

**КАЛОЇДНАЯ ХІМІЯ**  
**COLLOIDAL CHEMISTRY**

УДК 544.77

Поступила в редакцию 23.12.2016

Received 23.12.2016

**О. Н. Опанасенко, Н. В. Яковец, Н. П. Крутько***Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси, Минск, Республика Беларусь***ПОВЕРХНОСТНЫЕ СВОЙСТВА АНИОННО-ОРИЕНТИРОВАННЫХ ЦВИТТЕР-ИОННЫХ ПАВ НА ОСНОВЕ АМИНОВ И КАРБОНОВЫХ КИСЛОТ**

**Аннотация:** Получены композиции поверхностно-активных веществ на основе карбоновых кислот и алифатических аминов, отличающихся количеством аминогрупп в цепи и длиной углеводородного радикала, с использованием методологии «зеленой химии» путем реализации принципа мультикомпонентных реакций. Используя метод ИК-спектроскопии, установлена информация об основных функциональных группах и структуре объектов исследования: эпоксирированного рапсового масла, являющегося одним из источников органических кислот в композициях, и синтезированных анионно-ориентированных цвиттер-ионных ПАВ. По результатам изучения поверхностного натяжения методом отрыва кольца (Дю-Нуи) на межфазной границе раствор–воздух построены изотермы водных растворов ПАВ в щелочной среде, определены их коллоидно-химические свойства: поверхностное натяжение при достижении критической концентрации мицеллообразования, свободная энергия адсорбции Гиббса, поверхностная активность, гидрофильно-липофильный баланс. Показано, что все исследуемые поверхностно-активные композиции эффективно понижают поверхностное натяжение (вплоть до 25,2 мН/м), с ростом степени гидрофобности в гомологическом ряду аминов за счет увеличения длины углеводородного радикала уменьшаются критическая концентрация мицеллообразования и значения гидрофильно-липофильного баланса, а также увеличивается абсолютное значение стандартной свободной энергии адсорбции. Высокие значения гидрофильно-липофильного баланса для исследуемых ПАВ (16÷22) свидетельствуют о возможности их применения в качестве эффективных эмульгаторов при получении эмульсий I рода (масло/вода) и пенообразователей. Оценена пенообразующая способность ПАВ на основе пентаэтиленгексамина и олеиновой кислоты.

**Ключевые слова:** цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества, поверхностное натяжение, адсорбция, гидрофильно-липофильный баланс, ИК-спектроскопия, пенообразующая способность

**Для цитирования:** Опанасенко, О. Н. Поверхностные свойства анионно-ориентированных цвиттер-ионных ПАВ на основе аминов и карбоновых кислот / О. Н. Опанасенко, Н. В. Яковец, Н. П. Крутько // Вес. Нац. акад. навук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2017. – № 3. – С. 29–37.

**O. N. Opanasenko, N. V. Yakavets, N. P. Krut'ko***Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Minsk, Belarus***SURFACE PROPERTIES OF ANIONICALLY-ORIENTED ZWITTERIONIC SURFACTANTS BASED ON AMINES AND CARBOXYLIC ACIDS**

**Abstract:** The compositions of surfactants based on carboxylic acids and aliphatic amines with a different number of amino groups in the chain and the length of the hydrocarbon radical were obtained using the methodology of “green chemistry” by realization of the principle of multicomponent reactions. The information about the basic functional groups and structure of the objects of study: epoxidated rapeseed oil, which is one of the sources of organic acids in the compositions, and anionically-oriented synthesized zwitterionic surfactants, was obtained using IR-spectroscopy. Based on the results of surface tension at the solution - air interface measuring by du Noüy ring method, the isotherms of surfactant aqueous solutions in an alkaline medium were plotted and the colloid-chemical properties, such as surface tension of the surfactant aqueous solution under the critical micelle concentration, the Gibbs free energy of adsorption, the surface activity and the hydrophilic-lipophilic balance, were defined. All investigated surfactant compositions were shown to reduce effectively the surface tension (up to 25.2 mN/m), while the critical micelle concentration and the hydrophilic-lipophilic balance decrease with the increase of hydrophobicity degree in the amine homologous series due to the increase of the length of the hydrocarbon radical. The absolute value of the standard free energy of adsorption increases with the increase

of hydrophobicity degree. The high values of hydrophilic-lipophilic balance for the investigated surfactants ( $16 \div 22$ ) make it possible to use them as effective emulsifiers for preparation of type I (oil / water) emulsions and foaming agents. The foaming capacity of the surfactant based on oleic acid and pentaethylenhexamine was estimated as well.

**Keywords:** zwitterionic surfactants, surface tension, adsorption, hydrophilic-lipophilic balance, infrared spectroscopy, foaming capacity

**For citation:** Opanasenko O. N., Yakavets N. V., Krut'ko N. P. Surface properties of anionically-oriented zwitterionic surfactants based on amines and carboxylic acids. *Vestsi Natsyyanal'nai akademii navuk Belarusi. Seryya khimichnykh navuk*. [Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus, chemical series], 2017, no. 3, pp. 29–37 (In Russian).

В настоящее время поверхностно-активные вещества (ПАВ) применяются в различных областях промышленности – это моющие средства, флотореагенты, стабилизаторы эмульсий и пен, диспергаторы минералов, антистатики и т.д. Широкое применение ПАВ обусловлено их способностью при низких концентрациях значительно интенсифицировать технологические процессы, модифицировать поверхности, придавая им необходимые свойства, что позволяет значительно снизить себестоимость продукции.

