

УДК 547.268+547.326

О.О. Ломинога, К.С. Бурмістров

## СИНТЕЗ І ВЛАСТИВОСТІ ДИМЕРНИХ ПОВЕРХНЕВО-АКТИВНИХ РЕЧОВИН НА ОСНОВІ О-(4-ІЗО-НОНИЛФЕНІЛ) ДОДЕКАЕТИЛЕНГЛІКОЛЯ

ДВНЗ «Український державний хіміко-технологічний університет», м. Дніпро, Україна

В умовах кислотного каталізу за допомогою конденсації адипіновою та азелаїновою кислотами синтезовані поверхнево-активні моно- та біс- естери на основі оксіетильованого фенола марки Неонол АФ-9-12. Моно-продукти утворюються при співвідношенні Неонол АФ-9-12:дикарбонова кислота=1:1 з виходом 80–83%, тоді як біс-поверхнево-активні речовини – при співвідношенні Неонол АФ-9-12:дикарбонова кислота=2:1 з виходом 70–80%. Вивчено колоїдно-хімічні властивості синтезованих продуктів реакції. Одержані продукти у порівнянні з вихідними поверхнево-активними речовинами проявляють більш високу поверхневу активність та миючу дію стосовно металевих поверхонь. Результати досліджень вказують на перспективність використання модифікованих поверхнево-активних речовин для створення композицій технічних миючих засобів, а також як емульгаторів та диспергаторів вуглеводнів.

**Ключові слова:** адипінова кислота, азелаїнова кислота, спейсер, оксіетильований фенол, поверхневий натяг, миюча дія, емульгатор.

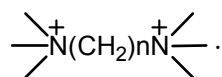
DOI: 10.32434/0321-4095-2021-138-5-77-83

**Вступ**

Димерні поверхнево-активні речовини являють собою окрему групу речовин, які істотно відрізняються від традиційних поверхнево-активних речовин. Вони складаються з трьох основних фрагментів:

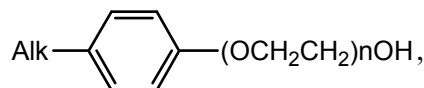
Фрагменті 1 та 3 частіше за все можуть мати однаковий або різний склад (несиметричні димерні поверхнево-активні речовини). Фрагмент 2 називається спейсером і містить принаймні дві функціональні групи пов'язані з фрагментами 1 і 3. Якщо спейсер має гідрофільний характер, наприклад, поліоксіетиленовий ланцюг, то фрагменти 1 і 3 –гідрофобні (довголанцюгові алкени, арили тощо). Якщо спейсер має гідрофобний характер (метиленовий, арильний ланцюги та ін.), то фрагменти 1 і 3 – гідрофільні [1].

Значна кількість робіт присвячена дослідженню синтезу властивостей катіонних димерних поверхнево-активних речовин (ПАР) в яких два четвертинних атоми азоту з'єднані гідрофобним метиленовим ланцюгом [2].



Ці сполуки поєднують у собі унікальні поверхнево-активні властивості, а також застосовуються як антикорозійні [3] та антибактеріальні агенти [4]. Використання як гідрофільного місточка поліоксіетиленових ланцюгів  $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-$  приводить до утворення численного класу димерних поверхнево-активних речовин з гідрофільним мостиковим фрагментом [5].

Оксіетильовані алкілфеноли являють собою широкий клас неіоногенних поверхнево-активних речовин, які застосовуються в різних цілях як емульгатори, змочуючі агенти та компоненти миючих засобів:

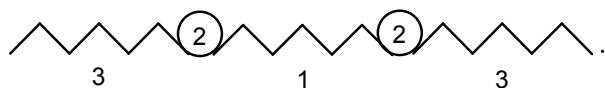


де  $\text{Alk} = \text{C}_6\text{H}_5, \text{C}_9, n = 3\text{--}20$ .

Ці поверхнево-активні речовини випускаються у великих обсягах в багатьох країнах під найменуванням Неонол АФ-9-12 (Нижнекамськ-Нафтохім), Empilan (Huntsman), Lutensol (BASF), Nonfix (Sasol), тощо [6].

Наявність кінцевої гідроксильної групи в цих сполуках дозволяє шляхом нескладної хімічної модифікації отримати поверхнево-активні речовини зі зміненими властивостями. Так, наприклад, алкілування кінцевої гідроксильної групи натрієвою сіллю хлороцтової кислоти дозволяє отримувати поверхнево-активні речовини зі зниженим піноутворенням. Приєднання акрилонітрила з наступним омиленням призводить до одержання ефективних емульгаторів нафтопродуктів [7].

Метою даної роботи був синтез димерних поверхнево-активних речовин, в яких є три гідрофобні (1, 3) та два гідрофільні (2) ланцюга:



При використанні як вихідної речовини Неонолу АФ-9-12 фрагменти (3) являють собою алкіларильні радикали ізо- $C_9H_{19}C_6H_4-$ , а гідрофільні ланцюги – оксіетильовані фрагменти  $(-CH_2CH_2O-)_{12}$ . Зшиваючими агентами, які утворюють місток (1), нами використані двохосновні кислоти – адипінова і азелаїнова.

