

УДК 661.185

СИНТЕЗ И ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ СВОЙСТВА СОЛЕЙ СУЛЬФАТИРОВАННЫХ АМИДОВ НА ОСНОВЕ ОЛЕИНОВОЙ КИСЛОТЫ И ЭТАНОЛАМИНОВ

И.Т.Исмаилов

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Мамедалиева
Национальной АН Азербайджана,
AZ 1025, пр. Ходжалы, д. 30, г.Баку, e-mail: ismayil999@gmail.com
Химический факультет МГУ им. М.В. Ломоносова,
119991, Ленинские горы, д. 1, стр. 3, г.Москва, Россия*

В работе представлены результаты по получению солей сульфатированных амидов олеиновой кислоты на основе олеиновой кислоты и аминов, а также изучению их мицеллообразующих, поверхностно активных и физико-химических свойств. Установлено, что максимальная поверхностная активность наблюдается у натриевых солей сульфатированного моноэтаноламида олеиновой кислоты (в интервале концентраций 0.005-0.2% поверхностное натяжение снижается от 31.25 до 3.21 мН/м и образуются мицеллы при концентрации 0.15% и выше) и диэтаноламида олеиновой кислоты (поверхностное натяжение снижается от 37.77 до 4.82 мН/м и образуются мицеллы при концентрации 0.15% и выше).

Ключевые слова: *этаноламиды олеиновой кислоты, поверхностно активные вещества, сульфатирование этаноламидов олеиновой кислоты*

Олеиновая кислота – это высшая жирная мононенасыщенная кислота, входящая в состав липидов растительных масел и животных жиров в виде сложного эфира глицерина и в значительной степени определяющая свойства этих липидов. В составе липидных молекул длинные углеводородные радикалы отличаются низким сродством к воде, т.е. гидрофобные (липофильные), а другая более компактная часть является гидрофильной, и называют их полярными головками. Такие амфифильные (обладающие двойным сродством) молекулы проявляют значительную тенденцию к агрегации. При этом липофильные участки молекул, стремясь попасть в гидрофобную фазу, образуют сплошные неполярные области, а полярные группы формируют границ раздела между гидрофобной фазой и водой. Структура образующихся липидных агрегатов сильно зависит от природы входящих в их состав компонентов [1-3].

Амфифильные иначе дифильные соединения часто являются поверхностно активными веществами (ПАВ). Их

молекулы имеют тенденцию собираться на различных границах раздела в виде тонких пленок самособирающихся монослоев толщиной всего в одну молекулу, формируя мицеллярные системы, где гидрофобные группы частично или полностью изолируются от воды, а гидрофильные группы остаются погруженными в воду. Этой общей тенденцией объясняется их поверхностная активность, т.е. способность адсорбироваться на границе раздела вода-воздух или вода-масло и смачивать поверхности гидрофобных твердых веществ, таких, как углерод, или связываться с макромолекулами типа белков. Та же двойственная тенденция, основанная на асимметричном строении молекул, обеспечивает образование структур типа мыльных пленок и бимолекулярных слоев. Существует сравнительно узкая область концентраций, ниже которой мицеллы практически не образуются, тогда как при более высокой концентрации добавленное ПАВ образует мицеллы. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ),

или C_t , определяется как концентрация ПАВ, при которой в его растворе возникает большое число мицелл, находящихся в термодинамическом равновесии с молекулами, и редко изменяется ряд свойств раствора [4, 5].

В работах [6-8] имеется информация о получении и исследовании свойств ПАВ, синтезированных на основе триглицеридов некоторых растительных масел и аминов. Природные монокарбоновые кислоты, входящие в состав растительных масел,

являются одним из удобных видов сырья для синтеза поверхностно активных веществ [9]. В связи с этим, получение и изучение свойств ПАВ на основе олеиновой кислоты и этаноламинов вызывает как научный, так и практический интерес. В данной работе представлены результаты по получению солей сульфатированных амидов олеиновой кислоты на основе олеиновой кислоты и аминов, а также изучению их мицеллообразующих, поверхностно активных и физико-химических свойств.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для синтеза амидов и солей сульфатированных амидов использовали моноэтаноламин (МЭА) и диэтаноламин (ДЭА) в виде реактивных продуктов марки «ч» Олайнского завода химреактивов (Латвия) и олеиновую кислоту марки Б-115 техн. ТУ 9145-172-4731297-94. Серная кислота использована в виде 20%-ного разбавленного раствора реактивного продукта (95%) «хч» (Россия).

