

ВЛИЯНИЕ ДЛИНЫ УГЛЕВОДОРОДНОГО РАДИКАЛА ЖИРНЫХ КИСЛОТ НА ПЕНООБРАЗУЮЩУЮ СПОСОБНОСТЬ АМФОАЦЕТАТОВ И АМФОДИАЦЕТАТОВ

© 2015 Н. В. Столповская, А. В. Зорина, А. С. Перегудова, И. Э. Перелыгина

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

Поступила в редакцию 29.09.2105 г.

Аннотация. Установлена зависимость величины пенообразующей способности амфоацетатов и амфодиацетатов, полученных на основе индивидуальных жирных кислот, от структурных особенностей углеводородного фрагмента жирных кислот.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, амфоацетаты, амфодиацетаты, пенообразующая способность, жирные кислоты.

ВВЕДЕНИЕ

Амфоацетаты — поверхностно-активные вещества (ПАВ), получаемые на основе жирных кислот растительных и животных жиров. Они не раздражают глаза и кожу, устойчивы в широких интервалах pH, легко разлагаются микроорганизмами, обладают хорошими пенообразующими свойствами [1, 2].

Амфоацетаты и амфодиацетаты жирных кислот представляют класс амфотерных ПАВ, которые в зависимости от условий среды могут проявлять либо анионную, либо катионную активность. Ранее были охарактеризованы амидопротилбетаины и амидопротилгидроксисульфобетаины, полученные на основе растительных масел. Показано, что структура остатков жирных кислот существенно влияет на пенообразующие свойства данных ПАВ [3, 4].

Цель данной работы заключалась в исследовании и установлении влияния длины и насыщенности углеводородного радикала жирных кислот на пенообразующую способность амфоацетатов и амфодиацетатов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение амфоацетатов и амфодиацетатов из индивидуальных жирных кислот

В двухгорлую круглодонную колбу помещают 1 моль аминоксаноламида, полученного из соответствующей карбоновой кислоты по методике [5, 6], 1.2 моль карбоната натрия и 1.5 моль натри-

евой соли монохлоруксусной кислоты для получения амфоацетатов или 3 моль для получения амфодиацетатов, добавляют этанол (на 100 г амида 100 мл этанола) и нагревают до 80 °С (доводят до кипения). Для полного растворения солей добавляют небольшое количество дистиллированной воды. Реакционную смесь выдерживают при этой температуре в течение 8 часов. Затем реакционную массу упаривают на ротаторном испарителе при температуре бани около 90 °С в вакууме мембранного насоса (около 20 мм рт. ст.). Процесс удаления растворителей осложняется вспениванием реакционной массы, в этом случае требуется стравливать вакуум [7].

Получение амфоацетатов и амфодиацетатов жирных кислот растительных масел

В круглодонную колбу загружают 1.5 моль смеси 2-гидроксиэтиламиноэтиламидов жирных кислот, полученных из метиловых эфиров жирных кислот соответствующего растительного масла, 1.5 моль натриевой соли монохлоруксусной кислоты для получения амфоацетатов или 3 моль для получения амфодиацетатов натриевой соли монохлоруксусной кислоты, 100 мл смеси этанол : вода (5 : 1), нагревают до 80—85 °С (доводят до кипения) и выдерживают при этой температуре в течение 10 часов. Образовавшийся осадок хлорида натрия отфильтровывают и промывают небольшим количеством спирта. Затем реакционную массу упаривают на ротаторном испарителе при температуре

бани около 90 °С в вакууме мембранного насоса (около 20 мм рт. ст.) [8].

Пенообразующую способность амфоацетатов и амфодиацетатов на основе индивидуальных жирных кислот и растительных масел определяют согласно ГОСТ 22567.1—77.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Амфоацетаты и амфодиацетаты являются органическими соединениями, используемыми во многих отраслях промышленности. Их применяют в фармацевтических препаратах, в дезинфицирующих средствах для контактных линз и перевязочных материалов, для повышения пены в углеводородных пенопластах, а так же в косметических средствах для кожи и волос. Они обладают высокой пенообразующей способностью и хорошим моющим действием в концентрациях от 0.1 % до 50 % [9—11].

