

УДК 678.01:54:678.55

**ТЕМПЕРАТУРЫ ДЕГИДРАТАЦИИ  
ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЕВЫХ ЭФИРОВ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ  
ЖИРНЫХ КИСЛОТ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ**

*M. X. Глузман, B. I. Дашевская, P. G. Заславская*

Полиэтиленоксиды (полиэтиленгликоли) и их производные можно идентифицировать по температурам помутнения. Эти критические равновесные точки, характеризующие начало распада гидратов полимергомологов [1, 2], с нашей точки зрения, правильнее называть температурами дегидратации.

При добавлении электролитов к водным растворам полиэтиленоксидов и их эфиров наблюдается понижение температур дегидратации. Ряд авторов изучали влияние электролитов на температуру дегидратации полиэтиленгликолевых эфиров фенолов [3—10], кислот и спиртов [11—15]. Было установлено, что с увеличением ионной силы в ряду одного электролита температура дегидратации понижается.

Имеется ряд работ, посвященных изучению влияния примесей на температуру дегидратации полиэтиленгликолевых производных [10, 16, 17]; в этих работах показано, что температура дегидратации понижается при добавлении минеральных кислот, оснований и солей и повышается при добавлении анионных и катионных поверхностно-активных веществ.

Цель настоящего исследования — изучение влияния на температуру дегидратации (ТД) полиэтиленгликолевых эфиров высокомолекулярных жирных кислот природы ацильного остатка, длины полиэтиленоксидной цепи, концентрации полимера в растворе, добавок полиэтиленоксида, высылающего действия ряда электролитов разной ионной силы и связи между гидрофильно-липофильным балансом и ТД.

**Экспериментальная часть и результаты**

Получение и очистка полиэтиленгликолевых эфиров высокомолекулярных жирных кислот, а также метод определения их ТД описаны нами ранее [18—20]. Полноту отделения полиэтиленоксида контролировали хроматографически [21].

Для изучения влияния природы ацильного остатка и длины полиэтиленоксидной цепи проводили определение ТД полиоксиэтиленстеаратов с числом оксиэтиленовых групп 27, 40, 60, 66, 98, 134 и 160; полиоксиэтиленолеатов с числом оксиэтиленовых групп 20, 30 и 40 и полиоксиэтиленпальмитатов — 20, 30 и 40 в интервале концентраций 1—70 вес.%. Влияние природы электролита изучали на полиоксиэтиленстеарате-40. В качестве электролитов были испытаны хлориды, сульфаты, бромиды, иодиды, нитраты и фосфаты натрия и калия.

Влияние гидрофобной части молекулы на ТД. Поскольку увеличение длины гидрофобной части кислотного радикала эквивалентно уменьшению числа оксиэтиленовых звеньев, можно ожидать, что при равном числе последних ТД будет понижаться по мере увеличения молекулярного веса кислоты. Такое явление действительно наблюдается в ряду полиэтиленгликолевых производных спиртов. Интерпретируя данные, полученные Бригли, Смитом и Стиртоном [15], мы можем констатировать обратную линейную зависимость ТД от числа углеродных атомов в спиртах (рис. 1). Что касается полиэтиленгликолевых эфиров кислот, то и по

литературным данным относительно ТД в водных растворах [12] и из наших определений, проведенных в растворах электролитов, следует, что наблюдается аномальное повышение ТД с увеличением длины углеводородной цепи. Объяснение, данное Шенфельдом [12], что аномалия вызвана наличием примесей диэфиров, нельзя признать убедительным, так как при этом нужно еще добавочное необоснованное допущение о прогрессирующем увеличении содержания диэфира с ростом углеводородной цепи.

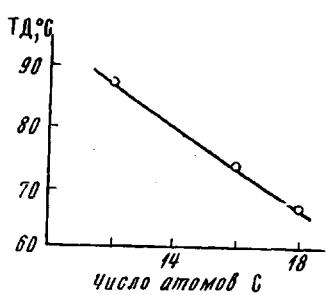


Рис. 1. Зависимость ТД от числа углеродных атомов гидрофобного остатка

Вышеизложенное (определение проводили в 20%-ном растворе NaCl). Эта закономерность сохраняется до значения коэффициента полимеризации 100. При увеличении числа оксиэтиленовых звеньев до 130 и 160 ТД подвергается малым изменениям в области высоких концентраций (рис. 2, а).

