

УДК 54-126:547.495.6:544.722.2

Н.В. Протасова, А.В. Шевчук, Н.С. Клименко, М.Я. Вортман, В.В. Шевченко

СИНТЕЗ И СВОЙСТВА АНИОНОАКТИВНЫХ ОЛИГОУРЕТАНОВЫХ ПОВЕРХНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ С КОНЦЕВЫМИ СУЛЬФАТНЫМИ ГРУППАМИ

Синтезированы анионоактивные олигоуретанмочевины с концевыми сульфатными группами. Исследованы коллоидно-химические свойства синтезированных олигомеров и установлена зависимость их поверхностно-активных свойств от особенностей строения.

Широкое применение ПАВ в различных отраслях промышленности вызвано необходимостью оптимизации условий проведения и повышения производительности технологических процессов. Разнообразие задач, решаемых введением ПАВ в конкретные системы, определяет актуальность направления по созданию новых эффективных ПАВ. В этой связи заслуживает внимания класс бианкерных олигомерных ПАВ уретанового типа. Наличие не менее двух полярных или ионных групп на противоположных концах гидрофобной гибкой цепи в такого типа соединениях определяет специфику их расположения на межфазной границе, что обеспечивает их более высокую поверхностную активность по сравнению с классическими ПАВ [1—3].

Ранее были синтезированы бианкерные олигоуретановые ПАВ, содержащие в качестве ионных центров группы N^+ , COO^- , SO_3^- , SO_3^- [4—6]. Цель настоящей работы — синтез и исследование особенностей коллоидно-химических свойств анионоактивных олигоуретанмочевин с концевыми сульфатными группами OSO_3^- (ОУСМ).

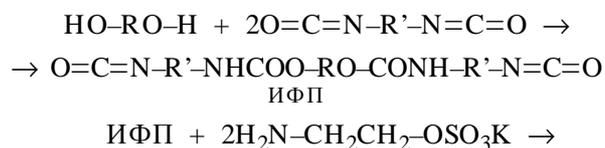
Исходными реагентами служили олигооксипропилендиолы молекулярных масс (ММ) 500, 1000, 2000 г/моль и олигооксипропилентриолы ММ 500 и 3000 г/моль, а также сополимер окиси этилена и окиси пропилена ММ 4000 г/моль. Все полиолы предварительно обезвоживали нагреванием в вакууме при 90 °С в течение 4 ч. В качестве изоцианатной компоненты использовали толуилендиизоцианат (смесь изомеров 2,4-, 2,6- в соотношении 65:35), который очищали перегонкой в вакууме непосредственно перед применением. Введение сульфатных групп осуществляли с помощью 2-аминоэтилсерной ки-

слоты, которую получали по методике [7].

ИК-спектры синтезированных олигомеров снимали на спектрометре UR-20 в диапазоне колебаний 400—3800 cm^{-1} на пластинках КВг. Термостабильность образцов определяли методом дифференциального термического анализа на дериватографе Q-1500 D Паулик–Паулик–Эрдеи при скорости нагрева 6 град/мин на воздухе.

Концентрационную зависимость поверхностного натяжения водных растворов измеряли по видоизмененному методу Вильгельми [8] при 20 °С, используя тонкую платиновую пластинку и стаканчик из тефлона. Растворы готовили в бидистилляте с обязательной оценкой ее поверхностного натяжения, которое было близко к литературным данным. При этом необходимую концентрацию исследуемых соединений получали методом последовательного разбавления. Поверхностное натяжение растворов вычисляли усреднением 4–5 отдельных измерений. Погрешность измерения не превышала 0.1 мН/м для уровня доверительной вероятности 0.95.

Нами разработаны методы синтеза сегментированных олигоуретанов линейного (1) и разветвленного строения (2). Они основывались на синтезе соответствующих изоцианатных фторполимеров (ИФП) с последующим введением сульфатных групп за счет их реакции с 2-аминоэтилсерной кислотой. Схему синтеза линейных ОУМС можно представить в следующем виде:

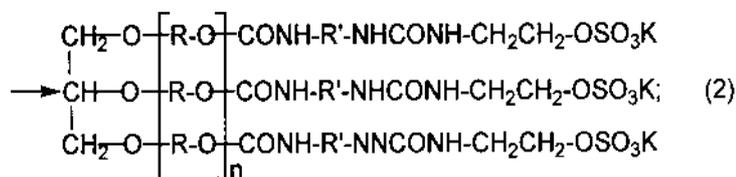
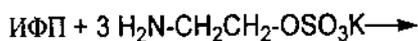
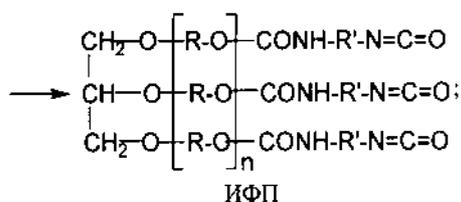
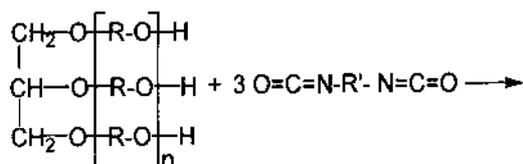