Амфоацетаты ведут себя как «истинные» амфотерные ПАВ, так как они содержат аминные и карбоксильные группы в своих молекулах. Эти соединения, как правило, представляют собой жидкости янтарного цвета, хорошо растворимые в воде [12].

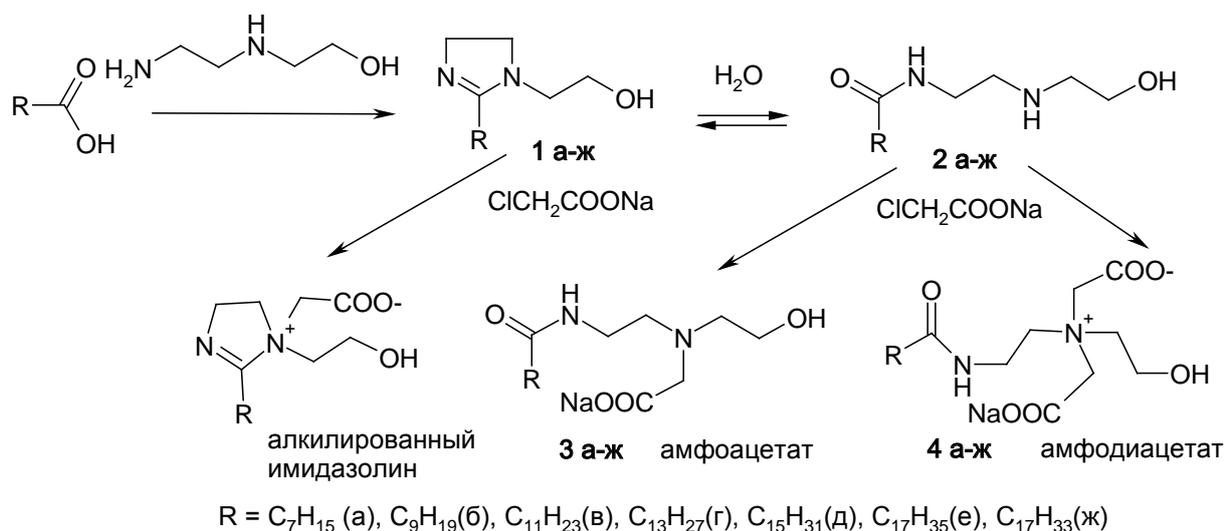
Технология получения амфоацетатов и амфодиацетатов основана на реакции амидирования свободных жирных кислот или кислот, содержащихся в растительных и животных маслах, гидроксидэтилэтилендиамином и последующем алкилиро-

вании промежуточного амида натриевой солью монохлоруксусной кислоты [13].

В структуре амфоацетатов присутствует третичный атом азота с достаточно высокой основностью. Поэтому его дальнейшее (исчерпывающее) алкилирование избытком монохлорацетата натрия приводит к образованию аммонийных четвертичных бетаиноподобных структур — амфодиацетатам.

В настоящее время амфоацетаты и амфодиацетаты получают с использованием растительного сырья, в частности растительных масел и индивидуальных жирных кислот. Так для изучения влияния длины и насыщенности углеводородного радикала жирных кислот на пенообразующую способность амфотерных ПАВ был синтезирован ряд амфоацетатов и амфодиацетатов на основе различных жирных кислот и растительных масел. Были использованы каприловая, каприновая, мистриновая, лауриновая, пальмитиновая, стеариновая, олеиновая кислоты и подсолнечное, пальмовое, кокосовое масла.

Амидированием индивидуальных жирных кислот N-(2-гидроксиэтил)этилендиамином получен ряд имидазолинов **1 а-ж**, которые в водной среде преобразуются в аминоэтилэтаноламиды **2 а-ж**. Полученные амиды, алкилируются натриевой солью монохлоруксусной кислоты с образованием целевых амфоацетатов **3 а-ж** и амфодиацетатов **4 а-ж**.



Характеристики всех полученных амфоацетатов и амфодиацетатов жирных кислот представлены в табл. 1. Полученные ПАВ **3 а-ж** и **4 а-ж** представляют собой гелеобразные вещества желтого и светло-коричневого цвета, хорошо растворимые

в воде. Амфоацетаты и амфодиацетаты жирных кислот характеризуются высокими значениями содержания воды 30—70 %, что обусловлено способом их получения.

