

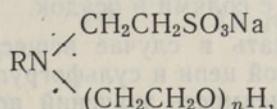
УДК 661.185.1.5

Рутт ТОМСОН, Я. ФАИНГОЛЬД

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТИПА НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ АЛКИЛ-АМИНО-N-ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ЭФИРОВ N-ЭТАНСУЛЬФОКИСЛОТ

(Представил О. Эйзен)

Натриевые соли алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислот (I) с общей формулой



где R — углеводородная цепь C₈—C₁₆, n — количество этиленгликолевых звеньев, представляют собой новые полноценные поверхностно-активные вещества (ПАВ) [1]. Значение их коллоидно-химических свойств имеет весьма важное научное и практическое значение.

Научный интерес связан с оригинальным строением гидрофильной части. Ее три составляющие — аминная группа, сульфогруппа и полиэтиленгликолевая цепь — обуславливают катионные, анионные и неионогенные свойства ПАВ соответственно.

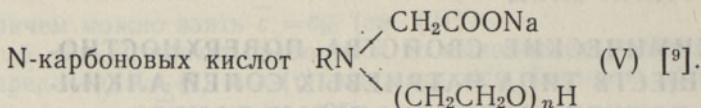
Согласно разработанной классификации [2,3], эти новые ПАВ могут быть отнесены к анионо-ориентированным амфотерным ПАВ, так как в изоэлектрической точке они находятся в цвиттер-ионной форме. Но благодаря наличию неионогенной полиэтиленгликолевой цепи они обладают значительно лучшей растворимостью, чем натриевые соли 1-аминоалкил-N-этансульфокислот.

Практическое значение веществ типа I трудно переоценить. Сочетание разнохарактерных гидроксильных групп и возможность варьирования степени гидрофильности в широких пределах путем изменения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) позволяют подбирать структуры ПАВ в соответствии с технологическими требованиями промышленных процессов. Наличие при азоте полиэтиленгликолевой функциональной группы увеличивает, по сравнению с натриевыми солями 1-аминоалкил-N-этансульфокислот, рК щелочной группы и уменьшает рК кислотной группы так, что они приближаются к истинно амфотерным ПАВ. Поэтому они могут успешно применяться в производстве косметических и моющих средств.

Следует отметить, что разработанные методы синтеза ПАВ типа I [4] предусматривают возможность получения более или менее чистых веществ. Однако их синтез в промышленных масштабах сопряжен с некоторыми трудностями. В частности, выход индивидуальных моноглицеридпроизводных полиэтиленгликолей получается невысоким и требуются токсичные тионилхлорид или соединения фосфора. Избежать этих трудностей в промышленных условиях позволяет простой и удобный способ — оксиэтилирование натриевых солей 1-аминоалкил-N-этансульфокислот, дающий смесь продуктов. Для получения хлорпроизводных

может быть использован также метод присоединения эпихлоргидрина к полиэтиленгликолям различного строения.

Близкими по составу и свойствами ПАВ с рассматриваемыми в данной работе являются: натриевые соли 1-аминоалкил-N-этансульфонокислот $\text{RNHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (II) и натриевые соли 1-аминоалкил-N-метил-N-этансульфонокислот $\text{R}(\text{CH}_3)\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (III) [5, 6], динатриевые соли 1-аминоалкил-N, N-бис(ω-этансульфонокислот) $\text{RN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na})_2$ [7, 8] (IV) и натриевые соли алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров



Вещества II и III достаточно хорошо снижают поверхностное натяжение, но плохо растворяются в воде и поэтому не могут быть применены в качестве смачивателей. ПАВ типа IV лучше растворяются в воде, обладают хорошими адсорбирующими, диспергирующими, пенообразующими свойствами и средней смачивающей способностью. ПАВ типа V хорошо снижают поверхностное натяжение, но сравнительно слабо смачиваются и выпадают с солями в осадок.

