

УДК 541.64:542.954

© 1991 г. Ю. С. Липатов, В. В. Шевченко, Г. А. Васильевская,
А. Е. Файнерман

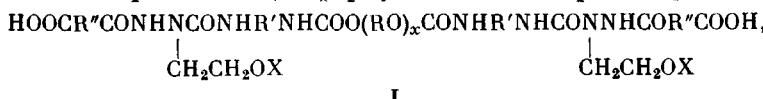
АНИОНОАКТИВНЫЕ БИАНКЕРНЫЕ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫЕ ОЛИГОУРЕТАНЫ

Синтезированы олигоуретаны и олигоефиры с карбоксилатными группами на концах цепи и исследованы коллоидно-химические свойства их водных растворов. Показано, что реализация принципа бианкерности в построении молекул олигомера приводит к необычно высокой поверхностной активности.

Как установлено ранее [1, 2], сегментированные олигоуретаны (ОУ), содержащие в своем составе гибкий олигоефирный фрагмент, на обоих концах которого находятся ионсодержащие жесткие блоки, обладают необычно высокой поверхностной активностью. Благодаря особому расположению их на межфазной поверхности, эти олигомеры предложено выделить в отдельный класс ПАВ — бианкерные ПАВ [1]. Были разработаны способы получения бианкерных ПАВ, содержащих в качестве ионных групп соли сульфокислот и четвертичного пиридиния [2].

В настоящей работе приведены данные по синтезу сегментированных ОУ с карбоксилатными группами на концах цепи, а также данные по исследованию особенностей коллоидно-химических свойств таких бианкерных олигомерных ПАВ.

Объектами исследования служили сегментированные анионоактивные ОУ линейного и разветвленного строения. Синтез дикарбоксилсодержащих ОУ линейного строения общей формулы I описан в работе [3]:



где R=CH₂CH(CH₃), (CH₂)₄, (CH₂)₂, (CH₂)₂O(CH₂)₂OCO(CH₂)₄COO; R'=(CH₂)₆, C₆H₅(CH₃), C₆H₄CH₂C₆H₄; R''=CH=CH, CH₂CH₂, 1,2-C₆H₄; X=H, x=9, 14, 18, 28, 35.

В качестве исходных реагентов использовали олигооксипропиленгликоль (ОПГ) с M=500, 1000, 2000; олигоокситетраметиленгликоль (ОТМГ) с M=1000 и 2000; олигодизтиленгликольадипинат (ОДЭА) с M=800; гексаметилен-, 4,4'-дифенилметан- и 2,4-, 2,6-толуилендиизоцианаты, а также 2-оксиэтилгидразин.

Ацилированием линейных ОУ ангидридами дикарбоновых кислот (малеиновой, янтарной, фталевой) в среде ДМФА при 50–60° синтезированы тетракарбоксилсодержащие ОУ линейного строения общей формулы I (X=COR''COOH).

ОУ разветвленного строения общей формулы II получали аналогично ОУ линейного строения [3], за исключением того, что в качестве исходного олигоефира был взят олигооксипропилентриол с M=3000

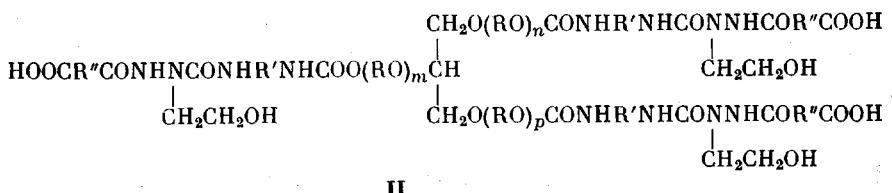


Таблица 1

Некоторые характеристики тетракарбоксилсодержащих ОУ формулы I
и трикарбоксилсодержащих ОУ формулы II

