

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СУЛЬФОСУКЦИНАТОВ ДИЭТАНОЛАМИДОВ НЕКОТОРЫХ ЖИРНЫХ КИСЛОТ

© 2015 Н. В. Столповская¹, А. В. Зорина¹, И. Э. Перелыгина¹, Д. В. Ляпун²

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

²Открытое акционерное общество «Эфирное», ул. Фрунзе, 2, 309850

Алексеевка, Белгородская обл., Россия

Поступила в редакцию 23.10.2015 г.

Аннотация. Установлена зависимость физико-химических характеристик, в том числе критической концентрации мицеллообразования, поверхностного натяжения, величины пенообразующей способности сульфосукцинатов диэтаноламидов ряда жирных кислот, от структурных особенностей углеводородного фрагмента кислоты.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, сульфосукцинаты, диэтаноламиды, поверхностное натяжение, пенообразующая способность, жирные кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

К традиционным анионным поверхностно-активным веществам (ПАВ), содержащим одновременно сульфогруппу и длинный алкильный радикал, относятся натриевые соли алкансульфокислот. В последнее время широкое распространение получили сульфосукцинаты — соли моно- и диэфиров янтарной кислоты, которые обладают более широким комплексом полезных свойств. По сравнению с солями алкансульфокислот, они проявляют хорошее смачивающее, диспергирующее, эмульсифицирующее действие [1].

Сульфосукцинаты находят применение в качестве эмульгаторов при эмульсионной и микросуспензионной полимеризации, при получении наноматериалов, вспенивателей резины и пластика, диспергаторов пигментов и красителей, смачивателей в составе клеев, герметиков, конструктивных и строительных материалов и др. [2—6]. Следует отметить применение сульфосукцинатов как основного ПАВ в косметических средствах [7—8].

Цель данной работы заключалась в исследовании и установлении влияния длины углеводородного радикала жирных кислот и наличия в их структуре кратных связей на величину критической концентрации мицеллообразования (ККМ), поверхностного натяжения, пенообразующей способности сульфосукцинатов диэтаноламидов, полученных на основе ряда жирных кислот.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение сульфосукцинатов диэтаноламидов жирных кислот

Диэтаноламиды индивидуальных жирных кислот, в том числе капроновой, каприловой, каприновой, лауриновой, миристиновой, пальмитиновой, стеариновой и олеиновой, были получены по известным методикам [9—10].

В трехгорлую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, термометром и верхнеприводной мешалкой, помещают 1 моль диэтаноламида соответствующей карбоновой кислоты, и 1.02 моль (100 г) малеинового ангидрида. Смесь нагревают до 50 °С и выдерживают при данной температуре в течение 1—2 часов, до достижения расчетного значения кислотного числа (табл. 1). К полученному полуэфиру малеиновой кислоты, нагретому до 40 °С, прикапывают 1.03 моль сульфита натрия в виде 30 % водного раствора (130 г в 300 мл воды). Смесь выдерживают при температуре 70 °С в течение 2 часов. К полученному продукту, охлажденному до 30 °С, добавляют 2 мл 30 %-ного водного раствора перекиси водорода, нагревают до 60 °С и выдерживают при данной температуре в течение 1 ч.

В процессе получения полуэфиров янтарной кислоты и диэтаноламидов жирных кислот осуществляют контроль значений кислотного числа (ГОСТ 52110—2003). Для сульфосукцинатов диэтаноламидов жирных кислот определяют величину ККМ, поверхностного натяжения (ГОСТ 29232—91) и пенообразующую способность (ГОСТ 22567.1—77).

Таблица 1. Расчетные значения кислотного числа для полуэфиров диэтаноламидов жирных кислот и малеиновой кислоты

Кислота	Кислотное число, мг КОН/г	Кислота	Кислотное число, мг КОН/г
Капроновая	189	Миристиновая	138
Каприловая	173	Пальмитиновая	129
Каприновая	159	Стеариновая	121
Лауриновая	148	Олеиновая	122

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Сульфосукцинаты относятся к числу наиболее мягких ПАВ. Особенностью сульфосукцинатов является наличие в их структуре двух гидрофильных фрагментов — карбоксилатной и сульфонатной групп, что обуславливает их высокие смачивающие свойства.

