

ВЛИЯНИЕ ЖИРНОКИСЛОТНОГО СОСТАВА РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ НА ПЕНООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ АМИДОПРОПИЛГИДРОКСИСУЛЬФОБЕТАИНОВ НА ИХ ОСНОВЕ

© 2014 Н. В. Столповская¹, А. В. Зорина¹, П. А. Картавец¹, А. А. Гринева¹, К. Д. Шихалиева²

¹Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1, 394006 Воронеж, Россия

²Воронежская государственная академия им. Н. Н. Бурденко, ул. Студенческая, 10, 394036 Воронеж, Россия
e-mail: Gusmv@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.05.2014 г.

Аннотация. Установлена зависимость величины пенообразующей способности амидопропилгидроксисульфобетаинов, полученных из растительных масел, от структурных особенностей углеводородного фрагмента жирных кислот в их составе.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, амидопропилгидроксисульфобетаины, пенообразующая способность, растительное масло.

ВВЕДЕНИЕ

Среди поверхностно-активных веществ (ПАВ) широко распространены бетаиноподобные структуры [1—3]. Ранее были охарактеризованы амидопропилбетаины, полученные на основе растительных масел. Показано, что структура остатков жирных кислот существенно влияет на пенообразующие свойства данного класса ПАВ [4]. В настоящей работе были изучены амидопропилгидроксисульфобетаины (гидроксисультаины), представляющие собой цвиттерионные соединения, содержащие остатки жирных кислот различных растительных масел.

Цель данной работы заключалась в исследовании физико-химических характеристик гидроксисультаинов, полученных из различных растительных масел (подсолнечного, пальмового, кокосового), и установлении влияния жирно-кислотного состава исходного сырья на пенообразующую способность гидроксисульфобетаинов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение N,N-диметиламинопропиламидов жирных кислот растительных масел и амидопропилгидроксисульфобетаинов на их основе.

0.3 Моль N, N-диметиламинопропиламина помещают в круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и мешалкой, 1.3 мл 3 М раствора метилата натрия в метаноле, нагревают до 90 °С и выдерживают при этой температуре 20 мин. Добавляют 0.1 моль соответствующего растительного масла и выдерживают при 100 °С в течение 2.5 часов. Смесь охлаждают до 30 °С, добавляют 0.3 моль 2-гидрокси-3-хлорпропансульфоната натрия, 250 мл этанола и 50 мл воды. Реакционную массу выдерживают в течение 3 часов при температуре 80 °С, затем добавляют 0.3 моль карбоната натрия и кипятят еще 6 часов. Выпавший по охлаждению осадок неорганических солей отфильтровывают. Остаток упаривают на роторном испарителе. Для дополнительной очистки продукта от неорганических примесей, остаток растворяют в 150 мл изопропилового спирта, выпавший осадок отфильтровывают, растворитель отгоняют на роторном испарителе.

Получают соответствующие амидопропилгидроксисульфобетаины с выходом 90%. (Характеристики и количества исходных реагентов представлены в табл. 1).

Пенообразующую способность амидопропилгидроксисульфобетаинов на основе растительных масел определяли согласно ГОСТ 22567.1—77.

Пенообразующую способность амидопропилгидроксисульфобетаинов на основе растительных масел определяли согласно ГОСТ 22567.1—77.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Синтез сульфобетаинов основан на реакции алкилирования третичной аминогруппы пропансультоном или натриевой солью 3-хлорпропансульфокислоты [5, 6]. В составе композиций косметических средств используются и гидроксипроизводные сультаинов, которые получают взаимодействием с 2-гидрокси-3-хлорпропансульфонатом натрия.

