

УДК 675.043.42
DOI 10.26456/vtchem2020.2.15

ЦВИТТЕР-ИОННЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ N,N-ДИЭТИЛЭТАНОЛАМИНА

М.О. Дубов, В.А. Веролайн, Л.И. Ворончихина

ФГБОУ ВО Тверской государственный университет, г. Тверь

Синтезированы цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества на основе N,N-диэтилэтанолamina. Исследованы коллоидно-химические свойства водных растворов N-([(алканоилокси)этил]-N,N-(диэтил)аммоний)пропионатов с целью их дальнейшего использования в качестве безопасной замены токсичных поверхностно-активных веществ.

Ключевые слова: амфотерные поверхностно-активные вещества (ПАВ), получение цвиттер-ионных ПАВ, коллоидно-химические свойства цвиттер-ионных ПАВ.

В настоящее время перспективным направлением является использование в различных сферах промышленности амфотерных ПАВ, благодаря их низкой раздражающей способности и высоким показателям поверхностной активности. Так же, ценным свойством амфотерных ПАВ является их низкая токсичность по сравнению с анионными и катионными и одновременном сохранении свойств обоих классов. Из-за высокой стоимости производства амфотерные ПАВ ограничивают свою область применения в качестве добавок в средства личной гигиены и в косметических средствах, а коллоидно-химические свойства их остаются крайне неизученными [1-2].

Для производства амфотерных ПАВ используют реакции, связанные с присоединением к аминам структур, содержащих карбоксильную, сульфонатную и т.п. группы. Для этого применяют два варианта реакций: реакции взаимодействия замещенных аминов с галогенпроизводными кислотами и присоединение неопределенных карбоновых кислот с активированной кратной связью.

В промышленности большее распространение получил метод присоединения кислоты к аминогруппе замещенных аминов. Такой метод схож с получением катионных ПАВ четвертичных аммониевых солей и различных ионных жидкостей, процесс образования которых описан в большом количестве статей [3-6]. Однако, в данных реакциях побочно образуются галогеноводороды, из-за чего увеличивается

стоимость синтеза, продукт необходимо тщательно очищать, а также использовать коррозионностойкое оборудование. В последствие галогенпроизводные кислоты стали заменять на их соли, однако, из-за высокой стоимости реагентов данный вид ПАВ до сих пор имеет самую малую долю в промышленном производстве.

Другим более эффективным методом является взаимодействие аминов с непредельными кислотами. Его суть заключается в том, что кратная связь непредельной кислоты, поляризуясь вблизи электронно-акцепторной группы, получает частично положительный заряд. Аминогруппа в свою очередь имеет неподеленную электронную пару, что и позволяет ей атаковать кратную связь в непредельных кислотах. Скорость такой реакции должна возрастать с увеличением степени замещенности аминогруппы в ряду: первичная, вторичная, третичная. Данный метод показывает хорошие выходы, равные 95-99% от теоретически возможных. Также во многих источниках описывается возможность проведения таких реакций, как с растворителями (вода, ацетон), так и в отсутствии их, что также сказывается на упрощении самого процесса получения ПАВ [7-10]. Изучение данной реакции может привести к увеличению производства амфотерных ПАВ различных классов.

Особыми свойствами из класса АПАВ обладают цвиттер-ионные поверхностно-активные вещества. Действие их подобно катионным и анионным ПАВ вне зависимости от pH среды, они устойчивы к жесткой воде и обладают мягкими дерматологическими и бактерицидными свойствами [11].

Настоящая работа посвящена разработке эффективного экономичного метода получения цвиттер-ионных ПАВ, а также исследованию их коллоидно-химических свойств с целью дальнейшего использования в качестве безопасной замены токсичных поверхностно-активных веществ.

Создание цвиттер-ионных ПАВ N-([(алканоилокси)этил]-N,N-(диэтил)аммоний)пропионатов проводили на основе N,N-диэтилэтанолamina с наращиванием углеводородной цепи по реакции этерификации, с последующей реакцией нуклеофильного присоединения пропеновой кислоты к полученному эфиру по атому азота. Вследствие низкой токсичности и хорошей биоразлагаемости цвиттер-ионных ПАВ, введение сложноэфирной группы в структуру веществ будет усиливать эти свойства.