Образец **, №	R	R'	R''	x	COOH, %		Молекулярная масса			f_n
					найдено	вычислено	COOH	эбули- метрия	вычислено	
1	CH ₂ CH(CH ₃)	C ₆ H ₅ (CH ₃)	C ₆ H ₄	9	11,25	11,40	1600	1573	1579	3,93
2	CH ₂ CH(CH ₃)	C ₆ H ₅ (CH ₃)	C ₆ H ₄	18	9,00	9,23	2007	2070	1950	4,14
3	CH ₂ CH(CH ₃)	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄	CH=CH	18	7,89	7,86	2281	2093	2290	3,85
4	CH ₂ CH(CH ₃)	(CH ₂) ₆	C ₆ H ₄	29	5,35	5,39	3364	3221	3339	3,83
5	CH ₂ CH(CH ₃)	(CH ₂) ₆	C ₆ H ₄	52	3,05	3,23	4426	4130	4610	2,80
6	CH ₂ CH(CH ₃)	C ₆ H ₃ (CH ₃)	C ₆ H ₄	52	3,50	3,30	3857	3626	4091	2,82
7	CH ₂ CH(CH ₃)	C ₆ H ₃ (CH ₃)	—	18	1,98 *	2,00 *	1712 *	1800	1702	2,10
8	(CH ₂) ₄	—	C ₆ H ₄	14	7,06	6,83	—	—	—	—
9	(CH ₂) ₄	—	CH ₂ CH ₂	14	7,92	7,40	—	—	—	—
10	CH ₂ CH(CH ₃)	—	C ₆ H ₄	18	7,12	6,67	—	—	—	—

* Данные анализа по OH-группам.

** Образцы 8, 9, 10 — олигоэфирдикарбоновые кислоты, образец 7 — олигоуретандипиридазин-6-она.

где R=CH₂CH(CH₃); R'=CH₃(C₆H₃), (CH₂)₆; R''=1,2-C₆H₄; m+n+p=52.

Синтезированные ОУ представляют собой высоковязкие жидкости, растворимые в полярных органических растворителях. Характеристики тетракарбоксилсодержащих ОУ и ОУ разветвленного строения представлены в табл. 1.

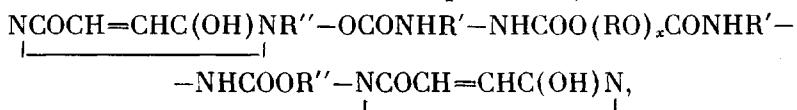
Калиевые соли ОУ получали при количественной нейтрализации карбоксильных групп ОУ спиртовым раствором KOH. Они представляют собой смелообразные твердые вещества или гигроскопичные непрозрачные пленки. ИК-спектры их практически аналогичны описанным в работе [3] дикалиевым солям линейных ОУ.

С целью выявления влияния жесткого блока в синтезированных ОУ на их поверхностно-активные свойства взаимодействием олигоэфирдиолов с избытком ангидридов дикарбоновых кислот были получены α,ω -олигоэфирдикарбоновые кислоты общей формулы



где R=(CH₂)₄, CH₂CH(CH₃); R''=1,2-C₆H₄, CH₂CH₂; x=14, 18 и их калиевые соли. Некоторые характеристики α,ω -олигоэфирдикарбоновых кислот представлены в табл. 1.

Влияние химического строения ионного центра на поверхностно-активные свойства ОУ показано на примере ОУ с концевыми группами фенольного типа, который был получен взаимодействием изоцианатного формполимера с 1(2-оксиэтил)-3-оксипиридазин-6-она (получен реакцией 2-оксиэтилгидразина с малеиновым ангидрилом [4]):



где R=CH₂CH(CH₃); R'=2,4-, 2,6-C₆H₃(CH₃); R''=CH₂CH₂. Характеристика указанного соединения представлена в табл. 1.

Расторимость в воде солей ОУ зависит от природы олигоэфира и составляет не менее 3–4 г/100 мл.

Концентрационную зависимость поверхностного натяжения водных растворов солей ОУ на границе с воздухом определяли по видоизмененному методу Вильгельми [5] при 20°. Погрешность измерения не выше 0,1 мН/м при уровне доверительной вероятности 0,95.

