

УДК 661.185

З.Г.Асадов, Г.А.Ахмедова, Р.А.Рагимов, И.Г.Назаров, Х.А.Мамедова

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ НОВЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ РАСТИТЕЛЬНЫХ МАСЕЛ И ДИЭТИЛЕНТРИАМИНА

Обсуждены результаты синтеза поверхностно-активных веществ на основе фракции кислот, выделенной из растительных масел (кукурузного и подсолнечного) методом щелочного гидролиза, и диэтилентриамина при различных мольных соотношениях. Методами ИК- и ПМР-спектроскопии проведена идентификация состава и структуры полученных продуктов, определены их некоторые физико-химические показатели. Тензиометрическими измерениями выявлена высокая поверхностная активность синтезированных продуктов на границе вода—воздух и рассчитаны их коллоидно-химические параметры. Лабораторными испытаниями показано, что сами реагенты и их 5 %-е водные растворы обладают нефтесобирающей и нефтесодерживающей способностью.

ВВЕДЕНИЕ. В настоящий момент в мире остро стоит проблема загрязнения вод мирового океана в результате техногенной деятельности человечества. Одной из главных опасностей для мирового океана является нефть. Она попадает в водные системы в результате аварий на различных сооружениях по добыче, транспортировке, хранению и переработке нефти. Нефтепродукты проникают в водоемы вместе со сточными водами нефтеперегонных заводов, а также нефтебаз и танкеров [1, 2].

Независимо от механизма образования нефтяной пленки она экологически опасна, так как отрицательно влияет на газо-, водо- и энергообмен между гидросферой и атмосферой, а также на все другие процессы, протекающие на границе этих сред [3].

Толстый слой нефти, разлитый на водную поверхность, удаляется механическим способом [4—6]. Для удаления же тонкой пленки используют особые виды поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые, наряду с высокой нефтесобирающей и нефтесодерживающей способностью, должны быть экологически безвредными [7—9]. В литературе встречается информация о получении и исследовании ПАВ на основе триглицеридов растительных масел [10—12]. С целью исследования нефтесобирающей и диспергирующей эффективности такого типа экологически чистых ПАВ синтезированы реагенты на основе кислотных фракций, выделенных из растительных масел, и диэтилентриамина (ДЭТА).

ЭКСПЕРИМЕНТ И ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ. В работе использовали в виде реактивных продуктов: ДЭТА фирмы Alfa Aesar GmbH & Co KG (Германия), чистотой 99 %, гидроксид натрия марки ч.д.а. фирмы Chemapol (Чехия), соляную кислоту с концентрацией 36.5 %. В качестве растительных масел применяли кукурузное (КМ) и подсолнечное (ПМ) масло в виде товарных продуктов, произведенных ОАО AZER-SUN (Азербайджан). Кислотные фракции из этих масел выделяли методом щелочного гидролиза. После нейтрализации соляной кислотой полученный продукт промывали и высушивали. Определены некоторые физико-химические показатели кислотных фракций кукурузного (КФ-КМ) и подсолнечного (КФПМ) масел соответственно: средняя молекулярная масса, г/моль — 237 и 239; кислотное число, мг КОН/г — 238 и 242; иодное число, г I₂/100 г — 112 и 116; плотность при 20 °С, кг/м³ — 895.3 и 884.5.

Спектры ¹H и ¹³C ЯМР снимали на импульсном Фурье-спектрометре фирмы Bruker (ФРГ) при рабочей частоте 300 МГц. В качестве растворителя использовали диметилсульфоксид (ДМСО) и CCl₄. ИК-спектры получали на спектрометре ALPNA (фирмы Bruker, Германия), в диапазоне волновых чисел 600—4000 см⁻¹. Поверхностное натяжение определяли с применением кольца Дью Нуи на границе воздух—вода [13].

Исследование нефтесобирающей и нефтесодерживающей способности синтезированных ПАВ проводили в лабораторных условиях. Мо-

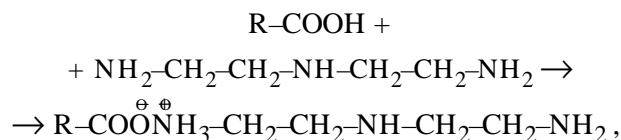
делировалась ситуация, когда нефть (Раманинское месторождение, Апшеронский полуостров, Азербайджан) в виде тонкой пленки (толщина 0.17 мм) разливается на поверхности 3 типов вод — дистиллированной, пресной и морской. Об эффективности реагента судили по изменению размеров нефтяного пятна на поверхности воды под действием этих реагентов, которые использовали в неразбавленном состоянии и в виде водных растворов 5 % мас. Нефтесобирающую активность оценивали кратностью собирания K (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 K_d (в процентах).