При получении солей были использованы 20%-ные водные растворы щелочей: гидроксида натрия (NaOH), гидроксида калия (KOH) и гидроксида аммония ($NH_4 OH$) – реактивы производства фирмы (Sigma Aldrich).

Реакцию синтеза моноэтаноламида олеиновой кислоты и его сульфатирование проводили по следующей методике: в трехгорлую колбу с мешалкой и термометром загружали 141 г (0.5 моль) олеиновой кислоты и 30.5 г (0.5 моль) МЭА. Реакционную массу нагревали до 100°C, добавляли 0.3 г NaOH, являющегося катализатором реакции. После этого продолжали реакционную смесь медленно нагревать до 120°C и перемешивали при этой температуре в течение 3-х часов. На следующий день в реакционную смесь добавляли 0.5 моль 20%-ной серной кислоты и продолжали перемешивать при температуре 50-60°C в течение 16-24 часов.

По аналогичной методике проводили синтез диэтаноламида олеиновой кислоты и его сульфатирование: в трехгорлую колбу с мешалкой и термометром загружали 141 г (0.5 моль) олеиновой кислоты и 52.5 г (0.5 моль) ДЭА. Реакционную массу нагревали до 100°C, добавляли 0.3 г NaOH, являющегося катализатором реакции. После этого продолжали реакционную смесь медленно нагревать до 150°C и перемешивали при этой температуре в течение 3-х часов. На следующий день в реакционную смесь добавляли 0.5 моль 20%-ной серной кислоты и продолжали перемешивать при температуре 55-65°C в течение 15-25 часов.

Синтезированные этаноламиды и сульфатированные этаноламиды олеиновой кислоты охарактеризованы такими физико-химическими показателями, как плотность, средняя молекулярная масса, кислотное число, йодное число (табл. 1). Видно, что кислотное число амидов составляет 0 мг КОН/г. После сульфатирования кислотное число увеличивается, а йодное число снижается до 0 г $I_2/100г$, то есть реакция с йодом после сульфатирования не происходит, что указывает на полное удаление связи $C=C$ и протекание реакции в процессе сульфатирования и получения сульфатированных амидов.

Табл. 1. Некоторые физико-химические показатели этаноламидов и сульфатированных этаноламидов олеиновой кислоты

Исходные продукты	Кислотное число КОН/г, мг	Йодное число I ₂ /100г, г	Плотность ρ_{4}^4 , г/см ³	Средн. мол. масса, г/моль
Моноэтаноламид олеиновой кислоты	-	32.8	0.9758	322
Сульфатированный моноэтаноламид олеиновой кислоты	169.5	-	1.4893	420
Диэтаноламид олеиновой кислоты	-	58.3	0.9940	368
Сульфатированный диэтаноламид олеиновой кислоты	189.0	-	1.5248	465

Идентификация состава и структуры синтезированных амидов и сульфатированных амидов олеиновой кислоты проведена методом ИК-спектроскопии. ИК спектры амидов сульфатированных амидов полученных взаимодействием олеиновой кислоты моно и диэтанолamina показаны на рис.1-4.

ИК спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье спектрофотометре ALPHA (фирма BRUKER Германия) на кристалле SeZn в диапазоне волновых чисел 600-4000 см⁻¹.

