

С. ФАЙНГОЛЬД, А. КУУСК

АМФОЛИТНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА *

(Представил О. Эйзен)

В основу данной работы положены результаты исследований синтеза амфолитных поверхностно-активных веществ (АмПАВ), проводимых в секторе поверхностно-активных веществ Института химии АН ЭССР, и результаты проработки библиографии по этому вопросу, насчитывающей свыше 1500 названий (подробнее см. [1]).

В настоящее время в общем объеме мирового производства ПАВ доля АмПАВ составляет не более 0,5%, а их стоимость превышает стоимость типичных ПАВ в 5—6 раз, тем не менее интерес к этой группе соединений стремительно растет. Этот интерес обусловлен большим разнообразием структур АмПАВ, рядом их специфических свойств и многофункциональностью применения. Главные достоинства АмПАВ связаны с биологической активностью, диспергирующей, комплексообразующей, гомогенизирующей и совмещающей способностями в отношении почти всех органических и неорганических компонентов, применяемых в чистящих, моющих, косметических и т. д. составах.

Несмотря на то, что АмПАВ имеют много преимуществ перед типичными анионными ПАВ, прогнозировать их столь широкое распространение, какое получили последние, нельзя. Сдерживающими факторами здесь являются многостадийность синтеза АмПАВ и высокая стоимость ингредиентов.

АмПАВ принадлежит будущее в областях, где они проявляют присущие им специфические положительные свойства и где эффект от их применения по экономическим или экологическим соображениям себя оправдывает. Например, доля АмПАВ в косметической промышленности США превышает уже 30%.

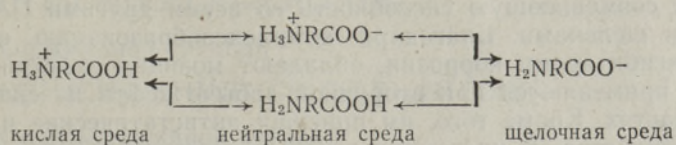
Благодаря упомянутым свойствам АмПАВ, их синергизму с ПАВ общего назначения и совмещающей способности можно ожидать, что создание композиций с другими, дешевыми ПАВ станет в будущем основным направлением применения АмПАВ. К примеру, такими композициями будут бесфосфатные моющие средства, детские шампуни, косметические средства и т. д.

В общем виде АмПАВ могут быть представлены формулой $R \begin{matrix} \nearrow B^+ \\ \searrow A^- \end{matrix}$.

В их молекулах имеются гидрофобный радикал $C_9—C_{19}$ и гидрофильная часть, содержащая в простейшем случае одну группу, способную быть акцептором протона (основную группу, B^+) и приобретать в результате положительный заряд, и протонодонорную группу (кислотную группу, A^-), которая в результате диссоциации может заряжаться отрицательно. В изоэлектрическом диапазоне молекулы АмПАВ пред-

* Текст доклада на VI Всесоюзной конференции по поверхностно-активным веществам в Волгодонске, сентябрь 1984 г.

ставляют собой диполярные ионы (цвиттер-ионы) или же нейтральные молекулы, так что ионизационная схема для АмПАВ тождественна схеме для простых амфолитов:



В зависимости от структуры амфолита отщепление протона от полностью протонизированного амфолита происходит через цвиттер-ион или через молекулярный ион молекулы.

Сравнение АмПАВ в цвиттер-ионной форме с неионогенными ПАВ неправомерно, так как общий заряд молекулы остается высоким, а у неионогенных ПАВ он отсутствует.

В роли катионной группы обычно выступают первичная, вторичная или третичная аминогруппы (с возможностью замены азота серой, фосфором, мышьяком и т. д.), а в роли анионной группы — карбоксильная, сульфонатная, сульфозэфирная и фосфоркислотные группы.

