

ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ

Том V

СОЕДИНЕНИЯ

№ 3

1963

678.67

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ЦВЕТНЫХ ПОЛИКАПРОЛАКТАМОВ *

A. Н. Быков, Т. М. Кириллова, Н. П. Лиц

Как уже было показано [1—4], придание цвета высокомолекулярным соединениям непосредственно в процессе их синтеза из мономеров, когда устраняется операция последующего крашения, а окраска становится как бы «естественной» окраской самого полимера, имеет большое практическое значение. Одновременно с этим синтез цветных полимеров, несомненно, имеет и теоретическое значение, ибо их окраска в этом случае обусловлена строением самих макромолекул высокомолекулярного соединения.

В предыдущих сообщениях [1, 2] мы показали, что цветные поликаапролактамы могут быть получены путем использования цветных аминосоединений в качестве стабилизаторов при полимеризации капролактама.

Спектрофотометрические исследования цветных поликаапролактамов, сравнение их спектров поглощения со спектром поглощения чистого красителя, механической смесью красителя с бесцветным полимером, с полимером, окрашенным в массе, может дать многое в объяснении роли цветного компонента при получении цветных высокомолекулярных соединений в процессе их синтеза из мономеров. Этой задаче и посвящена данная работа.

Экспериментальная часть

Синтез цветных поликаапролактамов осуществлялся путем полимеризации капролактама в присутствии аминоантрахинонов как стабилизаторов процесса полимеризации капролактама. С этой целью были взяты: α -аминоантрахинон, β -аминоантрахинон, 1,5-диаминоантрахинон и их производные.

Полимеризация капролактама с вышеуказанными цветными стабилизаторами осуществлялась при температуре 240°, в течение 12 час. в запаянных ампулах, промытых азотом, в присутствии активатора — воды в количестве 1,8% от веса капролактама. Количество цветного компонента изменялось от 0,2 до 1,0%. Для всех образцов цветного поликаапролактама были сняты спектры поглощения на спектрофотометрах СФ-2М и СФД-1. С этой целью готовили растворы цветных полиамидов в 80%-ном феноле. Для сравнения были сняты также и спектры поглощения чистых красителей, механической смеси бесцветной смолы капрон и красителя и полимера, окрашенного данным красителем в массе. Концентрация красителя составляла 0,002 г на 100 мл раствора.

На рис. 1 сравниваются спектры поглощения чистого α -аминоантрахинона, механической смеси бесцветного полимера с красителем и цветного поликаапролактама, полученного в присутствии 1% и 0,2% α -аминоантрахинона.

Рис. 2 показывает различия в спектрах поглощения цветного поликаапролактама, полученного с 0,2 и 1,0% 1,5-диаминоантрахинона и полимера, окрашенного в массе этим же красителем.

* Сообщение V из серии работ в области «Синтез и исследование цветных высокомолекулярных соединений».

