

УДК 661.185.22

## ПОВЕРХНОСТНАЯ АКТИВНОСТЬ И ТЕРМИЧЕСКАЯ СТАБИЛЬНОСТЬ СОЛЕЙ ДОДЕЦИЛСУЛЬФОКИСЛОТЫ

Л.И. Ворончихина, О.Е. Журавлёв

Тверской государственный университет  
*Кафедра органической химии*

Получены органические и неорганические соли додецилсульфокислоты. Изучены коллоидно-химические свойства их водных растворов и термическая стабильность. Установлено, что природа катиона не оказывает существенного влияния на поверхностно-активные свойства и термическую стабильность исследуемых соединений.

**Ключевые слова:** анионные ПАВ, додецилсульфаты, поверхностная активность, термическая стабильность.

Додецилсульфокислота (ДДСК) и её соли являются эффективными поверхностно-активными веществами (ПАВ) и находят самое разнообразное применение в различных отраслях промышленности [1].

Наиболее широко применяется натриевая соль ДДСК, свойства которой подробно исследованы. Соли высших алкилсульфатов часто используют в качестве исходных соединений для получения эффективных пенообразователей общего назначения как наиболее эффективные средства пожаротушения при крупных пожарах [2]. Алкилсульфаты как анионные ПАВ привлекают внимание исследователей для использования их в бинарных смесях с катионными ПАВ, поскольку обнаруживается синергизм в отношении снижения поверхностного натяжения водных растворов [3]. Кроме того, алкилсульфаты щелочных металлов являются перспективными осадителями катионных ПАВ ввиду их доступности, низкой стоимости, биологической мягкости [4].

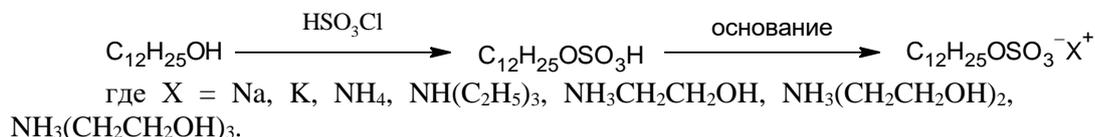
В промышленности синтетических волокон применение алкилсульфатов, в частности солей ДДСК, обусловлено использованием их в составе текстильно-вспомогательных веществ (ТВВ) для снижения трения и электризуемости волокон.

В литературе достаточно подробно исследованы неорганические соли ДДСК, однако сведения об органических солях ДДСК, их поверхностной активности и термической стабильности довольно ограничены и противоречивы.

В данной работе представлены результаты по исследованию поверхностно-активных свойств водных растворов органических солей

ДДСК в сравнении с солями неорганических катионов и изучена их термическая стабильность на воздухе.

Додецилсерную кислоту получали сульфированием додеканола хлорсульфоновой кислотой при 25–30 °С. Натриевую, калиевую, аммониевую, триэтиламмониевую, моно-, ди- и триэтаноламмониевую соли получали нейтрализацией ДДСК соответствующими основаниями. Реакция протекает по схеме:



Магниевую соль, (C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>OSO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Mg получали обменной реакцией между додецилсульфатом калия и сульфатом магния.

Чистота веществ, по данным элементного анализа, составляла 95–98%. Строение подтверждено данными ИК-спектроскопии: наблюдается интенсивная полоса поглощения, характерная для алкилсульфата, см<sup>-1</sup>; ν(SO<sub>2</sub>)<sub>асим.</sub> 1230-1220; ν(SO<sub>2</sub>)<sub>сим.</sub> 1080-1070; ν(SO) 830-820.

Додецилсерная кислота представляет собой очень гигроскопичную, сиропоподобную жидкость. Металлические и аммониевая соли хорошо кристаллизуются, имеют довольно высокие температуры плавления (табл.1). Введение органического катиона приводит к резкому снижению температуры плавления: этаноламмониевые соли ДДСК являются пастообразными веществами с температурой плавления 28–44 °С; триэтаноламмониевая соль – сиропообразная жидкость.

Заметное влияние на растворимость солей ДДСК оказывает природа катиона, из металлических солей наименее растворима магниевая соль, что, вероятно, связано с наличием двух гидрофобных радикалов в анионе, создающих стерические препятствия для гидратации катиона.