Пределенную поверхностную активность K олигомеров рассчитывали по формуле $K = \lim_{c \rightarrow 0} \frac{d\sigma}{dc}$ из данных изотерм поверхностного натяжения,

тде σ — поверхностное натяжение, c — концентрация. Рассчитаны также величины ККМ, максимальной адсорбции по Гиббсу Γ_m , объемной концентрации ПАВ C_m , соответствующей Γ_m , минимального поверхностного натяжения σ_{min} , а также площади молекул в адсорбционно-насыщенном слое (S_0).

В табл. 2 представлены коллоидно-химические свойства синтезированных линейных и разветвленных ОУ, олигоэфирдикарбоксилатов, а также литературные данные для известных ПАВ традиционного строения. Для сравнения были также исследованы коллоидно-химические свойства олигоксиэтиленгликоля (ОЭГ) с $M=400$ и ОПГ с $M=500$.

Как видно из этих данных, по величине предельной поверхностной активности анионоактивные ОУ на 2–7 порядков превосходят ПАВ традиционного строения с тем же самым ионным центром. При этом увеличение ММ олигоэфирного блока, т. е. длины гибкой связки между ионными группами, приводит к существенному возрастанию величины K , на 1–2 порядка в ряду ОУ на основе ОПГ (ср. образцы 1, 6, 7 и 2, 4), и на 3–4 порядка в ряду ОУ на основе ОТМГ (ср. образцы 18–20 и 21). Что же касается химической природы гибкой цепи, то из использованных олигоэфирдиолов наибольшей активностью обладают ОУ на основе ОПГ, видимо, из-за наличия в боковой цепи гидрофобной метильной группы. В этой связи следует отметить, что примененные для синтеза ОУ диолы на основе сложных и простых эфиров являются относительно гидрофильными, благодаря наличию в их составе атомов кислорода. В то же время ОУ на основе наиболее гидрофильного из использованных олигоэфирдиолов ОЭГ характеризуются практически той же величиной K , что и классический ПАВ (образец 15).

О важной роли гидрофобности гибкого блока, связывающего в олигомере полярные группы, свидетельствует и относительно низкое значение величины K хорошо растворимого в воде ОЭГ-400 (образец 28). В то же время иономерный ОУ на основе этого олигоэфирдиола обладает более чем в 4 раза большим значением K и его поверхностное натяжение снижается до 44 мН/м против 50 мН/м у исходного ОЭГ, что указывает на изменение характера адсорбции на поверхности с введением ионных групп на концы цепи.

Определяющее влияние гидрофобности гибкого блока подтверждается и изменением поверхностно-активных свойств в ряду олигомеров на основе ОПГ с $M=500$. Исходный олигоэфирдиол (образец 27) благодаря наличию двух концевых гидрофильных групп также имеет достаточно высокое значение величины K . В отличие от олигомеров на основе ОЭГ-400 иономерные ОУ на основе ОПГ-500 имеют примерно те же значения величины K , что и исходный ОПГ-500, за исключением ОУ на основе гексаметилендиизоцианата (ср. образцы 1, 2 и 27). Незначительное различие величины σ_{min} для исходного ОПГ и иономеров на его основе (1 мН/м) также указывает на существенную роль природы гибкого блока.

Химической природой олигоэфирдиола полностью определяется значение величины σ_{min} , которая находится в пределах 34–40 мН/м в ряду олигомеров на основе ОПГ, 42–47 мН/м в ряду ОТМГ и ОЭГ и 49–51 мН/м в ряду ОДЭА.

Большие возможности регулирования поверхностно-активных свойств синтезированных ОУ заложены в изменении химического строения входящих в их состав жестких блоков. Строение их регулировалось тремя путями — изменением природы диизоцианата, ангидрида и введением дополнительного ионного центра. Наиболее эффективным путем изменения поверхностной активности оказалось варьирование природы диизоцианата. Если ОУ на основе ОПГ и ароматических диизоцианатов характеризуются изменением величины K в пределах одного порядка, причем выше она у ОУ на основе толуилидендиизоцианата (ср. образцы 4, 9–11), то замена их на алифатический диизоцианат приводит к повышению K до 2 порядков (ср. образцы 1 и 2; 4, 9–11 с образцом 6). В ряду ОУ на основе ОТМГ эта разница не столь существенна, однако и в этом случае наименьшим значением величины K характеризуются ОУ на основе наи-