В последнее десятилетие все возрастающие требования к защите окружающей среды и высокие темпы роста потребления нефти обусловили рост интереса к натуральным возобновляемым источникам сырья для получения различных органических соединений и материалов. Это послужило основой для создания и развития нового направления для производства более безопасных химических реагентов, которое получило название «зеленая химия». Одним из интересных направлений в «зеленом» органическом синтезе является проведение мультикомпонентных реакций, в которых два вещества и более смешиваются одновременно в одном реакторе и в результате каскада элементарных реакций непосредственно превращают их в конечный продукт без образования или выделения побочных продуктов [1].

Особенно важной является разработка с точки зрения «зеленой химии» новых поверхностно-активных реагентов: деэмульгаторов, ингибиторов коррозии, биоцидов, которые необходимы в процессах нефтепромысла для транспортировки, диспергирования и сбора нефти [2]. Перспективными соединениями в данном направлении выступают ПАВ на основе амидоиминов, амидов и эфиров длинноцепочечных жирных кислот [3–7]. Кроме того, актуальна разработка амфотерных (цвиттер-ионных) ПАВ, отличающихся биполярной структурой, которые при растворении в воде способны быть носителями как положительного, так и отрицательного заряда (в зависимости от pH). Примером таких ПАВ служат алкилбетаины, алкилсульфобетаины и производные имидазолина и др. [8]. Известно, что основными преимуществами амфотерных ПАВ являются хорошие санитарно-гигиенические свойства (низкая токсичность, слабое раздражающее действие на кожу, высокая биоразлагаемость), высокие антистатические свойства, они хорошо совмещаются в композициях с другими ПАВ и обладают слабым бактерицидным действием [9].

В данной работе объектами исследования служили композиции поверхностно-активных веществ, в состав которых входят олеиновая кислота (ОК)  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{COOH}$  и амины различного химического строения: гомологи – этилендиамин (ЭДА)  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH}_2$ , диэтилен-триамин (ДЭТА)  $\text{H}_2\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH})_2-\text{H}$ , триэтилентетрамин (ТЭТА)  $\text{H}_2\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH})_3-\text{H}$ , тетраэтиленпентамин (ТЭПА)  $\text{H}_2\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH})_4-\text{H}$ , пентаэтиленгексамин (ПЭГА)  $\text{H}_2\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{NH})_5-\text{H}$ , и промышленная смесь «Амин-1000» (А-1000). Их физико-химические свойства приведены в табл. 1 и 2.

Таблица 1. Физико-химические свойства олеиновой кислоты (производство STANLUX Ltd.)

Table 1. Physicochemical properties of oleic acid (by STANLUX Ltd.)

Наименование показателей	Значение
Йодное число, г I/100 г	99,3
Кислотное число, мг КОН/ г	196,6
Число омыления, мг КОН/ г	198,0
Температура застывания, °С, не более	8,5
Массовая доля влаги, %, не более	0,2
Неомыляемые вещества, тах. %, не более	0,84
Молекулярная масса	282,47

Таблица 2. Физико-химические свойства аминов (производства Delamine и BASF)

Table 2. Physicochemical properties of amines (by Delamine and BASF)

Название амина	ЭДА	ДЭТА	ТЭТА	ТЭПА	ПЭГА	А-1000
Содержание амина, мас. %	99,5	99,0	96	96	70	состав: аминоэтаноламин – 20,1; высшие полиамины – 59,7; ТЭТА – 19,6
Содержание воды, мас. %	<0,15		<0,1			–
Внешний вид	Прозрачный раствор					Черная жидкость
Плотность при 20 °С	0,898	0,952	0,980	0,994	1,002	1,040
Температура кипения при 101,3 кПа, °С	117	207	277	320	–	236-310
Температура застывания, °С	10,8	–39	–35	–30	–26	–
Общее содержание азота, мас. %	46,6	40,7	36	35	34	–
Вязкость при 20 °С, мПа*с	2,0	7,7	31	80	≈ 200	–
Аминное число, мг КОН/г	1870	–	1440	1350	1220	1134
Молекулярная масса	60	103	146	189	232	–

Более высокомолекулярные композиции ПАВ получали с использованием, кроме **ОК**, эпоксидированного рапсового масла (**ЭРМ**), физико-химические характеристики которого представлены в табл. 3. В его составе присутствуют следующие органические кислоты, мас. %: пальмитиновая – 5; стеариновая – 1; олеиновая – 56; линолевая – 19;  $\alpha$ -линолевая – 19 и эруковая – 5.

ИК-спектр, позволяющий идентифицировать функциональные группы в составе ЭРМ и судить о его строении, приведен на рис. 1.

Таблица 3. Физико-химические характеристики ЭРМ производства ОДО «Химвавтодорсервис» (Беларусь)

Table 3. Physicochemical properties of EpRO produced by SLC Himavtodorservice, Belarus

Показатель	Способ определения	Значение
Эпоксидное число, %	ГОСТ 12497-93 [10]	4,7
Эпоксидный эквивалент, г/моль	(потенциометрическое титрование)	907
Кислотное число, мг КОН/г	ГОСТ 5476-80 [11]	6,9
Кислотность по олеиновой кислоте, %	(потенциометрическое титрование)	3,5
Плотность при 30 °С, кг/м <sup>3</sup>	«Процессор Тензиометр К100 МК2»	914
Поверхностное натяжение при 30 °С, мН/м		32,1

На спектре ЭРМ (рис. 1) наличие алифатических цепочек фиксируется по деформационным (723, 1377, 1464 см<sup>-1</sup>) и валентным колебаниям (2854, 2926 и 3007 см<sup>-1</sup>) углеводородных групп –СН, –СН<sub>2</sub>– и –СН<sub>3</sub>. Также обнаружены полосы поглощения, которым соответствуют валентные колебания –С–О– (1097, 1165 см<sup>-1</sup>) и –С=О (1746 см<sup>-1</sup>) групп, характерных для эфиров карбоновых кислот, и полоса 1239 см<sup>-1</sup>, свидетельствующая о валентных колебаниях –С–О–С– фрагмента эпоксидной группы [12, 13].