#### Експериментальна частина

ІЧ-спектри синтезованих сполук записані на спектрофотометрі «Spectrum VX11FT-IR» (фірма Perkin-Elmer, США), інтервал запису  $4000-400\text{ см}^{-1}$ , зразки поверхнево-активних речовин наносилися тонким шаром на скло з AgCl.

ПМР спектри записані на радіоспектрометрі «Jemini 2000» з частотою 400 Мгц в розчині ДМСО  $d_6$ .

Вимірювання поверхневого натягу виконувалось методом Вільгельми при температурі 293 К [8].

Піноутворюючу здатність речовин визначали за допомогою метода збивання перфорованим диском.

Як вихідний *o*-(4-ізо-нонілфеніл) додекаетиленгліколь (I) було використано промисловий зразок з торгівельним найменуванням Неонол АФ-9-12 (Нижнекамськ-Нафтохім) з вузьким молекулярно-ваговим розподіленням та середньою молекулярною вагою  $M_r=750$  Дальтонів. Перед використанням (I) був прогрітий у вакуумній шафі при температурі 393 К протягом 2 годин та далі зберігався в ексікаторі.

Миючу дію визначали на сталевих пластинах  $50 \times 50 \times 0,5$  мм в модельному розчині наступного складу (г/дм<sup>3</sup>): силікат натрію – 30, гідроксид натрію – 15, триполіфосфат натрію – 10,

вода до 100 дм<sup>3</sup> при температурі  $40 \pm 2^\circ\text{C}$ . Пластили попередньо замаслювали мінеральним маслом И-40 з кінематичною в'язкістю 61–75 мм<sup>2</sup>/с. Час знежирення становив 5 хв. Поверхнево-активну речовину вводили у кількості 5 г/дм<sup>3</sup>.

*Моно-(o-(4-ізо-нонілфеніл) додекаетиленгліколь) адипінат (IIa)*

До розплаву 0,1 моль (75,0 г) (I) при 323 К послідовно додають 1,9 г (0,01 моль) моногідрату *p*-толуолсульфо кислоти і 14,6 г (0,1 моль) адипінової кислоти. Піднімають температуру до 393–398 К і перемішують до припинення відгону води (8–10 год). Отримують жовту воскоподібну масу. Кислотне число КЧ=74,6 мг КОН/г, що відповідає 83,4% виходу продукту.

ІЧ спектр II a ( $\text{см}^{-1}$ ): 3456 с; 2873 ос; 1732 ос; 1609 ср; 1513 с; 1456 с; 1350 с; 1292 с; 1250 ос; 1187 с; 1114 ос; 950 с; 834 ср; 567 с.

ПМР спектр (II a) 0,4–1,5м; 2,19т (2H, J=7 Гц); 2,3от (2H, J=7 Гц); 3,4–3,7м; 3,71т (2H, J=5 Гц); 4,03т (2H, J=5 Гц); 4,10т (2H, J=5 Гц); 6,8–7,5м; 2,19т (2H, J=5 Гц).

*Біс-(o-(4-ізо-нонілфеніл) додекаетиленгліколь) адипінат (III a)*

Цю сполуку одержують аналогічно (II б) при співвідношенні (I):адипінова кислота=2:1. Воскоподібний продукт, КЧ=21,9 мг КОН/г, вихід 70,8%.

ІЧ спектр (III a) ( $\text{см}^{-1}$ ): 3484 с; 2873 ос; 1738 ос; 1610 с; 1513 ос; 1462 ос; 1455 ос; 1350 ос; 1292 ос; 1250 ос; 1120 ос; 950 с; 835 с; 680 с; 535 с.

ПМР спектр (III a) 0,4–1,5м; 2,28т (4H, J=7 Гц); 3,4–3,7м; 3,71т (4H, J=5 Гц); 4,03т (4H, J=5 Гц); 4,10т (4H, J=5 Гц); 6,82–7,48–1,5м (8H).

*Моно-(o-(4-ізо-нонілфеніл) додеканетиленгліколь) азелаїнат (II б)*

Цю сполуку отримують аналогічно (II a). КЧ=67,8 мг КОН/г, вихід 80%.

ІЧ спектр (II б) ( $\text{см}^{-1}$ ): 2926 ос; 1732 ос; 1609 ос; 1513 ос; 1455 ос; 1349 ос; 1249 ос; 1120 ос; 950 с; 834 с; 681 с; 566 с.

ПМР спектр (II б) 0,4–1,5м; 2,17т (2H, J=7 Гц); 2,27т (2H, J=7 Гц); 3,4–3,7м; 3,71т (2H, J=5 Гц); 4,03т (2H, J=5 Гц); 4,10т (2H, J=5 Гц); 6,8–7,5 м (4H).