В ИК спектре моноэтанолamида олеиновой кислоты (рис. 1) наблюдаются следу-

ющие полосы поглощения (п.п.): при 717 см⁻¹, ответственная за маятниковые колебания С-Н связи группы СН₂ (n≥6), при 1381 см⁻¹ и 2853 см⁻¹ от деформационных и валентных колебаний С-Н связи СН₃ групп, а также полосы поглощения при 1457 см⁻¹ и 2921 см⁻¹, соответствующие деформационным и валентным колебаниям С-Н связи СН₂-групп соответственно. Кроме перечисленных полос поглощения в спектре имеются полосы при 1641 см⁻¹ «I амидная полоса», при 1554 см⁻¹ «II амидная полоса», а также п.п. с максимумом при 1262 см⁻¹, характерная для С-Н связи в амидах.

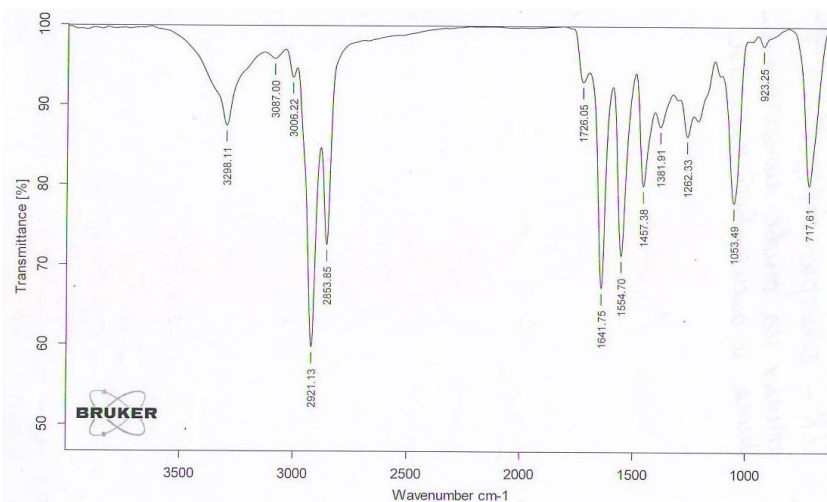


Рис. 1 ИК-спектр моноэтанолamида олеиновой кислоты

В ИК спектре диэтанламида олеиновой кислоты (рис. 2) наблюдаются следующие полосы поглощения:

719 cm^{-1} – маятниковые колебания С-Н связи группы $-(\text{CH}_2)_n-$ ($n \geq 6$),
1365, 1456 cm^{-1} – деформационные колебания С-Н связи $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ групп,

2854, 2922 cm^{-1} – валентные колебания С-Н связи $-\text{CH}_3$ и $-\text{CH}_2-$ групп,

1628 cm^{-1} – С-Н связи в третичных амидах,

1064, 3394 cm^{-1} – деформационные и валентные колебания -ОН группы,

3006 cm^{-1} – С=C связь ненасыщенных углеводородов.

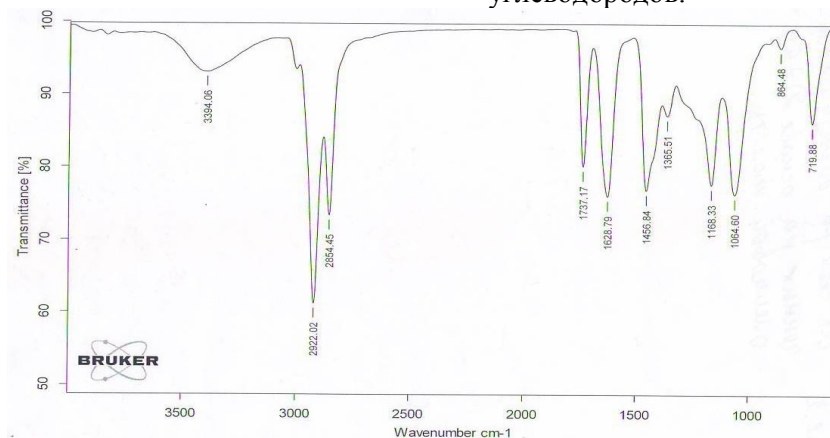


Рис. 2 ИК-спектр диэтанламида олеиновой кислоты

В ИК спектрах (рис.3-4) сульфатированных этаноламидов олеиновой кислоты наблюдаются следующие полосы поглощения: при 877 cm^{-1} (рис. 3) и 875 cm^{-1} (рис. 4) характерные для S-O связи; при 1183 cm^{-1} (рис. 3) и 1176 cm^{-1} (рис. 4) ответственные за S=O связи; при 1554 cm^{-1} , 1636 cm^{-1} (рис. 3) связанные с

