

Études des propriétés dispersantes des produits de condensation des acides naphthalène sulfoniques

Hamid Aleboyeh* maître de conférences, **Serge Walter*** maître de conférences, **Néji Ladhari*** maître assistant (ISET, Tunisie), **Azam Aleboyeh*** maître de conférences

Summary : *A study of dispersing properties of condensation products of naphthalenesulfonic acids*

This work deals with the use of the dinaphthylmethanedisulfonic acid sodium salt as a dispersing agent for dye-stuffs. Is it produced by naphthalene sulfonation in oleum, followed by condensation with formaldehyde and subsequent neutralization by caustic soda. The properties of the obtained products are discussed as dependent on processing conditions. The origins of the main parameters ruling the dispersant effect, dispersion stability and dyeing power on polyester material are examined.

The results show that the presence of remaining naphthalene does not modify significantly the adsorption speed on dyestuff particles. The samples made of naphthalene-2 sulfonic acid show excellent dispersant properties. Naphthalene-1 sulfonic acid derivatives show higher adsorption rates. The simultaneous presence of both acids thus leads to good properties of the final product. With high molecular weight, high condensation degrees result in very good absorption behaviour of the dyestuff in textile fibers.

Mots clés : *Dispersant, acides naphthalène sulfoniques, adsorption, colorant, condensation.*

Key-words : *Dispersant agent, naphthalenesulfonic acid, adsorption, dyestuff, condensation.*

Généralités

Les dispersions

Le terme général de dispersion définit un système à plusieurs phases dans lequel une substance est finement divisée dans un autre (milieu dispersant). La dispersion de colorants fait partie de ce groupe [1].

Les dispersions contiennent des particules primaires, des agglomérats et des agrégats. Les agglomérats sont des amas de particules assemblées par des forces relativement faibles et sont donc facilement redispersables. Par contre, les agrégats sont constitués des particules amalgamées.

Les dispersions sont thermodynamiquement métastables. Les particules ont tendance à se rassembler avec réduction de l'énergie libre du système. Cette augmentation de la taille des particules, qui conduit à la destruction de la dispersion, est nommée agglomération, coagulation, floculation ou coalescence.

Dans la plupart des dispersions, la taille des particules est variable. La dispersion est dite monodispersée lorsque la taille de ces particules est uniforme. Elle est dite polydispersée lorsque les particules ont des tailles différentes.

Dans la littérature [2], on trouve trois classes de dispersions en fonction du diamètre moyen des particules :

- grossièrement dispersée ($d > 10^{-6}$ m) ;
- colloïdale ($10^{-9} < d < 10^{-6}$ m) ;
- haute dispersion ($d < 10^{-9}$ m).

L'énergie nécessaire pour avoir une dispersion augmente lorsqu'on augmente la taille des particules [2], car leur surface géométrique dS augmente. Cette énergie est proportionnelle au travail dW fourni ; la constante de proportionnalité est la tension interfaciale γ entre les deux phases à disperser liée par la relation suivante :

$$dW = \gamma dS$$

Une fois produites, ces particules doivent être protégées immédiatement pour éviter leur association de nouveau, d'où la nécessité d'ajouter un dispersant.

Les particules dispersées dans un milieu subissent plusieurs forces [2] (forces d'attraction de van der Waals, forces électrostatiques, forces stériques). Dans le cas des forces électrostatiques, si les forces attractives dominent, les particules précipitent, alors que si les forces répulsives

* Groupe sécurité et écologie chimiques, École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse, 3, rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex. Tél. : 03.89.33.68.25. Fax : 03.89.33.68.15. E-mail : H.Aleboyeh@univ-mulhouse.fr

dominant, les particules se déplacent librement et on obtient un système beaucoup plus stable.