В результате протекания мультикомпонентной реакции аминирования ОК и ЭРМ происходит образование композиций аминокислот, воды и свободного глицерина, представляющих собой гелеобразные прозрачные продукты янтарного или желто-коричневого цвета. Наличие в составе этих композиций разного количества аминокислотных групп и увеличивающаяся длина углеводородного радикала будут отражаться на коллоидно-химических свойствах данных ПАВ.

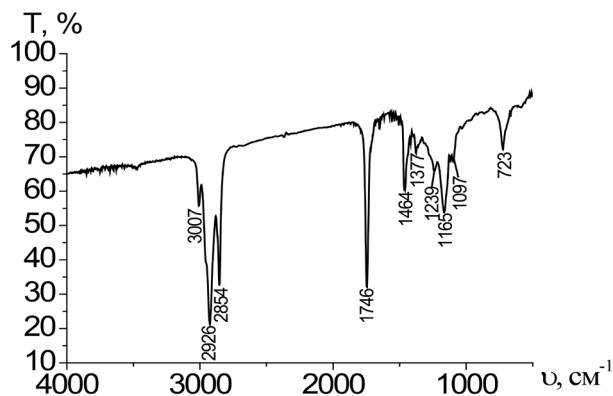


Рис. 1. ИК-спектр ЭРМ

Fig. 1. Infrared spectrum of epoxidated rapeseed oil (EpRO)

Для изучения коллоидно-химических свойств полученных композиций ПАВ готовили их разбавленные растворы (начальная концентрация 1 г/л) в присутствии избытка электролита – NaOH. Для композиций состава ОК+(амин+ЭРМ), характеризующихся более низкой растворимостью в воде, чем ОК+амин, для приготовления истинных растворов предварительно к навеске ПАВ добавляли 1,6 мас. % изопропилового спирта, который выступал в качестве гидротропа [14]. Затем в колбу добавляли дистиллированную воду, подщелоченную до pH 11,5, чтобы исключить влияние гидролиза на точность измерения разбавленных растворов.

Цель работы – изучить поверхностное натяжение и коллоидно-химические характеристики для синтезированных ПАВ и оценить влияние количества аминогрупп и длины углеводородного радикала в структуре ПАВ на их свойства.

**Методы исследования.** 1. Метод ИК-спектроскопии применяли для получения информации об основных функциональных группах и структуре ЭРМ и полученных ПАВ. Исследования проведены при  $20 \pm 1$  °C в диапазоне  $4000\text{--}450$  см<sup>-1</sup> с разрешением  $4$  см<sup>-1</sup> на ИК-спектрометре M 2000 с Фурье-преобразователем FTIR SPECTROMETER (MIDAC, США). Образцы готовили путем нанесения жидкого образца тонким слоем на пластину KRS.

2. Измерения поверхностного натяжения растворов ПАВ проводили при pH 11,5 на границе раздела раствор/воздух в изотермических условиях при  $30 \pm 0,5$  °C полустатическим методом отрыва кольца (радиус кольца 9,544 мм, радиус сечения проволоки 0,185 мм) на полностью автоматическом приборе «Процессор Тензиометр K100 МК 2» производства KRÜSS GmbH (Германия) на базе программного обеспечения LabDesk™. Точность измерения составляла  $\pm 1 \times 10^{-5}$  г. Поверхностное натяжение на границе раздела раствор/воздух было рассчитано по формуле:

$$\sigma = \frac{F_{\max} - F_V}{L \cdot \cos \theta}, \quad (1)$$

где  $\sigma$  – поверхностное натяжение жидкости, мН/м;  $F_{\max}$  – максимальная сила, мН;  $F_V$  – сила, учитывающая вес поднимаемой жидкости, мН;  $L$  – длина смачивания, м;  $\theta$  – угол смачивания, град [15].

По результатам тензиометрических измерений после построения изотерм поверхностного натяжения были определены коллоидно-химические характеристики ПАВ [16]: поверхностное натяжение водного раствора ПАВ при ККМ ( $\sigma_{\text{ККМ}}$ ), критическая концентрация мицеллообразования ( $C_{\text{ККМ}}$ ), свободная энергия адсорбции Гиббса ( $G$ ), поверхностная активность ( $g$ ), гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ).

Критические концентрации мицеллообразования (ККМ) найдены как точки максимальной кривизны на зависимости  $\sigma = f(\lg C)$ . Стандартную свободную энергию адсорбции на границе раствор–воздух рассчитывали, согласно [15]:

$$G = RT \ln \frac{C_{\text{ККМ}}}{M}, \quad (2)$$

где  $M$  – молярность растворителя (в случае воды  $M = 55,5$  моль/л).

