

Синтез и исследование аммониевых солей на основе кислотной фракции льняного масла

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

Получены аммониевые соли кислотной фракции, выделенной из льняного масла методом щелочного гидролиза. Методами ИК- и ПМР-спектроскопии проведена идентификация состава и структуры полученных продуктов. Тензиометрическими измерениями определена высокая поверхностная активность синтезированных солей на границе вода – воздух и определены их некоторые коллоидно-химические параметры (критическая концентрация мицеллообразования, поверхностное давление, максимальная адсорбция, минимальная площадь поперечного сечения полярной группы, изменения свободной энергии Гиббса процессов мицеллообразования и адсорбции). Были выявлены закономерности изменения этих параметров в зависимости от природы гидрофильных групп поверхностно-активных веществ. Лабораторными испытаниями на примере тонких пленок нефти на поверхности вод с различной степенью минерализации (дистиллированная, пресная и морская) определена нефтесобирающая и нефтедиспергирующая способность полученных реагентов.

Ключевые слова: поверхностно-активное вещество, аммониевая соль, мицеллообразование, нефтесобирание.

Введение

Известно, что растительные масла состоят, в основном, из триглицеридов высших жирных кислот. Свойства этих масел определяются главным образом составом и содержанием жирных кислот, образующих триглицериды. Обычно это насыщенные и ненасыщенные одноосновные жирные кислоты с неразветвленной углеродной цепью и четным числом атомов углерода (преимущественно C_{16} и C_{18}) [1, 2]. Природные кислотные фракции являются экологически чистым возобновляемым сырьевым ресурсом. В настоящее время по причине сокращения природных сырьевых баз на Земле, нахождение и использование альтернативных источников сырья становится актуальным [3]. Учитывая вышесказанное, растительные масла оказываются привлекательным объектом для получения на их основе поверхностно-активных веществ (ПАВ) [4 – 6]. Амины легко вступают во взаимодействие с высшими карбоновыми кислотами с образованием поверхностно-активных аммониевых солей, обладающих нефтесобирающей и нефтедиспергирующей способностью по отноше-

нию к тонким нефтяным пленкам на поверхности вод с разной степенью минерализации [7 – 13].

Цель настоящей работы — получение и исследование новых ПАВ на основе аминов и льняного масла.

Экспериментальная часть

Исходные вещества и их характеристики

Этиламин (ЭтА), диэтиламин (ДЭтА), триэтиламин (ТЭтА), N-(2-гидроксиэтил)этилендиамин (ГЭтЭДА), этилендиамин (ЭДА) использовали в виде реактивных продуктов марки “Alfa Aesar A Johnson Matthey Company” (Великобритания), с чистотой 99 %, кроме ЭтА (70 %). Диэтилентриамин (ДЭтА) применяли в виде реактивного продукта марки “Alfa Aesar GmbH & Co KG” (Германия), с чистотой 99 %, гидроксид натрия использовали в виде реактивного продукта марки “ч.д.а.” фирмы “Chemapol” (Чехия), этанол применяли в виде ректификата, с чистотой ~ 96 %. Ацетон марки “ч.д.а.” и CCl_4 марки “ч” использовали в виде реактивных продуктов. Гексан применяли в виде реактивного продукта (Германия).

Нитрометан марки “Appli Chem GmbH” (Германия) имел чистоту 98 %. Соляную кислоту использовали в виде реактивного продукта с концентрацией 36,5 % (Россия). Льняное масло использовали в виде товарного продукта, произведенного “Schneekorpe GmbH & Co” (Германия). Кислотную фракцию из масла выделяли методом щелочного гидролиза. После нейтрализации соляной кислотой полученный продукт промывали и высушивали. Кислотная фракция льняного масла представляет собой жидкость желтоватого цвета. Выделенная фракция карбоновых кислот имеет следующий приблизительный состав, масс. % к сумме жирных кислот: пальмитиновая — 3,0, стеариновая — 7,0, олеиновая — 21,0, линолевая — 16,0, линоленовая — 53,0 и др. [14, 15]. Средняя молекулярная масса равна 256, кислотное число — 215 мг КОН/г.

Методы исследования синтезированных ПАВ

Спектры ^1H и ^{13}C ЯМР синтезированных продуктов снимали на импульсном Фурье-спектрометре фирмы “BRUKER” (Германия) при рабочей частоте 300 МГц и “Varian-FT 80A” (США) при рабочей частоте 80 МГц и комнатной температуре. В качестве растворителя был использован диметилсульфоксид- d_6 и CCl_4 . ИК спектры снимали на спектрометре ALPHA (фирмы BRUKER, Германия), в диапазоне волновых чисел 600–4000 cm^{-1} .

Поверхностное натяжение определяли с применением кольца Дью Нуи на границе воздух-вода [16].

Удельную электропроводность (УЭП) определяли кондуктометром “Anion 4120” (Россия). УЭП дистиллированной воды равен 3,2 $\text{мкСм}\cdot\text{см}^{-1}$.

Синтез аммониевых солей фракции жирных кислот льняного масла

К фракции жирных кислот льняного масла (0,1 моль) добавляли азотсодержащее соединение (ЭтА, ДЭтА, ТЭтА, ГЭтЭДА, ЭДА и ДЭТА) (0,1 моль) в отсутствие растворителя и перемешивали в течение 12–15 ч при температуре 60 °С. Реакции протекают с выделением тепла.

Синтезированные продукты были идентифицированы методами ИК-, ^1H и ^{13}C ЯМР-спектроскопии.

