

УДК 661.187.03/.099

ИССЛЕДОВАНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СВОЙСТВ СЛОЖНЫХ ЭФИРОВ ДИЭТАНОЛАМИНА С ЖИРНЫМИ КИСЛОТАМИ РАСТИТЕЛЬНОГО МАСЛА

А.А. Дорофеева, А.В. Протопопов

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова, г. Барнаул, Россия

В данной статье рассматривается процесс получения эстерквата, при разном соотношении диэтанолamina к подсолнечному маслу, а также при разной протяженности синтеза. Полученный сложный эфир был исследован на значение свободного амина и связанной кислоты. Проведенные исследования на поверхностно-активные характеристики растворов показали их соответствие эстеркватам.

Ключевые слова: эстеркват, масло, диэтанолamin, связанная кислота, свободный амин.

STUDY OF THE SURFACTANT PROPERTIES OF DIETHANOLAMINE ESTERS WITH VEGETABLE OIL FATTY ACIDS

A.A. Dorofeeva, A.V. Protopopov

Polzunov Altai State Technical University, Barnaul, Russia

This article discusses the process of obtaining esterquat, with different ratios of diethanolamine to sunflower oil, as well as with different lengths of synthesis. The resulting ester was tested for free amine and bound acid values. Conducted studies on the surface-active characteristics of the solutions showed their compliance with esterquats.

Keywords: esterquat, oil, diethanolamine, bound acid, free amine.

Четвертичные аммониевые соли (ЧАС или «кваты») широко известны как органические соединения, которые включают положительно заряженный атом азота, замещенный четырьмя алкильными заместителями в качестве катиона, и любой совместимый противоион в качестве аниона. Исторически термин «эстеркват» был впервые использован в 1931 году в заявке на патент для определения конкретной соли четвертичной аммонии, которая обладала эфирной связью внутри катиона [1,2].

Эфирная связь в структурах эстеркватов облегчает их гидролиз и биоразложение, что позволяет химикам воспринимать их как более экологически чистые соединения по сравнению с ЧАС, несущими насыщенные или ненасыщенные алкильные цепи на атомах азота и содержащими только связи C–C и C–N внутри катиона [3,4,5]. Например, как химический, так и ферментативный гидролиз эстеркватов бетаина дает глицин-бетаин и жирный спирт — оба продукта, которые можно считать экологически безопасными и, возможно, даже съедобными [2]. Следовательно, эстеркваты способны демонстрировать меньшую токсичность и устойчивость в биосфере по сравнению с классическими ЧАС. Однако это свойство широко варьируется в зависимости от типа эстерквата, а также количества и положения присоединенных функциональных групп; поэтому следует остерегаться создания строгих, односторонних обобщений, лишенных объективности [6].

В настоящее время эстеркваты рассматриваются как уникальный класс соединений с очень полезными свойствами, которые подчеркивают их огромный потенциал применения. Они гораздо популярнее, чем несколько десятилетий назад, из-за перехода общества к экономике замкнутого цикла и усилий по спасению планеты. Было отмечено, что из-за потенциально

превосходных экотоксикологических профилей (особенно восприимчивости к биоразложению и более низкой токсичности для водных организмов) эстеркваты начинают заменять некоторые ЧАС как в Европе, так и в США [7]. В частности, первичная потребность в энергии (PED) триэтанолamina эстерквата (TEAQ) составляет около 40 ГДж/тонну, тогда как для большинства «кватов» этот параметр обычно на ~30–90% выше, от 52 до 77 ГДж/тонну. [8]. Несмотря на то, что эстеркваты хорошо известны, их свойства можно легко адаптировать для удовлетворения конкретных требований к производительности, что открывает множество перспективных областей для их будущего развития, которые до сих пор не изучены.

В 2015 году объем мирового рынка эстеркватов оценивался в 1,35 миллиарда долларов США и, согласно прогнозам, будет расти со среднегодовым темпом роста (CAGR) 11% в период с 2016 по 2024 год [28]. Эта тенденция также является следствием нынешних более жестких требований со стороны потребителей, которые гораздо чаще выбирают менее вредные для человека и окружающей среды продукты. В настоящее время наиболее популярные представители эстеркватов (по объему производства) основаны на триэтанолamine (TEAQ), диэтанолamine (DEEDMAC) или N,N,-диметил-3-аминопропан-1,2-диоле (HEQ) и используются в основном в качестве поверхностно-активных веществ и смягчителей тканей [29,30,31,32,33]. Недавно компании Dow Global Technologies LLC, Dow Silicones Corp и Rohm & Haas запатентовали инновационный продукт для ухода за тканями, содержащий эстеркват TEAQ и декстрановый полимер, функционализированный четвертичным аммонием, облегчающий его осаждение на ткани [34].

