

УДК 547.268+547.326

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

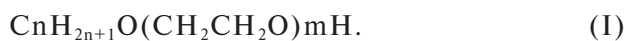
СИНТЕЗ И СВОЙСТВА ПРОДУКТА АЦИЛИРОВАНИЯ СИНТАНОЛА АЛМ-10 ФТАЛЕВЫМ АНГИДРИДОМ

ГВУЗ «Украинский государственный химико-технологический университет», г. Днепропетровск

Ацилированием оксиэтилированных алифатических спиртов фракции C_{12} – C_{14} фталевым ангидридом синтезирован моноэфир фталевой кислоты и оксиэтилированного спирта. Для полученного нового производного оксиэтилированного поверхностно-активного вещества (ПАВ) изучена зависимость поверхностного натяжения от концентрации в различных средах, определена критическая концентрация мицеллообразования, температура помутнения и пенообразующая способность. Определены кинетические параметры реакции ацилирования оксиэтилированных спиртов фталевым ангидридом.

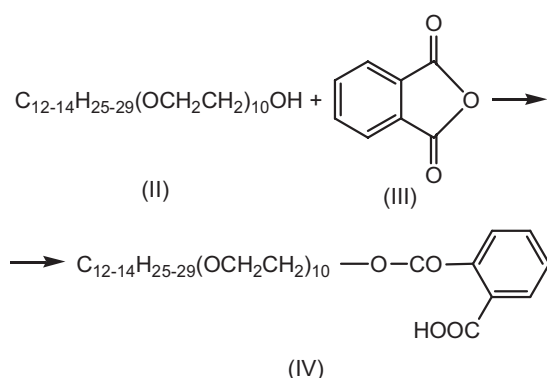
Номенклатура поверхностно-активных веществ (ПАВ), производимых промышленностью Украины, весьма ограничена. Однако наличие на заводе ОАО «Барва» (г. Ивано-Франковск) установки оксиэтилирования позволяет выпускать широкую гамму неионогенных ПАВ. Продукты взаимодействия линейных алифатических спиртов с окисью этилена общей формулы (I) широко используются в композициях моющих и чистящих средств [1], в гальванотехнике [2], в парфюмерии [1] и других отраслях промышленности. Номенклатура выпускаемых промышленностью таких соединений насчитывает сотни наименований [3]. Свойства этих соединений существенно зависят от:

- длины цепи алкильной цепи жирного спирта (n);
- количества молей окиси этилена (m).



Исследованию влияния строения таких соединений на их коллоидно-химические и технологические свойства посвящено большое число работ. Целью настоящей работы являлось исследование возможности изменения характера ПАВ путем модификации концевой гидроксильной группы оксиэтилированных спиртов (I), а также поведение продукта реакции на границе водный раствор – воздух. В качестве объектов исследования нами был выбран промышленный образец оксиэтилированных спиртов лауриновой фракции – Синтанол АЛМ-10 (II). Синтанол АЛМ-10 представляет продукт оксиэтилирования 10 молями окиси этилена фракции, содержащей смесь додецилового (n=12) и тетрадецилового (n=14) спиртов в соотношении 51:49.

При ацилировании Синтанола АЛМ-10 фталевым ангидридом (III) без растворителя в течение 10 часов при температуре 120°C с высоким выходом образуется моноэфир орто-фталевой кислоты (IV), названный нами Синтокарб 13-10-ФК. В приведенном обозначении 13-среднее число атомов углерода в молекуле спирта, 10-число молей окиси этилена и ФК-фталевая кислота.



Строение синтезированного продукта подтверждается данными ИК-спектра, в котором, в отличие от исходного соединения, появляется интенсивная полоса поглощения карбонильной группы при 1729 см⁻¹, а полоса валентных колебаний связи О–Н смещается от 3464 см⁻¹ до 3564 см⁻¹.

Полученный продукт содержит кислотную функцию и в водных растворах при рН более 5–6 должен вести себя как анионоактивное ПАВ.

