

УДК 661.185

## АММОНИЕВЫЕ СОЛИ КИСЛОТНОЙ ФРАКЦИИ РАПСОВОГО МАСЛА

© *Р.А. Рагимов*

*Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,  
пр. Ходжалы, 30, Баку, AZ1025 (Азербайджан), e-mail: revan\_chem@mail.ru*

Синтезированы моноэтаноламинная, диэтаноламинная, триэтаноламинная, метиламиноэтаноламинная, диэтиламинная, триэтиламинная, пиперидиниевая, морфолиновая, этилендиаминная, диэтилентриаминная и полиэтиленполиаминная соли выделенной кислотной фракции рапсового масла. Определены коллоидно-химические параметры (критическая концентрация мицеллообразования – ККМ, поверхностное давление –  $\pi_{\text{ККМ}}$ , максимальная адсорбция –  $\Gamma_{\text{макс}}$ , минимальная площадь поперечного сечения молекулы – Амин, изменения свободной энергии Гиббса процессов мицеллообразования –  $\Delta G_{\text{миц}}$  и адсорбции –  $\Delta G_{\text{ад}}$ ) синтезированных солей. Для ПАВ, обладающих одинаковой гидрофобной частью, выявлен характер изменения коллоидно-химических параметров в зависимости от строения гидрофильной части. В отличие от других синтезированных аммониевых солей, ПАВ, имеющие диэтилоламмониевую и метилэтилоламмониевую гидрофильные группы, на межфазной границе вода–воздух существенно снижают значение поверхностного натяжения. Так, на указанной границе их присутствие снижает поверхностное натяжение от 72,0 до 25,3 и 26,0 мН/м соответственно. Значения ККМ у ПАВ, имеющих пиперидиниевую группу, ниже, чем остальных. На поверхности вод с различной степенью минерализации определена нефтесобирающая и нефтесодержащая способность полученных реагентов. ПАВ, синтезированный на основе морфолина, обладает высоким нефтесобирающим и нефтесодержащим эффектом.

*Ключевые слова:* поверхностно-активное вещество, аммониевая соль, нефтесобирание, нефтесодержание.

### **Введение**

Растительные масла являются очень удобным сырьем для получения поверхностно-активных веществ (ПАВ) [1-4]. В зависимости от изменения длины углеводородных групп, ненасыщенности и числа ненасыщенных связей в составе масел изменяются и свойства синтезированных на их основе ПАВ [5, 6]. В литературе имеется информация о получении и свойствах аммониевых солей индивидуальных кислот [7, 8]. Асадов с сотрудниками [9-11] синтезировали комплексные соли взаимодействием индивидуальных кислот (каприловая, пеларгоновая, капроновая, тридекановая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая) с различными аминными соединениями (диэтиламин, триэтиламин, пиперидин, морфолин, этилендиамин, диэтилентриамин и полиэтиленполиамин) и исследовали их поверхностную активность. Было обнаружено, что с увеличением длины углеродной цепи кислоты увеличивается нефтесобирающая эффективность ПАВ [12]. Наличие двойной связи в цепи также положительно влияет на нефтесобирающую способность [13]. Подобная закономерность наблюдается и у аммониевых солей кислотных фракций кокосового и пальмового масел [14, 15]. Так, в случае кокосового масла преобладает лауриновая, а у пальмового масла – пальмитиновая кислота. Нефтесобирающая способность аммониевых солей, полученных на основе кислотной фракции пальмового масла, также высока. В рапсовом масле значительно содержание олеиновой кислоты и оно является одним из масел, содержащих в своем составе большое количество ненасыщенных кислот [16]. С этой точки зрения синтез аммониевых солей на основе рапсового масла, исследование нефтесобирающей и нефтесодержащей способности этих солей, а также расчет их поверхностно-активных параметров представляет научный и практический интерес.

Представленная статья посвящена синтезу аммониевых солей кислотной фракции рапсового масла,

### Экспериментальная часть

*Реагенты и методы.* Моноэтаноламин (МЭА), диэтаноламин (ДЭА), триэтаноламин (ТЭА), метиламиноэтанол (МАЭ), триэтиламин (ТЭТА) использовали в виде реактивных продуктов марки «Merck®» (Германия), с чистотой, соответственно, %, > 99, 98,5, 99, 98, 98. Диэтиламин (ДЭТА) использовали в виде реактивного продукта (Россия), с чистотой >98%. Диэтилентриамин (ДЭТА) использовали в виде реактивного продукта марки «Alfa Aesar GmbH & Co KG» (Германия), с чистотой 96%. Полиэтиленполиамин (ПЭПА) применяли в виде продукта марки «ч.д.а.» фирмы «ХИМПРОМ-М» (Россия). Этилендиамин (ЭДА), морфолин (МФ), пиперидин (ПиП) использовали в виде продуктов ОАО «Казаньоргсинтез» (Россия) без дополнительной очистки. Гидроксид натрия использовали в виде реактивного продукта марки «ч.д.а.» фирмы «Chemapol» (Чехия), соляную кислоту – в виде реактивного продукта с концентрацией 36,5% (Россия). Рапсовое масло было использовано в виде товарного продукта, произведенного «Cargill GmbH» (Германия). Кислотную фракцию из масла выделяли методом щелочного гидролиза. После нейтрализации соляной кислотой полученный продукт промывали и высушивали. Полученная кислотная фракция является жидкостью желтоватого цвета со следующим приблизительным кислотным составом (% мас. К сумме жирных кислот): пальмитиновая – 4,5%, стеариновая – 2,1%, олеиновая – 64,5%, линоленовая – 18,3%, линолевая – 6,8% и другие насыщенные и ненасыщенные кислоты – 2,5% [16]. Кислотное число фракции кислот рапсового масла равно 204,5 мг КОН/г.

