

А. КУУСК, Н. МАСПАНОВ, Ингеборг ВЕЛДРЕ,
Рээт ПРИЙМАН, С. ФАЙНГОЛЬД

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ СВОЙСТВ N-ПРОИЗВОДНЫХ β -АМИНО-АЛКИЛПРОПИОНАТОВ

Ранее описана возможность синтеза поверхностно-активных веществ (ПАВ) различного строения на основе вторичных акрилатов [1]. В настоящей статье рассматриваются некоторые важнейшие поверхностно-активные и другие свойства синтезированных нами амфолитных ПАВ типа N-производных β -амино-алкилпропионатов.

Эти соединения представляют собой белые кристаллические или воскообразные вещества, которые плавятся при 80—90 °С. Растворимость в воде хорошая, причем реакция водных растворов слабощелочная (рН 7—8). В абсолютном этаноле несколько лучше растворяются вещества на основе таурина.

Моющая способность определена лаундометрически [2] в дистиллированной воде при температуре 20, 50, и 80° и 0,125%-ной концентрации амфолитных ПАВ. Эталонном для сравнения использован *n*-додецилбензолсульфонат (ДБС).

Повышение температуры от 20 до 50° почти во всех случаях увеличивает моющую способность веществ на основе таурина, кроме вещества с первичным гидрофобным радикалом (табл. 1). В то время как при 20° одним из лучших (из изученных ПАВ) по моющей способности является эталонный ДБС, при 50° многие амфолитные ПАВ с вторичной эфирной группой превышают его, несмотря на свою относительно короткую гидрофобную цепь. В результате повышения температуры от 50 до 80° снижаются абсолютные значения моющей способности почти у всех ПАВ.

Рост вторичной гидрофобной цепи в молекуле ПАВ обуславливает повышение моющей способности, причем продукт на основе технического сырья превышает по моющей способности продукт на основе индивидуального децена-1 (см. в табл. 1 вещества 1, 4 и 6—8).

Перемещение кислотного остатка от конца гидрофобной цепи к середине ее снижает моющую способность N-сульфоэтил- β -аминовтор.октилпропионатов (вещества 3 и 4).

В результате замены в молекуле амфолитных ПАВ остатка таурина аминокислотой (вещества 4, 10—14) повышается моющая способность ПАВ при всех температурах стирки, причем рост алкильной цепи в аминокислотной части молекулы действует аналогичным образом.

Способность понижать поверхностное натяжение воды определена стагамометрически для различных концентраций ПАВ [2]. Уже при

Таблица 1

Мощная способность N-производных β-амино-алкилпропионатов

Номер	Вещество	Температура, °C					
		20		50		80	
		Абсолютная	В отношении ДБС	Абсолютная	В отношении ДБС	Абсолютная	В отношении ДБС
1	$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_6\text{H}_{13}$ (втор.)	21,2	64,6	24,4	96,0	21,3	126,7
2	$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_6\text{H}_{11}$ (цикло)	17,1	52,1	20,4	80,2	19,7	117,2
3	$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ (перв.)	30,6	93,2	27,5	108,4	22,3	132,8
4	$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ (втор.)	19,5	59,4	23,1	90,8	14,3	85,0
5	$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ (втор.)*	22,8	69,5	27,2	107,0	18,2	108,5
6	$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_{10}\text{H}_{21}$ (втор.)	28,6	87,1	32,5	127,9	35,3	210,0
7	$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_{9-11}\text{H}_{19-23}$ (втор.)**	29,2	88,9	32,9	129,6	25,5	151,7
8	$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_{12}\text{H}_{25}$ (втор.)	36,5	111,2	39,2	154,2	31,1	184,8
9	$\text{NaO}_3\text{S}(\text{CH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ (втор.) ₂	25,1	76,4	28,1	110,7	26,0	154,5
10	$\text{NaOOCCH}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ (втор.)	28,0	85,3	24,6	96,8	23,4	139,3
11	$\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_3\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ (втор.)	25,6	78,1	32,1	126,3	30,4	180,6
12	$\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_6\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ (втор.)	31,8	96,8	31,4	123,5	30,6	182,0
13	$\text{NaOOC}(\text{CH}_2)_2\text{NHOS}(\text{CH}_2)_2\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{COOC}_8\text{H}_{17}$ (втор.)	27,3	83,2	24,9	98,0	22,5	134,0
14	n-Додецилбензолсульфонат	32,8	100	25,4	100	16,8	100

* Исходный акрилат синтезирован из октана-2 [3]; ** исходный акрилат синтезирован из фракции олефинов и содержит вторичные акрилаты с длиной алкильной цепи C_9-C_{11} [3].

