

ПОЛУЧЕНИЕ ТЕКСТИЛЬНО-ВСПОМОГАТЕЛЬНОГО ВЕЩЕСТВА НА ОСНОВЕ ГАЛОГЕНИДА ТЕТРААЛКИЛАММОНИЯ*

SYNTHESIS OF TEXTILE AUXILIARY SUBSTANCE BASED ON TETRAALKYLAMMONIUM HALOGENIDE

Е.А. КУЗЬМИЧЕВА, М.С. КАЛУГИНА, А.П. МИХАЙЛОВСКАЯ, С.С. ЛЫСОВА

E.A. KUZMICHEVA, M.S. KALUGINA, A.P. MIKHAILOVSKAYA, S.S. LYSOVA

(Санкт-Петербургский государственный университет промышленных технологий и дизайна)

(Saint-Petersburg State University of Technology and Design)

E-mail: mykhanya@yandex.ru

Статья посвящена разработке технологии получения бромида триэтилдодециламмония, который может использоваться в качестве интенсификатора крашения при колорировании текстильных материалов на основе целлюлозы. Изучено влияние температуры, химической природы субстрата и применение катализатора на получение четвертичной аммониевой соли реакцией алкилирования третичного амина и его гидрохлорида. Идентификация продуктов реакции проведена методами УФ и ИК спектроскопии. Проведенные исследования позволили определить оптимальную температуру (165°C) синтеза и сократить время реакции до 20 мин. Установлено, что субстратом может являться и триэтиламин, и его гидрохлорид. Также проиллюстрирован интенсифицирующий эффект четвертичной аммониевой соли при крашении различных целлюлозных волокон активными красителями.

The paper investigates the synthesis of triethyldodecyl ammonium bromide. This ammonium salt can be used in the coloring of textile cellulose-based materials as a dyeing intensifier. Triethyldodecyl ammonium bromide was synthesized from alkylation reaction between triethylamine/hydrochloride triethylamine and dodecyl bromide, its structure was characterized by spectrometry analyses (FTIR, UV). The effect of temperature, substrate structure, and the use of a catalyst on the reaction were studied. The optimal synthesis temperature and the reaction time were determined. Cellulose fibers dyed with active dyes possessed excellent color parameters (lightness, color axes, color intensity).

Ключевые слова: бромид триэтилдодециламмония, алкилирование, интенсификатор, крашение, текстильные материалы, поверхностно-активные вещества.

Keywords: triethyldodecylammonium bromide, alkylation, intensifier, dyeing, textile materials, surfactants.

* Работа выполнена на кафедре химических технологий имени проф. А.А. Хархарова Санкт-Петербургского государственного университета промышленных технологий и дизайна в рамках программы "Приоритет-2030".

Как известно, четвертичные аммониевые соли (ЧАС) – это соединения, содержащие положительно заряженный атом азота, ковалентно связанный с четырьмя органическими радикалами. В отличие от самого иона аммония (NH_4^+) и катионов первичного, вторичного или третичного аммония, четвертичные катионы аммония постоянно заряжены независимо от pH среды (раствора). Если хотя бы один из радикалов четвертичного катиона аммония содержит более 10 атомов углерода, а анионом является ион галогена (Cl^- , Br^- , I^-), то такие ЧАС относятся к поверхностно-активным веществам катионного типа (КПАВ), которые широко применяются в текстильной промышленности как смачиватели, пенообразователи, солиubilизаторы, эмульгаторы, выравниватели окраски [1], [2].