Нами изучена зависимость поверхностное натяжение – концентрация для соединений (II–IV) в водных растворах при рН=7, фосфатном буфере (рН=12) и 5% растворе гидроксида натрия. При этом для измерения поверхностного натяжения использовался статический метод Вильгельми [5]. Установлено, что метод Ребиндера [4] (особенно в области низких концентраций ПАВ) дает завышенное значение поверхностного натяжения, причем величина последнего зависит от времени “зависания” воздушного пузырька. Это, на наш взгляд, свидетельствует об относительно медленном формировании адсорбционного слоя на границе раствор – воздух.

Минимальное значение поверхностного натяжения исходного Синтанола АЛМ-10 и Синтокарба 13-10-ФК во всех случаях примерно одинаково и составляет 31,5–33,0 мН/м (рис. 1, 2).

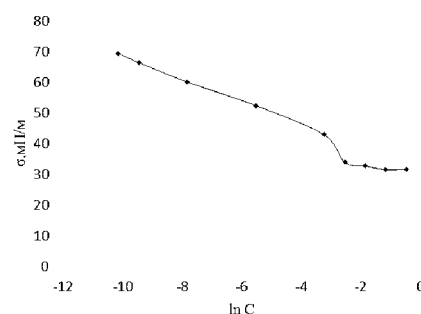


Рис. 1. Зависимость поверхностного натяжения Синтанола АЛМ-10: σ – значения поверхностного натяжения Синтанола АЛМ-10, мН/м; lnC – значения логарифма концентрации раствора Синтанола АЛМ-10, г/дм³

Однако значения критической концентрации мицеллообразования (ККМ) заметно отличаются (табл. 1).

Температура помутнения (измеренная для 1% раствора) Синтокарба 13-10-ФК в щелочной среде заметно выше, чем у Синтанола АЛМ-10, что связано с его анионным характером.

Пенообразующая способность Синтокарба 13-10-ФК, измеренная на приборе [6], при различных рН (табл. 2) несколько выше, чем у Синтанола АЛМ-10 (при концентрациях выше

0,1 г/дм³). Однако обращает на себя внимание тот факт, что стабильность пены (время разрушения столба пены – $t_{1/2}$) Синтокарба 13-10-ФК при рН=7 заметно ниже, чем у Синтанола АЛМ-10, а при рН=1 зависимость обратная.

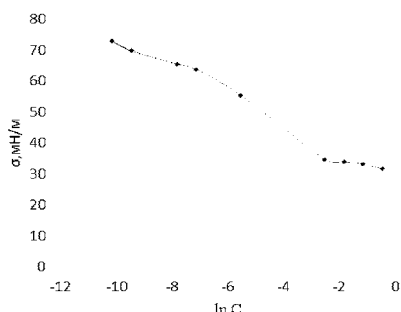


Рис. 2. Зависимость поверхностного натяжения Синтокарба 13-10-ФК: σ – значения поверхностного натяжения Синтокарба 13-10-ФК, мН/м; $\ln C$ – значения логарифма концентрации раствора Синтокарба 13-10-ФК, г/дм³

Также исследована кинетика взаимодействия Синтанола АЛМ-10 с фталевым ангидридом при температуре 98°С (кипящая водяная баня). За протеканием реакции следили по изменению кислотного числа реакционной смеси от времени. Ввиду трудности определения плотности реакционной массы при температуре реакции концентрацию реагирующих веществ измеряли в молях на 1 кг реакционной смеси. Предварительно нами было установлено, что реакция имеет первый порядок как по Синта-

нолу АЛМ-10, так и по фталевому ангидриду. Поэтому реагенты брали в одинаковых концентрациях, равных по 1,269 моль/кг (C_0). Кислотное число исходной смеси составляло 142,4 мг КОН/1г смеси ($KЧ_0$). Значение кислотного числа при 100% протекании реакции составляет 71,2 мг КОН/1 г смеси ($KЧ_T$). Количество исходного вещества (фталевое ангидрида) в любой момент времени рассчитывали по формуле:

$$C = C_0 \cdot \frac{KЧ_T - KЧ_\infty}{KЧ_0 - KЧ_\infty}$$

Кинетическая зависимость (усредненная из трех опытов) приведена на рис. 3.

