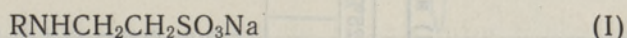


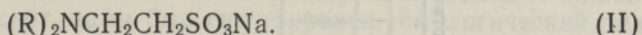
СИНТЕЗ И КОЛЛОИДНО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ ТИПА НАТРИЕВЫХ СОЛЕЙ N-ДИАЛКИЛАМИНО-N-ЭТАНСУЛЬФОКИСЛОТ

(Представил Ю. Лилле)

Анионноориентированные амфолитные поверхностно-активные вещества (ПАВ) типа натриевых солей N-алкиламино-N-этансульфонокислот с общей формулой



находят применение в бытовой химии [1, 2], при изготовлении фотоматериалов [3], в качестве ингибиторов коррозии [4] и т. д. Их синтез чаще всего осуществляют путем конденсации длинноцепочечных галоидных алкилов с натриевыми солями 2-аминоэтансульфонокислот [5-7]. В результате реакции образуются побочные продукты диалкилирования — натриевые соли N-диалкиламино-N-этансульфонокислот с общей формулой



Удаление последних из реакционной смеси — процесс весьма трудоемкий. В литературе имеются ссылки на то, что некоторые N-диалкилпроизводные обладают поверхностно-активными свойствами, если R' в формуле $\text{RR}'\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$ является коротким алкильным радикалом [8]. Однако отсутствуют данные о коллоидно-химических свойствах веществ типа II, когда обе алкильные цепи имеют равную длину — от C_8 до C_{16} .

Таблица 1

Выход и элементный состав натриевых солей
 N-диалкиламино-N-этансульфонокислот, %

Натриевая соль	Выход, %	N		C		H	
		теор.	эксп.	теор.	эксп.	теор.	эксп.
N-диоктиламино- N-этансульфо- кислоты	54,0	3,80	3,80	58,2	52,00	10,20	10,00
N-дидециламино- N-этансульфо- кислоты	53,6	3,28	3,19	61,8	58,14	10,80	10,35
N-дидодецил- амино-N-этансуль- фонокислоты	54,7	2,90	2,90	64,6	65,20	11,20	10,90
N-дитетра- дециламино- N-этансульфо- кислоты	40,3	2,60	2,60	66,8	62,90	11,50	11,60
N-дигекса- дециламино- N-этансульфо- кислоты	92,1	2,35	2,14	68,6	65,10	11,76	11,70

Таблица 2

Пенообразующая способность водных растворов ПАВ при 20 (I) и 50 °С (II)

Натриевая соль	Время, мин	Дистиллированная вода						Жесткая вода										
		0,25%		0,125%		0,0625%		0,0313%		0,25%		0,125%		0,0625%				
		I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II	I	II			
N-диоكتиламино- N-этансульфо- кислоты	0	231	270	139	265	200	235	183	126	183	11	35	9	9	6	9	7	10
	3	183	226	109	235	157	204	99	52	99	9	30	4	9	4	9	6	4
	5	183	226	96	235	157	200	43,7	31	43,7	9	30	4	9	4	6	6	4
N-диэциламино- N-этансульфо- кислоты	0	126	178	87	152	30	104	35	17	35	13	17	11	12	9	13	6	10
	3	96	152	65	122	26	91	30	17	30	13	13	11	10	4	11	3	9
	5	93	144	65	122	26	87	30	17	30	11	13	11	9	3	11	3	9
N-дидодецил- амино-N-этан- сульфокислоты	0	183	170	139	148	96	61	17	30	17	12	13	11	11	11	9	9	10
	3	30	104	9	39	0	0	0	0	0	4	4	9	7	9	7	9	7
	5	22	91	4	22	0	0	0	0	0	4	4	7	7	4	7	9	7
N-дигетрадецил- амино-N-этан- сульфокислоты	0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	22	17	17	22	13	17	11	9
	3	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	13	13	17	9	13	9	7
	5	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	13	13	17	9	13	7	7
N-дигексадецил- амино-N-этан- сульфокислоты	0	16	13	17	13	9	11	9	0	9	—	—	—	—	—	—	—	—
	3	9	11	17	13	3	9	3	0	3	—	—	—	—	—	—	—	—
	5	9	11	13	13	2	9	0	0	0	—	—	—	—	—	—	—	—