Как и следовало ожидать в случае веществ типа I, сочетание при азоте полиэтиленгликолевой цепи и сульфогруппы устраняет недостатки перечисленных ПАВ. Зависимости значений поверхностного натяжения и смачивающей способности как от концентрации водного раствора, так и от числа этиленгликолевых групп (рис. 1—3) показывают, что при оптимальной длине цепи гидрофобной части ПАВ типа I являются хорошими смачивателями при достаточно высокой поверхностной активности. Кроме того, образцы показали хорошую пенообразующую способность, за исключением натриевой соли гексадециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфонокислоты. С повышением температуры от 20 до 50°C пенообразование возрастает на 20—25 ед. (рис. 4).

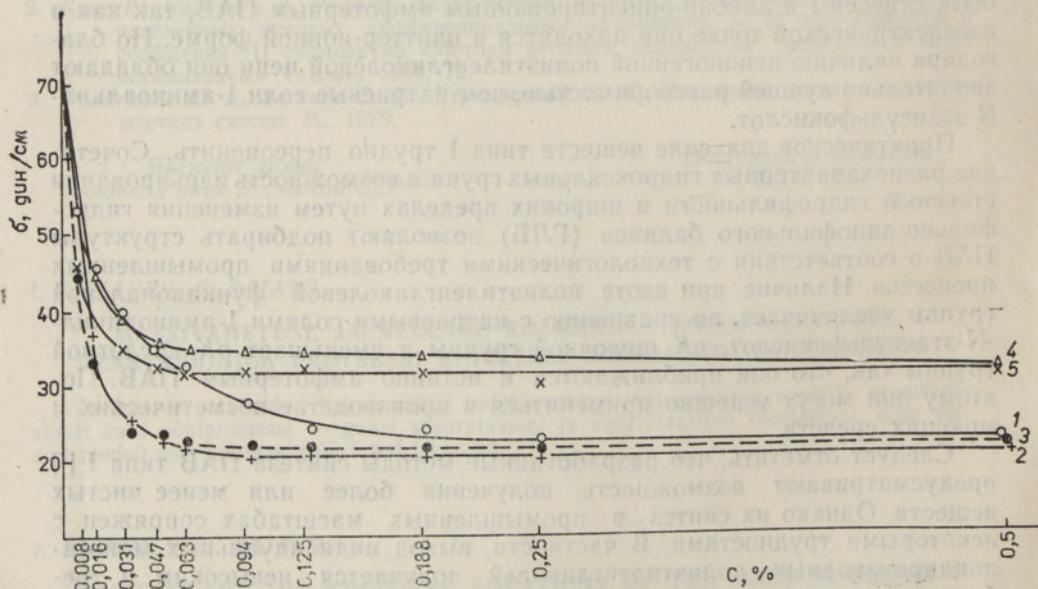


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ типа натриевых солей октил- (1), децил- (2), додецил- (3), тетрадецил- (4) и гексадециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфонокислоты (5).

Коллоидно-химические свойства натриевых солей алкиламино-N-триэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислот

Натриевая соль	Формула	Молекулярная масса	Поверхностно-активные свойства						Гидрофильно-липофильный баланс по Девису
			ККМ, моль/л	Предельная адсорбция, $\text{кмоль}/\text{м}^2 \cdot 10^{-9}$	Поверхностное натяжение при предельной адсорбции, $\text{н}/\text{м} \cdot 10^{-3}$	Площадь, занимаемая молекулой в насыщенном адсорбционном слое, А^2	Толщина насыщенного адсорбционного слоя, А	Поверхностная активность $\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{\text{мДжл}}{\text{м}^2 \cdot \text{Г} \cdot \text{моль}} \cdot 10^4$	
октиламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$\text{C}_8\text{H}_{17}\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{cases}$	391	$4,5 \cdot 10^{-3}$	1,9	23,3	86,0	6,3	0,1	25,55
дециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{cases}$	419	$1,5 \cdot 10^{-3}$	1,7	21,5	96,5	6,0	0,27	24,6
додeciламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{cases}$	447	$1,7 \cdot 10^{-3}$	1,6	21,9	100,9	6,1	0,23	23,65
тетрадециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{cases}$	475	$5,1 \cdot 10^{-4}$	2,1	31,3	80,1	8,2	1,0	22,7
гексадециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N} \begin{cases} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na} \\ (\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_3\text{H} \end{cases}$	503	$8,1 \cdot 10^{-4}$	2,3	33,5	72,9	9,5	0,7	21,75