Таблица 2

Коллоидно-химические характеристики солей олигоуретанов общих формул I и II, олигоэфирдикарбоксилатов и других анионоактивных соединений

Соединение, %	R	x	R'	R''	K, $\frac{H \cdot m^2}{kmоль}$	KKM $\cdot 10^2$, моль/л	$\sigma_{\text{мин.}}$, мН/м	$\Gamma_M \cdot 10^{10}$, моль/см ²	C_M , моль/л	$S_0 \cdot 10^{15}$, см ²	
										найдено	вычислено
1	CH ₂ CH(CH ₃)	9	(CH ₂) ₆	C ₆ H ₄	1,92 $\cdot 10^4$	2,52	38,10	4,22	1,49 $\cdot 10^{-6}$	3,94	10,3
2	CH ₂ CH(CH ₃)	9	C ₆ H ₃ (CH ₃)	C ₆ H ₄	2,40 $\cdot 10^3$	1,52	39,12	4,22	1,18 $\cdot 10^{-5}$	3,93	18,4
3 *	CH ₂ CH(CH ₃)	9	C ₆ H ₃ (CH ₃)	C ₆ H ₄	1,07 $\cdot 10^3$	0,79	40,13	4,70	3,00 $\cdot 10^{-5}$	3,53	—
4	CH ₂ CH(CH ₃)	18	C ₆ H ₃ (CH ₃)	C ₆ H ₄	3,43 $\cdot 10^4$	1,59	35,31	5,49	1,08 $\cdot 10^{-6}$	3,02	24,0
5 *	CH ₂ CH(CH ₃)	18	C ₆ H ₃ (CH ₃)	C ₆ H ₄	8,32 $\cdot 10^4$	1,22	36,57	4,53	3,70 $\cdot 10^{-7}$	3,67	26,4
6	CH ₂ CH(CH ₃)	18	(CH ₂) ₆	C ₆ H ₄	2,96 $\cdot 10^6$	1,59	35,05	4,65	1,06 $\cdot 10^{-8}$	3,57	25,4
7	CH ₂ CH(CH ₃)	35	(CH ₂) ₆	CH ₂ CH ₂	2,47 $\cdot 10^6$	—	—	—	—	—	—
8 *	CH ₂ CH(CH ₃)	35	(CH ₂) ₆	C ₆ H ₄	7,40 $\cdot 10^{11}$	—	—	—	—	—	—
9	CH ₂ CH(CH ₃)	18	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	3,10 $\cdot 10^3$	1,59	37,08	5,07	6,28 $\cdot 10^{-6}$	3,28	29,4
10	CH ₂ CH(CH ₃)	18	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂	9,27 $\cdot 10^3$	1,26	37,69	5,08	3,69 $\cdot 10^{-6}$	3,27	—
11	CH ₂ CH(CH ₃)	18	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄	C=CH	3,86 $\cdot 10^3$	1,01	38,61	3,54	6,13 $\cdot 10^{-6}$	4,68	—
12 **	CH ₂ CH(CH ₃)	18	—	C ₆ H ₄	4,71 $\cdot 10^3$	2,00	37,69	5,08	1,40 $\cdot 10^{-5}$	3,27	26,5
13 ***	CH ₂ CH(CH ₃)	52	(CH ₂) ₆	C ₆ H ₄	1,92 $\cdot 10^5$	0,24	35,31	3,61	1,25 $\cdot 10^{-7}$	4,60	47,7