*Біс-(o-(4-ізо-нонілфеніл) додекаетиленгліколь) азелаїнат (III б)*

Цю сполуку отримують аналогічно (III a), КЧ=15,2, вихід 75,1%.

ІЧ спектр (III б) ( $\text{см}^{-1}$ ): 3490 ос; 2872 ос; 1732 ос; 1609 ос; 1513 ос; 1350 с; 1293 ос; 1250 ос;

1118 ос; 950 с; 834 с; 681 с; 566 с.

J=5 Гц); 4,10т (4Н, J=5 Гц); 6,8–7,5м; (8Н).

ПМР спектр (III б) 0,4–1,5м; 2,28т (4Н,  
J=7 Гц); 3,4–3,7м; 3,71т (4Н, J=5 Гц); 4,03т (4Н,

Відповідні спектри сполук наведені на  
рис. 1–5.

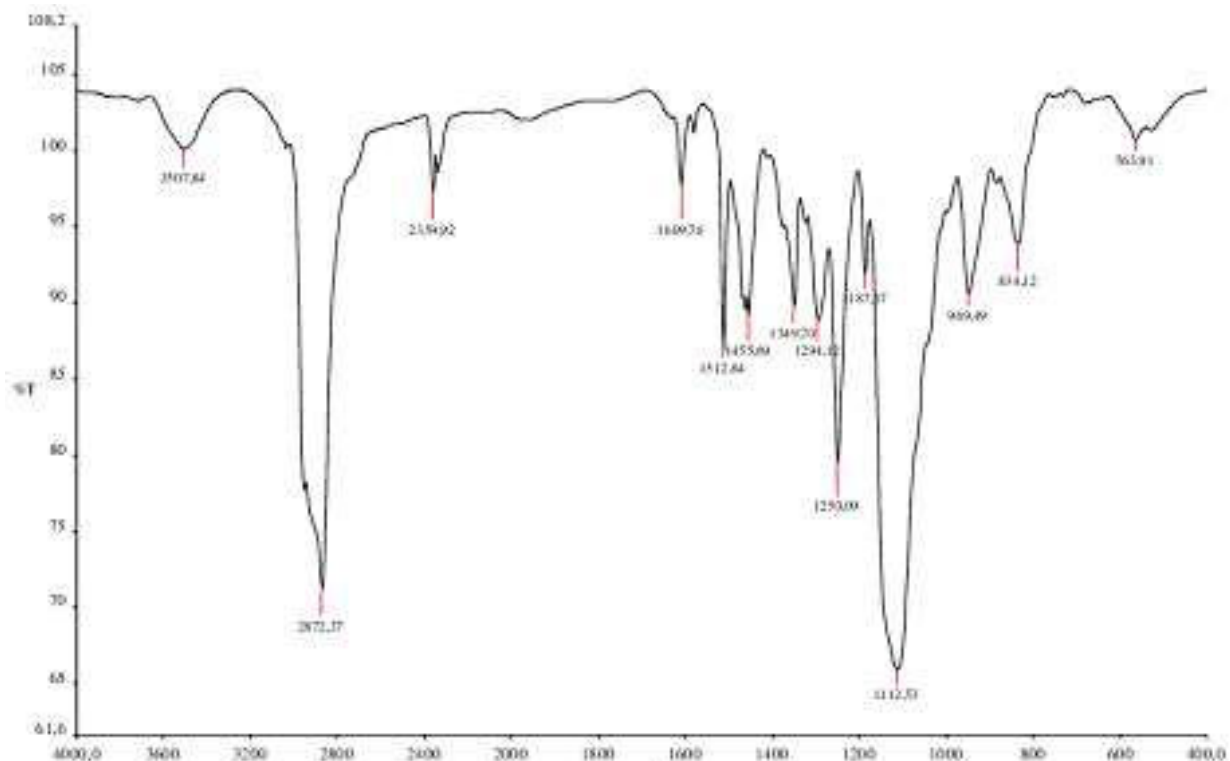


Рис. 1. ІЧ спектр о-(4-ізо-нонілфеніл) додекаетиленгліколя (Неонол АФ-9-12) (I)