Из сравнения ИК-спектров исходного КМ и выделенной из нее кислотной фракции можно заключить, что в спектре КФКМ имеется широкая полоса валентных колебаний от ОН-группы при 3150—3455 см^{-1} . Вместе с тем в ИК-спектре КМ полоса поглощения, соответствующая связи С=О, присутствует при 1737 см^{-1} , а в спектре КФКМ эта полоса смещена несколько вправо и наблюдается при 1709 см^{-1} .

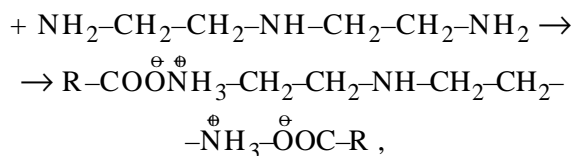
Аналогичные изменения обнаружены и в ИК-спектрах ПМ и КФПМ.

Сопоставительный анализ спектров показывает, что описанный выше способ гидролиза растительных масел позволяет выделить кислотную фракцию, не содержащую в своем составе моно-, ди- и триглицериды.

Реакции КФКМ и КФПМ с ДЭТА (с каждой кислотной фракцией в отдельности) проводили при комнатной температуре в двух мольных соотношениях — 1:1 и 2:1. Предполагается образование основных и побочных продуктов реакции. Варианты протекания реакции схематически можно изобразить следующим образом:



где R — углеводородный радикал КФКМ (реагент 1) и КФПМ (реагент 3),



где R — углеводородный радикал КФКМ (реагент 2) и КФПМ (реагент 4).

Реагент 1 — вазелиноподобное вещество темно-желтого цвета, с аминным числом, равным 45.6 мг HCl/г, pH 0.1 м водного раствора этого вещества равен 10.1. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3268 (NH), 3008 (—CH=CH—), 2921, 2851 (CH), 1646, 1399 (COO^-), 720 (CH_2)_x. Спектр ^1H ЯМР (300.13 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 0.88 (CH_3), 1.22–1.29 (CH_2 цепи), 1.95 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), 2.68 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{-CH}_2\text{NH}$), 2.80 ($\text{NH}_3^+\text{-CH}_2$), 3.19 ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH}$), 4.63 (NH), 5.27 (—CH=CH—), 7.97 (NH_3^+). Спектр ^{13}C ЯМР (75.46 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 14.1 (CH_3), 23.0–32.0 (CH_2 цепи), 37.7 ($\text{CH}_2\text{-COO}^-$), 128.0 (—CH=CH—) и 178.0 (COO^-).

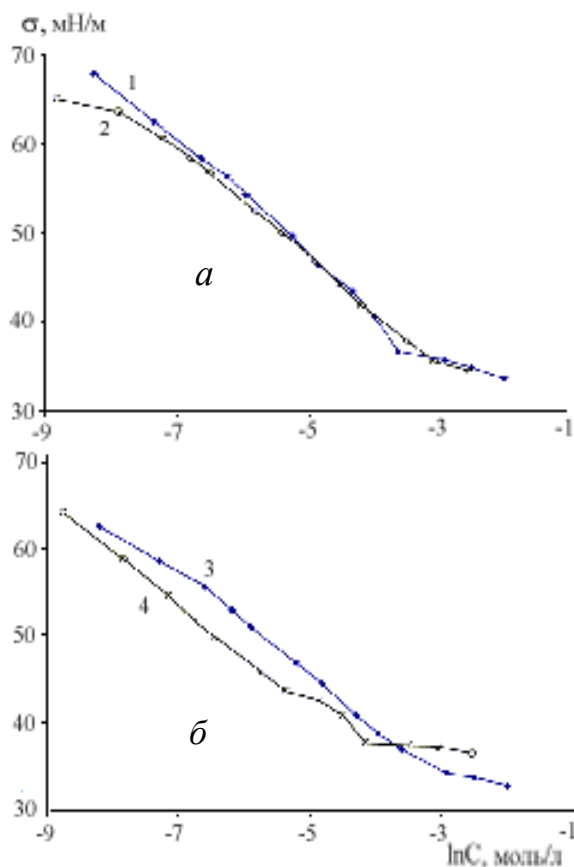
Реагент 2 — вазелиноподобное вещество темно-желтого цвета, аминное число — 56.2 мг HCl/г, pH 0.1 м его водного раствора — 9.8. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3268 (NH), 3008 (—CH=CH—), 2921, 2852 (CH), 1548, 1398 (COO^-), 1117 (C—N), 721 (CH_2)_x. Спектры ^1H ЯМР и ^{13}C ЯМР идентичны таковым у реагента 1.