Таблица 1. Характеристики амфоацетатов и амфодиацетатов индивидуальных жирных кислот

№	Вещество	Внешний вид (ГОСТ 23361—78)	Содержание воды, % (ГОСТ 14870—77)	Пенообразующая способность, мм (ГОСТ 22567.1—77)	Устойчивость пены, % (ГОСТ 22567.1—77)
3а	Амфоацетаты каприловой кислоты	Вязкая жидкость светло-коричневого цвета	24	5	-
4а	Амфодиацетаты каприловой кислоты	Жидкость светло-желтого цвета	39	5	-
3б	Амфоацетаты каприновой кислоты	Вязкая жидкость янтарного цвета	24	144	25
4б	Амфодиацетаты каприновой кислоты	Вязкое вещество светло-коричневого цвета	29	150	33
3в	Амфоацетаты лауриновой кислоты	Пастообразное вещество белого цвета	26	220	95
4в	Амфодиацетаты лауриновой кислоты	Вязкая жидкость янтарного цвета	45	240	95
3г	Амфоацетаты миристиновой кислоты	Желеобразное вещество янтарного цвета	58	82	90
4г	Амфодиацетаты миристиновой кислоты	Желеобразное вещество янтарного цвета	70	120	90
3д	Амфоацетаты пальмитиновой кислоты	Пастообразное вещество светло-желтого цвета	65	25	95
4д	Амфодиацетаты пальмитиновой кислоты	Пастообразное вещество светло-коричневого цвета	70	40	90
3е	Амфоацетаты стеариновой кислоты	Пастообразное вещество белого цвета	57	18	93
4е	Амфодиацетаты стеариновой кислоты	Пастообразное вещество светло-желтого цвета	50	30	91
3ж	Амфоацетаты олеиновой кислоты	Вязкая жидкость янтарного цвета	52	6	-
4ж	Амфодиацетаты олеиновой кислоты	Вязкая жидкость янтарного цвета	59	22	95

Одной из основных характеристик ПАВ является пенообразующая способность. Для получен-

ных амфоацетатов и амфодиацетатов была определена пенообразующая способность и оценена

устойчивость пены (табл. 1). Установлена зависимость пенообразующей способности амфоацетатов и амфодиацетатов **3 а-ж** и **4 а-ж** от исходной жирной кислоты. Так, на рис. 1 представлен график зависимости пенообразующей способности от длины углеводородного радикала. Показано, что данная зависимость имеет нелинейный характер: при переходе от производных каприловой кислоты

(C8) к производным лауриновой кислоты (C12) наблюдается существенный рост данного показателя, который снижается при переходе к более длинноцепочечным производным. Таким образом, наибольшей пенообразующей способностью обладают амфоацетаты и амфодиацетаты на основе каприновой и лауриновой кислот, наименьшей — производные стеариновой и олеиновой кислот.