В ранее проведенных исследованиях установлено, что галогениды тетраалкиламмония обладают интенсифицирующим действием в процессах колорирования текстильных материалов из натуральных и синтетических волокон. Например, использование хлорида триэтилбензиламмония при колорировании полиэфирных материалов позволяет проводить процессы при температуре, не превышающей 100°C , с получением интенсивных и устойчивых окрасок, что предопределяет возможность экономии тепловой и электрической энергии [3]. Технология крашения полипропиленового волокна из водных растворов бромид диметилдодецилбензиламмония и дисперсного красителя лишена тех сложностей, которые сопровождают их окрашивание в массе, значительно расширяет цветовую гамму полученных окрасок, позволяет сохранять ценные свойства волокнообразующего полимера [4]. Практический интерес представляет совмещенная технология крашения и биостойкой отделки целлюлозных волокнистых материалов, когда специфические свойства бромид диметилдодецилбензиламмония проявляются в придании текстилю устойчивости к микроорганизмам [5]. Известно, что многие ЧАС обладают антисептическими свойствами [6...8].

Следует отметить, что интенсификаторы крашения на основе ЧАС в отличие от традиционных интенсификаторов характеризуются низкой токсичностью [9], что позволяет разрабатывать безопасные для человека и окружающей среды технологии крашения текстильных материалов различного волокнистого состава.

Однако на сегодняшний день существует проблема, связанная с тем, что ассортимент галогенидов тетраалкиламмония российского производства сильно ограничен. Согласно каталогам российских производителей химических веществ доступны две ЧАС из ряда исследованных в качестве интенсификаторов крашения: хлорид триэтилбензиламмония, который применяется в очистке сточных вод [10], и бромид триметилцетиламмония, используемый в изготовлении моющих средств [11]. Поэтому актуальной задачей является разработка технологии получения галогенидов тетраалкиламмония, являющимися текстильно-вспомогательными веществами.

Анализ литературы в области методов синтеза ЧАС [12] позволил выделить два способа: одностадийный метод получения реакцией первичных аминов с метилхлоридом в присутствии щелочи и двухстадийный процесс, основной стадией которого является реакция метилирования алкамина формальдегидом в среде органического растворителя [13].

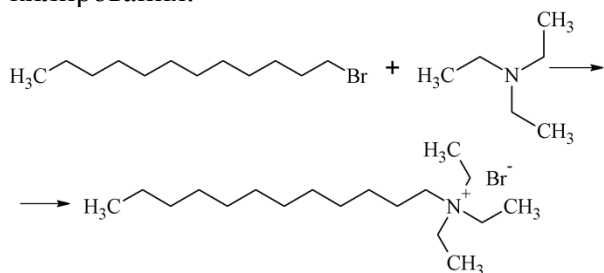
Для устранения недостатков выбранных способов, а именно применения формальдегида и получения хлорида натрия в качестве побочного продукта, целесообразным способом получения галогенида триэтилалкиламмония является алкилирование триэтиламина или его соли алкилгалогенидом.

Цель настоящей работы – изучение процесса синтеза галогенида триэтилалкиламмония в зависимости от химической природы субстрата, температуры основной реакции и присутствия катализатора, а также оценка интенсифицирующего действия полученного вещества в процессах крашения целлюлозных волокон активными красителями.

Экспериментальная часть

Синтез бромида триэтилдодециламмония.

В основе способа получения бромида триэтилдодециламмония лежит реакция алкилирования:



Эксперимент 1 заключается в том, что в качестве субстрата использовали не третичный амин, а его гидрохлорид. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружали 19,85 мл бромистого додецила и 11 г гидрохлорида триэтиламина при температуре 0 °С. Температуру поднимали до определенной температуры, продолжительность синтеза составила 60 мин. После окончания реакции реакционную смесь охлаждали до 0 °С, полученный осадок фильтровали и сушили над хлористым кальцием. С целью установления оптимальной температуры синтеза эксперимент проводили при 125, 145 и 165 °С.

Эксперимент 2 отличается от эксперимента 1 тем, что в качестве субстрата использовали третичный амин. В круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником и мешалкой, загружали 28,65 мл бромистого додецила и 16 мл полученного триэтиламина при температуре 0 °С. Температуру поднимали до 165 °С, продолжительность синтеза – 60 мин. После окончания реакции смесь продуктов охлаждали до 0 °С.