С=О и N-H связями в $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}-$ группе и 1624 cm^{-1} (рис. 4) соответствующая С=О связи в

$-\text{C}(=\text{O})\text{N}=\text{O}$ группе. Эти данные подтверждают, что в результате реакции происходит сульфатирование этаноламидов олеиновой кислоты и серная кислота присоединяется к С=C связи.

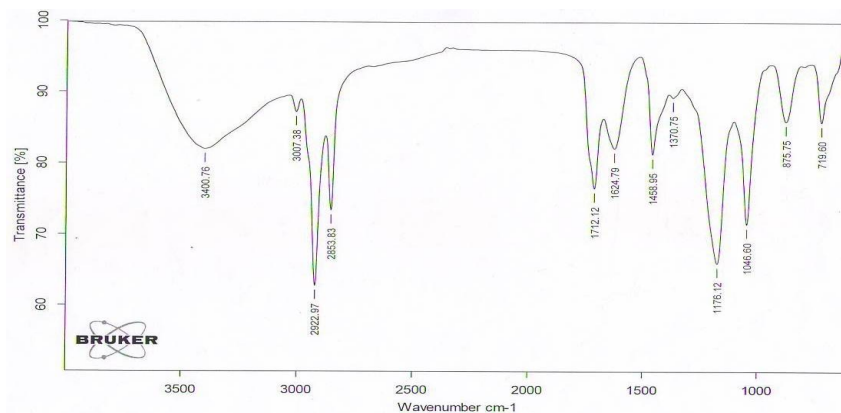


Рис. 3 ИК-спектр сульфатированного моноэтанламида олеиновой кислоты

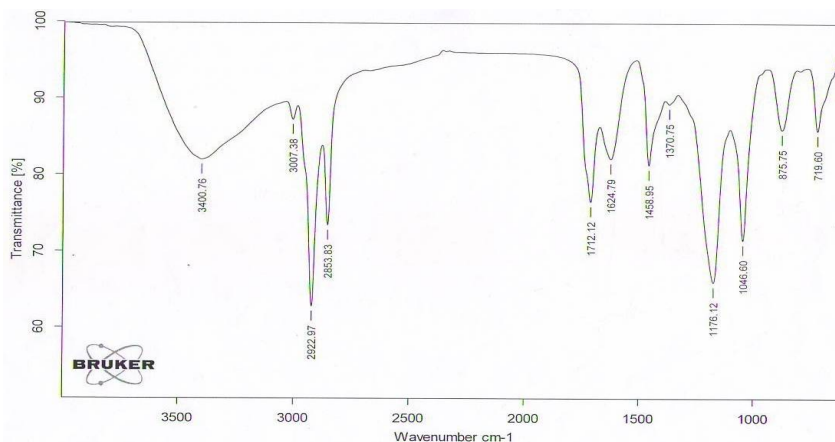


Рис. 4 ИК-спектр сульфатированного диэтаноламида олеиновой кислоты

Расшифровка снятых ИК-спектров, а также показатели физико-химических свойств синтезированных продуктов свидетельствуют о том, что в результате процесса реакции образуются именно этаноламиды и сульфатированные этаноламиды олеиновой кислоты.

На основе сульфатированных этаноламидов олеиновой кислоты синтезированы анионные поверхностно-активные соли. При получении солей были использованы 20%-ные водные растворы щелочей NaOH, KOH, NH₄OH, а также моно- и диэтаноламин в эквимольном соотношении с сульфатированным этаноламидом олеиновой кислоты. Реакцию проводили при комнатной температуре с перемешиванием в течение 15-30 минут. Были синтезированы пять анионоактивных ПАВ со следующими составами: [R-CH-(OSO₃M)-CONHCH₂OH] и [R-CH-(OSO₃M)-CON(CH₂CH₂OH)₂] (где M – Na⁺, K⁺, NH₄⁺, -NH₃⁺CH₂CH₂OH, -NH₂⁺(CH₂CH₂OH)₂). Полученные продукты, как правило, вязкие жидкости.

