

УДК 661.185.4

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НОВЫХ НЕИОНОГЕННЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА ОСНОВЕ ЭПИХЛОРИДИНА, НАФТЕНОВЫХ СПИРТОВ И ОРТОФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

© 2019 г. Р. Н. Будагова¹, *, С. Б. Зейналов¹, Г. Х. Ходжаев²

¹Институт катализа и неорганической химии им. академика М. Нагиева, НАН Азербайджана, Баку, Азербайджан

²Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности, Баку, Азербайджан

*E-mail: rahila.budaqova@mail.ru

Поступила в редакцию 31.05.2017 г.

После доработки 13.09.2018 г.

Принята к публикации 15.10.2018 г.

Выбран оптимальный режим процесса хлороксипропилирования нафтенных спиртов. Методами ГЖХ, ЯМР¹H и ИК-спектроскопии структура и состав синтезированных олигомеров с различной средней степенью хлороксипропилирования и продуктов их модификации с помощью H₃PO₄ установлены. Синтезированные соединения были испытаны как поверхностно-активные вещества. Определены физико-химические показатели и исследована поверхностная активность. Выявлена способность этих продуктов замедлять испарение бензина при хранении.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, нафтенные спирты, эпихлоридрин, хлороксипропилирование, фосфатирование олигомеров, дифильные свойства, поверхностное натяжение, замедление испарения бензина.

DOI: 10.1134/S0028242119020047

Соединения, проявляющие высокую поверхностную активность (ПАВ), находят широкое применение в промышленности, в том числе нефтеперерабатывающей и нефтедобывающей, проявляют дифильные свойства, входят в состав нефтесобирающих и диспергирующих реагентов. Наибольшее распространение получили водорастворимые ПАВ, которые делятся на неионогенные (НПАВ) и ионогенные. Растворимость НПАВ в воде связана с наличием в молекуле полярной оксиалкильной цепи. Для проявления высоких поверхностно-активных свойств, гидрофильная оксиалкиленовая цепь должна быть сбалансирована длинной алкильной группой. Меняя гидрофобную часть в молекуле олигомеров, можно получать ПАВ с различными свойствами, поскольку от соотношения баланса между гидрофильной и гидрофобной группами зависят поверхностная активность и растворимость ПАВ.

Наиболее эффективными среди используемых ПАВ являются такие неионогенные ПАВ, как эфиры полиэтиленгликолей, получаемые взаимодействием этиленоксида с протондонорными органическими соединениями: алкилфенолами, алифатическими спиртами, карбоновыми кислотами и аминами [1–5].

Изучено оксипропилирование нафтенных спиртов, полученных из бутилнафтенатов [6]. Реакцию

проводили при температуре 145–180°C и мольном соотношении спирт : пропиленоксид = 1 : 4. Полученные соединения обладают смачивающей способностью, высокими индексом вязкости и температурой вспышки, низкой температурой застывания.

Исследованы свойства продуктов взаимодействия низкомолекулярных нафтенных спиртов: циклопентанола, циклогексанола и циклогексилкарбинола с пропиленоксидом [7]. При мольном соотношении исходных реагентов, равном 1 : 4, 1 : 6 и температуре 130–140°C в присутствии едкого натрия получены эфиры с различной степенью оксипропилирования, обладающие качествами синтетических масел.

Ранее нами была также исследована кинетика, механизм и закономерности распределения состава продуктов реакции взаимодействия этиленоксида и пропиленоксида с нафтенными спиртами [8–10]. Реакцией взаимодействия эпихлоридрина (ЭХГ) с нафтенными спиртами были получены моно- и дихлороксипроизводные нафтенных спиртов с дальнейшим их дегидрохлорированием до эпоксиэфиров [11].

Продолжая исследования в этом направлении, нами была проведена реакция хлороксипропилирования нафтенных спиртов, содержащих как гидрофобные (алициклический радикал), так и

гидрофильные (гидроксильная группа) фрагменты, и являющихся удобными исходными объектами для получения на их основе реагентов, проявляющих высокие нефтесобирающие и диспергирующие свойства.

В качестве исходных реагентов для получения неионогенных ПАВ использовали эпихлоргидрин и нафтеновые спирты: *транс*-циклогександиол-1,2, циклогексанол и метилциклогексанол.