Таблица 2

Поверхностная активность амфолитных ПАВ

Номер вещества по табл. 1	Режим измерения							
	Динамический			Статический			Динамический	Статический
	Поверхностное натяжение, <i>дин/см</i>							
	при концентрации ПАВ, %							
	0,044	0,125	0,5	0,044	0,125	0,5	Концентрация ПАВ, необходимая для двукратного снижения σ воды, %	
1	62,4	56,8	46,8	60,0	54,2	45,2	1,84	1,63
2	67,5	63,1	50,6	65,2	58,0	45,5	3,70	0,97
3	43,8	25,1	24,8	26,0	22,6	23,0	0,065	0,018
4	37,6	28,0	25,0	30,9	24,5	24,5	0,050	0,021
5	43,5	32,6	26,7	32,5	26,0	25,0	0,082	0,026
6	32,0	27,6	25,7	22,8	22,7	22,5	0,037	0,006
7	38,2	33,8	27,8	22,4	22,8	24,6	0,064	0,005
8	33,5	30,0	29,1	25,4	25,3	26,4	0,030	0,0055
9	26,8	28,2	27,2	22,7	22,9	23,3	0,008	0,0025
10	31,8	25,1	24,0	25,1	22,9	23,3	0,027	0,006
11	28,8	26,2	25,5	25,0	24,3	25,1	0,021	0,006
12	33,6	29,3	28,0	29,4	27,1	27,5	0,039	0,012
13	44,7	33,0	29,0	33,1	27,6	28,0	0,090	0,029

0,1%-ной концентрации почти все вещества снижают поверхностное натяжение (σ , *дин/см*) воды от 72,75 до 22—30 *дин/см* как при статическом, так и при динамическом режиме измерения (табл. 2).

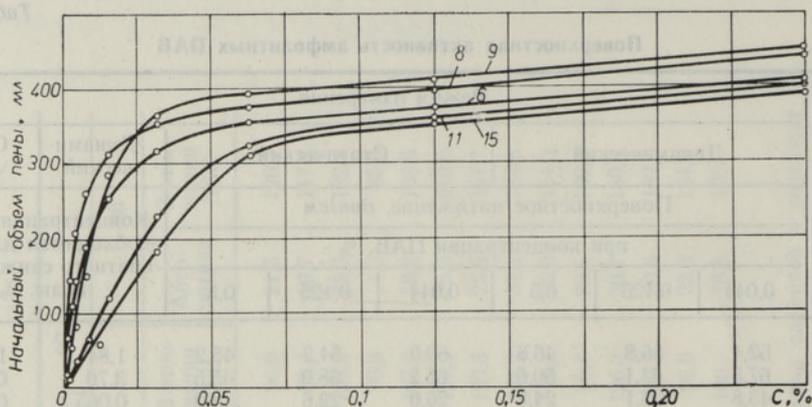
Концентрация амфолитных ПАВ, необходимая для снижения σ воды в два раза, резко снижается при увеличении длины вторичной гидрофобной цепи в гомологическом ряду Na-солей сульфозетиламинопропионатов до C_{10} . Несколько меньшая активность вещества с радикалом C_{12} обусловлена уменьшением растворимости его при 20° в результате роста гидрофобной цепи. Как нами и было предположено, диакрилатный аддукт таурина (вещество 9 в табл. 1) обладает сильной поверхностной активностью, и концентрация, необходимая для двукратного снижения σ воды, составляет 0,008 и 0,0025% (динамический и статический режимы измерения соответственно).

Из сульфозетиламинооктилпропионатов несколько лучшим является вещество с первичным радикалом (3 в табл. 1), а из веществ с одинаковой длиной гидрофобной цепи (втор. октиловый) лучшими являются амфолитные ПАВ на основе аминокислот, за ними следует вещество на основе таурина (10—12 и 4 в табл. 1).