Коллоидно-химические свойства натриевых солей алкиламино-N-триэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислот с разветвленным углеводородным радикалом

Натриевая соль	Формула	Молекулярная масса	Поверхностно-активные свойства						
			ККМ, моль/л	Предельная адсорбция, кмоль/м ² · 10 ⁻⁹	Поверхностное натяжение при предельной адсорбции, н/м · 10 ⁻³	Площадь, занимаемая молекулой в насыщенном адсорбционном слое, Å ²	Толщина насыщенного адсорбционного слоя, Å	Поверхностная активность $-\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{\text{мДжл}}{\text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{моль}} \cdot 10^4$	Гидрофильно-липофильный баланс по Девису
1-метилгептиламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$C_7H_{14}(CH_3)N \begin{cases} CH_2CH_2SO_3Na \\ (CH_2CH_2O)_3H \end{cases}$	391	$4,2 \cdot 10^{-2}$	3,5	44,5	46,9	11,5	0,02	25,55
1-метилнониламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$C_9H_{18}(CH_3)N \begin{cases} CH_2CH_2SO_3Na \\ (CH_2CH_2O)_3H \end{cases}$	419	$5,9 \cdot 10^{-3}$	2,4	25,8	68,3	8,5	0,1	24,6
1-метилундециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$C_{11}H_{22}(CH_3)N \begin{cases} CH_2CH_2SO_3Na \\ (CH_2CH_2O)_3H \end{cases}$	447	$1,9 \cdot 10^{-3}$	2,1	26,0	77,6	8,0	0,27	23,65
1-метилтридециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$C_{13}H_{26}(CH_3)N \begin{cases} CH_2CH_2SO_3Na \\ (CH_2CH_2O)_3H \end{cases}$	475	$1,4 \cdot 10^{-3}$	2,3	31,3	71,1	9,2	0,4	22,7
1-метилпентадециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$C_{15}H_{30}(CH_3)N \begin{cases} CH_2CH_2SO_3Na \\ (CH_2CH_2O)_3H \end{cases}$	503	$3,6 \cdot 10^{-4}$	2,2	32,9	76,0	9,2	1,49	21,75

Таблица 3

Коллоидно-химические свойства натриевых солей додециламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислот

Натриевая соль	Формула	Молекулярная масса	Поверхностно-активные свойства						
			ККМ, моль/л · 10 ⁻³	Предельная адсорбция, кмоль/м ² · 10 ⁻⁹	Поверхностное натяжение при предельной адсорбции, н/м · 10 ⁻³	Площадь, занимаемая молекулой в насыщенном слое, Å ²	Толщина насыщенного адсорбционного слоя, Å	Поверхностная активность $-\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{\text{мДжл}}{\text{м}^2 \cdot \text{г} \cdot \text{моль}} \cdot 10^4$	Гидрофильно-липофильный баланс по Девису
додециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$C_{12}H_{25}N \begin{cases} CH_2CH_2SO_3Na \\ (CH_2CH_2O)_3H \end{cases}$	447	1,7	1,6	21,9	100,9	6,1	0,23	23,65
додециламино-N-тетраэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$C_{12}H_{25}N \begin{cases} CH_2CH_2SO_3Na \\ (CH_2CH_2O)_4H \end{cases}$	491	2,6	2,1	27,3	79,2	8,6	0,2	23,98
додециламино-N-пентаэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$C_{12}H_{25}N \begin{cases} CH_2CH_2SO_3Na \\ (CH_2CH_2O)_5H \end{cases}$	535	2,1	2,0	25,1	81,1	9,1	0,23	—
додециламино-N-гексаэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты	$C_{12}H_{25}N \begin{cases} CH_2CH_2SO_3Na \\ (CH_2CH_2O)_6H \end{cases}$	579	1,2	2,1	30,5	77,3	10,4	0,43	—

Коллоидно-химические свойства натриевых солей алкиламино-N-триэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислот мы определяли по специальной программе и экспериментальным данным, исключая субъективный подход (табл. 1—3). В ряду рассматриваемых ПАВ минимальная критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) соот-