Представляется, что наличие в структуре ЭХГ двух реакционноспособных групп – эпоксидной и CH_2Cl -группы, способствует его реакции взаимодействия с различными классами органических соединений с образованием многофункциональных соединений и дает возможность проведения новых синтезов с целью получения неионогенных ПАВ [12].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Нафтеновые спирты: *транс*-циклогександиол-1,2, циклогексанол, метилциклогексанол – реактивы “ос. ч.” – продукты окисления нафтеновых углеводородов (циклогексена, циклогексана и метилциклогексана), выделяемых из нефтей. Эпихлоргидрин – промышленный продукт с чистотой 99.98% завода “Оргсинтез” (г. Сумгаит, Азербайджан). Гидроксид натрия – реактив марки “ч. д. а.” фирмы “Chemapol”. Ортофосфорная кислота – 86.4%-ный реактив марки “ч”.

Реакцию хлороксипропилирования нафтеновых спиртов проводили при избытке ЭХГ в автоклаве, снабженном регулируемой системой обогрева при 140°C в течение 10–12 ч. В качестве катализатора использовали гидроксид натрия в этаноле в количестве 0.5–1 мол. % от спиртов. Предварительно нафтеновые спирты обезвоживали кипячением над оксидом кальция и перегоняли.

Непрореагировавший в реакции ЭХГ удаляли путем нагревания целевого продукта при умеренной температуре до образования массы постоянного состава. Далее гравиметрическим методом определяли конверсию ЭХГ и рассчитывали среднюю молекулярную массу синтезированных олигомеров.

Модификацию хлороксипропилированных эфиров (ХОПЭ) нафтеновых спиртов проводили в стеклянном реакторе с помощью ортофосфорной кислоты при мольном соотношении 1 : 1, комнатной температуре 18–20°C и постоянном перемешивании до получения целевого продукта густой массы.

Структура и состав синтезированных олигомеров с различной средней степенью хлороксипропилирования были установлены методами ЯМР¹ Н и ИК-спектроскопии.

ИК-спектры сняты на спектрометре “Specord M-80”. Спектры ЯМР¹ Н снимали в растворе CCl_4 с внешним эталоном гексаметилендисилоксаном

(ГМДС) на спектрометре “Tesla” марки “BS-487 C”, а химические сдвиги были зафиксированы в σ -шкале [13, 14].

Содержание спиртов и продуктов их хлороксипропилирования в реакционной смеси определяли методом ГЖХ. Использовали хроматограф “Цвет-4” с пламенно-ионизационным детектором. Колонку длиной 3000 мм и диаметром 3 мм заполняли хроматон N-AW-ДМСС, на который наносили Апиэзон L (15%); газ-носитель – гелий. Точность определения концентраций спиртов составляла 5%.

Поверхностную активность водных растворов исследовали методом сталагмометрии. Гидрофильно-липофильный баланс (ГЛБ) рассчитывали по системе, приведенной в [3]. Коэффициент преломления (n_D^{20}) измеряли с помощью рефрактометра марки “ИРФ-22”, а коэффициент экстинкции (ϵ) 0.5%-ных по массе водных растворов – прибором марки “АОМ-102”. Плотность (ρ) определяли с помощью пикнометра по известной методике [15].

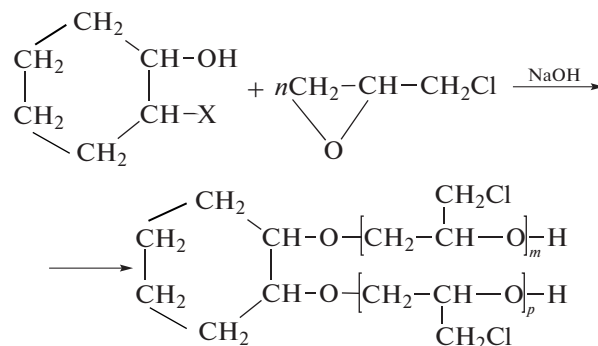
Способность синтезированных соединений замедлять испарение бензина проводили по методике [4, 16]. Для этого в градуированные стеклянные стаканы наливали по 100 мл товарного бензина марки АИ-92. В первый стакан добавляли 5%-ный по массе водный раствор испытуемого реагента, во второй – 100%-ный неразбавленный реагент, а в третий стакан – чистый бензин. За изменением уровня бензина наблюдали по градуированной шкале. Эффект замедления испарения бензина при хранении рассчитывали по следующей формуле:

$$E = [(V_0 - V)/V_0] \times 100\%,$$

где V_0 – объем испарившегося бензина в холостом опыте, V – объем испарившегося бензина из стакана с реагентом.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При катализе алкоголятом спирта или щелочью последовательно-параллельная реакция хлороксипропилирования нафтеновых спиртов протекает по следующей схеме:



где X = H, $-\text{CH}_3$, $-\text{OH}$; $n = m + p$ – число группы эпоксидного происхождения (средняя степень хлороксипропилирования).

