

УДК 541.183

СИНТЕЗ И КОНДУКТOMETРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОБЪЕМНЫХ СВОЙСТВ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ ПАВ НА ОСНОВЕ 2-(ДИМЕТИЛАМИНО) ЭТАНОЛА

Ю.А. Рыжков, М.А. Еремина

Тверской государственной университет
Кафедра органической химии

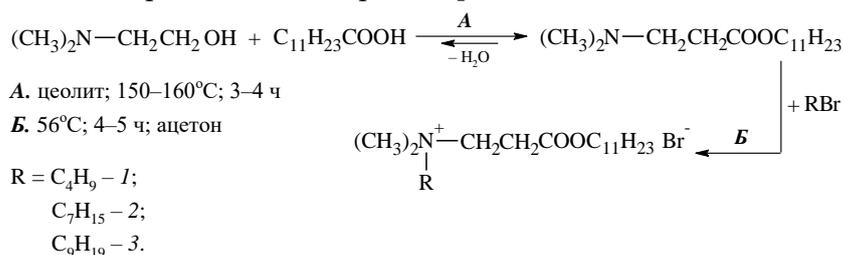
Проведен синтез индивидуальных катионных поверхностно-активных веществ (ПАВ), содержащих в структуре сложноэфирную и четвертичную аммониевую группу и отличающихся друг от друга длиной углеводородного радикала. Доказано строение и состав полученных соединений. Изучены объемные свойства водных растворов этих соединений кондуктометрическим методом. Определены значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) при разных температурах и дана оценка термодинамических параметров процесса мицеллообразования.

Ключевые слова: Катионные ПАВ, мицеллообразование, ККМ, термодинамические параметры мицеллообразования.

DOI 10.26456/vtchem2019.4.16

Среди катионных ПАВ различного химического строения наибольшую группу соединений представляют собой четвертичные аммониевые соли (ЧАС). Эти соли хорошо растворимы в воде, сильно диссоциированы в водном растворе, сочетают в себе смачивающие, дезинфицирующие, пенообразующие, антикоррозионные и гидрофобизирующие свойства. Растворы устойчивы по отношению к теплу, холоду, растворам щелочей и разбавленных кислот.

В настоящей работе был проведен синтез индивидуальных катионных ПАВ из класса ЧАС на основе 2-(диметиламино)этанол. Схема синтеза представлена на рис. 1. [1, с. 89].



Р и с . 1 . Схема синтеза катионных ПАВ

2-(Диметиламино)этиллаурат, очищенный вакуумной перегонкой, представляет собой бесцветную маслянистую жидкость (табл. 1), относящуюся к классу маслорастворимых ПАВ.

Т а б л и ц а 1

Выход и физические константы 2-(диметиламино)этиллаурата

$(\text{CH}_3)_2\text{N} - (\text{CH}_2)_2\text{COOC}_{11}\text{H}_{23}$	$T_{\text{кип}}, ^\circ\text{C}/\text{мм рт. ст.}$	n_{D}^{20}	Выход, %
	189–190 / 16	1,5508	55

Продукты кватернизации N-алкил-N,N-диметил-N-[2-(ундецил-оксикарбонил)этил]аммоний бромиды, описываемые общей формулой $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23}]\text{Br}$ и различающиеся лишь длиной углеводородного радикала R, после промывания абсолютным эфиром и очищения двукратной перекристаллизацией из ацетона и смеси этанол-этилацетат (1 : 1) представляют собой белые кристаллические вещества. Строение и состав полученных соединений подтверждены данными ИК-спектроскопии, измерениями температур плавления (табл. 2) и качественными реакциями на катионные ПАВ. Элементный анализ для данного класса соединений приведен в [1, с. 97].