Дискуссионным остается перечень ПАВ, которые относятся к АмПАВ. Ориентировочно можно использовать постулаты, выдвинутые в [2], где к АмПАВ (с одной кислотной и одной основной группами) причисляют вещества в зависимости от их кислотных и основных констант диссоциации (K_a и K_b):

1. Вещество является амфолитом, если величины констант ионизации кислотной и основной групп относительно низкие и не слишком различающиеся по величине, например: $K_a \simeq K_b \simeq 10^{-3} - 10^{-7}$.
2. Вещество не является амфолитом, если значения обеих констант высокие.
3. Вещество не является амфолитом, если одна константа значительно больше другой.

Ряд соединений, которые традиционно считают АмПАВ, не могут быть отнесены в этот класс ПАВ, так как они не способны выступать в качестве донора или акцептора протона. В частности, алкилбетаины (напр., $\text{RN}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{COO}^-$) не могут отдавать протон основанию и выступать как кислоты. В то же время алкиламиносульфонаты (напр., $\text{RNHC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$) выступают как анионные ПАВ, так как их катионная форма не реализуется вследствие высокой кислотности сульфокислотной группы.

Учитывая изложенное выше, АмПАВ можно классифицировать как класс цвиттер-ионных ПАВ (ЦПАВ), где алкилбетаины и алкиламиносульфонаты (сульфаты, фосфаты) являются предельными структурами. Положение усложняется, естественно, при наличии нескольких основных групп и промежуточных функциональных групп. Поэтому общий класс ЦПАВ можно разделить на три группы:

1. Катионно-ориентированные ЦПАВ (напр., алкилбетаины).
2. Анионно-ориентированные ЦПАВ (напр., алкиламиносульфонаты).
3. Истинно амфолитные ЦПАВ (алкиламинокарбоновые кислоты, алкиламинофенолы, алкилимидазолины).

При внутригрупповой классификации ПАВ ориентиром служат структурные различия, т. е. химическое строение. По этому принципу и по некоторому сходству в поведении АмПАВ можно разделить на пять основных групп: 1) алкиламинокарбоновые кислоты; 2) алкилбетаины; 3) алкилимидазолиновые ПАВ; 4) алкиламиноалкансульфонаты, -сульфаты и т. д.; 5) полимерные АмПАВ.

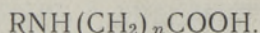
Алкиламинокарбоновые кислоты (ААКК)

Большинство ААКК проявляет наряду с высокими технологическими свойствами совмещающую способность со всеми другими ПАВ, электролитами и щелочами. Благодаря комплексообразованию они могут служить ингибиторами коррозии, обладают моющим действием в морской воде, применяются при вторичной добыче нефти из скважин и в других областях. Кроме того, им присущи антистатические и дезинфицирующие свойства. В настоящее время обнаружено [3], что последние обусловлены гидрохлоридными солями остатков алкиламинов и алкилполиаминов, применяемых при синтезе ААКК. Свойства ААКК сильно зависят от рН среды. Так, в сильнокислой среде они становятся катионными ПАВ и действуют в этих условиях как смягчители, проявляя к тому же бактерицидные свойства. В нейтральной и слабощелочной средах повышается эффективность очистки и пенообразования.

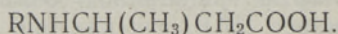
Изоэлектрическая точка алкиламинокарбоновых кислот определяется как центр широкой зоны величин рН, где амфолит практически полностью выступает в форме цвиттер-иона, например, $\text{RN}^+\text{H}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{COO}^-$. Так, для N-додецил-β-аланина в диапазоне рН 4,3—7,7 около 98% молекул находятся в диполярной форме. Катионактивные свойства этого вещества проявляются полностью при рН около 2, а анионактивные при рН около 11.

В зависимости от присутствия в молекуле ААКК различных функциональных групп существующие АмПАВ этого типа можно условно разделить на десять подклассов.