Таблица 1. Физико-химические характеристики продуктов реакции хлороксипропилирования *транс*-циклогександиола, циклогексанола и метилциклогексанола

Мольное соотношение исходных компонентов спирт : ЭХГ	Конверсия ЭХГ, %	Средняя степень хлороксипропилирования	n_D^{20} (T, °C)	ρ_4 (T, °C), г/см ³	ϵ , л моль см ⁻¹	ГЛБ
1 : 1	~100.0	1.0	1.4760	1.220	—	5.84
			1.4500 (18)	1.117 (18)		4.96
			1.4525	1.110		4.84
1 : 5	87.4	4.5	1.4790	1.295	—	-15.62
	88.3	4.3	1.4550 (19)	1.180 (19)		-13.70
	86.2	4.2	1.4600	1.175		-12.18
1 : 10	97.6	6.8	1.4820	1.320	53.25	-40.76
	93.5	8.7	1.4610 (27)	1.210 (21)		-35.14
	91.9	8.9	1.4650	1.192		-33.25
1 : 15	92.4	15.8	1.4690	1.250	72.33	-76.19
	95.6	18.6	1.4485 (22)	1.206 (22)		-63.33
	94.3	17.5	1.4460	1.182		-60.93
1 : 30	95.5	29.4	1.4560	1.128	128.45	-151.27
	97.8	33.3	1.4430 (23)	1.086 (23)		-127.77
	96.5	32.8	1.4410	1.024		-119.43
1 : 45	93.2	39.9	1.4500	1.245	—	-200.62
	94.1	42.5	1.4410 (22)	1.164 (22)		-181.10
	93.8	41.4	1.4380	1.143		-162.22
1 : 60	90.1	50.5	1.4470	1.202	—	-265.69
	93.6	55.6	1.4360 (20)	1.125 (20)		-241.10
	92.4	53.4	1.4350	1.106		-240.86

Хлороксипропилированием в автоклаве нафтеновых спиртов, получаемых из нефтей, в присутствии 0.5–1%-ного раствора щелочи в этаноле при температуре 140°C были получены эфиры с различным количеством присоединенных молей ЭХГ, с увеличением молекулярной массы которых улучшается смачивающаяся и диспергирующая способность.

Исходное мольное соотношение реагентов — спирт: ЭХГ варьировали в широком интервале (1 : 1)–(1 : 60). Продукты реакции представляют собой маслянистые жидкости с цветом, изменяющимся от светло-желтого до красно-коричневого. При взаимодействии нафтеновых спиртов с ЭХГ при мольном соотношении исходных реагентов 1 : 1 конверсия ЭХГ составляет 100%, “*n*” равняется 1. При мольном соотношении реагентов 1 : 5 конверсия ЭХГ составляет соответственно для *транс*-циклогександиола-1,2, циклогексанола и метилциклогексанола 87.4, 88.3 и 86.2%, “*n*” равняется 4.5, 4.3, 4.2 соответственно для каждого спирта. Коэффициенты рефракции при 18–19°C равны 1.479, 1.455, 1.460; ГЛБ равны -15.62, -13.7, -12.18 соответственно для каждого спирта.

Результаты исследования реакции хлороксипропилирования нафтеновых спиртов и некоторые физико-химические показатели целевых продуктов ре приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, у эфиров со средней степенью хлороксипропилирования 8.9, 18.6 и 32.8 определены коэффициенты экстинкции, которые равны соответственно 53.25, 72.33, 128.45 л (моль см) для каждого спирта соответственно.

Было выявлено, что по мере протекания реакции хлороксипропилирования нафтеновых спиртов с увеличением мольного количества ЭХГ повышается способность превращения ЭХГ, средняя степень хлороксипропилирования (*n*) и значения коэффициентов экстинкции (ϵ), а рассчитанные значения ГЛБ конечных продуктов снижаются, т.е. увеличиваются гидрофобные свойства ХОПЭ спиртов.

Максимальное превращение ЭХГ наблюдается при эквимолярном соотношении исходных реагентов.

С увеличением числа звеньев ЭХГ, присоединившихся к спиртам, при мольном соотношении от 1 : 1 до 1 : 10 значения показателя преломления

Таблица 2. Поверхностное натяжение хлороксипропилированного *транс*-циклогександиола-1,2 (ХОПЦЛ) и его модификаторов на границе керосин–вода.