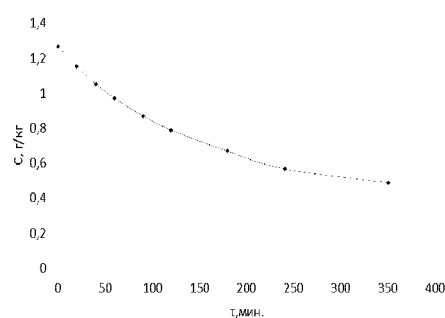


Рис. 3. Зависимость концентрации фталевое ангидрида от времени при температуре 98°С: C – концентрация фталевое ангидрида, г/кг; t – время от начала опыта, мин

Полученное значение константы скорости составило $3,7(\pm 0,25) \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{кг}$. Этот результат указывает, что реакция протекает по некаталитическому четырехцентровому механиз-

Таблица 1

Коллоидно-химические свойства Синтанола АЛМ-10 и Синтокарба 13-10-ФК

рН	Вещество	σ_{\min} , мН/м	ККМ·10 ⁵ , моль/дм ³	Температура помутнения, °С
5% NaOH	АЛМ-10	31,6	10,0	89,5
	Синтокарб 13-10-ФК	32,1	6,2	>100,0
7	АЛМ-10	33,2	12,0	91,5
	Синтокарб 13-10-ФК	32,1	10,0	66,0
12	АЛМ-10	33,5	11,0	89,5
	Синтокарб 13-10-ФК	32,3	7,9	>100,0

Таблица 2

Пенообразующая способность Синтанола АЛМ-10 и Синтокарба 13-10-ФК

рН	Вещество	с, г/дм ³							
		0,05		0,1		5		10	
		Н, мм	$\tau_{1/2}$, мин	Н, мм	$\tau_{1/2}$, мин	Н, мм	$\tau_{1/2}$, мин	Н, мм	$\tau_{1/2}$, мин
1	АЛМ-10	150	0,85	240	1,5	380	13	350	4,8
	Синтокарб 13-10-ФК	–	–	290	2,5	380	20	390	15
7	АЛМ-10	250	1,00	370	1,0	360	23	380	360
	Синтокарб 13-10-ФК	70	2,00	170	0,5	400	30	435	30
12	АЛМ-10	50	0,42	320	1,5	390	30	400	30
	Синтокарб 13-10-ФК	150	1,50	300	2,0	400	30	430	30

му, и образующаяся относительно слабая монофталевая кислота не оказывает каталитического действия [7].

Таким образом, синтезированное нами анионоактивное ПАВ Синтокарб 13-10-ФА представляет интерес как один из компонентов моющих и чистящих средств в щелочных средах.

Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрофотометре Spesord IR-75 в тонкой пленке.

Синтез Синтокарба 13-10-ФА. В колбу, снабженную эффективной мешалкой и хлоркальциевой трубкой (для защиты от влаги воздуха), загружают 320 г (0,5 моля) Синтанола АЛМ-10 и 75 г (0,5 моля) фталевого ангидрида. При 70–80°C включают мешалку и поднимают температуру до 120°C. Смесь перемешивают при этой температуре 8–10 ч. После охлаждения реакционная масса представляет собой воскообразный продукт белого цвета. Кислотное число составляет 74 мг КОН/1 г продукта, что указывает на 96%-ый выход продукта.

Определение кислотного числа. Навеску вещества массой около 1 г (взвешенную на аналитических весах с точностью до четвертого знака) растворяли в 100 мл дистиллированной воды и титровали 0,1 н. раствором гидроксида натрия в присутствии фенолфталеина. Кислотное число рассчитывали по формуле:

$$KЧ = \frac{C_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot M_{KON}}{m_{навески}},$$

где m – масса навески продукта, г; V_{NaOH} – объём NaOH, который пошёл на титрование, мл; C_{NaOH} – концентрация (нормальность) NaOH, моль/дм³; M_{KON} – молекулярная масса КОН (56,1), г/моль

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Плетнев М.Ю. Косметико-гигиенические моющие средства. – М.: Химия, 1990. – 272 с.
2. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов / Под ред. П.М. Вячеславова. – Л.: Машиностроение. Ленингр. отд-ние, 1983. – 101 с.
3. Поверхностно-активные вещества и композиции. Справочник / Под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Клавель», 2002. – 768 с.
4. Лабораторные работы и задачи по коллоидной химии / Под ред. Ю.Г. Фролова и А.С. Гродского. – М.: Химия, 1986. – 216 с.
5. Адамсон А. Физическая химия поверхностей. Пер. с англ. // Под ред. З.М. Зорина, В.М. Муллера. – М.: Мир, 1979. – 568 с.