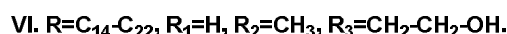
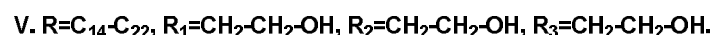
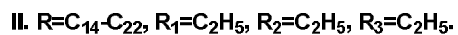
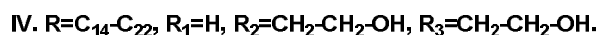
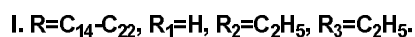
Спектры ИК снимали на спектрометре BIO-RAD FTS 3000 MX в диапазоне волновых чисел 400–4000 см<sup>-1</sup>. Поверхностное натяжение определяли с применением кольца Дюуи на границе воздух-вода [17].

Исследование нефтесобирающей и нефтесепарационной способности синтезированных ПАВ проводили в лабораторных условиях. Моделировалась ситуация, когда нефть (Раманинское месторождение, Абшеронский полуостров, Азербайджан) в виде тонкой пленки (толщина 0,17 мм) разливается на поверхности 3 типов вод – дистиллированной, пресной и морской. Об эффективности реагента судили по изменению размеров нефтяного пятна на поверхности воды под действием указанных реагентов, которые использовали в неразбавленном состоянии и в виде 5%-ных (мас.) водных растворов. Нефтесобирающую активность оценивали кратностью собирания – К (отношение исходной площади поверхности разлитой нефтяной пленки к площади поверхности нефти, собранной под действием реагента) и временем удерживания собранной нефти – τ. Эффективность реагента при диспергировании нефтяной пленки характеризовали степенью очистки водной поверхности – К<sub>д</sub> (в процентах).

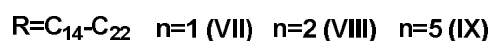
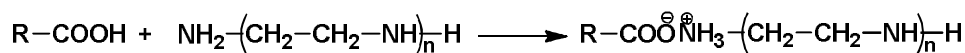
#### Синтез аммониевых солей фракции жирных кислот рапсового масла

К фракции жирных кислот рапсового масла (0,1 моль) добавляли (алканол)амин (0,1 моль) в отсутствие растворителя и перемешивали в течение 12–15 ч при температуре 60 °С. Реакции протекают с выделением тепла. Кислотную фракцию рапсового масла нейтрализуют азотсодержащими соединениями по схемам:

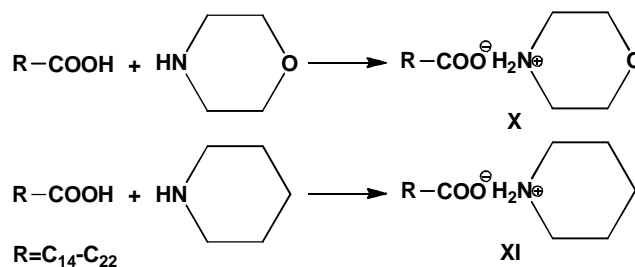
1. Синтез солей на основе (алканол)аминов (ДЭТА, ТЭТА, МЭА, ДЭА, ТЭА, МАЭ) и кислотной фракции рапсового масла:



2. Синтез солей на основе ПЭПА и кислотной фракции рапсового масла:



## 3. Синтез солей на основе МФ, ПиП и кислотной фракции рапсового масла:



Соли **I**, **II**, **V**, **IV** – это жидкости, а **III**, **VI** – пастообразные вещества, хорошо растворимые в воде, этаноле и бензоле. Соли **VII**, **VIII** и **IX** являются пастообразными веществами, хорошо растворимыми в воде, этаноле и бензоле. Соли **X** и **XI** – это хорошо растворимые в воде и этаноле жидкости.

**Результаты и их обсуждение****Синтез солей на основе кислотной фракции рапсового масла**

Сравнение ИК-спектров синтезированных солей и кислотной фракции рапсового масла показывает, что полоса поглощения в области  $1705\text{-}1710\text{ см}^{-1}$ , наблюдаемая в спектре кислотной фракции, исчезает. На рисунке 1 приведен ИК-спектр диэтилоламмониевой соли кислотной фракции рапсового масла. В спектре видны полосы поглощения при  $3224\text{ см}^{-1}$  от валентных колебаний NH и OH групп, при  $3008\text{ см}^{-1}$  от CH=CH группы, при  $2922, 2852\text{ см}^{-1}$  валентные колебания C-H связи CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> групп, при  $1555$  и  $1401\text{ см}^{-1}$  асимметричные и симметричные валентные колебания, принадлежащие COO<sup>-</sup> группе, при  $1455\text{ см}^{-1}$  деформационные колебания C-H связи CH<sub>2</sub> и CH<sub>3</sub> групп, при  $1069\text{ см}^{-1}$  валентные колебания C-O группы, при  $953\text{ см}^{-1}$  валентные колебания C-N группы, при  $720\text{ см}^{-1}$  колебания (CH<sub>2</sub>)<sub>x</sub> цепи. В спектрах солей при  $1555$  и  $1400\text{ см}^{-1}$  видна полоса поглощения, характерная для δ COO<sup>-</sup> группы. Это доказывает образование целых солей.