Les dispersants

Les dispersants constituent une classe de produits capables de mettre des fines particules solides en suspension, de manière à empêcher leur agglomération ou leur sédimentation dans un milieu fluide. Les dispersants peuvent briser des agglomérats, des agrégats, mettre des fines particules en solution colloïdale ou solubiliser un produit sursaturé [1]. En particulier, les dispersants sont utiles lorsqu'on souhaite empêcher le dépôt, la précipitation, la sédimentation, l'agglomération, l'adhésion, ou la prise en masse des particules solides dans une solution.

Les dispersants sont également des matériaux anioniques, cationiques ou non ioniques dont le poids moléculaire est faible et, pour les anioniques et les cationiques, la charge élevée.

Les surfaces des particules dans les solutions aqueuses sont en interaction avec les molécules d'eau et, de ce fait, acquièrent des charges. Les surfaces ont une charge positive en milieu très acide et négative dans un milieu très basique [3]. Entre les deux, se situe le point de charge nulle en fonction de l'affinité de la surface pour les ions hydroxyde ou hydrogène. Ce point isoélectrique correspond au pH où la surface d'une particule présente une charge nulle dans l'eau pure [4]. Par conséquent, il faut choisir le dispersant adéquat pour chaque substance à disperser.

Si une dispersion est agitée ou perturbée (transfert par pompage par exemple), la turbulence provoque une collision entre les particules. Ces collisions provoquent non seulement une perte d'énergie, mais aussi la formation de gros agrégats. Ceux-ci ont une grande probabilité de produire des collisions qui aggravent encore le problème de l'agglomération.

Quand un produit est traité par un dispersant, une enveloppe est produite autour des particules qui modifie la nature des collisions. De la sorte, quand les chocs ont lieu, les interactions sont modifiées. Tout d'abord, parce que la pression entre les particules est réduite. Cela diminue la tendance à l'agrégation. Ensuite, quand les particules se heurtent, ce ne sont plus leurs surfaces libres, mais leurs enveloppes qui interagissent. Si la force qui produit l'adsorption du dispersant est moins importante que l'énergie totale de la collision, alors le dispersant se « détache ». Cela produit l'effet de lubrification [2]. Grâce à cette enveloppe, la suspension au repos ne précipite pas aussi vite que la dispersion non traitée. Quand cette suspension précipite, elle le fait sous forme de flocons qui sont en général redispersés facilement.

Les classes de dispersants

Dans l'application, il y a deux classes importantes de dispersants [2]. Les produits de condensation des composés aromatiques contenant des groupes sulfoniques et les lignosulfonates. L'utilisation des lignosulfonates et des

produits de condensation des acides aromatiques sulfoniques avec du formaldéhyde est en grande expansion [2]. Un brevet de la BASF [5] datant de 1913 décrit la fabrication de ces produits à partir du naphthalène, de l'acide sulfurique et du formaldéhyde. Bien que ces produits soient utilisés depuis longtemps, leur constitution n'est pas totalement connue. La *figure 1* schématise la structure probable.

La structure détaillée de la plupart des dispersants n'est pas connue de nos jours ; cependant, quelques schémas de structure ont été proposés pour certains d'entre eux. Dans le cas des produits de condensation avec du formaldéhyde, le degré de condensation n'est pas bien connu et lorsque deux à dix noyaux aromatiques sont liés, il est très difficile de déterminer leur masse moléculaire.

