

УДК 541.18

**КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ И ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ
СВОЙСТВА N-(2-ГИДРОКСИЭТИЛ)АЛКИЛАМИНОВ
И ИХ СМЕСЕЙ**

**М.Г. Щербань^а, Л.Г. Чеканова^б, Д.В. Колташев^б, А.В. Радусhev^б,
М.Д. Плотникова^а, Т.Ю. Насртдинова^б**

^аПермский государственный национальный исследовательский университет. 614990, г. Пермь, ул. Букирева, 15

^бУчреждение Российской Академии наук Институт технической химии Уральского отделения РАН. 614013, г. Пермь, ул. Академика Королева, 3

E-mail: ma-sher74@mail.ru

Изучено влияние рН среды на коллоидно-химические характеристики (поверхностное натяжение, поверхностная активность, критические концентрации мицеллообразования) реагентов ряда N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов RNHCH₂CH₂OH, где R=C₈H₁₇-C₁₆H₃₃ и смесей на их основе. Исследовано влияние реагентов и их смесей на коррозионное поведение стали 0,5 КП в 0,1 моль/дм³ HCl.

Ключевые слова: адсорбция; поверхностное натяжение; краевой угол смачивания; ингибирующая способность

Введение

N-(2-гидроксиэтил)алкиламины (ГЭА) применяются как промежуточные продукты в синтезе полиоксиэтиленалкиламинов RN(CH₂CH₂OH)_м(CH₂CH₂OH)_н – сильных ПАВ [1]. Низшие представители ряда ГЭА нашли применение в микроэлектронике и фармацевтике [2],

предложены для очистки сточных вод от ионов Cu (II) [3].

Сочетание в исследуемых реагентах аминной и гидроксиэтильной групп открывает перспективы использования их в качестве ПАВ с комплексообразующими свойствами в процессах концентрирования цветных металлов (ионной флотации, флотации минералов).

Настоящая работа посвящена исследованию поверхностно-активных свойств N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов общей формулы RNHCH₂CH₂OH, где R=C₈H₁₇-C₁₆H₃₃, и их смесей.

Экспериментальная часть

N-(2-Гидроксиэтил)алкиламины получали по методу, описанному в работе [4]. Содержание основного вещества в образцах составляло не менее 98 %. Поверхностное натяжение на границе раздела водный раствор ГЭА –

воздух, раствор ГЭА в 0,1 моль/дм³ HCl – воздух измеряли сталагмометрическим методом [5], краевой угол смачивания – по методике [6].

Коррозионные испытания выполнены на образцах, изготовленных из стали 0,5 КП размером 30x20x2мм. Подготовка образцов для исследования включала зачистку на тонких шкурках, обезжиривание спиртом, ополаскивание дистиллированной водой [7].

Скорость коррозии стали (ρ) рассчитывали по формуле:

$$\rho = \frac{\Delta m}{S\tau}, \tag{1}$$

где Δ m – убыль массы образца за время испытаний, г; S – площадь поверхности образца, м²; τ – время опыта, ч.

Защитное действие (Z) и ингибиторный эффект (γ) определяли по формулам (2–3):

$$Z = \frac{\rho_0 - \rho}{\rho_0} \cdot 100\% = \frac{i_0 - i}{i} \cdot 100\%, \tag{2}$$

$$\gamma = \frac{\rho_0}{\rho}$$

где ρ₀, ρ – скорости коррозии стали соответственно в чистой кислоте и с добавкой ингибиторов, г·м⁻²·ч; i₀, i – плотности коррозионного тока в неингибированной и ингибированной кислоте, А/м².

Применение ГЭА в процессах флотации металлов предпочтительно в виде растворов солянокислых солей [4], поэтому исследование поверхностно-активных свойств индивидуальных членов гомологического ряда и их смесей проводили в двух средах: дистиллированной воде и растворах 0,1 моль/дм³ HCl.

Обсуждение результатов

По данным табл. 1 можно сделать вывод, что индивидуальные реагенты, также как и их смеси, можно отнести к ПАВ средней силы, снижающим поверхностное натяжение в 1,5 раза по сравнению с чистым растворителем.

Традиционно присутствие сильного электролита в водных растворах ПАВ приводит к росту поверхностной активности [8, 9]. В случае ГЭА снижение минимальных значений поверхностного натяжения было незначительно, либо не наблюдалось (табл. 1). Этот факт связан с протонизацией аминов и переходом их в класс катионоактивных ПАВ, зна-

чения ККМ которых несколько выше, чем у неионных [9].

Этим же объясняется меньшая гидрофиллизация поверхности стекла индивидуальными ГЭА в солянокислой среде (результаты измерения краевых углов смачивания приведены в табл. 2). Снижение эффективности действия ГЭА может быть объяснено также более широкой областью существования сферических мицелл, которая может быть определена как разность величин ККМ₁ и ККМ₂ (табл. 1).