**Влияние числа гидрофильных групп в ПАВ на их поверхностно-активные свойства**

На рисунках 2–5 показаны изотермы поверхностного натяжения водных растворов ПАВ при постоянной температуре ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Результаты исследований показывают, что для каждого типа ПАВ с увеличением его концентрации значение межфазного натяжения снижается и при определенной концентрации эти значения стабилизируются ( $\gamma_{\text{ККМ}}$ ). Для ПАВ, содержащих одну, две и три этилольные группы, присоединенные к атому азота, стабилизация значений поверхностного натяжения наблюдалась при, соответственно,  $27,0, 25,3$ , и  $27,7\text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ . Для ПАВ, содержащего одну этилольную и одну метильную группу, связанную с атомом азота,  $\gamma_{\text{ККМ}}$  равна  $26,0\text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$ .

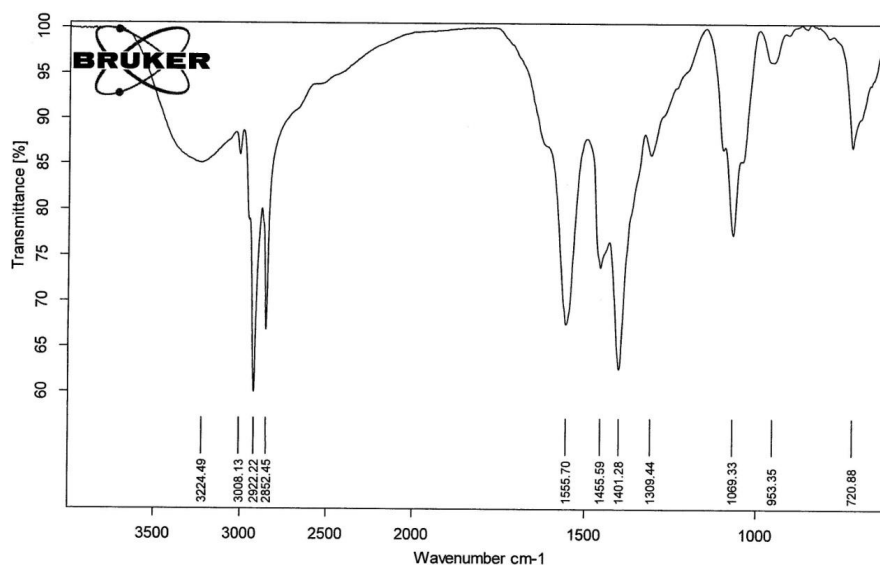


Рис. 1. ИК-спектр диэтилоламмониевой соли кислотной фракции рапсового масла

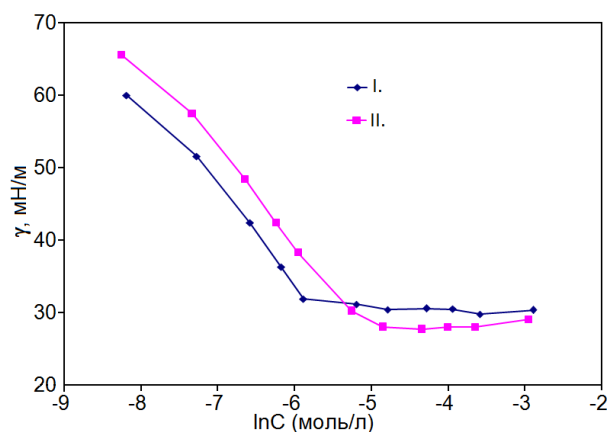


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов солей I–II

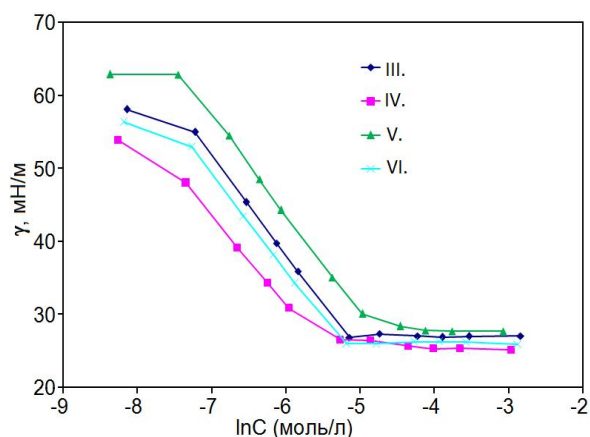


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов солей III–VI

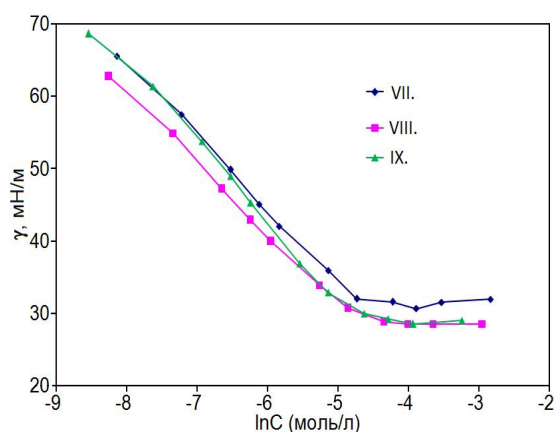


Рис. 4. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов солей VII–IX

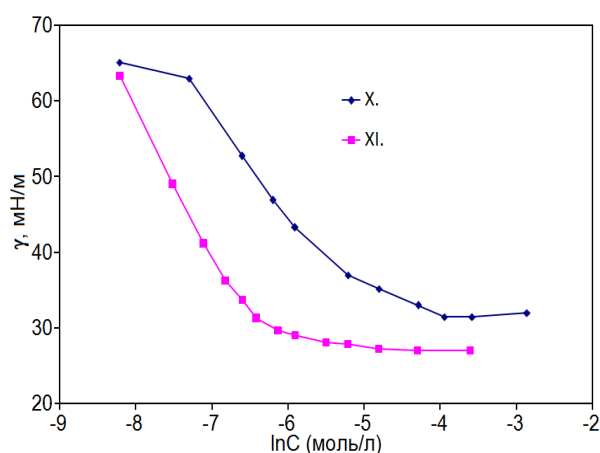


Рис. 5. Изотермы поверхностного натяжения водных растворов солей X–XI

Стабилизация значений поверхностного натяжения для ПАВ, имеющих в своем составе две и три этильные группы, присоединенные к атому азота, имеет место при, соответственно, 29,6, и 28,0 мН·м<sup>-1</sup>. Для ПАВ, содержащих одну, две и пять этилендиаминных групп, связанных с COO<sup>-</sup> группой, стабилизация значений поверхностного натяжения обнаружена при, соответственно, 30,8, 28,5 и 28,5 мН·м<sup>-1</sup>. Как следует из этих значений, в противоионе ПАВ с увеличением длины этилендиаминной цепи от двух до трех значение  $\gamma_{\text{ККМ}}$  снижается, а затем стабилизируется. У ПАВ, полученных на основе кокосового и пальмового масел, с одинаковыми группами наблюдается обратное [14, 15]. С изменением концентрации резкое снижение поверхностного натяжения и в определенный момент его стабилизация связана с критической концентрацией мицеллообразования (ККМ). Значение ККМ определяют по резкому изменению наклона на графике  $\gamma$ -lnC. Для