

СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ПРОДУКТІВ ПЕРЕАМІДУВАННЯ РІПАКОВОЇ ОЛІЇ ДИГІДРОКСІЕТИЛЕТИЛЕНДІАМІНОМ

Інститут біоорганічної хімії та нафтохімії НАН України, м. Київ

Переамідуванням низькоерукової ріпакової олії дигідроксіетилетилендіаміном одержано біорозкладавану суміш ПАР, структуру яких встановлено методами елементного аналізу, ІЧ-, ПМР та мас-спектроскопії. З'ясовано, що аміноаміди кислот ріпакової олії, які входять до складу ПАР, характеризуються вираженими поверхнево-активними властивостями й здатні утворювати у розведених розчинах двошарові міцели. З використанням ПАР одержано стійкі високоструктуровані зворотні емульсії та мікроемульсії з високою солубілізаційною ємністю, які знайдуть використання у різних прикладних напрямках.

Останнім часом спостерігається стійка тенденція повернення до використання «зелених» поверхнево-активних речовин (ПАР), тобто речовин одержаних з природної відновлюваної сировини, названих, на відміну від нафтохімічних, олеохімічними ПАР [1,2]. Підвищена зацікавленість цими речовинами є відповіддю на нестабільність нафтового ринку, економічні та екологічні негаразди, пов'язані з низькою біорозкладаваністю синтетичних продуктів нафтохімії. Передбачається, що у найближчі 20–30 років більше половини ПАР нафтового походження вдасться замінити олеохімічними речовинами і матеріалами [3].

Серед вітчизняних олеоПАР добре відомі продукти фірми «Барва» (Івано-Франківськ): ріпокс (оксіетильована ріпакова олія), сульфоріпокс (сульфований оксіетилат ріпакової олії), барвамід (оцтовокислі солі алкілоламідів кислот кокосової олії), катіонний жир Р-1 (алкілоламідів кислот ріпакової олії), «ОМЕРО-16» (оксіетильовані метилові естери кислот ріпакової олії), окремі з яких використовуються як компоненти бурових розчинів, мастильно-охолоджуючих технологічних засобів для обробки металів, допоміжних матеріалів в технології оброблення шкіри та хутра тощо [4]. Синтез і використання олеоПАР наразі набуває широкого масштабу завдяки легкій і високій біорозкладаваності — 80–97% впродовж 21 доби [5].

Метою цієї роботи є синтез неіоногенних ПАР переамідуванням ріпакової олії оксіетильованим етилендіаміном, встановлення їх складу, будови і фізико-хімічних властивостей для подальшого спрямованого створення дисперсних систем поліфункціональної дії.

Експериментальна частина

Для синтезу використовували ріпакову олію з наступними характеристиками: в'язка рідина

жовтуватого кольору з кислотним числом — 0,8 мг КОН/г, вмістом вологи — 0,15%, густиною 907 кг/м³, поверхневим натягом на межі поділу з повітрям 35 мН/м і в'язкістю 89 мм²/с при 20°C, температурою спалаху 329°C і температурою застигання мінус 8°C. Молекулярна маса, розрахована за жирнокислотним складом триацилгліцеридів, склала 887.

Дигідроксіетилетилендіамін фірми «Барва» за даними мас-спектрометрії — суміш:

N,N' -біс(2-гідроксіетил)етилендіаміну



N,N -дигідроксіетилетилендіаміну



— в'язка рідина з густиною 1057 кг/м³, температурою спалаху 145°C, температурою кипіння 305°C і поверхневим натягом 43,6 мН/м; добре розчинна у воді і нерозчинна у вуглеводнях. Має чітко виражений лужний характер — рН 0,1%-ного водного розчину рівне 12,56.