Т а б л и ц а 2

Выход и температуры плавления синтезированных соединений

Соединение Характеристика	1	2	3
$T_{\text{пл}}, ^\circ\text{C}$	88–90	139–141	142–143
Выход, %	63	41	45

В ИК-спектре 2-(диметиламино)этиллаурата наблюдаются полосы поглощения основных валентных колебаний сложноэфирного карбонила в области $1730\text{--}1750\text{ см}^{-1}$ ($\nu_{\text{C=O}} 1739\text{ см}^{-1}$) и полосы поглощения валентных колебаний простой эфирной связи в области $1150\text{--}1170\text{ см}^{-1}$ (1170 см^{-1}). Аналогичные колебания обнаруживаются в ИК-спектрах синтезированных ЧАС на основе ДМАЭ. Кроме того, деформационные колебания метиленовой группы, соединенной с электроноакцепторным азотом $\equiv^+\text{N}$ -, находятся в области $1440\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ ($\delta_{\text{CH}_2} 1410\text{ см}^{-1}$), частоты существенно снижены по сравнению с частотами колебаний метиленовых групп в углеводородах ($1480\text{--}1440\text{ см}^{-1}$).

Качественными реакциями (проба Бельштейна) доказано наличие галогенов в составе синтезированных соединений. Принадлежность

к катионным ПАВ подтверждена тестом с применением индикатора бромфенолового синего.

Растворимость синтезированных ПАВ в воде снижается с ростом длины углеводородного радикала R, то есть уменьшается в ряду бутил C_4H_9 > гептил C_7H_{15} > нонил C_9H_{19} . Данное явление можно объяснить линейным уменьшением энергии растворения органических соединений в воде с увеличением длины радикала. Полярная группа молекулы ПАВ обладает высоким сродством к воде, хорошо гидратируется, и наличие такой группы в молекуле обуславливает растворимость ПАВ в воде. Роль гидрофильного центра в молекуле ПАВ исполняет четвертичный атом азота, который удерживает образующиеся агрегаты в воде и регулирует их размер. При увеличении длины углеводородного радикала в молекуле – дефицит электронной плотности на атоме азота частично компенсируется, за счет чего снижается полярность молекулы ПАВ, а вместе с ней и растворимость соединения в воде.

Метод кондуктометрического определения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) поверхностно-активных веществ считается наиболее информативным и удобным для диссоциирующих ПАВ [2, с. 64].

Для синтезированных веществ приготовили серии растворов, которые термостатировали при температурах 21, 25, 30, 40°C и измеряли удельную электропроводность растворов, начиная с наиболее разбавленного. При измерении электропроводности использовался кондуктометр марки Mettler Toledo модель SG7. Предел допускаемых значений приведенной погрешности комплекта прибора при измерении удельной электропроводности в диапазоне измерения от 0,00 мкС/см до 1000 мС/см равен $\pm 5\%$. Для серий растворов ПАВ при различных температурах построили графики зависимости эквивалентной электропроводности от концентрации раствора ($\lambda - C_{ПАВ}$) (рис. 2-4).

Сравнительный анализ полученных данных показывает, что наблюдается увеличение удельной электропроводности как с ростом концентрации, так и с увеличением температуры, что обусловлено увеличением содержания ионов в растворе и уменьшением вязкости раствора.

Расчетные значения величины ККМ при различных температурах приведены в табл. 3.

Таблица 3

Величины критической концентрации мицеллообразования растворов полученных соединений общей формулы $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{R})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23}]\text{Br}$, где $\text{R} = \text{C}_4\text{H}_9$ (1), C_7H_{15} (2), C_9H_{19} (3) при различных температурах

Т, К	ККМ, моль/л, $C \cdot 10^2$		
	1	2	3
294	1,83	1,05	0,95
298	1,72	1,03	0,93
303	1,61	0,90	0,87
313	1,42	0,86	0,83