I (аммониевая соль на основе ЭтА): вазелиноподобное, малотекучее вещество темно-желтого цвета, хорошо растворимое в воде, этаноле, гексане, ацетоне и нитрометане. Коэффициент преломления при 20 °С (n_D^{20}) равен 1,4785.

II (аммониевая соль на основе ДЭтА): жидкое красно-коричневого цвета вещество, хорошо раство-

римое в воде, этаноле, гексане, ацетоне и нитрометане. $n_D^{20} = 1,4695$. В спектре ПМР имеются пики от метильной группы основной цепи при 1,0 ppm, метиленовые группы основной цепи при 1,3–1,5 ppm, метиленовые группы, соединенные с карбоксильной группой и метильные группы $\text{NH}_2^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ при 1,6 ppm, пики метиленовых групп $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ при 2,1 ppm, метиленовые группы фрагмента $\text{NH}_2^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$ при 2,9 ppm, $\text{CH} = \text{CH} -$ при 5,3 ppm и NH_2^+ при 8,1 ppm. В спектре ^{13}C ЯМР при 12,2 ppm присутствуют резонансные сигналы метильной группы $\text{NH}_2^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, в области 14,4–14,5 ppm сигналы от метильных групп основной цепи, в области 20,7–32,0 ppm сигналы от метиленовых групп основной цепи, при 37,3 ppm метиленовая группа, связанная с карбоксильной группой, при 42,1 ppm наблюдаются сигналы метиленовой группы $\text{NH}_2^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_3$, $-\text{CH} = \text{CH} -$ при 129,8–131,8 ppm и COO^- при 178,4 ppm. В ИК-спектре имеются сигналы маятниковых (720 cm^{-1}) колебаний C–H связи в CH_2 группе; деформационных (1459 cm^{-1}) и валентных ($2854, 2925 \text{ cm}^{-1}$) колебаний C–H связи CH_2 и CH_3 групп; (1398 cm^{-1}) колебаний COO^- (ион карбоксония); валентных ($805, 1067, 1269 \text{ cm}^{-1}$) колебаний C–N связи; деформационных ($1554, 1622 \text{ cm}^{-1}$) и валентных (3443 cm^{-1}) колебаний N–H; “аммонийная полоса” $2367, 2501, 2734 \text{ cm}^{-1}$; валентных (3009 cm^{-1}) колебаний C=C связи ненасыщенных углеводородов; валентных (1713 cm^{-1}) колебаний C=O связи (кислота).

III (аммониевая соль на основе ТЭтА): жидкое красно-коричневого цвета вещество, хорошо растворимое в воде, этаноле, гексане, ацетоне и нитрометане. $n_D^{20} = 1,4618$.

IV (аммониевая соль на основе ГЭтЭДА): вазелиноподобное, малотекучее вещество темно-желтого цвета, хорошо растворимое в воде, этаноле, гексане, ацетоне и частично растворимое в нитрометане. В спектре ПМР имеются пики от метильной группы основной цепи при 0,9 ppm, метиленовые группы основной цепи при 1,2–1,3 ppm, метиленовые группы, соединенные с карбоксильной группой $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{COO}$ при 1,5 ppm, пики метиленовых групп $\text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 -$ при 2,0 ppm, метиленовые группы фрагмента $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2$ и $\text{NH} - \text{CH}_2$ при 2,7–2,9 ppm, пики гидроксильной группы при 3,5 ppm, $\text{CH} = \text{CH} -$ при 5,3 ppm и NH_3^+ при 5,6 ppm. В спектре ^{13}C ЯМР при 16,4–16,6 ppm обнаруживаются резонансные сигналы метильной группы, в области 22,7–34,1 ppm сигналы от метиленовых групп основной цепи, при 40,0–41,7 ppm наблюдаются сигналы метиленовой группы $\text{NH}_3^+ - \text{CH}_2$, при 50,0 ppm видны сигналы метиленовой группы

NH–CH₂, при 53,5 ppm — сигналы NH–CH₂–CH₂–OH, при 62,2 ppm виден сигнал метиленовой группы, связанной с гидроксильной группой, CH = CH — при 130,3–133,8 ppm и COO[–] — при 181,6 ppm. В ИК-спектре имеются сигналы маятниковых (715 см⁻¹) колебаний C–H связи в CH₂ группе; деформационных (1457 см⁻¹) и валентных (2952, 2922 см⁻¹) колебаний C–H связи CH₂ и CH₃ групп; деформационных (1397 см⁻¹) колебаний COO[–] групп; валентных (1068 см⁻¹) колебаний C–O–связи группы C–O–H (спирт); валентных (862, 915, 1124, 1178, 1306 см⁻¹) колебаний C–N-связи; валентных (3009 см⁻¹) колебаний C=C-связи; деформационных (1552 см⁻¹) колебаний –N–H связи; “аммонийная полоса” 2161 см⁻¹. Отметим, что контур пика при 3272 см⁻¹ дает основание предполагать, что возможно, наблюдается наложение пиков OH и NH.