Встановлення компонентного складу синтезованого продукту, будови і структури виділених з нього речовин виконували за допомогою елементного мікроаналізу, ПМР, ІЧ- (Фур'є спектрометр Vertex 70) і мас-спектрометрії. Міцелюутворення аміноамідів кислот ріпакової олії у вуглеводневих розчинах вивчали методом діелектричної спектроскопії на автоматизованому приладі Frequency Response Analyzer (Solarton 1260).

Результати та їх обговорення

Переамідування низькоерукової ріпакової олії виконували сумішню дигідроксіетилетилендіамінів, взятими у стехіометричному співвідношенні 1:3,

при 150–165⁰С впродовж 6 год. За фізичними властивостями синтезований продукт — мастило-подібна маса коричневатого кольору з густиною 910 кг/м³, розчинна у вуглеводнях та їх технічних сумішах.

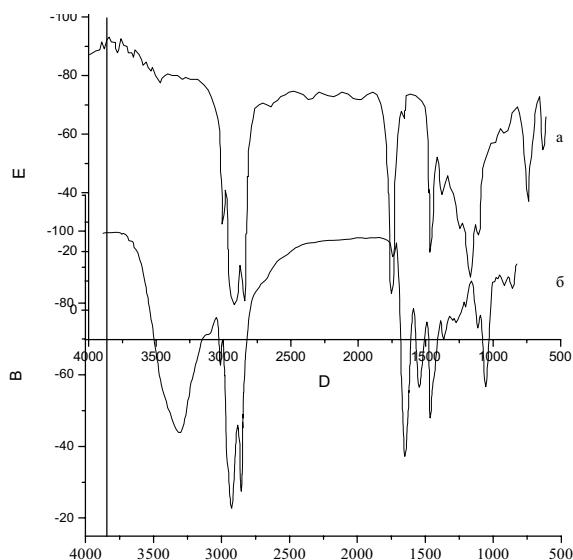


Рис. 1. ІЧ-спектри ріпакової олії (а) та продуктів її переамідування дигідроксіетилетилендіаміном (б)

Для доведення складу і будови описаного продукту здійснена низка спектральних досліджень

вихідної олії та готового продукту. Наведений на рис. 1,а ІЧ-спектр олії підтверджує всі характерні її особливості: інтенсивна смуга валентних коливань карбонільної С=О групи за 1744 см⁻¹, значна кількість ненасичених сполук у цис-конфігурації за смугами 3009 см⁻¹ та 1380 см⁻¹, інтенсивні смуги коливань ν_{ac} 2924 см⁻¹, $\nu_{сим}$ 2855 см⁻¹ і δ 1462 см⁻¹, властиві метиленовим групам довголанцюгових ацильних залишків у молекулах тригліцеридів, а сукупність груп $-(CH_2)_4-$ відповідає маятниковим коливанням при 721 см⁻¹. Наявність естерної складової за участю зв'язку С–О–С фіксовано інтенсивною смугою при 1165 см⁻¹. Незначні кількості у суміші моно- та дигліцеридів співвідносяться зі слабкими поглинаннями при 3676 см⁻¹ і 3464 см⁻¹. Характеристичні смуги гідроксильних груп в області 3400–3200 см⁻¹ не реєструються.

Спектральний аналіз продуктів переамідування олій (рис. 1,б) вказує на утворення головним чином сполук ряду амідів, які мають подібні смуги поглинання валентних та деформаційних коливань N–H груп як за частотою, так і за інтенсивністю. Підтвердженням цьому є інтенсивні смуги в області 1649 см⁻¹ та 1547 см⁻¹, що відповідають валентним коливанням асоційованої групи N–C=O (амід I) та деформаційним коливанням групи N–H (амід II). Порівняно з олією, в аміноамідах практично зникає смуга 1744 см⁻¹, що вказує на завершеність процесу переамідування. Водночас

Мас-спектральний розподіл речовин в дигідроксіетилетиленамідах кислот ріпакової олії