Величина ГЛБ является мерой сбалансированности полярной и неполярной частей молекулы, т. е. гидрофильных и гидрофобных свойств ПАВ. ГЛБ исследуемых ПАВ рассчитывали с использованием критических концентраций мицеллообразования [17] в соответствии с уравнением

$$\ln C_{\text{ККМ}} = -16,33 + 0,718 \text{ ГЛБ}. \quad (3)$$

Поверхностную активность  $g$  определяли по уравнению [18]:

$$g = \lim_{C \rightarrow 0} \left( \frac{d\sigma}{dC} \right). \quad (4)$$

3. Оценка пенообразующей способности ПАВ (ОК+ПЭГА) заключалась в определении высоты в стеклянном цилиндре столба пены, полученной из определенного количества реагента (100 мл), согласно методике [9] с помощью механического диспергирования (барботаж) воздуха при

20 °С через пористую керамическую насадку, погруженную в жидкость при помощи микрокомпрессора Air pump AC-1000 (производства Resun®), который обеспечивал давление 0,024 МПа, скорость подачи воздуха – (94±5) см<sup>3</sup>/мин, время его пропускания – 60 с. Концентрация растворов ПАВ составляла  $3,12 \times 10^{-2} \div 3$  мас. %, а их температура – 45 °С и рН 11–12. Качество полученных пен охарактеризовано их кратностью (отношение объема пены к объему раствора, израсходованного на образование пены) и стабильностью (временем жизни столба пены).

**Результаты и их обсуждение.** На основании анализа ИК-спектров для полученных ПАВ установлено, что на спектрах присутствуют полосы валентных и деформационных колебаний для углеводородных фрагментов (720–725, 1455–1465, 2800–3000 см<sup>-1</sup>) и валентных колебаний –С–О (1010–1130 см<sup>-1</sup>), –С–N (1305 см<sup>-1</sup>), –О–Н (2924 см<sup>-1</sup>) групп. При сопоставлении ИК-спектров для исходных соединений и исследуемых ПАВ обнаружено, что для всех соединений состава ОК+амин и ОК+(амин+ЭРМ) появляется новая характеристическая полоса, не соответствующая исходным соединениям, в диапазоне 1555–1570 см<sup>-1</sup>, отвечающая за деформационные колебания –N–H (полоса вторичного амида карбоновой кислоты, амид II), причем атом водорода при азоте в амидной форме будет иметь нейтральную реакцию. На спектрах соединений ОК+(амин+ЭРМ) есть еще одна полоса поглощения с волновыми числами 1640–1660 см<sup>-1</sup>, которая соответствует валентным колебаниям группы –С=О (полоса амид I). Данные факты свидетельствуют о ряде химических взаимодействий и образовании соединений, содержащих как аминок- и амидогруппы, так и гидроксильные и карбоксильные и др. В качестве примера на рис. 2 приведены ИК-спектры для ОК+ПЭГА и ОК+(ПЭГА+ЭРМ).

Таким образом, вещества данного строения можно отнести к цвиттер-ионным ПАВ [9], содержащим в молекуле гидрофильный радикал, способный быть акцептором или донором протона в зависимости от рН раствора. В составе рассматриваемых ПАВ в качестве катионных (щелочных) групп будут выступать аминок- группы, а в качестве анионных (кислотных) – карбоксильные группы, комбинация которых в амфифильной молекуле приводит, как правило, к внутримолекулярному протонному переносу или к образованию резонансных структур с формальным разделением заряда [8]. Поверхностно-активное поведение исследуемых ПАВ, как анионно-ориентированных, обусловлено присутствием ионов Na<sup>+</sup> в водных растворах, характеризующихся рН 11,5.

На рис. 3 приведены изотермы поверхностного натяжения водных растворов исследуемых ПАВ в щелочной среде, которые позволяют зафиксировать два сопряженных явления: завершение формирования адсорбционного слоя на поверхности раствора и возникновение мицелл в объеме жидкой фазы [19]. Полученные в результате эксперимента изотермы для исследуемых ПАВ имеют классический вид [16], характерный для растворов индивидуальных мицеллообразующих ПАВ, что подтверждает факт образования ПАВ в результате химического взаимодействия между компонентами в процессе протекания мультикомпонентной реакции. На основании изотерм поверхностного натяжения  $\sigma$  (рис. 3) рассчитаны коллоидно-химические характеристики ПАВ на границе раздела фаз раствор/воздух, которые представлены в табл. 4.

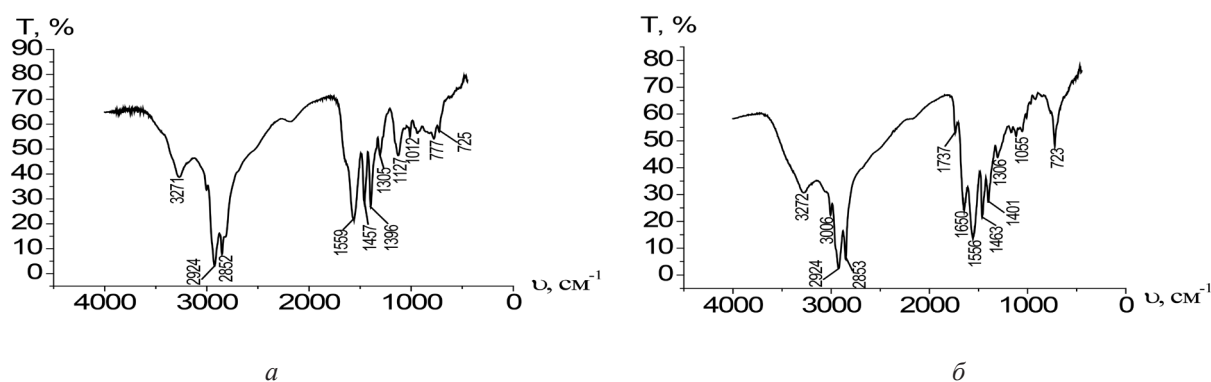


Рис 2. ИК-спектр полученных поверхностно-активных соединений: ОК+ПЭГА (а), ОК+(ПЭГА+ЭРМ) (б)