По-видимому, для полиэтиленгликоловых эфиров стеариновой кислоты при коэффициенте полимеризации оксиэтиленовой цепи 130, влияние на ТД гидрофобной и гидрофильной частей молекулы поверхностно-активного вещества уравновешивается. При еще большем количестве оксиэтиленовых звеньев эфир стеариновой кислоты ведет себя как чистый полиэтиленоксид.

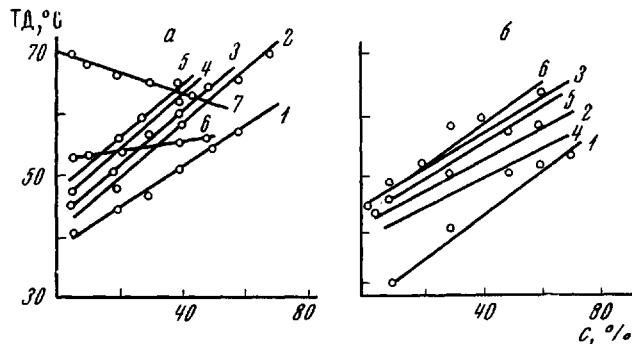


Рис. 2. Влияние концентрации эфиров полиэтиленгликоля на ТД:

а — полиоксиэтиленстеараты с числом оксиэтиленовых групп: 1 — 27; 2 — 40; 3 — 60; 4 — 66; 5 — 98; 6 — 134; 7 — 160; б — полиоксиэтиленолеаты (1—3) и полиоксиэтиленпальмитаты (4—6) с числом оксиэтиленовых групп 20 (1; 4), 30 (2, 5) и 40 (3; 6)

При одинаковой длине полиэтиленоксидной цепи производные олеиновой кислоты характеризуются более низкими значениями ТД по сравнению с соответствующими производными стеариновой кислоты в широком интервале концентраций (1—20%). Это наблюдение, согласующееся с данными Шенфельда [12], можно объяснить менее выраженной способностью ненасыщенной кислоты к гидратации.

При отделении от полиэтиленгликолевых эфиров высокомолекулярных жирных кислот полиэтиленоксида (гидрофильной примеси) наблюдается значительное понижение ТД (на 15–20°).

Влияние электролитов на ТД. Из испытанных нами 14 электролитов — калиевых и натриевых солей соляной, серной, бромисто-водородной, иодистоводородной и фосфорной кислот — в присутствии двух последних полиоксистеарата-40 не дегидратировался из водных растворов.

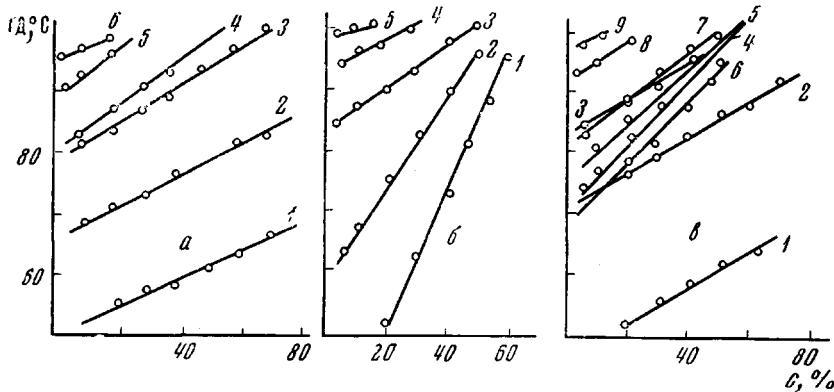


Рис. 3. Влияние на ТД концентрации полиоксистеарата-40 и ионной силы водных растворов NaCl (1–3) и NaBr (4–6) (а); NaNO<sub>3</sub> (б) и солей калия (в):

а: 1 — 4,3 (NaCl); 2 — 1,9 (NaCl); 3 — 0,9 (NaCl); 4 — 2,4 (NaBr); 5 — 1,1 (NaBr); 6 — 0,5 (NaBr); б: 1 — 7,8; 2 — 5; 3 — 2,9; 4 — 1,3; 5 — 0,6; в: 1 — 3,3 (KCl); 2 — 1,5 (KCl); 3 — 0,7 (KCl); 4 — 5,4 (KBr); 5 — 3,6 (KBr); 6 — 3,3 (KNO<sub>3</sub>); 7 — 2,5 (KNO<sub>3</sub>); 8 — 1,1 (KNO<sub>3</sub>); 9 — 0,5 (KNO<sub>3</sub>)