Получение N-([(алканоилокси)этил]-N,N-(диэтил)аммоний)-пропионатов.

Реакцией этерификации N,N-диэтилэтанолamina с октановой и декановыми кислотами получены сложные эфиры с поверхностно-

активными радикалами. Реагенты загружали в мольных соотношениях кислота: N,N-диэтилэтаноламин = 1:1,5 моль. Реакции проводили в течение 3 часов при температуре 150°C в круглодонной колбе с насадкой Дина-Старка. В качестве катализатора использовали цеолит в количестве 1% от массы кислоты. Полученные эфиры подвергались очистке путем вакуумной перегонки при 5 мм.рт.ст. [12]. Состав и строение полученных соединений подтверждены данными ИК-спектроскопии. В спектрах N,N-(диэтил)аминоэтилаоканоатов присутствуют полосы поглощения характерные для $\nu_{\text{C-Налиф}}$ 2960, 2926, 2855 см^{-1} , $\nu_{\text{C=O}}$ 1738 см^{-1} , $\nu_{\text{C-O-C}}$ 1166 см^{-1} .

Следующая стадия процесса состояла в проведении реакции нуклеофильного присоединения непредельной кислоты к полученным эфирам по атому азота. В качестве непредельной карбоновой кислоты использовали 5% избыток акриловой кислоты [13]. Для ее очистки проводили перегонку при пониженном давлении с использованием ингибитора полимеризации гидрохинона, в количестве равном 0,05% от массы кислоты. Реакцию кватернизации вели без использования растворителя, при комнатной температуре в колбе Эрленмейера с пришлифованной пробкой без доступа света. Эфиры и акриловую кислоту загружали в соотношениях 1:1,05 соответственно. Степень конверсии синтезов определяли с помощью бромид-броматного титрования [14]. Выход конечного продукта составил 95-96% в обоих случаях. Схема синтеза представлена на рисунке 1.

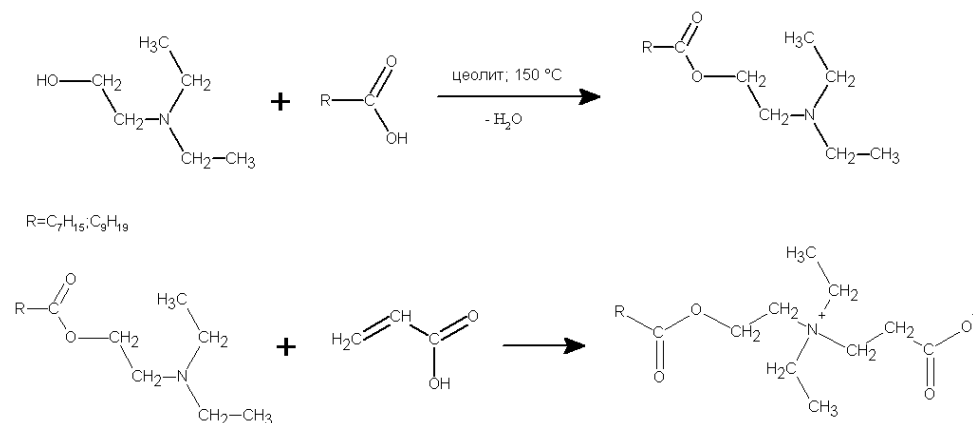


Рис. 1. Схема синтеза цвиттер-ионных N-((алканоилокси)этил)-N,N-(диэтил)аммоний)пропионатов на основе N,N-диэтилэтанолamina

Соединения N-октаноилоксиэтил-N,N-диэтиламмонийпропионат и N-деканоиоксиэтил-N,N-диэтиламмонийпропионат охарактеризованы по

данным ИК-спектров (Таблица 1). ИК-спектры записывали на Фурье спектрометре BrukerEquinox 55.