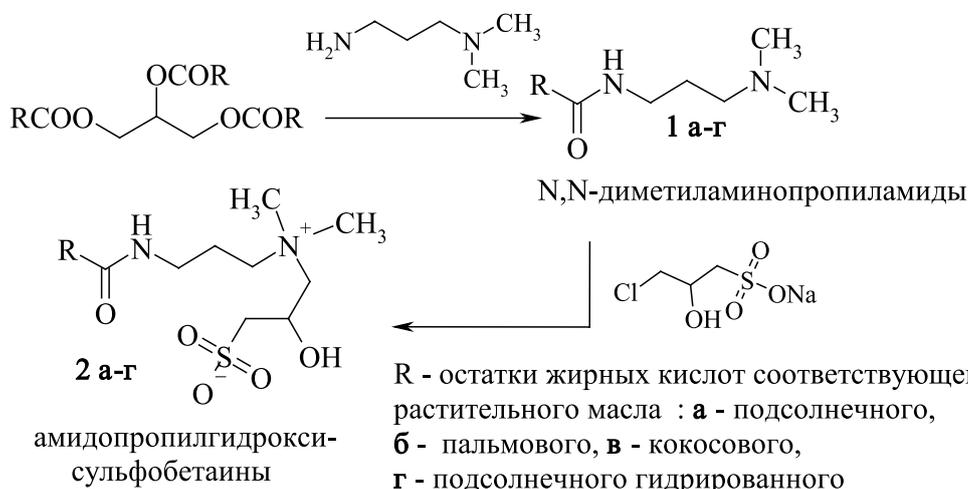
Таблица 1. Характеристики и количества исходных реагентов

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 пальмовое	0.1	73.4	734	-	-
Масло кокосовое	0.1	67.7	677	-	-
Масло подсолнечное гидрированное	0.1	88.8	888	-	-
N, N-диметил-аминопропиламин	0.3	30.6	102	37	0.827
Метилат натрия	0.038	2.1	54	-	-
2-гидрокси-3-хлорпропансульфонат натрия	0.30	58.98	196.59	-	-
Этанол	4.28	197.4	46	250	0.789
Дистиллированная вода	1.11	25	18	25	1
Изопропиловый спирт	1.96	117.8	60	150	0.785

В качестве исходных субстратов, содержащих третичную аминогруппу, в синтезе сультаинов и гидроксисультаинов используют как длинноцепочечные алифатические амины, так и N,N-диметиламинопропиламин, так и N,N-диметиламинопропиламины жирных кислот, в том числе и растительного происхождения.

На ряде производных сультаинов показано влияние длины и кратных связей углеводородного радикала на различные физико-химические характеристики. Например, установлено, что с увеличе-

нием длины углеводородного радикала (до C14) в гидроксисульфобетаинах наблюдается увеличение их способности к мицеллообразованию [7]. Наличие кратной связи в амидопропилсульфобетаинах, содержащих в своей структуре остаток олеиновой кислоты, обуславливает самоорганизацию мицелл в водных растворах, что в свою очередь приводит к проявлению уникальных физических свойств [8—9].



В состав триглицеридов различных растительных масел входит разный набор остатков жирных кислот (ГОСТ 30623—98). Подсолнечное масло, широко распространенное в России, содержит значительное количество жирных кислот с одной или несколькими двойными связями. В то время как триглицериды тропических масел (пальмового, кокосового) включают остатки насыщенных жирных кислот с более короткой углеродной цепью.

В настоящей работе был получен спектр амидопропилгидроксисульфобетаинов **2а-г** на основе различных растительных масел: подсолнечного, пальмового, кокосового и подсолнечного гидрированного.

Амидированием триглицеридов растительных масел N, N-диметил-1,3-пропандиамином получают ряд N, N-диметиламинопропиламидов **1 а-г**, которые алкилируют 2-гидрокси-3-хлорпропансульфонатом натрия с образованием целевых амидопропилгидроксисульфобетаинов **2а-г**.

В табл. 2 представлены характеристики амидопропилгидроксисульфобетаинов **2 а-г**, которые представляют собой пастообразные вещества светло-коричневого цвета, хорошо растворимые в воде. Полученные амидопропилгидроксисульфобетаины **2 а-г** характеризуются высокими значениями массовой доли активного вещества (75—81 %), содержат 2—4 % хлоридов, до 3 % воды. Значение йодного числа характеризует содержание кратных связей в триглицеридах. Так для гидроксисульфобетаинов, полученных на основе подсолнечного масла, оно равно 75.4 гI₂/100г, а для производных гидрированного подсолнечного масла этот показатель снижается до минимального значения 9.5 гI₂/100г, что свидетельствует о практически полном гидрировании кратных связей. Значения рН 5%-ных водных растворов амидопропилгидроксисульфобетаинов находятся в интервале от 8.9 до 9.8.