Средняя степень хлороксипропилирования	Поверхностное натяжение на границе керосин–вода, мН/м									
	T, °C	концентрация ХОПЦЛ, мас. %								
		0.025	0.05	0.1	0.5	1.0	3.0	5	7.0	10.0
1.0	27	49.6	47.1	43.2	40.6	39.4	31.8	30.9	30.0	–
2.37	19	48.7	45.4	43.3	39.9	40.2	40.3	40.0	41.4	–
4.86	25	44.7	41.9	31.6	22.5	21.9	18.6	15.0	13.5	9.0
15.08	23	30.4	27.7	22.1	21.7	19.2	15.4	11.1	10.8	12.5
29.4	26	46.7	45.4	45.0	43.2	36.6	31.4	15.4	19.3	17.6
39.9	21	40.3	38.6	37.4	32.8	30.3	27.9	24.1	22.2	19.9
50.5	18	38.5	31.9	28.2	29.7	28.8	23.6	19.3	17.0	15.5
Модификаторы ХОПЦЛ, содержащие фосфатную группу										
4.56	26	42.0	35.4	37.4	27.7	26.3	19.9	18.3	14.5	9.3
8.32	20	27.3	28.0	22.5	21.3	15.9	12.4	11.2	9.6	8.9
14.23	23	38.2	38.6	38.0	29.2	19.0	18.5	16.6	14.2	12.6
26.04	24	39.0	39.1	38.0	35.5	32.8	27.4	20.6	18.3	14.7
30.12	24	39.9	39.9	38.6	36.3	35.7	33.7	19.9	19.0	15.8

и плотности возрастают. Увеличение числа групп эпоксидного происхождения в ХОПЭ спиртов при мольном соотношении исходных реагентов от 1 : 15 до 1 : 60 приводит к снижению значений коэффициента преломления и плотности. Такой неоднозначный характер изменения указанных показателей с удлинением гетероцепи можно связать с конформационными переходами олигомерной молекулы. Причем показатели преломления и плотности у ХОПЭ одноатомных нафтеновых спиртов – циклогексанола и метилциклогексанола ниже, чем у эфиров двухатомного спирта – *транс*-циклогександиола-1,2.

В ЯМР ¹H-спектре ХОПЭ нафтеновых спиртов со средней степенью хлорокси-пропилирования *n* = 1 в области 3.8 м.д. наблюдаются химические сдвиги протонов хлорметиленовой группы –CH₂Cl; протоны метиленовых групп, связанные в эфирном фрагменте, имеют сдвиги ~3.56 и 3.50 м.д., протоны, находящиеся по соседству с –ОН-группой имеют химические сдвиги ~3.30 м.д.

Независимым методом, исходя из интегральных интенсивностей сигналов протонов –CH₃- и ОСН₂-групп, была определена степень хлороксипропилирования.

В ИК-спектре ХОПЭ нафтеновых спиртов со средней степенью хлороксипропилирования “*n*” = 4.52 присутствует широкая полоса валентных колебаний связи –ОН-группы при 3100–3700 см⁻¹, полоса валентных колебаний связей С–Н в СН₃-, СН₂- и СН-группах 2840–3040 см⁻¹, полосы деформационных колебаний связей С–Н в СН₃-, СН₂- и СН-группах 1280–1460 см⁻¹; полосы асим-

метричных и симметричных валентных колебаний связей С–О в эфирной группе 1260–1085 см⁻¹, полоса валентных колебаний связи СО в составе фрагмента С–ОН 1057 см⁻¹, а при 963 см⁻¹ полоса внеплоскостных деформационных колебаний группы С–Н гетероцепи и полоса валентных колебаний связи С–Cl 758–760 см⁻¹.

Сталагмометрическим методом определяли значения поверхностного натяжения водных растворов с различной концентрацией хлороксипропилированных производных нафтеновых спиртов на границе с керосином. Концентрация этих растворов изменяется в интервале 0.025–10.00%.

Результаты экспериментов и некоторые физико-химические характеристики целевых продуктов и их модификаторов приведены в табл. 2.

Таким образом, по мере превращения ЭХГ в хлороксипропилированные фрагменты цепи липофильные свойства синтезированных ПАВ повышаются, т.е. ухудшается их водорастворимость, на что указывает ГЛБ (табл. 1).

Как видно в интервале “*n*”, равном 2.73–15.08 наблюдается наиболее высокая поверхностная активность, которая снижает значения поверхностного натяжения в сравнении с водой на границе с керосином. Далее наблюдается относительная стабильность.

С целью придания гидрофильных свойств синтезированным олигомерным ПАВ на основе ЭХГ и нафтеновых спиртов с различной длиной цепи они были фосфатированы орто-фосфорной кислотой Н₃Р₄.