Реагент 3 — вазелиноподобное вещество светло-желтого цвета, аминное число — 83.2 мг HCl/г, pH 0.1 м водного раствора — 10.9. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3280 (NH), 3008 (CH=CH), 2921, 2852 (CH), 1554, 1396 (COO^-), 720 (CH_2)_x. Спектр ^1H ЯМР (300.13 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 0.90 (CH_3), 1.22–1.27 (CH_2 цепи), 1.89 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), 2.50 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2.75 ($\text{NH}_3^+\text{-CH}_2$), 3.18 ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 5.13 (NH), 5.30 (—CH=CH—), 7.12 (NH_3^+). Спектр ^{13}C ЯМР (75.46 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 14.1 (CH_3), 23.5–32.5 (CH_2 цепи), 37.5 (CH_2COO^-), 129.0 (—CH=CH—) и 178.0 (COO^-).

Реагент 4 — вазелиноподобное вещество светло-желтого цвета, аминное число — 26.2 мг HCl/г, pH 0.1 м водного раствора — 10.3. ИК-спектр, ν , см^{-1} : 3280 (NH), 3008 (CH=CH), 2921, 2851 (CH), 1633, 1399 (COO^-), 720 (CH_2)_x. Спектр ^1H ЯМР (300.13 МГц, ДМСО и CCl_4) δ , м.д.: 0.73 и 0.90 (CH_3), 1.15 и 1.22–1.29 (CH_2 цепи), 1.95 ($\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}^-$), 2.70 ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 2.80 ($\text{NH}_3^+\text{-CH}_2$), 3.35 ($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}$), 5.34 (—CH=CH—),

7.28 (NH₃⁺). Спектр ¹³C ЯМР (75.46 МГц, ДМСО и ССl₄) δ, м.д.: 14.1 (СН₃), 23.0–32.0 (СН₂ цепи), 37.7 (СН₂СОО⁻), 128.0 (–СН=СН–) и 178.0 (СОО⁻).

По измеренным значениям поверхностного натяжения была построена изотерма поверхностного натяжения в координатах σ—lnC [14].



Изотермы поверхностного натяжения, построенные для реагентов 1 (1) и 2 (2) (а), 3 (3) и 4 (4) (б).

По данным рисунка графическим методом определено значение $d\sigma/d\ln C$. Подставив это значение в уравнение Гиббса, рассчитываем значение адсорбции Γ :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \cdot \frac{d\sigma}{d\ln C},$$

где $d\sigma/d\ln C$ — поверхностная активность (тангенс угла наклона зависимости σ от $\ln C$ при постоянной температуре T); R — универсальная газовая постоянная (8.314 Дж/моль·К).

Минимальная площадь поперечного сече-

ния полярной группы синтезированных ПАВ была рассчитана по формуле:

$$A_{\text{мин}} = \frac{1}{\Gamma_{\text{макс}} \cdot N_A},$$

где N_A — число Авогадро ($6.023 \cdot 10^{23}$).

Значение экономичности (pC_{20}), характеризующей концентрацию, при которой поверхностное натяжение снижается на 20 мН/м, вычислено по уравнению:

$$pC_{20} = -\lg C_{(-\Delta\sigma = 20)}.$$

Поверхностное давление или эффективность (π) водных растворов синтезированных веществ на границе вода—воздух определено по формуле:

$$\pi = \sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}},$$

где σ_0 — поверхностное натяжение в отсутствие ПАВ; $\sigma_{\text{ККМ}}$ — поверхностное натяжение раствора при ККМ.

Из литературы известно, что для неионогенных ПАВ термодинамические параметры мицеллообразования, а именно изменение свободной энергии Гиббса, рассчитывается по уравнению:

$$\Delta G_{\text{миц}} = -RT \ln X_{\text{ККМ}},$$

где $X_{\text{ККМ}}$ — концентрация ПАВ в точке ККМ.