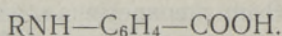
1. Простейшие ААКК. Они могут быть представлены общей формулой



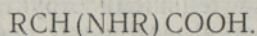
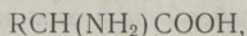
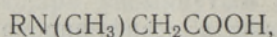
Алкильный радикал амина обычно прямоцепочечный, а короткая углеводородная цепь между аминной группой и карбоксильной иногда имеет разветвленный характер



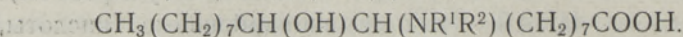
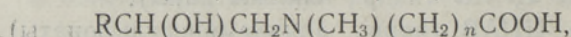
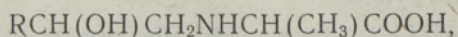
2. Алкиламинофенилкарбоновые кислоты



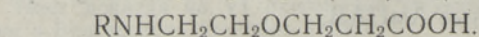
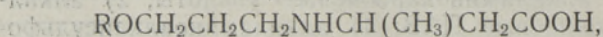
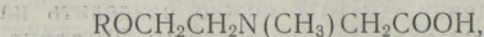
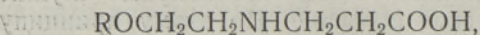
3. ААКК с первичной, вторичной и третичной аминогруппами



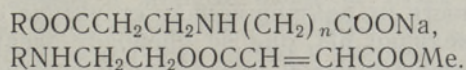
4. ААКК с гидроксильной группой



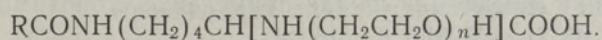
5. ААКК с эфирной группой



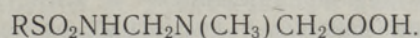
6. ААКК со сложноэфирной группой



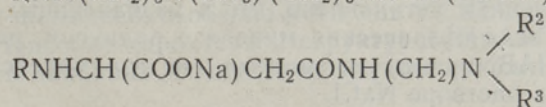
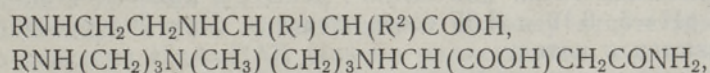
7. ААКК с амидной группой



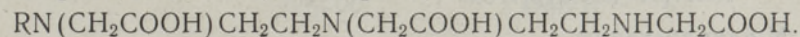
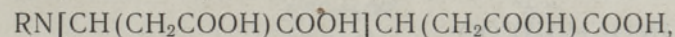
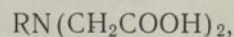
8. ААКК с сульфамидной группой



9. Вещества с двумя и более аминогруппами и амидогруппами



10. Вещества с несколькими гидроксильными и аминными группами



Алкилбетаины (АБ)

АБ получили свое название от бетаина $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+\text{CH}_2\text{COO}^-$, обнаруженного более 100 лет назад в соке сахарной свеклы (*Beta vulgaris*). Позднее все родственные соединения с четвертичной аммониевой группой и одним кислотным остатком стали называться бетаинами.

Молекула АБ выступает как цвиттер-ион в широкой зоне величин рН. Это катионно-ориентированное ЦПАВ, так как его четвертично-алкилзамещенная аммониевая (или фосфониевая и др.) группа не способна при добавлении щелочи превращаться в незаряженную аминогруппу. Поэтому его щелочные соли неизвестны. Присоединением кислоты ионизация кислотной группы ($-\text{COO}^-$) может быть подавлена. Кислотные соли, как катионная форма АБ, известны.

АБ начиная с C_8 широко используются за рубежом в качестве биологически мягких ПАВ в шампунях, в косметических препаратах, в моющих средствах общего назначения и т. д. К бетаинам относятся и природные вещества, такие как α -лецитин, нарцеин, ацилкарнитины и др., широко распространенные в животном и растительном мире.

В отличие от других АмПАВ, АБ растворяются в широком интервале рН. Наличие четвертичного атома азота обуславливает их бактерицидное действие, поэтому их можно считать наиболее близкими к катионным ПАВ или даже переходным классом от амфолитных к катионным ПАВ.