Первые применения эстеркватов также включали в себя вспомогательные средства для текстиля и выравниватели красителей [3], поскольку они обеспечивают более эффективную операцию крашения, стабилизируя красильную ванну для достижения однородного оттенка ткани. Еще одно интересное применение относится к так называемым флокулянтам — соединениям, которые способствуют агрегации взвешенных частиц в жидкостях. Растущая потребность во флокулянтах в горнодобывающей промышленности и водоочистке в настоящее время стимулирует рост доходов рынка флокулянтов, который также опирается на определенную группу эстеркватов [35].

Анализ патентных баз данных выявил еще одно значительное применение соединений типа эстерквата, относящееся к огромному и быстро развивающемуся рынку средств личной гигиены. Среди различных товаров домашнего обихода эстеркваты разнообразного состава используются в качестве компонентов кремов и лосьонов, шампуней, кондиционеров и средств по уходу за кожей [1,36,37]. Ключевой аспект новизны этих изобретений связан с повышенной безопасностью для клиентов и/или более благоприятными экологическими характеристиками по сравнению с классическими QAS, которые предназначены для замены. Повышенный интерес к эстеркватам со стороны крупнейших химических компаний, таких как BASF, Henkel, Procter Gamble или Evonik, служит индикатором их большого удобства использования и достаточной безопасности, что потенциально может привести к их широкой коммерциализации и масштабированию производства [37–41].

Интересно, что рН-лабильные связи в эстеркватах позволяют рассматривать их как потенциально полезные агенты для специальных применений в биотехнологической промышленности, такие как биоциды (включая как антисептики, так и дезинфицирующие средства), средства доставки лекарств и агенты генной терапии [2].

В ходе проведенной работы нами была рассмотрена возможность использования растительного масла для получения сложных эфиров диэтанолamina с последующей кватеринизацией полученных сложных эфиров. Взаимодействие этаноламида с жирными кислотами растительного масла проводили путем переэтерификации триглицеридов при высоких температурах в присутствии катализатора. В ходе проделанной работы, рассмотрено влияние температуры на содержание связанной кислоты при соотношении растительного масла к диэтанолamine 3:1. Синтезы проводили при температурах 150°, 120° и 140°С. Во всех случаях

наблюдается отсутствие свободного амина, что показывает прохождение реакции амидирования, при этом в случае проведения синтеза при 150° С содержание связанной кислоты составляет 73%, что говорит о протекании реакции только по аминогруппе, в случаях проведения процесса при 120° и 140°С содержание связанной кислоты составило 194 и 207 % соответственно. Проведение взаимодействия при 140°С и соотношении растительного масла к диэтаноламину 2:1 привело к снижению содержания связанной кислоты до 201 %.

Таблица 1

Количество связанной кислоты в полученных продуктах

Название продукта	Кислотное число	Свободный амин	Связанная кислота
ДЭАМ 6	8,9	0	73,29
ДЭАМ 7	4,95	0	194,48
ДЭАМ 8	4,93	0	207,35
ДЭАМ 9	3,97	0	201,06

Полученные продукты были проанализированы методом ИК-спектроскопии.