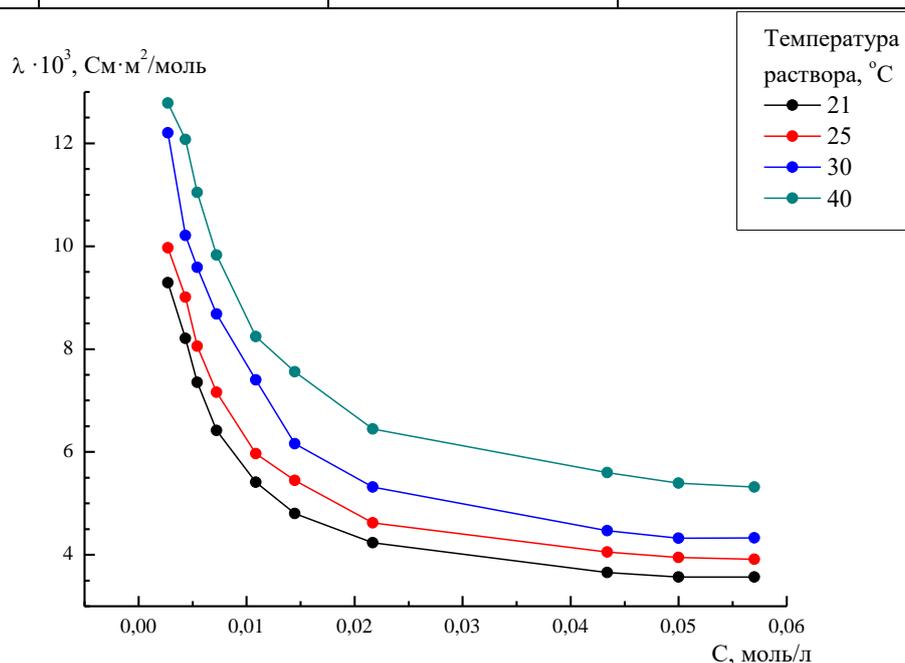
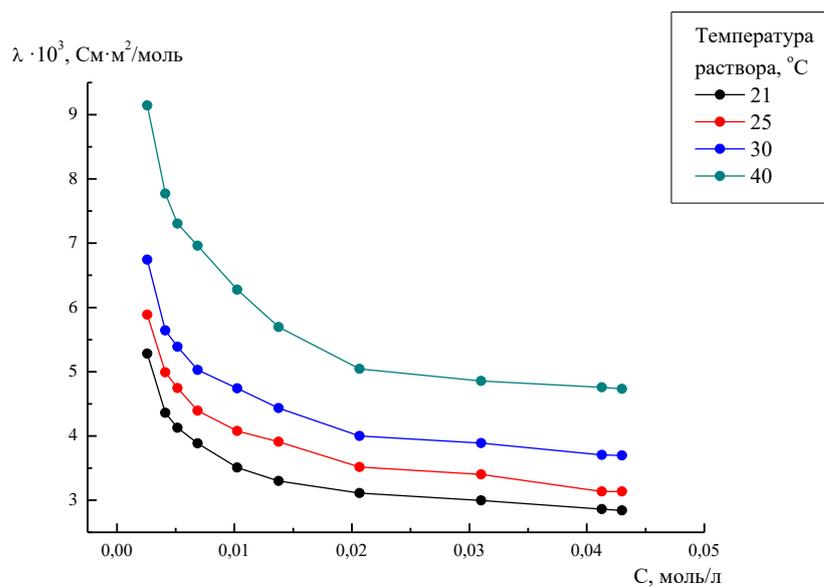
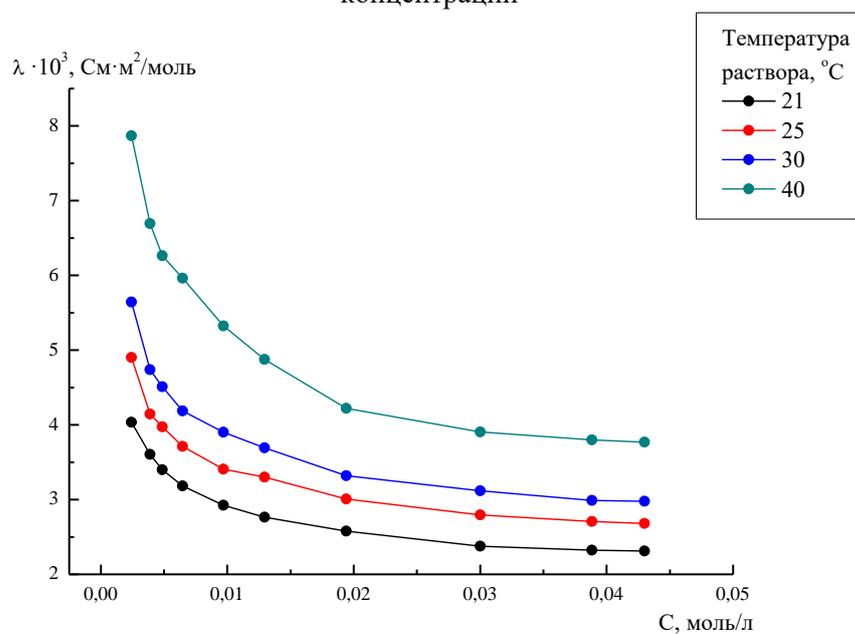


