

СРАВНЕНИЕ ПЕНООБРАЗУЮЩЕЙ СПОСОБНОСТИ АМИДОПРОПИЛБЕТАИНОВ ЖИРНЫХ КИСЛОТ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ

© 2014 М. Ю. Крысин, А. А. Гринева, В. В. Тарнакина, А. В. Зорина, Н. В. Столповская

*Воронежский государственный университет,
Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия
e-mail: kaf261@rambler.ru*

Поступила в редакцию 14.02.2014 г.

Аннотация. Показано, что длина и степень ненасыщенности углеводородного радикала влияет на величину пенообразующей способности амидопропилбетаинов, содержащих остатки жирных кислот различных растительных масел.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, амидопропилбетаины, пенообразующая способность.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время одним из развивающихся направлений в химии поверхностно-активных веществ является олеохимия. Это направление основано на использовании растительного сырья, в частности растительных масел, для получения различных классов поверхностно-активных веществ (ПАВ). Преимуществами такого сырья, по сравнению с нефтехимическим, являются экологичность, возобновляемость и невысокая стоимость [1].

По химической природе, а именно по типу гидрофильных групп, ПАВ делят на ионные, и неионные. Ионные ПАВ диссоциируют в воде на ионы, одни из которых обладают адсорбционной (поверхностной) активностью, другие (противоионы) — адсорбционно неактивны. Если адсорбционно активны анионы, ПАВ называются анионактивными, в противоположном случае — катионактивными. Некоторые ПАВ содержат и кислотные, и основные группы. В зависимости от условий они проявляют свойства или анионных, или катионных ПАВ, поэтому их называют амфотерными, или амфолитными ПАВ. В зависимости от pH среды они могут проявлять свойства катионных (pH < 4), неионогенных (4—9) и анионных (pH > 9) ПАВ [2—4].

Пенообразующие свойства ПАВ одна из самых важных характеристик при разработке композиций моющих, косметических и подобных средств. Эф-

фективность их практического применения во многом определяется характеристиками пленки пены на границе с водной фазой [5].

Цель данной работы состояла в исследовании влияния жирно-кислотного состава на пенообразующую способность амидопропилбетаинов, полученных из растительных масел.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

**Получение N, N-диметиламинопропилами-
дов жирных кислот растительных масел и ами-
допропилбетаинов на их основе.**

0.3 моль N, N-диметиламинопропиламина помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, добавляют 2.1 г сухого метилата натрия, нагревают до 90 °С и выдерживают при этой температуре 20 мин до полного растворения катализатора. Добавляют 0.1 моль соответствующего растительного масла и выдерживают при 100 °С в течение 2.5 часов. Смесь охлаждают до 30 °С, добавляют 0.33 моль натриевой соли монохлоруксусной кислоты, 125 мл этанола и 25 мл воды. Реакционную массу выдерживают при 78—80 °С в течение 6 часов. Выпавший осадок хлорида натрия отфильтровывают, промывают 20 мл этанола. Растворитель отгоняют на роторном испарителе в вакууме водоструйного насоса. Получают соответствующие амидопропилбетаины с выходом 90%. (Характеристики и исходных реагентов представлены в табл. 1).

Таблица 1. Характеристики и количества исходных реагентов

Наименование исходного вещества	Количество вещества, моль	Израсходовано			
		Масса		Объём, мл	Плотность, г/мл
		г	г/моль		
Масло подсолнечное	0.1	87.5	875	81	0.925
Масло соевое	0.1	87.9	879	-	-
Масло пальмовое	0.1	73.4	734	-	-
Масло кокосовое	0.1	67.7	677	-	-
Масло подсолнечное гидрированное	0.1	88.8	888	-	-
Масло кокосовое гидрированное	0.1	70.2	702	-	-
N, N-диметил- аминопропиламин	0.3	30.6	102	37	0.827
Метилат натрия	0.038	2.1	54	-	-
Натриевая соль монохлоруксусной кислоты	0.33	38.4	116.5	-	-
Этанол	2.14	98.7	46	125	0.7893
Дистиллированная вода	1.11	25	18	25	1

Пенообразующую способность амидопропилбетаинов на основе растительных масел определяли согласно ГОСТ 22567.1-77.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Благодаря наличию в молекулах амфолитных ПАВ кислотных и основных групп, их свойства равноценны свойствам смесей катионактивных и неионогенных, анионактивных и неионогенных ПАВ. Это сочетание поверхностно-активных свойств разных классов ПАВ в одной молекуле амфолитного ПАВ позволяет повысить эффективность действия моющих средств. Например, моющая способность бетаинов и сульфобетаинов равноценна моющей способности композиции оксиэтилированных алканолов с неорганическими фосфатами. Амфолитные ПАВ умягчают волосы, обладают антистатическим действием, эффективны при применении в жесткой и холодной воде. Амфолитные ПАВ совмещаются с ПАВ всех видов, обладают хорошими пенообразующими свойствами и бактерицидной активностью [6—7].