Эксперимент 3 отличается от эксперимента 1 тем, что в реакционную смесь добавляли катализатор. В реакционную колбу вместе с бромистым додецилом и гидрохлоридом триэтиламина загрузили 0,05 г хлорида алюминия. Температура синтеза – 165 °С.

Идентификация продуктов синтеза

Идентификацию полученных продуктов проводили спектральными методами анализа. УФ-спектры поглощения растворов

полученных веществ в области 190...220 нм регистрировали на спектрофотометре Shimadzu UV 2700 (растворитель – дистиллированная вода, кварцевые кюветы – 10 мм). Измерения проводили при 25 °С с термоэлектрическим контролем температуры ($\pm 0,1$ °С). Для получения ИК-спектров использовали спектрометр с преобразованием Фурье FTIR-8400S (Shimadzu). Исследуемые образцы высушивали над хлористым кальцием, растирали, смешивали с микрокристаллическим бромидом калия в пропорции ~1:30 и прессовали в виде таблеток.

Определение колористических показателей окраски

Цветовые характеристики: коэффициент отражения и координаты цвета в системе CIELab определяли на спектрофотокориметре Color15 фирмы GretagMacbeth при стандартном источнике освещения. По коэффициенту отражения окрашенного образца при максимуме спектральной кривой оценивали интенсивность окраски как функцию ГКМ.

Результаты и их обсуждение

Первичную оценку продуктов реакции проводили визуально. Продукт, полученный при 125 °С, представляет собой белые кристаллы, при 145 °С – светло-желтые, при 165 °С – коричневые. Все полученные вещества хорошо растворяются в воде, что отвечает заданным требованиям. Очистку полученных продуктов реакции проводили методом перекристаллизации из диэтилового эфира.

Для идентификации продуктов реакции использовали методы ИК- и УФ-спектроскопии, которые являются одними из самых распространенных спектроскопических методов для изучения адсорбции ЧАС. Согласно литературным данным полосы валентных колебаний С–Н метильных и метиленовых групп являются одними из наиболее стабильных в спектре и проявляются в области 2700...3100 см⁻¹, поэтому по характеру спектра в этой области можно судить об изменении структуры соли аммония [14]. ЧАС поглощают УФ-свет в области 200...210 нм, так максимум полосы поглощения УФ-спектра ЧАС с ароматичес-

ким радикалов соответствует длине волны 208 нм [15].

В ИК-спектрах всех полученных веществ можно выделить три области: область валентных колебаний С–Н и С–N связей, область деформационных колебаний С–С и С–Н связей, а также низкочастотную область, в которой проявляются колебания связи галогена. Значения частот, при которых проявляются основные полосы поглощения, соответствуют литературным данным. ИК-спектры гидрогалогенидов третичного амина (субстрата) и галогенидов тетраалкиламмония (продукта реакции) согласно экспериментальным и литературным данным имеют схожий характер. Однако сравнение ИК-спектра субстрата с ИК-спектрами продуктов реакции показало, что реакция при 125 и 145 °С не прошла. При 165 °С получено вещество, структура которого изменилась. Это подтверждает характер и значения частот полос поглощения при 2900...2700 см⁻¹ и в области "отпечатков пальцев" (рис. 1 – ИК-спектры субстрата (1) и продукта реакции, полученного при 165 °С (2)).