Аммониевая и в особенности этаноламмониевые соли хорошо растворяются во многих растворителях, в том числе и неполярных, что является большим преимуществом перед металлическими солями.

Поверхностно-активные свойства исследуемых солей оценивали, измеряя поверхностное натяжение методом максимального давления пузырька. Критическую концентрацию мицеллообразования (ККМ), максимальную адсорбцию (Γ<sub>м</sub>) и площадь, занимаемую молекулой в насыщенном адсорбционном слое (S<sub>0</sub>), определяли по изотерме поверхностного натяжения. Поверхностную активность вычисляли по

уравнению  $\sigma = \delta RT \exp\left(\frac{W}{RT}\right)$ , экстраполируя значения работы адсорбции  $w$  к нулевой концентрации раствора [1].

Результаты исследования (см. таблицу, рис.1) свидетельствуют о том, что ДДСК менее поверхностно-активна, чем её соли. Видно также, что катион лишь в том случае существенно влияет на поверхностную активность соли ДДСК, когда меняется его валентность: из исследованного ряда солей наибольшей поверхностной активностью обладает додецилсульфат магния, имеющий в молекуле два гидрофобных радикала. Катионы щелочных металлов и аммониевые катионы не оказывают заметного влияния на поверхностно-активные свойства солей ДДСК, что проявляется в близких значениях ККМ,  $\sigma_{\text{ККМ}}$  и  $\sigma$ . Тип катиона не сказывается существенно и на адсорбции солей ДДСК, на поверхности раздела раствор–воздух, что подтверждается экспериментальными значениями  $\Gamma_m$  и  $S_o$ , приведёнными в таблице. Полученные результаты согласуются с общими представлениями о слабом влиянии полярной группы на поверхностно-активные свойства водорастворимых ПАВ.

