

УДК 541.64:542.954

БИАНКЕРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ОЛИГОМЕРЫ. СИНТЕЗ И СВОЙСТВА

Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шевченко В. В., Шрубович В. А.

На примере синтеза и исследования поверхностно-активных свойств катионоактивных олигоуретанов обосновано направление создания нового типа ПАВ — бианкерных (двуякорных) ПАВ, представляющих соединения с двумя ионными (полярными) группами, связанными между собой гибкой неполярной цепью. Их высокая поверхностная активность связана с якорным зацеплением обоих концов молекулы в поверхностном слое.

Введение ПАВ (особенно реакционноспособных) — эффективный путь регулирования свойств различных полимерных композиций [1]. В этой связи очевидна перспективность направления создания новых соединений этого типа, которое развивается в рамках устоявшегося представления о необходимой структуре ПАВ, сочетающих в своем составе неполярный радикал с полярной или ионной группой. В то же время проведенные нами исследования [2, 3] показали существенную зависимость поверхностной активности ПАВ от характера расположения (горизонтальное или вертикальное) неполярного радикала на межфазной границе.

В этой связи представляет интерес создание и изучение поверхностно-активных свойств соединений, сохраняющих принцип построения классических ПАВ, но содержащих не менее двух полярных или ионных групп на противоположных концах неполярного радикала, в частности олигомеров телехелевого типа. Большинством возможностями направленного регулирования химического строения таких олигомеров обладает метод блочного построения их молекул, особенно развитый в химии полиуретанов.

Настоящая работа посвящена синтезу и исследованию поверхностно-активных свойств олигоуретанов, содержащих на концах цепи катионоактивные группы. В литературе практически отсутствуют данные об исследованиях в этой области.

Разработанный нами метод получения катионактивных олигоуретандиацилсемикарбазидов (ОУАС) основывается на реакции изоцианатных форполимеров с соединениями, содержащими в своем составе группы четвертичного аммония, в качестве которых в настоящем исследовании использованы гидразид и 1(2-оксиэтил)гидразид пиридинийхлоридуксусной кислоты.

Схему реакции и строение ОУАС можно представить следующим образом: $\text{OCNANCO} + 2\text{RCH}_2\text{CON}(\text{R}')\text{NH}_2 \rightarrow \text{RCH}_2\text{CON}(\text{R}')\text{NHCONHNCOHN}(\text{R}')\text{COCH}_2\text{R}$, где А — остаток изоцианатного форполимера; R=C₅H₅N⁺Cl⁻; R'=H, CH₂CH₂OH.

Изоцианатный форполимер синтезировали из олигодиолов и толуилендиизоцианата (смесь изомеров 2,4-, 2,6- в отношении 65 : 35) при мольном соотношении 1 : 2. Олигоэфирдиолы — олигооксипропиленгликоли с M=700, 1000 и 2000, олигоокситетрамиленгликоль с M=1000 и олигобутадиенидолы с M=2000 и 3000 сушили в вакууме. n-Бутил- и фенилизоцианаты очищали перегонкой, гексаметилен-, толуилен- и n, n'-дифенилметандиизоцианат перегоняли в вакууме; ДМФА очищали перегонкой над дифенилметандиизоцианатом.

Синтез ОУАС осуществляли при быстром добавлении к раствору изоцианатного форполимера в ДМФА двукратного мольного избытка соответствующего гидразида, растворенного в минимальном количестве воды (~70%-ный раствор), чем достига-

лось протекание реакции в гомогенных условиях. Реакция экзотермична; после получасового перемешивания при комнатной температуре образовавшийся ОУАС выделяли из раствора высаждением ацетоном с последующей промывкой ацетоном и высушиванием в вакууме при 50° до постоянного веса. Характеристики ОУАС представлены в табл. 1.

По аналогичной методике из моно- и диизоцианатов и гидразида пиридинийхлоридуксусной кислоты синтезированы модельные катионоактивные моно- и диацилсемикарбазиды общей формулы $R(NHCONHNHCOCN_2N^+C_5H_5Cl^-)_x$, где $R=n-C_4H_9$, C_6H_5 , $(CH_2)_n$, $C_6H_5CH_3$, $n, n'-C_6H_4CH_2C_6H_4$; $x=1, 2$. Характеристики их представлены в табл. 2.