ПАВ, содержащих две и три этилольные группы, присоединенные к атому азота, значения ККМ равны  $2,8 \times 10^{-3}$  и  $7,8 \times 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>. Как видно, с увеличением этилольных групп от двух до трех ККМ повышается, что может быть связано со стерическим фактором. Стерические затруднения в ПАВ между тремя этилольными группами будут больше, чем у ПАВ, содержащего две этильные группы. Такие стерические затруднения способствуют увеличению ККМ. Подобное наблюдается и в случае ПАВ на основе кислотных фракций пальмового и кокосового масел [14, 15].

Как видно из таблицы 1, с увеличением длины этилендиаминной цепи у противоиона ПАВ значение ККМ уменьшается. Заметим, что при 25 °С ККМ соли III равен  $5,8 \times 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>, а соли VI –  $5,6 \times 10^{-3}$  моль·дм<sup>-3</sup>. Таким образом, можно сказать, что введение метильной группы усиливает гидрофобное взаимодействие и уменьшает ККМ.

Таблица 1. Коллоидно-химические параметры ПАВ на основе фракции жирных кислот рапсового масла и азотсодержащих соединений при температуре 298 К

ПАВ	ККМ×10 <sup>3</sup> , моль·дм <sup>-3</sup>	Г <sub>макс</sub> ×10 <sup>10</sup> , моль·см <sup>-2</sup>	А <sub>мин</sub> ×10 <sup>2</sup> , нм <sup>2</sup>	γ <sub>ККМ</sub> , мН·м <sup>-1</sup>	π <sub>ККМ</sub> , мН·м <sup>-1</sup>	рC <sub>20</sub>	ΔG <sub>миц</sub> , кДж·моль <sup>-1</sup>	ΔG <sub>ад</sub> , кДж·моль <sup>-1</sup>
I	2,8	2,47	67,1	29,6	42,4	3,18	-14,56	-16,28
II	7,8	2,67	62,1	28,0	44,0	3,00	-12,03	-13,67
III	5,8	2,74	60,7	27,0	45,0	3,04	-12,76	-14,40
IV	5,2	2,50	66,4	25,3	46,7	3,45	-13,03	-14,90
V	8,7	2,70	61,5	27,7	44,3	2,87	-11,75	-13,40
VI	5,6	2,63	63,2	26,0	46,0	3,13	-12,85	-14,60
VII	8,8	2,03	81,9	30,8	41,2	2,92	-11,73	-13,76
VIII	8,7	1,95	85,2	28,5	43,5	3,07	-11,77	-14,00
IX	7,8	2,67	62,1	28,5	43,5	2,99	-12,03	-13,65
X	6,8	2,55	65,2	31,5	40,5	2,84	-12,37	-13,96
XI	2,2	3,78	44,0	27,5	44,5	3,33	-15,16	-16,34

ККМ-критическая концентрация мицеллообразования, γ<sub>ККМ</sub> – поверхностное натяжение при ККМ, Г<sub>макс</sub> – максимальная адсорбция, А<sub>мин</sub> – минимальная площадь поперечного сечения молекулы, π<sub>ККМ</sub> – поверхностное давление, или эффективность, рC<sub>20</sub> – значение экономичности, ΔG<sub>миц</sub> – изменение стандартной свободной энергии мицеллообразования, ΔG<sub>ад</sub> – изменение стандартной свободной энергии адсорбции.