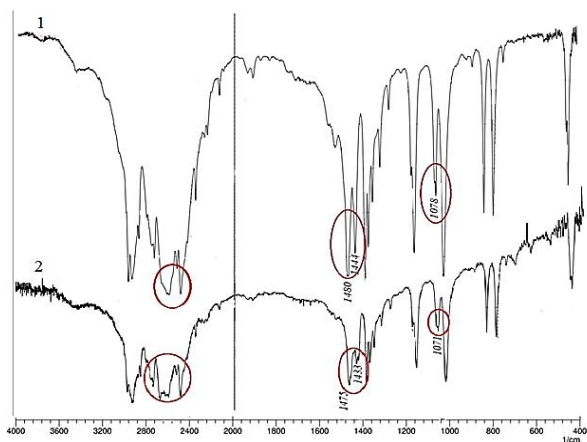


Рис. 1

ИК-спектры продуктов реакций, полученных по экспериментам 2 (алкилированием триэтиламина) и 3 (в присутствии катализатора) также имеют изменения в областях 2900...2700, 1480...1475 и 1080...1070 см⁻¹, что свидетельствует о получении ЧАС.

Для идентификации продуктов реакции по УФ-спектрам в качестве образца сравне-

ния использовали бромид триметилдодecilаммония производства Sigma-Aldrich (чистота 99%). На рис. 2 представлены спектры поглощения водного раствора бромида триметилдодecilаммония с разной концентрации.

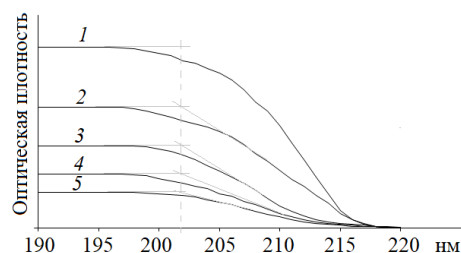


Рис. 2

Как видно из рис. 2 (УФ-спектры водного раствора бромида триметилдодecilаммония производства Sigma-Aldrich (чистота 99 %) с разной концентрацией [г/л]: 1 – 1,0; 2 – 0,8; 3 – 0,6; 4 – 0,4; 5 – 0,2), УФ-спектры водных растворов бромида триметилдодecilаммония не имеют максимумов полос поглощения, а характеризуются "плечом" в области 200...220 нм.

На рис. 3 (1 – субстрат; 2 – эксперимент 1, 125 °С; 3 – эксперимент 1, 145 °С; 4 – эксперимент 2, 165 °С; 5 – эксперимент 1, 165 °С) представлены УФ-спектры поглощения водных растворов субстрата и продуктов реакций, полученных по экспериментам 1 и 2.

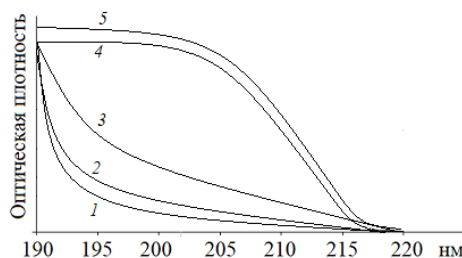


Рис. 3

Характер УФ-спектров подтверждает ранее сделанный вывод об оптимальной температуре синтеза 165 °С. При этой температуре образуется ЧАС в результате алкилирования триэтиламина (по эксперименту 2) и его гидрохлорида (по эксперименту 1).

На рис. 4 представлены УФ-спектры продуктов реакций, полученных с применением катализатора (эксперимент 3) (1 – субстрат; 2 – 10 мин, 3 – 20 мин, 4 – 30 мин.).

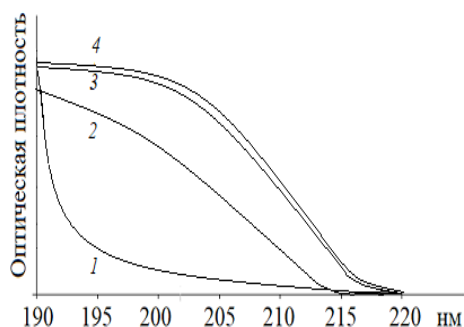


Рис. 4

На основе анализа рис. 4 можно сделать вывод, что с помощью хлорида алюминия продолжительность процесса алкилирования можно сократить до 20 мин.