Ключевой реагент в процессе получения сульфосукцинатов — малеиновый ангидрид, который, с одной стороны, является производным двухосновной карбоновой кислоты, а с другой — имеет сопряженную электронодефицитную связь С=С, способную к присоединению сульфонатной группы. Основная последовательность технологических операций производства сульфосукцинатов включает следующие стадии: получение моноэфиров малеиновой кислоты этерификацией малеинового ангидрида высшими жирными спиртами; сульфирование и одновременная нейтрализация карбоксильной группы кислого эфира малеиновой кислоты гидросульфитом натрия или метабисульфитом натрия [11]. Использование в таких процессах микроволновой активации позволяет сократить время протекания реакций, увеличить выход и чистоту продуктов [12].

В отличие от моносукцинатов, дисульфосукцинаты являются диэфирами малеиновой кислоты и не содержат карбоксильных групп. Однако в их структуре присутствует фрагмент неиногенного ПАВ — оксиэтильная группа, что существенно улучшает практические свойства. Технология получения дисульфосукцинатов включает три стадии: полная этерификация 1,2-диола малеиновым ангидридом, этерификация кислого диэфира первичными алканоллами, сульфирование бис-диэфира [13].

В настоящее время процессы сульфосукцинирования используют для модификации различных реагентов, содержащих гидроксильные группы. Установлено [14], что сульфосукцинаты на основе гидроксипроизводных гидрированного касторово-

го масла обладают эмульгирующим, смягчающим и защитным действием и могут быть использованы в составе средств по уходу за кожей. Использование в качестве исходных реагентов алкилмоноэтанолламинов позволяет получать сульфосукцинаты, обладающие превосходными очищающими свойствами без раздражающего действия в отношении кожи и глаз [10]. Модификация крахмала малеиновым ангидридом с последующим сульфированием позволяет получать новые материалы с широким спектром практически полезных свойств. Степень сульфосукцинирования влияет на пластичность, прочность, гигроскопичность и другие характеристики крахмала [15].

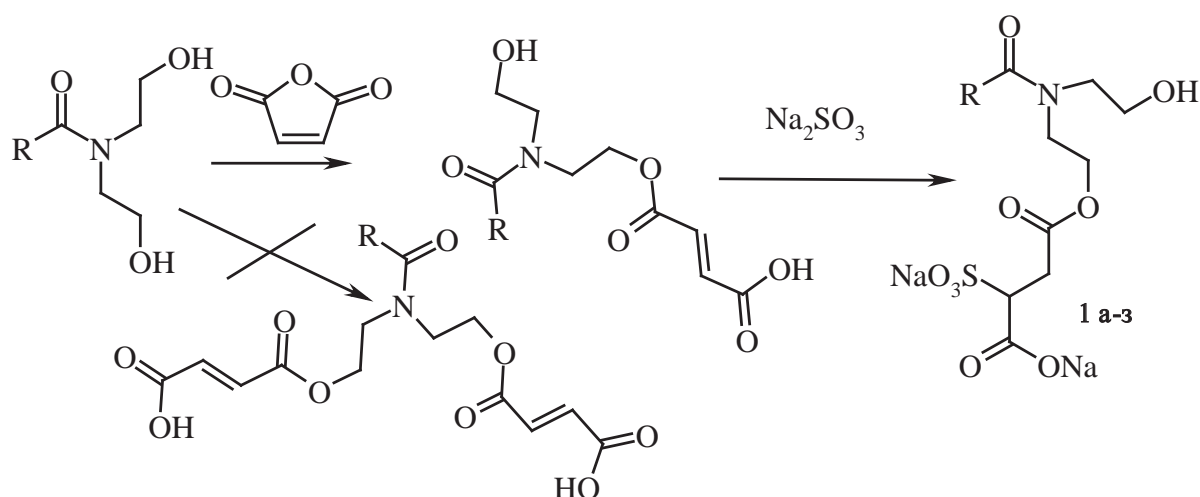
Сульфосукцинаты на основе алканоламидов жирных кислот изучены мало [8]. Однако в их структуре присутствует комбинация трех гидрофильных фрагментов: сложноэфирной, сульфонатной и β-оксиэтилкарбоксамидной групп, что позволяет прогнозировать для них хорошие поверхностно-активные свойства.