Fig. 2. Infrared spectra of derived surface-active compounds: OA+PEHA (a), OA+(PEHA+EpRO) (b)

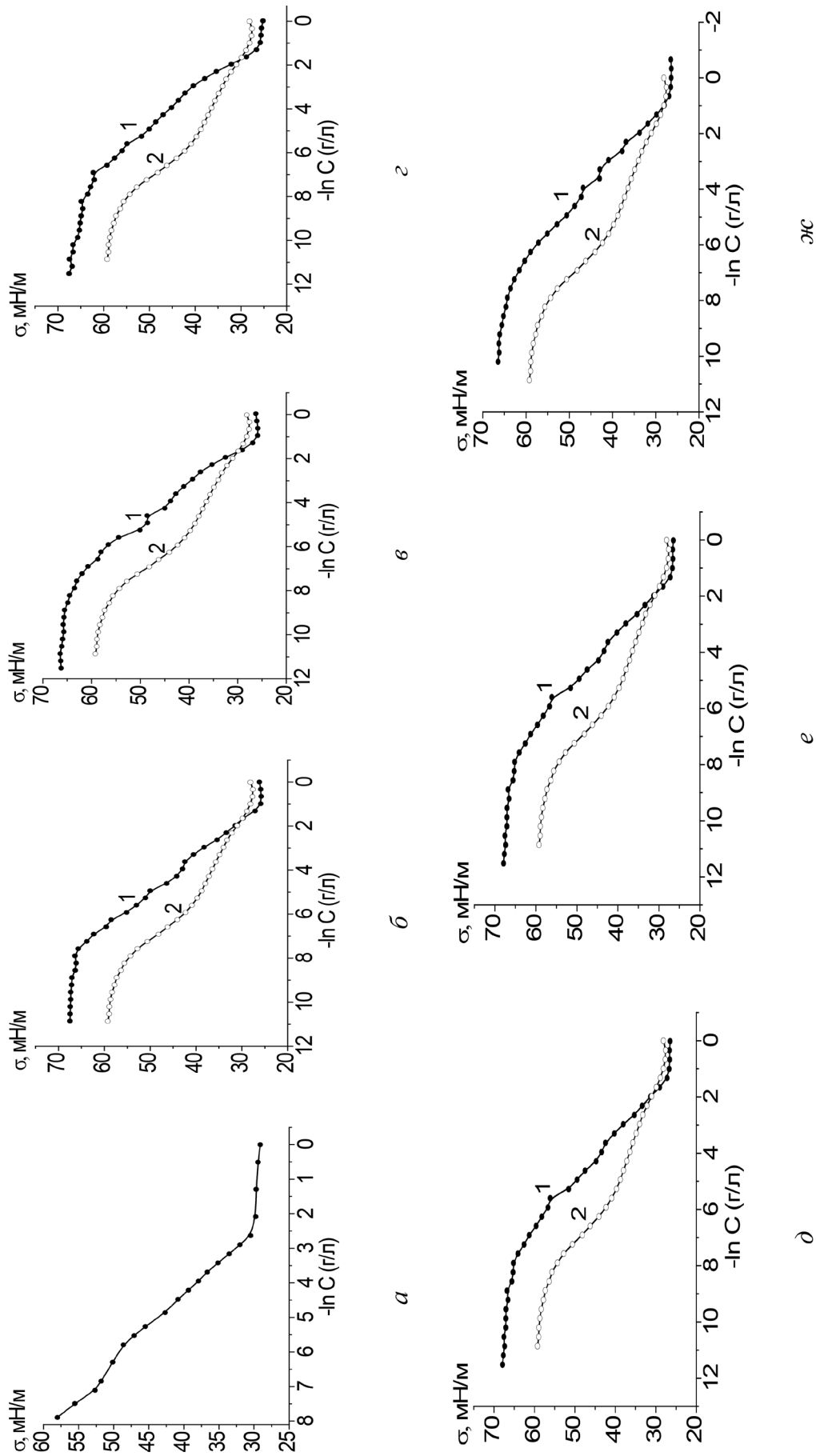


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов (рН 11,5) исследуемых ПАВ: ОК (*a*) и композиции с аминами разного химического строения ЭДА (*б*), ДЭТА (*в*), ТЭТА (*г*), ТЭПА (*д*), ПЭГА (*е*), А-1000 (*ж*): 1 – ОК+амин; 2 – ОК+(амин+ЭРМ)

Fig. 3. Isotherms of surface tension of water solutions (pH 11.5) of the studied surfactants: OA (*a*) and its compositions with amines of different chemical structure – EDA (*б*), DETA (*в*), TETA (*г*), TEPA (*д*), PENA (*е*), A-1000 (*ж*): 1 – OA+amine; 2 – OA+(amine+ErRO)