V (аммониевая соль на основе ЭДА): вазелиноподобное вещество желтого цвета, хорошо растворяется в воде, этаноле, гексане, ацетоне и частично растворяется в нитрометане. В спектре ПМР видны пики от метильной группы основной цепи при 0,85–0,95 ppm, метиленовые группы основной цепи при 1,2–1,3 ppm, метиленовые группы, соединенные с карбоксильной группой при 1,5 ppm, пики метиленовых групп CH₂–CH=CH–CH₂ при 2,0 ppm, метиленовые группы фрагмента NH₃⁺–CH₂–CH₂–NH₂ при 2,7–2,8 ppm, CH=CH–при 5,3 ppm и NH₃⁺ при 5,4 ppm. В спектре ¹³C ЯМР при 16,4–16,6 ppm наблюдаются резонансные сигналы метильной группы, в области 22,7–34,1 ppm сигналы от метиленовых групп основной цепи, при 40,2 ppm метиленовая группа NH₂–CH₂, при 43,2 ppm метиленовая группа NH₃⁺–CH₂–CH=CH– при 130,0–133,8 ppm и COO[–] при 181,5 ppm. В ИК-спектре видны сигналы маятниковых (714 см⁻¹) колебаний C–H связи в CH₂ группе; деформационных (1458 см⁻¹) и валентных (2952, 2922 см⁻¹) колебаний C–H связи CH₂ и CH₃ групп; деформационных (1397 см⁻¹) колебаний COO[–] групп; валентных (826, 920, 994, 1308 см⁻¹) колебаний C–N-связи; валентных (3009 см⁻¹) колебаний C=C-связи; деформационных (1547 см⁻¹) колебаний –N–H связи; “аммонийная полоса” 2183 см⁻¹

VI (аммониевая соль на основе ДЭТА): вазелиноподобное вещество желтого цвета, хорошо растворимое в воде, этаноле, гексане, ацетоне и частично растворимое в нитрометане.

Нефтесобирающая способность полученных аммониевых солей

Нефтесобирающие свойства полученных ПАВ были изучены [12] на примере тонких (толщина

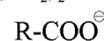
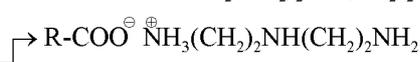
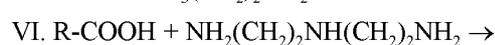
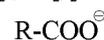
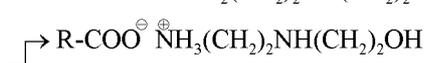
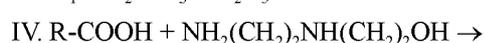
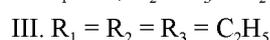
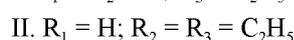
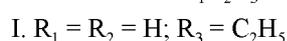
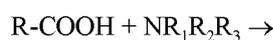
~ 0,17 мм) нефтяных пленок (нефть месторождения Пираллахы, Абшеронский полуостров, Азербайджан) на поверхности дистиллированной, пресной и морской вод. ПАВ применяли в неразбавленном состоянии и в виде 5 масс. % водных растворов.

Нефтеперерабатывающую способность ПАВ оценивали по следующим показателям: *K* — кратность собирания, то есть отношение исходной площади поверхности разлитой нефтяной пленки к площади поверхности нефти, собранной под действием реагента, *τ* — продолжительность действия реагента.

Результаты и их обсуждение

Синтез аммониевых солей кислотной фракции льняного масла

Кислотная фракция льняного масла взаимодействует с вышеуказанными азотсодержащими соединениями по следующим схемам:



где R — углеводородный радикал кислотной фракции.

Необходимо отметить, что при получении солей на основе ГЭтЭДА и ДЭТА предполагается образование основных и побочных продуктов реакции.

Сопоставление ИК спектров кислотной фракции льняного масла и аммониевых солей показывает, что полоса поглощения в области 1710 см⁻¹, наблюдаемая

в спектре кислотной фракции, исчезает. В спектрах солей при $1397 - 1398 \text{ см}^{-1}$ видна полоса поглощения, характерная для деформационных колебаний COO^-

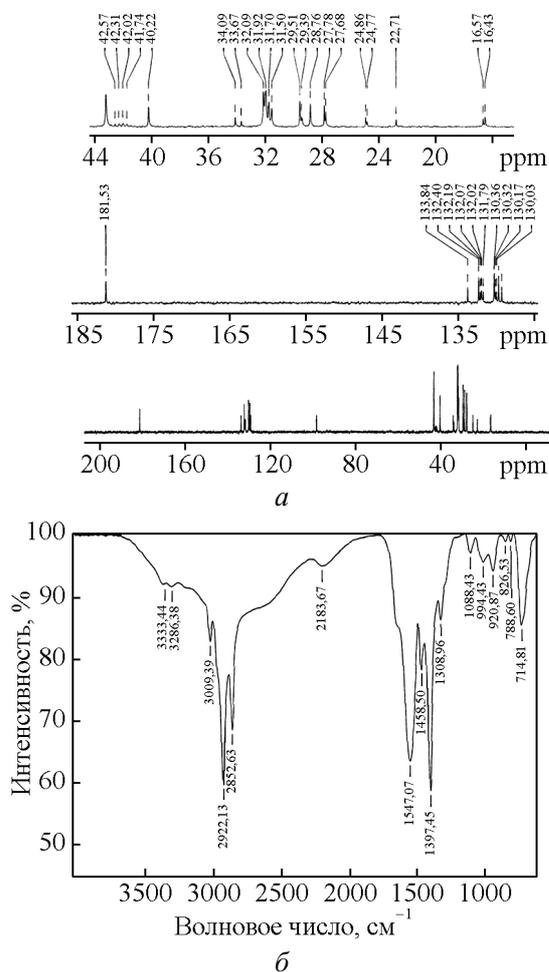


Рис. 1. Спектральные данные ПАВ на основе ЭДА: а – ^{13}C ЯМР-спектр, б – ИК-спектр.