В настоящей работе были изучены сульфосукцинаты на основе диэтаноламидов различных жирных кислот. На первой стадии процесса протекает этерификация диэтаноламидов жирных кислот малеиновым ангидридом, при этом возможно образование моно- и бисэфиров. Установлено, что при введении в реакцию эквимольных количеств исходных веществ образуются монозамещенные эфиры. Процесс сульфирования протекает при действии сульфита натрия. Таким образом, были получены соединения **1 а-з**.

Характеристики полученных сульфосукцинатов диэтаноламидов жирных кислот представлены в табл. 2. Соединения **1 а-з** представляют собой вязкие жидкости белого или бежевого цвета, хорошо растворимые в воде. Сульфосукцинаты диэтаноламидов жирных кислот характеризуются высоким содержанием воды 65—70 %, что обусловлено способом их получения.

Таблица 2. Характеристики сульфосукцинатов диэтаноламидов жирных кислот

№	Вещество	Массовая доля активного вещества, % (ГОСТ 30828-2002)	Массовая доля воды, % (ГОСТ 30828-2002)	pH 1 % раствора (ГОСТ 22567.5-93)	ККМ, 10^{-3} моль/л (ГОСТ 29232-91)	Поверхностное натяжение при ККМ, мН/м (ГОСТ 29232-91)	Пенообразующая способность, мм (ГОСТ 22567.1-77)	Устойчивость пены, % (ГОСТ 22567.1-77)
1а	Сульфосукцинат диэтаноламида капроновой кислоты	32	67	7.5	0.07	36.5	10	70
1б	Сульфосукцинат диэтаноламида каприловой кислоты	33	65	6.6	1.63	26.1	24	70
1в	Сульфосукцинат диэтаноламида каприновой кислоты	34	65	6.0	2.60	25.8	142	98
1г	Сульфосукцинат диэтаноламида лауриновой кислоты	32	67	6.4	3.48	25.4	160	97
1д	Сульфосукцинат диэтаноламида миристиновой кислоты	33	66	6.3	6.36	24.9	150	96
1е	Сульфосукцинат диэтаноламида пальмитиновой кислоты	32	67	6.6	6.99	31.3	95	99
1ж	Сульфосукцинат диэтаноламида стеариновой кислоты	30	69	6.5	7.01	33.0	20	100
1з	Сульфосукцинат диэтаноламида олеиновой кислоты	34	65	6.6	3.28	29.5	105	99



R = C₅H₁₁ (а), C₇H₁₅ (б), C₉H₁₉ (в), C₁₁H₂₃ (г), C₁₃H₂₇ (д), C₁₅H₃₁ (е), C₁₇H₃₅ (ж), C₁₇H₃₃ (з)

Для оценки поверхностно-активных свойств сульфосукцинатов диэтаноламидов были изучены их ККМ, поверхностное натяжение и пенообразующая способность.

Установлено, что для всех соединений **1 а-з** наблюдаются невысокие значения ККМ и увеличение величины показателя ККМ с возрастанием

длины углеводородного радикала карбоновой кислоты, при этом наличие в олеиновой кислоте кратной связи приводит к снижению ККМ по отношению к производному стеариновой кислоты в два раза. График зависимости ККМ от длины углеводородного радикала исходной карбоновой кислоты представлен на рис. 1.