Поверхностное натяжение как функция равновесной концентрации ПАВ в одной из жидких фаз является более предпочтительным, чем адсорбционная изотерма, как правило, используемая для описания адсорбции на этой границе. Концентрация ПАВ на этой поверхности, следовательно, можно рассчитать из данных поверхностного натяжения, используя следующее уравнение [18]:

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T \quad (1)$$

где  $\left( \frac{\partial \gamma}{\partial \ln C} \right)_T$  – участок наклона зависимости γ от lnC при постоянной температуре (Т); R – универсальная газовая постоянная, Дж·моль<sup>-1</sup>·К<sup>-1</sup>. Избыточная поверхностная концентрация при насыщении поверхности – это максимальное значение, которое может достичь адсорбция (Г<sub>макс</sub>), и она является важным показателем эффективности адсорбции ПАВ на границе раздела жидкость-газ или жидкость-жидкость.

Зная максимальную адсорбцию, можно рассчитать минимальную площадь поперечного сечения полярной группы синтезированных ПАВ по формуле:

$$A_{\min} = \frac{10^{16}}{N_A \Gamma_{\max}} \quad (2)$$

где N<sub>A</sub> – число Авогадро.

Эффективность снижения поверхностного натяжения определяется по формуле π<sub>ККМ</sub> = γ<sub>0</sub> - γ<sub>ККМ</sub>, где γ<sub>0</sub> – поверхностное натяжение на границе воздух-вода; γ<sub>ККМ</sub> – поверхностное натяжение на границе водный раствор ПАВ-воздух при ККМ (определяется при температуре 298 К). В таблице 1 приведены рассчитанные значения Г<sub>макс</sub>, А<sub>мин</sub> и γ<sub>ККМ</sub>.

Увеличение числа этилольных и этильных групп в этих соединениях способствует устойчивому росту значений эффективности снижения поверхностного натяжения. Удлинение этилендиаминной цепи жирных кислот противоиона увеличивает значения π<sub>ККМ</sub>.

Значение экономичности - рC<sub>20</sub> = -log<sub>10</sub>C<sub>(-Δγ=20)</sub> является полезным показателем при сравнении эффективностей адсорбции ПАВ на границе воздух-вода. Чем больше значение рC<sub>20</sub>, тем более эффективно данный ПАВ адсорбируется на поверхности и эффективнее снижает поверхностное натяжение при одинаковой концентрации.

#### **Стандартная свободная энергия мицеллообразования и адсорбции на границе воздух-вода**

В таблице 1 приведены рассчитанные значения свободной энергии мицеллообразования – ΔG<sub>миц</sub> и адсорбции – ΔG<sub>ад</sub> для исследуемых соединений. Значения ΔG<sub>миц</sub> рассчитывают по уравнению

$$\Delta G_{\text{миц}} = RT \ln K_{\text{КМ}}. \quad (3)$$

Значения  $\Delta G_{\text{ад}}$  были рассчитаны с использованием уравнения

$$\Delta G_{\text{ад}} = RT \ln K_{\text{КМ}} - \pi_{\text{ККМ}} A_{\text{ККМ}} \quad (4)$$

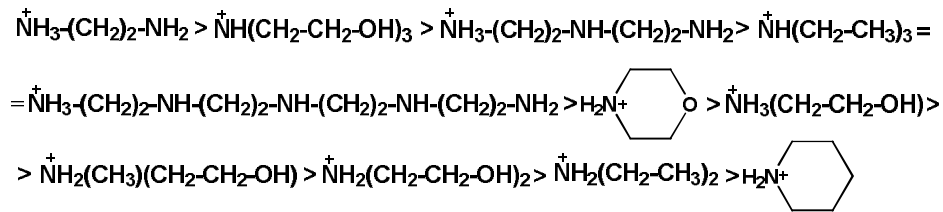
Стандартным состоянием для адсорбированного ПАВ является гипотетический монослой с минимальной площадью поверхности молекулы при нулевом поверхностном давлении. С подставлением  $\pi_{\text{ККМ}}$  в  $\text{мН}\cdot\text{м}^{-1}$ ,  $A_{\text{ККМ}}$  ( $=A_{\text{мин}}$ ) в  $\text{нм}^2$  и  $R$  в  $\text{Дж}\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{К}^{-1}$ ,  $\Delta G_{\text{ад}}$  в  $\text{кДж}\cdot\text{моль}^{-1}$  в уравнение (4), это выражение принимает вид:

$$\Delta G_{\text{ад}} = RT \ln K_{\text{КМ}} - 6.023 \times 10^{-1} \pi_{\text{ККМ}} A_{\text{ККМ}}. \quad (5)$$

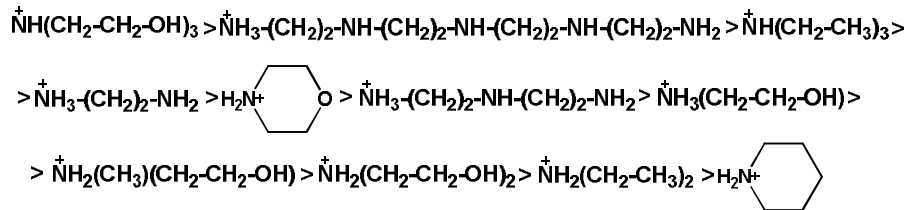
Найденные значения  $\Delta G_{\text{миц}}$  и  $\Delta G_{\text{ад}}$  приведены в таблице 1. Эти данные позволяют сделать вывод, что процесс мицеллообразования имеет спонтанный характер ( $\Delta G_{\text{миц}} < 0$ ). При переходе от этильных групп к этилольным значение  $\Delta G_{\text{миц}}$  увеличивается.