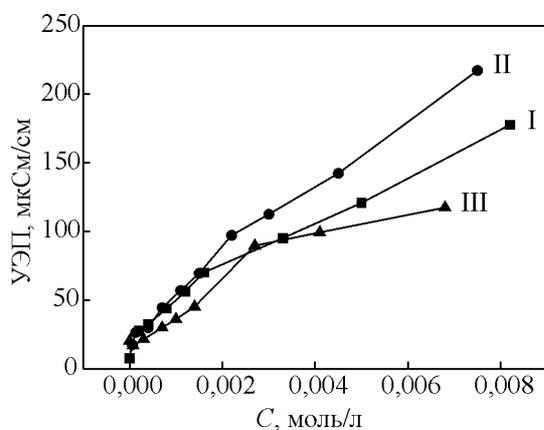


Рис. 2. Зависимость УЭП растворов солей I – III от концентрации.

группы. Тенденцию смещения равновесия вправо можно объяснить сильной основностью указанных аминов и наличием двойных связей в углеводородных радикалах карбоновых кислот, существенно повышающих силу этих кислот.

На рис. 1 приведены данные спектрального анализа соли на основе ЭДА.

Влияние числа гидрофильных групп в ПАВ на их поверхностно-активные свойства

Синтезированные ПАВ содержат в своем составе гидрофобный алкильный радикал и гидрофильные функциональные группы (карбоксильную, гидроксильную и аминную).

По графикам зависимости УЭП раствора ПАВ от концентрации (рис. 2) была рассчитана степень связывания противоионов мицеллами β :

$$\beta = 1 - \alpha,$$

где α — степень диссоциации мицеллы, $\alpha = \frac{S_2}{S_1}$, S_1 и

S_2 — тангенсы угла наклона прямой до и после критической концентрации мицеллообразования (ККМ), соответственно.

По измеренным значениям поверхностного натяжения была построена изотерма поверхностного натяжения в координатах $\sigma - \ln C$ (рис. 3) [17].

Как видно, с увеличением концентрации ПАВ значение межфазного натяжения снижается и при определенной концентрации эти значения стабилизируются. С изменением концентрации резкое снижение поверхностного натяжения и в определенный момент его стабилизация связана с ККМ. ККМ характеризует одно из важнейших свойств ПАВ — образование мицеллярных растворов, которое является энергетической характеристикой равновесия ассоциации молекул ПАВ в растворе. Определение ККМ важно для коллоидно-химического изучения структуры растворов ПАВ. ККМ определяют по точке, которая соответствует излому кривых резкого снижения поверхностного натяжения и его стабилизации ($\sigma_{\text{ККМ}}$). Для ПАВ, содержащих одну, две и три этильные группы, присоединенные к атому азота, стабилизация значений поверхностного натяжения происходила при $26,5$, $27,0$ и $27,6 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$, соответственно. Как видно, с увеличением числа этильных групп значение $\sigma_{\text{ККМ}}$ возрастает. Для ПАВ, содержащего одну этилольную (гидроксильную) и одну этилендиаминную группу, связанную с COO^- группой, стабилизация значений поверхностного натяжения обнаружена при $26,0 \text{ мН}\cdot\text{м}^{-1}$. Стабилизация

Коллоидно-химические параметры синтезированных ПАВ

Показатели	Синтезированные ПАВ					
	I	II	III	IV	V	VI
Степень связывания противоиона, β	0,38	0,34	0,69	0,56	0,43	0,76
Критическая концентрация мицеллообразования, ККМ, 10^3 , мол·дм ⁻³	1,65	2,25	2,03	0,69	0,32	0,21
Поверхностное натяжение раствора при ККМ, $\sigma_{\text{ККМ}}$, мН·м ⁻¹	26,5	27,0	27,6	26,0	26,1	27,1
Максимальная адсорбция, $\Gamma_{\text{макс}}$, 10^{10} , мол·см ⁻²	1,08	1,12	0,51	1,53	1,72	1,89
Минимальная площадь поперечного сечения полярной группы, $A_{\text{мин}}$, 10^2 , нм ²	154,0	148,8	323,5	108,4	96,6	88,0
Поверхностное давление или эффективность, $\pi_{\text{ККМ}}$, мН·м ⁻¹	45,5	45,0	44,4	46,0	45,9	44,9
Экономичность, pC_{20}	—	—	—	4,72	4,85	4,92
Изменение свободной энергии Гиббса процесса мицеллообразования, $\Delta G_{\text{миц}}$, кДж·мол. ⁻¹	-21,91	-20,24	-25,96	-28,13	-28,51	-36,93
Изменение свободной энергии Гиббса процесса адсорбции $\Delta G_{\text{ад}}$, кДж·мол. ⁻¹	-26,13	-24,28	-34,61	-31,14	-31,18	-39,31

значений поверхностного натяжения для ПАВ, имеющих в своем составе одну и две этилендиаминные группы, присоединенные к атому азота, оказалась при 26,1, и 27,1 мН·м⁻¹, соответственно. Видно, что в противоионе ПАВ с увеличением числа этилендиаминного фрагмента от одного до двух значение $\sigma_{\text{ККМ}}$ увеличивается. Наименьшее значение $\sigma_{\text{ККМ}}$ наблюдается у соли IV, из-за наличия в противоионе также гидроксильной группы.