$\text{RO}=[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_m$; $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_m-[\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}]_p$;
 $\text{R}'=2,4-, 2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$; $n=9$ (№ 1,2), 18 (№ 3,4),
 40 (№ 5); $m+p=37$ (№ 8).

На первой стадии реакцией олигооксипропилендиолов с двукратным мольным избытком ТДИ в расплаве при 80 °С синтезировали ИФП с содержанием изоцианатных групп, близким к рассчитанному. К ацетоновому раствору ИФП при быстром перемешивании приливали раствор калиевой соли 2-аминоэтилсерной кислоты в минимальном количестве воды. Реакция экзотермична и проходит с большой скоростью. Полученные ОУМС выделяли из реакционной смеси удалением растворителей при комнатной температуре. Кислотные формы соответствующих ОУМС получали, пропуская водные растворы олигомеров в солевой форме через колонку с ионообменной смолой КУ-2. Из водных растворов ОУМС выделяли удалением воды при комнатной температуре и последующим досушиванием в вакууме над пятиокисью фосфора.

ОУМС разветвленного строения синтезировали и выделяли аналогичным образом, используя на первой стадии олигооксипропилентриолы, по следующей схеме:



$\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)$; $\text{R}'=2,4-, 2,6-\text{C}_6\text{H}_3(\text{CH}_3)$; $n=7$ (№ 6); 52 (№ 7).

В конденсированном состоянии полученные олигосульфаты в солевой и кислотной формах представляют собой смолообразные вещества, хорошо растворимые в растворителях амидного типа, а также в воде и не растворимые в кетонах и углеводородах.

Содержание концевых сульфатных групп в синтезированных олигомерах определяли посредством титрования водных растворов соответствующих кислотных форм 0.1 н. раствором КОН в воде. Результаты титрования, а также рассчитанные исходя из этих данных ММ кислотных и солевых форм ОУМС близки к таковым, заданным при синтезе (табл. 1). Кроме того, как видно из таблицы, найденное содержание S в этих соединениях близко к рассчитанному.

В ИК-спектрах полученных соединений имеются полосы поглощения 1660—1680, 1710—1730 cm^{-1} , связанные с валентными колебаниями С=О мочевиной и уретановой групп соответственно. Полосу поглощения 1540 cm^{-1} следует отнести к деформационным колебаниям NH-группы, а широкую полосу с максимумом 3360 cm^{-1} — к ее валентным колебаниям. В области 1100 cm^{-1} наблюдается уширение полосы поглощения, соответствующей валентным колебаниям С—О, вследствие наложения валентных колебаний S—O группировки $-\text{SO}_4$.

Данные дифференциального термического анализа свидетельствуют о том, что синтезированные ОУМС стабильны при нагревании в воздушной среде до 180—200 °С, а дальнейшее нагревание приводит к интенсивному разложению синтезированных олигомеров.

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

По данным измерения поверхностного натяжения водных растворов синтезированных олигомеров на границе раздела водный раствор—воздух были построены изотермы поверхностного натяжения. Исходя из полученных изотерм, вычисляли значения величины предельной поверхностной активности (K), критической концентрации мицеллообразования (ККМ), минимального поверхностного натяжения (σ_{min}), соответствующего ККМ, максимальной адсорбции по Гиббсу (Γ_{M}),

Т а б л и ц а 1

Некоторые характеристики олигоуретанмочевин общих формул (1) и (2)

| Номер* | n | X | Содержание, % | | | | ММ, г/моль | |
|--------|------|---|---------------|---------|--------------------------|---------|------------|---------|
| | | | S | | -OSO ₃ -групп | | Вычислено | Найдено |
| | | | Вычислено | Найдено | Вычислено | Найдено | | |
| 1 | 9 | H | 4.98 | 5.15 | 18.42 | 17.14 | 1053 | 1132 |
| 2 | 9 | K | 6.80 | 6.68 | — | — | 1129 | — |
| 3 | 18 | K | 6.14 | 5.88 | — | — | 1730 | — |
| 4 | 18 | H | 5.00 | 3.72 | 11.06 | 10.78 | 1754 | 1800 |
| 5 | 40 | K | 2.40 | 2.19 | — | — | 2796 | — |
| 6 | 7 | K | — | — | — | — | 1072 | — |
| 7 | 52 | K | 3.98 | 3.60 | — | — | 4059 | — |
| 8 | 37** | K | — | — | — | — | 3900 | — |

* RO = [CH₂CH(CH₃)O]_n (№ 1–7), [CH₂CH(CH₃)O]_n–[CH₂CH₂O]_m (№ 8); ** n+m.

