

СИНТЕЗ ДИМЕРНЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ СИНТАНОЛА ДС-10 И АДПИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Е.А. Ломинога, К.С. Бурмистров, В.С. Гевод

Елена Александровна Ломинога *, Константин Сергеевич Бурмистров

Кафедра технологии органических веществ и фармацевтических препаратов, Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет, просп. Гагарина, 8, Днепр, Украина, 49005

E-mail: lenatorfr@mail.ru *, kkssburm@yandex.ru

Виктор Сергеевич Гевод

Кафедра технологии неорганических веществ и экологии Государственное высшее учебное заведение Украинский государственный химико-технологический университет, просп. Гагарина, 8, Днепр, Украина, 49005

E-mail: aquilegya@ua.fm

*Ацилированием оксиэтилированных алифатических спиртов на основе смеси двух фракций C₁₀-C₁₂ и C₁₆-C₁₈ Синтанол ДС-10 производными адипиновой кислоты получены продукты моно- и ди- замещённых оксиэтилированных спиртов. В качестве ацилирующих агентов использованы адипиновая кислота в присутствии кислотного катализатора *n*-толуолсульфокислоты, а также дихлорангидрид адипиновой кислоты. При мольном соотношении Синтанол ДС-10 – адипиновая кислота 1:1 выход продукта моноацилирования составил 76% (синтез проводился 3 ч, при температуре 120-125 °С), а при мольном соотношении 2:1 синтанол – адипиновая кислота соответственно, выход продукта диацилирования составил – 80% (синтез проводился 6 ч, при температуре 120-125 °С), при использовании в качестве ацилирующего агента дихлорангидрида адипиновой кислоты – 90% (синтез проводился 7,5 ч, при температуре 90-100 °С). Структуры полученных соединений были установлены с помощью ИК и ЯМР спектроскопии. Для полученных соединений исследована зависимость поверхностного натяжения от концентрации в водной и щелочной средах, установлено, что свойства синтезированных соединений существенно отличаются от оригинала Синтанол ДС-10. Минимальное поверхностное натяжение синтезированных соединений составляет 25-33 мН/м. Поверхностная активность моноэфира в 5% -ном растворе гидроксида натрия составляет 5,74 Н·м²·моль⁻¹ (для Синтанол ДС-10 3,06 Н·м²·моль⁻¹). А в воде поверхностная активность составляет 4,00 и 4,17 соответственно. Также для полученных новых соединений определены температура помутнения и стабильность в различных средах. Новые синтезированные поверхностно-активные вещества на основе адипиновой кислоты и Синтанол ДС-10 по комплексу коллоидных и физико-химических свойств представляют интерес в качестве компонентов моющих средств технических и бытовых композиций.*

Ключевые слова: адипиновая кислота, этоксилированные алифатические спирты, ацилирующий агент, дихлорангидрид адипиновой кислоты, температуры помутнения, поверхностное натяжение, моноэфир и диэфир адипиновой кислоты

SYNTHESIS OF DIMERIC SURFACTANTS BASED ON SYNTHANOL DS-10 AND ADIPINIC ACID

E.A. Lominoga, K.S. Burmistrov, V.S. Gevod

Elena A. Lominoga *, Konstantin S. Burmistrov

Department of Organic Substances and Pharmaceuticals, Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin ave., 8, Dnieper, 49005, Ukraine

E-mail: lenatorfp@mail.ru *, kkssburm@yandex.ru

Victor S. Gevod

Department of Technology of Inorganic Substances and Ecology, Ukrainian State University of Chemical Technology, Gagarin ave., 8, Dnieper, 49005, Ukraine