Общая реакционная схема получения солей на основе этаноламинов и олеиновой кислоты представлена на рисунках 5 и 6.

Поверхностная активность синтезированных солей сульфатированных этаноламидов олеиновой кислоты исследована по известной методике Ребиндера-Венстрема [10]. Измеренные значения

межфазного натяжения на границе керосин-вода в присутствии различных концентраций солей сульфатированных этаноламидов олеиновой кислоты представлены в таблицах 2 и 3.

Из данных таблицы 2 видно, что соли сульфатированных моноэтаноламидов олеиновой кислоты демонстрируют достаточно высокую поверхностную активность. Максимальная поверхностная активность наблюдается у натриевой соли сульфатированного моноэтаноламида олеиновой кислоты (в интервале концентраций 0.005-0.2% поверхностное натяжение снижается от 31.25 до 3.21 мН/м и образуются мицеллы при концентрации 0.15% и выше).

В таблице 3 даны значения межфазного натяжения на границе керосин-вода в присутствии солей сульфатированных диэтаноламидов олеиновой кислоты, измеренные стагмометрическим методом. Из табл. видно, что соли на основе диэтаноламина также демонстрируют высокую поверхностную активность. Максимальная поверхностная активность наблюдается у натриевой соли сульфатированного диэтаноламида олеиновой кислоты (поверхностное натяжение на границе керосин-вода снижается от 37.77 до 4.82 мН/м и образуется мицеллы при концентрации 0.15% и выше).