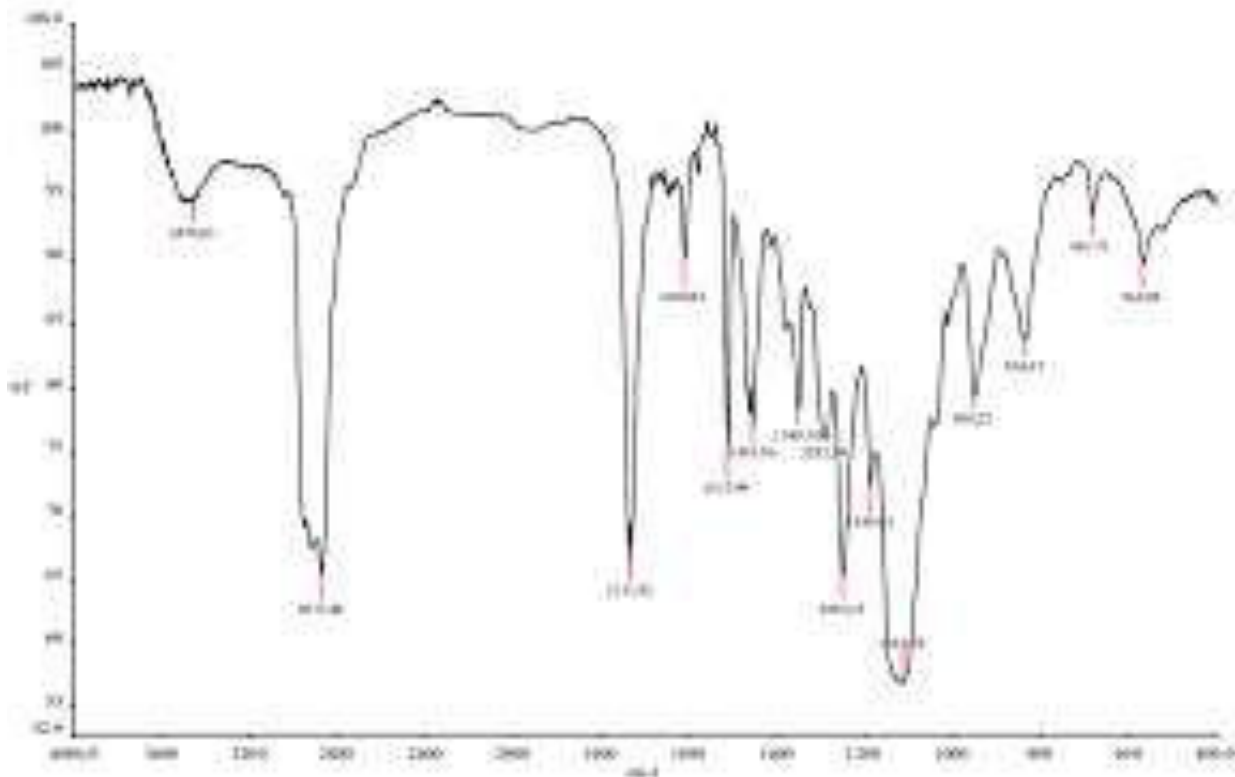


Рис. 2. ІЧ спектр моно-(о-(4-ізо-нонілфеніл) додекаетиленгліколь) адипінат (II а)