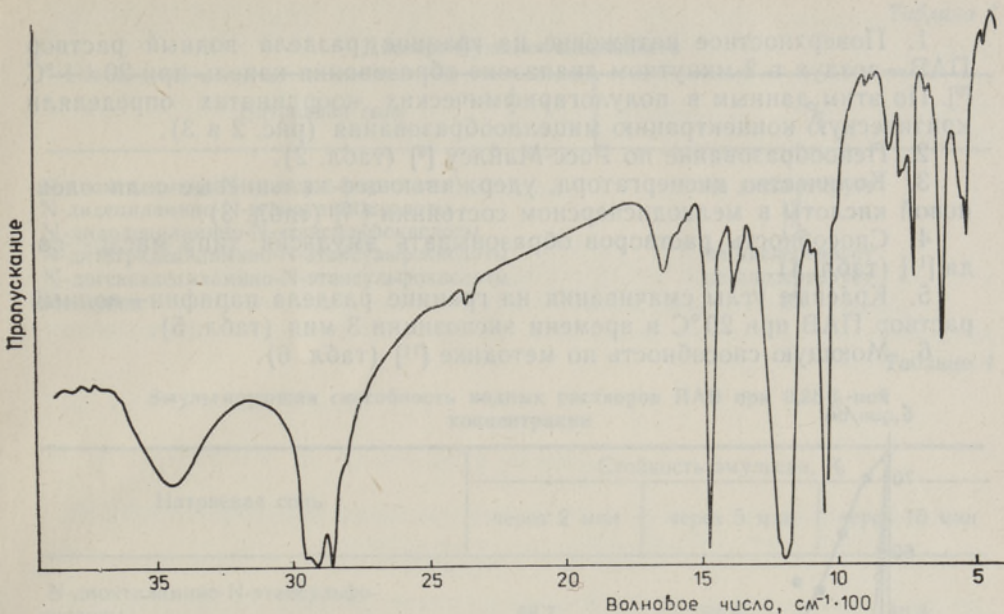


Рис. 1. ИК-спектр натриевой соли N-додэциламино-N-этансульфонокислоты.

Для установления влияния примесей типа II на поверхностно-активные свойства ПАВ, приготовленных на базе натриевых солей N-алкиламино-N-этансульфонокислот, нами был синтезирован гомологический ряд натриевых солей N-диалкиламино-N-этансульфонокислот. Данные о зависимости между структурой и свойствами веществ типа II дают ответ на вопрос, нужно ли их отделять от веществ типа I при изготовлении технических ПАВ.

Для получения продуктов типа II алкилбромиды кипятили с натриевой солью 2-аминоэтансульфонокислоты в течение 18 ч при мольном соотношении реагирующих компонентов 1 : 1. Реакцию проводили в 74%-ном этаноле. После охлаждения реакционную смесь разбавляли 750 мл 47%-ного этанола. Из реакционной смеси N-диалкиламино-N-этансульфонокислоту выделяли бензолом. Затем растворитель выпаривали, и полученный продукт растворяли в этаноле. 10%-ным раствором NaOH доводили pH до 9. Смесь высушивали, остаток перекристаллизовывали из этилового спирта. Выход и элементный состав натриевых солей N-диалкиламино-N-этансульфонокислот приведены в табл. 1.

Полученные препараты идентифицировали по ИК-спектрам, снятым на приборе «Specord IR 75». Спектры отдельных представителей гомологического ряда не отличаются друг от друга. На рис. 1 воспроизведен ИК-спектр натриевой соли N-додэциламино-N-этансульфонокислоты. Характерные деформационные колебания: сульфогруппа — 620 см^{-1} , полиметиленовая цепь — 720 см^{-1} , метильная группа — 1380 см^{-1} , метильная и метиленовая группы — 1470 см^{-1} . Валентные колебания: сульфогруппа — 1050 см^{-1} , алифатический амин — 1060 см^{-1} , сульфонат — 1200 см^{-1} , метиленовая группа — 2850 и 2920 см^{-1} .

Коллоидно-химические свойства ПАВ определяются их молекулярной структурой. В зависимости от размера и формы гидрофобной части молекулы, а также характера полярной группы они проявляют смачивающие, эмульгирующие или иные свойства.

Для исследования влияния структуры натриевых солей N-диалкиламино-N-этансульфонокислот на их поверхностно-активные свойства измеряли:

1. Поверхностное натяжение на границе раздела водный раствор ПАВ—воздух в 2-минутном диапазоне образования капель при $20 \pm 1^\circ\text{C}$ [9]. По этим данным в полулогарифмических координатах определяли критическую концентрацию мицеллообразования (рис. 2 и 3).

2. Пенообразование по Росс-Майлсу [9] (табл. 2).

3. Количество диспергатора, удерживающее кальциевые соли олеиновой кислоты в мелкодисперсном состоянии [10] (табл. 3).

4. Способность растворов образовывать эмульсии типа масло—вода [11] (табл. 4).

5. Краевые углы смачивания на границе раздела парафин—водный раствор ПАВ при 20°C и времени экспозиции 3 мин (табл. 5).