E-mail: aquilegya@ua.fm

Mono- and di- esters of adipinic acid with long chain ethoxylated aliphatic alcohols (mixture of C10 – C12 and C16 – C18 alcohols) were obtained by the reaction of Synthanol DS-10 and adipinic acid and its dichloroanhydride. If adipinic acid with p-toluenesulfonic acid as catalyst were used as acylating agent and the mole ratio of Synthanol DS-10 to adipinic acid is 1:1 the yield of monoacylated product was 76 %. (temperature 120-125 °C, 3 h). If the mole ratio of Synthanol DS-10 to adipinic acid is 2:1 the yield of diacylated product was 80 % (temperature 120-125 °C, 6 h). Using dichloroanhydride of adipinic acid as acylating agent gives the 90 % (temperature 90-100 °C, 7.5 h) yield of diacylated product. The structure of all compounds was established by IR and NMR spectroscopy. Surface tension dependence on concentration in aqueous and alkaline medium was investigated for the obtained compounds. It was determined that the colloidal properties of the synthesized products differ significantly from the original Synthanol DS-10. The minimal surface tension of synthesized compounds is 25-33 mN/m. The surface activity of monoester in 5 % sodium hydroxide is 5.74 N·m²·mol⁻¹ (for Synthanol DS-10 3.06 N·m²·mol⁻¹). But in water their surface activity is 4.00 and 4.17, respectively. Opacity temperature in different mediums was established for the new compounds. Cloud point at the concentration of 0.25 g/dm³ of diester of adipinic acid in water (>100 °C) is significantly higher than for Synthanol DS-10 (81 °C) and for monoester (46 °C). In 5 % solution of sodium hydroxide the cloud points of all these compounds are the same (difference is 2-3 °C). The new products are stable in water and alkaline medium, but not stable in 0.1N solution of hydrochloric acid. The new synthesized surfactants from Synthanol DS-10 and adipinic acid (by the complex of colloidal and physical-chemical properties) are interesting as the ingredients of technical and household compositions.

Key words: adipinic acid, ethoxylated aliphatic alcohols, acylating agent, dichloroanhydride of adipinic acid, cloud point, surface tension, monoester and diester of adipinic acid

Для цитирования:

Ломинога Е.А., Бурмистров К.С., Гевод В.С. Синтез димерных поверхностно-активных веществ на основе синтанола ДС-10 и адипиновой кислоты. *Иzv. вузов. Химия и хим. технология.* 2018. Т. 61. Вып. 2. С. 91–96

For citation:

Lominoga E.A., Burmistrov K.S., Gevod V.S. Synthesis of dimeric surfactants based on synthanol DS-10 and adipinic acid. *Izv. Vyssh. Uchebn. Zaved. Khim. Khim. Tekhnol.* 2018. V. 61. N 2. P. 91–96

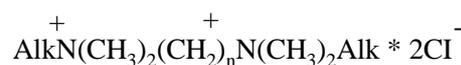
ВВЕДЕНИЕ

В последнее время наблюдается рост интереса исследователей и промышленности к димерным поверхностно-активным веществам (ДПАВ). Они представляют собой дифильные молекулы, связанные гидрофобным спейсером [1].

Интерес к ДПАВ связан с наличием у них необычных коллоидно-химических свойств, которые

существенно отличаются от свойств классических ПАВ.

Большое число исследований посвящено синтезу и свойствам катионных ДПАВ. Типичным примером таких соединений являются катионные ДПАВ приведенной ниже структуры [1]:



Синтез таких веществ достаточно сложен, потому они практически не представлены на рынке и являются весьма дорогостоящими.

Целью настоящего исследования явился синтез ДПАВ на основе доступного сырья – синтанола ДС-10 и адипиновой кислоты.

Выбор объекта исследования обусловлен тем обстоятельством, что широкая номенклатура неионогенных оксиэтилированных ПАВ позволяет легко регулировать длину алкильного радикала и оксиэтилированной цепи, а следовательно, свойства этих соединений. Кроме того, ДПАВ на основе оксиэтилированных ПАВ имеют ту особенность, что полярная группа, во-первых, не заряжена, а, во-вторых, имеет длину, превышающую длину гидрофобной части. Такие ДПАВ могут быть изображены следующим образом:

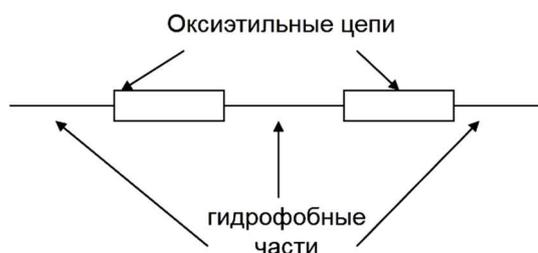


Рис. 1. Димерное поверхностно-активное вещество
Fig. 1. Dimeric surface active agent

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

ИК спектры синтезированных соединений записаны на спектрофотометре «Spectrum BX11FT-IR» (фирма Perkin-Elmer, США), интервал записи – 4000-400 см⁻¹, образцы ПАВ наносились тонким слоем на стекло с AgCl.

