

Рутт ТОМСОН, С. ФАЙНГОЛЬД, Н. МАСПАНОВ

КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА n-АЛКИЛАМИНОЭТИЛСУЛЬФАТОВ И -СУЛЬФОНАТОВ

1. Поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования и эмульгирующая способность

Данные о коллоидно-химических свойствах *n*-алкиламиноэтилсульфатов и -сульфонатов в литературе отсутствуют. Для изучения этих свойств синтезированы члены гомологических рядов *n*-алкиламиноэтилсульфатов и -сульфонатов с длиной алкильной цепи C_6 — C_{12} . Чистота полученных препаратов проверена химическими и спектральными анализами. Исследовались натриевые соли:

n-гексиламиноэтилсульфата, *n*-октиламиноэтилсульфата, *n*-дециламиноэтилсульфата, *n*-додециламиноэтилсульфата, метилдециламиноэтилсульфата, *n*-гексиламиноэтилсульфоната, *n*-октиламиноэтилсульфоната, *n*-дециламиноэтилсульфоната, *n*-додециламиноэтилсульфоната, метилдодециламиноэтилсульфоната.

Широкая область применения поверхностно-активных веществ (ПАВ) не позволяет выделить какой-нибудь один показатель коллоидно-химических свойств, с помощью которого можно было бы однозначно охарактеризовать изучаемые ПАВ. Наиболее показательной является совокупность коллоидно-химических свойств и в первую очередь поверхностное натяжение, критическая концентрация мицеллообразования и эмульгирующая способность растворов ПАВ.

Поверхностная активность. Поверхностное натяжение водных растворов *n*-алкиламиноэтилсульфатов и -сульфонатов измерялось сталагмометрически в двухсекундном и двухминутном диапазонах образования капель [1].

На рис. 1 и 2 приведены изотермы поверхностного натяжения растворов *n*-алкиламиноэтилсульфатов, а на рис. 3 и 4 — -сульфонатов на границе раздела фаз с воздухом при температурах 20 и 50 °С. Для высших гомологов приведена лишь начальная ветвь изотермы. Это объясняется ограниченной растворимостью дециламиносульфата в холодной воде. В гомологическом ряду *n*-алкиламиноэтилсульфатов поверхностная активность возрастает с увеличением длины цепи алкильного радикала вплоть до потери ими растворимости. Поверхностная активность алкиламиноэтилсульфонатов несколько меньше, по сравнению с активностью *n*-алкиламиноэтилсульфатов. Поверхностная активность алкиламиноэтилсульфатов и -сульфонатов примерно одинакова с активностью алкиларилсульфонатов при соответствующих величинах гидрофобной части молекул.

Поверхностное натяжение растворов *n*-алкиламиноэтилсульфатов уменьшается с повышением температуры. Такая зависимость не наблюдается для *n*-алкиламиноэтилсульфонатов.

Исследования поверхностного натяжения растворов *n*-дециламиноэтилсульфатов и *n*-метилдециламиноэтилсульфатов показали, что метильная группа при атоме азота существенно не влияет на поверхностную активность препаратов. Несколько лучшими поверхностно-активными свойствами обладает *n*-метилдодэциламиноэтилсульфонат по сравнению с *n*-додэциламиноэтилсульфонатом. По-видимому, это связано с хорошей растворимостью высших гомологов, имеющих третичный атом азота.

Мицеллообразование. По данным измерений поверхностного натяжения растворов вычислены критические концентрации мицеллообразования (ККМ), которые приведены в табл. 1 [2].

ККМ, имеющие практическую ценность, проявляются у гомологов

Таблица 1

Критические концентрации мицеллообразования водных растворов Na-солей алкиламиноэтилсульфатов и -сульфонатов, % (раствор в дистиллированной воде)

Вещество	20 °С		50 °С	
	Время образования капли			
	2 сек	2 мин	2 сек	2 мин
<i>n</i> -Дециламиноэтилсульфонат	0,0603	0,033	0,093	0,055
<i>n</i> -Додэциламиноэтилсульфонат	—	—	0,066	0,051
Метилдодэциламиноэтилсульфонат	—	—	0,018	0,016
<i>n</i> -Октиламиноэтилсульфат	—	0,28	—	—
<i>n</i> -Дециламиноэтилсульфат	0,024	0,02	0,093	0,078
<i>n</i> -Додэциламиноэтилсульфат	—	—	0,078	0,056
Метилдециламиноэтилсульфат	—	—	—	0,076

Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения растворов *n*-алкиламиноэтилсульфатов от молекулярной массы. Время образования капли 2 мин.