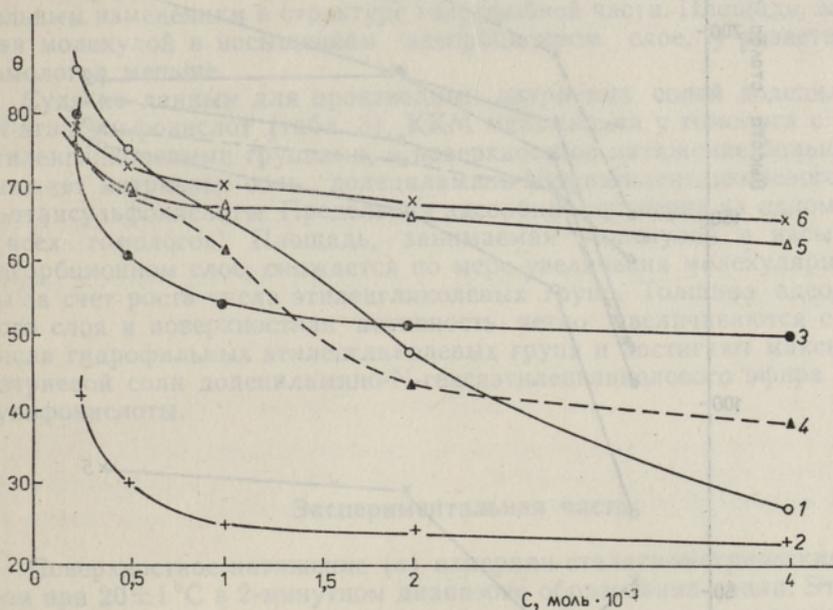


Рис. 2. Краевые углы смачивания для ПАВ типа натриевых солей октил- (1), децил- (2), додецил- (3), 1-метилундецил- (4), тетрадецил- (5) и гексадециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислот (6).

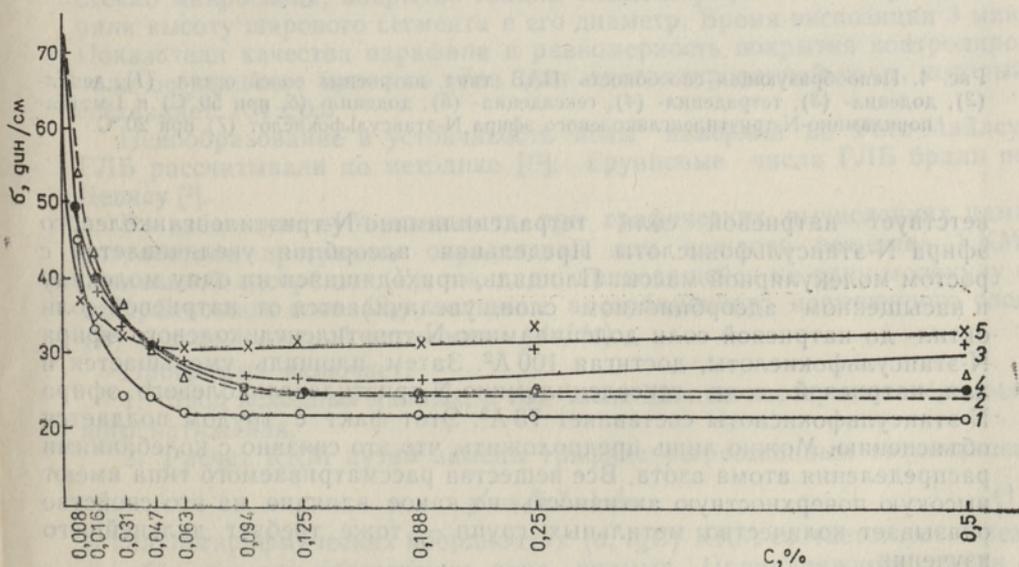


Рис. 3. Зависимости значений поверхностного натяжения от числа этиленгликолевых групп в ПАВ типа натриевых солей додецил- (1) и 1-метилундециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислот (2), додециламино-N-тетраэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислот (3), додециламино-N-пентаэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислот (4), додециламино-N-гексаэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислот (5).