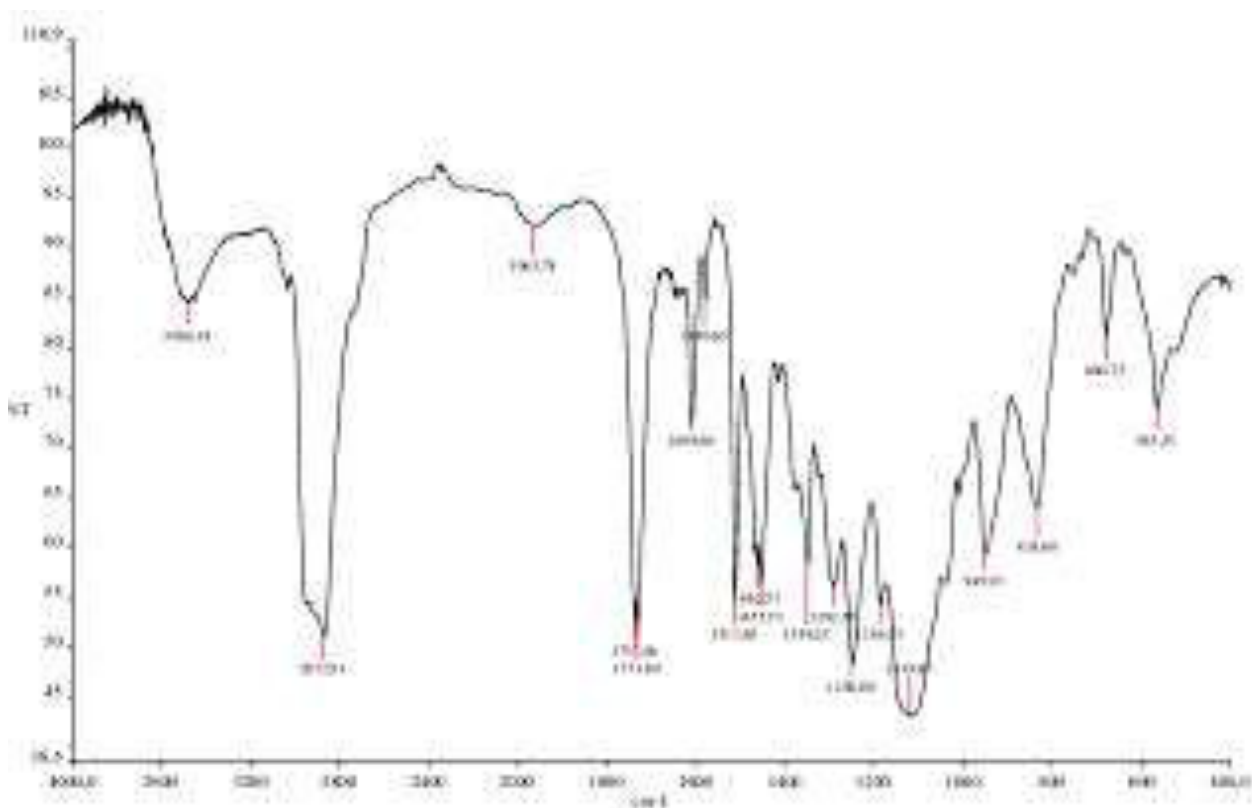


Рис. 3. ІЧ спектр біс-(о-(4-ізо-нонілфеніл) додекаетіленгліколь адипінат (III а))

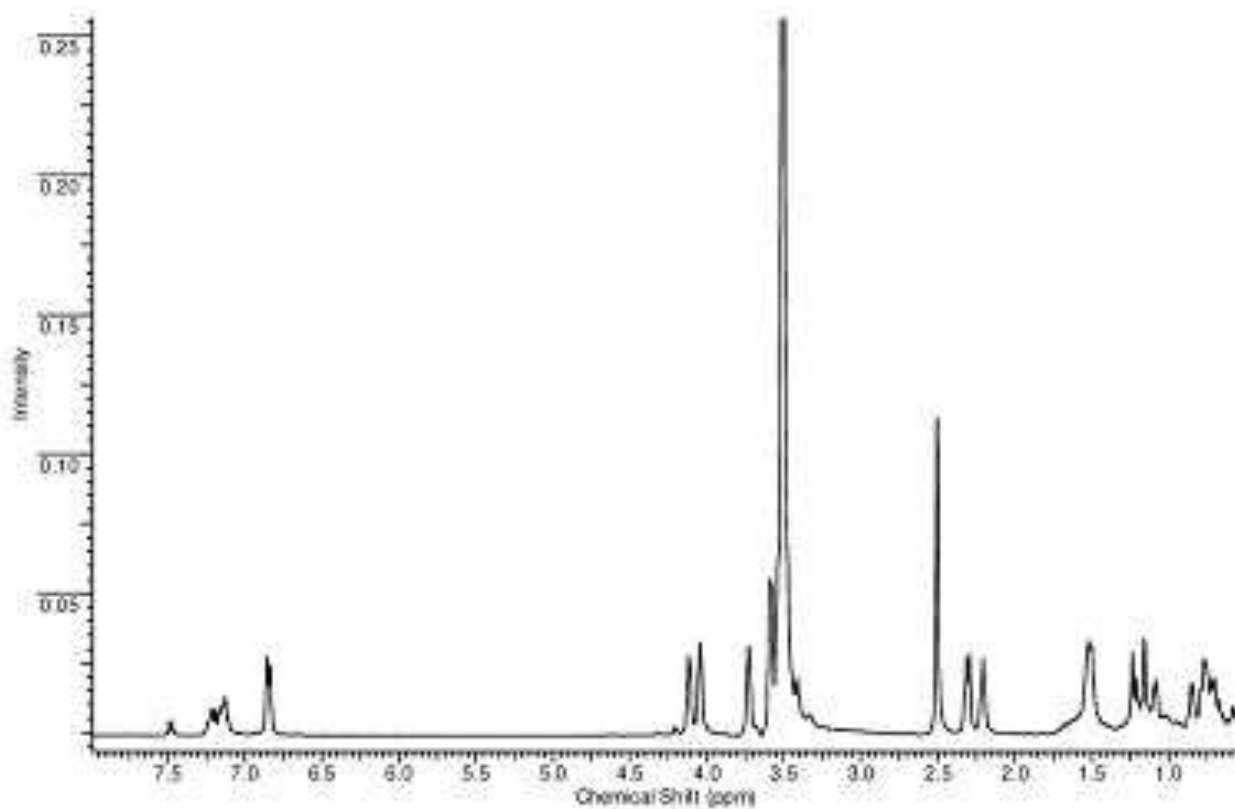
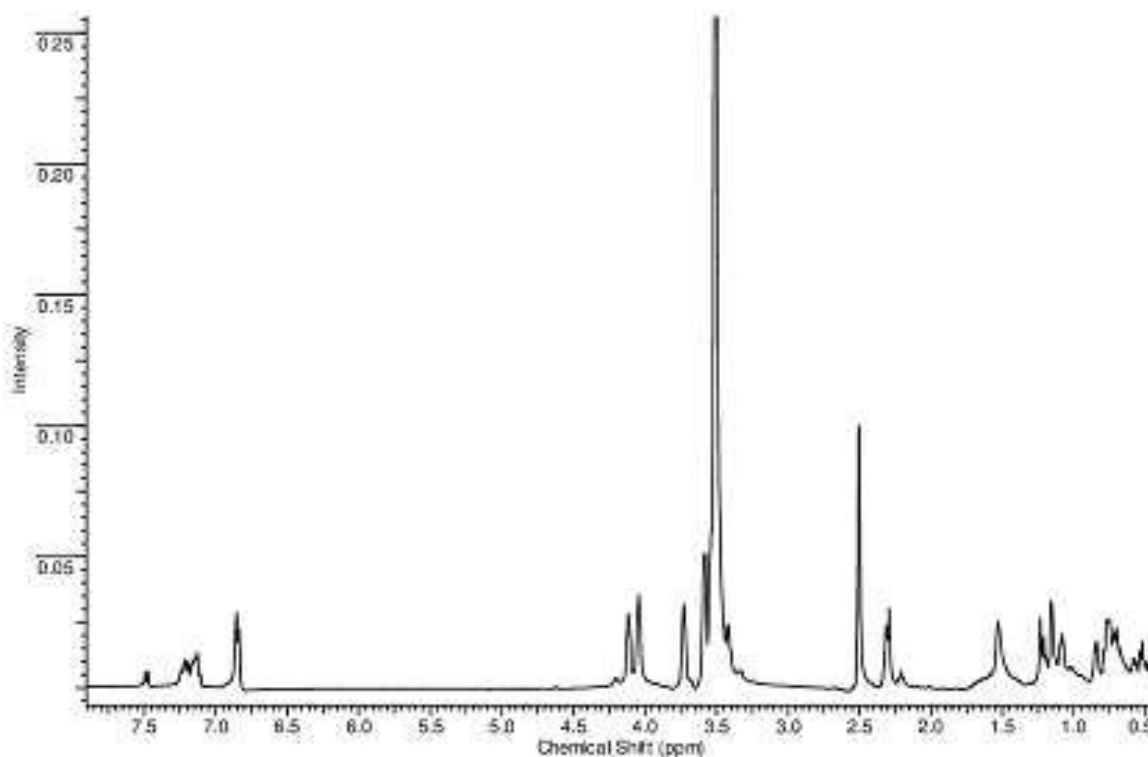
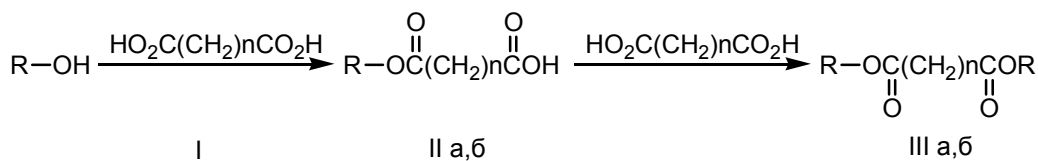