ПМР спектры записаны на радиоспектрометре «Jemini 2000» с частотой 400 МГц, в растворе DMSO d₆.

Моноэфир Синтанола ДС-10 и адипиновой кислоты (II). В колбу, снабженную эффективной мешалкой, загружают 65,2 г (0,1 моль) Синтанола ДС-10 и 2,9 г *n*-толуолсульфокислоты (ПТСК), смесь перемешивают при температуре 45-50 °С в течение 20 мин, после этого отбирают пробу и измеряют кислотное число. После полного растворения ПТСК добавляют 14,6 г (0,1 моль) адипиновой кислоты и перемешивают 3 ч при температуре 120-125 °С. После охлаждения реакционная масса представляет собой пастообразный продукт светло-коричневого цвета.

Диэфир Синтанола ДС-10 и адипиновой кислоты (III). Метод 1. В колбу, снабженную эффективной мешалкой, загружают 65,2 г (0,1 моль)

Синтанола ДС-10 и 2,9 г *n*-толуолсульфокислоты (ПТСК), смесь перемешивают при температуре 45-50 °С в течение 20 мин, после этого отбирают пробу и измеряют кислотное число. Затем добавляют 7,3 г (0,05 моль) адипиновой кислоты, и перемешивают 6 ч при температуре 120-125 °С. После охлаждения реакционная масса представляет собой пастообразный продукт светло-коричневого цвета.

Метод 2. В колбу, снабженную эффективной мешалкой, загружают 130,5 г (0,2 моль) Синтанола ДС-10 и небольшими порциями 67 мл свежеприготовленного 20% раствора метилата натрия в метаноле. Через 15-20 мин на роторном испарителе отгоняют метанол. Далее к полученной смеси, при непрерывном перемешивании порциями добавляют 18,3 г (0,1 моль) дихлорангидрида адипиновой кислоты, синтезированного по методике [7]. Полученную реакционную смесь перемешивают при температуре 90-100 °С в течение 7,5 ч. После охлаждения реакционная масса представляет собой пастообразный продукт светло-коричневого цвета.

Методика определения стабильности синтезированных соединений (II, III).

Навеску 5 г вещества, растворяют в 100 мл 0,1н раствора гидроксида натрия, отбирают пробу 5 мл и титруют 0,1н раствором соляной кислоты, приготовленной из фиксаналя, в присутствии индикатора – фенолфталеина до исчезновения розовой окраски

Навеску 5 г вещества растворяют в 100 мл 0,1н раствора соляной кислоты, отбирают пробу 5 мл и титруют 0,1н раствором гидроксида натрия в присутствии индикатора – фенолфталеина до появления розовой окраски.

Титрование проводят через каждые 7 сут.

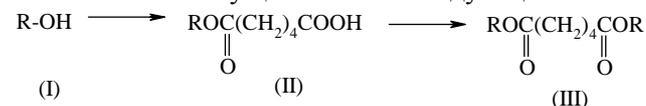
РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Синтанол ДС-10 (I) представляет собой промышленно выпускаемое неионогенное ПАВ на основе смеси двух фракций спиртов C₁₀-C₁₂ и C₁₆-C₁₈, оксиэтилированных 10 молями окиси этилена:



Мы использовали Синтанол ДС-10 производства ОАО «Барва» (г. Ивано-Франковск, Украина). Учитывая тот факт, что объектом исследования являются промышленные образцы синтанола ДС-10, нами была определена их молекулярная масса, которая составила 652 г/моль.

Синтез осуществлен по следующей схеме:



В качестве ацилирующих агентов нами использована адипиновая кислота в присутствии кислотного катализатора (*n*-толуолсульфокислоты), и дихлорангидрид адипиновой кислоты. Контроль за протеканием реакции осуществляли путем измерения кислотного числа (КЧ) реакционной смеси [2].

При мольном соотношении адипиновая кислота – Синтанол ДС-10 1:1, очевидно, основным продуктом является моноацилированное соединение (II). Реакцию проводили при температуре 120-125 °С, в присутствии кислотного катализатора. Через 2,5-3 ч устанавливалось равновесие. КЧ реакционной смеси составляло 89,2 мгКОН/г (при расчетах учитывалось неизменное содержание кислотного катализатора.).