Чрезмерное увеличение количества функциональных групп и длины алкильной цепи в аминокислотной части молекулы амфолитных ПАВ ведет к снижению поверхностной активности вещества (12 и 13).

По изотермам σ найдены две точки перегиба, соответствующие $ККМ_1$ (критическая концентрация мицеллообразования) и $ККМ_2$ [4]. $ККМ$ у всех изученных амфолитных ПАВ при 20° находится в пределах 0,16—7,33 *ммоль/л*, что отвечает значениям $ККМ$ алкилсульфатов, которые имеют длину алкильной цепи C_{12-14} , при 40° и алкилбензолсульфонатов (C_{10-12}) при повышенных температурах, причем $ККМ$ у амфолитных ПАВ на основе аминокислот, т. е. у настоящих амфолитов [5], ниже, чем у соответствующих ПАВ из таурина.

Пенообразующая способность водных растворов рассматриваемых ПАВ, оцениваемая по начальному объему пены на приборе Росс-Майл-



Пенообразующая способность амфолитных поверхностно-активных веществ в зависимости от концентрации растворов при 20 °С в дистиллированной воде (номера кривых соответствуют номерам веществ в табл. 1; 15 — додецилсульфат натрия).

са [2], несколько выше у ди-втор.октилакрилатного аддукта таурина и у амфолитных ПАВ с длиной гидрофобной цепи C_{12} (рисунок). Особенностью рассматриваемых амфолитных ПАВ является высокая пенообразующая способность при сравнительно низких их концентрациях.

По эмульгирующей способности лучшие результаты также проявил диакрилатный аддукт таурина [4].

Устойчивость к гидролизу определена измерением степени гидролиза амфолитных ПАВ (2%) в зависимости от времени нагревания при 70° в дистиллированной воде. Количество гидролизованного вещества определялось методом газовой хроматографии по жирному спирту, который образуется в процессе гидролиза. В качестве эталонных веществ использовались в основном первичные жирные спирты.

При 70° амфолитные ПАВ гидролизуются с относительно высокой скоростью, причем скорость снижается с ростом длины вторичной гидрофобной цепи в молекуле вещества (табл. 3). Соединения с первичным радикалом (вещество 3 в табл. 1) гидролизуются значительно легче, чем соединения с вторичным радикалом. Вещества на основе таурина гидролизуются медленнее веществ на основе аминокислот. Гидролиз изучен-

Таблица 3

Гидролиз амфолитных ПАВ в нейтральной среде при 70 °С

Номер вещества по табл. 1	Степень гидролиза, %							
	В течение времени, ч							
	0,5	1,0	2,0	5,0	10	15	20	29
1	21,5	43,0	63,1	86,7	100,0	—	—	—
4	14,8	29,7	50,4	71,8	81,8	84,7	87,0	90,2
6	14,6	25,6	38,0	56,8	64,3	67,0	69,5	74,8
8	14,0	24,1	33,0	43,7	50,0	51,6	52,9	55,1
9	40,5	50,8	63,0	79,1	89,2	93,4	95,4	97,0
3	47,2	69,0	79,3	93,2	100,0	—	—	—
10	68,7	77,6	85,2	96,2	100,0	—	—	—
12	72,0	81,3	89,6	98,1	99,2	100,0	—	—

ных ПАВ в дистиллированной воде ускоряется основностью среды, обусловленной вторичной аминогруппой. По данным гидролиза можно заключить, что изученные амфолитные ПАВ применимы при температурах до 50°.

Для токсикологического исследования, которое было проведено в Институте экспериментальной и клинической медицины МЗ ЭССР в лаборатории экспериментальной токсикологии и гигиены труда, в качестве представителя использовался N-сульфоэтил-β-аминовтор.октилпропионат.

Токсичность исследовалась в остром опыте на 68 белых крысах (весом около 180—220 г). В результате однократного перорального введения раствора вещества подопытным животным выяснилось, что для исследуемого ПАВ LD_{50} равна $4,05 \pm 0,775$ г/кг, т. е. при этой дозе погибает 50% подопытных животных, причем LD_{16} равна 1,7 г/кг и LD_{84} — 6,35 г/кг. По классификации С. Заугольникова и др. [6] N-сульфоэтил-β-аминовтор.октилпропионат можно отнести к малотоксичным веществам (VI ряд — $LD_{50} = 1,5—5,0$ г/кг).