Час ретенції, (RT)	Назва речовини та її структурна формула	m/z	
		Знайдено	Розраховано
1,389	N,N-дигідроксіетилетиленамід пальмітинової кислоти $C_{15}H_{31}-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} N-C_2H_4-N \begin{matrix} \nwarrow C_2H_4OH \\ \swarrow C_2H_4OH \end{matrix}$	387,1	386,6
	N,N'-дигідроксіетилетиленамід ліноленової кислоти $C_{17}H_{29}-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} N-C_2H_4-N \begin{matrix} \nwarrow C_2H_4OH \\ \swarrow H \end{matrix}$	409,2	408,6
1,522	N,N'-дигідроксіетилетиленамід лінолевої кислоти $C_{17}H_{31}-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} N-C_2H_4-N \begin{matrix} \nwarrow C_2H_4OH \\ \swarrow H \end{matrix}$	411,4	410,6
	N,N'-дигідроксіетилетиленамід олеїнової кислоти $C_{17}H_{33}-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} N-C_2H_4-N \begin{matrix} \nwarrow C_2H_4OH \\ \swarrow H \end{matrix}$	412,4	412,6
	N,N'-дигідроксіетилетиленамід гондоїнової кислоти $C_{19}H_{37}-C \begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow H \end{matrix} N-C_2H_4-N \begin{matrix} \nwarrow C_2H_4OH \\ \swarrow H \end{matrix}$	441,2	440,7
0,167	Гліцерин $\begin{matrix} CH_2-OH \\ \\ CH-OH \\ \\ CH_2-OH \end{matrix}$	92,3	92,0

смуги, які відповідають коливанням груп $\text{CH}=\text{CH}$ ($\nu_{\text{в.а.}}$ 3008 cm^{-1}) та CH_2 ($\nu_{\text{ас.}}$ 2927 cm^{-1} , $\nu_{\text{сим.}}$ 2855 cm^{-1} і δ 1466 cm^{-1}) у складі кислот практично ідентичні. Інтенсивна смуга за 1165 cm^{-1} зміщується в короткохвильову область до 1059 cm^{-1} , що пов'язано з накладанням коливань $\text{C}-\text{OH}$ груп гідроксіетильних залишків і гліцерину, який утворюється в процесі реакції. Утворення останніми міжмолекулярних водневих зв'язків типу $\text{OH}\cdots\text{OH}$ та $\text{NH}\cdots\text{OH}$ з формуванням поліасоціатів підтверджується широкою смугою в області 3310 cm^{-1} .

Аналіз наведеного на рис. 2 спектра ПМР та масового розподілу фрагментів (m/z) (таблиця), добре корелюють між собою і також вказують на утворення амідних сполук з характерними сигналами NH -груп при $\delta=7,82$ ppm [6] за наявності ацильних залишків пальмітинової $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{CO}-$, ліноленої $\text{C}_{17}\text{H}_{29}\text{CO}-$, лінолевої $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{CO}-$, олеїнової $\text{C}_{17}\text{H}_{33}\text{CO}-$, гондоїнової $\text{C}_{19}\text{H}_{37}\text{CO}-$ кислот, що, власне, відповідає жирнокислотному складу вихідної олії.

Співставлення їх хімічних зсувів, які знаходяться в області 0,85–2,30 ppm, цілком узгоджуються з відомими зсувами $\text{H}^1\text{ЯМР}$ для жирних кислот, а ненасиченість залишків підтверджується присутністю хімічного зсуву при $\delta=5,38$ ppm. Поруч з амідною складовою у спектрі $\text{H}^1\text{ЯМР}$ вирізняється широкий мультиплет в інтервалі $\delta=3,32-3,67$ ppm, що вказує на наявність в продукті гліцерину, який локалізується біля HO -груп гідроксіетильних залишків [7,8]. З отриманих мас-спектрів видно, що синтезований продукт являє собою суміш амідів різних жирнокислотних залишків, поруч з якими присутній гліцерин, що утворюється в процесі переамідування триацилгліцеридів. Сумарне мольне співвідношення амиду та гліцерину відповідно до реакції становить 1:0,26. Результати елементного аналізу карбону, гідрогену та нітрогену вказують на добру узгодженість теоретичних ($\text{N}=6,46$; $\text{C}=68,55$; $\text{H}=11,16$) і ек-