объемной концентрации, соответствующей Γ_M и площади молекулы в адсорбционном слое (S_0), соответствующей Γ_M [2]. В качестве критерия оценки поверхностной активности синтезированных олигомеров использовали величину K [1]:

$$K = -\lim(d\sigma/dc), \quad c \rightarrow \infty,$$

где σ — поверхностное натяжение раствора; c — концентрация раствора.

Коллоидно-химические характеристики синтезированных ОУМС в кислотной и солевой формах представлены в табл. 2. Там же для сравнения представлены некоторые характеристики известных классических ПАВ — алкилсульфатов общей формулы C_nH_{2n+1}OSO₃Na (№ 9–12).

Как ранее установлено, ПАВ бианкерного типа по величине K на несколько порядков превосходят традиционные ПАВ [1]. Аналогичная картина наблюдается и для синтезированных нами систем. Данный факт объясняется принудительным горизонтальным расположением неполярного олигоэфирного радикала синтезированных ОУМС в той или иной конформации на межфазной границе за счет наличия двух или трех якорно закрепленных в воде концевых сульфатных групп в более широком интервале концентраций раствора [3].

В ряду синтезированных ОУМС прослеживается определенная зависимость их повер-

ностной активности от длины гидрофобного олигоэфирного фрагмента, его химической природы и строения, а также типа противоиона. Чем больше ММ используемого олигоэфиргликоля, то есть длина гидрофобного фрагмента молекулы, тем больше величина K (№ 1,3,5), причем увеличивается она на несколько порядков. Также к значительному росту величины K приводит замена олигооксипропиленгликолевой составляющей на сополимер олигооксипропиленгликоля и олигооксиэтиленгликоля (№ 8). Данный факт повышения величины K связан с высокой поверхностной активностью самого исходного соолигомера, который используется в качестве ПАВ. Так, определенная нами предельная поверхностная активность упомянутого соолигомера составляет $8.64 \cdot 10^6 \text{ Нм}^2/\text{кмоль}$.

Некоторые из синтезированных ОУМС получены как в солевой, так и в кислотной форме. Как видно из табл. 2, перевод ОУМС из солевой формы в кислотную приводит к повышению K в несколько раз. Переход от ОУМС линейного строения (№ 1–5,8) к разветвленному (№ 6,7) также приводит к повышению величины K . Очевидно, наличие трех концевых ионных центров вместо двух усиливает способность молекул горизонтально закрепляться на межфазной границе, что и проявляется в увеличении значений K на несколько порядков.

Из табл. 2 видно, что величины σ_{\min} как синтезированных ОУМС, так и известных алкилсульфатов близки по значениям и лежат в интервале от 30 до 37 мН/м. Та же картина прослеживается и с величинами ККМ и S_0 . Отличительной чертой синтезированных ОУМС является то, что насыщение граничного поверхностного слоя их растворов происходит при более низкой концентрации, чем в растворах традиционных ПАВ. Это прослеживается при сравнении величин Γ_M синтезированных ОУМС и указанных алкилсульфатов.

Синтезированные олигоуретаны с концевыми сульфатными группами благодаря высоким поверхностно-активным свойствам нашли широкое практическое применение. В частности, в производстве кинофотоматериалов в качестве диспергаторов и смачивателей, как модификато-

Т а б л и ц а 2

Коллоидно-химические характеристики олигоуретанмочевиносulfатов общей формулы (1), (2) и алкилсульфатов общей формулы R-OSO₃X