Теоретическое КЧ продукта (II), рассчитанное по формуле (1), составляет 71,9 мгКОН/г:

$$KЧ_{теор.} = \frac{56,1 \cdot 1000}{M.M.} \quad (1)$$

где М.М. – молекулярная масса продукта (II) = 780 г/моль;

Исходя из равновесного КЧ по формуле (2) можно рассчитать равновесный выход продукта моноацилирования который составляет 76%:

$$Выход, \% = \left(2 - \frac{KЧ_{равн.}}{KЧ_{теор.}}\right) \cdot 100 \quad (2)$$

При мольном соотношении адипиновая кислота – синтанол 1:2 и катализе *n*-толуолсульфокислотой, температуре 120-125 °С за 6 ч достигается равновесное значение КЧ = 14,1 мг КОН/г.

Учитывая, что КЧ_{теор.} продукта (III) равно нулю, равновесный выход ДПАВ составляет 80% (формула 3):

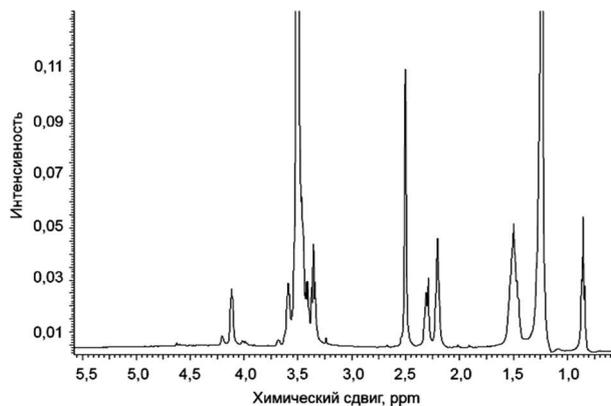
$$Выход, \% = \frac{71,9 - KЧ_{равн.}}{71,9} \quad (3)$$

При использовании в качестве ацилирующего агента дихлорангидрида адипиновой кислоты значение КЧ составило 6,9 мг КОН/г, что соответствует выходу ДПАВ (III) – 90%.

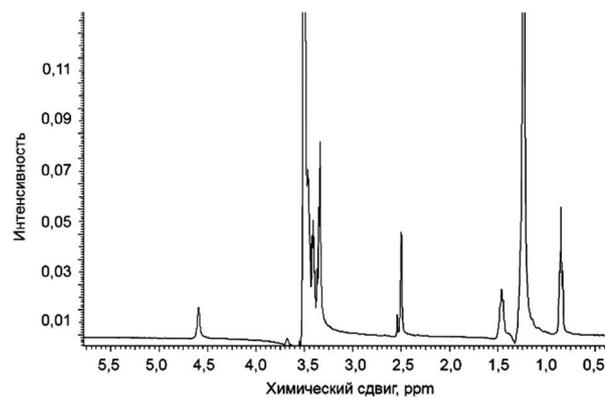
В связи с тем, что синтез с использованием дихлорангидрида адипиновой кислоты неудобен для промышленного использования, нами для дальнейших измерений характеристик продукта был использован образец, полученный по методу 1 (см. методику эксперимента).

ИК спектры синтезированных соединений подтверждают их строение. Так, наличие интенсивных полос поглощения при 1732 см⁻¹ (соединения II, III) подтверждает присутствие карбониль-

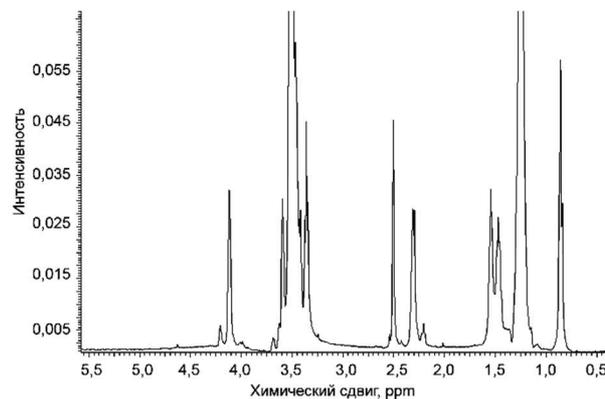
ных групп. Асимметричные колебания простой эфирной связи (C-O-C) проявляются в виде интенсивной полосы при 1116 см⁻¹, валентные колебания алифатических связей (C-H) в области 2855-2924 см⁻¹.