Одним из самых распространенных амфолитов, широко используемых в косметической промышленности, является кокоамидопропилбетаин, который входит в состав большинства шампуней, гелей для душа и других косметических товаров. Бетаины представляют собой внутренние соли аминокислот. Получают амидопропилбетаины в результате взаимодействия соответствующих жирных кислот или растительных и животных жиров с N, N-диметил-1,3-пропандиамином с последующей кватернизацией атома азота третичной аминогруппы под действием натриевой соли монохлоруксусной кислоты [8—9].

Известно, что растительные жиры содержат разный набор остатков жирных кислот в зависимости от сырья, из которого они получены. Тропические масла содержат в основном остатки короткоцепочечных (C6-C12) насыщенных жирных кислот. Триглицериды подсолнечного и соевого масла содержат более 60% остатков олеиновой и линолевой кислот, то есть кислот с более длинным углеводородным радикалом, содержащим одну

Таблица 2. Характеристики амидопропилбетаинов **2 а-е**

№	Вещество	Внешний вид (ГОСТ 23361-78)	Средняя молекулярная масса, М г/моль	Содержание воды, % (ГОСТ 14870-77)	Содержание глицерина % (ГОСТ РЕН 14106-2009)	Массовая доля акт. в-ва, % (ГОСТ 30828-2002)	рН (5% р-р) (ГОСТ 22567.5-93)	Содержание хлоридов, % (ГОСТ 30828-2002)	Йодное число, г I ₂ /100 г (ГОСТ Р ИСО 3961-2010)	Пенообразующая способность, мм (ГОСТ 22567.1-77)	Устойчивость пены, % (ГОСТ 22567.1-77)
2 а	Амидопропилбетаиновые жирных кислот подсолнечного масла	Паста светлорыжевато-коричневого цвета	421	0.5	6.5	70	4.296	6.56	86.7	50	94
2 б	Амидопропилбетаиновые жирных кислот соевого масла	Паста светлорыжевато-коричневого цвета	420	2.4	5.9	70	4.497	10.1	89.5	90	92
2 в	Амидопропилбетаиновые жирных кислот пальмового масла	Паста светлорыжевато-коричневого цвета	374	5	6.3	65	4.855	5.04	19.1	170	95
2 г	Амидопропилбетаиновые жирных кислот кокосового масла	Паста светлорыжевато-коричневого цвета	355	0.5	6.3	76	5.126	5.94	11.7	210	97
2 д	Амидопропилбетаиновые жирных кислот кокосового гидролизованного масла	Паста светлорыжевато-коричневого цвета	357	10	7.2	68	5.195	7.2	3.1	230	97
2 е	Амидопропилбетаиновые жирных кислот подсолнечного гидролизованного масла	Паста светлорыжевато-коричневого цвета	423	12	5.8	61	6.136	8.8	6.9	60	96

или несколько кратных связей (ГОСТ 30623-98). Для изучения влияния природы остатков жирных кислот на основные свойства ПАВ был синтезирован ряд амидопропилбетаинов на основе различных растительных масел: подсолнечного, соевого, пальмового, кокосового, подсолнечного гидрированного и кокосового гидрированного.

Первой стадией процесса является реакция амидирования N, N-диметил-1,3-пропандиамином триглицеридов растительных масел с образованием соответствующих N, N-диметиламинопропиламидов **1 а-е**. На второй стадии протекает реакция алкилирования амидов **1 а-е** натриевой солью монохлоруксусной кислоты с образованием амидопропилбетаинов **2 а-е**.

Были изучены характеристики амидопропилбетаинов **2 а-е** (таблица 2). Соединения **2 а-е** — пастообразные вещества светло-коричневого цвета, хорошо растворимые в воде, содержат до 7% глицерина, 5—11% хлорида натрия, практически не содержат воду. Йодное число растет с увеличением степени ненасыщенности углеводородных радикалов остатков жирных кислот. Максимальные значения йодного числа соответствуют производным подсолнечного (86.7 гI₂/100 г) и соевого (89.5 гI₂/100 г) масла. Для амидопропилбетаинов на основе подсолнечного гидрированного масла значения йодного числа снижается до 6.9 гI₂/100г, что свидетельствует о практически полном отсутствии в их структуре кратных связей.