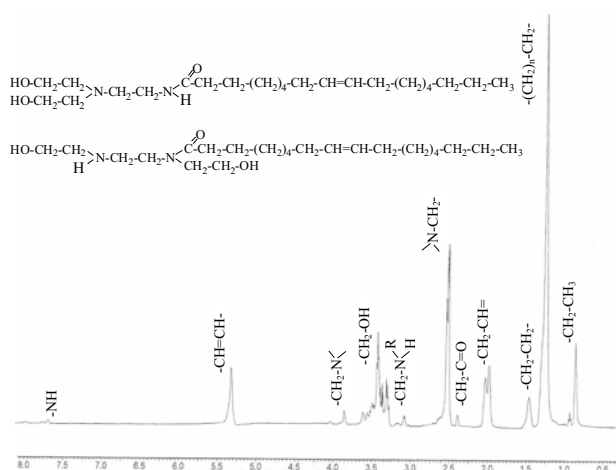


Рис. 2. Спектр $\text{H}^1\text{ЯМР}$ продуктів переамідування ріпакової олії дигідроксіетилетилендіаміном

периментальних ($\text{N}=7,0$; $\text{C}=69,7$; $\text{H}=11,79$) даних аміноамідів загальної брутто формули $\text{C}_{24,75}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_{3,75}$.

Маючи у своєму складі об'ємну гідрофільну складову та розвинену ліпофільну частину з довжиною вуглеводневого ланцюгу C_{14-22} , аміноаміди активно концентруються на межі поділу двох взаємонерозчинних фаз і формують в об'ємі міцели. Дослідженням концентраційної залежності питомої електропровідності вуглеводневих розчинів аміноамідів, яку наведено на рис. 3, встановлено наявність двох виражених переходів, що відповідають критичним концентраціям міцелоутворення — ККМ_1 та ККМ_2 .

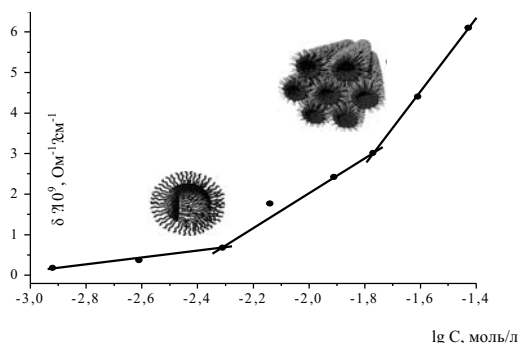


Рис. 3. Залежність питомої електропровідності вуглеводневих розчинів продуктів переамідування ріпакової олії дигідроксіетилетилендіаміном від логарифму їх концентрації

На нашу думку, за вмісту ПАР 10^{-3} моль/л, що відповідає ККМ_1 , утворюється близька до монодисперсної система зі сферичними асоціатами величиною 5–10 нм за даними динамічного світлорозсіювання. Залишкова вода разом з реакційним гліцерином розташовуються у внутрішній полярній частині міцел і зв'язані гідроксіетильними групами (HOC_2H_4-). Інша частина гліцерину разом із гідроксіетильними залишками біля амідного азоту формують проміжний гідрофільно-ліпофільний шар, а вуглеводневі гідрофобні ланцюги вищих карбонових кислот завершують зовнішню оболонку міцели сольватацією спорідненим оливним середовищем. Така незвична двошарова інвертна міцелярна структура «внутрішнє полярне ядро — проміжний ліпофільно-гідрофільний шар — зовнішнє вуглеводневе середовище», як проілюстровано на рис. 4, формується у розведених розчинах. Підвищення питомої електропровідності зумовлено збільшенням в об'ємі однорідних в макромасштабі мікротерогенної системи міцелярних частинок з колоїдно-розчиною водою.