1 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (20 °C), 2 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (20 °C), 3 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (20 °C), 4 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (50 °C), 5 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (50 °C), 6 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (50 °C).

Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения растворов *n*-алкиламиноэтилсульфатов от молекулярной массы. Время образования капли 2 сек.

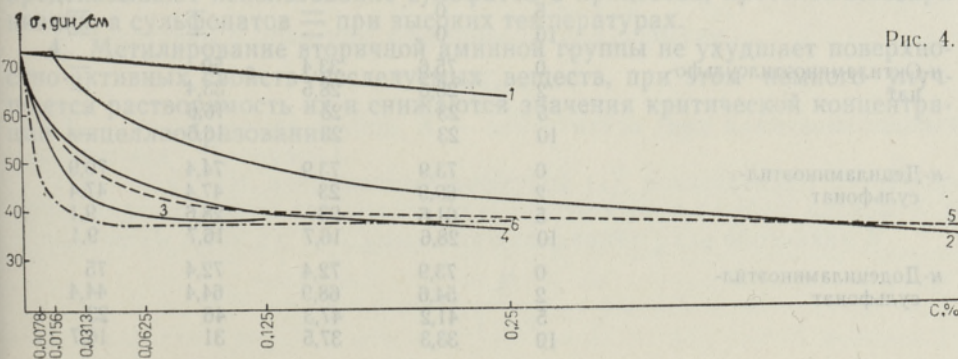
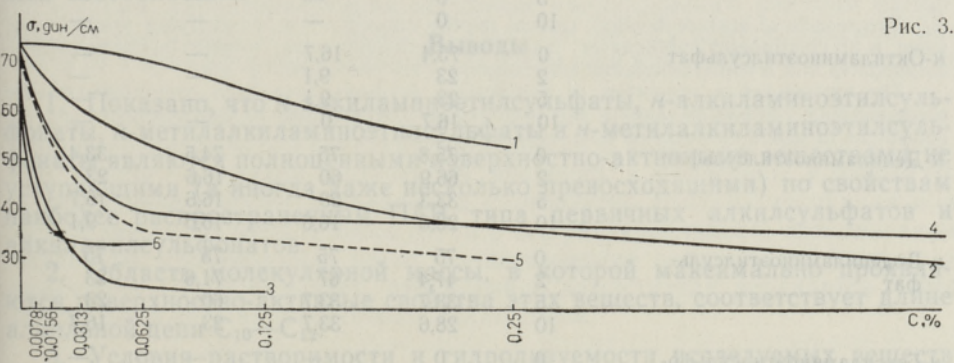
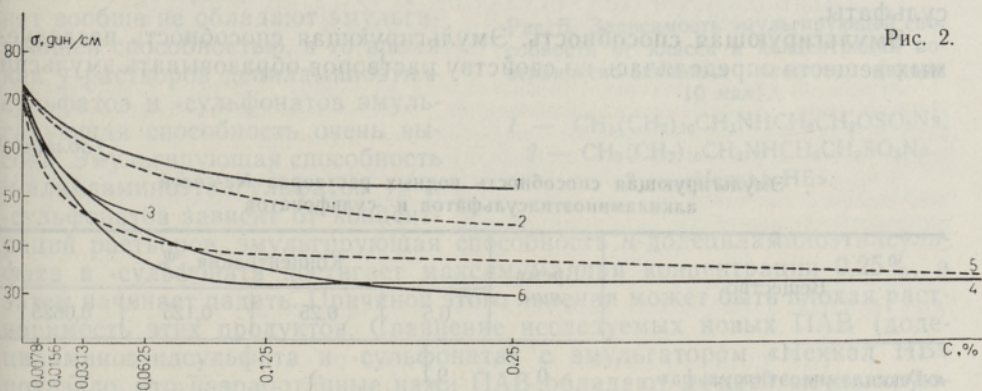
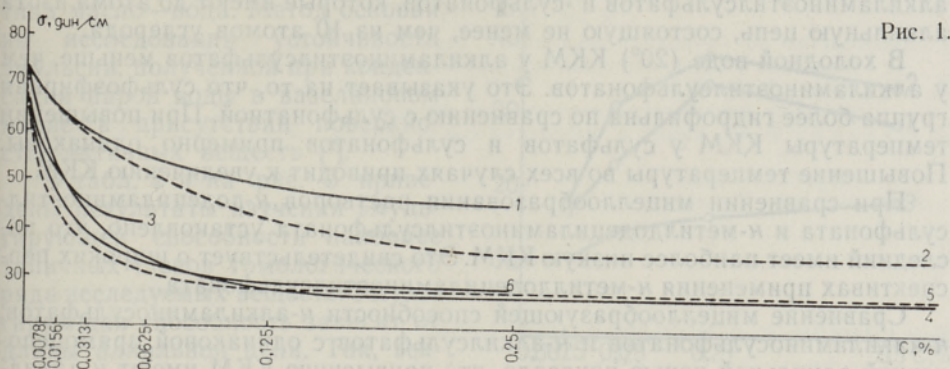
1 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (20 °C), 2 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (20 °C), 3 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (20 °C), 4 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (50 °C), 5 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (50 °C), 6 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$ (50 °C).

Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения растворов *n*-алкиламиноэтилсульфонатов от молекулярной массы. Время образования капли 2 мин.

1 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (20 °C), 2 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (20 °C), 3 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (20 °C), 4 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (50 °C), 5 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (50 °C), 6 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (50 °C).

Рис. 4. Зависимость поверхностного натяжения растворов *n*-алкиламиноэтилсульфонатов от молекулярной массы. Время образования капли 2 сек.

1 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (20 °C), 2 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (20 °C), 3 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (20 °C), 4 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (50 °C), 5 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (50 °C), 6 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ (50 °C).



алкиламиноэтилсульфатов и -сульфонатов, которые имеют до атома азота алкильную цепь, состоящую не менее, чем из 10 атомов углерода.

В холодной воде (20°) ККМ у алкиламиноэтилсульфатов меньше, чем у алкиламиноэтилсульфонатов. Это указывает на то, что сульфозфирная группа более гидрофильна по сравнению с сульфонатной. При повышении температуры ККМ у сульфатов и сульфонатов примерно одинаковы. Повышение температуры во всех случаях приводит к увеличению ККМ.

При сравнении мицеллообразования растворов *n*-додециламиноэтилсульфоната и *n*-метилдодециламиноэтилсульфоната установлено, что последний имеет наиболее низкую ККМ. Это свидетельствует о широких перспективах применения *n*-метилдодециламиноэтилсульфоната.

Сравнение мицеллообразующей способности *n*-алкиламиносульфатов, *n*-алкиламиносульфонатов и *n*-алкилсульфатов с одинаковой прямоцепочечной алкильной цепью показало, что наивысшую ККМ имеют *n*-алкилсульфаты.

Эмульгирующая способность. Эмульгирующая способность исследуемых веществ определялась по свойству растворов образовывать эмульсии

Таблица 2

Эмульгирующая способность водных растворов Na-солей
алкиламиноэтилсульфатов и -сульфонатов

Вещество	Время, мин	Концентрация, %			
		0,5	0,25	0,125	0,0625
<i>n</i> -Гексиламиноэтилсульфат	0	9,1	—	—	—
	2	0	—	—	—
	5	0	—	—	—
	10	0	—	—	—
<i>n</i> -Октиламиноэтилсульфат	0	75,4	16,7	—	—
	2	23	9,1	—	—
	5	23	9,1	—	—
	10	16,7	0	—	—
<i>n</i> -Дециламиноэтилсульфат	0	75,8	75	74,5	33,4
	2	66,9	60	16,6	23
	5	33,3	23	16,6	16,7
	10	28,6	16,6	16,6	9,1
<i>n</i> -Додециламиноэтилсульфат	0	75	75	75	75
	2	47,4	67	71,6	23
	5	33,7	33,7	60	23
	10	28,6	33,7	23	16,7
<i>n</i> -Гексиламиноэтилсульфонат	0	0	—	—	—
	2	0	—	—	—
	5	0	—	—	—
	10	0	—	—	—
<i>n</i> -Октиламиноэтилсульфонат	0	75,6	33,4	50	—
	2	28,6	28,5	33,4	—
	5	23	23	16,6	—
	10	23	23	16,6	—
<i>n</i> -Дециламиноэтилсульфонат	0	73,9	73,9	74,4	70,9
	2	69,9	23	47,4	47,4
	5	61,6	23	28,6	9,1
	10	28,6	16,7	16,7	9,1
<i>n</i> -Додециламиноэтилсульфонат	0	73,9	72,4	72,4	75
	2	54,6	68,9	64,4	44,4
	5	41,2	47,3	46	23
	10	33,3	37,5	31	16,7

типа масло—вода. Метод основан на исследовании устойчивости эмульсии, полученной при конденсации паров воды в вазелиновом масле в присутствии поверхностно-активных веществ [3].