а



б



в

Рис. 2. ПМР спектры: а - моноэфир Синтанола ДС-10 и адипиновой кислоты (II); б - Синтанола ДС-10; в - диэфир Синтанола ДС-10 и адипиновой кислоты (III)

Fig. 2. NMR spectra: а - monoester Syntanol DS-10 and adipic acid (II); б - Syntanol DS-10; в - diester Syntanol DS-10 and adipic acid (III)

Спектры ПМР также подтверждают строение полученных соединений. Так, сигналы протонов моноэфира Синтанола ДС-10 и адипиновой кислоты (II) в α -положении к карбонильному углероду наблюдаются при 2,206 м.д. и 3,311 м.д.. Метиленовые протоны в β -положении дают сложный мультиплет около 1,5 м.д.. Протоны концевой этоксигруппы, образующей сложноэфирную связь с адипиновой кислотой, наблюдаются в виде триплетов в области 3,592 м.д. и 4,118 м.д. (рис. 2а) Как и следовало ожидать, все эти группы сигналов отсутствуют в ПМР спектре Синтанола ДС-10 (рис. 2б). Для диэфира Синтанола ДС-10 и адипиновой кислоты (III) сигналы протонов в α -положении к карбонильному углероду наблюдаются в области 2,311 м.д., что соответствует установлению симметрии в синтезированном соединении, то есть образованию димерного продукта. Сложный мультиплет около 1,5 м.д. соответствует метиленовому протону в β -положении. Сигналы протонов концевой этоксигруппы, образующей сложноэфирную связь с адипиновой кислотой, наблюдаются в области 3,595 м.д. и 4,121 м.д. (рис. 2в).

Модифицированные неионогенные ПАВ используются в аналитической химии [3], а также в качестве компонентов моющих средств [4]. Так, например, модифицированные хлоруксусной кислотой неионогенные ПАВ используются в качестве низкопенных моющих средств для машинной стирки [5]. В связи с этим нами были предприняты исследования коллоидно-химических свойств синтезированных продуктов (таблица).

Учитывая тот факт, что мы работали с техническим продуктом, нами также определены коллоидно-химические характеристики использованного нами технического Синтанола ДС-10.

Исследована зависимость температуры помутнения синтезированных соединений (II, III) в сравнении с синтанолом (I). Исследования производили в бидистилляте и 5% водном растворе гидроксида натрия по методике [6].

Для Синтанола ДС-10 (I) в бидистилляте в интервале концентраций 0,25-10 г/дм³ температура помутнения закономерно снижается от 81,5 °С до 67 °С. Для продукта моноацилирования температура помутнения существенно ниже и находится в диапазоне 46-30,5 °С. Это объясняется тем, что карбоксильная группа в этих условиях не диссоциирована и фактически увеличивает гидрофобность молекулы. В случае ДПАВ (III) температура помутнения при концентрации 0,25 г/дм³ выше 100 °С, а при 10 г/дм³ составляет 86,5 °С.

В 5% растворе гидроксида натрия температура помутнения продукта (III) приближается к таковой для синтанола (I), что объясняется образованием аниона (ROCO(CH₂)₄COO⁻). В то же время, для ДПАВ (III) переход из нейтральной в щелочную область сопровождается понижением температуры помутнения, что, как и в случае синтанола (I), объясняется дегидратацией оксиэтильных цепей.

Таблица

Коллоидно-химические свойства синтезированных ПАВ

Table. Colloid and chemical properties of synthesized surfactant

Вещество	Растворы	Температура помутнения, °С					G, Н·м ² ·моль ⁻¹
		Концентрация, г/дм ³					
		10	5	2,5	1,0	0,25	
I	H ₂ O	67,0	72,0	74,5	75,5	81,0	4,17
	NaOH	64,5	65,5	66,5	67,5	69,0	3,06
II	H ₂ O	30,5	31,5	33,0	44,0	46,0	4,00
	NaOH	64,5	66,0	66,5	67,0	68,5	5,74
III	H ₂ O	86,5	85,5	93,0	95,0	>100,0	3,59
	NaOH	61,0	63,0	63,5	64,0	66,5	2,88

Изотермы поверхностного натяжения, снятые по методу Вильгельми [2] для соединений (I-III) в бидистилляте, указывают на то, что максимальное снижение поверхностного натяжения на границе раствор-воздух во всех соединениях близко и составляет 40-42 мН/м, достигая 28-33 мН/м. Однако, поверхностная активность, рассчитанная по формуле (4), существенно разная.

$$G = (d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0} \quad (4)$$

В бидистилляте ряд поверхностной активности выглядит следующим образом: I > II > III.