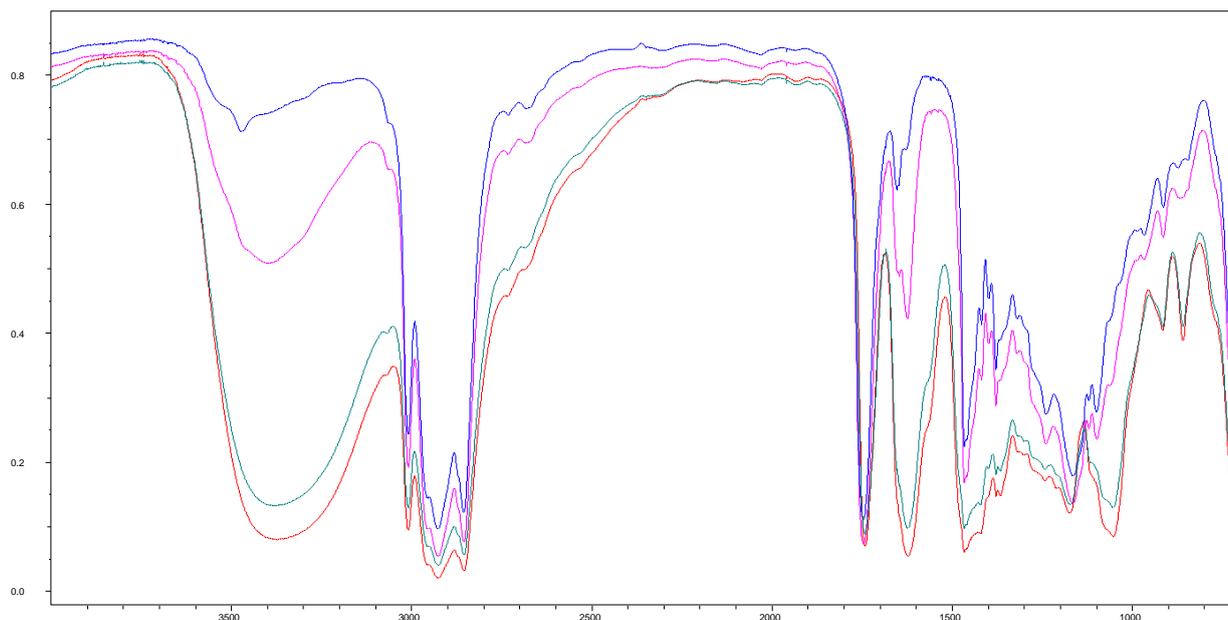


Рис. 1. ИК-спектры полученных продуктов

На ИК-спектре продуктов взаимодействия наблюдаем уменьшение, а также практически исчезновения, полосы поглощения в области 3400 cm^{-1} , что свидетельствует об исчезновении гидроксильных групп и протекании реакции по ним. Вместе с тем, проявляется полоса средней интенсивности при 1170 cm^{-1} и 1740 cm^{-1} , которую можно отнести к (C=O) в амидах и сложных эфирах. В интервале 1620 cm^{-1} наблюдается еще одна полоса интенсивности, которую также можем отнести к амидным группам.

Полученные сложные эфиры диэтанламида в дальнейшем подвергались кватернизации хлористым метиленом и диметилсульфоксидом. Образовавшийся продукт исследован на мицеллярные свойства методом оптической спектроскопии. Для кватернизованного эфира, полученного при 150 °С характерна высокая светопропускаемость раствора, в отличии от остальных кватернизованных эфиров, что объясняется меньшим размером мицеллярных

структур характерных для диэтаноламида, в отличие от эфиров диэтаноламида, При этом для первого продукта наблюдается излом на кривой светопропускания при значениях концентрации 0,003 г/100 мл, характеризующий начало мицеллообразования, в отличие от остальных продуктов, для которых мицеллообразование происходит при концентрациях ближе к 0,01 г/100 мл. Это свидетельствует о больших размерах мицеллярных структур для полученных эфиров диэтаноламида.

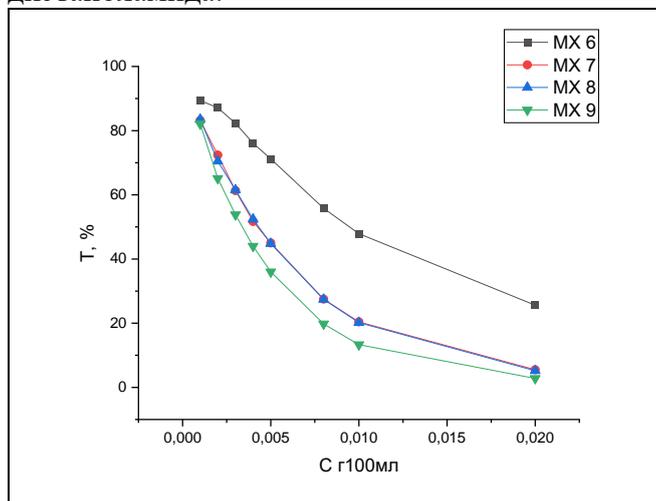


Рис. 2 - Зависимость светопропускания от концентрации раствора для продуктов кватернизованных метилхлоридом

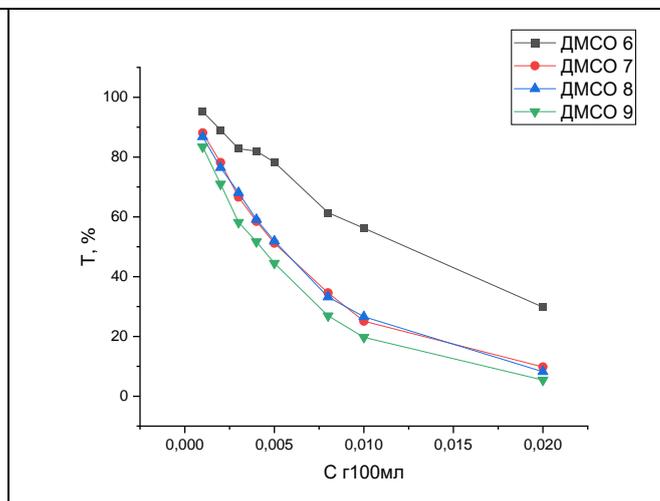


Рис. 3 - Зависимость светопропускания от концентрации раствора для продуктов кватернизованных ДМСО

Также, полученные продукты были исследованы по влиянию на поверхностное натяжение водных растворов. Определение поверхностного натяжения водных растворов проводили по методу Ребиндера.