Рис. 4. ПМР спектр моно-(о-(4-ізо-нонілфеніл) додекаетіленгліколь адипінат (II а))

Рис. 5. ПМР спектр біс-(*o*-(4-ізо-нонілфеніл) додекаетіленгліколь адипинат (III а)

де R =  $n\text{-C}_9\text{H}_{19}\text{C}_6\text{H}_4(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_{12}\text{OH}$ — (I—III);  $n=4$  (II а, III а);  $n=7$  (II б, III б).

Схема

### Результати та їх обговорення

Реакція утворення димерних поверхнево-активних речовин проходить у два етапи. На першому етапі при мольному співвідношенні кислота Неонол АФ-9-12=1:1 утворюються аніоноактивні поверхнево активні речовини (II а, б), а на другому етапі при співвідношенні кислоти: Неонол АФ-9-12=1:2 – димерні продукти (III а, б) (схема).

У ІЧ спектрах сполук (II, III) (рис. 2,3) спостерігаються характерні піки поглинання валентних коливань C=O груп в діапазоні 1730–1740  $\text{cm}^{-1}$ , а інтенсивність валентних коливань зв'язку O–H в інтервалі 3450–3485  $\text{cm}^{-1}$  зменшується.

Характерним індикатором утворення синтезованих сполук є зміни у спектрі ПМР в інтервалі 2,19–2,30 м.ч. Так у спектрі сполуки II а (рис. 4) спостерігається два триплети 2,19 м.ч.

(метиленові протони групи  $-\text{CH}_2\text{COOH}$  та метиленові протони групи  $-\text{CH}_2\text{COOR}$ ).

У спектрі димерного продукту III а (рис. 5) інтенсивність сигналу при 2,19 м.ч. зменшується до рівня домішок, а інтенсивність сигналу при 2,30 м.ч. збільшується. Аналогічні зміни спостерігаються у ПМР спектрах сполук II б та III б.

Важливими критеріями використання поверхнево-активних речовин у практичних цілях є зниження поверхневого натягу розчинів, критична концентрація міцелоутворення (ККМ) та їх стабільність у різних середовищах.