6. Бондаренко И.Г., Бурмистров К.С., Данилов Ф.И. Сравнительная оценка устойчивости поверхностно-активных веществ в растворе хромовой кислоты // Укр. хим. журн. – 1981. – Т.47. – № 2. – С.150-153.

7. Носачева И.М., Ревков О.А., Перкель А.Л. Кинетика реакции ацилирования 1-фенилэтанола уксусным ангидридом // Вестн. Кузбас. гос. техн. ун-та. – 2004. – № 3. – С.78-81.

Поступила в редакцию 7.03.2014

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SYNTHANOL ALM-10 ACYLATED BY PHTHALIC ANHYDRIDE

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

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnepropetrovsk, Ukraine

Monoesters of phthalic acid and ethoxylated alcohols are synthesized by the acylation of the ethoxylated aliphatic alcohols C₁₂–C₁₄ with phthalic anhydride. The kinetic parameters of this reaction are established. The reaction has the first order by ethoxylated alcohols and phthalic anhydride. The rate constant of the reaction is $(3.7 \pm 0.25) \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{kg}$ at 98°C. The reaction under study is no catalytic while the monoesters of phthalic acid and ethoxylated alcohols are weak acids. The concentration dependences of surface tension are determined in neutral (pH 7), phosphate buffer (pH 12), and 5% sodium hydroxide water solutions for the new derivatives of ethoxylated surface-active substances. The critical micelle concentrations, temperatures of the turbidity point and foaming abilities are measured. The acylated compounds have lower critical micelle concentrations and higher temperatures of the turbidity point (above 100°C by $pHe \geq 12$) than the ethoxylated aliphatic alcohols. The synthesized anionic surface-active substances are of interest to the application as a potential detergent in neutral and alkaline water solutions.

Keywords: ethoxylated alcohols; phthalic anhydride; surfactants, surface tension, critical micelle concentration.

REFERENCES

1. Pletnev M., *Kosmetiko-gigienicheskie moyuschie sredstva* [Cosmetics and hygiene detergents]. Khimiya, Moscow, 1990. 272 p. (in Russian).
2. Grilikhes S.Y., *Obezzhirivanie, travlenie i polirovanie metallov* [Degreasing, etching and polishing of metal]. Mashinostroenie, Leningrad, 1983. 101 p. (in Russian).
3. Pletnev M., *Poverhnostno-aktivnye veschestva i kompozicii* [Surfactants and compositions]. Firma Clavel, Moscow, 2002. 768 p. (in Russian).
4. Frolov Yu.G., Grodsky A.S., *Laboratornye raboty i zadachi po kolloidnoi khimii* [Laboratory works and tasks in colloid chemistry]. Khimiya, Moscow, 1986. 216 p. (in Russian).
5. Adamson A., Arthur U., *Fizicheskaya khimiya poverkhnostei* [Physical Chemistry of Surfaces]. Mir, Moscow, 1979. 568 p. (in Russian).
6. Bondarenko I.G., Burmistrov K.S., Danilov F.I. Sravnitel'naya ocenka ustoichivosti poverhnostno-aktivnykh veschestv v rastvore khromovoi kisloty [Comparative evaluation of the stability of surfactant in the solution of chromic acid]. *Ukrainskii khimicheskii zhurnal*, 1981, vol. 47, no. 2, pp.150-153. (in Russian).
7. Nosacheva I.M., Revkov O.A., Perkel A.L. Kinetika reakcii acilirovaniya 1-feniletanola uksusnym ангидридом [The reaction kinetics of the acylation of 1-phenylethanol with acetic anhydride]. *Vestnik Kuzbass. Gos. Tekhn. Univer.*, 2004. vol. 3. pp.78-81. (in Russian).