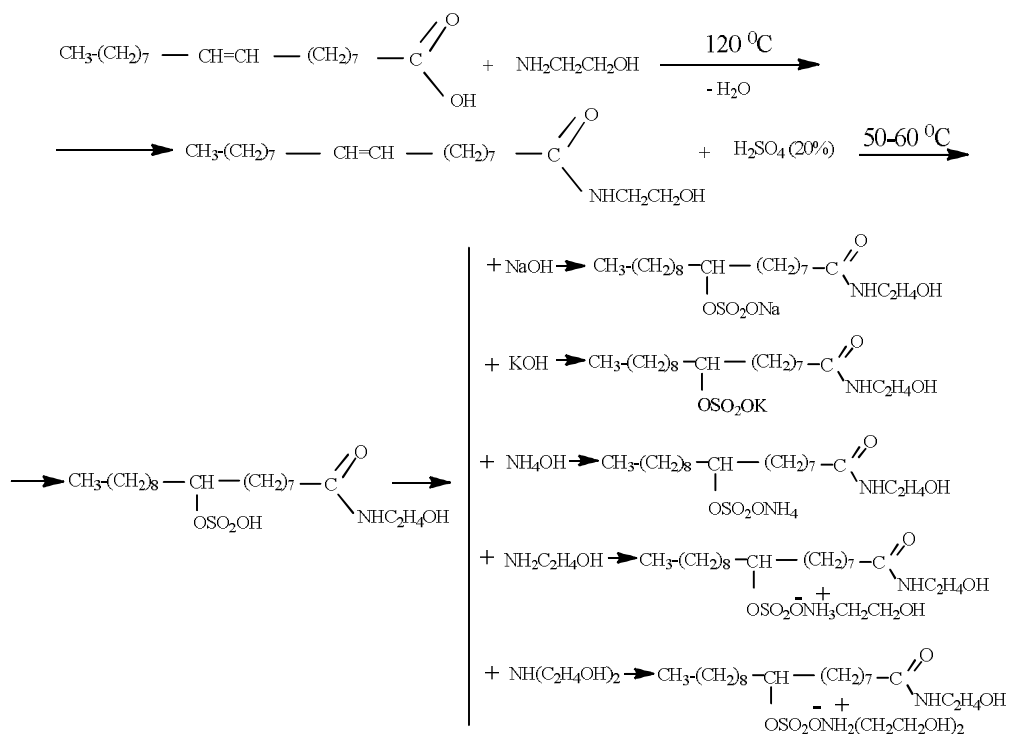


Рис. 5 Схема реакции синтеза солей на основе моноэтаноламина и олеиновой кислоты

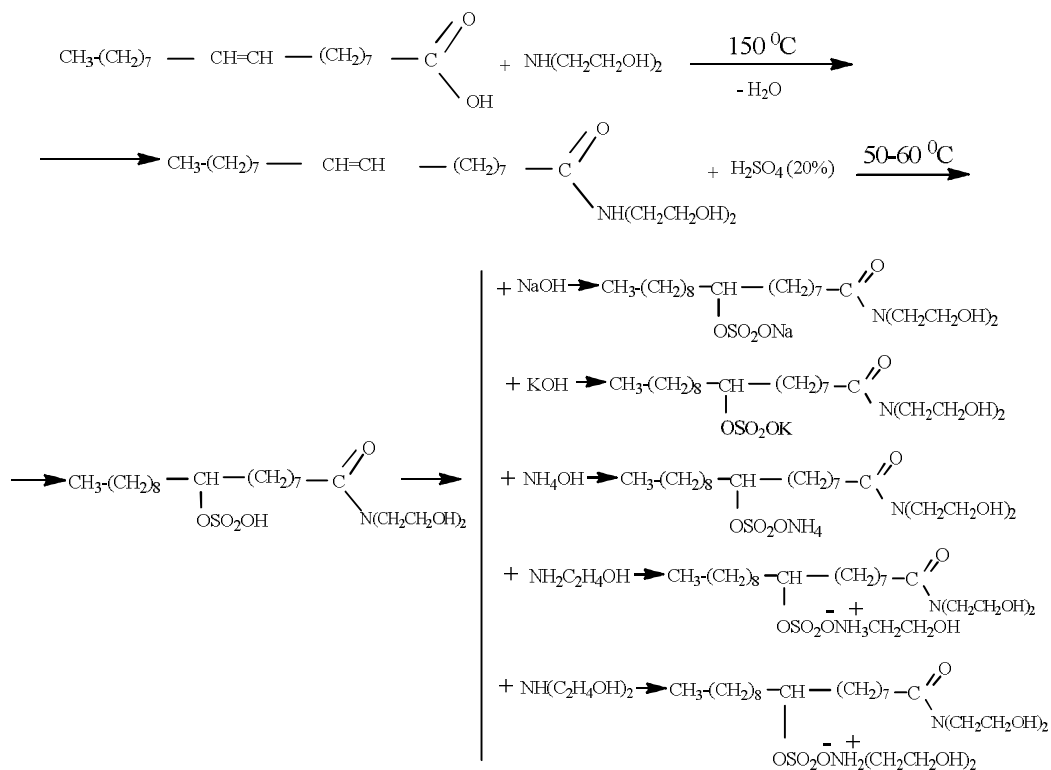


Рис. 6 Схема реакции синтеза солей на основе диэтаноламина и олеиновой кислоты

Табл. 2. Значения межфазного натяжения солей на основе моноэтаноламина и олеиновой кислоты на границе керосин-вода

Анионактивные ПАВ	Т°С	Концентрация продуктов, % масс.										
		0.005	0.0075	0.01	0.025	0.05	0.075	0.1	0.125	0.15	0.175	0.2
		Межфазное натяжение, мН/м										
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{S}-\text{ONa} \\ \\ \text{O} \end{array}$	20	31.25	28.90	25.0	18.51	8.59	5.46	3.90	3.21	3.21	3.21	3.21
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{S}-\text{OK} \\ \\ \text{O} \end{array}$	20	38.49	36.88	34.48	23.25	16.03	12.83	10.42	7.91	6.41	6.41	6.41
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{S}-\text{ONH}_4 \\ \\ \text{O} \end{array}$	18.5	37.22	34.98	32.65	24.0	17.88	15.55	13.99	13.99	13.99	13.99	13.99
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{S}-\text{ONH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	20.5	36.05	33.75	31.75	28.90	23.01	19.18	16.85	14.57	13.04	13.04	13.04
$\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{NHC}_2\text{H}_4\text{OH}$ $\begin{array}{c} \\ \text{O}=\text{S}-\text{ONH}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \\ \\ \text{O} \end{array}$	20.5	38.18	35.0	32.15	26.25	21.48	19.09	17.07	15.42	14.32	14.32	14.32