Установлена зависимость пенообразующей способности гидроксисульфобетаинов **2 а-г** от жирно-

Таблица 2. Характеристики гидроксисульфобетаинов **2 а-г**

№	Вещество	Внешний вид (ГОСТ 23361—78)	Средняя молекулярная масса, Мг/моль	Содержание воды, % (ГОСТ 14870—77)	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	Гидроксисульфобетаины N,N-диметиламинопропил-амидов жирных кислот подсолнечного масла	Паста светло-коричневого цвета	501	2	81	8.93	2.0	75.4	80	94
2 б	Гидроксисульфобетаины N, N-диметиламинопропиламидов жирных кислот пальмового масла	Паста светло-коричневого цвета	454	3	75	9.84	4.0	24.5	170	94
2 в	Гидроксисульфобетаины N, N-диметиламинопропиламидов жирных кислот кокосового масла	Паста светло-коричневого цвета	435	-	80	9.50	3.0	13.2	210	94
2 г	Гидроксисульфобетаины N, N-диметиламинопропиламидов жирных кислот подсолнечного гидрированного масла	Паста светло-коричневого цвета	505	0.5	78	9.45	2.5	9.5	110	94

кислотного состава исходного растительного масла. Так при увеличении длины углеводородного радикала жирных кислот при переходе от кокосового масла к пальмовому и подсолнечному гидрированному наблюдается существенное снижение пенообразующей способности от 210 мм до 110 мм. Для гидроксисульфата, полученного на основе подсолнечного масла, пенообразующая способность равна 80 мм, что на 25 % ниже, чем для гидрированного аналога.

Таким образом, наибольшей пенообразующей способностью обладают гидроксисульфаты на основе кокосового и пальмового масел. Помимо доминирующего влияния длины углеводородной цепи на величине пенообразующей способности сказывается и наличие кратных связей в составе исходных триглицеридов.

Устойчивость пены для всех синтезированных гидроксисульфатов составляет 94 % и не зависит от структуры растительного сырья.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для амидопропилгидроксисульфобетаинов, полученных на основе растительных масел, с увеличением длины и степени ненасыщенности углеводородного радикала в остатках жирных кислот

происходит снижение пенообразующей способности. Устойчивость пены гидроксисульфатов не зависит от жирнокислотного состава исходных растительных триглицеридов.

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

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Shi-Fa Wang, Takeshi Furuno, Zhi Cheng // J. Wood Sci. 2002. V. 48. P. 419—424.
2. Пат. 20070060762 (2007) США // Akiko Kawashima, Toshio Yajima, заявл. 06.10.2004; опубл. 15.03.2007. 13 с.
3. Пат. 101654421 (2010) Китай // Weisong Wang, et al., заявл. 27.08.2009; опубл. 24.02.2010. 6 с.
4. М. Ю. Крысин и др. // Конденсированные среды и межфазные границы. 2014. Т. 16. № 1. С. 50—54.
5. Пат. 4891159 (1990). США // Richard J. Nadolsky, заявл. 27.08.1986; опубл. 01.02.1990. 8 с.
6. Пат. 989497 (1965). Великобритания // Hans S. Mannheimer, заявл. 12.02.1962; опубл. 22.04.1965. 23 с.
7. Hailin Zhu, et al. // J. Surfact. Deterg. 2014. V. 17. P. 303—307.
8. Zonglin Chu, et al. // Soft Matter. 2011. V. 7. P. 4485.
9. Zonglin Chuab, Yujun Feng // Soft Matter. 2010. V. 6. P. 6065—6067.

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

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

Гринева Алина Алексеевна — магистрант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (4732) 208433; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Картавец Павел Александрович — аспирант кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521; e-mail: pavlusha.vrn@mail.ru

Шихалиева Ксения Джамильевна — к. х. н., ассистент кафедры химии, Воронежская государственная медицинская академия им. Н. Н. Бурденко, тел.: (473) 2697726, e-mail: kaf261@rambler.ru

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

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

Grineva Alina A. — master student, Organic Chemistry Department; Voronezh State University; tel.: (4732) 208433; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Kartevtsev Pavel A. — post graduate student, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, tel.: (4732) 208433; e-mail: chocd261@chem.vsu.ru

Shikhalieva Ksenia — Dr. Sci. (Chem.), Assistant, Department of the Chemistry, Voronezh State Medical Academy, tel.: (473) 2208433; e-mail: kaf261@rambler.ru