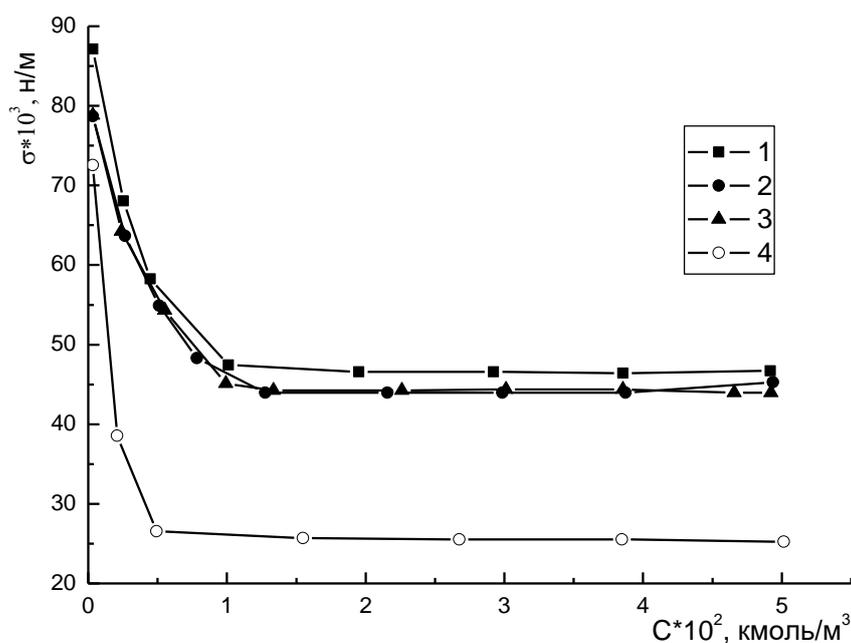


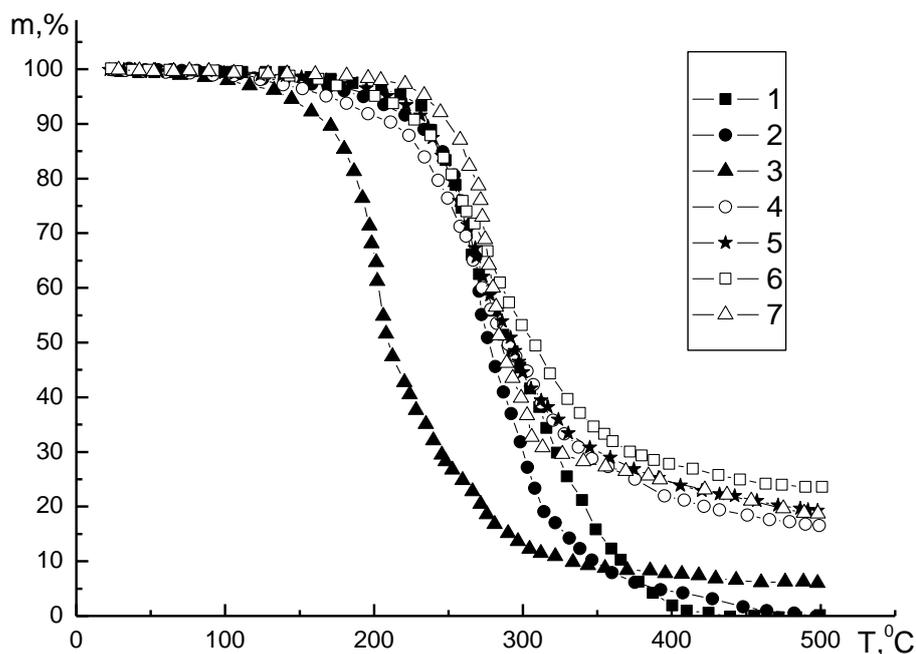
Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения ДДС при 20°C: 1 – ДДС Na, 2 – ДДС K, 3 – ДДС Mg, 4 – ДДС Mg

С целью изучения возможностей практического использования солей ДДСК были исследованы их пенообразующие, смачивающие и

антистатические свойства. При определении пенообразующих свойств растворов было установлено, что все соли обладают достаточно высоким пенообразованием, при этом отсутствует закономерность влияния катиона на указанное свойство. Перспективными пенообразователями являются магниевая и моноэтаноламмониевая соли. Устойчивость пены у всех солей одинакова.

Изучение смачивания полиамидной (ПА) и полиэфирной (ПЭ) плёнок 1%-ными водными растворами додецилсульфатов, проведённое методом сидящей капли, показало, что все соли имеют низкие значения краевого угла смачивания  $\theta$ , т.е. обладают хорошей смачивающей способностью, при этом калиевая и триэтиламмониевая соли проявляют идеальное смачивание гидрофобных плёнок. Для магниевой соли ДДСК получены относительно более высокие значения  $\theta$ , поскольку из-за низкой растворимости вещества в воде  $\theta$  был определён для 0,5%-ной концентрации.

Изучение термической устойчивости ДДСК и её солей на воздухе в интервале температур 20–500 °С, проводимое методом динамической термогравиметрии, показало (рис. 2), что кислота значительно менее устойчива, чем соли: интенсивные потери массы ДДСК наблюдаются в интервале температур 150–300 °С, тогда как для солей этот интервал составляет 200–350 °С. Из термогравиметрических кривых следует также, что температура начала интенсивного термоокислительного разложения и скорость деструкции солей ДДСК в интервале 200–300 °С не зависят от природы катиона и примерно одинаковы для всех солей. В указанном температурном интервале соли теряют 50–75% массы. Выше 300 °С скорость разложения алкилсульфатов заметно снижается, и в интервале 400–500 °С потери массы очень незначительны. Влияние катиона проявляется в степени разложения алкилсульфатов при нагреве до 500 °С: металлические соли ДДСК разлагаются на 70–80%, аммониевые соли и кислота – на 85–95%. Приведённые данные согласуются с литературными сведениями о температуре начала разложения алкилсульфатов на воздухе [5], однако расходятся с представлениями о составе продуктов пиролиза. Так, согласно [6], основными продуктами термораспада алкилсульфатов при температуре 250 °С являются олефины и бисульфат, т.е. предполагается первичное разрушение связи С–О. Разложение по такому пути при дальнейшем нагреве должно было бы привести к реализации превращений: бисульфат-пиросульфат-серный ангидрид. Однако найдено, что летучие продукты пиролиза металлических и аммониевой солей ДДСК на воздухе при температурах 220–280 °С содержат от 75 до 99% сернистого ангидрида, что, вероятно, связано с разложением по связи О–S и образованием бисульфита, а затем – пиросульфита и сернистого ангидрида.