Рис. 2. Температурная зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23}]\text{Br}$ различной концентрации



Р и с . 3 . Температурная зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_7\text{H}_{15})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23}]\text{Br}$ различной концентрации



Р и с . 4 . Температурная зависимость эквивалентной электропроводности водных растворов $[(\text{CH}_3)_2\text{N}(\text{C}_9\text{H}_{19})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCOC}_{11}\text{H}_{23}]\text{Br}$ различной концентрации

Полученные данные позволяют выявить зависимость величины критической концентрации мицеллообразования от длины углеродной цепи бромалкана, вступающего в реакцию кватернизации при синтезе исследуемых ПАВ. Ранее была выявлена зависимость растворимости ПАВ в воде от длины углеводородного радикала в молекуле ПАВ: чем длиннее углеводородный радикал ПАВ, тем меньше растворимость ПАВ в воде. Вместе с уменьшением растворимости ПАВ в воде в ряду увеличения числа атомов углерода в цепи неразветвленных галогеналканов (бутил C_4H_9 – гептил C_7H_{15} – нонил C_9H_{19}) снижается ККМ, а значит, возрастает способность ПАВ к мицеллообразованию. Увеличение склонности к мицеллообразованию в гомологических рядах объясняется усилением вандерваальсова взаимодействия цепей с ростом их длины, что повышает выигрыш энергии при переходе цепей из воды в неполярную фазу – ядро мицеллы.

Сопоставление величин ККМ в данном ряду показывает, что с увеличением температуры происходит постепенное уменьшение ККМ. При повышении температуры раствора возрастает дезагрегирующее влияние теплового движения молекул, которое должно затруднять образование мицелл. В то же время увеличивается интенсивность теплового движения молекул и уменьшается гидратация полярных групп молекул (ионов) ПАВ, что способствует мицеллообразованию. При нагревании происходят структурные изменения воды, которые играют важную роль в процессе мицеллообразования. Повышение температуры вызывает разупорядочение воды, а значит, усиливается стремление воды «избавиться» от гидрофобных частиц (радикалов молекул ПАВ), которые, в свою очередь, способствуют ее структурированию. Таким образом, при повышении температуры происходит усиление гидрофобных взаимодействий в воде, что проявляется в снижении величины ККМ. В случае ионогенных ПАВ эффекты дегидратации сохраняют свое значение, однако появляется дополнительный фактор – влияние заряженных полярных групп молекул ПАВ, которые оказывают разрушающее действие на структуру воды. Переход мономерных ионов из объема водной фазы в мицеллы создает возможность дополнительного структурирования воды, что сопровождается выделением тепла. Повышение температуры препятствует этому процессу и затрудняет мицеллообразование. В совокупности указанные факторы в значительной мере компенсируют друг друга, вследствие чего влияние температуры на ККМ проявляется незначительно [4].

В связи с тем, что важной физико-химической характеристикой мицеллообразующих ПАВ, наряду с ККМ, является точка Крафта, необходимо найти экспериментально минимальные значения

температуры и концентрации, при которых растворимость ПАВ становится достаточной для образования мицелл. Для практической работы точка Крафта T_K имеет значение во многих отношениях: концентрированные растворы ПАВ можно приготовить только выше этой температурной границы, так как при охлаждении горячих растворов растворенное ПАВ может внезапно выпасть в осадок. С другой стороны, возможное максимальное уменьшение поверхностного натяжения раствора ПАВ может не реализоваться ниже точки Крафта. Поэтому ПАВ должно использоваться при температуре выше T_K .