В 5% растворе NaOH наибольшую поверхностную активность проявляет продукт (II), и ряд выглядит следующим образом: II > III > I.

Так как синтезированные нами соединения фактически представляют собой смесевые ПАВ, то определить точное значение ККМ не представляется возможным.

Синтезированные соединения (II, III) содержат сложноэфирные группы, поэтому потенциально они могут быть нестабильными в водных растворах вследствие гидролиза. Нами определена их стабильность в 0,1 н водном растворе гидроксида натрия и в 0,1н растворе соляной кислоты. Установлено, что соединения (II, III) стабильны в щелочных растворах, гидролиз за 2 мес не превышал 1%. В то же время в кислой среде полученные соединения не стабильны.

ВЫВОДЫ

Таким образом, проведенные исследования позволили нам установить, что ПАВ, синтезированные на основе адипиновой кислоты и Синтанола

ДС-10, по комплексу коллоидных и физико-химических свойств представляют интерес в качестве компонентов моющих средств технического и бытового назначения.

ЛИТЕРАТУРА

1. **Холмберг К, Йёнссон Б, Кронберг Б.** Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. М.: БИНОМ. 2012. 532 с.
2. **Ломинога Е.А., Бурмистров К.С., Гевод В.С.** Синтез и свойства продукта ацилирования Синтанола АЛМ-10 фталевым ангидридом. *Вопр. химии и хим. технологии.* 2014. Т. 3. С. 52-55.
3. **Великонская Н.М., Величко В.В., Ломинога Е.А.** Аналитическое применение салицилфлуорона для определения скандия (III) в присутствии поверхностно-активных веществ различной ионной природы *Вопр. химии и хим. технологии.* 2016. Т. 2. С. 10-13.
4. **Плетнев М.Ю.** Косметико-гигиенические моющие средства. М.: Химия. 1990. 272 с.
5. **Плетнев М.Ю.** Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник. М.: ООО «Фирма Кламель». 2002. 768 с.
6. ГОСТ 10730-82 Вещества текстильно-вспомогательные препарат ОС-20.
7. **Григорьев А.П., Федотова О.Я.** Лабораторный практикум по технологии поликонденсационных пластических масс. М.: Высш. шк. 1971. 231 с.

REFERENCES

1. **Holmberg K, Iensson B, Kronberg B.** Surfactants and polymers in aqueous solutions. M.: BINOM. 2012. 532 p. (in Russian).
2. **Lominoga E.A., Burmistrov K.S., Gevod V.S.** Synthesis and properties of acylation product. *Vopr. Khimii i Khim. Tekhnologii.* 2014. V. 3. P. 52-55 (in Russian).
3. **Velikonskaya N.M., Velichko V.V., Lominoga E.A.** Analytical application of salicyl fluorone for determination of scandium (III) in the presence of surfactants of different ionic nature. *Vopr. Khimii i Khim. Tekhnologii.* 2016. V. 2. P. 10-13 (in Russian).
4. **Pletnev M.Yu.** Cosmetics and hygiene detergents. M.: Khimiya. 1990. 272 p. (in Russian).
5. **Pletnev M.Yu.** Surfactants and compositions. M.: «Firm Clavel». 2002. 768 p. (in Russian).
6. GOST 10730-82 Materials textile auxiliaries drug OC-20. (in Russian).
7. **Grigoriev A.P., Fedotov O.J.** Laboratory workshop on polycondensation plastics technology. M.: Vyssh. Shk. 1971. 231 p. (in Russian).

*Поступила в редакцию 20.03.2017
Принята к опубликованию 26.06.2017*

*Received 20.03.2017
Accepted 26.06.2017*