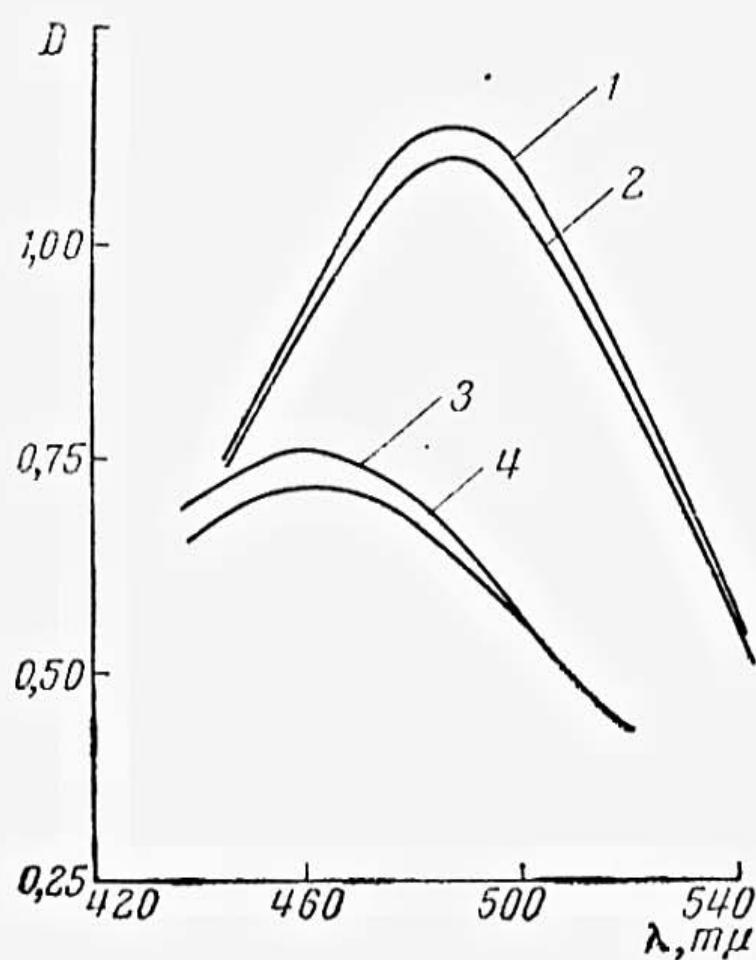


Рис. 1

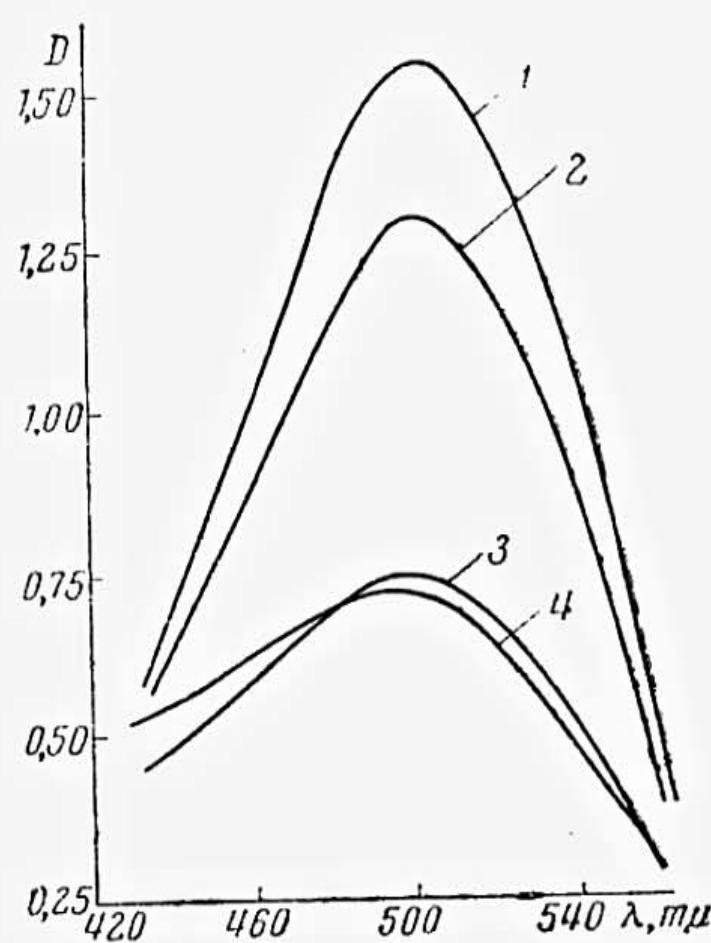


Рис. 2

Рис. 1. Спектры поглощения:

1 — чистый α -аминоантрахинон; 2 — механическая смесь смолы капрон и α -аминоантрахинона;
3 — цветной поликарболактам с 1% α -аминоантрахинона; 4 — то же с 0,2% α -аминоантрахинона

Рис. 2. Спектры поглощения:

1 — цветной поликарболактам с 1% 1,5-диаминоантрахинона; 2 — то же с 0,2% 1,5-диаминоантрахинона;
3 — окрашенный в массе поликарболактам с 1% 1,5-диаминоантрахинона; 4 — то же с 0,2% 1,5-диаминоантрахинона