6. Моющую способность по методике [11] (табл. 6).

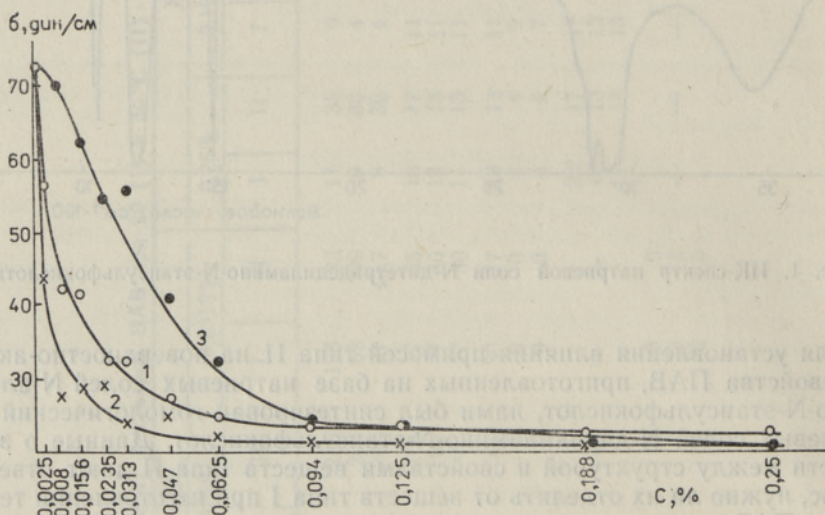


Рис. 2. Изотермы поверхностного натяжения (σ) водных растворов натриевых солей N-диоктиламино- (1), N-дидециламино- (2) и N-дидодециламино-N-этансульфокислот (3).

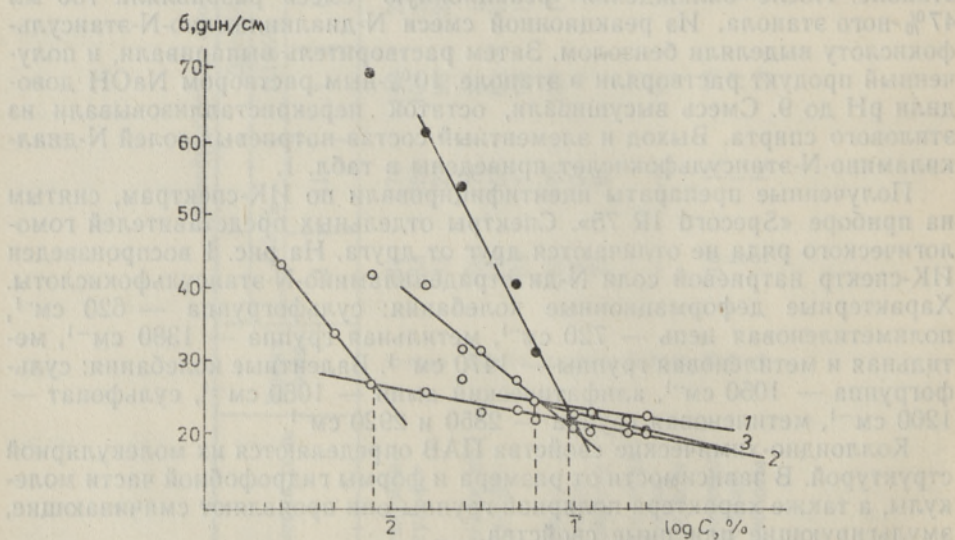


Рис. 3. Зависимость поверхностного натяжения (σ) водных растворов натриевых солей N-диоктиламино- (1, ККМ=0,063%), N-дидециламино- (2, ККМ=0,008%) и N-дидодециламино-N-этансульфокислот (3, ККМ=0,093%) от $\log C$.

Таблица 3

Диспергирующая способность

Натриевая соль	%
N-диоكتиламино-N-этансульфокислоты	не диспергирует
N-дидециламино-N-этансульфокислоты	12
N-дидодециламино-N-этансульфокислоты	12
N-дитетрадециламино-N-этансульфокислоты	не диспергирует
N-дигексадециламино-N-этансульфокислоты	не диспергирует
Метапон	16

Таблица 4

Эмульгирующая способность водных растворов ПАВ при 0,25%-ной концентрации

Натриевая соль	Стойкость эмульсии, %		
	через 2 мин	через 5 мин	через 10 мин
N-диоكتиламино-N-этансульфо-кислоты	66,7	54,6	33,3
N-дидециламино-N-этансульфо-кислоты	70,2	67,6	63,0
N-дидодециламино-N-этансульфо-кислоты	50,0	37,5	33,3
N-дитетрадециламино-N-этансульфо-кислоты	39,4	33,3	33,3
N-дигексадециламино-N-этансульфо-кислоты	28,6	23,1	23,1
ОП-7	67,7	66,7	28,6