Как видно из табл. 1, с увеличением длины этилендиаминной цепи у противоиона ПАВ значение ККМ уменьшается. Так, ККМ соли V равен $0,32 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³, а соли VI — $0,21 \cdot 10^{-3}$ моль·дм⁻³. Подобное происходит и в случае ПАВ на основе кислотных фракций кокосового, пальмового и рапсового масел [12, 13].

Из рис. 3 графическим методом определено значение $d\sigma/d\ln C$. Подставив это значение в уравнение Гиббса [17], рассчитываем значение адсорбции Γ :

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

где $\frac{d\sigma}{d \ln C}$ — поверхностная активность [тангенс угла

наклона зависимости σ от $\ln C$ при постоянной температуре T], R — универсальная газовая постоянная, Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Избыточная поверхностная концентрация при насыщении поверхности — максимальное значение, которое может достичь адсорбция $\Gamma_{\text{макс}}$. $\Gamma_{\text{макс}}$ — важный показатель эффективности адсорбции ПАВ на границе раздела жидкость – газ или жидкость – жидкость.

Минимальная площадь поперечного сечения полярной группы синтезированных ПАВ была рассчитана по формуле [17]:

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

где N_A — число Авогадро ($6,023 \cdot 10^{23}$).

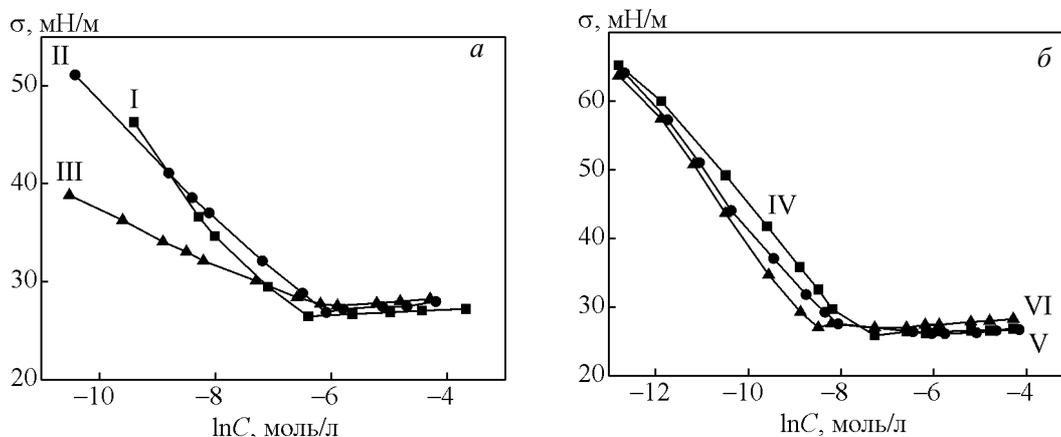


Рис. 3. Изотермы поверхностного натяжения, построенные для солей: а – I – III, б – IV – VI.

Значение экономичности (pC_{20}), характеризующее концентрацию, при которой поверхностное натяжение снижается на 20 мН/м, рассчитано по формуле [17]:

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

Чем больше значение pC_{20} , тем более эффективно данный ПАВ адсорбируется на поверхности и эффективнее снижает поверхностное натяжение раствора при одинаковой концентрации.

Поверхностное давление или эффективность снижения поверхностного натяжения ($\pi_{\text{ККМ}}$) водных растворов синтезированных веществ на границе вода – воздух определено по формуле [17]:

$$\pi_{\text{ККМ}} = \sigma_0 - \sigma_{\text{ККМ}}$$

где σ_0 — поверхностное натяжение при отсутствии ПАВ, $\sigma_{\text{ККМ}}$ — поверхностное натяжение раствора при ККМ.

Как и в случае ПАВ, синтезированных на основе кислотных фракций кокосового и пальмового масел [12, 13], с увеличением длины этилендиаминной цепи у противоиона ПАВ значение $\pi_{\text{ККМ}}$ уменьшается. Так, $\pi_{\text{ККМ}}$ соли V равен 45,9 мН·м⁻¹, а соли VI — 44,9 мН·м⁻¹.

Свободная энергия Гиббса процесса мицеллообразования и адсорбции

Известно, что для ионогенных ПАВ изменение свободной энергии Гиббса ($\Delta G_{\text{миц}}$) — мицеллообразования рассчитывается по формуле [17]:

$$\Delta G_{\text{миц}} = (2 - \alpha) RT \ln \text{ККМ}$$

а свободная энергия Гиббса процесса адсорбции ($\Delta G_{\text{ад}}$) на границе вода – воздух по уравнению [17]:

$$\Delta G_{\text{ад}} = (2 - \alpha) RT \ln \text{ККМ} -$$

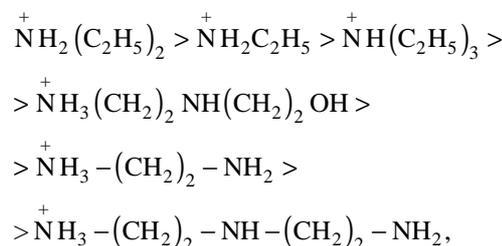
$$-0,6023\pi_{\text{ККМ}} A_{\text{ККМ}}$$

Найденные значения $\Delta G_{\text{миц}}$ и $\Delta G_{\text{ад}}$ приведены в табл. 1. Из этих данных можно сделать вывод, что процесс мицеллообразования имеет спонтанный характер ($\Delta G_{\text{миц}} < 0$).