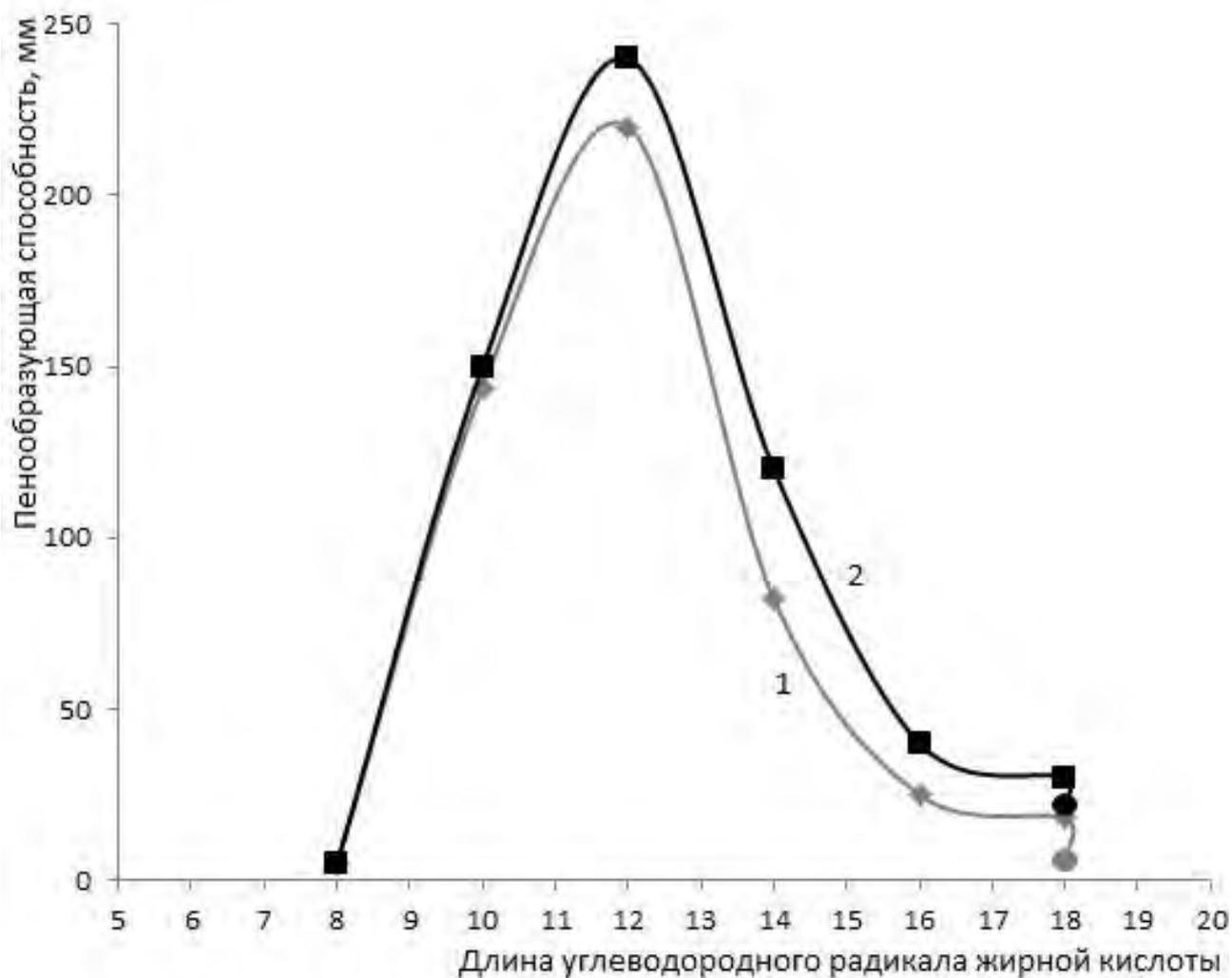


Рис. 1. График зависимости пенообразующей способности амфоацетатов и амфодиацетатов от длины углеводородного радикала жирных кислот. Кривая 1 — амфоацетаты жирных кислот, 2 — амфодиацетаты жирных кислот

Пенообразующая способность амфодиацетатов **4 а-ж** практически в два раза выше пенообразующей способности амфоацетатов **3 а-ж**, что обусловлено наличием в структуре соединений **4 а-ж** четвертичной аминогруппы.

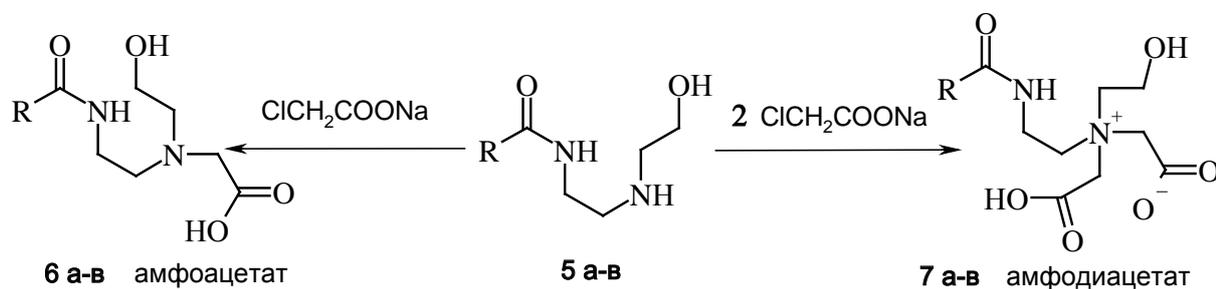
Помимо доминирующего влияния длины углеводородной цепи, пенообразующая способность зависит от степени ненасыщенности исходной жирной кислоты. Так, амфоацетаты и амфодиаце-