Р и с . 2. Термогравиметрические кривые солей ДДСК:  
1 – аммониевая; 2 – триэтиламмониевая; 3 – додецилсерная кислота;  
4 – магниевая; 5 – моноэтаноламмониевая; 6 – натриевая; 7 – калиевая

### Выводы

1. Получены органические и неорганические соли додецилсульфокислоты. Показано, что замена неорганического катиона на органический приводит к заметному повышению растворимости солей и резкому снижению температуры плавления.
2. Установлено, что природа катиона не оказывает значительного влияния на термическую стабильность и поверхностно-активные свойства исследуемых солей додецилсульфокислоты.
3. Показано, что исследованные додецилсульфаты являются эффективными смачивателями гидрофобной поверхности и обладают повышенным пенообразованием.

Свойства растворов додецилсульфатов общей формулы  $C_{12}H_{25}OSO_3^-X^+$

№ п/п	X	Тпл., °С	Т, °С начала разложения	ККМ при 20°С, кмоль/м <sup>3</sup>	σ, мН/м	Г <sub>м</sub> •10 <sup>9</sup> , кмоль/м <sup>2</sup>	S <sub>0</sub> •10 <sup>20</sup> , м <sup>2</sup>	G, нм <sup>2</sup> /кмоль	Краевой угол смачивания, θ		Пенообразующая способность	
									ПА	ПЭ	Пенообразование, %	Устойчивость
1	H	7-10 <sup>x</sup>	130	0.032	23.0	4.3	38.5	2.0	14	18	74	0.8
2	Na	187-190	220	0.010	36.0	3.9	41.8	5.4	12	16	370	0.7
3	K	186-189	220	0.010	37.3	3.2	51.4	5.8	0	0	310	0.7
4	½ Mg	170-171	190	0.003	25.0	4.9	33.6	19.0	26	28	420	0.7
5	NH <sub>4</sub>	117-119	220	0.010	35.6	5.4	39.0	5.2	14	19	280	0.7
6	NH(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub>	5-8 <sup>x</sup>	190	0.010	28.4	4.8	34.5	6.0	0	0	95	0.8
7	NH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH	43-44	210	0.016	38.0	5.2	32.0	4.1	18	19	450	0.7
8	NH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>2</sub>	32-35	200	0.013	37.6	4.0	41.5	4.5	15	17	200	0.7
9	NH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	28/30	190	0.012	36.0	3.6	46.0	5.2	11	10	350	0.6

Работа выполнена при финансовой поддержке гранта Президента РФ для государственной поддержки молодых российских ученых кандидатов наук (грант №14.Z56.15.4358-МК), а также при софинансировании Министерства образования и науки РФ в рамках проектной части Государственного задания в сфере научной деятельности (проект №4.1325.2014/К).

#### Список литературы

1. Абрамзон А.А. Поверхностно-активные вещества. Л.: Химия, 1981. 320 с.
2. Шароварников А.Ф., Молчанов В.П., Воевода С.С., Шароварников С.А. Тушение пожаров нефти и нефтепродуктов. М.: Издательский дом "Калан", 2002. 448 с
3. Назаров А.М., Останкин Ю.А., Кильдияров А.Р. // Вестник Башкирского ун-та. 2009. Т.14, № 3. С. 757–759
4. Хан Т.А. Флотационные реагенты и их применение. М.: Недра, 1986. 217 с.
5. Berch W. // Soap and Chem Specialties, 1964. V.40, № 9. P.66.
6. Chemia Stosowana. 1981. V. 24, № 2. P. 267.

#### SURFACE ACTIVITY AND THERMAL STABILITY OF SALT DODECYLSULPHURIC ACID

L.I. Voronchihina, O.E. Zhuravlev

Tver State University

Obtained organic and inorganic salts dodecylsulphuric acid. Studied colloid-chemical properties of aqueous solutions and thermal stability. It is found that the nature of the cation is not significantly affect the surface-active properties and thermal stability of the test compounds.

**Keywords:** anionic surfactants, dodecylsulfate, surface activity, thermal stability.

*об авторах:*

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, заведующая кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: [katerina2410@mail.ru](mailto:katerina2410@mail.ru)

ЖУРАВЛЕВ Олег Евгеньевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета e-mail: [pifchem@mail.ru](mailto:pifchem@mail.ru)