Табл. 3. Значения межфазного натяжения солей на основе диэтаноламина и олеиновой кислоты на границе керосин вода

Анионактивные ПАВ	Т°С	Концентрация продуктов, % масс.										
		0,005	0,0075	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1	0,125	0,15	0,175	0,2
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{ONa} \\ \\ \text{O} \end{array}$	21,5	37,77	34,55	32,65	19,28	12,05	8,83	6,42	4,82	4,82	4,82	4,82
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{OK} \\ \\ \text{O} \end{array}$	22	36,52	35,00	31,95	24,34	19,02	15,21	12,94	11,11	9,13	7,6	7,6
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{ONH}_4 \\ \\ \text{O} \end{array}$	22	36,52	35,00	32,72	22,06	19,02	16,05	13,54	11,35	9,8	9,8	9,8
$\begin{array}{c} \text{CH}_3-(\text{CH}_2)_8-\text{CH}-\text{C}(\text{O})-\text{N}(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2 \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{O}-\text{S}-\text{ONH}_3\text{C}_2\text{H}_4\text{OH} \\ \\ \text{O} \end{array}$	22	37,28	35,76	33,47	22,06	14,57	12,93	11,41	11,41	11,41	11,41	11,41

Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) - важнейший параметр мицеллярных растворов. В водных растворах ККМ обычно определяется как узкий интервал концентраций, в котором молекулы ПАВ агрегируют с образованием мицелл. При концентрациях выше ККМ в мицелле агрегируют новые порции молекул

ПАВ. Из таблиц 2 и 3 хорошо видно образование ККМ.

Значения межфазного натяжения солей на основе этаноламинов и олеиновой кислоты (табл. 2 и 3), полученные в результате проведенных исследований, свидетельствуют об их значительной поверхностной активности.

ЛИТЕРАТУРА

1. Овчинников Ю.А. Биоорганическая химия. Москва: Просвещение, 1987. 815 с.
(*Ovchinnikov Ju.A. Bioorganicheskaja himija. Moskva: Prosveshhenie, 1987. 815 s.*)
2. Евстигнеева Р.П., Звонкова Е.А., Серебрянникова Г.А., Швец В.И. Химия липидов. Москва: Химия, 1983, 296 с.
(*Evstigneeva R.P., Zvonkova E.A., Serebrjannikova G.A., Shvec V.I. Himija lipidov. Moskva: Himija, 1983, 296 s.*)
3. Free M.L., *Understanding the effect of surfactant aggregation on corrosion inhibition of mild steel in acidic medium. // Corros. Sci., 2002, v. 44, p. 2865-2870.*
4. Jian-xiao L.V., Dong W. and Ji-Ti Z., *Interaction mechanisms between anionic surfactant micelles and different metal ions in aqueous solutions // J. Dispersion Sci. Technol., 2006, v. 27(8), p.1073-1077.*
5. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. Санкт-Петербург: Профессия, 2005. 240 с.
(*Lange K.R. Poverhnostno-aktivnye veshhestva. Sintez, svojstva, analiz, primenenie. Sankt-Peterburg: Professija, 2005. 240 s.*)
6. Ismayilov I.T., Hany M. Abd El-Lateef, Abbasov V.M. et al. *Adsorption and corrosion inhibitive properties of novel surfactants in the series of fatty acids based on palm oil on carbon steel in CO₂-containing solution. // International Research Journal of Pure & Applied Chemistry, 2014, Vol. 4, No. 3, pp. 299-314.*
7. Abbasov V.M., Ismayilov I.T., Hany M. Abd El-Lateef, Akhmadbeyova S.F. *Anti-corrosive activities of some novel surfactants based on vegetable oils. // European chemical Bulletin, 2014, 3(5), 437-440.*
8. Hany M. Abd El-Lateef, Ismayilov I.T., Abbasov V.M. et al. *Green Surfactants from the Type of Fatty Acids as Effective Corrosion Inhibitors for Mild Steel in CO₂-saturated NaCl Solution. // American Journal of Physical Chemistry, 2013, Vol. 2, No. 1, pp. 16-23.*
9. Шиков А.Н., Макаров В.Г., Рыженков В.Е. Растительные масла и масляные экстракты: технология, стандартизация, свойства. Москва: Издательский дом "Русский врач", 2004, 264 с.
(*Shikov A.N., Makarov V.G., Ryzhenkov V.E. Rastitel'nye masla i masljanye jekstrakty: tehnologija, standartizacija, svojstva. Moskva: Izdatel'skij dom "Russkij vrach", 2004, 264 s.*)
10. Баранов В.В., Бибики Е.Е., Кожевников Н.М. и др. Практикум по коллоидной химии. Москва: Высшая школа, 1983, 216 с.
(*Baranov V.V., Bibiki E.E., Kozhevnikov N.M., Lavrov N.S., Malov V.A. Praktikum po kolloidnoj himii. Moskva: Vysshaja shkola, 1983, 216 s.*)