Все найденные значения  $\Delta G_{\text{ад}}$  отрицательны. Кроме того, они более отрицательны, чем  $\Delta G_{\text{миц}}$ , т.е. адсорбция указанных ПАВ на границе раздела вода-воздух связана с большим уменьшением свободной энергии системы.

Сравнение значений  $\Delta G_{\text{миц}}$  и  $\Delta G_{\text{ад}}$  для различных типов ионных ПАВ, каждый из которых содержит линейную углеводородную цепь фракции жирных кислот, показывает, что на границе вода-воздух сопротивление мицеллообразованию головных групп уменьшается в следующем порядке:



в то время как сопротивление адсорбции уменьшается в следующем порядке:



Это указывает на то, что на границе вода-воздух уменьшение длины цепи, содержащей этилендиаминные группы в ПАВ, ингибирует мицеллообразование и адсорбцию, в то время как стерический эффект гидрофильной части в случае ПЭПА ингибирует мицеллообразование больше, чем адсорбцию.

#### **Синтезированные ПАВ в качестве нефтесобирающих реагентов**

Нефтесобирающие и нефтесепараторные свойства полученных ПАВ были изучены на примере тонких пленок Раманинской нефти на поверхности дистиллированной, пресной и морской вод. ПАВ применяли в неразбавленном состоянии и в виде 5% мас. водных растворов (табл. 2).

Соль **VIII** в неразбавленном виде обладает высокой нефтесобирающей способностью в средах дистиллированной ( $K = 60,8$ ,  $\tau = 216$  ч) и пресной ( $K = 30,4$ ,  $\tau = 216$  ч) вод. Раствор этой соли проявляет в среде дистиллированной воды высокую нефтесепараторную активность ( $K_{\text{д}} = 98,9\%$ ,  $\tau = 216$  ч), в пресной воде – заметный нефтесобирающий эффект ( $K = 40,5$ ,  $\tau = 216$  ч), а в морской воде – слабую нефтесобирающую способность ( $K = 13,4$ ,  $\tau = 216$  ч). Коэффициент нефтесобирания соли **I** в среде дистиллированной воды равен  $K = 60,8$ . В состоянии 5%-ного водного раствора данная соль в той же среде проявляет относительно слабую собирающую способность ( $K = 13,5$ ,  $\tau = 216$  ч), а в среде пресной воды коэффициент нефтесобирания равен  $30,4$  ( $\tau = 216$  ч). Сама соль **VII** и ее водный раствор в среде дистиллированной воды обладают эффективной нефтесобирающей способностью ( $K = 40,5$ ,  $\tau = 216$  ч,  $K = 30,4$ ,  $\tau = 216$  ч). Коэффициент

нефтесобирания раствора соли **VII** в среде морской воды равен 17,4 (продолжительность действия реагента – 216 ч). В средах дистиллированной и пресной вод соль **X** является более эффективной при использовании в неразбавленной форме. Так, в дистиллированной и пресной водах коэффициент нефтесобирания составляет 30,4 ( $\tau = 216$  ч), тогда как в морской воде «К» имеет значение 15,2 ( $\tau = 216$  ч). В среде морской воды 5%-ный водный раствор соли **X** обладает более высоким эффектом нефтесобирания, чем остальные соли ( $K = 30,4$ ,  $\tau = 216$  ч). Соли **II**, **V**, **VI** и **IX** также обладают заметным нефтесобирающим и нефтесодержащим действием в слабоминерализованных водах.

Сопоставление аммониевых солей, синтезированных на основе кислотной фракции рапсового масла с подобными солями на основе кислотных фракций кокосового и пальмового масел, полученными нами ранее [6, 14, 15], позволяет говорить о более высокой нефтесобирающей и нефтесодержащей способности ПАВ на основе рапсового масла. Необходимо отметить благоприятное влияние наличия в составе кислотной фракции рапсового масла большого количества ненасыщенных кислот.

В аналогичных условиях проведен сравнительный анализ нефтесобирающей и нефтесодержащей способности полученных солей с их зарубежным аналогом – реагентом GLOW норвежского производства. Результаты сопоставления показывают, что синтезированные ПАВ обладают более высокой нефтесобирающей эффективностью.

Таблица 2. Результаты исследования нефтесобирающей и диспергирующей способности синтезированных солей