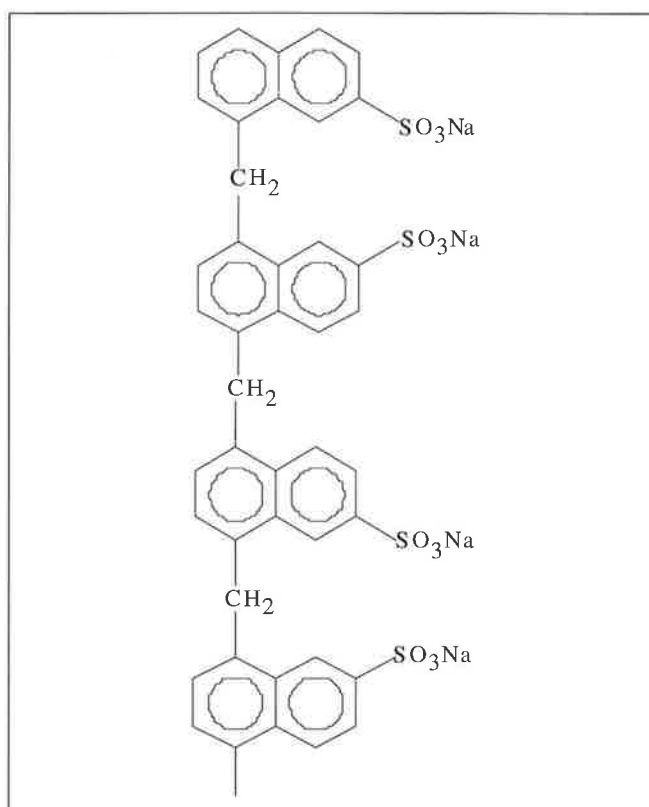


Figure 1 - Exemple de structure de dispersant obtenu à partir des acides naphthalène sulfoniques [1].

Mode d'action des dispersants

L'effet principal des dispersants est leur aptitude à disperser les fines particules solides et à stabiliser la dispersion. Plusieurs modèles d'action ont été proposés pour expliquer l'action du dispersant [6].

Lorsqu'une phase est dispersée dans une autre phase, la tension interfaciale entre les deux phases augmente ; les propriétés de cette interface déterminent alors le comportement de la dispersion, en particulier l'action d'un dispersant moléculaire sur l'interface d'une particule solide [7]. Les *figures 2* et *3* résument les différents modes d'action d'un dispersant sur une particule solide [2].

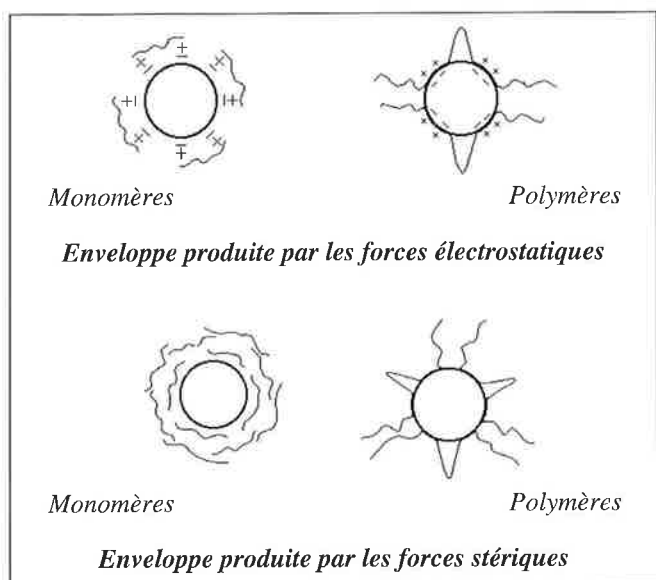


Figure 2 - Différents modes d'action de dispersants comportant plusieurs charges [2].