Из многочисленных литературных источников известно, что применение ПАВ в качестве смесей значительно улучшает их поверхностно-активные и функциональные свойства [4, 9, 10]. Изотермы поверхностного натяжения для модельных смесей ГЭА, составленных из гомологов с R₁=C₈H₁₇ и R₂=C₁₂H₂₅ в соотношении R₁:R₂=10:1 и 10:2 представлены на рис. 1, 2. Как и следовало ожидать, поверхностная активность смесей была выше, чем для индивидуальных соединений, в то же время её значения в солянокислой среде были ниже, чем в дистиллированной воде (табл. 3).

Таблица 1

Влияние среды на поверхностно-активные характеристики реагентов ряда RNHCH₂CH₂OH

R	$\sigma_{\text{мин}}, \text{мДж/м}^2$		ККМ ₁ /ККМ ₂ , моль/дм ³	
	H ₂ O	0,1 моль/дм ³ HCl	H ₂ O	0,1 моль/дм ³ HCl
C ₈ H ₁₇	40	35	0,30/1,00	1,15/4,20
C ₁₀ H ₂₁	24	28	0,15/1,07	0,30/5,50
C ₁₂ H ₂₅	46	32	0,08/0,32	0,20/1,60
C ₁₄ H ₂₉	63	36	0,03/0,15	0,03/0,41
C ₁₆ H ₃₃	63	70	0,01/0,02	0,01/–
C ₈ H ₁₇ : C ₁₂ H ₂₅ 10 : 1	36	45	0,08/0,29	0,01/0,31
C ₈ H ₁₇ : C ₁₂ H ₂₅ 10 : 2	42	40	–/0,18	0,08/0,12

Таблица 2

Влияние среды на краевые углы смачивания реагентов ряда RNHCH₂CH₂OH

R	C, г/дм ³		θ , град	
	H ₂ O	0,1 моль/дм ³ HCl	H ₂ O $\theta_0=52$	0,1 моль/дм ³ HCl $\theta_0=57$

C ₈ H ₁₇	-	2,89	-	29±1
	1,15	1,16	24±2	37±3
	0,58	0,58	28±3	40±2
	0,29	0,29	31±2	43±2
	0,12	0,12	34±2	44±3
	0,06	0,06	38±2	55±1
C ₁₀ H ₂₁	-	1,08	-	26±1
	0,54	0,54	26±1	31±1
	0,27	0,27	30±2	35±2
	0,11	0,11	36±2	45±3
	0,05	0,05	41±2	51±1
	0,03	-	48±1	-
C ₁₂ H ₂₅	-	0,87	-	23±1
	-	0,44	-	29±2
	0,22	0,21	24±1	39±2
	0,09	0,09	30±2	44±2
	0,04	0,04	42±2	49±1
	0,02	-	48±2	-
C ₁₄ H ₂₉	0,19	-	23±2	-
	0,08	0,08	26±1	29±2
	0,04	0,04	35±2	38±1
	0,019	-	32±2	-
C ₁₆ H ₃₃	0,18	-	22±2	-
	0,07	-	25±1	-
	0,035	0,04	29±1	23±1
	0,018	-	33±2	-
C ₈ H ₁₇ : C ₁₂ H ₂₅ 10 : 1	1,00	-	58±3	-
	0,60	-	61±4	-
	0,40	-	59±4	-
	0,30	-	57±4	-
	0,20	-	62±3	-
	0,06	-	61±3	-
0,03	-	53±2	-	
C ₈ H ₁₇ : C ₁₂ H ₂₅ 10 : 2	1,00	-	61±4	-
	0,60	-	59±2	-
	0,40	-	65±2	-
	0,30	-	64±3	-
	0,20	-	56±4	-
	0,06	-	55±4	-
0,03	-	53±2	-	

Таблица 3

**Поверхностная активность реагентов ряда RNHCH₂CH₂OH
и их смесей в водной и солянокислой средах**

R	G, мДж·м/моль	
	H ₂ O	0,1 моль/дм ³ HCl
C ₈ H ₁₇	40,0	16,9
C ₈ H ₁₇ : C ₁₂ H ₂₅ 10:1	70,8	15,9
C ₈ H ₁₇ : C ₁₂ H ₂₅ 10:2	108,8	17,3
C ₁₂ H ₂₅	121,9	14,3

На изотермах поверхностного натяжения смесей, занимающих «промежуточное» положение относительно изотерм индивидуальных ГЭА (рис.1), наблюдаются «площадки», свидетельствующие об образовании мицелл различных типов (рис. 2).

