

Lea ПЕТЕРСЕН, И. КУДРЯВЦЕВ, К. ЛЭЭТС

РЕАКЦИЯ ОКСИМЕТИЛИРОВАНИЯ АЛКЕНОВ

Сообщение 5

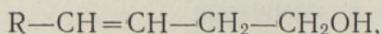
Lea PETERSEN, I. KUDRIAVTSEV, K. LÄÄTS. ALKEENIDE OKSIMETOOLIMINE. 5

Lea PETERSEN, Y. KUDRYAVTSEV, K. LÄÄTS. OXYMETHYLATION OF ALKENES. 5

В предыдущих сообщениях [1, 2, 3] рассматривались вопросы получения ненасыщенных спиртов нормального строения путем конденсации нормальных алкенов-1 с альдегидами в условиях реакции Принса. В итоге нас интересовал вопрос о практическом применении синтезированных спиртов. Из многочисленных поверхностно-активных веществ (ПАВ) лучшими считаются сульфаты первичных спиртов (анионоактивные ПАВ). В последнее время много внимания уделяется также неионогенным ПАВ, в том числе, оксиэтилированным соединениям. Нами были синтезированы сульфаты первичных спиртов, а также неионогенные ПАВ с различным содержанием этоксигрупп по известной методике [4, 5].

В сравнении с другими моющими веществами класса анионоактивных соединений сульфаты первичных спиртов — наиболее тонкое моющее средство, обладающее высокой моющей способностью в холодной воде и лучше других ПАВ снижающее поверхностное натяжение воды. ПАВ в последнее время оцениваются не только по их моющей способности и физико-химическим показателям, но и по их биологической окисляемости — в связи с охраной окружающей среды. Нужно отметить, что и с этой точки зрения первичные алкилсульфаты нормальной структуры характеризуются положительно.

В качестве исходного сырья для получения обоих видов ПАВ служили высшие ненасыщенные первичные спирты C_{12} — C_{14} , синтезированные путем конденсации формальдегида с техническими фракциями алкенов-1 (в среднем C_{12} — C_{13}) крегинга парафина. Характеристика спиртов: темп. кип. — 95—145 °C/5 мм рт. ст.; $n_D^{20} = 1,4570$; строение:



где R — алкильный радикал с содержанием в среднем 8—10 атомов углерода.

Сульфатирование ненасыщенных спиртов осуществлялось комплексом диоксана с серным ангидридом, обеспечивающим присоединение сульфогруппы исключительно к спиртовому гидроксилу.

Основные результаты синтеза и анализа первичных алкилсульфатов приведены в табл. 1. Анализ проводился согласно методике, разработанной ВНИИЖем [6].

Таблица 1

Данные синтеза и анализа первичных алкилсульфатов

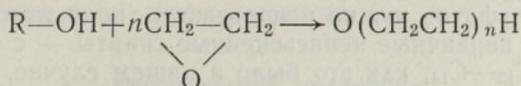
Шифр опыта	Исходные спирты		Первичные алкилсульфаты						
	Молек. масса	Взято для опыта, г	Получено, г	Выход, % от теорет.	Молек. масса	Состав, вес. %			Влага
						Активное вещество	Сульфат натрия	Несульфированные	
P-204/3	221	51,0	80,6	90,9	263	82,9	5,8	6,9	4,4
P-204/4	210	130,0	172,5	77,4	316	87,0	7,9	1,3	3,8
P-204/6	200	180,0	252,3	68,4	289	73,4	6,8	2,9	16,9
P-204/9	217	60,0	75,5	73,2	304	85,6	5,3	2,0	7,1

Таблица 2

Данные синтеза и анализа оксиэтилированных спиртов

Шифр опыта	Исходные спирты			Оксиэтилированные спирты			
	Молек. масса	Взято для опыта, г	Получено, г	Выход, % от теорет.	Молек. масса	Активное вещество, вес. %	Количество этокси-групп
P-203/7	204	62,4	68,7	90,6	288	—	1
P-203/8	"	70,0	157,9	82,7	556	79,0	8
P-204/1	"	34,2	52,6	61,3	512	81,5	7
P-204/2	"	91,6	137,1	80,4	382	83,0	4

Алкилполиэтоксизанола были получены путем этерификации окисью этилена



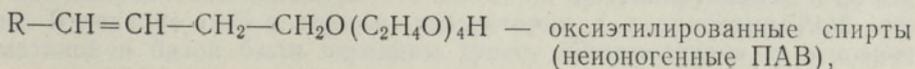
Основные результаты синтеза и анализа оксиэтилированных первичных спиртов приводятся в табл. 2.