Для выяснения кумулятивных свойств исследуемого продукта, десяти белым крысам в течение 20 дней вводился водный раствор указанного амфолитного ПАВ в количестве, которое соответствовало $\frac{1}{5} LD_{50}$ (0,8 г/кг). В течение 20 суток вводилась подопытным животным также доза, соответствующая LD_{50} . Результаты показали, что исследованное вещество не имеет кумулятивного действия. Было отмечено даже некоторое привыкание к препарату.

Биологическое разложение N-сульфоэтил-β-аминовтор.октилпропионата проверено путем определения т. н. химического потребления кислорода (ХПК), которое соответствовало теоретическому значению, и путем определения биохимического потребления кислорода (БПК). Значение БПК₅ составляло 25% от ХПК. Таким образом, биологическая окисляемость составляет более 80% [7]. Кроме того, эти вещества гидролизуются, т. е. в водоемах теряют поверхностную активность при небольшом потреблении кислорода.

Выводы

1. Амфолитные ПАВ типа N-производных β-аминопропионатов, начиная с веществ с длиной гидрофобной цепи C₈, обладают хорошими поверхностно-активными и технологическими свойствами. Вещества на основе таурина являются более устойчивыми к гидролизу, чем вещества на основе аминокислот.

2. Установлено, что вещества типа $NaO_3S(CH_2)_2N(CH_2CH_2COOR)_2$ обладают высокими поверхностно-активными и удовлетворительными моющими свойствами.

3. Амфолитные ПАВ, синтезированные на основе вторичных акрилатов, являются малотоксичными ($LD_{50} = 4,05 \pm 0,775$ г/кг) и легко биоразлагаемыми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Кууск А., Файнгольд С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 26, (1977).
2. Неволли Ф. В., Химия и технология синтетических моющих средств. М., 1971, с. 410, 391, 398.
3. Кууск А., Файнгольд С., Изв. АН ЭССР, Хим. Геол., 22, 312 (1973).
4. Кууск А. Э., Синтез и свойства амфолитных поверхностно-активных веществ на основе акриловой кислоты и алкенов. Канд. дис., Таллин, 1974, с. 115, 121.
5. Moore, C. D., Hardwick, R. B., Chem. and Industry, 1268 (1963).

6. Заугольников С., Лойт А., Иванцкый А., В сб.: Общие вопросы промышленной токсикологии. М., 1967, с. 46—49.
7. Методика оценки степени биохимического распада синтетических поверхностно-активных веществ (анионного и неионогенного типа). М., 1970, с. 7—9.

Институт химии
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию
20/VIII 1975

A. KUUSK, N. MASPANOV, Ingeborg VELDRE,
Reet PRIIMAN, S. FAINGOLD

β-AMINO-ALKÜÜLPROPIONAATIDE N-DERIVAATIDE PINDAKTIIVSETE OMADUSTE UURIMINE

Kirjeldatakse β-amino-alküülpropionaatide N-derivaatide pindaktiivseid, tehnoloogilisi ja sanitaar-hügieenilisi omadusi. Alates hüdrofoobse ahela pikkusest C₈ on uuritud ainetel head pindaktiivsed ja tehnoloogilised omadused, kusjuures ühendid, mis on sünteesitud tauriinist, on hüdrolüüsil püsivamad kui aminohapetest sünteesitud ühendid.

Toksilisuse ja bioloogilise lagundatavuse määramise tulemused lubavad β-amino-alküülpropionaatide N-derivaadid liigitada bioloogiliselt pehmete pindaktiivsete ainete hulka.

A. KUUSK, N. MASPANOV, Ingeborg VELDRE,
Reet PRIIMAN, S. FAINGOLD

THE STUDY OF THE SURFACE-ACTIVE PROPERTIES OF N-DERIVATIVES OF β-AMINOALKYLPROPIONATES

The surface-active, technological and sanitary properties of N-derivatives of β-amino-sec.alkylpropionates have been investigated.

The studied compounds exhibit good surface-active and technological properties at the hydrophobic chain length C₈—C₁₂, while the compounds synthesized from taurine are more stable to hydrolysis than those obtained from amino acids.

Results on toxicity and biodegradation of N-derivatives of β-aminoalkylpropionates show that these compounds are biologically mild and surface-active.