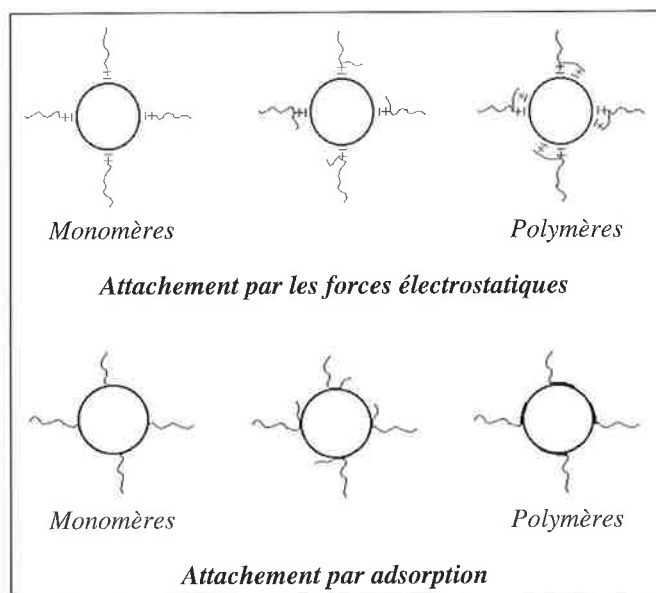


Figure 3 - Différents modes d'action de dispersants ne comportant qu'une seule charge [2].

Étude du sel de sodium de l'acide dinaphtylméthanedisulfonique (DNMD)

Méthodes d'analyses

Le sel de sodium de l'acide DNMD est un dispersant obtenu par sulfonation du naphthalène avec de l'oléum, condensation avec du formaldéhyde 37 % et neutralisation avec de la soude caustique 50 %. Ce produit est commercialisé sous deux formes : liquide et solide (granulés).

A partir des produits synthétisés sous différentes conditions, nous avons essayé de trouver les paramètres importants qui jouent un rôle déterminant sur l'effet dispersant, sur la stabilité des dispersions et le rendement tinctorial sur un tissu en polyester.

Nous avons étudié l'influence de la composition de la masse de sulfonation (% de l'acide 1- et 2-monosulfonique

et le naphthalène), et l'influence de la longueur des produits de condensation sur l'effet dispersant et la stabilité des dispersions. Pour déterminer les propriétés de ces dispersants, nous avons adopté les méthodes d'analyses suivantes :

- pour la distribution de tailles : la centrifugeuse à disque [8-10] ;
- pour prévoir la floculation : la méthode de Schwen [11] ;
- pour déterminer l'efficacité de l'adsorption : la spectrophotométrie Kissa [12] ;
- pour l'estimation du rendement tinctorial : la méthode de Kubelka-Munk [13].

Distribution de taille : la centrifugeuse à disque

Dans ce type d'appareil, le phénomène permettant de calculer le diamètre des particules est la sédimentation par centrifugation. Les particules décantent dans la cellule de mesure avec une vitesse qui est liée à leur masse. On se place en régime laminaire, et on suppose que la vitesse limite de chute est atteinte instantanément.

L'expression de cette vitesse est donnée par :

$$V_G = \frac{g(\rho_p - \rho_L)}{18\eta} d^2 \quad \text{et} \quad V_C = \frac{Rw^2(\rho_p - \rho_L)}{18\eta} d^2$$

respectivement pour la gravitation et la centrifugation à vitesse constante avec :

R : distance de l'axe de rotation au centre de gravité de la particule (cm)

w : $2\pi N$

N : vitesse de rotation du disque (tr/s)

ρ_p : masse volumique des particules (g/cm^3)

ρ_L : masse volumique du solvant (g/cm^3)

η : viscosité du milieu à température de travail (g/cm.s)

d : diamètre des particules (cm)

g : accélération de la pesanteur (cm/s^2)

La détection se fait par détermination de la densité optique du système au cours de la décantation ou de la centrifugation. Une cellule photoélectrique mesure l'intensité transmise à travers la solution à hauteur fixe.

A l'aide de cette méthode, on obtient la distribution de taille de particules de colorant, la taille moyenne et la surface occupée par un gramme de particules. En effet, lors de broyage, le dispersant enrobe les particules fragmentées et les empêche de se réagglomérer, ce qui raccourcit le temps de broyage et on obtient rapidement des particules plus fines. Par contre, si le dispersant ne s'adsorbe pas rapidement, sous l'effet mécanique du broyage, les particules peuvent s'unir pour former des agglomérats et on obtient des tailles moyennes plus élevées pour la même durée de broyage. A partir de ces résultats, on peut déduire la vitesse d'adsorption du dispersant sur le colorant.