14 ***	CH ₂ CH(CH ₃)	52	C ₆ H ₃ (CH ₃)	C ₆ H ₄	4,15 $\cdot 10^6$	0,64	34,54	4,10	6,60 $\cdot 10^{-9}$	4,05	49,2
15	(CH ₂) ₂	9	C ₆ H ₃ (CH ₃)	C ₆ H ₄	1,00 $\cdot 10^2$	3,17	44,20	3,71	2,51 $\cdot 10^{-4}$	4,48	—
16	(CH ₂) ₄	14	(CH ₂) ₆	C ₆ H ₄	1,94 $\cdot 10^3$	3,17	42,16	4,13	1,50 $\cdot 10^{-5}$	4,05	14,5
17	(CH ₂) ₄	14	C ₆ H ₃ (CH ₃)	C ₆ H ₄	1,74 $\cdot 10^3$	1,25	43,18	3,61	1,40 $\cdot 10^{-5}$	4,60	16,7
18	(CH ₂) ₄	14	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	2,59 $\cdot 10^2$	1,59	46,84	3,38	8,82 $\cdot 10^{-5}$	4,91	21,4
19	(CH ₂) ₄	14	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄	CH ₂ CH ₂	3,62 $\cdot 10^3$	—	—	—	—	—	—
20	(CH ₂) ₄	14	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄	CH=CH	1,48 $\cdot 10^3$	—	—	—	—	—	—
21	(CH ₂) ₄	28	C ₆ H ₄ CH ₂ C ₆ H ₄	C ₆ H ₄	1,25 $\cdot 10^6$	—	—	—	—	—	—
22 **	(CH ₂) ₄	14	—	C ₆ H ₄	3,85 $\cdot 10^6$	2,00	42,16	2,66	4,56 $\cdot 10^{-12}$	6,24	12,9
23 **	(CH ₂) ₄	14	—	CH ₂ CH ₂	1,45 $\cdot 10^8$	1,59	43,43	2,65	1,52 $\cdot 10^{-10}$	6,26	—
24	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCO(CH ₂) ₄ COO	4	C ₆ H ₃ (CH ₃)	C ₆ H ₄	2,52 $\cdot 10^6$	3,18	49,28	3,40	2,01 $\cdot 10^{-5}$	7,26	—
25	(CH ₂) ₂ O(CH ₂) ₂ OCO(CH ₂) ₄ COO	4	C ₆ H ₃ (CH ₃)	CH ₂ CH ₂	8,40 $\cdot 10^2$	3,17	51,30	2,35	2,01 $\cdot 10^{-5}$	7,26	—
26 ****	CH ₂ CH(CH ₃)	18	C ₆ H ₃ (CH ₃)	—	6,16 $\cdot 10^3$	1,27	36,60	5,17	5,72 $\cdot 10^{-6}$	3,24	—
27	CH ₂ CH(CH ₃)	8	—	—	1,38 $\cdot 10^3$	22,9	37,85	—	—	—	—
28	(CH ₂) ₂	9	—	—	0,22 $\cdot 10^2$	14,8	58,42	—	—	—	—
29	AlkOCOCH=CHCOOK (Alk=C ₈ -C ₁₂)	—	—	—	0,73-5,68	0,6-6,0	25,3-48,1	3,4-8,0	—	2,9-4,9	—
30	n-C ₁₇ H ₃₅ OCOCH(CH ₂ SO ₃ Na)COONa	—	—	—	7,7 $\cdot 10^2$	—	—	—	—	—	—