| Номер* | n | X | K, НМ ² /кмоль | ККМ, моль/л | σ _{min} , мН/м | Γ _М · 10 ¹⁰ , моль/см ² | С _М , моль/л | S ₀ · 10 ¹⁵ , см ² |
|--------|------|----|---------------------------|-------------------------|-------------------------|--|--------------------------|---|
| 1 | 9 | К | 9.3 · 10 ² | 3.16 · 10 ⁻³ | 39.37 | 4.43 | 2.07 · 10 ⁻⁵ | 3.74 |
| 2 | 9 | Н | 3.41 · 10 ³ | 1.99 · 10 ⁻³ | 38.61 | 3.30 | 6.53 · 10 ⁻⁶ | 5.03 |
| 3 | 18 | К | 1.56 · 10 ⁴ | 1.62 · 10 ⁻³ | 36.58 | 3.57 | 1.51 · 10 ⁻⁶ | 4.65 |
| 4 | 18 | Н | 3.90 · 10 ⁴ | 1.78 · 10 ⁻³ | 35.90 | 4.53 | 7.83 · 10 ⁻⁷ | 3.66 |
| 5 | 40 | К | 3.32 · 10 ⁴ | 1.59 · 10 ⁻³ | 35.81 | 5.11 | 1.02 · 10 ⁻⁶ | 3.25 |
| 6 | 7 | К | 4.40 · 10 ³ | 1.78 · 10 ⁻² | 37.33 | 1.32 | 3.41 · 10 ⁻⁵ | 12.60 |
| 7 | 52 | К | 6.94 · 10 ⁴ | 2.03 · 10 ⁻³ | 36.32 | 3.92 | 3.80 · 10 ⁻⁷ | 4.23 |
| 8 | 37** | К | 6.2 · 10 ¹¹ | 1.26 · 10 ⁻³ | 34.80 | 0.73 | 1.25 · 10 ⁻¹¹ | 22.80 |
| 9 | — | Na | 0.018 | 5.62 · 10 ⁻³ | 38.80 | 1.47 | 5.00 · 10 ⁻³ | 11.20 |
| 10 | — | Na | 0.10 | 1.58 · 10 ⁻³ | 36.40 | 1.96 | 0.50 · 10 ⁻³ | 8.47 |
| 11 | — | Na | 0.17 | 4.46 · 10 ⁻⁴ | 38.00 | 1.82 | 0.05 · 10 ⁻³ | 9.12 |
| 12 | — | Na | 0.17 | 2.50 · 10 ⁻³ | 29.60 | 1.73 | 0.05 · 10 ⁻³ | 9.61 |

* RO = CH₂CH(CH₃)O (№ 1–8), [CH₂CH(CH₃)O]_n-[CH₂CH₂O]_m (№ 8); R = C₁₂H₂₅ (№ 9), C₁₅H₃₁ (№ 10), C₁₆H₃₃ (№ 11,12); ** n+m.

ров смазочно-охлаждающих жидкостей на водной основе для абразивной обработки поверхности металлов [9], для модификации поверхностей мембран [10].

Таким образом, проведенное исследование позволило дополнить класс бианкерных ПАВ олигомерного типа анионоактивными сегментированными олигоуретанами с концевыми сульфатными группами, отличающимися различной природой и длиной составляющих их сегментов. Установленная зависимость коллоидно-химических характеристик синтезированных ОУМС от особенностей строения открывает возможность направленного регулирования их свойств, и, как следствие, для практического использования в различных областях техники.

РЕЗЮМЕ. Синтезовано аніоноактивні олигоуретансечовини з кінцевими сульфатними групами. Досліджено колоїдно-хімічні властивості синтезованих олигомерів та встановлено залежність їх поверхнево-активних властивостей від особливостей будови.

SUMMARY. Anionoactive oligouretane-ureas with sulphate end-groups were synthesized. Colloid-chemical

properties and their dependence on chemical structure of oligomers were investigated.

1. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шрубович В.А., Шевченко В.В. // Докл. АН УССР. Сер. Б. -1984. -№ 10. -С. 41—44.
2. Липатов Ю.С., Файнерман А.Е., Шевченко В.В., Шрубович В.А. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1987. -29, № 3. -С. 561—566.
3. Файнерман А.Е., Липатов Ю.С. Поверхностные явления в полимерах. -Киев: Наук. думка, 1970.
4. Шевченко В.В., Шрубович В.А., Протасова Н.В. // Композиц. полимер. материалы. -1991. -Вып. 50. -С. 15—19.
5. Липатов Ю.С., Шевченко В.В., Васильевская Г.А., Файнерман А.Е. // Высокомолекуляр. соединения. Сер. А. -1991. -33, № 4. -С. 743—747.
6. Рябов С.В., Шевченко В.В., Шрубович В.А. // Укр. хим. журн. -1995. -61, № 6. -С. 122—126.
7. Eigton, Perkins. // J. Amer. Chem. Soc. -1947. -69. -Р. 1950.
8. Файнерман А.Е., Липатов Ю.С., Кулик В.В., Вологина Л.Н. // Коллоид. журн. -1970. -32, № 4. -С. 620—623.
9. Шевченко В.В., Логвиненко П.Н., Брюзгина Н.Д. и др. // Проблемы трения и изнашивания. -1990. -№ 37. -С. 71—78.
10. Вакулук П.В., Бурбан А.Ф., Брык М.Т. та інші. // Доп. НАН України. -2002. -№ 5. -С. 133—137.

Институт химии высокомолекулярных соединений
НАН Украины, Киев

Поступила 21.06.2004