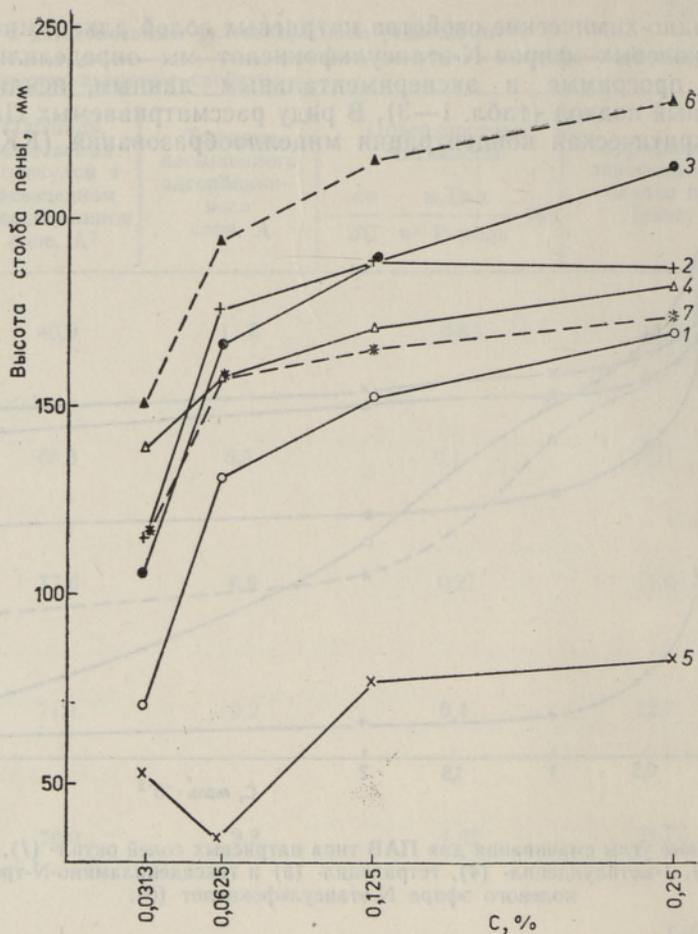


Рис. 4. Пенообразующая способность ПАВ типа натриевых солей октил- (1), децил- (2), додецил- (3), тетрадецил- (4), гексадецил- (5), додецил- (6, при 50 °С) и 1-метилнониламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислота (7) при 20 °С.

ветствует натриевой соли тетрадециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислота. Предельная адсорбция увеличивается с ростом молекулярной массы. Площадь, приходящаяся на одну молекулу в насыщенном адсорбционном слое, увеличивается от натриевой соли октил- до натриевой соли додециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислота, достигая 100 \AA^2 . Затем площадь уменьшается и для натриевой соли гексадециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислота составляет 73 \AA^2 . Этот факт с трудом поддается объяснению. Можно лишь предположить, что это связано с колебаниями распределения атома азота. Все вещества рассматриваемого типа имеют высокую поверхностную активность, но какое влияние на это свойство оказывает количество метильных групп — тоже требует дальнейшего изучения.

Наибольшей смачивающей способностью обладают натриевые соли децил- и додециламино-N-триэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислота, для которых значения ГЛБ составляют 23—24 ед. (табл. 1). Поэтому рекомендации многих авторов о классификации ПАВ по значениям ГЛБ в данном случае не оправдывают себя [10].

Сравнивая данные для прямоцепочечных гомологов и для разветвленных (табл. 2), можно видеть, что первые больше снижают поверхностное натяжение, а вторые имеют наименьшие значения ККМ при максимальной молекулярной массе. Это можно объяснить тем, что разветвленность увеличивает растворимость высших гомологов. Предельная адсорбция на одинаковом уровне и мало чувствительна к незначительным изменениям в структуре гидрофобной части. Площадь, занимаемая молекулой в насыщенном адсорбционном слое, у разветвленных гомологов меньше.