В результате модификации ХОПЭ спиртов (с различными средними степенями хлороксипро-

Таблица 3. Физико-химические характеристики ХОПЭ спиртов, модифициро ваных с помощью H_3PO_4

Средняя степень хлорокси-пропилирования	n_D^{20}	ρ_4 , при комнат. температуре	ϵ , л моль ⁻¹ см ⁻¹	Кислотное число, мг КОН/г
4.56	1.4590	1.504	26.44	645.3
8.32	1.4638	1.516	93.28	634.7
14.23	1.4770	1.543	141.35	710.6
26.04	1.4680	1.546	286.99	648.4
30.12	1.4687	1.545	—	705.9

пилирования) с помощью ортофосфорной кислоты H_3PO_4 были получены модифицированные олигоэфиры, физико-химические характеристики, которых приведены в табл. 3.

Фосфатирование ХОПЭ спиртов со средней степенью хлороксипропилирования 4.56 и 14.23 несколько снижает поверхностную активность. Введение фосфатной группы в цепь при “*n*” равном 8.32 и 26.04 незначительно улучшает поверхностную активность ХОПЭ спиртов.

Полученные олигоэфиры представляют собой вязкие текучие жидкости. Увеличение вязкости связано с введением сильнополярной фосфатной группы в олигомерную цепь, способствующей усилению сил межмолекулярного взаимодействия и водородной связи.

По мере протекания реакции фосфатирования запах исходного олигомера исчезает, реакционная масса становится вязкой, окраска изменяется от желтого до темно-коричневого, частично растворяется в воде. Гидрофилизация хлороксипропилированных эфиров нафтеновых спиртов с помощью H_3PO_4 приводит к высокой нефтесобирающей способности.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Синтезированные ХОПЭ нафтеновых спиртов и продукты их модификации с помощью H_3PO_4 проявляют высокий эффект замедления испарения бензина при его хранении и могут быть использованы как неионогенные ПАВ в нефтедобывающей промышленности. Установлено, что с увеличением мольного количества ЭХГ повышается способность превращения ЭХГ и степень хлороксипропилирования, а также значения коэффициентов экстинкции. При этом степень хлороксипропилирования понижается в ряду *транс*-циклогександиол-1,2, 4-метилциклогексанол, циклогексанол, что, видимо, связано со стерическими особенностями используемых нафтеновых спиртов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шенфельд Н.А. // Поверхностно-активные вещества на основе оксида этилена. М.: Химия, 1982. 749 с.
2. Плетнев М.Ю. // Журн. Химическая промышленность. 2000. № 1. С. 48.
3. Ланге К.Р. // Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. С.-Петербург: Профессия. 2005. 240 с.
4. Коршак А.А. // Современные средства сокращения потерь бензина от испарения. М.: Сервис, 2001. 142 с.
5. Наметкин Н.С., Егорова Г.М., Хамаев В.Х. // Нафтеновые кислоты и продукты их химической переработки. М.: Химия, 1982. 111 с.
6. Наметкин Н.С., Егорова Г.М., Хамаев В.Х. // Нефтехимия. 1967. Т. 7. № 3. С. 402.
7. Хамаев В.Х., Мазатова А.К., Пустовит И.И., Биккулов А.З. // Нефтехимия. 1978. № 8. С. 202
8. Зейналов С.Б., Гуськов А.К., Швец В.Ф. // Азерб. хим. журн. 1988. № 2. С. 13.
9. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Ходжаев Г.Х. // Журн. химическая промышленность сегодня. 2016. № 1. С. 48.
10. Зейналов С.Б. // Эфиры алициклического ряда. Баку: Изд-во “Элм”, 2003. 188 с.
11. Будагова Р.Н., Зейналов С.Б., Садыхова Г.К. // Эпокси- и краун-эфиры. Германия: изд-во Lap-Lambert, 2017. 86 с.
12. Зейналов С.Б., Кязимова Т.И., Шарифова С.К. // Эпихлоргидрин. Баку: Изд-во “Элм”, 2000. 188 с.
13. Гюнтер Х.А. // Введение в курс спектроскопии ЯМР. М.: 1984. 92 с.
14. Тарасевич Б.Н. // ИК-спектры основных классов органических соединений. М.: МГУ, 2012. 55 с.
15. Куренков В.А. // Практикум по химии и физике полимеров. М.: Химия, 1990. 304 с.
16. Гумбатов Г.Г., Дашиев Р.А. // Химические реагенты, применяемые при добыче, подготовке нефти и газа. Баку: Изд-во “Элм”, 1999. 376 с.