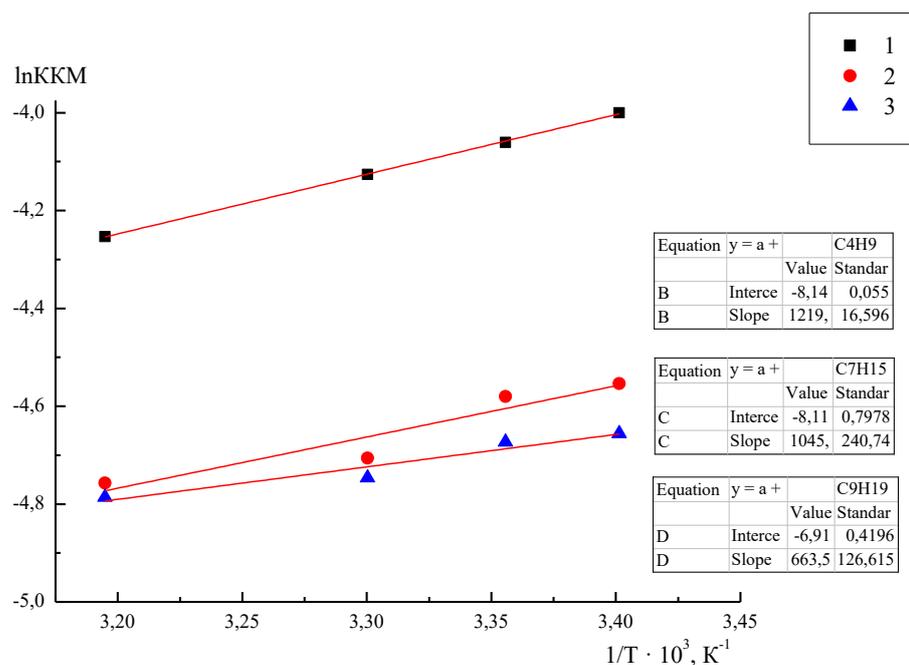
В цели данного исследования не входило экспериментальное определение точки (температуры) Крафта. Однако данные ранее проведенных исследований по определению температуры Крафта кондуктометрическим методом позволяют ожидать значение T_K в температурном интервале 12–17°C [1, с. 92].

Таким образом, было подтверждено, что синтезированные соединения обнаруживают все свойства, характерные для ионогенных ПАВ. Достаточно низкие величины ККМ полученных ПАВ позволяют ожидать от них высоких показателей поверхностной активности и солюбилизующей способности.

Полученная температурная зависимость величины ККМ позволила рассчитать изменение термодинамических параметров изучаемых систем в процессе мицеллообразования. Для расчетов был построен вспомогательный график в координатах $\ln K_{CM} = f(1/T)$ (рис. 5).

Результаты расчетов по [3, с. 33] представлены в табл. 4.

Типичными представителями лиофильных дисперсных систем являются растворы коллоидных ПАВ (ассоциативные коллоиды) и растворы полимеров (молекулярные коллоиды). В растворах коллоидных ПАВ мицеллы образуются вследствие ассоциации гидрофильных молекул. При ассоциации лиофильные части молекул ПАВ (имеющие большое сродство к растворителю) располагаются на периферии мицеллы, внутри нее находятся лиофобные части молекул.



Р и с . 5 . Зависимость lnKCM от обратной температуры

Т а б л и ц а 4

Термодинамические параметры процессов мицеллообразования в водных растворах полученных соединений общей формулы $[(CH_3)_2N(R)CH_2CH_2OCOC_{11}H_{23}]Br$, где R = C₄H₉ (1), C₇H₁₅ (2), C₉H₁₉ (3)

Соединение	1	2	3
Параметр			
ΔS_M^0 , Дж/моль·К	67,73	67,43	57,45
ΔH_M^0 , кДж/моль	10,13	8,69	5,51
ΔG_M^0 , кДж/моль	-9,71	-11,07	-11,32

Анализ данных показывает, что процесс мицеллообразования является самопроизвольным ($\Delta G_M^0 < 0$) и эндотермическим ($\Delta H_M^0 > 0$). Мицеллообразование в растворах коллоидных ПАВ является наиболее термодинамически выгодным процессом по сравнению с процессами образования истинного раствора или разделения фаз. Переход углеводородной или полярной части дифильных молекул ПАВ в подобную им по полярности фазу обуславливает выигрыш энергии. Так, полярные группы молекул ПАВ обращаются к воде, вследствие своей

гидратированности, а углеводородные радикалы выталкиваются из водной фазы. Оба этих процесса сопровождаются выделением теплоты, что способствует уменьшению энергии Гиббса системы.