**OLEİN TURŞUSU VƏ ETANOLAMİNLƏR ƏSASINDA SULFATLAŞDIRILMIŞ AMİD
DUZLARININ SİNTEZİ VƏ ONLARIN SƏTHİ AKTİVLİK XASSƏLƏRİ**

İ. T. İsmaylov

AMEA akad. Y.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu
Az 1025 Bakı, Xocalı prospekti, 30; e-mail: ismayil999@gmail.com
M.V.Lomonosov adına Moskva Dövlət Universiteti, kimya fakultəsi
119991, Moskva, Leninskiye qori. 1/3

Olein turşusu və aminlər əsasında olein turşusunun etanolamidləri sintez olunmuş və onların durulaşdırılmış sulfat turşusu ilə sulfatlaşdırılması aparılmışdır. Sintez olunan sulfatlaşdırılmış amidlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmiş və İQ-spektroskopiya metodu ilə quruluşu təsdiq olunmuşdur. Daha sonra sulfatlaşdırılmış etanolamidlərə qələvilərlə təsir edərək fərqli səthi aktiv duzlar alınmışdır. Sintez olunmuş duzların səthi aktivliyi, səthi və fazalar arası gərginliyin ölçülməsi üsulu ilə təyin edilmişdir.

Açar sözlər: olein turşusu, sulfatlaşdırılmış amidlər, səthi aktiv maddələr.

**SYNTHESIS AND SURFACE-ACTIVE PROPERTIES OF SALTS OF SULPHATED
AMIDES ON THE BASIS OF OLEIC ACID AND ETHANOLAMINS**

I.T.Ismailov

Institute of Petrochemical Processes named after. Yu.Mamedaliyev
Khojali pr., 30, Baku AZ1025, Azerbaijan Republic; e-mail: anipcp@dcacs.ab.az
Lomonosov Moscow State University
Leninskie Gory, 1/3, Moscow, 119991, Russian Federation

The article examines results of salts of sulphated amides on the basis of oleic acid and amines, as well as research into their micelle-forming, surface-active and physical-chemical properties. It revealed that maximum surface-activity is typical for sodium salts of sulphated monoethanol amide of oleic acid (in the range of 0.005-0.2% the surface tension reduces from 31.25 to 3.21 mH/m to form micelle at 0.15% concentration and above) and diethanolamide of the same acid (the surface tension reduces from 37.77 to 4.82 mH/m to form micelle at 0.15% concentration and above).

Keywords: ethanolamides of oleic acid, surface active substances, sulphating of ethanolamides of oleic acid.

Поступила в редакцию 21.01.2015.