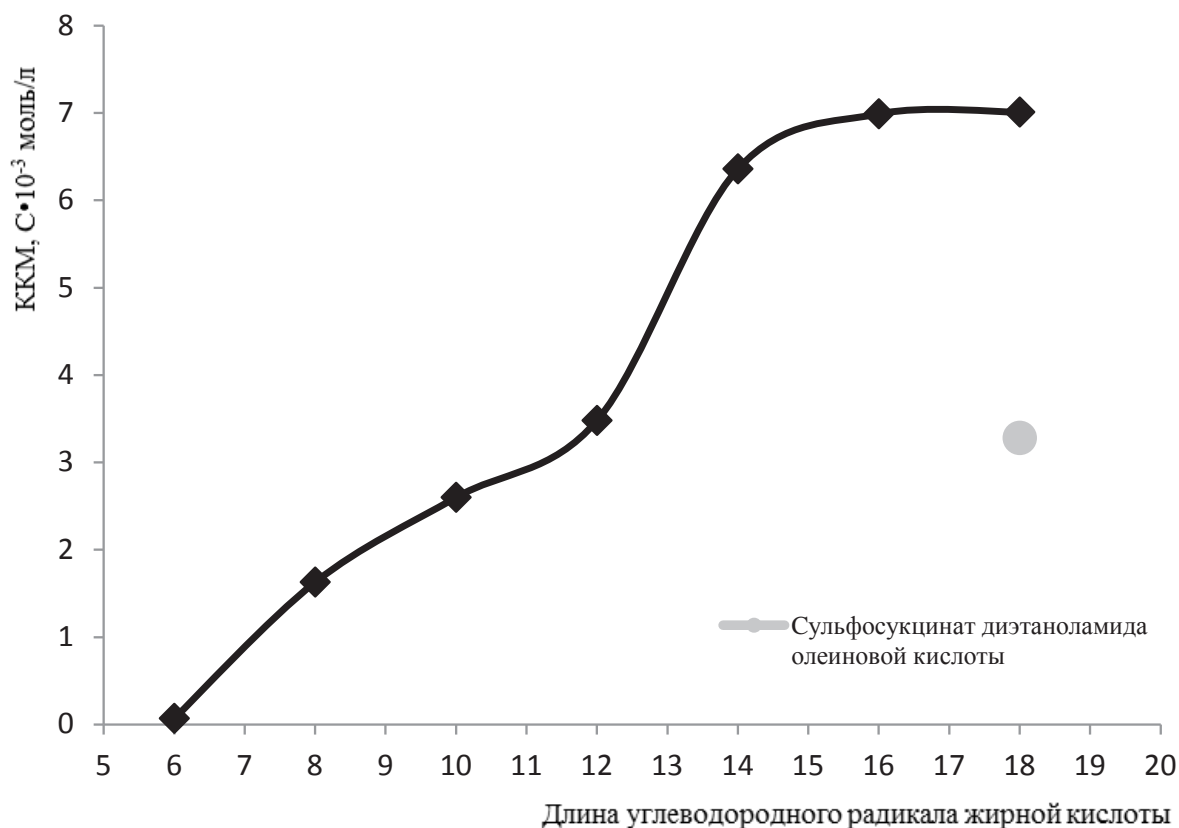


Рис. 1. График зависимости ККМ сульфосукцинатов диэтаноламидов жирных кислот от длины углеводородного радикала жирных кислот

Найдено, что величина поверхностного натяжения при ККМ изменяется нелинейно, достигая минимума для сульфосукцината диэтаноламида миристиновой кислоты, а затем, вновь возрастает

(рис. 2). Поверхностное натяжение сульфосукцинов диэтаноламидов олеиновой кислоты немного ниже, чем для аналогичных производных с насыщенным углеводородным фрагментом.