При ККМ 10^{-2} М и ниже уравнение принимает вид:

$$\Delta G_{\text{ад}} = -RT \ln(\text{ККМ}/\omega),$$

где ω характеризует число молей в 1 литре воды при постоянной температуре.

Свободную энергию Гиббса процесса адсорбции ($\Delta G_{\text{ад}}$) на границе вода—воздух можно определить по следующему уравнению:

$$\Delta G_{\text{ад}} = RT \ln \text{КМ} Q / \omega - 6.023 \cdot \pi A_{\text{мин}},$$

$$\Delta G_{\text{ад}} = \Delta G_{\text{миц}} - 6.023 A_{\text{мин}}.$$

В табл. 1 сведены рассчитанные значения коллоидно-химических параметров синтезированных комплексов.

В лабораторных условиях изучена нефтесобирающая и нефтедиспергирующая способность полученных комплексов (табл. 2). Исследования показали, что все четыре синтезированных образца — на основе КФКМ и ДЭТА и на основе КФПМ и ДЭТА обладают указанными выше свойствами и эффективны более 7 сут.

Т а б л и ц а 1

Коллоидно-химические параметры синтезированных ПАВ

Реагент	ККМ·10 ² , моль·дм ⁻³	Г _{макс} ·10 ¹⁰ , моль·см ⁻²	А _{мин} ·10 ² , нм ⁻²	σ _{ккм}	π _{ккм}	ρC ₂₀	-ΔG _{миц}	-ΔG _{ад}
				мН·м ⁻¹			кДж·моль ⁻¹	
1	3.63	1.37	120.6	33.8	38.2	2.43	8.2	11.0
2	5.98	1.28	129.4	34.7	37.3	2.52	6.9	9.9
3	5.47	1.25	133.3	33.0	39.0	2.65	7.2	10.3
4	1.59	1.22	136.7	36.6	35.4	2.95	10.3	13.2

Т а б л и ц а 2

Результаты исследований нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способности синтезированных реагентов

Реагент	Состояние реагента при подаче на нефтяную пленку	Вода					
		Дистиллированная		Пресная		Морская	
		τ, ч	K (K _д)	τ, ч	K (K _д)	τ, ч	K (K _д)
1	Неразбавленный	0–24	12.2	0	86.8 %	0–1	78.6 %
		48–168	97.7 %	1–168	12.2	24–168	97.7 %
	5 %-й раствор	0–1	15.2	0–24	97.7 %	0–1	98.9 %
		24–168	91.1 %	48–168	84.7 %	24–168	80.6 %
2	Неразбавленный	0–24	11.1	0–1	86.8 %	0–1	84.7 %
		48–52	10.1	24–52	12.2	24–52	10.1
	5 %-й раствор	0	10.1	0–1	12.2	0–24	97.8 %
		1–168	89.0 %	24–168	9.4	48–168	98.2 %
3	Неразбавленный	0–4	11.1	0–4	20.3	0–2	12.2
		18–168	97.7 %	18–168	8.7	18–168	97.8 %
	5 %-й раствор	0	93.3 %	0–2	15.2	0	97.7 %
		2–168	12.2	4–168	20.3	18–168	8.7
4	Неразбавленный	0–2	15.2	0–4	11.5	0	98.9 %
		18–168	98.9 %	18–168	19.3	2–168	15.2
	5 %-й раствор	0–2	17.4	0–2	13.4	0–2	99.2 %
		4–168	9.9	18–168	11.5	4–168	15.2

Как видно, при применении реагентов в неразбавленном состоянии в среде дистиллированной воды наибольшую нефтедиспергирующую активность проявляют реагенты 1 ($K_{д}=97.7\%$), 2 ($K_{д}=97.7\%$) и 4 ($K_{д}=98.9\%$). В среде пресной воды более высокой нефтесобирающей способностью отличаются реагент 3 ($K=20.3$) и 4 ($K=19.3$). В среде морской воды высокой нефтедиспергирующей способностью выделяются реагенты 1 ($K_{д}=97.7\%$), 3 ($K_{д}=97.8\%$) и 4 ($K_{д}=98.9\%$).