Полученную ЧАС можно использовать в качестве интенсификатора крашения целлюлозных волокнистых материалов. Интенсифицирующий эффект галогенида тетраалкиламмония иллюстрируют колористические показатели полученных окрасок. В табл. 1 представлены координаты цветности в системе CIELab и показатели интенсивности окраски различных целлюлозных волокон, окрашенных с применением интенсификатора и без него, по периодическому способу.

Таблица 1

Образец	Reactive Red 35					Reactive Blue 13				
	L	a	b	R,%	K/S	L	a	b	R,%	K/S
Хлопок										
с ЧАС	57,1	42,0	-1,8	10,14	3,98	57,2	2,6	-6,7	11,05	3,58
без ЧАС	71,8	31,2	-0,8	32,47	0,70	70,2	3,4	-3,2	31,10	0,76
Лен										
с ЧАС	60,6	42,8	-5,4	16,26	2,16	50,5	1,0	-10,0	13,67	2,73
без ЧАС	75,7	14,6	-0,6	42,61	0,39	72,8	-1,8	-9,0	38,76	0,48
Крапива										
с ЧАС	40,8	40,4	-6,2	5,31	8,44	41,2	0,3	-15,4	9,01	4,59
без ЧАС	60,0	11,4	-3,1	24,15	1,19	59,4	-0,5	-7,0	24,67	1,15
Конопля										
с ЧАС	37,8	38,6	-3,2	4,35	10,52	40,8	0,7	-15,2	9,50	4,31
без ЧАС	54,1	13,5	-0,4	18,40	1,81	57,4	0,1	-4,2	29,5	0,84

Примечание. L – мера светлоты (от 0 до 100, от темного до светлого); a – положение цвета от зеленого до красного; b – положение цвета от синего до желтого; R – коэффициент отражения; K/S – интенсивность окраски, $F(R) = (1-R)^2/(2R)$, где R в долях.

По представленным данным видно, что интенсивность окраски на всех волокнах, технология крашения которых предусматривала применение галогенида тетраалкиламмония, значительно выше по сравнению с образцами, обработанных без добавления интенсификатора. Об этом свидетельствуют значения координаты светлоты L и коэффициенты отражения R. Самыми низкими значениями интенсивности окраски (K/S) обладают образцы льняного волокна. Например, интенсивность окраски льняного волокна, окрашенного красителем Reactive Red 35 с применением ЧАС, составляет всего 2,16, что в 5 раз меньше показателя интенсивности окраски конопляного волокна, обработанного в аналогичных условиях. Это можно объяснить жесткостью, вы-

сокой степенью полимеризации и присутствием в составе льна помимо целлюлозы примесей, таких как лигнин и восковые вещества. Однако если сравнивать образцы льняного волокна, окрашенного с применением интенсификатора и без него, то значения K/S увеличиваются в 6 раз (выше, чем у хлопкового волокна) как для монохлортриазинового, так и для винилсульфонового красителя. Наибольшие показатели интенсивности окраски волокон из крапивы и конопля (8,44...10,52) объясняются наличием природной окраски.

На наш взгляд, механизм интенсифицирующего действия аммониевых солей при крашении целлюлозных волокон обусловлен их сольватирующим действием по отношению к

биополимеру. Механизм взаимодействия ЧАС и целлюлозного волокна, при котором создаются условия для активизации процесса сорбции активных красителей и повышения степени их ковалентной фиксации, обсуждается в работе [16].

ВЫВОДЫ

1. На основе литературного анализа было выделено два способа получения четвертичных аммониевых солей, которые легли в основу разработки технологии получения бромид триэтилдодециламмония. Технология заключается в алкилировании триэтиламина или его соли бромистым додецилом.

2. Используя методы ИК- и УФ-спектроскопии, установлено, что для проведения реакции необходимо нагревать реакционную смесь до 165 °С, при этом в качестве субстрата можно использовать третичный амин, и его гидрохлорид. Применение катализатора в реакции алкилирования позволяет сократить продолжительность синтеза до 20 мин.