Таблица 1
ИК-спектроскопические характеристики N-октаноилоксиэтил-N,N-диэтиламмонийпропионата (ПАВ-1) и N-деcanoилоксиэтил-N,N-диэтиламмонийпропионата (ПАВ-2)

Функциональная группа	ИК, см ⁻¹ [15]	ИК, см ⁻¹ ПАВ-1	ИК, см ⁻¹ ПАВ-2
ν _{C-Налиф}	2975-2850	2956;2926;2855	2956;2928;2857
ν _{C=O}	1750-1735	1738	1738
ν _{COO-}	1600-1560	1564	1565
ν _{C-O-C}	1150-1060	1165	1166

Физико-химические и коллоидные свойства полученных цвиттер-ионных N-([(алканоилокси)этил]-N,N-(диэтил)аммоний)пропионатов.

Синтезированные N-([(алканоилокси)этил]-N,N-(диэтил)аммоний)пропионаты представляют собой вязкие жидкости желтого цвета со специфическим запахом. Плотность, показатель преломления соединений представлены в таблице 2. Проведенные пробы на устойчивость данных веществ в кислой, нейтральной и щелочной средах показали, что данные ПАВ разлагаются в щелочной среде до карбоновой и аминокислоты в ходе щелочного гидролиза. Однако в кислой и нейтральной среде они оказались устойчивы и сохраняли свои физико-химические свойства.

Таблица 2
Физико-химические свойства N-([(алканоилокси)этил]-N,N-(диэтил)аммоний)пропионатов

Название ПАВ	M, г/моль	ρ, г/мл	n _d ²⁰
N-деcanoилоксиэтил-N,N-диэтиламмонийпропионат	343	0,88	1,4456
N-октаноилоксиэтил-N,N-диэтиламмонийпропионат	315	0,96	1,4554

Цвиттер-ионные ПАВ, благодаря наличию в своей структуре катиона аммония, могут проявлять поверхностно-активные свойства в большом интервале pH, именно поэтому они так ценны в практическом использовании.

Поверхностное натяжение водных растворов цвиттер-ионных ПАВ-1 и ПАВ-2 различных концентраций было измерено методом максимального давления пузырька воздуха на приборе Ребиндера. Графики зависимостей поверхностного натяжения от концентрации

водных растворов ПАВ-1 и ПАВ-2 представлены на рисунке 2. Для сравнения приведена граница снижения поверхностного натяжения для кокоамидопропилбетаина (КАПБ), часто применяющегося в составе различных средств личной гигиены [16].

Исследования показали, что полученные цвиттер-ионные ПАВ обладают более сильным свойством снижать поверхностное натяжение на границе раздела фаз, чем КПАБ. Численно предел снижения поверхностного натяжения для данных ПАВ равен ПАВ-1 $\sigma=23,16$ мН/м; ПАВ-2 $\sigma=24,59$ мН/м; для КАПБ данная величина равна $\sigma=31,75$ мН/м.

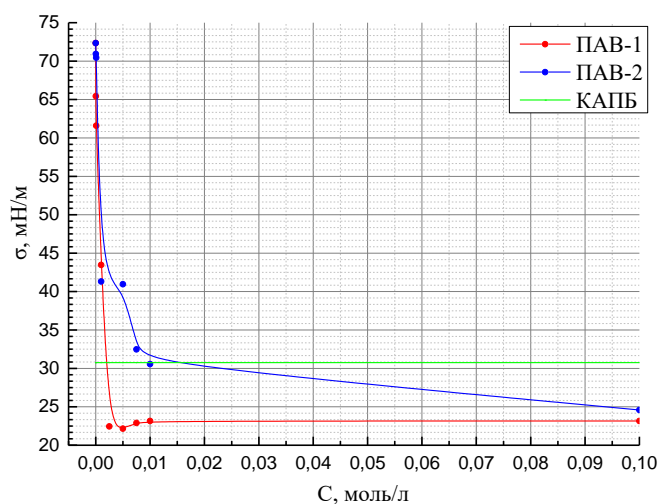


Рис. 2. Графики зависимости поверхностного натяжения от концентрации водных растворов ПАВ-1, ПАВ-2, КАПБ

Для ПАВ-1 и ПАВ-2 была определена критическая концентрация мицеллообразования (ККМ), которая является важной характеристикой для их применения в косметологической и фармацевтической промышленности. Данный параметр определялся по изотермам поверхностного натяжения, а так же кондуктометрическим методом.