З підвищенням вмісту ПАР сферичні міцели перетворюються в анізотричні і за концентрації 10^{-2} моль/л трансформуються в циліндричні міцели величиною 15–60 нм, які надалі впорядковуються в гексагональну мезофазу [9], що і реєструється ККМ_2 . У вуглеводневих дисперсіях тер-

динамічна стабільність міцел зумовлена диполь-дипольними взаємодіями та інтенсивним зв'язуванням гідрофільних груп молекул ПАР у внутрішній фазі міцел. Відповідно до знайдених ККМ, вільна енергія міцелотворення Гібса (ΔG^0) за рівнянням $\Delta G^0 = RT \cdot \ln KKM$ [10], для KKM_1 становить $-13,28$ кДж/моль; а $KKM_2 = -10,06$ кДж/моль. Зміна вільної енергії Гібса ΔG при міцелотворенні є наслідком взаємодії міцел та ентропійного внеску. Зростання енергії Гібса з підвищенням концентрації ПАР обумовлено зниженням ентропії ($\Delta S < 0$), зменшенням міжфазової поверхні внаслідок максимального концентрування речовин на межі поділу фаз вуглеводень/повітря і зниженням поверхневого натягу.

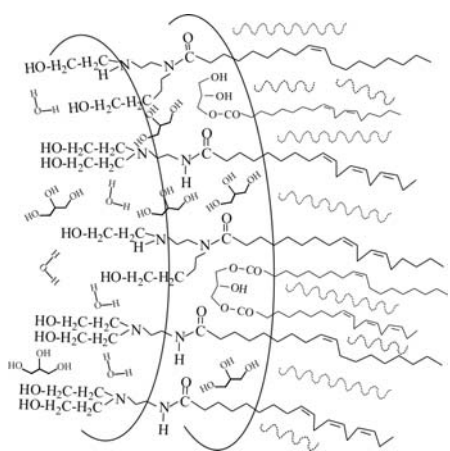


Рис. 4. Схематичне зображення двошарової інвертної структури міцел

Висока адсорбційна здатність аміноамідів на міжфазовій поверхні забезпечує ефективне диспергування й подальшу стабілізацію крапель дисперсної фази, що чітко відображається у створенні зворотних емульсійних композицій з високою солюбілізаційною ємністю. Екранування крапель водної фази досягається вже за концентрації 0,3–0,5 (об.%), яка є вищою за KKM_1 , проте ущільнення захисного шару навколо крапельок води і стабілізація емульсійної системи настає за вмісту ПАР 1–2 (об.%). З підвищенням концентрації ПАР від 0,5 до 2,0%, за сталого співвідношення фаз вода/олія 60/40%, властивості емульсійних систем змінюються: в'язкість від 0,14 до 0,22 Па·с, статичне напруження зсуву в діапазоні 3,9–5,2 дПа, густина – 932–934 кг/м³, електростабільність – 115–350 В, а стійкість у часі від 10 діб до 6 міс. Отримані результати добре узгоджуються з мікроструктурою емульсій, проілюстрованих на рис. 5. З підвищенням вмісту ПАР зменшення диспергованих крапельок води від 25 мкм до 5 мкм, безперечно, вказує на покращення структурних характеристик системи. Висока емульгуюча здатність (до 80 об.% H₂O) за концентрації аміноамідів 2% є, на нашу думку, ре-

зультатом не стільки солюбілізації води у внутрішній частині міцели, скільки зв'язування її через систему водневих зв'язків у проміжному гідрофільно-ліпофільному шарі.