La méthode de Schwen

Le principe de la méthode est le suivant : des quantités variables d'une solution de dispersant sont traitées par une quantité déterminée de colorant. On détermine la quantité minimale à utiliser afin d'éviter la floculation de ces substances insolubles. Hintzmann [14] a utilisé l'indigo DIN53 908. D'après Schwen [11], la prévention de la floculation est

testée par une méthode similaire à l'aide de colorant de cuve. Pour la comparaison chiffrée de l'efficacité des différents dispersants, on exprime en % les quantités de dispersant (rapportés aux quantités engagées du colorant) selon la formule suivante :

$$\% \text{ de dispersant} = \frac{\text{Quantité de dispersant (g)}}{\text{Quantité de colorant (g)}} \times 100$$

La spectrophotométrie : méthode de Kissa

Dans une dispersion aqueuse, Kissa extrait avec un solvant non miscible à l'eau dans lequel le colorant se dissout mais non le dispersant. La quantité de colorant extraite dépend de la stabilité de la dispersion. La vitesse d'extraction du colorant de la phase aqueuse vers la phase organique dépend de la résistance de la couche protectrice que le dispersant a construite autour du colorant ; celle-ci empêche le solvant de pénétrer pour dissoudre le colorant. Cette méthode peut nous fournir des informations sur l'efficacité de l'adsorption du dispersant sur les particules de colorants et par conséquent sur la stabilité de la dispersion.

Quand les conditions d'extraction sont les mêmes ainsi que la composition de la dispersion, la quantité de colorant dans la phase organique (E) est corrélée avec la taille moyenne des particules de la dispersion [15].

$$E = Ad^n$$

A : coefficient qui dépend la composition de dispersion, solvant et la condition de l'extraction.

d : diamètre moyen des particules.

n : constante qui dépend de la nature de colorant.

La mise en œuvre de cette méthode nécessite beaucoup de précautions et d'attention, car elle dépend de plusieurs paramètres tels que la nature de solvant, l'agitation, le temps d'extraction, le rapport volumique solvant/eau et la concentration du dispersant.

Pour contrôler les dispersants fabriqués, nous avons utilisé du chloroforme pour la phase organique. Nous avons préparé les dispersions comme suit : 5 g de colorant et 3 g de dispersant dans 10 mL d'eau. Ensuite, ce mélange est broyé à l'aide de billes de verre à la température ambiante pendant une durée déterminée et on prépare une solution de 0,2 g/L. De cette solution, on prélève 50 mL, on lui ajoute 50 mL de chloroforme. La durée de l'extraction est de 10 min dans un appareil spécifique d'agitation. Après extraction, la phase organique est diluée et dosée par spectrophotométrie UV ; la phase aqueuse est diluée dans un mélange eau-DMF (15/85 v/v) et dosée par la même méthode. Pour déterminer la concentration initiale, on prélève un échantillon de la solution mère, on dilue dans le même mélange eau-DMF et on dose par la même méthode. Le rapport entre la quantité de colorant dans la phase aqueuse et dans la phase organique noté « r ».

Évaluation du rendement tinctorial

Afin d'évaluer l'efficacité des dispersants, nous avons teint un tissu de polyester. Les tests d'évaluation ont été effectués sur un appareil (Datacolor) qui permet de mesurer la quantité de lumière réfléchie « R » par les fibres non teintées. Kubelka et Munk [16] ont établi une relation entre la

concentration du colorant dans la fibre et la quantité de la lumière réfléchie.

$$A.C = \frac{(1-R)^2}{2R}$$

C : concentration du colorant dans la fibre.

R : quantité de lumière réfléchie en %.

A : constante dépendant de l'absorption du colorant et de la nature de la fibre.