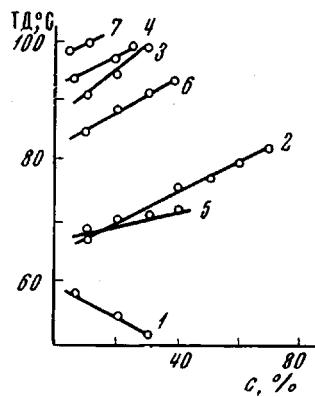


Рис. 4. Влияние концентрации полиоксистеарата-40 и водных растворов солей Нa и К на ТД:

1 — 5%-ный Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 2 — 10%-ный NaCl; 3 — 10%-ный NaBr; 4 — 10%-ный NaNO<sub>3</sub>; 5 — 5%-ный K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 6 — 5%-ный KCl; 7 — 5%-ный NaNO<sub>3</sub>.

Увеличение ионной силы электролита вызывает линейное уменьшение ТД полиэтиленгликолевых эфиров высокомолекулярных жирных кислот (рис. 3).

Эти данные хорошо согласуются с представлениями о том, что в растворе имеет место гидратная конкуренция между электролитом и неионным поверхностно-активным веществом. При больших концентрациях

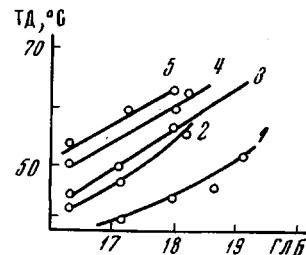


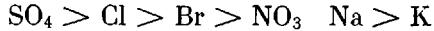
Рис. 5. Влияние ГЛБ на ТД в водном растворе NaCl с ионной силой 4,3

Концентрация полиоксистеарата-40 (вес.-%): 1 — 10; 2 — 20; 3 — 30; 4 — 40; 5 — 50

электролита на долю полиэтиленгликолевых эфиров кислот приходится меньшее количество воды и надо затратить меньше тепла для разрушения гидратной оболочки. Это обнаруживается по относительно низким значениям ТД.

Резко выраженная склонность сульфатного иона к гидратации настолько сказывается на дегидратации полиоксиэтиленстеарата-40, что уже при 5%-ной концентрации сульфата натрия наблюдается необратимое расслоение на две фазы.

Как следует из рис. 3 и 4, по силе высылающего действия анионы и катионы могут быть расположены в лиотропный ряд:



Из приведенной зависимости ТД от числа оксиэтиленовых групп следует, что ТД может быть использована для определения гидрофильно-липофильного баланса (ГЛБ) поверхностно-активных веществ. Мы рассчитали значения ГЛБ для синтезированных соединений, и полученные результаты нанесли на график в системе координат ТД — ГЛБ. Полученные данные приведены на рис. 5. Из приведенных данных следует, что в области концентраций 5—50% полиоксиэтиленстеарата-40 наблюдается линейная зависимость между рассчитанными значениями ГЛБ [12, 22] и температурой дегидратации.

При любых концентрациях электролитов ТД растет линейно с увеличением концентрации полимера в растворе, что может быть использовано для количественного определения полиэтиленгликолевых эфиров высокомолекулярных жирных кислот. Методом наименьших квадратов рассчитаны значения уравнений прямых (таблица).

**Уравнения прямых, выражающие зависимость температуры дегидратации от концентрации полиэтиленгликолевых эфиров жирных кислот в водных растворах NaCl ионной силы 4,3**

Эфир	Коэффициент полимеризации эфира	Уравнение прямой	Эфир	Коэффициент полимеризации эфира	Уравнение прямой
Полиоксиэтilen стеарат	27	$y = 0,30x + 38,28$	Полиоксиэтilen-олеат	20	$y = 0,37x + 29,00$
	40	$y = 0,27x + 47,55$		30	$y = 0,25x + 41,82$
	60	$y = 0,37x + 43,70$		40	$y = 0,30x + 45,10$
	66	$y = 0,32x + 46,92$			
	98	$y = 0,28x + 48,84$	Полиоксиэтilen-пальмитат	20	$y = 0,27x + 38,40$
	134	$y = 0,10x + 51,40$		30	$y = 0,33x + 42,03$
	160	$y = -0,16x$		40	$y = 0,29x + 44,47$

### Выводы

1. Установлена симбатная зависимость температуры дегидратации от концентрации полиэтиленгликолевых эфиров высокомолекулярных жирных кислот и антибатная зависимость от ионной силы электролитов (хлориды, бромиды, нитраты, сульфаты натрия и калия).