Используя данные, полученные при измерении поверхностного натяжения растворов, строили график зависимости поверхностного натяжения раствора от логарифма концентрации, представленный на рисунке 3. Определили, что ККМ для ПАВ-1 находится при концентрации в пределе от $2,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л до $7,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л. В случае с ПАВ-2 данный график не дает необходимой информации, но определено, что ККМ находится при концентрации выше 10^{-2} моль/л.

Для окончательного подтверждения точки ККМ были построены графики зависимостей удельной электропроводности растворов ПАВ-1 и ПАВ-2 от их концентрации, представленные на рисунке 4.

Исходя из данных, полученных кондуктометрическим методом можно сделать вывод, что ККМ для ПАВ-1 наблюдается при $4,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, а ККМ для ПАВ-2 находится в интервале концентраций от $1 \cdot 10^{-2}$ моль/л до $1 \cdot 10^{-1}$ моль/л.

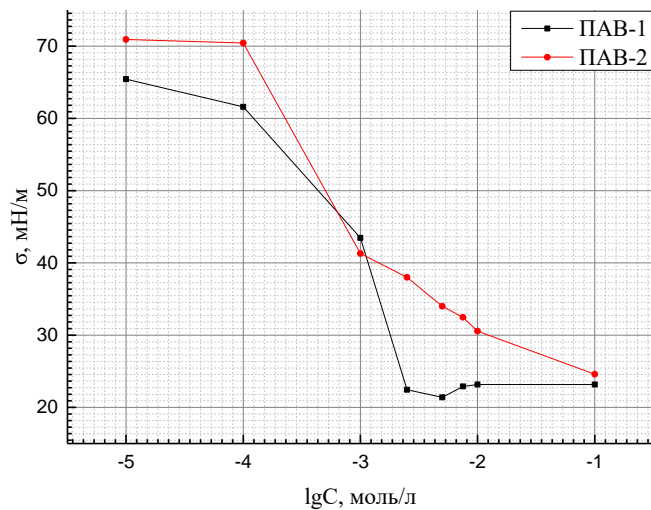


Рис. 3. Графики зависимостей поверхностного натяжения от логарифма концентрации растворов ПАВ-1 и ПАВ-2

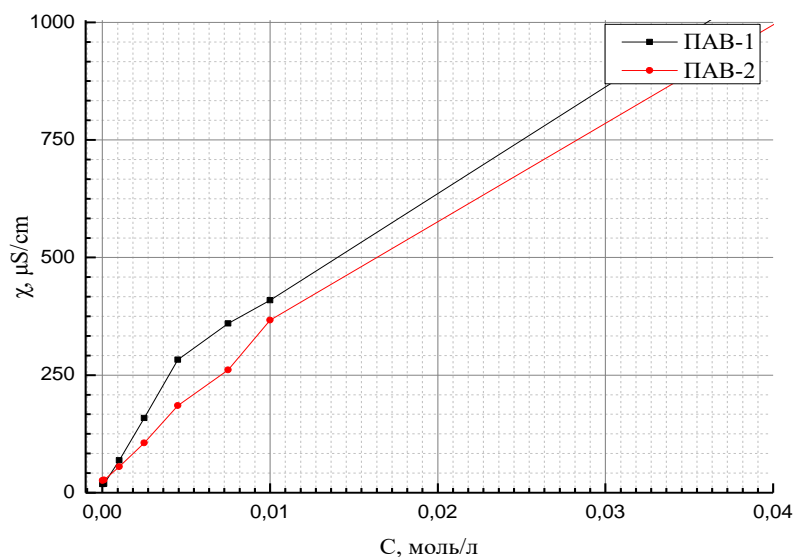


Рис. 4. Графики зависимостей удельной электропроводности от концентрации водных растворов ПАВ-1 и ПАВ-2

Согласно данным, полученным двумя методами, по графикам представленным на рисунках 3 и 4, а также по изотермам поверхностного натяжения, определили, что для ПАВ-1 ККМ находится при концентрации равной 0,0047 моль/л, для ПАВ-2 при 0,01 моль/л. Для КАПБ ККМ находится при 0,00014 моль/л, что на порядок ниже, чем у ПАВ-1 и ПАВ-2 [16].