Отличительными особенностями АБ являются: диспергирование кальциевых мыл, накипей, осадков и красок; высокая совместимость с неорганическими соединениями; ингибирование коррозии; дезинфицирующие свойства. Применяются в средствах для мойки в холодной и в высокожесткой воде, в гальванотехнике, в производстве суперфосфата и во многих других экстремальных условиях. В этом отношении выделяются сульфобетаины, превосходящие по многим свойствам обычные АБ. Свойства сульфобетаинов и аналогичных им ПАВ

мало зависят от температуры, рН среды и от ионной силы раствора. В результате электронейтральности их цвиттер-ионная структура сохраняется по всей длине шкалы величин рН, они не проводят электрический ток, не изменяют электрофоретической подвижности белков и не взаимодействуют с ионообменными смолами. По этим причинам и по инертности в отношении белков они нашли применение в биохимии как солидilizаторы при их разделении и очистке.

Амидобетаины, благодаря мягкому действию, которое они оказывают на кожу и волосы, а также дезинфицирующему и антистатическому эффекту, нашли широкое применение в косметике, особенно в производстве шампуней.

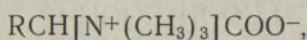
Изоэлектрические точки для октил-, децил- и додецилбетаинов находятся при рН=5, 6,10 и 6,65 соответственно. При более низких рН АБ перемещаются к катоду.

Фотометрическим изучением установлено, что в разбавленных растворах АБ существуют в виде сферических мицелл с радиусом, равным длине одной молекулы ПАВ, причем эти мицеллы не взаимодействуют между собой в воде или в растворе NaCl.

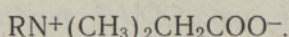
По методам синтеза АБ можно разделить на 5 основных групп.

1. Алкилбетаины:

а) С-алкилбетаины

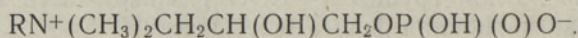
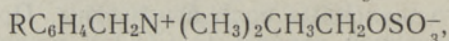
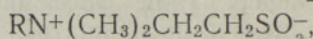
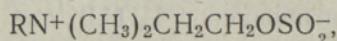


б) N-алкилбетаины

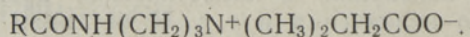


Гидрофобный радикал может быть алифатического или алифатическо-ароматического характера, часто он содержит гидроксильную группу. Метильные группы могут быть заменены этильными или пропильными, но это вызывает затруднения при бетаинизации, которая обычно проводится хлоруксусной кислотой.

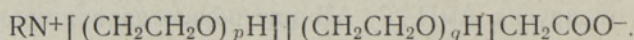
2. Сульфит, сульфо-, сульфат- и фосфатбетаины:



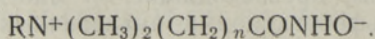
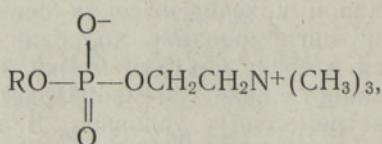
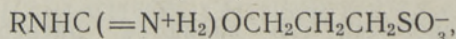
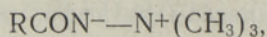
3. Амидобетаины



4. Оксиэтилированные бетаины



5. Другие цвиттер-ионные ПАВ:



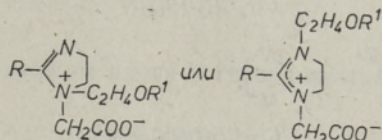
Основным сырьем для получения АБ служат вторичные и третичные амины и жирные кислоты. Реже используются алкилбензилхлориды, алкилпиридины, алкилсульфонаты, ω-галоидозамещенные жирные кислоты, первичные амины и спирты.

Производные алкилимидазолинов (ИмАмПАВ)

Хотя в последнее время показано, что структура многих выпускаемых ИмАмПАВ не циклическая, а линейная, тем не менее им присущи высокие технологические свойства. Кроме того, они отличаются антистатическими, бактерицидными, смягчающими эффектами и совместимостью с мылом и другими ПАВ.

Благодаря низкой токсичности и полному отсутствию раздражающего действия ИмАмПАВ широко применяются для изготовления детских шампуней, особенно в Англии и США.