2. Показана прямолинейная зависимость температуры дегидратации исследуемых эфиров от длины гидрофильной и гидрофобной части молекулы.

3. По силе высылающего действия катионы и анионы могут быть расположены в ряд  $\text{SO}_4 > \text{Cl} > \text{Br} > \text{NO}_3 > \text{Na} > \text{K}$ .

4. Найдена линейная зависимость между гидрофильно-липофильным балансом и температурой дегидратации для ряда полиоксиэтиленгликолевых эфиров стеариновой кислоты в области концентраций 10—50%.

Харьковский химико-фармацевтический  
институт

Поступила в редакцию  
15 VII 1968

## ЛИТЕРАТУРА

1. M. Rösch, Fette, Seifen, Anstrichmittel, **59**, 747, 1957.
2. K. Boedeker, Kolloid-Z., **94**, 161, 1941.
3. M. J. Schick, J. Colloid. Sci., **17**, 801, 1961.
4. W. N. MacLay, J. Colloid. Sci., **11**, 272, 1956.
5. K. Kuriyama, Kolloid-Z. und Z. für Polymere, **181**, 144, 1962.
6. T. D. Doscher, G. E. Meyers, D. C. Atkins, J. Colloid. Sci., **6**, 223, 1951.
7. Ch. E. Collwell, S. M. Liven good, J. Soc. Cosmetic Chemist., **13**, 201, 1962.
8. B. Würzschmitt, Z. analyt. Chem., **130**, 105, 1950.
9. A. Cerault, Bull. Soc. pharmacia Marcscille, **11**, 246, 263, 269, 279, 1962.
10. H. K. Livingston, J. Colloid. Sci., **9**, 365, 1954.
11. C. M. Knowles, F. Kuprin, Proc. Chem. Sec. Manuf. Assoc., 1953, 175.
12. Н. Шенфельд, Неионные моющие средства, изд-во «Химия», 1965, стр. 113.
13. R. R. Bennerito, W. S. Singleton, J. Amer. Oil Chemists Soc., **33**, 364, 1956.
14. C. Glasmann, K. Mafnchen, J. Colloid Sci., **9**, 365, 1954.
15. A. N. Wrigley, F. D. Smith, A. J. Stirton, J. Amer. Oil Chemists Soc., **34**, 39, 1957.
16. M. H. Weiden, L. B. Norton, J. Colloid. Sci., **8**, 606, 1953.
17. M. Aoki, J. Yawata, J. Pharm. Soc. Japan, **79**, 516, 1959.
18. М. Х. Глузман, Б. И. Дашевская, Фармацевт. ж., 1965, № 2, 13.
19. М. Х. Глузман, Б. И. Дашевская, Г. М. Фридман, Мед. пром-сть СССР, 1965, № 5, 16.
20. М. Х. Глузман, Б. И. Дашевская, Г. М. Фридман, Ж. прикл. химии, **38**, 2319, 1965.
21. M. E. Ginn, C. L. Church, J. C. Harris, Analyt. Chem., **33**, 143, 1961.
22. W. Griffin, Amer. Perfumer and Essent. Oil Rev., **65**, 26, 1955.

---

## DEHYDRATION TEMPERATURES OF POLYETHYLENEGLYCOLE ESTERS OF HIGH MOLECULAR FATTY ACIDS IN AQUEOUS SOLUTIONS

*M. Kh. Gluzman, B. I. Dashevskaya, R. G. Zaslavskaya*

### Summary

Effects of nature of acyl group, length of polyethyleneoxide chain, polymer concentration, addition of polyethyleneoxide, salting-out effects of electrolytes with different ionic strength on dehydration temperature of polyethyleneglycole ethers of high molecular fatty acids have been studied. Linear dependence of the dehydration temperature on the polymer concentration and on solution ionic strength has been established. Linearity between hydrophobic-hydrophylic balance and dehydration temperature for the derivatives of stearic acid in concentration range 10—50% has been shown.