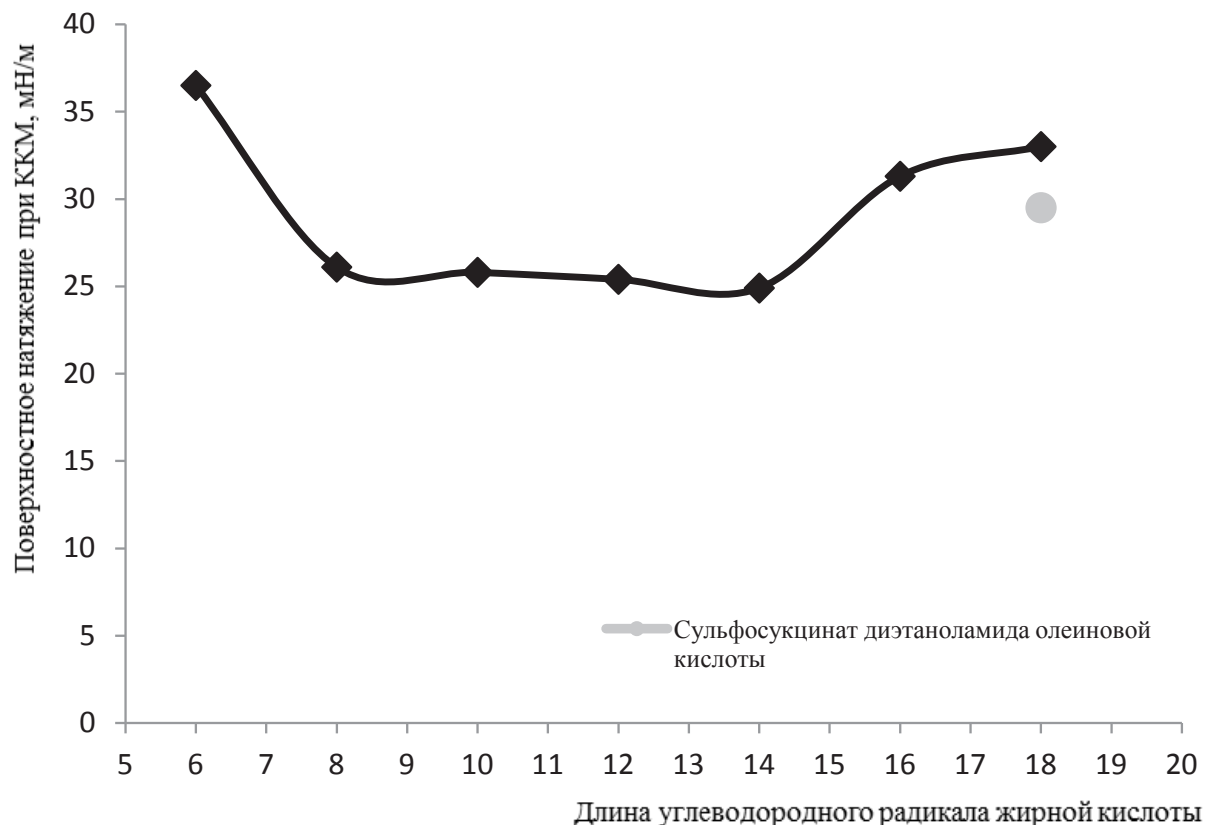


Рис. 2. График зависимости поверхностного натяжения при ККМ сульфосукцинов диэтаноламидов жирных кислот от длины углеводородного радикала жирных кислот

Одной из основных характеристик ПАВ является пенообразующая способность. Для полученных сульфосукцинов диэтаноламидов **1 а-з** была определена пенообразующая способность и оценена устойчивость пены (табл. 1). Установлена зависимость пенообразующей способности от структуры исходной жирной кислоты. На рис. 3 представлен график зависимости пенообразующей способности соединений **1 а-з** от длины углеводородного радикала. Показано, что максимальной пенообразующей способностью обладают сульфосукциваты каприновой, лауриновой и миристиновой кислот, наименьшей — производные капроновой, каприловой и стеариновой кислот. В отличие от других ПАВ [16—17] пенообразующая способность сульфосукцинов диэтаноламидов олеиновой кислоты достаточно высокая, то есть введение в структуру кратной связи приводит к существенному увеличению данного показателя.

На устойчивость пены структурные особенности исходной жирной кислоты влияния практически не оказывают. Только для сульфосукцинов диэтаноламидов капроновой и каприловой кислот этот показатель равен 70 %, для соединений **1 в-з** устойчивость пены выше 90 %.

Таким образом, сульфосукциваты диэтаноламидов жирных кислот являются перспективным классом ПАВ, обладающим низкими значениями ККМ и хорошей пенообразующей способностью.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для сульфосукцинов диэтаноламидов жирных кислот изучен ряд физико-химических показателей, характеризующих поверхностно-активные свойства этих соединений. Установлены зависимости данных показателей от структурных особенностей углеводородного радикала исходных карбоновых кислот. Оптимальными свойствами ПАВ

обладают производные каприновой, лауриновой, миристиновой и олеиновой кислот. Найдено, что с ростом длины углеводородного фрагмента исходной карбоновой кислоты происходит увеличение значения ККМ. При переходе от производных капроновой кислоты к производным миристиновой кислоты происходит уменьшение поверхностного

натяжения, а затем величина данного показателя увеличивается. Установлена обратная зависимость для величины пенообразующей способности, максимальные значения наблюдаются для сульфосукцинатов диэтаноламидов лауриновой и миристиновой кислот.