Встановлено, що розчини сполук (II, III) стабільні у дистильованій воді та 0,1 н. розчині гідроксиду натрію на протязі трьох місяців при температурі 25°C. У 0,1 н. розчині хлоридної кислоти на протязі місяця пройшов гідроліз на 60–70%. З цієї причини подальші дослідження

## Колоїдно-хімічні властивості синтезованих ПАР

Речовина	Середовище	$\sigma_{\min}$ , мН/м (25 <sup>0</sup> С)	ККМ·10 <sup>4</sup> , моль/дм <sup>3</sup>	T змут. 1% розчину, <sup>0</sup> С	H піни, мм	$\tau_{1/2}$ , хв	G, Н·м <sup>2</sup> ·моль <sup>-1</sup>	Миюча дія, %
I	H <sub>2</sub> O	36,82	0,53	84	750	30	6,98	87
	NaOH	34,62	1,07	75*	780	17	3,01	
II а	H <sub>2</sub> O	39,55	0,59	–	200	10	5,81	97
	NaOH	35,81	0,29	73*	860	22	20,5	
II б	H <sub>2</sub> O	38,00	0,22	–	270	20	12,8	97
	NaOH	39,23	0,33	73*	800	28	24,4	
III а	H <sub>2</sub> O	36,82	0,31	–	240	14	16,4	94
	NaOH	35,00	0,23	73*	650	30	11,0	
III б	H <sub>2</sub> O	35,45	0,43	–	260	15	20,7	95
	NaOH	35,77	0,39	71*	800	32	9,68	

Примітка: виміряно у 5% розчині NaOH.

здійснювали тільки у воді та розчинах гідроксиду натрію.

Максимальне зниження поверхневого натягу розчинів сполук (II, III) як у воді так і у 0,1 н. NaOH не дуже відрізняється від величини, притаманної для розчинів вихідної речовини (I) (таблиця), і знаходяться у межах 34–38 мН/м.

Важливою характеристикою ПАР є поверхнева активність (G):

$$G=(d\sigma/dc)_{c \rightarrow 0}$$

Поверхнева активність синтезованих поверхнево-активних речовин істотно вище, ніж у вихідної сполуки (таблиця). Причому цей ефект істотно вище, ніж у модифікованих адипіновою кислотою оксіетильованих спиртів [9].

Як видно з таблиці, при застосуванні модифікованих поверхнево-активних речовин в модельному миючому розчині істотно підвищується ступінь очищення сталеві поверхні. Особливо помітно цю відміну при накопиченні забруднень в миючому розчині. Так, багаторазове повторення процесу змивки масла без заміни розчину призводить до накопичення масла в ньому, що позначається на ступені очищення поверхні. Зниження миючої дії на 5% при використанні речовини (I) настає після промивання 125 см<sup>2</sup> поверхні на 1 дм<sup>3</sup> розчину. Для речовин (II а, б) миюча дія знижується на 5% при промивання 175 см<sup>2</sup> поверхні металу на 1 дм<sup>3</sup> розчину.

Це свідчить про більш високу солюбілізуючу здатність та диспергованість масла у розчинах з модифікованими поверхнево-активними речовинами.

## Висновки

Встановлено, що конденсація адипіновою та азелаїновою кислотами з оксіетильованим фенолом (Неонол АФ-9-12) в умовах кислотного каталізу дозволяє одержати аніонні (при співвідношенні реагентів 1:1) та димерні поверхнево-активні речовини (при співвідношенні реагентів 2:1) з виходом 70–80 %.

Одержані продукти у порівнянні з вихідними поверхнево-активними речовинами проявляють більш високу поверхневу активність та миючу дію для металевих поверхонь.

Результати досліджень вказують на перспективність використання модифікованих поверхнево-активних речовин для створення композицій технічних миючих засобів, а також як емульгаторів та диспергаторів вуглеводнів.

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

1. Zana R., Xia J. Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications. New York: CRC Press, 2003. – 385 p.
2. Investigation of complexes formed by interaction of cationic gemini surfactants with deoxyribonucleic acid / Wang C., Li X., Wettig S.D., Badea I., Foldvari M., Verrall R.E. // Phys. Chem. Chem. Phys. – 2007. – Vol.9. – P.1616-1628.
3. Khowdairy M.M., Mohamed M.Z., Mohamed A.S. Surface and biological activity of some prepared quaternary ammonium surfactants // J. Dispers. Sci. Technol. – 2011. – Vol.32. – P.760-769.
4. Kuperkar K., Modi J., Patel K. Surface-active properties and antimicrobial study of conventional cationic and synthesized symmetrical gemini surfactants // J. Surfact. Deterg. – 2012. – Vol.15. – No. 1. – P.107-115.
5. Холмберг К., Йёнссон Б., Кронберг Б. Поверхностно-активные вещества и полимеры в водных растворах. – М.: БИНОМ. 2012. – 532 с.

6. *Поверхностно-активные вещества и композиции*. Справочник // Под ред. М.Ю. Плетнева. – М.: ООО «Фирма Кламель», 2002. – 768 с.