Таблица 5

Краевой угол смачивания водных растворов ПАВ

Натриевая соль	Концентрация, $\times 10^{-3}$ М				
	4	2	1	0,5	0,25
N-диоكتиламино-N-этансульфо-кислоты	—	25	14	20	30
N-дидециламино-N-этансульфо-кислоты	23	19	13	28	30

Таблица 6

Моющая способность водных растворов ПАВ при 0,125%-ной концентрации

Натриевая соль	20 °C	50 °C	80 °C
N-диоكتиламино-N-этансульфокислоты	17,1	20,5	27,1
N-дидециламино-N-этансульфокислоты	6,9	6,6	0,7
N-дидодециламино-N-этансульфокислоты	12,6	12,4	10,9
N-дитетрадециламино-N-этансульфокислоты	6,7	10,3	7,9
N-дигексадециламино-N-этансульфокислоты		не растворяется	
Додецилсульфат натрия	17,0	12,2	15,6

Исследования показали, что вещества типа II являются полноценными ПАВ, но практическому использованию высших гомологов препятствует их неудоветворительная растворимость в холодной воде. По эмульгирующей способности натриевые соли N-диалкиламино-N-этансульфокислот не уступают обычно используемому ОП-7.

Выводы

1. Разработан способ получения поверхностно-активных веществ типа натриевых солей N-диалкиламино-N-этансульфокислот.
2. По коллоидно-химическим свойствам эти ПАВ не отличаются от веществ типа I, поэтому разделять их при изготовлении технических ПАВ нецелесообразно.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cahn, A., Kaniecki, T. J. N-(2-Hydroxyalkyl)-N-methyltaurines. Belg. 618,901 (1962). — Chem. Abstr., 1964, 60, 1596.
2. Johnson, G. A. Detergent composition. Brit. 1,336,556 (1973). — Chem. Abstr., 1974, 80, 147177.
3. Fikentscher, H., Willersinn, H., Penning, E., Distler, H. Stable polymer dispersions. Ger 1,129,284 (1962). — Chem. Abstr., 1962, 57, 6130.
4. Marumo, H., Maruyama, K. Rust inhibitors for lubricating oils. Jap. 68 19,223. — Chem. Abstr., 1969, 71, 41034.
5. Томсон Р., Файнгольд С. Синтез алкиламиноэтилсульфонатов. — Изв. АН ЭССР. Хим. Геол., 1976, 25, № 4, 297—301.
6. Файнгольд С., Томсон Р., Маспанов Н. Синтез и коллоидно-химические свойства n-алкиламиноэтилсульфатов и n-алкиламиноэтилсульфонатов. — Маслоб.-жир. пром-сть, 1976, № 10, 22—26.
7. Файнгольд С., Томсон Р., Ройз Д., Лаан В. Способ получения алкиламиноэтилсульфоната. — Открытия, изобретения, 1980, № 33, авт. свид. СССР № 761459.
8. Matsubara, Y., Kasano, M., Tajima, K., Kawamoto, S. Surfactants containing terpenyl groups. V. Synthesis and their surface activity of sulfonated type amphoteric surfactants from alkylisobornylmaleate. — Yaukagaku, 1974, 23, N 4, 257—258; Chem. Abstr., 1975, 82, 88035.
9. Неволин Ф. В. Химия и технология синтетических моющих средств. М., 1971.
10. Cahill, J. A., Lincoln, R. M., Meyers, J. A. Aminosulfonic acid dishwashing detergent. Fr. 1,557,528 (1969). — Chem. Abstr., 1970, 72, 33553.
11. Руководство по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масло-жировой промышленности, IV. Л., 1963.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
26/V 1988

Rutt TOMSON

N-DIALKÜÜLAMINO-N-ETAANSULFOHAPPE NAATRIUMISOOLADE SÜNTEES JA NENDE KOLLOIDKEEMILISED OMADUSED

Artiklis on esitatud N-dialküülamino-N-etaansulfohappe naatriumisoola tüüpi pindaktiivsete ühendite süntees. On määratud sünteesitud homoloogilise rea ühendite kolloidkeemilised omadused, et välja selgitada nende kasutussuunaad.

Rutt TOMSON

SYNTHESIS OF SODIUM SALTS OF N-DIALKYLAMINO-N-ETHANESULFOACID AND THEIR COLLOIDAL-CHEMICAL PROPERTIES

The author reports the synthesis of surfactants of sodium salts of N-dialkylamino-N-ethanesulfoacid. The colloidal-chemical properties of the homologous series of the compounds synthesized have been determined to elucidate their practical application.