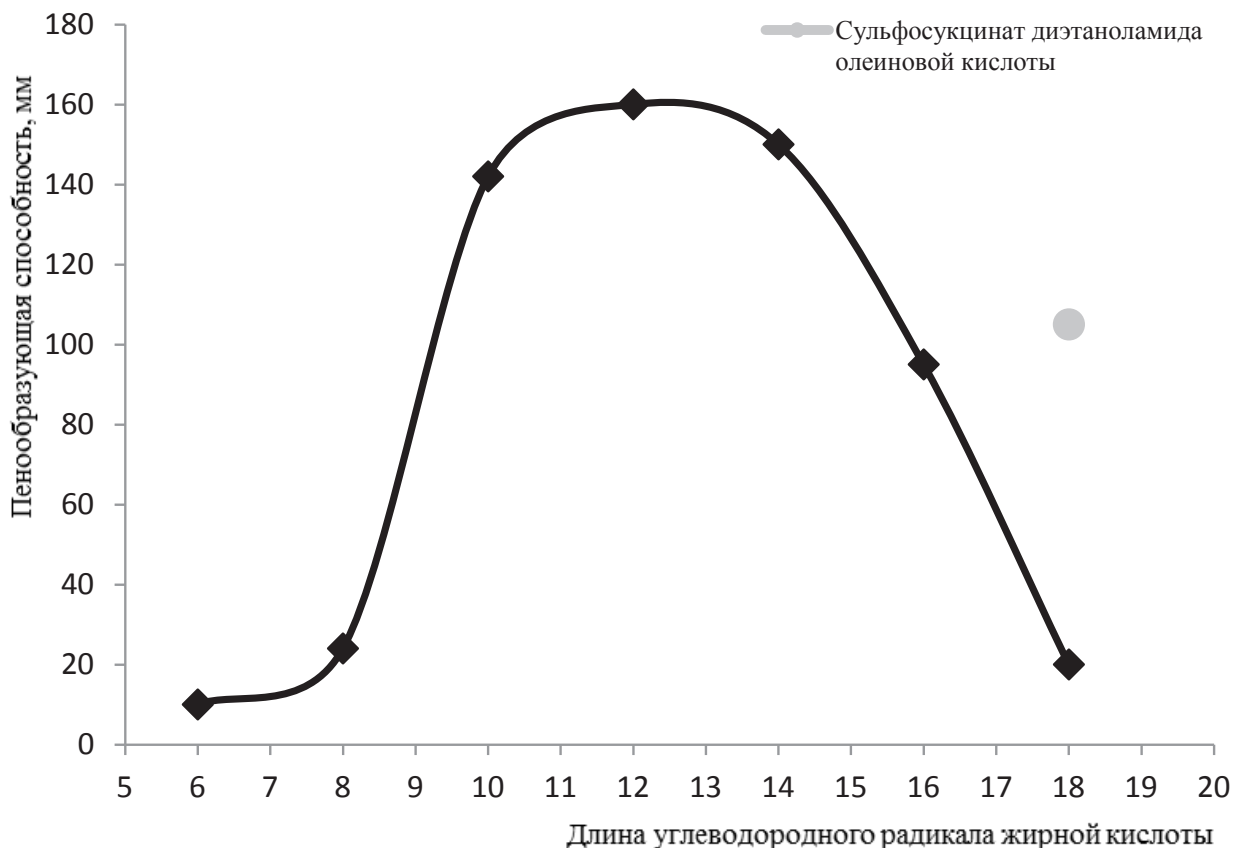


Рис. 3. График зависимости пенообразующей способности сульфосукцинатов диэтаноламидов жирных кислот от длины углеводородного радикала жирных кислот

Результаты получены в рамках выполнения работ по Постановлению Правительства РФ № 218 договор N02.G25.31.0007 при поддержке Министерства образования и науки Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Cullum D. C. // *Analyst*, 1957, vol. 82, № 971, pp. 120—122.
2. Herrera J. R., Ovando-Medina V. M., López R. G., Mendizábal E., Cortez-Mazatán G. Y., Peralta R. D. // *Colloid and Polymer Science*, 2015, vol. 293, № 2, pp. 655—664.
3. Cao Xi, Chuan Xiu-yun // *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2014, vol. 21, № 1, pp. 82—88.
4. Song L., Cong Y., Wang M., Ge X., Zhang Z. // *J. of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 322, № 1, pp. 231—236.
5. Calandra P., Lombardo D., Neri F., Ruggirello A., Trusso S., Liveri V. T. // *Materias Letters*, 2010, vol. 64, № 5, pp. 576—579.
6. Calandra P., Marco G. D., Ruggirello A., Liveri V. T. // *J. of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 336, № 1, pp. 176—182.
7. Do L. D., Attaphong C., Scamehorn J. F., Sabatini D. A. // *J. of Surfactants and Detergents*, 2015, vol. 18, № 3, pp. 373—382.
8. Vitalis E.; Tracey D., Donald J. Patent US, № 3856722, 1974.
9. Wittekind M. E., Benedict J. H. // *J. of the American Oil Chemists' Society*, 1967, vol. 44, № 11, pp. 645—647.