Присутствие ГЭА в виде смеси резко снижает значения ККМ в обеих средах (табл. 1) по сравнению с индивидуальными соединениями. Присутствие N-(2-

гидроксиэтил)додециламина в количестве ~10 масс. % от общего состава смеси увеличивает поверхностную активность водного раствора практически в два раза (табл. 3).

Также была исследована ингибирующая способность индивидуальных ГЭА и модельных смесей по отношению к коррозии Ст 0,5 КП в 0,1 моль/дм³ HCl. Сравнительные результаты коррозионных испытаний приведены в табл. 4.

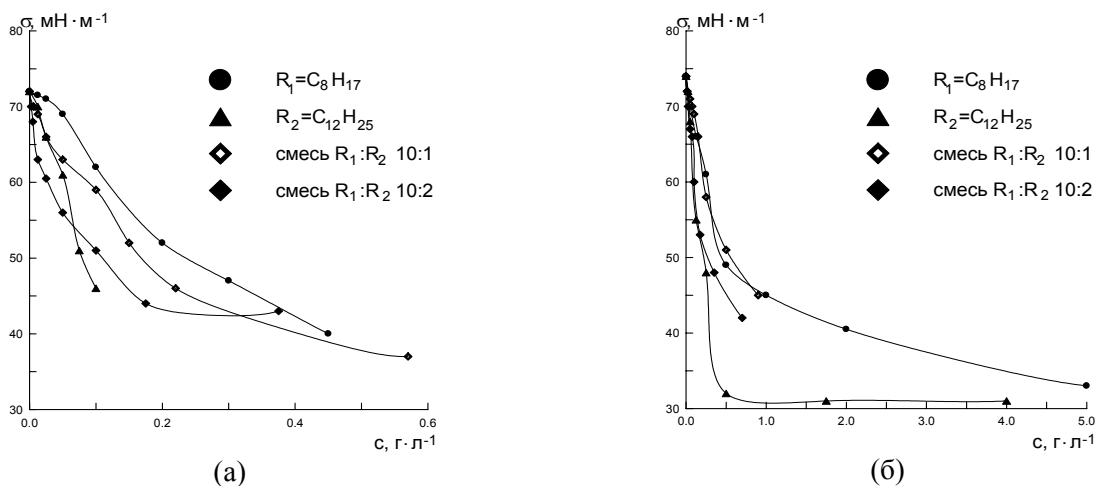


Рис. 1. Изотермы поверхностного натяжения смесей ГЭА с $R_1=C_8H_{17}$ и $R_2=C_{12}H_{25}$ относительно изотерм индивидуальных соединений в воде (а) и 0,1 моль/дм³ HCl (б)

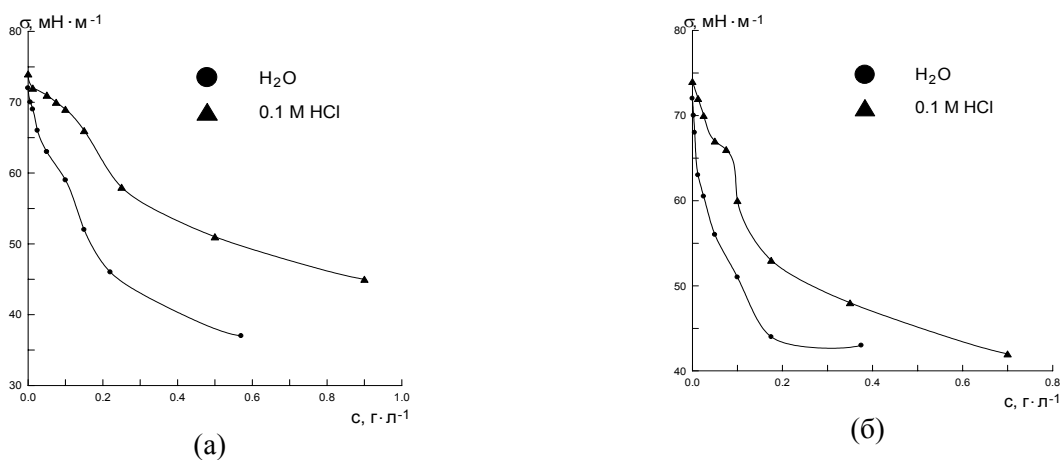


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения смесей ГЭА с $R_1=C_8H_{17}$ и $R_2=C_{12}H_{25}$ составов 10:1 (а) и 10:2 (б) в воде и $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$

Таблица 4

**Основные показатели коррозии стали 0,5 КП в $0,1 \text{ моль/дм}^3 \text{ HCl}$
в присутствии смесей N-(2-гидроксиэтил)алкиламинов**