Судя по данным для производных натриевых солей додециламино-N-этансульфокислот (табл. 3), ККМ минимальна у гомолога с шестью этиленгликолевыми группами, а поверхностное натяжение больше всего снижает натриевая соль додециламино-N-триэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты. Предельная адсорбция примерно на одном уровне у всех гомологов. Площадь, занимаемая молекулой в насыщенном адсорбционном слое, снижается по мере увеличения молекулярной массы за счет роста числа этиленгликолевых групп. Толщина адсорбционного слоя и поверхностная активность четко увеличиваются с ростом числа гидрофильных этиленгликолевых групп и достигают максимума у натриевой соли додециламино-N-гексаэтиленгликолевого эфира N-этансульфокислоты.

Экспериментальная часть

Поверхностное натяжение (σ) измеряли стагмометрическим способом при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ в 2-минутном диапазоне образования капли. Это время достаточно для установления равновесия. Зависимость поверхностного натяжения от концентрации рассчитывали по формуле $\sigma = f(C)$ [11].

Краевой угол смачивания (Θ) для водных растворов ПАВ типа I определяли путем проектирования на экран капли, нанесенной на стекло микроскопа, покрытое тонким слоем парафина. На экране измеряли высоту шарового сегмента и его диаметр. Время экспозиции 3 мин. Показатели качества парафина и равномерность покрытия контролировали по величине краевого угла для дистиллированной воды, который составляет $104 \pm 0,5^\circ$.

Пенообразование и устойчивость пены измеряли по Росс-Майлсу. ГЛБ рассчитывали по методике [12]. Групповые числа ГЛБ брали по Девису [2].

Во избежание субъективности при графических вычислениях нами разработана программа определения для каждого вещества ККМ, предельной адсорбции (Γ), площади, приходящейся на одну молекулу в адсорбционном слое (S_0), толщины адсорбционного насыщенного слоя (\bar{A}) и поверхностной активности ($d\sigma/dc$).

Программа включает:

1. Ввод исходных данных, в том числе данных изотермы поверхностного натяжения.
2. Расчет ККМ путем замены графика регрессионным выражением

$$y' = A_1 X_i + A_0. \quad (1)$$

В полулогарифмических координатах (σ , $\lg C$) ККМ соответствует отрезку абсциссы при пересечении двух прямых. Принадлежность точки к второй прямой определяется из условия

$$[\text{mod}(x_{i+1}) - x_i - f] < 0, \quad (2)$$

где f принимает значения от 10^{-2} до 10^{-1} . Выполнение условия (2) означает переход данной и последующих за ней точек на вторую прямую.

3. Расчет величины предельной адсорбции путем замены касательной к кривой $\sigma=f(C)$ производной, определяемой регрессионным выражением

$$A_i = \frac{A_1 X_i}{(A_1 X_i + A_0)^2} \quad (3)$$

При этом

$$A = -C \frac{d\sigma}{dc} \quad (4)$$

Используя уравнение адсорбции Гиббса, получаем

$$\Gamma = \frac{C}{-RT} \cdot \frac{d\sigma}{dc} = -\frac{C}{RT} \left(-\frac{A}{C} \right) = \frac{A}{RT} \quad (5)$$

4. Расчет величины предельной адсорбции по преобразованному уравнению Лэнгмюра:

$$\frac{C}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty K} + \frac{1}{\Gamma_\infty} \cdot C, \quad (6)$$

где Γ_∞ — предельная адсорбция, K — константа Лэнгмюра.

5. Расчет площади, занимаемой одной молекулой в поверхностном слое, и толщины адсорбционного слоя по соотношениям

$$S_0 = \frac{1}{N \cdot \Gamma_\infty} \quad (7)$$

и

$$\sigma = \frac{\Gamma_\infty \cdot N}{d}, \quad (8)$$

где N — число Авогадро, а d — плотность при 20 °С.

6. Расчет поверхностной активности $d\sigma/dC$ по уравнениям (4) и (5).

Предложенная программа позволяет дать сравнительную оценку ПАВ и приблизиться к решению задачи влияния отдельных функциональных групп на коллоидно-химические свойства.

Выводы

1. Сочетание в гидрофильной части молекулы ПАВ нескольких функциональных групп — третичной аминогруппы, сульфогруппы и полиэтиленгликолевой с содержанием этиленгликолевых групп не более шести — обеспечивает их хорошие поверхностно-активные свойства и поверхностную активность.