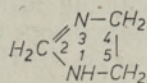
Наиболее характерной структурой ИмАмПАВ является такая, в которой анионные и катионные группы приблизительно равносильны:



где R — углеводородный радикал C₇—C₁₇, R¹ — H, Na, CH₂COOMe.

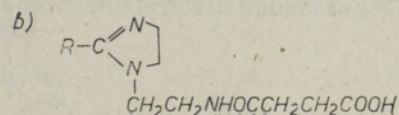
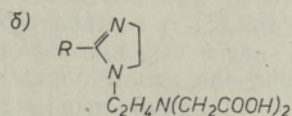
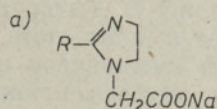
Сбалансированность ионизирующих групп обеспечивает этим соединениям хорошие санитарно-гигиенические и технологические свойства.

ИмАмПАВ являются производными 4,5-дигидро-1,3-диазола или 4,5-дигидроимидазола

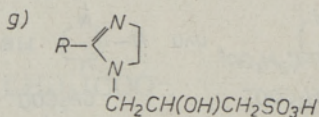
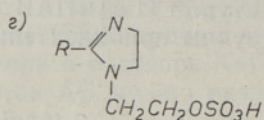
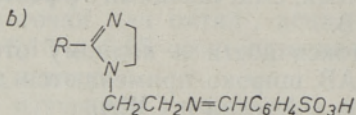
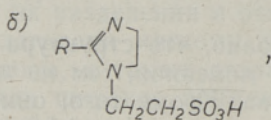
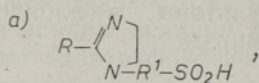


По структуре и методам синтеза их можно разделить на два основных класса — небетайнные и бетайнные, каждый из которых включает соединения карбоксилатного и сульфо- или сульфозфирного характера.

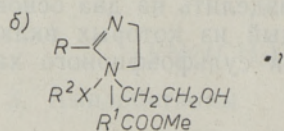
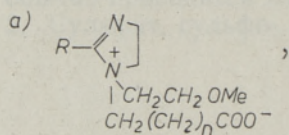
1А. • Карбоксинибетайнные ИмАмПАВ:



1Б. Сульфо- и сульфатнебетаинные ИМАМПАВ:

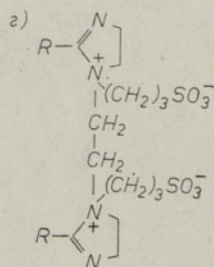
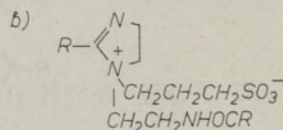
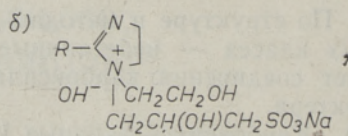
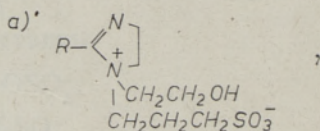


2А. Карбоксибетаинные ИМАМПАВ:



где R^2X — OH^- , или $C_{12}H_{25}OSO_3^-$, или $C_{11}H_{23}CON(C_2H_4OH)C_2H_4OSO_3^-$ и т. д.

2Б. Сульфо- и сульфат-бетаинные ИМАМПАВ:

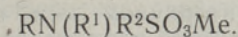


ИмАмПАВ применяются для изготовления шампуней, как антистатики и ингибиторы коррозии. Они являются смягчителями текстильных материалов, чистящими и моющими средствами.

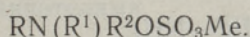
Алкиламиноалкансульфонаты, -сульфаты (АААС₁ и АААС₂ соответственно и т. д.)

В зависимости от кислотных и основных групп, их количества и констант ионизации эти вещества можно разделить на пять основных групп.

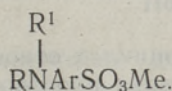
1. Соли АААС₁



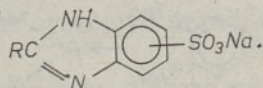
2. Соли АААС₂



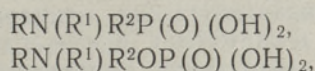
3. Производные ароматических аминосульфокислот



4. Аминосульфаты с атомом азота в гетероциклах



5. Другие аминосоединения (фосфаты, фосфонаты и т. д.)