Поверхностную активность синтезированных соединений на границе раздела водный раствор — воздух оценивали по величине предельной поверхностной активности $K = -\lim_{c \rightarrow 0} (d\gamma/dc)$ [4], где γ — поверхностное натяжение раствора, c — концентрация раствора. Концентрационную зависимость поверхностного натяжения определяли по видоизмененному методу Вильгельми [5] при 20°.

Синтезированные ОУАС в зависимости от вида и ММ олигодиола — высоковязкие жидкости или легкоплавкие каучукоподобные вещества, хорошо растворимые в растворителях амидного типа, а также в воде (за исключением ОУАС на основе олигодиендиолов) и нерастворимые в кетонах, углеводородах. В ИК-спектрах их имеются частоты, характерные для колебаний $C=O$ семикарбазидной (1680 см^{-1}) и уретановой (1740 см^{-1}) групп, а также широкая полоса в области $3200\text{--}3400 \text{ см}^{-1}$ (валентные колебания NH - и OH -групп). По данным ТГА, интенсивное разложение ОУАС в воздушной среде начинается выше 180—200°.

Как видно из представленной формулы, синтезированные ОУАС по химическому строению близки к классическим ПАВ с тем отличием, что ионные группы входят в состав жестких блоков олигоуретана, которые связаны между собой гибкой неполярной цепью различной длины.

Поверхностная активность ПАВ классического типа обычно коррелирует с величиной неполярного радикала. Так, в ряду алкооксикарбонилметилпиридинийхлоридов общей формулы $ROCOCH_2N^+C_5H_5Cl^-$ величина K ($\text{Н}\cdot\text{м}^2/\text{кмоль}$) в зависимости от R имеет следующие значения: 1,28 (C_8H_{17}), 5,38 ($C_{12}H_{25}$) и 15,59 ($C_{16}H_{33}$) [6]. Величинами этого же порядка характеризуются и значения K для синтезированных модельных моно- и диацилсемикарбазидов (табл. 2). Представленные данные интересны для прогнозирования путей регулирования поверхностно-активных свойств олигоуретанов. Так, в случае моноацилсемикарбазидов алифатический радикал в неполярной части молекулы предпочтительнее ароматического (табл. 2, соединения 1 и 2). В то же время для диацилсемикарбазидов более высоким значением величины K обладают соединения ароматического ряда (соединения 3 и 4). Наконец, общее удлинение цепи, связывающей ионные центры, несмотря на ее жесткость, приводит к существенному повышению величины K (соединение 5). Видимо, как и в случае классических ПАВ, на пути увеличения длины неполярного радикала можно ожидать значительного повышения поверхностной активности синтезируемых соединений олигомерного типа.

Указанная возможность реализована нами на примере ОУАС (табл. 1). Прежде всего обращает на себя внимание весьма высокие значения величин K олигоуретанов, превосходящие таковые модельных соединений и упомянутых выше классических ПАВ с аналогичным ионным центром на 3–6 порядков. В исследованном интервале увеличение ММ олигоэфирного блока, т. е. длины развязки между ионными центрами, приводит к возрастанию величины K в пределах трех порядков (табл. 1, соединения 2–4). Регулирование поверхностной активности ОУАС можно также осуществить путем изменения структуры жесткого блока — заменой атома водорода на оксиэтильный радикал, т. е. введение дополнительного гидрофильного центра неионного типа приводит к повышению величины K в ~10 раз (соединения 3 и 5). В то же время изменение строения олигоэфирдиола при постоянной его ММ практически не сказывается на поверхностной активности ОУАС (соединения 1 и 3).