Таблица 4. Коллоидно-химические характеристики водных растворов ПАВ

Table 4. Colloid-chemical characteristics of surfactant water solutions

ПАВ	$C_{\text{ККМ}}$ , г/л	$\sigma_{\text{ККМ}}$ , мН/м	$g \cdot 10^3$ , Дж*м/моль	$-G \cdot 10^3$ , Дж/моль	ГЛБ
ОК	0,079	29,11	1505,6	30,74	20,2
ОК+ЭДА	0,347	25,79	1822,8	27,36	21,3
ОК+ДЭТА	0,322	25,86	1815,4	27,87	21,2
ОК+ТЭТА	0,292	25,20	1888,8	28,39	21,0
ОК+ТЭПА	0,265	26,45	1752,3	28,87	20,9
ОК+ПЭГА	0,263	26,90	1706,5	29,13	20,9
ОК+А-1000	0,473	26,41	1756,5	28,74	21,7
<i>ОК+(амин+ЭРМ) в присутствии изопропилового спирта</i>					
ОК+(ЭДА+ЭРМ)	0,356	27,56	1641,4	30,87	21,3
ОК+(ДЭТА+ЭРМ)	0,312	30,81	1363,0	31,39	21,1
ОК+(ТЭТА+ЭРМ)	0,030	30,41	1396,7	37,47	17,9
ОК+(ТЭПА+ЭРМ)	0,013	29,27	1487,2	39,74	16,7
ОК+(ПЭГА+ЭРМ)	0,010	28,67	1539,2	40,62	16,3
ОК+(А-1000+ ЭРМ)	0,027	29,02	1508,5	38,92	17,7

Как видно из данных табл. 4, растворимые в воде исследуемые ПАВ концентрируются в поверхностном слое, т. е. имеет место положительная адсорбция, о наличии которой можно судить по понижению поверхностного натяжения раствора вплоть до значения  $C_{\text{ККМ}}$ .

Более высокие величины поверхностной активности  $g$  для соединений ОК+амин по сравнению с ОК доказывают способности исследуемых композиций эффективно понижать поверхностное натяжение. ПАВ состава ОК+(амин+ЭРМ) проявляют большую поверхностную активность, по сравнению с ОК+амин, благодаря большей гидрофобности за счет углеводородных фрагментов ЭРМ. Добавление к ОК большинства аминов и ЭРМ понижает способность ПАВ к мицеллообразованию, приводит к повышению ККМ в 3–6 раз, однако поверхностное натяжение исследуемых ПАВ при достижении ККМ по сравнению с ОК снижается на 0,4–13,4 %, за исключением соединений ОК+(амин+ЭРМ), где в качестве амина выступали ДЭТА, ТЭТА и ТЭПА.

Соединения ОК+ (амин+ЭРМ), где амин – ТЭТА, ТЭПА, ПЭГА, А-1000, позволяют достигнуть ККМ при наиболее низких концентрациях ПАВ в растворе, а также они характеризуются наиболее высокими из исследуемых ПАВ значениями стандартной свободной энергии адсорбции на границе раствор–воздух, что свидетельствует о их способности благодаря большому количеству полярных групп различной химической природы ассоциировать и образовывать структуры из мицелл сложной геометрии, которые могут адсорбироваться на межфазной границе. Для соединений на основе смеси А-1000, вероятно, проявляются стерические затруднения при упаковке в мицеллы громоздких радикалов сложных конфигураций, что и выражается в средних значениях ряда коллоидных свойств.

Для всех исследуемых ПАВ, за исключением соединений на основе смеси А-1000, с ростом степени гидрофобности в гомологическом ряду аминов за счет увеличения длины углеводородного радикала уменьшаются ККМ и ГЛБ и увеличивается абсолютное значение стандартной свободной энергии адсорбции  $G$ .

Полученные значения ГЛБ являются критериями поверхностных и объемных свойств ПАВ, а следовательно, и оценками их качества. Значения ГЛБ исследуемых ПАВ довольно высоки ( $16 \div 22$ ), что свидетельствует о том, что их можно применять в качестве эмульгаторов при получении эмульсий I рода (масло/вода) [20], в также использовать для разных целей в нефтяной промышленности.

Таким образом, в результате изучения поверхностных свойств синтезированных ПАВ установлено, что они обладают поверхностно-активными свойствами и при их использовании удастся достигнуть понижения поверхностного натяжения водных растворов до  $25 \div 31$  мН/м (сильнее всего для соединений ОК+амин) в области довольно низких концентраций ( $C_{\text{ККМ}} = 1 \cdot 10^{-2} \div 3 \cdot 10^{-2}$  г/л), особенно для композиций ОК+(амин+ЭРМ), где амин – ТЭТА, ТЭПА, ПЭГА и Амин-1000.

Исследуемые ПАВ можно использовать в качестве пенообразователей, поскольку они замедляют течение на поверхности жидкой пленки и определяют соответствующий гидродинамический режим истечения жидкости из пены. Эффективность ПАВ в качестве пенообразователя определяется понижением поверхностного натяжения, поэтому нами в качестве примера было проведено исследование пенообразующей способности водных растворов ПАВ на основе ОК+ПЭГА, которое проявляет высокую растворимость и снижает поверхностное натяжение при ККМ до 26,90 мН/м. В результате проведенных исследований по изучению пенообразующей способности ОК+ПЭГА установлено, что в концентрационном ряду  $3,12 \times 10^{-2} \div 3$  мас. % из его водных растворов получается хорошая однородная мелкодисперсная пена. С ростом концентрации ПАВ в растворе увеличивается кратность в 1,4 раза (от 9 до 13) и стабильность пены к разрушению в 4 раза (от 30 мин до 2 ч), что свидетельствует о довольно высоких эксплуатационных свойствах ОК+ПЭГА, который можно использовать, например, при производстве пенобетона, где требуются пенообразователи с кратностью не менее 10.

Таким образом, ПАВ, полученные на основе аминов и карбоновых кислот с использованием методологии «зеленой химии» путем реализации принципа мультикомпонентных реакций, проявляют достаточно хорошие поверхностные и пенообразующие свойства, что свидетельствует о потенциальной возможности их использования с целью импортозамещения в ряде отраслей промышленности.