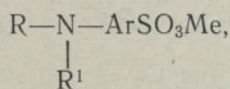


где R — длинный углеводородный радикал, R¹ — короткий углеводородный радикал, R² — короткий двухвалентный радикал.

Анионно-ориентированные ЦПАВ легко переходят в цвиттер-ионную форму, что позволяет легко выделять их в чистом виде. Константа ионизации кислотной группы гораздо больше, чем основной. Однако в случае нескольких основных групп и при наличии рядом с кислотной группой других гидрофильных групп (гидроксильной, эфирной и т. д.) они по свойствам и областям применения приближаются к АмПАВ. Хотя в кислых средах в катионную форму эти ЦПАВ не переходят, они все же обладают некоторыми бактерицидными свойствами.

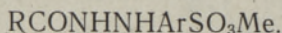
Основными представителями АААС₁ являются производные 2-аминоэтансульфокислоты (таураты). В Институте химии АН ЭССР синтезировано много веществ этого типа, в том числе таких, у которых водород при азоте заменен различными функциональными группами. Они могут применяться в косметических препаратах, в композициях для мытья посуды, как смачиватели при изготовлении кинофотоматериалов, как ингибиторы коррозии и т. д. Они обладают хорошей способностью диспергировать кальциевые мыла и устойчивостью к солям жесткости воды. Их растворимость обеспечивает наличие в молекуле дополнительных гидрофильных групп.

Ароматические аминосульфокислоты представлены меньшим числом производных. Их формула



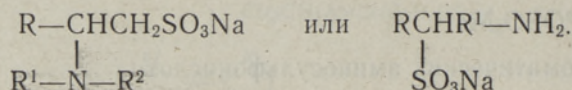
где Ar — ароматический или алифатно-ароматический двухвалентный радикал, R и R¹ — алифатические радикалы.

К ним относятся также вещества с гидразидной группой

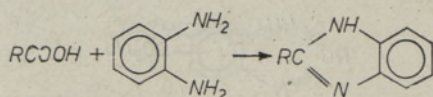


N-Бензил- и N-дибензилсульфаниловые кислоты и их соли, а также сульфонируемые фенолгидразиды жирных кислот производятся за рубежом в промышленном масштабе.

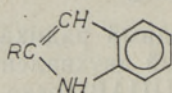
Известно также значительное число ЦПАВ с основным азотом и сульфогруппой, не являющихся N-алкилпроизводными низкомолекулярных аминоалкан- или аминоарилсульфо кислот. Они имеют различное строение — с атомом азота в первичном, вторичном или третичном положении, с сульфогруппой в конце гидрофобной цепи или в середине ее и т. п. Например,



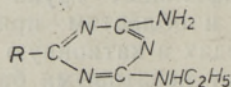
К аминосульфатам с атомом азота в гетероциклах относятся производные имидазолинов. Кроме них, имеют значение производные ароматических 1,2-диаминов. Например, 2-замещенные бензимидазолы



Встречаются 2-замещенные индолы

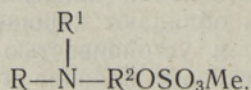


и 2-алкил-4,6-диамино-1,3,5-триазины

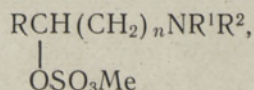


Аминосульфаты менее распространены, чем их аналоги с сульфогруппой. Они представлены в основном двумя типами.

1. Сульфаты низкомолекулярных аминспиртов, замещенные длинным алкильным радикалом



2. Сульфаты ненасыщенных или гидроксилсодержащих длинноцепочечных аминов



где R — длинноцепочечный радикал, а R¹ и R² — короткие алкильные радикалы или водород.

Эти вещества имеют промышленное значение и выпускаются различными фирмами под названиями «Duponol», «Sulframin», «Detergent D» и т. д. Они применяются в текстильной промышленности и при изготовлении кинофотоматериалов.