A partir de cette valeur « R », nous avons effectué une comparaison entre les différents dispersants en calculant les rapports C/C* (concentration du colorant dans la fibre avec le dispersant testé/concentration du colorant dans la fibre avec un dispersant de référence commercialisé par Ciba Bâle).

Ces rapports nous permettent seulement de comparer les dispersants entre eux mais non de déterminer la quantité exacte de colorant dans la fibre.

Résultats

Influence du pourcentage de naphthalène

A partir des mono-acides naphthalène sulfoniques, nous avons effectué la condensation de plusieurs masses de sulfonation contenant différents pourcentages de naphthalène dans les mêmes conditions qu'une condensation classique. Ensuite, nous avons préparé des dispersions à l'aide d'un colorant dispersé (C.I Disperse Dye 82).

Nous avons réalisé des séries de mesures afin d'évaluer la qualité du dispersant. Les résultats figurent dans le *tableau I*. L'examen de ce tableau montre que :

- La présence du naphthalène restant n'influence pas la vitesse d'adsorption du dispersant sur les particules (pas de différences significatives entre les valeurs des diamètres moyens) ; par contre, la fixation de la couche protectrice formée par le dispersant autour des particules du colorant devient de plus en plus fragile au fur et à mesure de l'augmentation du naphthalène (r = 1,92 pour 0 % et 0,95 pour 10 % qui signifie une augmentation du colorant dans la phase organique).

- Par ailleurs, le pouvoir stabilisant est beaucoup plus faible pour les échantillons dont la teneur en naphthalène est élevée. En effet, il faut 30 % de dispersant ayant 10 % de naphthalène dans sa masse de sulfonation pour empêcher la sédimentation, alors qu'il suffit de 26 % d'un dispersant ne contenant pas de naphthalène.

Tableau I - Résultats des tests d'évaluation des différents dispersions de colorant.

% de naphthalène dans la masse de sulfonation	Diamètre moyen (µm)	Spectro-photométrie « r »	Prévention de la floculation (% massique)	C/C*
0	13 ± 1	1,92 ± 0,03	26 ± 2	1,23 ± 0,03
3	12 ± 1	1,82 ± 0,03	28 ± 2	1,24 ± 0,03
5	14 ± 1	1,53 ± 0,02	30 ± 2	1,25 ± 0,03
10	13 ± 1	0,95 ± 0,015	32 ± 2	1,29 ± 0,03

- Toutefois, on observe une meilleure force de pénétration du colorant dans la fibre (C/C^* passe de 1,23 à 1,29) pour des produits préparés dont la teneur en naphthalène est élevée.

Par conséquent, à l'exception de ce dernier point, la diminution de la teneur en naphthalène est bénéfique. Il faut noter aussi que les solutions de dispersant contenant 5 à 10 % de naphthalène sont troubles.

Influence du pourcentage de l'acide (1-) et (2-)

Nous avons constaté que le condensat provenant de l'acide (2-) possède d'excellentes propriétés de dispersion (*tableau II*) ; c'est pour cela que la plupart des industriels s'efforcent de maximiser le rendement en acide (2-), ce qui n'est pas évident à réaliser en pratique.

Tableau II - Résultats des tests d'évaluation des dispersions de colorants en fonction de la quantité de l'acide (2-).

% d'acides dans la masse de sulfonation		Diamètre moyen (μm)	Prévention de la floculation (% massique)	Spectrophotométrie « r »	C/C*
(1-)	(2-)				
60	15	7 ± 2	34 ± 2	1,75 ± 0,07	0,95 ± 0,03
30	45	16 ± 5	32 ± 2	1,42 ± 0,06	1,02 ± 0,03
20	55	13 ± 4	30 ± 2	1,50 ± 0,06	1,07 ± 0,03
10	65	10 ± 3	27 ± 2	1,92 ± 0,08	1,14 ± 0,03
0	75	10 ± 3	26 ± 2	2,08 ± 0,09	1,23 ± 0,04

L'examen du *tableau II* montre que l'enrichissement progressif en isomère (2-) a deux types de conséquences sur les propriétés examinées :

1) certaines propriétés évoluent régulièrement :

- a- prévention de la floculation (% massique),
- b- rendement tinctorial (C/C^*).