### Список использованных источников

1. Опанасенко, О. Н. Свойства и применение битумных дисперсий и битумно-эмульсионных материалов / О. Н. Опанасенко, Н. П. Крутько. – Минск : Беларус. навука, 2014. – 270 с.
2. Применение multifunctionальных поверхностно-активных реагентов для нефтедобычи и транспорта / М. И. Курбанбаев [и др.] // Нефть. Газ. Новации. – 2010. – № 10. – С. 33–38.
3. Получение, физико-химические характеристики, нефтесобирающие и диспергирующие свойства новых поверхностно-активных веществ на основе фракции кислот касторового масла, пропиленоксида и этаноламинов / З. Г. Асадов [и др.] // Хим. журн. Грузии. – 2005. – Т. 5, № 3. – С. 286–299.
4. Борисов, Д. Н. Получение кислородсодержащих четвертичных аммониевых соединений с анионами органических кислот – основы реагентов для нефтяной промышленности / Д. Н. Борисов, П. С. Фахретдинов, Г. В. Романов // Вестн. Казан. технол. ун-та. – 2009. – № 1. – С. 103–107.
5. Abdel-Moghny, Th. Effect of surfactant on the growth of onset aggregation of some Egyptian crude oils / Th. Abdel-Moghny, S. M. Desouky, M. Ramzi // J. of Dispersion Science and Technology. – 2008. – Vol. 29. – P. 397–405.
6. Эмульгаторы обратных эмульсий на основе моноэтаноламидов жирных кислот растительных масел / Е. И. Черных [и др.] // Вестн. Воронеж. гос. ун-та. Сер.: Химия, биология, фармация. – 2016. – № 1. – С. 35–42.
7. Рагимов, Р. А. Аммониевые соли кислотной фракции рапсового масла / Р. А. Рагимов // Химия растительного сырья. – 2015. – № 2. – С. 97–105.
8. Ланге, К. Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / К. Р. Ланге ; под науч. ред. Л. П. Зайченко. – СПб. : Профессия, 2004. – 240 с.
9. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Синтез, анализ, свойства, применение / А. А. Абрамзон, Л. П. Зайченко, С. И. Файнгольд. – Л. : Химия, 1988. – 200 с.
10. ГОСТ 12497-93. Пластмассы. Соединения эпоксидные. Методы определения содержания эпоксидных групп. – Межгосударственный Совет по стандартизации, метрологии и сертификации. – 1995. – 15 с.
11. ГОСТ 5476-80. Масла растительные. Методы определения кислотного числа. – М.: ИПК изд-во стандартов, 1997. – 10 с.
12. Наканиси, К. Инфракрасные спектры и строение органических соединений / К. Наканиси. – М.: Мир, 1965. – 216 с.
13. Тарасевич, Б. Н. ИК-спектры основных классов органических соединений. Справочные материалы [Электронный ресурс] / Б. Н. Тарасевич // МГУ им. М. В. Ломоносова. – 2012. – 55 с. – Mode of access : [http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich\\_IR\\_tables\\_29-02-2012.pdf](http://www.chem.msu.ru/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf). – Date of access : 14.10.2016.
14. Плетнев, М. Ю. Косметико-гигиенические моющие средства / М. Ю. Плетнев. – М. : Химия, 1990. – 272 с.
15. Tensiometer K100 MK2/SF/C. Instruction Manual V2-05: KRÜSS GmbH, Hamburg, 2001–2005. – 153 p.
16. Абрамзон, А. А. Поверхностно-активные вещества. Свойства и применение / А. А. Абрамзон. – Л. : Химия, 1981. – С. 304.
17. Lin, I. Y. Hydrophile-lipophile balance (hLB) of fluorocarbon surfactants and its relation to the critical micelle concentration (cmc) / I. Y. Lin // J. Phys. Chem. – 1972. – Vol. 76, № 14. – P. 2019–2023.
18. Фролов, Ю. Г. Курс коллоидной химии / Ю. Г. Фролов. – М.: Альянс, 2004. – 464 с.
19. Гельфман, М. И. Коллоидная химия / М. И. Гельфман, О. В. Ковалевич, В. П. Юстратов. – СПб. : Лань, 2003. – 336 с.
20. HLB & Emulsification. Description of Hydrophile, Lipophile Balance and use of HLB in Producing Emulsions (Technical Information Surface Chemistry) [Electronic resource] // Akzo Nobel Surface Chemistry LLC. – 14 p. – 2008. – Mode of access: [https://sc.akzonobel.com/en/fabric-cleaning/Documents/AkzoNobel\\_tb\\_HlbEmulsions.pdf](https://sc.akzonobel.com/en/fabric-cleaning/Documents/AkzoNobel_tb_HlbEmulsions.pdf). – Date of access: 10.11.2016.