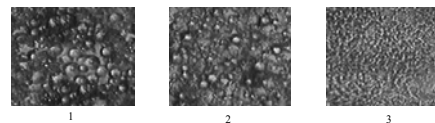


Рис. 5. Мікроструктура зворотних емульсій за вмісту ПАР, об.‰: 1 – 0,5; 2 – 1; 3 – 2

Стойкість мікроемульсійних систем забезпечується значно вищою концентрацією аміноамідів вищих жирних кислот, які утворюють ліофільні системи й сприяють самочинному диспергуванню водної фази. Самовільна солюбілізація води (6–10 М/М ПАР) у трикомпонентній системі ПАР/гептан/вода проходить за концентрації аміноамідів 12,42% (0,3 М), поступово зростаючи з підвищенням їх концентрації.

Істотне зростання вмісту колоїдно-розчинної водної фази у ліофільній системі спостерігається в присутності спиртів – метанол, етанол, ізопропанол, ізобутанол, з оптимумом для ізопропанолу 43,2 М. Останній, забезпечуючи максимальне ущільнення міжфазової поверхні, сприяє досягненню міжфазового натягу близько 10^{-3} мН/м. Зі збільшенням ізопропанолу до 8,5 М у системі з концентрацією ПАР 0,3 М колоїдна розчинність як води, так і (0,05–0,10) М водних розчинів солей карбонату натрію (Na₂CO₃) і хлориду кальцію (CaCl₂) різко збільшується. За легкістю та швидкістю приготування мікроемульсії розміщуються у ряд (за спаданням): водн. р-н Na₂CO₃ < H₂O < водн. р-н CaCl₂, а за довжиною ланцюга вуглеводневого середовища: гептан < декан < гексадекан. Така поведінка систем свідчить про формування адсорбційно-сольватного шару, відмінного за будовою і кривизною, еластичністю і жорсткістю. За даними динамічного світлорозсіювання середній гідродинамічний радіус міцел при максимальній солюбілізації для систем ПАР/гептан/ізопропанол/розчин Na₂CO₃ (0,05 М) становить 136,2 нм, ПАР/гептан/ізопропанол/розчин CaCl₂ (0,05 М) – 877,9 нм, тоді як вихідна трикомпонентна система ПАР/гептан/ізопропанол (8,5 М) – 51,9 нм. Незалежно від природи водної фази в межах сталого молярного вмісту спирту й ПАР вміст солюбілізованої води практично сталий, що свідчить про постійну форму і розміри міцелярних структур. Вибір електролітів передбачуваний, оскільки змішування двох мікроемульсій з різними реагентами очікувано приведе до утворення внутрішньоміцелярних наночастинок CaCO₃, а встановлення областей мікроемульгування розчинів забезпечить контроль за величиною цих частинок.

Одержання мікроемульсій з ліофобних систем з концентрацією аміноамідів 0,5–3,0% дося-

гається лише інтенсивним механічним диспергуванням води, які надалі солюбілізуються полярною частиною міцел і не залежать від природи вуглеводневого середовища. Враховуючи цю закономірність, нами одержано низку мікроемульсійних паливних композицій на основі дизельного палива із вмістом водної фази до 22% [11,12]. Наявна колоїдно-розчинна водна фаза підвищує температуру спалаху палив, поліпшує їх горіння, мінімізує шкідливі викиди оксидів нітрогену, карбону і сульфору, твердих часточок сажі за одночасного підвищення вогнестійкості, що особливо важливо для військової техніки і транспортних засобів спеціального призначення.