2) certaines propriétés présentent un extremum :

- c- diamètre moyen (μm),
- d- rapport colorant en phase aqueuse/colorant extractible en phase organique (spectrophotométrie « r »).

Les produits de condensation provenant des échantillons contenant un pourcentage important d'acide (1-) possèdent encore un assez bon effet adsorbant ($r = 1,75$), une meilleure vitesse d'adsorption qui facilite l'action du broyage. En effet, ils s'adsorbent rapidement sur les particules et les empêchent de s'unir d'où l'obtention des fines particules ($d = 7 \mu\text{m}$). Mais leur pouvoir stabilisant est faible : leur mise en œuvre nécessite un maximum de produit pour empêcher la précipitation.

Le broyage du colorant est le plus efficace en présence des dispersants contenant en majorité des produits de condensation riches en acide (1-) ($d = 7 \mu\text{m}$). Bien qu'il reste efficace en présence des dispersants contenant en majorité des produits de condensation riches en acide (2-), il mène néanmoins une vitesse d'adsorption moins grande en raison de la taille plus grande des particules formées ($d = 10 \mu\text{m}$). En effet, la relative lenteur du dispersant à enrober les particules permet à ces dernières de se réagglomérer.

Malgré ces phénomènes, on constate qu'une augmentation du pourcentage en acide (2-) améliore néanmoins la qualité du produit final. Cette observation semble indiquer que les phénomènes réels sont bien plus complexes que ceux mentionnés dans cette étude. Si certains des paramètres mentionnés ont incontestablement l'effet décrit ci-dessus, il en reste d'autres dont les contributions respectives sont loin d'être quantitativement connues. Il semblerait que le comportement de produits de condensation de l'acide (2-) ne soit pas uniquement dû à des facteurs d'origine ionique mais aussi à des paramètres de nature stérique. Vraisemblablement, c'est à des facteurs de ce type que ces dispersants doivent leurs propriétés remarquables.

La présence des produits de condensations riches en acide (2-) joue un rôle primordial sur le rendement tinctorial. Le rapport C/C^* passe de 0,95 à 1,23 lorsque la quantité d'acide (2-) varie de 15 à 75 %.

Influence du degré de condensation

Nous avons synthétisé des produits de condensation à différentes longueurs de chaîne moléculaire en utilisant des durées de condensation respectives de 1, 2, 4 et 6 heures. La masse molaire moyenne de ces produits a été déterminée par la méthode Maldi-MS (matrix assisted laser desorption - mass spectrometry). Le *tableau III* décrit cette série d'échantillons testés.

Tableau III - Influence du temps sur l'avancement de la réaction de condensation.

Durée de la condensation (h)	Masse moyenne (g) (Maldi-MS)	Degré de condensation « n »	Viscosité du produit final à 45 % (mPa.s)
1	1 728	7	15
2	1 986	8	20
4	2 369	10	100
6	3 014	13	170

Pour étudier l'effet du degré de condensation, nous avons préparé différents dispersants. Les résultats des tests effectués pour déterminer l'efficacité de ces dispersants sont présentés dans le *tableau IV*. L'analyse de ce tableau montre que les produits de condensation de masses molaires plus élevées possèdent un très bon pouvoir adsorbant ($r = 1,8$ et 2,10) ; une faible quantité suffit pour maintenir une dispersion stable, mais l'efficacité au broyage est moindre. Le

Tableau IV - Résultats des tests d'évaluation des dispersants.