Процесс выхода из воды молекул ПАВ в адсорбционный слой сопровождается ростом энтропии системы за счет разрушения «айсберговых» структур вокруг углеводородных цепей молекул ПАВ (гидрофобный эффект). Подобно этому процесс мицеллообразования имеет энтропийную природу и связан с гидрофобными взаимодействиями углеводородных цепей с водой: объединение углеводородных цепей молекул ПАВ в мицеллу ведет к росту энтропии из-за разрушения структуры воды [4, с. 215].

Процесс мицеллообразования можно представить следующим образом. При внедрении молекул ПАВ в воду энергия молекул воды повышается, т. к. их энергия их взаимодействия с радикалами ПАВ меньше, чем между собою. Компенсация этого эффекта достигается за счет образования дополнительных водородных связей (углеводородные радикалы способствуют структурированию воды). Вокруг них образуются организованные участки льдоподобной воды («айсберги»), это сильно снижает энтропию системы. На начальном этапе при малых концентрациях ПАВ убыль энтропии компенсируется отрицательной энтальпией, причем $|\Delta H| > |T\Delta S|$. Но с некоторой критической концентрации дальнейшее уменьшение энтропии при структурообразовании в воде не может более компенсироваться уменьшением энтальпии. Эта концентрация соответствует ККМ. При концентрации выше ККМ «избыточные» молекулы ПАВ образуют ассоциаты, при этом радикалы переходят в углеводородное ядро мицелл, что сопровождается разрушением льдоподобных структур воды. При этом происходит поглощение теплоты ($\Delta H_M^0 > 0$) и возрастание энтропии ($\Delta S_M^0 > 0$). Необходимо отметить, что определенный вклад в положительную энтропию мицеллообразования вносит также увеличение конфигурационной энтропии углеводородных цепей молекул ПАВ при переходе их из воды в углеводородную среду мицеллярной микрофазы [5, с. 168].

Список литературы

1. Рыжков Ю.А. Роль катионных поверхностно-активных веществ при осаждении тонкопленочных металлических покрытий на порошковых материалах: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук (02.00.04 – Физическая химия) / Ю.А. Рыжков; рук. работы проф. Л.И. Ворончихина. Тверь: ТвГУ, 1994. 145 с.

2. Чудинова Н.Н. Синтез и коллоидно-химические характеристики косметических эмульсий, стабилизированных смесями ПАВ: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук (02.00.11 – Коллоидная химия) / Н.Н. Чудинова; рук. работы доц. К.И. Киенская. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2014. 133 с.
3. Молекулярно-динамическое моделирование процесса мицеллообразования в рамках силового поля Martini / И.Б. Ширококов, А.В. Андреева // Вестник Удмуртского университета. 2014. №1. С. 32.
4. Вережников В.Н., Гермашева И.И., Крысин М.Ю. . Коллоидная химия поверхностно-активных веществ: Учебное пособие СПб.: Издательство «Лань», 2015. 304 с.
5. Вережников В.Н. Избранные главы коллоидной химии / Воронеж: Изд-во ВГУ, 2011. 237 с.

SYNTHESIS AND CONDUCTOMETRIC DETERMINATION OF VOLUMETRIC PROPERTIES OF AQUEOUS SURFACTANT SOLUTIONS BASED ON 2-(DIMETHYLAMINO)ETHANOL

Yu. A. Ryzhkov, M. A. Eremina

Tver state University
Department of organic chemistry

The synthesis of individual cationic surfactants containing of the ester and quaternary ammonium groups in the structure and different from each other in the length of the hydrocarbon radical have effected. The structure and composition of the obtained compounds have proven. Volumetric properties of aqueous solutions of the compounds have studied by conductometric method. The values of the critical concentration of micelle formation (CMC) at the different temperatures are determined and the thermodynamic parameters of the micelle formation process have estimated.

Keywords: *cationic surfactants, micelle formation, CMC, thermodynamic parameters of the micelle formation.*

Об авторах:

РЫЖКОВ Юрий Анатольевич – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры органической химии Тверского государственного университета, Ryzhkov.YA@tversu.ru

ЕРЕМИНА Мария Анатольевна – преподаватель химии ГБПОУ «Тверской колледж сервиса и туризма», ulyanowa.masha97@yandex.ru