Синтезированные поверхностно-активные вещества — первичные ненасыщенные алкилсульфаты и оксиэтилированные высшие ненасыщенные спирты — анализировались в целях установления их поверхностно-активных свойств в киевском ВНИИХИМПРОЕКТе и в лаборатории сектора каталитических процессов Института химии АН Эстонской ССР.

Испытания проводились по следующим параметрам:

1. Моющая способность по методике ВНИИХИМПРОЕКТа при концентрации поверхностно-активных веществ 5 г/л и температуре 50°.
2. Критическая концентрация мицеллообразования (ККМ) по методу ИСО/ТС 91 при температуре 50°.
3. Солюбилизирующая способность методом насыщения водных растворов ПАВ олеофильным красителем при температуре 50°.
4. Смачивающая способность при температуре 25° по методу СЭВ № 2379-70.
5. Поверхностное натяжение статическое при 20° (сталагмометрический метод).

Испытаниям подвергались образцы P-204/2 (неионогенные ПАВ) и P-204/4 (анионоактивные ПАВ), имеющие следующую формулу:



$R-CH=CH-CH_2-CH_2-O-SO_3Na$ — первичные алкилсульфаты (анионоактивные ПАВ),

где R — алкильный радикал с содержанием в среднем 8—10 атомов углерода.

Результаты испытаний образцов даны в табл. 3.

Таблица 3

Поверхностно-активные свойства оксиэтилированных спиртов и первичных алкилсульфатов

Наименование образца	Моющая способность, % снятого загрязнения с ткани при 50 °С			ККМ (50 °С), г/л	Солюбил. способн., мг (100 мл 0,4% ПАВ 50 °С)	Смачив. способн., г/л в течение 10 с	Поверхностное натяжение 10 ⁻⁵ Н/см (водн. р-р ПАВ, %)		
	Х/б	Шелк	Шерсть				0,25	0,125	0,063
Лаурилсульфат натрия	18,6	12,3	—	1,442	24,0	—	38,6	48,5	52,8
P-204/2	17,7	13,2	—	0,360	33,6	0,5	23,7	24,5	27,8
P-204/4	16,8	10,5	—	0,346	45,6	0,5	23,4	25,0	30,0

Как видно из табл. 3, хорошими показателями по моющей способности обладают оксиэтилированные спирты (обр. P-204/2). По отношению к эталону (лаурилсульфату натрия) их моющая способность составляет: при стирке хлопчатобумажной ткани — 95%, шелковой ткани — 107%. Несколько менее эффективны в этом отношении первичные ненасыщенные алкилсульфаты, обладающие моющей способностью (по отношению к эталону), соответственно, 90 и 85%. Отсюда следует, что при синтезе алкилсульфатов нужно использовать, по-видимому, более высокомолекулярные первичные ненасыщенные спирты — с числом углеродных атомов не C₁₂—C₁₄, как это было в нашем случае, а C₁₅—C₁₆. При этом моющая способность у неионогенных ПАВ (оксиэтилированных спиртов) в случае стирки шелковых тканей несколько выше, чем у первичных алкилсульфатов спиртов, независимо от характера их алкильной группы. По остальным физико-химическим показателям оба образца имеют примерно одинаковые характеристики, а по величинам ККМ и солюбилизирующей способности значительно превосходят эталон.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кудрявцев И., Лээтс К., Петерсен Л. Синтез первичных спиртов методом оксиметилирования алкенов. Сообщ. 1. — Изв. АН ЭССР, сер. физ.-матем. и техн. н., 1965, т. 14, № 4, с. 635—641.
2. Петерсен Л., Кудрявцев И., Лээтс К. Реакция оксиметилирования алкенов. Сообщ. 2. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1969, т. 18, № 4, с. 327—331.
3. Петерсен Л., Кудрявцев И., Лээтс К. [То же]. Сообщ. 3. — Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 1973, т. 22, № 1, с. 3—6.
4. Szmidtgal, E., Pasternak, M. The sulfation of unsaturated fatty alcohols. — Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1964, Bd. 66, S. 225—230.
5. Schick, M. J. Nonionic surfactants. New York, 1967, p. 379—383.
6. Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств. М., 1971, с. 316—387.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
30/VI 1978