При использовании реагентов в виде водных растворов в среде дистиллированной воды наибольшую нефтедиспергирующую и нефтесобирающую активность проявляют реагенты 1 ($K_{д}=91.1\%$), 3 ($K_{д}=93.3\%$) и 4 ($K=17.4$), а в среде пресной воды — реагенты 1 ($K_{д}=97.7\%$) и 3 ($K=20.3$). В среде морской воды сильными диспергаторами являются реагенты 1 ($K_{д}=98.9\%$), 2 ($K_{д}=98.2\%$) и 4 ($K_{д}=99.2\%$).

Таким образом, щелочным гидролизом кукурузного и подсолнечного масел выделены и охарактеризованы соответствующие фракции высших алифатических монокарбоновых кислот — КФКМ и КФПМ. Взаимодействием этих фракций с ДЭТА синтезирован и охарактеризован ряд поверхностно-активных комплексов, обладающих высокой нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способностью.

РЕЗЮМЕ. Обговорено результати синтезу поверхнево-активних речовин на основі фракції кислот, виділеної з рослинних масел (кукурузного і соняшникового) методом лужного гідролізу, і діетилентриаміну при різних мольних співвідношеннях. Методами ІЧ- і ПМР-спектроскопії проведено ідентифікацію складу і структури одержаних продуктів, визначено їх деякі фізико-хімічні показники. Тензіометричними вимірюваннями виявлено високу поверхневу активність синтезованих продуктів на межі вода—повітря і розраховано їх колоїдно-хімічні параметри. Лабораторні-

ми дослідженнями показано, що самі реагенти та їх 5 %-і водні розчини мають нафтозбираючу і нафтодиспергуючу властивості.

SUMMARY. The results of synthesis of surfactants based on acid fractions, derived from vegetable oils (corn and sunflower) by alkaline hydrolysis method, and diethylene triamine at different molar ratios were discussed. The composition and structure of these products were identified by IR- and NMR-spectroscopy methods, some of their physico-chemical indices have been determined. High surface activity of the synthesized products have been revealed by tensiometric measurements at the air—water interface and their colloid-chemical parameters were calculated. By laboratory tests it has been shown that these reagents themselves and their 5 % aqueous solutions possess good of petroleum-collecting and petroleum-dispersing properties.

ЛИТЕРАТУРА

1. *Mariano A.J., Kourafalou V.H., Srinivasan A., Kang H. et al. // Dynamics of Atmospheres and Oceans. -2011. -52, № 1-2. -P. 322—340.*
2. *Levy J.K., Gopalakrishnan Ch. // J. Natural Resources Policy Res. -2010. -2, № 3. -P. 297—315.*

3. *Wang Z., Stout S. Oil spill enviromental forensics: fingerprinting and source identification. -London: Elsevier, 2010.*
4. *Воробьев Ю.Л., Акимов В.А., Соколов Ю.И. Предупреждение и ликвидация аварийных разливов нефти и нефтепродуктов. -М.: Ин-октаво, 2005.*
5. *Kostka J.E., Prakash O., Overholt W.A. et al. // Appl. Environ. Microbiol. -2011. -77, № 22. -P. 7962—7974.*
6. *Zhu K., Shang Y-Y., Sun P.-Z. et al. // Frontiers Materials Science. -2013. -7, № 2. -P. 170—176.*
7. *Mahmoud S.A., Abd El-Rahman T.M. // Petroleum Science and Technology. -2010. -28, № 14. -P. 1394—1406.*
8. *Rahimov R.A., Asadov Z.H. // J. Molecular Liquids. -2013. -182, № 6. -P. 70—75.*
9. *Rahimov R.A., Asadov Z.H. // J. Oil Palm Res. -2013. -25, № 3. -P. 336—342.*
10. *Asadov Z.H., Ahmadova G.A., Rahimov R.A., Mammadova Kh.A. // J. Korean Chem. Soc. -2011. -55, № 6. -P. 1012—1017.*
11. *Asadov Z.H., Rahimov R.A., Salamova N.V. // J. Amer. Oil Chem. Soc. -2012. -89, № 3. -P. 505—511.*
12. *Asadov Z.H., Rahimov R.A., Ahmadova G.A. // Materials Res. Innovations. -2010. -14. -P. 327—331.*
13. *Трифонов М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. // Укр. хим. журн. -2009. -75, № 1. -С. 28—32*
14. *Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena, 3-rd edn. -New York: John Wiley, 2004.*

Институт нефтехимических процессов
им. Ю.Г.Мамедалиева НАН Азербайджана, Баку
Бакинский филиал Московского государственного
университета им. М.В.Ломоносова

Поступила 24.02.2014