Для полученных цвиттер-ионных ПАВ исследовали пенообразующую способность. В качестве сравнения пенообразующей способности использовали лаурилсульфат натрия (SLS), часто применяющийся в косметических и моющих средствах. График зависимости объема пены от времени представлен на рисунке 5.

Из графиков видно, что ПАВ-2 практически не уступает в пенообразующей способности лаурилсульфату натрия, а ПАВ-1 превосходит его в данном аспекте. Численно устойчивость и кратность пены представлены в таблице 3. В качестве параметра устойчивости пены брали время, за которое убывала половина столба пены. Благодаря хорошей пенообразующей способности полученные ПАВ могут стать заменой для токсичных анионных ПАВ в средствах личной гигиены [17].

Структурно-механические свойства пены поверхностно-активных веществ

Название ПАВ	Кратность пены	Устойчивость пены, мин
N-деcanoилоксиэтил-N,N-диэтиламмонийпропионат	3	>60
N-октаноилоксиэтил-N,N-диэтиламмонийпропионат	2,8	30
Лаурилсульфат натрия	2,15	45

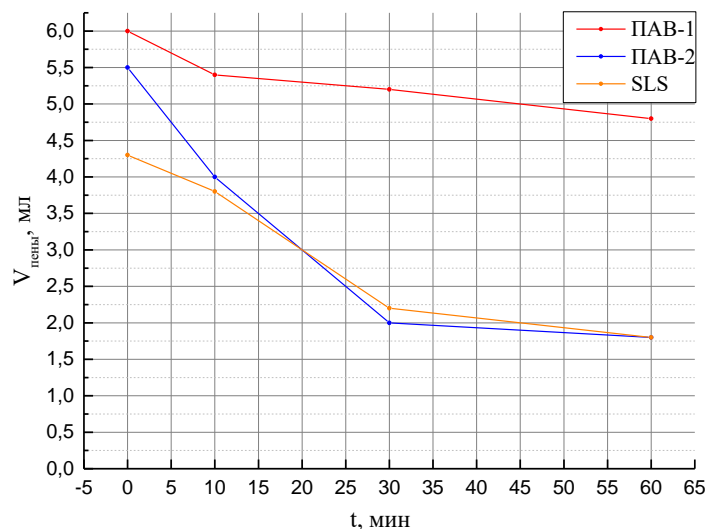


Рис. 5. Графики зависимости объема пены ПАВ-1, ПАВ-2 и SLS от времени

Проведенный комплекс исследований полученных в работе цвиттер-ионных ПАВ N-октаноилоксиэтил-N,N-диэтиламмонийпропионата и N-деcanoилоксиэтил-N,N-диэтиламмонийпропионата указывает на ценные в практическом использовании свойства.

Полученные цвиттер-ионные ПАВ сильнее снижают поверхностное натяжение на границе раздела фаз, чем КПАБ. Численный предел снижения поверхностного натяжения для данных ПАВ равен ПАВ-1 $\sigma=23,16$ мН/м; ПАВ-2 $\sigma=24,59$ мН/м; для КАПБ данная величина равна $\sigma=31,75$ мН/м. Для КАПБ ККМ находится при 0,00014 моль/л, что на порядок ниже, чем у ПАВ-1 и ПАВ-2. ПАВ-2 практически не уступает в пенообразующей способности лаурилсульфату натрия, а ПАВ-1 превосходит его в данном аспекте.

Исходя из данных, можно утверждать, что полученные ПАВ могут найти применение не только в бытовой химии, но также в косметических, пищевых и медицинских отраслях, ввиду их мягкого действия на организм, высокой биоразлагаемости и высокой пенообразующей способности. Они могут стать полной заменой агрессивным анионным ПАВ в средствах личной гигиены и при необходимости заменить КАПБ.