таты, полученные на основе олеиновой кислоты, характеризуются очень низкой пенообразующей способностью (6 и 22 мм соответственно) даже в сравнении с производными стеариновой кислоты.

Устойчивость пены практически не зависит от исходной жирной кислоты. Для всех синтезированных амфоацетатов и амфодиацетатов устойчивость пены выше 90 %, за исключением амфоацетатов и амфодиацетатов каприловой кислоты.

Для более подробного изучения влияния структурных особенностей углеводородного фрагмента жирных кислот на пенообразующую способность

были синтезированы амфоацетаты **6 а-в** и амфодиацетаты **7 а-в** жирных кислот растительных масел: кокосового, пальмового и подсолнечного [8].



R = остатки жирных кислот кокосового масла (а),
остатки жирных кислот пальмового масла (б),
остатки жирных кислот подсолнечного масла (в)

Амфоацетаты и амфодиацетаты жирных кислот растительных масел представляют собой пастообразные вещества светло-коричневого цвета, ха-

рактеристики соединений **6 а-в**, **7 а-в** представлены в табл. 2.

Таблица 2. Характеристики амфоацетатов и амфодиацетатов жирных кислот растительных масел

№	Вещество	Внешний вид (ГОСТ 23361—78)	Пенообразующая способность, мм (ГОСТ 22567.1—77)	Устойчивость пены, % (ГОСТ 22567.1—77)
6а	Амфоацетаты жирных кислот кокосового масла	Пастообразное вещество светло-коричневого цвета	200	95
7а	Амфодиацетаты жирных кислот кокосового масла	Пастообразное вещество светло-коричневого цвета	190	97
6б	Амфоацетаты жирных кислот пальмового масла	Пастообразное вещество светло-коричневого цвета	120	97
7б	Амфодиацетаты жирных кислот пальмового масла	Пастообразное вещество светло-коричневого цвета	110	93
6в	Амфоацетаты жирных кислот подсолнечного масла	Пастообразное вещество светло-коричневого цвета	80	90
7в	Амфодиацетаты жирных кислот подсолнечного масла	Пастообразное вещество светло-коричневого цвета	65	98

Как видно из рис. 2 пенообразующая способность уменьшается в ряду производных кокосового > пальмового > подсолнечного масла. Эти данные коррелируют с результатами, полученными для производных индивидуальных жирных кислот.

В составе кокосового масла преобладают каприновая и лауриновая кислоты. Как показано ранее, величина пенообразующей способности амфо(ди)ацетатов, полученных на их основе, высокая. В триглицеридах подсолнечного масла содержится зна-

чительное количество остатков пальмитиновой, олеиновой и линолевой кислот, поэтому для амфо(ди)ацетатов на основе данного масла пенообразующая способность низкая. Показано, что

в отличие от производных индивидуальных жирных кислот пенообразующая способность амфоацетатов и амфодиацетатов, полученных из растительных масел, существенно не отличается.