Таким чином, переамідуванням низькоеруквої ріпакової олії оксіетильованим етилендіаміном фірми «Барва» отримано продукт, елементним аналізом, ІЧ-, ПМР та мас-спектроскопією якого доведено, що він є сумішшю поверхнево-активних N,N'-дигідроксіетилетиленаміду пальмітинової кислоти і N,N'-дигідроксіетилетиленаміду вищих жирних кислот переважно олеїнової, лінолевої, ліноленої і гондоїнової кислот з домішками реакційного гліцерину. Дослідження їх властивостей вказує на високу поверхневу активність на межі поділу фаз і утворення незвичної двошарової міцелярної структури в об'ємі вуглеводневих розчинів, що дозволяє швидко і легко одержувати як стійкі високоструктуровані зворотні емульсійні системи, так і мікроемульсії з високою солюбілізаційною ємністю. Завдяки високим структурно-механічним властивостям інвертні емульсії можуть застосовуватися у нафтогазовидобувній промисловості як технологічні рідини для закінчування і капітального ремонту свердловин, так і мастильно-охолоджуючі засоби при обробці металів. Мікроемульсії з описаними властивостями знайдуть використання як реакційні середовища для синтезу нанодисперсних речовин і створення матеріалів пролонгованої дії (агрохімікати, миючі засоби, мастильні матеріали тощо) та мікроемульсійні палива, які можуть слугувати повноцінними заміниками рідких вуглеводневих палив — бензину, дизельного палива, мазуту тощо.

СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Кухар В.П. Біоресурси — потенціальна сировина для промислового органічного синтезу // Катализ и нефтехимия. — 2007. — № 15. — С.1-15.
2. Gunstone F.D., Hamilton R.J. Oleochemical manufacture and applications. — Sheffield Academic Press, 2001. — 325 p.
3. Поверхностно-активные вещества на основе рапсового масла / Пуногова Л.Н., Шитова Т.С., Чурбанова И.И. и др. // II Всероссийская конф. Химия и технология растительных веществ. — Казань. — 2002 г. — С.80-81.
4. Литвин Б.А., Михайлюк В.Д. Застосування поверхнево-активних речовин виробництва фірми «Барва» в процесах нафтовидобутку // Підвищення ефективності використання поверхнево-активних речовин в нафтогазовидобутку: Праці наук.-техн. конф. — Івано-Франківськ. — 2000. — С.54-57.
5. Поп Г.С., Біленька В.І. Створення поверхнево-активних систем та колоїдно-хімічні важелі керування їхніми властивостями // Катализ и нефтехимия. — 2006. — № 14. — С.33-42.
6. Сергеев Н.М. Спектроскопия ЯМР. — Изд-во Московск. ун-та, 1981. — 279 с.
7. Glycerol as a cheap, safe and sustainable solvent for the catalytic and regioselective b,b-diarylation of alkenes over palladium nanoparticles / Delample M., Villandier N. et al. — Supplementary Material for Green Chemistry. The royal Society of Chemistry. — 2010. — 17 p.
8. Lu-un L., Gordon R. Protein NMR spectroscopy: practical techniques and applications. — 2011. — 364 p.
9. Rappolt M., Hickel A., Bringezu F. Mechanism of the lamellar/inverse hexagonal phase transition examined by high Resolution X-ray diffraction // Biophys j. — 2003. — Vol.84. — № 5. — P.3111-3122.
10. Кураמיшина О.И., Широбоков И.Б., Фахретдинов П.С. Изучение процесса мицеллообразования по результатам физико-химических исследований и методом молекулярной динамики // Вестник Удмуртского ун-та. — 2010. — Вып. 2. — С.28-42.
11. Пат. на винахід №91305 України, МПК (2009), С10L 1/10. Водно-паливна мікроемульсія / Г.С.Поп, В.І.Біленька, Л.Ю. Бодачівська та ін. // Заявка а 2009 09219. ІБОНХ НАН України. Заявл. 07.09.2009. Опубл.12.07.2010. Бюл. №13. — 6 с.
12. Поп Г.С., Біленька В.І., Бодачівська Л.Ю. Водно-паливні мікроемульсії, стабілізовані оксіетильованими аміноамідами кислот ріпакової олії // Катализ и нефтехимия. — 2012. — № 20. — С.43-47.

Надійшла до редакції 28.05.2012