3. На примере крашения различных целлюлозных волокон (хлопок, лен, крапива, конопля) проиллюстрирован интенсифицирующий эффект аммониевой соли: интенсивность окраски увеличивается в 5...7 раз.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поверхностно активные вещества и композиции / Под ред. М. Ю. Плетнева. – М.: "Кламель", 2002.

2. Ланге К.Р. Поверхностно-активные вещества: синтез, свойства, анализ, применение. – СПб.: Профессия, 2005.

3. Михайловская А.П., Серова Н.Е., Киселев А.М. Использование четвертичных аммониевых соединений для интенсификации процесса крашения полиэфирных волокон // Изв. вузов. Технология легкой промышленности. – 2011, № 1. С. 57...61.

4. Михайловская А.П., Серенко М.С. Крашение полипропиленового волокна дисперсными красителями с применением четвертичных аммониевых солей // Химическая технология. – 2015, № 2. С.95...99.

5. Калугина М.С., Михайловская А.П., Zaboriski M., Киселев А.М. Придание биостойкости хлопчатобумажной пряже в процессе крашения активными красителями // Дизайн. Технология. Материалы. – 2016, № 2. С. 46...49.

6. Jennings M.C., Minbiole K.P.C., Wuest W.M. Quaternary ammonium compounds: an antimicrobial mainstay and platform for innovation to address bacterial resistance // ACS Infect. – 2016. P. 288...303.

7. Zhang C., Cui F., Zeng G., Jiang M., Yang Z., Yu Z., Zhu M., Shen L. Quaternary Ammonium Compounds (QACs): A Review on Occurrence, Fate and Toxicity in the Environment // J. Sci. Total Environ. – 2015. P. 352...362.

8. Gilbert P., Moore L. Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet // Journal of Applied Microbiology. – 2005. P. 703...715.

9. Михайловская А.П., Лозинская Е.Ю., Спицкий С.В., Киселев А.М. Использование низкотоксичных органических соединений для интенсификации процесса крашения полиэфирных волокон // Вестник Санкт-Петербургск. гос. ун-та технологии и дизайна. – 2009, № 3 (18). С.33...36.

10. Абрашистов Я.М., Дмитриев Ю.К., Ахметзянова Р.Ш., Скачко А.С. Способ очистки сточных вод от хлорорганических соединений / Патент РФ № 2187464. – Оpubл. 20.09.2002.

11. Прэстли С.К., Ван-Вууре А. Композиция для ухода за волосами / Патент РФ № 2350312. – Оpubл. 27.03.2009.

12. Кузьмичева Е.А., Елохин И.В. Синтез четвертичных аммониевых солей // Вестник молодых ученых Санкт-Петербургск. гос. ун-та технологии и дизайна. – 2022, № 1. С.13...19.

13. Николаев П.В., Козлов Н.А., Петрова С.Н. Основы химии и технологии производства моющих средств. – Иваново: Иван. гос. хим.-технол. ун-т., 2007. 116 с.

14. Grenoble Z., Baldelli S. Adsorption of the Cationic Surfactant Benzyldimethylhexadecyl-ammonium Chloride at the Silica–Water Interface and Metal Salt Effects on the Adsorption Kinetics // The Journal of Physical Chemistry. – 2012. V. 117, № 1. P. 259...272.

15. Duman O., Ayrançi E. Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy // Journal of Hazardous Materials. – 2010. V. 174, № 1. P. 359...367.

16. Михайловская А.П., Серова Н.Е., Калугина М.С., Киселев А.М. Оценка интенсифицирующего эффекта четвертичных аммониевых солей в процессе крашения целлюлозных материалов активными красителями // Журнал прикладной химии. – 2014. Т. 87. Вып. 1. С. 114...119.