* COC₆H₄COOK; для остальных олигомеров X=H. ** Данные для олигоэфирдикарбоксилатов. *** Данные для трикарбоксилсодержащих ОУ (трикалиевые соли). **** Олигоуретандипиридазин-6-он (дикалиевая соль).

Примечание. Образец 27 — олигооктапропиленгликоль, образец 28 — олигооктатиленгликоль. Данные для образца 29 взяты из работы [6], для образца 30 — рассчитаны по данным работы [7].

более «массивного» дифенилметандиизоцианата. Наблюдаемая картина, по-видимому, связана с изменением гибкости самого жесткого блока.

Характер влияния типа ангидрида определяется природой олигоэфирдиола. В ряду ОУ на основе ОПГ изменение природы ангидрида практически не оказывается на величине K (ср. образцы 9–11), в ряду ОУ на основе ОТМГ это различие достигает 1 порядка (ср. образцы 18–20), в ряду ОДЭА – 3 порядков (ср. образцы 24, 25). При этом, если в ряду ОУ на основе ОТМГ замена ароматического ангидрида на алифатический приводит к повышению величины K , то для ОУ на сложном олигоэфире изменение имеет противоположное направление.

Влияние дополнительного ионного центра в жестком блоке ОУ в основном определяется длиной гибкого блока – для ОУ на основе ОПГ-500 и ОПГ-1000 оно практически не оказывается на величине K (ср. образцы 2 и 3, 4 и 5), в ряду ОПГ-2000 вызывает повышение величины K на несколько порядков (образцы 7 и 8). Разветвление строения ОУ за счет гибкого блока способствует повышению значения K до 2 порядков в ряду ОУ на основе толуилендиизоцианата (ср. образцы 4 и 14), но снижает эту величину на ~1 порядок в ряду ОУ на основе гексаметилендиизоцианата (образцы 6 и 13).

Отмечено также неоднозначное влияние на поверхностно-активные свойства исключения жесткого блока из звена олигомера. Так, отсутствие жесткого блока в олигомерах на основе ОПГ приводит к снижению величины K на 1–3 порядка (ср. образцы 12 и 4–6), а в ряду олигомеров на основе ОТМГ, напротив, наблюдается увеличение значения K на 5–7 порядков (ср. образцы 22, 23 и 16–20). В то же время исключение жесткого блока из звена олигомера практически не оказывается на величине σ_{\min} , которая определяется природой олигоэфирдиола.

Относительно величин ККМ, Γ_m и S_0 можно констатировать, что по своим значениям они практически попадают в интервал аналогичных величин для ПАВ традиционного строения (ср. с данными для образца 30). Этот факт является несколько неожиданным, поскольку в случае олигомеров мы имеем дело с гораздо большими по размеру молекулами, к тому же построеными по другому принципу. Отметим также, что рассчитанные площади, приходящиеся на долю одной адсорбированной молекулы, при Γ_m в 2–12 раз меньше площади, занимаемой ею в предположении вытянутой конформации (последняя колонка в табл. 2). Этот факт дает основание предполагать наличие свернутой конформации гибкой части ОУ при расположении ее на границе раздела.

Для всех карбоксилодержащих ОУ величина C_m на 2–10 порядков ниже соответствующих величин ККМ.

Отмеченная выше закономерность повышения предельной поверхностной активности у ОУ с концевыми карбоксилатными группами сохраняется и при изменении химического строения ионного центра, т. е. при переходе к ОУ с концевыми группами фенольного типа (образец 26).

Таким образом, построение молекул олигомеров по принципу бианкерности приводит к существенному повышению их поверхностной активности. Очевидно, этот принцип имеет фундаментальное значение для создания качественно новых и эффективных ПАВ.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Липатов Ю. С., Файннерман А. Е., Шрубович В. А., Шевченко В. В. // Докл. АН УССР. 1984. № 10. С. 41.
2. Липатов Ю. С., Файннерман А. Е., Шевченко В. В., Шрубович В. А. // Высокомолек. соед. А. 1987. Т. 29. № 3. С. 562.
3. Шевченко В. В., Васильевская Г. А., Поляцкова Н. В. // Укр. хим. журн. 1986. Т. 52. № 12. С. 1296.
4. Шевченко В. В., Васильевская Г. А., Клименко Н. С., Лошкарева С. Н. // Журн. орган. химии. 1986. Т. 22. № 4. С. 711.
5. Файннерман А. Е., Липатов Ю. С., Кулик В. М., Вологина Л. Н. // Коллоид. журн. 1970. Т. 32. № 4. С. 620.
6. Вишняков А. А., Кабанов В. П. // Поверхностно-активные вещества. Синтез и свойства. Калинин, 1980. С. 99.

7. Поверхностно-активные вещества: Справочник/Под ред. Абрамзона А. А., Гаевого Т. М. Л., 1979.

Институт химии высокомолекулярных соединений
АН УССР

Поступила в редакцию
11.04.90

**Yu. S. Lipatov, V. V. Shevchenko, G. A. Vasilevskaya,
A. Ye. Fainerman**

ANION-ACTIVE BIANCHOR OLIGOURETHANE SURFACTANTS

S u m m a r y

Oligourethanes and oligoesters having the carboxylate groups on the chain ends have been synthesized and the colloid-chemical properties of their aqueous solutions have been studied. The realization of the bianchor principle in the oligomer molecules design results in the unusually high surface activity.