## References

1. Opanasenko O. N., Krut'ko N. P., *Svoistva i primenenie bitumnykh dispersii i bitumno-emul'sionnykh materialov* [Properties and application of bitumen dispersions and bitumen emulsion materials], Belarusian Science, Minsk, 2014.
2. Kurbanbaev M. I., Miroshnikov V. Ia., Tolokonskii S. I., Tolokonskaia L. D., "The use of multifunctional surface-active reagents for oil extraction and transport", *Neft'. Gaz. Novatsii* [Oil. Gas. Innovations], 2010, no. 10, pp. 33–38.
3. Asadov Z. G., Aga-zade A. D., Akhmedova G. A., Zarbalieva I. A., Ragimov R. A., Salamova N. V., "Production, physico-chemical characteristics, petroleum-collecting and dispersing properties of the novel surfactants based on the acid fraction of castor oil, propylene oxide and ethanalamines", in *Him. zhurnal Gruzii* [Gchemical Journal of Georgia], 2005, vol. 5, no 3, pp. 286–299.
4. Borisov D. N., Fakhretidinov P. S., Romanov G. V., "Production of oxygen-containing quaternary ammonium compounds with anions of organic acids – bases of the reagents for oil industry", *Vestnik Kazanskogo tehnologicheskogo universiteta* [Bulletin of Kazan Technological University], 2009, no. 1, pp. 103–107.
5. Abdel-Moghny Th., Desouky S. M., Ramzi M., "Effect of surfactant on the growth of onset aggregation of some Egyptian crude oils", *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2008, vol. 29, pp. 397–405.
6. Chernykh E. I., Shestakov A. S., Poiarkova, Iliushina K. V., Falaleev A. V., "Emulsifiers of inverse emulsions based on monoethanolamides of fatty acid of vegetable oils", *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Seriya: Himiia, biologii, farmacia* [Bulletin of Voronezh State University. Series: Chemistry, Biology and Medicine], 2016, no.1, pp. 35–42.
7. Ragimov R. A., "Ammonium salts of acid fraction of rapeseed oil", *Kimiia rastitel'nogo syr'ia* [Chemistry of vegetable raw materials], 2015, no. 2, pp. 97–105.
8. Lange K. R., *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva: sintez, svoistva, analiz, primenenie* [Surfactants: synthesis, properties, analysis, application], Profession, St. Petersburg, RU, 2004.
9. Abramzon A. A., Zaichenko L. P., Faingol'd S. I., *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva. Sintez, analiz, svoistva, primenenie* [Surfactants. Synthesis, analysis, properties and application], Chemistry, Leningrad, RU, 1988.
10. International Union of standardization, metrology, certification, *GOST 12497-93. Plastmassy. Soedinenija epoksidnye. Metody opredelenija sodержaniija epoksidnyh grupp* [State Standard 12497-93. Plastics. Epoxy compounds. Methods for determination of the content of epoxy groups], 1995.
11. IPK publishing house of standards, *GOST 5476-80. Masla rastitel'nye. Metody opredelenija kislotnogo chisla* [State Standard 5476-80. Vegetable oils. Methods for determining the acid number], 1997.
12. Nakanishi K., *Infrakrasnye spektry i stroenie organicheskikh soedinenii* [Infrared spectra and structure of organic compounds], World, Moscow, RU, 1965.
13. Tarasevich B. N., "IR spectra of the major classes of organic compounds. Reference materials", Available at: [http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich\\_IR\\_tables\\_29-02-2012.pdf/](http://www.chem.msu.su/rus/teaching/tarasevich/Tarasevich_IR_tables_29-02-2012.pdf/), (accessed 14 October 2016).
14. Pletnev M. Iu., *Kosmetiko-gigienicheskie moiushchie sredstva* [Cosmetics and sanitary cleaners], Chemistry, Moscow, 1990.
15. *Tensiometer K100 MK2/SF/C, Instruction Manual V2-05: KRÜSS GmbH*, Hamburg, DE, 2001–2005.
16. Abramzon A. A., *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva. Svoistva i primenenie* [Surfactants. Features and applications], Chemistry, Leningrad, RU, 1981.
17. Lin I. Y., "Hydrophile-lipophile balance (hLB) of fluorocarbon surfactants and its relation to the critical micelle concentration (cmc)", *Journal of Physical Chemistry*, 1972, vol. 76, no. 14, pp. 2019–2023.
18. Frolov Iu. G., *Kurs kolloidnoi khimii* [Course of Colloid Chemistry], TID "Alliance", Moscow, 2004.
19. Gel'fman M. I., Kovalevich O. V., Iustratov V. P., *Kolloidnaia khimiia* [Colloid chemistry], Fallow-deer, St. Petersburg, RU, 2003.
20. "HLB & Emulsification. Description of Hydrophile, Lipophile Balance and use of HLB in Producing Emulsions (Technical Information Surface Chemistry). Akzo Nobel Surface Chemistry LLC (2008)", Available at: [https://sc.akzonobel.com/en/fabric-cleaning/Documents/AkzoNobel\\_tb\\_HLbEmulsions.pdf/](https://sc.akzonobel.com/en/fabric-cleaning/Documents/AkzoNobel_tb_HLbEmulsions.pdf/), (accessed 10 November 2016).

## Информация об авторах

Опанасенко Ольга Николаевна – канд. хим. наук, доцент, зав. лаб., Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: ionch@igic.bas-net.by.

Яковец Наталья Вячеславовна – канд. хим. наук, ст. науч. сотрудник, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: yakov25@tut.by.

Крутько Николай Павлович – академик, д-р хим. наук, зав. отделом, Институт общей и неорганической химии НАН Беларуси (ул. Сурганова, 9/1, 220072, Минск, Республика Беларусь). E-mail: krutko@igic.bas-net.by.

## Information about the authors

Olga N. Opanasenko – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Head of Laboratory, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: ionch@igic.bas-net.by.

Natalia V. Yakavets – Ph. D. (Chemistry), Senior researcher, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: yakov25@tut.by.

Nikolai P. Krut'ko – Academician, D. Sc. (Chemistry), Head of Department, Institute of General and Inorganic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus (9/1, Surganov Str., 220072, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: krutko@igic.bas-net.by.