REFERENCES

1. Surfactants and compositions / edited by M. Y. Pletnev. – М.: "Klavel", 2002. 701 p.

2. Lange K. R. Surfactants. A Practical Handbook. – Munich, 1999. 237 p.

3. Mikhailovskaya A.P., Serova N.E., Kiselev A.M. The use of quaternary ammonium compounds for the intensification of the dyeing process of polyether fibers // Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya

Tekhnologiya Legkoi Promyshlennosti. - 2011, 1. P.57...61.

4. *Mikhailovskaya A.P., Serenko M.S.* Dyeing of polypropylene fiber with dispersed dyes using quaternary ammonium salts // *Himicheskaya tehnologiya*. – 2015, 2. P. 95...99.

5. *Kalugina M.S., Mikhailovskaya A.P., Zaborski M., Kiselev A.M.* Making cotton yarn bio-resistant during dyeing with active dyes // *Dizayn. Tehnologii. Materialy*. – 2016, 2. P. 46...49.

6. *Jennings M.C., Minbiole K.P.C., Wuest W.M.* Quaternary ammonium compounds: an antimicrobial mainstay and platform for innovation to address bacterial resistance // *ACS Infect.* – 2016. P. 288...303.

7. *Zhang C.; Cui F.; Zeng G.; Jiang M.; Yang Z.; Yu Z.; Zhu M.; Shen L.* Quaternary Ammonium Compounds (QACs): A Review on Occurrence, Fate and Toxicity in the Environment // *J. Sci. Total Environ.* – 2015. P. 352...362.

8. *Gilbert P., Moore L.* Cationic antiseptics: diversity of action under a common epithet // *Journal of Applied Microbiology*. – 2005. P. 703...715.

9. *Mikhailovskaya A.P., Lozinskaya E.Yu., Spitskiy S.V., Kiselev A.M.* The use of low-toxic organic compounds for the intensification of the dyeing process of polyester fibers // *Vestnik Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo universitetsa tehnologii i dizayna*. - 2009, No. 3 (18). P. 33...36.

10. *Abdrashitov Ya.M., Dmitriev Yu.K., Akhmetzyanova R.Sh., Skachko A.S.* Method of wastewater treatment from organochlorine compounds / Patent Russian № 2187464. – Publ. 09/20/2002.

11. *Priestley S.K., Van Vuuren A.* Composition for hair care / Patent Russian № 2350312. – Publ. 27.03.2009.

12. *Kuzmicheva E.A., Elokhin I.V.* Synthesis of quaternary ammonium salts // *Vestnik molodyh uchenyh Sankt-Peterburgskogo gosudarstvennogo uni-versitetsa tehnologii i dizayna*. – 2022, 1. P. 13...19.

13. *Nikolaev P.V., Kozlov N.A., Petrova S.N.* Fundamentals of chemistry and technology of detergent production. – Ivanovo, 2007. 116 p.

14. *Grenoble Z., Baldelli S.* Adsorption of the Cationic Surfactant Benzyldimethylhexadecylammonium Chloride at the Silica–Water Interface and Metal Salt Effects on the Adsorption Kinetics // *The Journal of Physical Chemistry*. – 2012, V. 117, № 1. P. 259...272.

15. *Duman O., Ayranci E.* Adsorptive removal of cationic surfactants from aqueous solutions onto high-area activated carbon cloth monitored by in situ UV spectroscopy // *Journal of Hazardous Materials*. – 2010, V. 174, № 1. P. 359...367.

16. *Mikhailovskaya A.P., Serova N.E., Kalugina M.S., Kiselev A.M.* Evaluation of the intensifying effect of quaternary ammonium salts in the course of dyeing of cellulose materials with active dyes // *Russian Journal of Applied Chemistry*. – 2014, V. 87, № 1. P. 108...113.

Статья опубликована по материалам Смартекса.
Поступила 14.10.22.