С _{вещества} , г/л		Показатель коррозии		
		ρ , г/м ² ·ч	Z, %	γ
—		0,35±0,01		
C ₈ H ₁₇ NHCH ₂ CH ₂ OH	0,02	0,18±0,01	49	1,9
	0,05	0,11±0,01	69	3,2
	0,10	0,09±0,02	74	3,9
	0,20	0,08±0,02	77	4,4
	0,50	0,07±0,02	80	5,0
C ₈ H ₁₇ NHCH ₂ CH ₂ OH : C ₁₂ H ₂₅ NHCH ₂ CH ₂ OH 10:1	0,02	0,09±0,01	74	3,8
	0,05	0,11±0,01	68	3,1
	0,10	0,08±0,02	76	4,2
	0,20	0,12±0,01	65	2,9
	0,50	0,09±0,02	75	4,0
C ₈ H ₁₇ NHCH ₂ CH ₂ OH : C ₁₂ H ₂₅ NHCH ₂ CH ₂ OH 10:2	0,02	0,11±0,02	68	3,1
	0,05	0,11±0,01	69	3,2
	0,10	0,11±0,02	68	3,1
	0,20	0,09±0,01	74	3,8
	0,50	0,08±0,01	77	4,3
C ₁₂ H ₂₅ NHCH ₂ CH ₂ OH	0,02	0,13±0,01	63	2,7
	0,05	0,09±0,01	74	3,9
	0,10	0,11±0,01	69	3,2
	0,20	0,10±0,02	71	3,5
	0,50	0,11±0,02	69	3,2

Как показали проведенные измерения, значения ингибиторных эффектов стабильны в области существования сферических мицелл индивидуальных компонентов. В случае смесей ГЭА основная роль в ингибировании коррозионного процесса принадлежит компоненту с большей длиной углеводородного радикала, по всей видимости, за счёт его преиму-

щественной адсорбции на поверхности образца [4].

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (грант 10-03-00271-а) и программы 09-Т-3-1014.

Список литературы

1. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб: Профессия, 2004. 240 с.
2. Пат. № 4223138 USA «Process for the selective preparation of monohydroxyalkylated amines» S. Rudiger. 1978.
3. Шабанов А.Л., Азизова Н.А., Султанадзе С.С., Азизов А.М. Способ очистки сточных вод от меди: а.с. 1583358, СССР, МКИ⁵ С 02 F 1/24 // Б.И. 1990. № 29.
4. Радусhev А.В., Колташев Д.В., Насртдинова Т.Ю. и др. // Журн. прикл. химии. 2010. Т. 83, вып.8. С. 1369–1373.
5. Щукин Е.Д., Амелина Е.А., Перцов А.В. Коллоидная химия. М.: МГУ, 1982. 348 с.
6. Айвазов Б.В. Практикум по химии поверхностных явлений и адсорбции. М.: Высшая школа, 1973. 208 с.
7. Щербань М.Г., Радусhev А.В., Батуева Т.Д. // Журн. прикл. химии. 2009. Т. 82, вып.1. С. 58–62.
8. Григоров О.Н., Карпова И.Ф., Козьмина З.П., Тихомолова К.П., Фридрихсберг Д.А., Чернобережский Ю.М. Руководство к практическим работам по коллоидной химии. 2-е изд. М.: Химия. 1964. 332 с.
9. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: Бином. Лаборатория знаний, 2007. 528 с.
10. Абрамзон А.А., Зайченко Л.П., Файнгольд С.И. Поверхностно-активные вещества: синтез, анализ, свойства, применение. Л.: Химия, 1988. 200 с.

**COLLOID-CHEMICAL AND FUNCTIONAL
PROPERTIES OF N-(2-HYDROXYETHYL)ALKYLAMINES
AND MIXTURES THEREOF**

**M.G. Scherban^a, L.G. Chekanova^b, D.V. Koltashev^b, A.V. Radushev^b,
M.D. Plotnikova^a, T.Yu. Nasrtdinova^b**

^a Perm State University. 15, Bukirev st., Perm, 614600

^b Institute of Technical Chemistry, Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, 3, Academician Korolev st., Perm, 614013
E-mail: ma-sheer74@mail.ru

The influence of pH of a medium on colloid-chemical characteristics (surface tension, surface activity, critical concentration values of micelle formation) of N-(2-hydroxyethyl)alkylamines as per general formula $RNHCH_2CH_2OH$, where $R=C_8H_{17}-C_{16}H_{33}$, and of mixtures thereupon has been studied. The influence of reagents and of their mixtures on corrosion behavior of steel 0,5 KP in 0,1 mol/l HCl has been investigated.

Keywords: adsorption; surface tension; interfacial wetting angle, inhibitive ability