В этой связи следует обратить внимание на то, что использованные олигоэфирдиолы достаточно гидрофильны из-за наличия в их составе

Таблица 1

Свойства олигоуретандиацилсемикарбазидов общей формулы $R''[OCOCONHRNHCONH(R')COCH_2N^+C_5H_5Cl^-]_2$ *

Соединение, №	R'	R''	Выход, %	Cl, %		M		$K, H \cdot m^2/kmol$
				найдено	вычислено	найдено	вычислено	
1	H	$[(CH_2)_4O]_{15}$	91	4,38	3,89	1621	1825	$1,64 \cdot 10^4$
2	H	$[CH_2CH(CH_3)O]_{10}$	67	5,53	4,63	1284	1533	$3,59 \cdot 10^3$
3	H	$[CH_2CH(CH_3)O]_{18}$	81	3,72	4,01	1909	1770	$1,19 \cdot 10^4$
4	H	$[CH_2CH(CH_3)O]_{40}$	79	2,73	2,65	2601	2679	$2,90 \cdot 10^6$
5	CH ₂ CH ₂ OH	$[CH_2CH(CH_3)O]_{18}$	80	3,85	3,82	1844	1859	$5,30 \cdot 10^5$
6	H	$[CH_2CH=CHCH_2]_{40}$	98	2,29	2,43	3100	2922	—
7	H	$[CH_2CH=CHCH_2]_{61}$	98	1,65	1,77	4303	4011	—
8	CH ₂ CH ₂ OH	$[CH_2CH=CHCH_2]_{61}$	97	1,65	1,73	4303	4104	—

* R = 2,4- и 2,6-C₆H₃CH₃.

Таблица 2

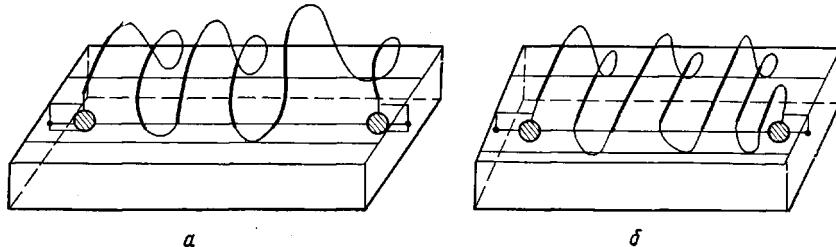
Характеристика соединений общей формулы $R(NHCONHNHCOCN_2N^+C_5H_5Cl^-)_x$

Соединение, №	R	x	Выход, %	$T_{пл}^0$ * (растворитель для кри- сталлизации)	Найдено, %		Формула	Вычислено, %		$K, H \cdot m^2/kmol$
					Cl	N		Cl	N	
1	$n-C_4H_9$	1	85	197–198 (ДМФА)	12,53	19,64	$C_{12}H_{10}ClN_4O_2$	12,39	19,55	5,20
2	C ₆ H ₅	1	81	216 (ДМФА)	12,03	18,34	$C_{14}H_{15}ClN_4O_2$	11,81	18,27	1,62
3	(CH ₂) ₈	2	98	150 (ацетон)	13,39	20,10	$C_{22}H_{32}Cl_2N_8O_4$	13,08	20,63	1,15
4	C ₆ H ₅ CH ₃	2	98	220 (ацетон)	13,20	19,80	$C_{23}H_{26}Cl_2N_8O_4$	12,93	20,40	6,16
5	$n,n'-C_6H_4CH_2C_6H_4$	2	88	200 (ацетон)	11,09	17,26	$C_{29}H_{30}Cl_2N_8O_4$	11,36	17,92	24,20

* Соединения 3–5 плавятся с разложением и очищены переосаждением ацетоном из водных растворов.

атомов кислорода. Однако оценить влияние полностью гидрофобной цепи на поверхностную активность ОУАС в настоящем исследовании нам не удалось вследствие нерастворимости в воде синтезированных ОУАС на основе олигодиендиолов (табл. 1, соединения 6–8). Следует отметить, что соединения 5–8 реакционноспособны, причем выбранный нами способ синтеза позволяет вводить реакционноспособные группы как в полярную, так и неполярную части молекулы.

Наблюдаемую высокую поверхностную активность синтезированных ОУАС можно объяснить в рамках развиваемых нами представлений о бианкерных ПАВ [7]. В соответствии с работой [8] молекула ПАВ на межфазной границе, у которой полярный радикал не в состоянии перейти в другую фазу из-за сильного взаимодействия, представляет собой пример якорно закрепленной цепи. Высокая поверхностная активность



Модель молекулы бианкерного ПАВ на поверхности: *а* – упаковка межъякорной неполярной цепи в виде петель, *б* – складчатая упаковка неполярной цепи

соединений типа ОУАС связывается с закреплением на межфазной границе молекул с помощью обоих концевых ионных групп («якорей» или «анкеров»), ориентированных в водную фазу. Это заставляет неполярную межъякорную цепь располагаться «плашмя» на поверхности, тем самым увеличивая «посадочную площадку» молекулы в более широком диапазоне концентраций, а отсюда и поверхностную активность. В соответствии с этим ПАВ, молекулы которых якорно закреплены на межфазной поверхности двумя концами, мы назвали двухъякорными или бианкерными.