В табл. 2 и на рис. 5 приведены результаты изучения эмульгирующей способности наиболее типичных членов гомологического ряда исследуемых веществ. Эмульгирующая способность зависит от длины алкильной цепи. Так, гексиламиноэтилсульфат и -сульфонат вообще не обладают эмульгирующей способностью, в то время как у растворов дециламиноэтилсульфатов и -сульфонатов эмульгирующая способность очень высока. Эмульгирующая способность *n*-алкиламиноэтилсульфатов и -сульфонатов зависит от концент-

раций растворов, эмульгирующая способность *n*-додециламиноэтилсульфата и -сульфоната достигает максимума при концентрации 0,25%, а затем начинает падать. Причиной этого явления может быть плохая растворимость этих продуктов. Сравнение исследуемых новых ПАВ (додециламиноэтилсульфата и -сульфоната) с эмульгатором «Неккал НБ» показало, что разработанные нами ПАВ обладают лучшей эмульгирующей способностью.

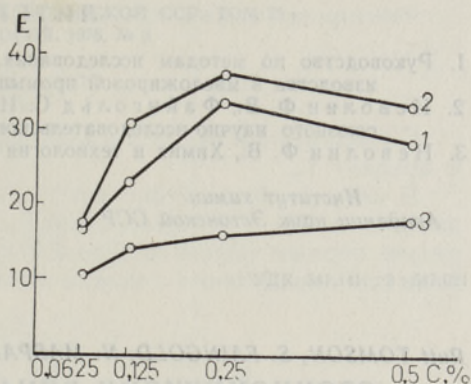


Рис. 5. Зависимость эмульгирующей способности от класса и концентрации поверхностно-активных веществ (время 10 мин).

1 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{OSO}_3\text{Na}$,

2 — $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_2\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$.

3 — «Неккал НБ».

Выводы

1. Показано, что *n*-алкиламиноэтилсульфаты, *n*-алкиламиноэтилсульфонаты, *n*-метилалкиламиноэтилсульфаты и *n*-метилалкиламиноэтилсульфонаты являются полноценными поверхностно-активными веществами, не уступающими (а иногда даже несколько превосходящими) по свойствам наиболее распространенным ПАВ типа первичных алкилсульфатов и алкиларилсульфонатов.

2. Область молекулярной массы, в которой максимально проявляются поверхностно-активные свойства этих веществ, соответствует длине алкильной цепи C_{10} — C_{12} .

3. Условия растворимости и гидролизруемости исследуемых веществ предсказывают использование сульфатов в процессах, протекающих при низких, а сульфонатов — при высоких температурах.

4. Метилирование вторичной аминной группы не ухудшает поверхностно-активных свойств исследуемых веществ, при этом немного улучшается растворимость их и снижаются значения критической концентрации мицеллообразования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Руководство по методам исследования, техникохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. IV, Л., 1963.
2. Неволлин Ф. В., Файнгольд С. И., Краль-Осикина Г. А. и др., Тр. Всесоюзного научно-исследовательского института жиров, вып. 26 (1967).
3. Неволлин Ф. В., Химия и технология синтетических моющих средств, М., 1964.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
27/V 1975

Rutt TOMSON, S. FAINGOLD, N. MASPANOV

n-ALKÜÜLAMINOETÜÜLSULFAATIDE JA *n*-ALKÜÜLAMINOETÜÜLSULFONAATIDE KOLLOIDKEEMILISED OMADUSED

Artiklis on esitatud uurimuste tulemused, mis on saadud mõningate *n*-alküülaminoetüülsulfaatide, *n*-alküülaminoetüülsulfonaatide, *n*-metüülalküülaminoetüülsulfaatide ja *n*-metüülalküülaminoetüülsulfonaatide pindpinevuse, mitsellide moodustamise kriitilise kontsentratsiooni ja emulgeerivate omaduste määramisel.

Selgitati, millistel eespool nimetatud ainete homologilise rea liikmetel on pindaktiivseid omadusi, mis vastavad sünteetiliste pesemisvahendite tootmiseks kasutatavaile pindaktiivsetele komponentidele esitatavaile nõuetele.

Rutt TOMSON, S. FAINGOLD, N. MASPANOV

THE COLLOID-CHEMICAL PROPERTIES OF *n*-ALKYLAMINOETHYLSULPHATES AND *n*-ALKYLAMINOETHYLSULPHONATES

The results of surface tension, critical micelle concentration, emulsifying properties of some *n*-alkylaminoethylsulphonates, *n*-alkylaminoethylsulphates, *n*-methylalkylaminoethylsulphonates and *n*-methylalkylaminoethylsulphates are presented.

The surface-active properties of synthesized products have been compared and the corresponding compounds among the homologous compositions of those suitable for the conditions of tenside production have been determined.