10. Reck A. R. // *J. of the American Oil Chemists' Society*, 1985, vol. 62, № 2, pp. 355—365.
11. Bloch M., Inglis R. P., Koebner A. Патент US, 4039562 (A), 1977.
12. Chen H., Tang S. // *J. of Surfactants and Detergents*, 2012, vol. 15, № 2, pp. 245—249.
13. Hua P., Dai B., Li J., Yu H., Shi L., Zhu G., Fang L., Zhang J. Патент CN, № 103435521, 2013.
14. Lv B., Duan X., Gao D., Ma J. Патент CN, № 103540694, 2014.
15. Zhu Z., Wang M., Li W. // *Fibers and Polymers*, 2015, vol. 16, № 9, pp. 1890—1897.
16. Крысин М. Ю., Гринева А. А., Тарнакина В. В., Зорина А. В., Столповская Н. В. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2014, т. 16, № 1, с. 50—54.
17. Столповская Н. В., Зорина А. В., Картавцев П. А., Гринева А. А., Шихалиева К. Д. // Конденсированные среды и межфазные границы, 2014, т. 16, № 2, с. 206—209.

PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES SULFOSUCCINATES BASED ON DIETHANOLAMIDES OF SOME FATTY ACIDS

© 2015 N. V. Stolpovskaya¹, A. V. Zorina¹, I. E. Perelygina¹, D. V. Lyapun²

¹Voronezh State University, Universitetskaya sq., 1, 394006 Voronezh, Russia

²EFKO, Frunze st., 2, 309850 Alekseevka, Belgorodskaya obl., Russia

Received 23.10.2015

Abstract. Sulfosuccinates are used as emulsifiers at emulsion and microsuspension polymerization, in the nanomaterials preparation, plastics and rubber foaming agents, dispersants, pigments and dyes, wetting agents consisting of adhesives, sealants, construction and building materials and etc.

The aim of the present work is to study and determine influence of hydrocarbonic length of fatty acids and presence in it structure of double bonds over critical concentration for micelle formation (CCM), superficial tension, foaming capacity of sulfosuccinates diethanolamides, obtained on the basis of fatty acids series.

Sulfosuccinates based on diethanolamides of various fatty acids were studied. On the first step the esterification of diethanolamides of fatty acids by maleic anhydride is proceeded. It leads to mono substituted ester formation. Sulfurization proceeds at sodium sulfate.

Series of physicochemical parameters characterizing surface-active properties of these compounds are studied for the sulfosuccinates of diethanolamides. The dependences of these parameters on the structural characteristics of the hydrocarbon radical starting carboxylic acids. Caprylic, lauric, myristic and oleic acids derivatives have the optimum surfactant properties. The CCM increases with the growth of hydrocarbon moiety length of starting carbonic acid, superficial tension decrease from capronic to myristic acid derivatives, and then increases. The inverse dependence is determined for foaming capacity, maximums are absorbable for sulfosuccinates of diethanolamides of lauric and myristic acids.

Sulfosuccinates of diethanolamides are promising surfactants with low CCM value and good foaming capacity.

Keywords: surfactants, sulfosuccinate, surface tension, foaming capacity, fatty acids.