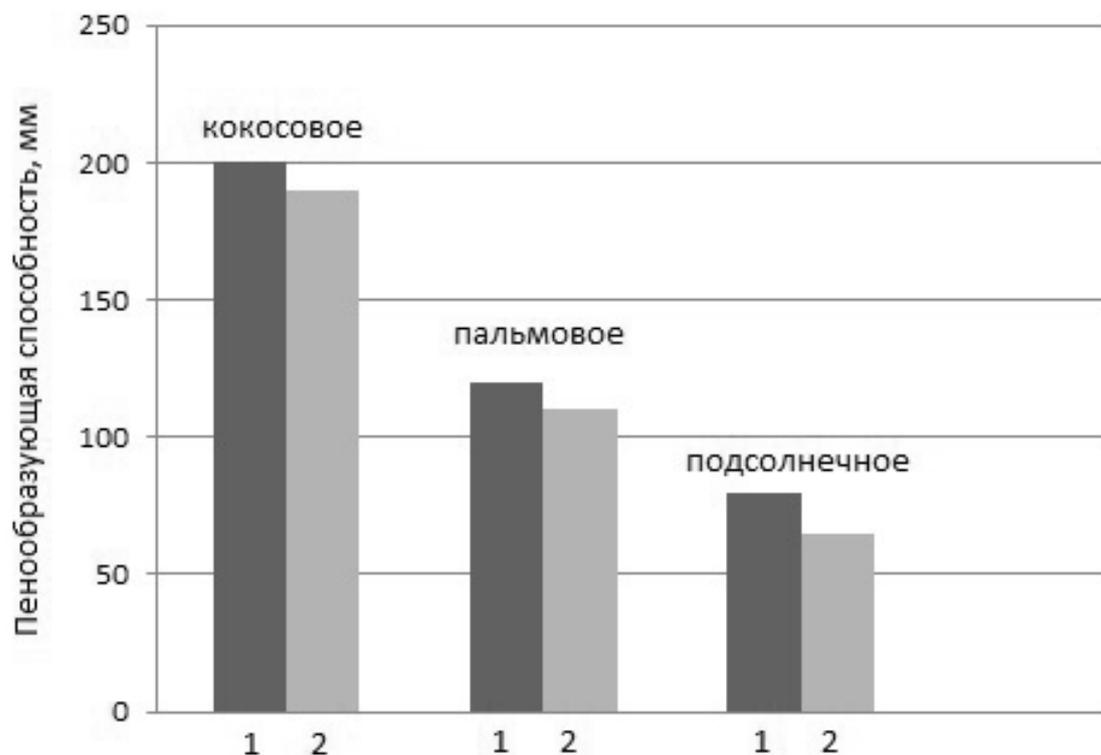


Рис. 2. Пенообразующая способность амфоацетатов-1 и амфодиацетатов-2 жирных кислот растительных масел

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

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Для амфоацетатов и амфодиацетатов, полученных на основе индивидуальных жирных кислот, установлена зависимость пенообразующей способности от структурных особенностей углеводородного фрагмента исходной жирной кислоты. Пенообразующая способность увеличивается при переходе от производных каприловой кислоты к производным лауриловой кислоты, а затем для производных более длинноцепочечных кислот снижается. Таким образом, наибольшей пенообразующей способностью обладают амфоацетаты и амфодиацетаты на основе каприновой и лауриновой кислот. Пенообразующая способность амфодиацетатов

практически в два раза выше пенообразующей способности соответствующих амфоацетатов.

Выявлена зависимость пенообразующей способности амфоацетатов и амфодиацетатов жирных кислот растительных масел от длины и степени ненасыщенности углеводородного радикала в остатках жирных кислот растительных масел. Наибольшей пенообразующей способностью обладают производные кокосового масла.

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. Leidreier H. I., Gruning B., Kaseborn D. // *J. of Cosmetic Science*, 1997, vol. 19, pp. 239—253.
2. Dino D. J., Homack A. Патент US, № 6113809, 2000.

3. 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.
4. 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.
5. Katz J. Патент US, № 3555041, 1971.
6. Cox G., Henning T., Wybiral R. Патент EP, № 1048645, 2000.
7. Wang S-F., Furuno T., Cheng Z. // *J. Wood Sci*, 2002, vol. 48, pp. 419—424.
8. Фолл А. В., Кеттл Д. Г. Патент RU, № 2235090, 2000.
9. Шихалиев Х. С., Столповская Н. В., Зорина А. В., Вандышев Д. Ю. // *Вестник Воронежского государственного университета. Сер. Химия. Биология. Фармация*, 2013, № 2, с. 68—70.
10. Desai B., Lees P., Ricca J., Tracy D. J. Патент US, № 5744063, 1998.
11. Desai B., Lees P., Ricca J., Tracy D. J. Патент US, № 5952291, 1999.
12. Foti C., Bonamonte D., Mascolo G., Tiravanti G., Rigano L., Angelini G. // *Contact Dermatitis*, 2001, vol. 45, pp. 129—133.
13. Desai B., Lees P., Ricca J., Tracy D. J. Патент US, № 6057282, 2000.