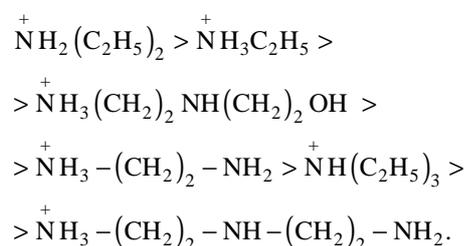
Все найденные значения $\Delta G_{\text{ад}}$ отрицательны. Кроме того, они более отрицательны, чем $\Delta G_{\text{миц}}$, то есть адсорбция указанных ПАВ на границе раздела вода – воздух связана с большим уменьшением свободной энергии системы.

Сравнение значений $\Delta G_{\text{миц}}$ и $\Delta G_{\text{ад}}$ для разных типов ионных ПАВ, каждый из которых содержит линейную углеводородную цепь фракции жирных кислот, показывает, что на границе вода – воздух

сопротивление мицеллообразованию головных групп уменьшается в следующем порядке:



в то время как, сопротивление адсорбции уменьшается в следующем порядке:



Нефтесобирающая способность полученных аммониевых солей

Лабораторными исследованиями нефтесобирающей способности полученных ПАВ было обнаружено, что среди неразбавленных реагентов максимальную активность в среде дистиллированной воды демонстрирует аммониевая соль II ($K = 39,5$, $\tau \sim 4$ сут.), в среде пресной воды наиболее эффективна соль V ($K = 24,3$, $\tau \sim 3$ сут.), а в среде морской воды выделяется аммониевая соль III ($K = 30,4$, $\tau \sim 4$ сут.).

При использовании полученных ПАВ в виде водных растворов в среде дистиллированной воды соли IV, V и VI проявляют одинаково высокую нефтесобирающую способность ($K = 30,4$, $\tau \sim 3$ сут.), в среде пресной воды максимальный эффект показывает аммониевая соль III ($K = 21,3$, $\tau \sim 4$ сут.), а в среде морской воды — соль V ($K = 20,3$, $\tau \sim 3$ сут.).

Проведенные эксперименты позволяют говорить о высокой нефтесобирающей активности полученных ПАВ.

Выводы

Синтезированы аммониевые соли на основе кислотной фракции льняного масла и ряда азотсодержащих соединений. Структура конечных продуктов определена ИК-, ¹H и ¹³C ЯМР-спектроскопическими методами.

Показано, что у синтезированных солей с увеличением числа этильных (от 1 до 3) и этилендиаминных групп (от 1 до 2) в цепи у противоиона ПАВ значение поверхностного натяжения раствора при ККМ возрастает, а значение поверхностного давления уменьшается.

Было выявлено, что, в целом, ПАВ, имеющие более высокие значения поверхностного давления, обладают наибольшей способностью локализовать тонкие нефтяные пленки с поверхности вод с разной степенью минерализации.

Литература

1. О'Брайен Р. Жиры и масла. Производство, состав, свойства и применение. Санкт-Петербург: Профессия, 2007, 751 с.
2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества. Синтез, свойства, анализ, применение. Санкт-Петербург: Профессия, 2005, 240 с.
3. Рустамов М.И., Аббасов В.М., Мамедова Т.А., Пириев Н.Н. Экологические проблемы Земли и альтернативные источники энергии. Баку: Элм, 2008, 717 с.
4. Del Vecchio A.J., Jungermann E., Basu H.N. Soap produced from high laurate Canola oil-based fatty acids. Pat. 5750481 USA, 1998.
5. Tracy D.J., Li R., Yang J. Amphoteric surfactants having multiple hydrophobic and hydrophilic groups. Pat. 5789371 USA, 1998.
6. Milchert E., Smagowicz A. The influence of reaction parameters on the epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid. J. Am. Oil Chem. Soc., 2009, v. 86, p. 1227 – 1233.
7. Zonglin Chu, Yujun Feng. Vegetable-derived long-chain surfactants synthesized via a "Green" route. ACS Sustainable Chem. Eng. 2013, v. 1, p. 75 – 79.
8. Асадов З.Г., Ахмедова Г.А., Рагимов Р.А., Назаров И.Г., Мамедова Х.А. Синтез и исследование новых поверхностно-активных веществ на основе растительных масел и диэтиленetriамина. Украинский химический журнал, 2014, т. 80, № 6, с. 90 – 94.
9. Асадов З.Г., Ага-заде А.Д., Зарбалиева И.А., Саламова Н.В., Ахмедова Г.А. Аминные комплексы высших монокарбоновых кислот (C_8 , C_9 , C_{16} и C_{18}) и природных кислотных фракций. Химический журнал Грузии, 2003, т. 3, № 1, с. 17 – 23.
10. Асадов З.Г., Ага-заде А.Д., Зарбалиева И.А., Ахмедова Г.А. Получение моно-, ди- и триэтанолламинных комплексов кислотных фракций таллового масла и исследование их нефтесобирающих и диспергирующих свойств. Химический журнал Грузии, 2009, т. 9, № 3, с. 211 – 216.
11. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. Petroleum-collecting and dispersing complexes based on oleic acid and nitrogenous compounds as surface-active agents for cleaning thin petroleum films from water surface. Journal of Oleo Science (Japan), 2012, v.61, p. 621 – 630.
12. Rahimov R.A., Asadov Z.H. Coconut oil fatty acid ammonium-type salts. Journal of Molecular Liquids (USA), 2013, v.182, p. 70 – 75.
13. Asadov Z.H., Rahimov R.A. Ammonium salts of palm oil fatty acids. Journal of Oil Palm Research. (Malaysia), 2013, v. 25 (3), p. 336 – 342.
14. Ali Masiha, Eisa Ebrahimi1, Nasrollah Mahboobi Soofiani, Mahdi Kadivar. Effect of dietary flaxseed oil level on the growth performance and fatty acid composition of fingerlings of rainbow trout. Food Science and Technology. 2013, v. 1 (2), p. 21 – 27.
15. Jiqu Xu, Hui Gao, Lin Song, Wei Yang, Chang Chen, Qianchun Deng, Qingde Huang, Jin'e Yang, Fenghong Huang. Flaxseed oil and alpha-lipoic acid combination ameliorates hepatic oxidative stress and lipid accumulation in comparison to lard. Lipids in Health and Disease. 2013, v. 12, p. 58 – 64.
16. Трифонова М.Ю., Бондаренко С.В., Тарасевич Ю.И. Исследование бинарных смесей поверхностно-активных веществ различной природы. Украинский химический журнал, 2009, т.75, № 1, с. 28 – 32.
17. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. New York: John Wiley and Sons Inc., 2004, 668 p.