REFERENCES

1. Cullum D. C. *Analyst*, 1957, vol. 82, no. 971, pp. 120—122. DOI: 10.1039/AN9578200120
2. Herrera J. R., Ovando-Medina V. M., López R. G., Mendizábal E., Cortez-Mazatán G. Y., Peralta R. D. *Colloid and Polymer Science*, 2015, vol. 293, no. 2, pp. 655—664. DOI: 10.1007/s00396—014—3479—2
3. Cao Xi, Chuan Xiu-yun. *International Journal of Minerals, Metallurgy, and Materials*, 2014, vol. 21, no. 1, pp. 82—88. DOI: 10.1007/s12613—014—0869-x
4. Song L., Cong Y., Wang M., Ge X., Zhang Z. *J. of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 322, no. 1, pp. 231—236. DOI: 10.1016/j.jcis.2008.01.057
5. Calandra P., Lombardo D., Neri F., Ruggirello A., Trusso S., Liveri V. T. *Materias Letters*, 2010, vol. 64, no. 5, pp. 576—579. DOI: 10.1016/j.matlet.2009.12.004
6. Calandra P., Marco G. D., Ruggirello A., Liveri V. T. *J. of Colloid and Interface Science*, 2008, vol. 336, no. 1, pp. 176—182. DOI: 10.1016/j.jcis.2009.03.066

7. Do L. D., Attaphong C., Scamehorn J. F., Sabatini D. A. *J. of Surfactants and Detergents*, 2015, vol. 18, no. 3, pp. 373—382. DOI: 10.1007/s11743—014—1659—1.
8. Vitalis E.; Tracey D., Donald J. Patent US, no. 3856722, 1974.
9. Wittekind M. E., Benedict J. H. *J. of the American Oil Chemists' Society*, 1967, vol. 44, no. 11, pp. 645—647. DOI: 10.1007/BF02680034.
10. Reck A. R. *J. of the American Oil Chemists' Society*, 1985, vol. 62, no. 2, pp. 355—365. DOI: 10.1007/BF02541405.
11. Bloch M., Inglis R. P., Koebner A. Patent US, no. 4039562 (A), 1977.
12. Chen H., Tang S. *J. of Surfactants and Detergents*, 2012, vol. 15, no. 2, pp. 245—249. DOI: 10.1007/s11743—011—1299—7.
13. Hua P., Dai B., Li J., Yu H., Shi L., Zhu G., Fang L., Zhang J. Патент CN, № 103435521, 2013.
14. Lv B., Duan X., Gao D., Ma J. Patent CN, no. 103540694, 2014.
15. Zhu Z., Wang M., Li W. *Fibers and Polymers*, 2015, vol. 16, no. 9, pp. 1890—1897. DOI: 10.1007/s12221—015—4412—0.
16. Krysin M. Ju., Grineva A. A., Tarnakina V. V., Zorina A. V., Stolpovskaja N. V. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 2014, vol. 16, no. 1, pp. 50—54. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_1_2014_008.pdf
17. Stolpovskaja N. V., Zorina A. V., Kartavcev P. A., Grineva A. A., Shihalieva K. D. *Kondensirovannye sredy i mezhfaznye granicy*, 2014, vol. 16, no. 2, pp. 206—209. Available at: http://www.kcmf.vsu.ru/resources/t_16_2_2014_014.pdf

Столповская Надежда Владимировна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208521, e-mail: Gusnv@yandex.ru

Зорина Анна Вячеславовна — к. х. н., доцент кафедры органической химии, Воронежский государственный университет, тел.: +7(473) 2208521, e-mail: khrum1@bk.ru

Переглыгина Инна Эльгуджевна — аспирант кафедры органической химии; Воронежский государственный университет; тел.: +7(473) 2208521; e-mail: tololinainna@mail.ru

Ляпун Денис Викторович — начальник бюро разработок инновационных продуктов обособленного подразделения пос. Малобыково ОАО «ЭФКО»; тел.: +7(473) 2208521; e-mail: d.lyapun@efko.org

Stolpovskaya Nadezhda V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, ph.: +7(473) 2208521; e-mail: Gusnv@yandex.ru

Zorina Anna V. — Cand. Sci. (Chem.), Associate Professor, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, ph.: +7(473) 2208521; e-mail: khrum1@bk.ru

Perelygina Inna E. — postgraduate student, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, ph.: +7(4732) 208433; e-mail: tololinainna@mail.ru

Lyapun Denis V. — Chief of the Bureau of the Development of Innovation Products of the Separate Subdivision Malobuikovo village «EFKO»; ph.: +7(4732) 208433; e-mail: d.lyapun@efko.org