THE INFLUENCE OF HYDROCARBON CHAIN LENGTH OF FATTY ACIDS ON FOAMING CAPACITY OF AMPHOACETATES AND AMPHODIACETATES

©2015 N. V. Stolpovskaya, A. V. Zorina, A. S. Peregudova, I. E. Perelygina

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

Received 29.09.2105

Abstract. Amphoacetates and amphodiacetates of fatty acids are amphoteric surfactants foam enhancers, have a mild cleansing action in shampoos and shower gels. They have excellent detergency and high foaming ability which is independent on the degree of water hardness and pH changes. The aim of this work was to investigate and establish the effect of the length and saturation of fatty acids hydrocarbon radicals in the foaming capacity of amphoacetates and amphodiacetates. Amphoacetates and amphodiacetates technology of fatty acid based on the amidation reaction of free fatty acids or the acids contained in vegetable and animal oils by hydroxyethylethylenediamine and subsequent alkylation of the amide intermediate by sodium salt of monochloroacetic acid. For amphoacetates and amphodiacetates obtained on the basis of individual fatty acids in this work the dependence on the foaming capacity of the structural features of the fragment of the original hydrocarbon fatty acid has been determined. Foaming capacity increases significantly when passing from caprylic acid derivatives to lauric acid derivatives and decrease in going to long-chain derivatives. Thus, amphoacetates and amphodiacetates based caprylic and lauric acids have most foaming ability. Amphodiacetates foaming ability is almost two times amphoacetates foaming ability that is caused by the presence the quaternary amine groups in their structure.

Keywords: surfactants, amphoacetates, amphodiacetates, foaming capacity, fatty acids.

REFERENCES

1. Leidreiyer H. I., Gruning B., Kaseborn D. *J. of Cosmetic Science*, 1997, vol. 19, pp. 239—253. DOI: 10.1111/j.1467—2494.1997.tb00187.x.
2. Dino D. J., Homack A. Патент US, № 6113809, 2000.
3. Krysin M. Ju., Grineva A. A., Tarnakina V. V., Zorina A. V., Stolpovskaja N. V. *Kondensirovannyye 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
4. Stolpovskaja N. V., Zorina A. V., Kartavcev P. A., Grineva A. A., Shihaliyeva K. D. *Kondensirovannyye 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
5. Katz J. Патент US, № 3555041, 1971
6. Cox G., Henning T., Wybiral R. Патент EP, № 1048645, 2000.

7. Wang S-F., Furuno T., Cheng Z. *J. Wood Sci*, 2002, vol. 48, pp. 419—424. DOI:10.1007/BF00770703
8. Foll A. V., Kettl D. G. Patent RU, № 2235090, 2000.
9. Shihaliev H. S., Stolpovskaja N. V., Zorina A. V., Vandyshev D. Ju. *Vestnik Voronezhskogo gosudarstvennogo universiteta. Ser. Himija. Biologija. Farmacija*, 2013, no. 2, pp. 68—70.
10. Desai B., Lees P., Ricca J., Tracy D. J. Patent US, № 5744063, 1998.
11. Desai B., Lees P., Ricca J., Tracy D. J. Patent US, № 5952291, 1999.
12. Foti C., Bonamonte D., Mascolo G., Tiravanti G., Rigano L., Angelini G. *Contact Dermatitis*, 2001, vol. 45, pp. 129—133. DOI: 10.1034/j.1600-0536.2001.045003129.x.
13. Desai B., Lees P., Ricca J., Tracy D. J. Patent US, № 6057282, 2000.

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

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

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

Перегудова Александра Сергеевна — аспирант кафедры органической химии; Воронежский государственный университет; тел.: (473) 2208521; e-mail: a.s.per@mail.ru

Peregudova Aleksandra S. — postgraduate student, Department of the Organic Chemistry, Voronezh State University, ph.: +(4732) 208433; e-mail: a. s.per@mail.ru

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

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