7. *Синтез поверхностно-активных веществ и их влияние на реологические свойства водонефтяной эмульсии* / Манауре Д.А., Бадамшин А.Г., Алимбекова С.Р., Михайлова Н.Н., Ишмуратов Ф.Г. // Башкирский хим. журн. – 2018. – Т.25. – С.50-55.

8. *Горелов В.О.* Спосіб визначення поверхневого натягу рідин на межі розділу рідина–повітря // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах: 36. наукових праць. – 2002. – Т.1. – № 8. – С.117-119.

9. *Ломинога Е.А., Бурмистров К.С., Гевод В.С.* Синтез димерных поверхностно-активных веществ на основе синтанола ДС-10 и адипиновой кислоты // *Изв. вузов. Химия и хим. технология*. – 2018. – Т.61. – № 2. – С.91-96.

Надійшла до редакції 21.05.2021

#### SYNTHESIS AND PROPERTIES OF DIMERIC SURFACE-ACTIVE REAGENTS BASED ON O-(4-ISONONYLPHENYL) DODECAETHYLENE GLYCOL

*E.A. Lominoga\*, K.S. Burmistrov*

Ukrainian State University of Chemical Technology, Dnipro, Ukraine

\* e-mail: EA.Lominoga@gmail.com

Surface active mono- and bis-ethers based on oxyethyl phenol Neonole AF-9-12 have been synthesized under acid catalysis using condensation by adipic and azelaic acids. Mono-products are produced at the ratio of Neonole AF-9-12:dicarboxylic acid=1:1 with the yield of 80–83%, while bis-surface-active reagents are produced at the ratio of Neonole AF-9-12:dicarboxylic acid=2:1 with the yield of 70–80%. The colloidal-chemical properties of the synthesized reaction products have been studied. The products obtained exhibit a higher surface activity and detergent activity towards metal surfaces than the initial surface-active reagents. Our findings indicate the availability of the modified surface-active reagents both to create technical detergent compositions and to use them as emulsifiers and dispersants of carbohydrates.

**Keywords:** adipic acid; azelaic acid; spacer; oxyethylated phenol; surface tension; detergent action; emulsifier.

#### REFERENCES

1. Zana R, Xia J. editors. *Gemini surfactants. Synthesis, interfacial and solution-phase behavior, and applications*. New York: CRC Press; 2003. 385 p. doi: 10.1201/9780203913093.

2. Wang C, Li X, Wettig SD, Badea I, Foldvari M, Verrall RE. Investigation of complexes formed by interaction of cationic gemini surfactants with deoxyribonucleic acid. *Phys Chem Chem Phys*. 2007; 9: 1616-1628. doi: 10.1039/B618579G.

3. Khowdairy MM, Mohamed MZ, Mohamed AS. Surface and biological activity of some prepared quaternary ammonium surfactants. *J Dispers Sci Technol*. 2011; 32: 760-769. doi: 10.1080/01932691003662357.

4. Kuperkar K, Modi J, Patel K. Surface-active properties and antimicrobial study of conventional cationic and synthesized symmetrical gemini surfactants. *J Surfact Deterg*. 2012; 15: 107-115. doi: 10.1007/s11743-011-1269-0.

5. Holmberg K, Jjonsson B, Kronberg B. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i polimery v vodnykh rastvorakh* [Surfactants and polymers in water solutions]. Moscow: BINOM; 2012. 532 p. (in Russian).

6. Pletnev MYu. *Poverkhnostno-aktivnye veshchestva i kompozitsii*. Spravochnik [Surfactants and compositions: a reference book]. Moscow: Firma Klavel; 2002. 768 p. (in Russian).

7. Manaure DA, Badamshin AG, Alimbekova SR, Mihailova NN, Ishmuratov FG. Sintez poverkhnostno-aktivnykh veshchestv i ikh vliyanie na reologicheskie svoistva vodoneftyanoi emul'sii [Synthesis of surfactants and their effect on the rheological properties of water-oil emulsion]. *Bashkirskii Khimicheskii Zhurnal*. 2018; 25(4): 50-55. (in Russian).

8. Gorelov VO. *Sposib vyznachennya poverkhnovogo natyagu ridyn na mezhi rozdilu ridyna–povitrya* [The method to measure surface tension at the liquid–air interface]. *Vymiryuval'na ta Obchyslyuval'na Tekhnika v Tehnologichnykh Protsesakh*. 2002; 1(8): 117-119. (in Ukrainian).

9. Lominoga EA, Burmistrov KS, Gevod VS. Sintez dimernykh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na osnove sintanola DS-10 i adipinovoii kisloty [Synthesis of dimeric surfactants based on synthanol DS-10 and adipinic acid]. *Izv Vyssh Uchebn Zaved Khim Khim Tekhnol*. 2018; 61(2): 91-96. (in Russian). doi: 10.6060/tcct.20186102.5586.