References

1. O'Brayen R.. *Zhiri I masla. Proizvodstvo, sostav, svoystva i primeneniye* [Fats and oils: Formulating and processing for applications]. St-Petersburg, Professiya Publ., 2007, 751 p.
2. Lange K.R. *Poverkhnostno-aktivniye veshstva. Sintez, svoystva, analiz, primeneniye* [Surfactants. A practical handbook]. Petersburg, Professiya Publ., 2005, 240 p.
3. Rustamov M.I., Abbasov V.M., Mamedova T.A., Piriyevev N.N. *Ekologicheskiye problemi Zemli i alternativniye istochniki energii* [Earth's environmental problems and alternative energy sources]. Baku, Azerbaijan, Elm Publ., 2008, 717 p.
4. Del Vecchio A.J., Jungermann E., Basu H.N. Soap produced from high laurate Canola oil-based fatty acids. Pat. 5750481 USA. 1998.
5. Tracy D.J., Li R., Yang J. Amphoteric surfactants having multiple hydrophobic and hydrophilic groups. Pat. 5789371 USA. 1998.
6. Milchert E., Smagowicz A. The influence of reaction parameters on the epoxidation of rapeseed oil with peracetic acid. J. Am. Oil Chem. Soc. 2009, vol. 86, pp. 1227 – 1233.
7. Zonglin Chu, Yujun Feng. Vegetable-derived long-chain surfactants synthesized via a "Green" route. ACS Sustainable Chem. Eng. 2013, vol. 1, pp. 75 – 79.
8. Asadov Z.H., Akhmedova G.A., Rahimov R.A., Nazarov I.Q., Mamedova Kh.A. Sintez i issledovaniye novikh poverhknostno-aktivnikh veshstv na osnove rastitelnikh masel i dietilentriamina [Synthesis and study of new surfactants based on vegetable oils and diethylenetriamine]. *Ukrainskiy khimicheskiy zhurnal — Ukrainian chemical Journal*, 2014, vol. 80, no. 6, pp. 90 – 94.
9. Asadov Z.H., Aga-zade A.D., Zarbaliyeva I.A., Salamova N.V., Akhmedova G.A. Aminniye kompleksi visshikh monokarbonovikh kislot (C_8 , C_9 , C_{16} i C_{18}) i prirodnikh kislotnikh fraktsiy. [Amine complexes of higher monocarboxylic acids (C_8 , C_9 , C_{16} and C_{18}) and natural

- acid fractions]. *Khimicheskiy zhurnal Gruzii — Georgian chemical journal*. 2003, vol. 3, no. 1, pp. 17 – 23.
10. Asadov Z.H., Aga-zade A.D., Zarbaliyeva I.A., Akhmedova G.A. Polucheniye mono-, di- i trietanolaminnykh kompleksov kislotnykh fraktsiy talloвого masla i issledovaniye ikh neftesobirayushikh i dispergiruyushikh svoystv [Obtaining of the mono-, di- and triethanolamine complexes of acid fraction of tall oil and study of their oil-collecting and dispersing properties]. *Khimicheskiy zhurnal Gruzii — Georgian chemical journal*, 2009, vol. 9, no. 3, pp. 211 – 216.
 11. Asadov Z.H., Tantawy A.H., Zarbaliyeva I.A., Rahimov R.A. Petroleum-collecting and dispersing complexes based on oleic acid and nitrogenous compounds as surface-active agents for cleaning thin petroleum films from water surface. *Journal of Oleo Science*, 2012, vol. 61, pp. 621 – 630.
 12. Rahimov R.A., Asadov Z.H. Coconut oil fatty acid ammonium-type salts. *Journal of Molecular Liquids*, 2013, vol. 182, pp. 70 – 75.
 13. Asadov Z.H., Rahimov R.A. Ammonium salts of palm oil fatty acids. *Journal of Oil Palm Research. (Malaysia)* 2013, vol. 25 (3), pp. 336 – 342.
 14. Ali Masiha, Eisa Ebrahimi I., Nasrollah Mahboobi Soofiani, Mahdi Kadivar. Effect of dietary flaxseed oil level on the growth performance and fatty acid composition of fingerlings of rainbow trout. *Food Science and Technology*, 2013, vol. 1(2), pp. 21 – 27.
 15. Jiqu Xu, Hui Gao, Lin Song, Wei Yang, Chang Chen, Qianchun Deng, Qingde Huang, Jin'e Yang, Fenghong Huang. Flaxseed oil and alpha-lipoic acid combination ameliorates hepatic oxidative stress and lipid accumulation in comparison to lard. *Lipids in Health and Disease*. 2013, vol. 12, pp. 58 – 64.
 16. Trifonova M.Yu., Bondarenko S.V., Tarasevich Yu.I. Issledovaniye binarnykh smesey poverkhnostno-aktivnykh veshestv razlichnoy prirodi [Investigation of binary mixtures of surfactants of various nature] *Ukrainskiy khimicheskiy zhurnal-Ukrainian chemical journal*, 2009, vol. 75, no. 1, pp. 28 – 32.
 17. Rosen M.J. Surfactants and interfacial phenomena. 3rd edn. John Wiley and Sons Inc. New York. 2004, 668 p.

