aldehydes, US Patent, 3, 193, 575, March 9, (1962).
- [4] Stefan, P., Christian, W., Use of Salts of Water Soluble, US Patent, 4, 725, 665 Feb. 16, (1988).
- [5] Kirk Othmer "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 16 (1995).
- [6] John, G., Ronald, W., Synthetic Polymer Emulsifier from Condensation of Naphthalene Sulfonic Acid Alkylbenzen Sulfonic Acid and Formaldehyde, US Patent, 4, 256, 871, March 17, (1981).
- [7] Fry, Robert, M., Raynham, M.A., Noncrystallizing Aqueous Solutions of Metal Salts of Naphthalene Sulfonic Acid-Formaldehyde Condensation Products, US Patent, 4443358, April 17,(1984).
- [8] Stefan, P., Christian, W., Use of Salts of Water-Soluble, US Patent, 4725665, Jul. 23, (1986).
- [9] Johnson et al., Water-Soluble Condensation Product of ..., US Patent, 3277162, Sep 4, (1962).
- [10] Billmeyer., F.W., "Text Book of Polymer Science", Sec. Edition, pp. 101-113, (1989).
- [11] Michael, Irene, A., "Hand Book of Industrial Surfactants", Vol. 1, (1997).
- [12] Moeller, et al., Multiphase Cleaning Composition Containing Naphthalene Sulfonic Acid/Formaldehyde Condensate, US Patent, 6362154, (2002).
- [13] Hummel., O., Translated by Geoffery LeachMethods, R., "Handbook of Surfactant Analysis" Chemical, Physico Chemical and Physical Dietrich, New York: John Wiley & Sons, (2002).
- [14] Karsa., D.R., "Industrial Applications of Surfactants", University of Salford, (1989).