Одной из основных характеристик ПАВ является пенообразующая способность. Как видно из табл. 2, пенообразующая способность для амидопропилбетаинов на основе растительных масел уменьшается в ряду кокосовое > пальмовое > подсолнечное > соевое. Так образом, выявлена обратно пропорциональная зависимость пенообразующей способности амидопропилбетаинов по отношению к степени ненасыщенности исходного растительного масла. Соответственно, чем больше в масле жирных кислот с ненасыщенными связями, тем ниже способность к пенообразованию. На пенообразующую способность амидопропилбетаинов помимо кратных связей оказывает влияние и длина углеводородного радикала. Пенообразующая способность амидопропилбетаинов гидрированного подсолнечного масла, содержащего в основном остатки жирных кислот с 16—18 атомами углерода, значительно ниже пенообразующей способности производных кокосового масла (C12—C14). То есть увеличение длины углево-

родного радикала приводит к снижению способности к пенообразованию.

Таким образом, большей пенообразующей способностью обладают амидопропилбетаины на основе тропических масел — кокосового и пальмового. Причем на пенообразующую способность амидопропилбетаинов значительное влияние оказывает, прежде всего, длина углеводородного радикала, а не степень ненасыщенности жирно-кислотных остатков растительных масел. Об этом свидетельствует несущественное различие в значениях пенообразующей способности для амидопропилбетаинов на основе подсолнечного и подсолнечного гидрированного масел.

Необходимо отметить, что устойчивость пены не зависит от жирно-кислотного состава исходного растительного масла. Для всех синтезированных амидопропилбетаинов устойчивость пены выше 90%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для амидопропилбетаинов, полученных на основе растительных масел, с увеличением длины и степени ненасыщенности углеводородного радикала в остатках жирных кислот происходит снижение пенообразующей способности. Устойчивость пены амидопропилбетаинов не зависит от жирно-кислотного состава исходных растительных триглицеридов.

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации (госконтракт № 02.G25.31.0007).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Рибиндер П. А.* // Журнал Всесоюзного химического общества им. Д. И. Менделеева. 1959. Т. 9. № 5. С. 279.
2. *Абрамзон А. А.* Поверхностно-активные вещества: свойства и применение. Л.: Химия, 1981. 304 с.
3. *Николаев П. В., Козлов Н. А., Петрова С. Н.* Основы химии и технологии производства синтетических моющих средств: учеб. пособие. Иваново: Иван. гос. хим. — технол. ун-т., 2007. 116 с.
4. *Ланге К. Р.* Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. СПб.: Профессия, 2004. 240 с.
5. *T. Sakai, Y. Kaneko* // J. Surf. Deterg. 2004. V. 7. № 3. P. 291.
6. Пат. 2009134366/04 (2009). Россия // Касьянов С. П., Латышев Н. А. заявл. 16.09.201; опубл. 20.02.2011. 11 с.
7. *Fearheller S. H. et al.* // J. Am. Oil Chem. Soc. 1994. V. 71. № 8. P. 863.

8. *Hongping Quan et al.* // Cent. Eur. J. Chem. 2012. V. 10. № 5. P. 1624.

9. Пат. 4861517 (1989). США // Volkbert Bade. заявл. 22.07.1988; опубл. 29.08.1989. 6 с.

Крысин Михаил Юрьевич — д. х. н., профессор кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Krysin Mikhail Yu. — Dr. Sci. (Chem.), Professor, Chair of the Organic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208433, e-mail: kaf261@rambler.ru

Гринева Алина Алексеевна — магистрант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Grineva Alina A. — undergraduate student, Chair of the Organic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208433, e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Тарнакина Виктория Викторовна — магистрант кафедры органической химии; Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208433, e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Tarnakina Viktoriya V. — undergraduate student, Chair of the Organic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208433, e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Зорина Анна Вячеславовна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521, e-mail: khrum1@bk.ru

Zorina Anna V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Chair of the Organic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208521, e-mail: khrum1@bk.ru

Столповская Надежда Владимировна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521, e-mail: Gusnv@yandex.ru

Stolpovskaya Nadezhda V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Chair of the Organic Chemistry, Voronezh State University; tel.: (473) 2208521, e-mail: Gusnv@yandex.ru