Список литературы

1. Холмберг К., Йенссон Б., Кронберг Б., Линдман Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах/ Холмберг К.; под ред. Ямпольской Г.П. – М.: БИНОМ, Лаборатория знаний, 2015. – 530 с.
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение / под науч. ред. Зайченко Л.П. СПб.: Профессия. 2005. С. 240.
3. Крысин М.Ю., Столповская Н.В., Картавцев П.А // Вестник ВГУ, серия: химия, биология, фармация. 2013. №2 С. 42-44.
4. Кузьменок Н.М., Михаленок С.Г., Орел А.С., Безбородов В.С., и др. // Жидк. крист. и их практич. исполъз. 2018. 18 (4). С. 27-39.
5. Михайленок С.Г., Кузьменок Н.М., Орел А.С., Безбородов В.С. // Труды БГТУ. 2017. серия 2, №2. С. 69-74.
6. Аминова Э.К., Казакова А.Н., Злотский С.С., Михайлова Н.Н. // Башкирский химический журнал. 2015. Т.22, №11. С.49-51.
7. Демьянова Е.И., Глухарева Н.А., Крысина Т.А. // Научные ведомости. Серия Естественные науки. 2014 №17 (188), вып. 28 С. 135-139.
8. Казаков С.А., Ширшин К.В., Казанцев О.А., Данов С.М. // Журнал органической химии. 2000. Т. 36., № 3. С. 363-369.
9. Казанцев О.А., Барута Д.С., Ширшин К.К., Каморин Д.М. // Вестник ЮУрГУ. Серия «Химия». 2016 Т.8, №2. С. 21-28.
10. Пат. № 2562974 Российская Федерация, МПК С07С 211/63 (2006.01), С07С 237/06 (2006.01), С09К 8/524 (2006.01), В01F 17/18 (2006.01), В01F 17/22 (2006.01), С10L 3/10 (2006.01). Композиция и способы снижения агломерации гидратов: № 2013128427/04: заявл.10.04.2015: опубл. 10.09.2015 / Веббер Питер А., Конрад Питер Г., Флэтт Аустин К.; заявитель НАЛКО КОМПАНИ. – 17 с.
11. Файнгольд С.И., Кууск А.Э., Кийк Х.Э. Химия анионных и амфолитных азотсодержащих поверхностно-активных веществ / Файнгольд С.И.; под. ред. Файнгольда С.И. Таллин: «Валгус», 1984 289 с.
12. 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.
13. Казаков С.А. Ширшин К.В., Казанцев О.А., Данов С.М. // Журнал органической химии. 2000. Т. 36. № 3. С. 363-369.
14. Ширшин К.К. Синтез и свойства алифатических полифункциональных аминов и бетаинов: дис. на соискание ученой степени канд. хим. наук (02.00.03 – Органическая химия) / К.К. Ширшин; рук. работы к.х.н., доцент Есипович А.Л. – Нижний Новгород: ДПИ НГТУ, 2019. 137 с.
15. Казицына Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектрологии в органической химии - М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 240 с.
16. Мингазов Р.Р., Башкирцева Н.Ю., Овчинникова Ю.С., Куряшов Д.А., и др. // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. № 11. С. 117-119.
17. Шигабиева Ю.А., Богданова С.А. // Вестник технологического университета. 2015. Т.18. № 16. С. 165-167.

об авторах:

ДУБОВ Максим Олегович – студент 5 курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: dubov_m@mail.ru

ВЕРОЛАЙНЕН Виолетта Андреевна – студентка 2 курса химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: vverolaynen@list.ru

ВОРОНЧИХИНА Людмила Ивановна – профессор, доктор химических наук, зав. кафедрой органической химии химико-технологического факультета Тверского государственного университета, e-mail: katerina2410@mail.ru

ZWITTER-IONIC SURFACTANTS BASED ON N,N-DIETHYLETHANOLAMINE

M.O. Dubov, V.A. Verolainen, L.I. Voronchihina

Tver state university

Zwitter-ionic surfactants based on N,N-diethylethanolamine were synthesized. The properties of water solutions of these surfactants were studied for their further use as a safe replacement for more toxic surfactants.

Keywords: *surface-active substances (surfactants), zwitterionic-ionic surfactant, a zwitterionic-ionic surfactants.*