2. Разработана программа, позволяющая по данным измерений зависимости поверхностного натяжения водных растворов ПАВ от их концентрации определять поверхностную активность, ККМ, площадь, занимаемую молекулой в адсорбционном слое, предельную адсорбцию и толщину адсорбционного слоя.

3. Новые ПАВ типа натриевых солей алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислот обладают хорошими смачивающими и пенообразующими свойствами как в дистиллированной, так и в жесткой воде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С., Томсон Р. Соли алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-этансульфокислоты в качестве поверхностно-активных веществ для смачивателей. — Открытия, изобретения, 1985, № 17, 86—87, авт. свид. СССР, № 1154270.

2. Файнгольд С. И., Кууск А. Э., Кийк Х. Э. Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ. Таллин, 1984, 43, 123.
3. Файнгольд С., Кууск А. Амфолитные поверхностно-активные вещества. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1985, 34, № 3, 210—220.
4. Томсон Р., Файнгольд Я. Синтез натриевых солей алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-этансульфоокислот. — Изв. АН ЭССР. Хим., 1987, 36, № 4, 250—260.
5. Томсон Р., Файнгольд С., Маспанов Н. Коллоидно-химические свойства *n*-алкиламиноэтилсульфатов и -сульфонатов. — Изв. АН ЭССР. Хим., Геол., 1976, 25, № 3, 193—198.
6. Файнгольд С., Томсон Р., Маспанов Н. Синтез и коллоидно-химические свойства *n*-алкиламиноэтилсульфатов и *n*-алкиламиноэтилсульфонатов. — Масл.-жир. пром-сть, 1976, № 10, 22—26.
7. Томсон Р., Файнгольд С., Ройз Д., Корв М. Динатриевые соли 1-аминоалкил-N,N-бис(ω-этансульфоокислоты) в качестве амфолитных бифункциональных ПАВ. — Открытия, изобретения, 1981, № 9, 89—90, авт. свид. СССР № 810680.
8. Томсон Р., Файнгольд С. Получение и свойства поверхностно-активных веществ типа динатриевых солей 1-аминоалкил-N,N-бис(ω-этансульфоокислоты). — Ж. прикл. хим., 1984, № 9, 2040—2046.
9. Файнгольд С., Лаан В. Поверхностно-активные свойства натриевых солей алкиламино-N-полиэтиленгликолевых эфиров N-карбоновых кислот. — Коллоидн. ж., 1983, 45, № 4, 715—721.
10. Шенфельд Н. Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М., 1982, 188.
11. Абрамсон А. А. Поверхностно-активные вещества, свойства и применение. Л., 1975, 50.
12. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. М., 1979.

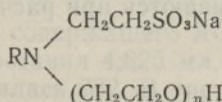
Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
23/II 1987

Rutt TOMSON, J. FAINGOLD

ALKÜÜLAMINO-N-POLÜETÜLEENGLÜKOOLI N-ETAANSULFOHAPPE NAATRIUMISOOLA TÛÜPI UUTE PINDAKTIIVSETE AINETE KOLLOIDKEEMILISED OMADUSED

Artikkel on pühendatud alküülamino-N-polüetüleenglükooli N-etaansulfohappe naatriumisoola tüüpi uute pindaktiivsete ainete kolloidkeemiliste omaduste uurimisele. Nimetatud pindaktiivsete ainete üldine valem on

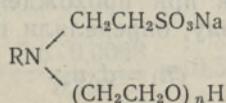


On välja selgitatud, et nimetatud pindaktiivsetel ainetel on hea pindaktiivne ja madal KKM väärtus. Neid võib edukalt kasutada märgajatena ja vahutekitajatena.

Rutt TOMSON, Ya. FAINGOLD

COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF SODIUM SALTS OF ALKYLAMINO-N-POLYETHYLENE GLYCOL ETHERS OF N-ETHANESULFOACID

Surface-active properties of novel surfactants of the type of sodium salts of alkylamino-N-polyethylene glycol ethers of N-ethanesulfoacid of a general formula



have been examined.

A programme for evaluating adsorptive properties of the novel compound has been elaborated. It has been shown that surfactants of this type have high surface activity and low values of CMC. They can be used as wetting and foaming agents.