Представляют интерес вещества, в которых в качестве основной группы применяется амин или его производные, а в качестве кислотной — производные фосфорных кислот. Как и их аналоги с амидной группой, они в основном являются неполными эфирами ортофосфорной кислоты или алкилфосфоновых кислот.

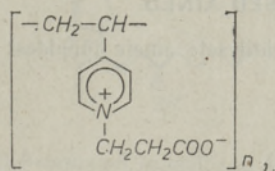
Специфические свойства этих ПАВ позволяют надеяться, что они найдут применение. Они обладают бактерицидным действием и, в зависимости от длины алкильного радикала, могут быть эмульгаторами или смачивателями.

Полимерные АмПАВ (ПАМПАВ)

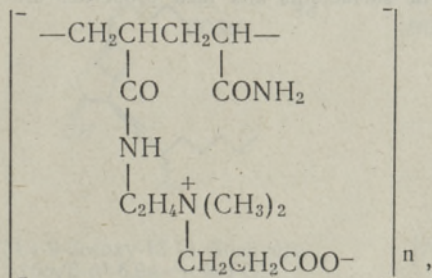
Из-за отсутствия достаточных литературных данных невозможно, к сожалению, составить детальную классификацию ПАМПАВ не только по структуре, но и по свойствам. Разделим их пока на три основные группы:

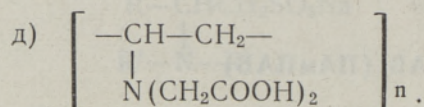
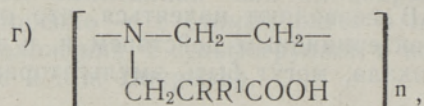
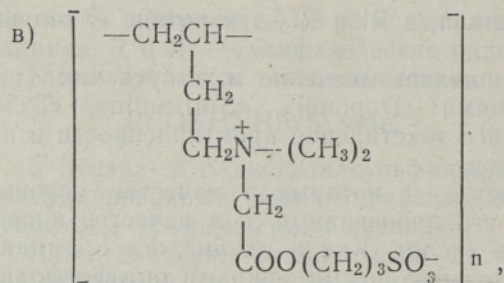
1. Природные, к которым относятся белки, протеины, нуклеиновые кислоты и т. д.
2. Модифицированные природные. Сюда можно отнести
 - а) олигомерные гидролизаты белковых веществ,
 - б) сульфатированный хитин,
 - в) продукты последовательной ступенчатой конденсации аминов, формальдегида, альбумина и жирных кислот.
 - г) производные целлюлозы, полученные введением карбоксильных и диэтаноламиноэтильных групп.
3. Синтетические. В их молекулах могут сочетаться структурные признаки всех приведенных выше классов АмПАВ. Приведем наиболее распространенные синтетические ПАМПАВ:

а)



б)





Полимерные АМПАВ применяются как антистатики, дезинфицирующие агенты, диспергаторы, эмульгаторы и т.д. Весьма интересным направлением является применение ПАМПАВ для разделения сложных смесей электролитов и в химиотерапии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Файнгольд С., Кууск А., Кишк Х. Химия анионных и амфолитных азотсодержащих ПАВ. Таллин, 1984.
2. Moore, C. D., Hardwick, R. S. Ampholytic surface active agents. — Chem. Ind., 1963, N 8, 1268—1269.
3. Лиманов В. Е., Иванов С. Б., Сукласян А. Н., Скворцова Е. К. Синтез и анти-микробная активность соединений, полученных из высших алкиламинов. — Хим.-фарм. ж., 1980, 14, № 5, 23—26.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
29/X 1984

S. FAINGOLD, A. KUUSK

AMFOLÜTSED PINDAKTIIVSED AINED

On esitatud ülevaade enamlevinud amfolüütsete pindaktiivsete ainete tüüpidest ja nende omadustest.

S. FAINGOLD, A. KUUSK

AMPHOLYTIC SURFACE ACTIVE AGENTS

The most widespread types of ampholytic surfactants and their properties are reviewed.