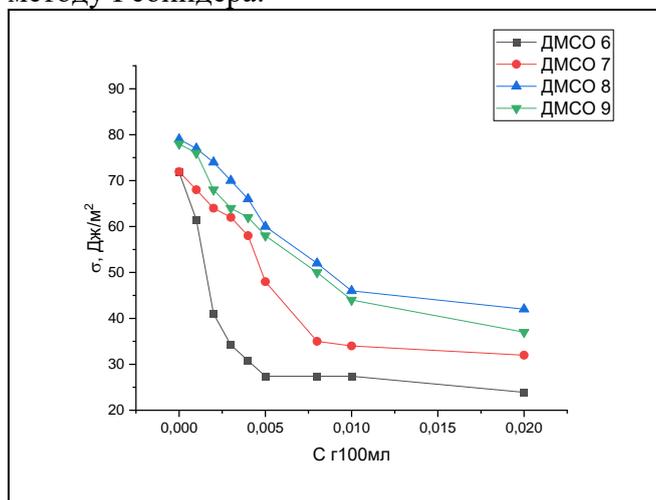


Рис. 4 - Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора для продуктов кватернизованных ДМСО

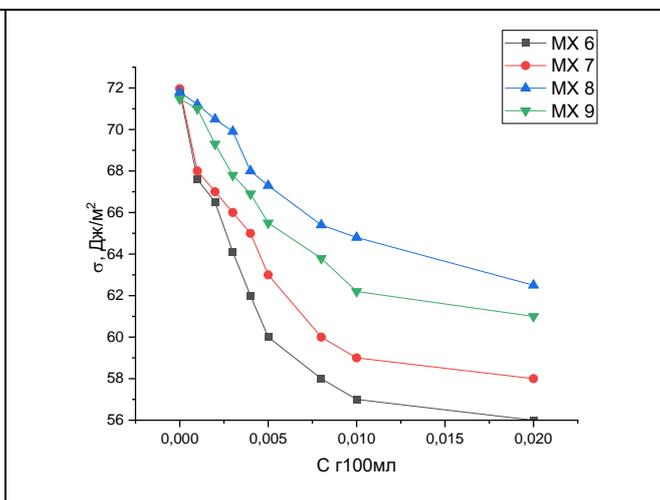


Рис. 5 - Зависимость поверхностного натяжения от концентрации раствора для продуктов кватернизованных хлористым метиленом

Характер зависимостей по изменению поверхностного натяжения аналогичен зависимости светопропускания, что подтверждает точку мицеллообразования. Также стоит отметить более резкое снижение поверхностного натяжения для продукта 6 в связи с его более активной дифильной природой, характерной для этаноламидов, которые более поверхностно-активны по сравнению с эстеркватами. Также зависимости показывают незначительное изменение

поверхностного натяжения для продукта 8, характеризующегося более близкой по характеристикам природой к эстеркватам.

Библиографический список

1. Mishra S., Tyagi V.K. Ester Quats: The Novel Class of Cationic Fabric Softeners. *J. Oleo Sci.* 2007, 56, 269–276.
2. Javadian S., Aghdastinat H., Tehrani-Bagha A., Gharibi H. Self-Assembled Nano Structures of Cationic Ester-Containing Gemini Surfactants: The Surfactant Structure and Salt Effects. *J. Chem. Thermodyn.* 2013, 62, 201–210.
3. Tehrani-Bagha A.R., Oskarsson H., van Ginkel C.G., Holmberg K. Cationic Ester-Containing Gemini Surfactants: Chemical Hydrolysis and Biodegradation. *J. Colloid Interface Sci.* 2007, 312, 444–452.
4. Gaida B., Brzeczek-Szafran A. Insights into the Properties and Potential Applications of Renewable Carbohydrate-Based Ionic Liquids: A Review. *Molecules* 2020, 25, 3285.
5. Lundberg D., Stjerndahl M., Holmberg K. Ester-based Surfactants: Are They Stable Enough? *J. Surfact Deterg.* 2022, 26, 229–236.
6. Para G., Łuczyński J., Palus J., Jarek E., Wilk K.A., Warszyński, P. Hydrolysis Driven Surface Activity of Esterquat Surfactants. *J. Colloid Interface Sci.* 2016, 465, 174–182. [
7. Watson M.K., Tezel U., Pavlostathis S.G. Biotransformation of Alkanoylcholines under Methanogenic Conditions. *Water Res.* 2012, 46, 2947–2956.