ПАВ	Форма применения реагента	Дистиллированная вода		Пресная вода		Морская вода	
		$\tau$ , ч	K (К <sub>д</sub> )	$\tau$ , ч	K (К <sub>д</sub> )	$\tau$ , ч	K (К <sub>д</sub> )
I	Неразбавленный	0	20,3	0–216	8,6	0–216	12,2
		3–216	60,8				
	5%-ный водный раствор	0–216	13,5	0–216	30,4	0–216	10,2
II	Неразбавленный	0	Дисп. 97,8%	0–216	15,2	0–216	13,5
		3–216	19,4				
	5%-ный водный раствор	0	30,4	0–216	Не дейс.	0–216	10,1
		3–216	30,2				
III	Неразбавленный	0	10,1	0–120	9,4	0–120	6,9
		6–120	9,8				
	5%-ный водный раствор	0–6	20,2	0–6	7,5	0–120	7,5
		24–120	13,4	24–120	5,8		
IV	Неразбавленный	0–120	8,6	0–6	9,4	0–120	4,8
				24–120	8,7		
	5%-ный водный раствор	0–6	17,4	0–120	Не дейс.	0–120	Не дейс.
		24–120	8,6				
V	Неразбавленный	0–120	9,8	0	17,4	0	20,3
				6–120	15,2	6–120	8,1
	5%-ный водный раствор	0	13,5	0–120	6,9	0	12,2
		6–120	7,6			6–120	15,2
VI	Неразбавленный	0–96	4,8	0–96	11,5	0–96	2,5
				0–6	11,4	0–120	Не дейс.
	5%-ный водный раствор	0–96	19,4	24–120	6,9		
VII	Неразбавленный	0	19,4	0–126	7,6	0	7,6
		3–216	40,5			3–216	12,2
	5%-ный водный раствор	0	30,4	0–216	13,5	0	Disp. 91,3%
		3–216	13,4			3–216	17,4
VIII	Неразбавленный	0–216	60,8	0–216	30,4	0–216	7,6
	5%-ный водный раствор	0–216	Disp. 98,9%	0–216	40,5	0–216	13,4
IX	Неразбавленный	0–216	14,2	0–216	8,2	0–216	5,2
	5%-ный водный раствор	0–216	13,5	0–216	11,5	0–216	6,5
X	Неразбавленный	0	30,4	0	30,4	0–216	15,2
		3–216	24,3	3–216	17,4		
	5%-ный водный раствор	0	17,4	0–216	24,3	0–216	30,4
		3–216	8,6				
XI	Неразбавленный	0–216	11,2	0–216	8,2	0–216	6,2
	5%-ный водный раствор	0–216	10,5	0–216	7,5	0–216	7,5

### Заключение

В результате взаимодействия фракции жирных кислот рапсового масла с азотсодержащими соединениями (ДЭтА, ТЭтА, МЕА, ДЕА, ТЕА, МАЭ, ЭДА, ДЭТА, ПЭПА, МФ, ПиП) получены различные аммониевые соли. Синтезированные соли охарактеризованы рядом физико-химических показателей, в том числе параметрами их поверхностной активности. Обнаружено, что увеличение числа этилендиаминных групп в противоионе ПАВ снижает значения ККМ и  $\Delta G_{\text{миц}}$ . Больше снижение  $\Delta G_{\text{ад}}$  по сравнению с  $\Delta G_{\text{миц}}$  показывает, что для молекул исследуемых ПАВ процесс адсорбции является более предпочтительным, чем процесс мицеллообразования.

*Данная работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при Президенте Азербайджанской Республики – Грант № EIF-Mob-4-2014-1(16)-11/05/4.*

### Список литературы

1. Goursaud F., Berchel M., Guilbot J., Legros N., Lemiègre L., Marcilloux J., Plusquellec D., Benvegnu T. Glycine betaine as a renewable raw material to «greener» new cationic surfactants // Green Chem. 2008. N10. Pp. 310–320.
2. Patent 5750481 (US). Soaps produced from high laurate Canola oil-based fatty acids / Del Vecchino A.J., Jungermann E., Basu H.N. 1998.
3. Patent 5789371 (US). Amphoteric surfactants having multiple hydrophobic and hydrophilic groups / Tracy D.J., Li R., Yan J. 1998.
4. Milchert E.; Smagowicz A. The influence of reaction parameters on the epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid // J. Am. Oil Chem. Soc. 2009. Vol. 86. Pp. 1227–1233.
5. Chu Z., Feng Y. Vegetable-Derived Long-Chain Surfactants Synthesized via a «Green» Route // ACS Sustainable Chem. Eng. 2013. Vol. 1. Pp. 75–79.
6. Асадов З.Г., Ахмедова Г.А., Рагимов Р.А., Назаров И.Г., Мамедова Х.А. Синтез и исследование новых поверхностно-активных веществ на основе растительных масел и диэтилентриаминна // Украинский химический журнал. 2014. Т. 80. №6. С. 90–94
7. Novales B., Navailles L., Axelos M., Nallet F., Douliez J-P. Self-Assembly of fatty acids and hydroxyl derivative salts // Langmuir. 2008. Vol. 24. Pp. 62–68.
8. Zhu S., Heppenstall-Butler M., Butler M.F., Pudney P.D.A., Ferdinando D., Mutch K. J. Acid Soap and phase behavior of stearic acid and triethanolamine stearate // J. Phys. Chem. B. 2005. Vol. 109. Pp. 11753–11761.
9. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Rahimov R.A., Zarbaliyeva I.A. Synthesis and Properties of Surface-active complexes based on pelargonic acid and nitrogenous bases // Journal Processes of Petrochemistry and Oil Refining. 2012. Vol. 13. N3(51). Pp. 236–246.
10. Tantawy A.H., Asadov Z.H., Azizov A.H., Rahimov R.A., Zarbaliyeva I.A. Synthesis of new, ecologically safe and efficient oil slick-collecting and dispersing agents based on oleic acid and its propoxylation products // Arabian Journal for Science and Engineering. 2014. Vol. 39. Pp. 5437–5444.
11. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. Synthesis of new surface-active ammonium-type complexes based on palmitic acid for removing thin petroleum films from water surface // Egyptian Journal of Petroleum. 2013. Vol. 22. Pp. 261–267.
12. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Azizov A.H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. Synthesis of new complexes-surfactants based on fatty acids and study of the effect of length of fatty acid chain on the petroleum-collecting and surface-active properties // Caspian Journal of Applied Sciences Research. 2013. Vol. 2. N3. Pp. 13–23.
13. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. Petroleum-collecting and dispersing complexes based on oleic acid and nitrogenous compounds as surface-active agents for cleaning thin petroleum films from water surface // Journal of Oleo Science. 2012. Vol. 61. N11. Pp. 621–630.
14. Rahimov R.A., Asadov Z.H. Coconut oil fatty acid ammonium-type salts // Journal of Molecular Liquids. 2013. Vol. 182. Pp.70–75.
15. Rahimov R.A., Asadov Z.H. Ammonium salts of palm oil fatty acids // Journal of Oil Palm Research. 2013. Vol. 25. N3. Pp. 336–342.
16. Dworakowska S., Bogdal D., Prociak A. Microwave-Assisted synthesis of polyols from rapeseed oil and properties of flexible polyurethane foams // Polymers. 2012. Vol. 4. N3. Pp. 1462–1477.
17. Трифонова М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы // Украинский химический журнал. 2009. Т. 75. №1. С. 28–32.
18. Rosen M.J., Surfactants and interfacial phenomena, 3rd edn, New York: John Wiley and Sons Inc., 2004. 444 p.