Durée (h)	Diamètre moyen (μm)	Prévision des floculations (%)	Spectrophotométrie « r »	Rapport C/C*
1	15 ± 4	30 ± 2	0,80 ± 0,03	1,28 ± 0,04
2	10 ± 3	27 ± 2	1,62 ± 0,07	1,14 ± 0,03
4	14 ± 4	26 ± 2	1,98 ± 0,08	1,10 ± 0,03
6	15 ± 4	24 ± 2	2,10 ± 0,08	1,04 ± 0,03

teste de broyage permet d'obtenir des diamètres moyens de l'ordre de 13 à 15 μm .

Il apparaît que les produits à longues chaînes engendrent une adsorption poussée sur les particules de colorant. Par contre, les cinétiques d'adsorption sont plus lentes que celles des produits à chaînes courtes. Ceci est en bon accord avec l'évolution prévisible en raison des viscosités observées pour ces produits.

En augmentant le degré de condensation, on améliore la stabilité de dispersion. En effet, les résultats mentionnés dans le *tableau IV* montrent bien que la quantité nécessaire pour empêcher la précipitation est plus faible pour les condensats longs (24 et 26 %) ; par contre, elle est plus élevée pour les condensats à chaînes moins longues où elle atteint des valeurs de 30 et 32 %.

Conclusion

Nous avons étudié les différents paramètres influençant l'effet dispersant des sels de l'acide dinaphtylméthanedisulfonique. Nous avons abouti aux résultats suivants :

- les propriétés d'adsorption menant à la dispersion du colorant dépendent principalement des produits de condensation de l'acide (1-) naphthalène sulfonique ;

- les propriétés de fixation sur le support sont liées principalement aux produits de condensation de l'acide (2-) naphthalène sulfonique, influençant la stabilité de la dispersion et la stabilité sur le support.

C'est pourquoi il importe de trouver un compromis entre une bonne dispersion et un bon rendement tinctorial. Un bon

dispersant doit comporter un maximum de produits de condensation de l'acide (2-) pour assurer la stabilité de la dispersion et la fixation sur le support, tout en contenant une quantité réduite de produits de condensation qui proviennent de l'acide (1-) pour accélérer les phénomènes d'adsorption et donc la dispersion du colorant.

- les produits à longues chaînes favorisent la stabilité des couches de dispersant enrobant le colorant, et défavorisent le rendement tinctorial. Le rapport C/C* diminue avec l'augmentation de la durée de condensation.

Références

- [1] Heimann S., *Rev. Prog. Col.*, **1981**, 11, p. 1.
- [2] Ullman's, *Encyclopedia of Industrial Chemistry*, fifth completely revised edition, **1987**, A8, p. 577.
- [3] Kirk Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Wiley Interscience, New York, 3rd édition, **1981**, 7, p. 833.
- [4] Thomson T., 14th International Conference on Coal and Slurry Technology, **1989**, p. 425.
- [5] BASF, brevet allemand, **1913**, n° 292 531.
- [6] Rosen M.J., *Surfactants and Interfacial Phenomena*, J. Wiley & Sons, New York, **1978**.
- [7] Nassenstein H., *Phys. Bl.*, **1976**, 32, p. 249.
- [8] Allen T., *Particle Size Measurement*, 3rd ed., Chapman and Hall, New York, **1981**.
- [9] Atherton E., Cooper A.C., Fox M.R., *J. Soc. Dyers Colour*, **1964**, 80, p. 521.
- [10] Beresford J.J., *Oil Colour Chem. Assoc.*, **1967**, 50, p. 594.
- [11] Schwen G., Rackemann C., *Melliand Textilber.*, **1956**, 37, p. 1345.
- [12] Kissa E., *Langmuir*, **1990**, 6, p. 1217.
- [13] Kebulka P., Munk F., *Tech. Physik*, **1931**, 12, p. 593.
- [14] Hintzmann, Langmann W., *Melliand Textilber*, **1957**, 38, p. 1055.
- [15] Kissa K., *Langmuir*, **1990**, 6, p. 478.
- [16] Kebulka P., Munk F., *Tech. Physik*, **1931**, 12, p. 593.