На рисунке, *а* представлена схематически молекула гипотетического бианкерного вещества в плотно упакованном состоянии. Как видно, расположение на межфазной границе не является «частоколом Ленгмюра», однако арки неполярного блока, располагаясь в существующей фазе, должны вызывать ничуть не меньший эффект «выравнивания полярностей», нежели ПАВ классического строения. Отметим еще одну особенность такой упаковки. Как нами установлено на примере полиэфиров, с ростом длины цепи полимера в области критической ММ резко возрастает его поверхностная активность [9], что связано с возможным переходом его упаковки со статистически распределенными петлями (аналогично упаковке адсорбционного слоя полимера [8]) к более или менее регулярным складкам. Молекула бианкерного ПАВ со складчатым неполярным блоком изображена на рисунке, *б*. Такой вариант упаковки должен резко повысить поверхностную активность вещества, что и наблюдается при росте межъякорной цепи. Поскольку с повышением концентрации ПАВ в растворе в поверхностном слое неизбежно возникает напряженное состояние межъякорной цепи, для сохранения высокой поверхностной активности необходимо, чтобы она имела достаточную гибкость, что и обеспечивается в нашем случае использованием олигоэфирдиолов.

Таким образом, на примере олигууретанов с концевыми ионными группами нами показано, что построение ПАВ по принципу бианкерности, т. е. связывания полярных или ионных групп гибкой неполярной цепочкой определенной длины, приводит к существенному повышению их поверхностно-активных свойств, что дает основание говорить о новом

направлении в создании ПАВ. Естественно, что такая высокая поверхностная активность не является привилегией только бианкерных олигоуретанов, очевидно, она присуща и другим типам химических соединений, построенных по указанному принципу. Тем не менее блочное построение олигоуретанов делает их чрезвычайно плодотворным объектом как в плане создания разнообразных по химическому строению би- и полианкерных ПАВ, так и выявления особенностей влияния строения на поверхностно-активные свойства. Последнее наряду с изучением особенностей адсорбции бианкерных соединений на границе раздела фаз и является предметом наших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Липатов Ю. С. Коллоидная химия полимеров. Киев, 1984. С. 76.
2. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С. // Поверхностные явления в полимерах. Киев, 1970. С. 19.
3. Lipatov Yu. S., Feinerman A. E. // J. Adhesion. 1971. № 1. Р. 3.
4. Lipatov Yu. S., Feinerman A. E. // Advances Colloid. Interface Sci. 1979. V. 11. № 3. Р. 226.
5. Файнерман А. Е., Липатов Ю. С., Кулик В. М., Вологина Л. Н. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 4. С. 620.
6. Козлова Н. В., Левина А. С. // Поверхностно-активные вещества. Синтез и свойства. Калинин, 1980. С. 35.
7. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е., Шрубович В. А., Шевченко В. В. // Докл. АН УССР. Б. 1984. № 10. С. 44.
8. Takahashi A., Kawagushi M. // Advances Polymer Sci. 1982. V. 46. Р. 1.
9. Липатов Ю. С., Файнерман А. Е. // Докл. АН СССР. 1981. Т. 256. № 3. С. 624.

Институт химии высокомолекулярных
соединений АН УССР

Поступила в редакцию
30.VII.1985

BIANCHOR SURFACE-ACTIVE OLIGOMERS. SYNTHESIS AND PROPERTIES

Lipatov Yu. S., Fainerman A. Ye., Shevchenko V. V.,
Shrubovich V. A.

S u m m a r y

The pathway of creation of surfactants of the new type — bianchor surfactants being the compounds having two ionic (polar) groups bound by the flexible nonpolar chain is discussed on the basis of synthesis and study of cation-active oligourethanes. The high surface activity of these compounds is related with anchor engagement of both ties of the molecule in the surface layer.