*Поступило в редакцию 26 августа 2014 г.*

*После переработки 5 марта 2015 г.*



*Rahimov R.A. AMMONIUM SALTS OF RAPESEED OIL FATTY ACID*

*Institute of Petrochemical Processes of Azerbaijan National Academy of Sciences, Hojaly ave. 30, Baku, Az 1025 (Azerbaijan), e-mail: revan\_chem@mail.ru*

Monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine, methylaminoethanol, piperidine, morpholine (Mr), diethylamine, triethylamine, ethylenediamine, diethylenetriamine and triethylenetetramine salts of rapeseed oil acid fraction have been synthesized. Colloidal–chemical parameters of these salts have been determined (critical micelle concentration, effectiveness of surface tension reduction, surface excess concentration, area per molecule at the interface, changes of Gibbs free energies of micellization and adsorption). For surfactants having the same, a hydrophobic portion a character of change of colloid-chemical parameters depending on the structure of the hydrophilic part has been revealed. Unlike the other synthesized ammonium salts, the surfactants having hydrophilic diethylammonium and methylethylammonium groups greatly reduce the surface tension at the water-air interface. Thus, their presence at the indicated border lowers the surface tension from 72,0 down to 25,3 and 26,0 mN/m, respectively. The CMC values of the surfactants having piperidinium group are the lowest. Petroleum-collecting and petroleum-dispersing capacities of the synthesized salts on the surface of water of varying mineralization degree have been studied. The surfactant synthesized on the basis of morpholine has a high petroleum-collecting and petroleum-dispersing effect.

*Keywords:* surfactant, ammonium salt, petroleum-collection, petroleum-dispersing.

**References**

1. Goursaud F., Berchel M., Guilbot J., Legros N., Lemiègre L., Marcilloux J., Plusquellec D., Benvegny T. *Green Chem.* 2008, no. 10, pp. 310–320.
2. Patent 5750481 (US). 1998.
3. Patent 5789371 (US). 1998.
4. Milchert E., Smagowicz A. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 2009, vol. 86, pp. 1227–1233.
5. Chu Z., Feng Y. *ACS Sustainable Chem. Eng.* 2013, vol. 1, pp. 75–79.
6. Asadov Z.G., Ahmedova G.A., Ragimov R.A., Nazarov I.G., Mamedova H.A. *Ukrainskij Himicheskij Zhurnal*, 2014, vol. 80, no. 6, pp. 90–94. (in Russ.).
7. Novales B., Navailles L., Axelos M., Nallet F., Douliez J-P. *Langmuir*. 2008, vol. 24, pp. 62–68.
8. Zhu S., Heppenstall-Butler M., Butler M.F., Pudney P.D.A., Ferdinando D., Mutch K.J. *J. Phys. Chem. B.* 2005, vol. 109, pp. 11753–11761.
9. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Rahimov R.A., Zarbaliyeva I.A. *Journal Processes of Petrochemistry and Oil Refining*. 2012, vol. 13, no. 3(51), pp. 236–246.
10. Tantawy A.H., Asadov Z.H., Azizov A.H., Rahimov R.A., Zarbaliyeva I.A. *Arabian Journal for Science and Engineering*. 2014, vol. 39, pp. 5437–5444.
11. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. *Egyptian Journal of Petroleum*. 2013, vol. 22, pp. 261–267.
12. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Azizov A. H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. *Caspian Journal of Applied Sciences Research*. 2013, vol. 2, no. 3, pp. 13–23.
13. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. *Journal of Oleo Science*. 2012, vol. 61, no. 11, pp. 621–630.
14. Rahimov R.A., Asadov Z.H. *Journal of Molecular Liquids*. 2013, vol. 182, pp. 70–75.
15. Rahimov R.A., Asadov Z.H. *Journal of Oil Palm Research*. 2013, vol. 25, no. 3, pp. 336–342.
16. Dworakowska S., Bogdal D., Prociak A. *Polymers*. 2012, vol. 4, no. 3, pp. 1462–1477.
17. Trifonova M.Ju., Bondarenko S.V., Tarasevich Ju.I. *Ukrainskij Himicheskij Zhurnal*. 2009, vol. 75, no. 1, pp. 28–32. (in Russ.).
18. Rosen M.J. *Surfactants and interfacial phenomena*, 3rd edn. New York: John Wiley and Sons Inc., 2004, 444 p.

*Received August 26, 2014*

*Revised March 5, 2015*