Статья поступила в редакцию 9.02.2015 г.

Асадов Зияфеддин Гамид оглы — Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана (Республика Азербайджан, г. Баку, Az 1025, пр.Ходжалы, 30), доктор химических наук, профессор, член-корреспондент НАНА, заведующий лабораторией, специалист в области нефтехимии и химии высокомолекулярных соединений. E-mail: z-asadov@mail.ru.

Ахмедова Гюльнара Аллахверди кызы — Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана (Республика Азербайджан, г. Баку, Az 1025, пр.Ходжалы, 30), доктор химических наук, старший научный сотрудник, главный научный сотрудник лаборатории, специалист в области нефтехимии и химии высокомолекулярных соединений. E-mail: a_gulnara@hotmail.com.

Рагимов Раван Абдуллатиф оглы — Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана (Республика Азербайджан, г. Баку, Az 1025, пр. Ходжалы, 30), кандидат химических наук, ведущий научный сотрудник лаборатории, специалист в области нефтехимии и химии высокомолекулярных соединений. E-mail: revan_chem@mail.ru.

Назаров Играр Гейрат оглы — Бакинский филиал Московского Государственного Университета им. М.В.Ломоносова, (Республика Азербайджан, г. Баку, Бинагадинский р., пос. Ходжасан, ул. Университетская 1. г. Баку), кандидат химических наук, заместитель декана химического факультета, специалист в области нефтехимии. E-mail:igrar.nazarov@msu.az.

Гусейнова Хурман Акиф кызы — Институт нефтехимических процессов НАН Азербайджана (Республика Азербайджан, г. Баку, Az 1025, пр. Ходжалы, 30), старший научный сотрудник лаборатории, специалист в области нефтехимии. E-mail: xuraman_akifli@hotmail.com.

Synthesis and investigation of ammonium salts based on acid fraction of linseed oil

Z. H. Asadov, G. A. Ahmadova, R. A. Rahimov, I. G. Nazarov, Kh. A. Huseynova

Ammonium salts of acid fraction derived from linseed oil by alkaline hydrolysis have been obtained. By IR- and PMR spectroscopy methods the composition and structure of the obtained products were identified. By tensiometric measurements a high surface-activity of the synthesized salts at the air – water surface was established and some of their colloidal-chemical parameters (critical micelle concentration, effectiveness of surface tension reduction, surface excess concentration, area per molecule at the interface, changes of Gibbs free energies of adsorption and micellization) were calculated. Regularities of these parameters changing in dependence of nature of the hydrophilic groups of surfactants have been found. By laboratory tests on the example of thin films of crude oil on the surface of water of varying mineralization degree (distilled, fresh and sea) petroleum-collecting and petroleum-dispersing capacities of the synthesized salts have been studied.

Keywords: surfactant, ammonium salt, micellization, petroleum-collecting.

***Asadov Ziyafaddin Hamid ogly** — Institute of Petrochemical Processes of NASA (Azerbaijan Republic, Baku, Az1025, 30, Khojaly ave), Dr Sci (Chem), professor, correspondent member of NASA, head of laboratory. Specialist in the field of petrochemistry and chemistry of highmolecular compounds. E-mail: z-asadov@mail.ru.*

***Ahmadova Gulnara Allahverdi gyzy** — Institute of Petrochemical Processes of NASA (Azerbaijan Republic, Baku, Az1025, 30, Khojaly ave), Dr Sci (Chem), senior scientific researcher, chief scientific researcher of laboratory. Specialist in the field of petrochemistry and chemistry of highmolecular compounds. E-mail: a_gulnara@hotmail.com.*

***Rahimov Ravan Abdullatif ogly** — Institute of Petrochemical Processes of NASA (Azerbaijan Republic, Baku, Az1025, 30, Khojaly ave), PhD (chem.), leading scientific researcher of laboratory. Specialist in the field of petrochemistry and chemistry of highmolecular compounds. E-mail: revan_chem@mail.ru.*

***Nazarov Igrar Geyrat ogly** — Baku branch of Moscow State University after M.V.Lomonosov (Azerbaijan Republic, Baku, Binagadi, Hodjasan, University street, 1), PhD (chem.), deputy dean of the faculty of chemistry. Specialist in the field of petrochemistry. E-mail: igrar.nazarov@msu.az.*

***Huseynova Khuraman Akif gyzy** — Institute of Petrochemical Processes of NASA (Azerbaijan Republic, Baku, Az1025, 30, Khojaly ave), candidate of chemical sciences, senior scientific researcher of laboratory. Specialist in the field of petrochemistry. E-mail: xuraman_akifli@hotmail.com.*