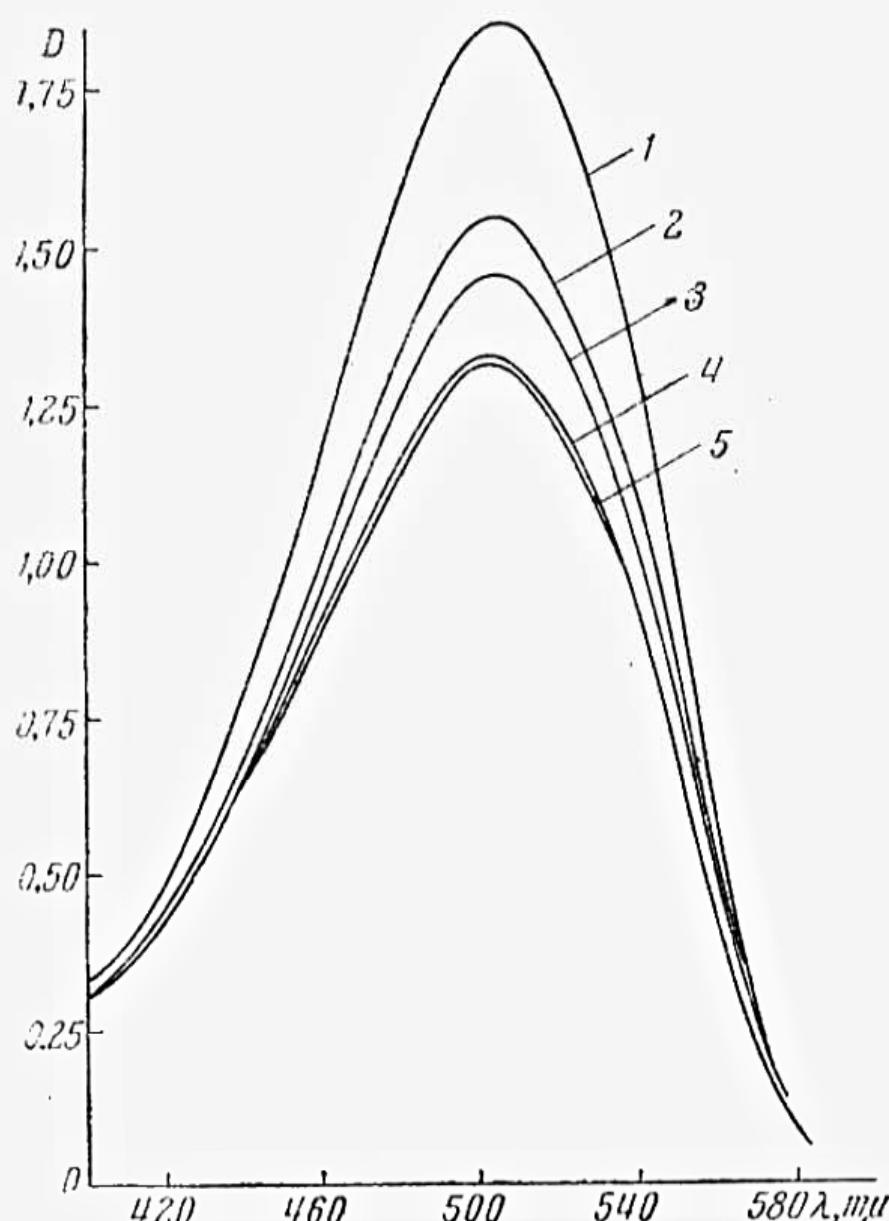


Рис. 3

Рис. 3. Спектры поглощения:

1 — чистый 1,5-диаминоантрахинон; 2 — цветной поликарболактам с 1% 1,5-диаминоантрахинона; 3 — то же с 0,7% 1,5-диаминоантрахинона; 4 — то же с 0,3% 1,5-диаминоантрахинона; 5 — то же с 0,2% 1,5-диаминоантрахинона

Рис. 4. Спектры поглощения:

1 — окрашенный в массе поликарболактам, α -аминоантрахинона — 1%, время крашения — 1 час; 2 — то же, время крашения — 3 часа; 3 — то же, время крашения — 12 часов

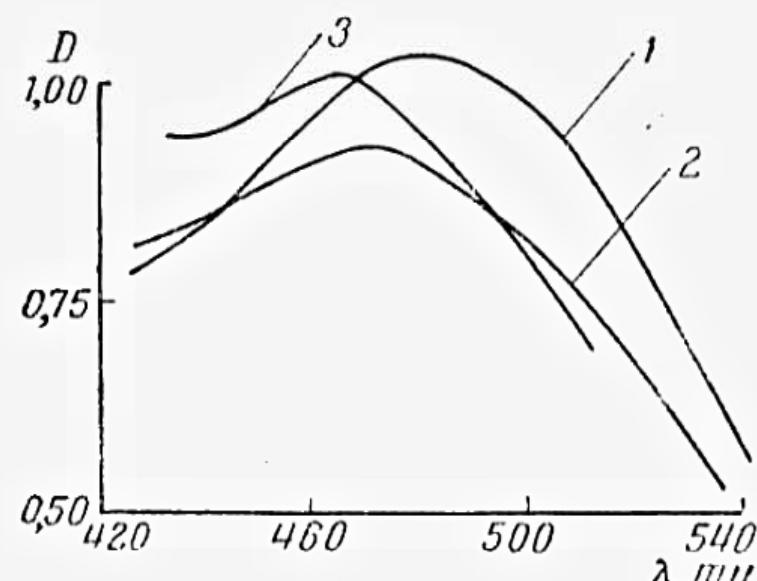


Рис. 4

На рис. 3 представлены спектры поглощения цветных поликаролактамов, полученных при различных количествах 1,5-диаминоантрахинона, взятого в качестве стабилизатора полимеризации карболактама и чистого 1,5-диаминоантрахинона. Наконец, рис. 4 показывает, как влияет на изменение спектра поглощения поликаролактама, окрашенного в массе, продолжительность крашения. В данном случае сравниваются спектры поглощения окрашенного поликаролактама, синтез которого продолжался в течение 1, 3 и 12 час.

Обсуждение результатов

Рассматривая спектры поглощения, приведенные на рис. 1, видим резко выраженный гипсохромный эффект, при котором максимум поглощения цветного полиамида по сравнению с чистым красителем α -аминоантрахином смещается в сторону более коротких длин волн спектра.

Если для α -аминоантрахинона и механической смеси бесцветного полимера с красителем максимум поглощения наблюдается при $\lambda = 485 - 490 \text{ мкм}$, а небольшая разница в уменьшении оптической плотности объясняется лишь гашением бесцветным полимером, то максимум поглощения цветных поликаролактамов сдвинут влево на $25 - 30 \text{ мкм}$, а величина оптической плотности резко меньше. Это говорит о том, что цветные поликаролактамы не являются механической смесью цветного мономера с полимером и что здесь имеет место химическое связывание α -аминоантрахинона по концевым карбоксильным группам поликаролактама, аналогично химическому связыванию аминосоединений жирного ряда [5]. Это подтверждается и вискозиметрическими измерениями, а также фракционным составом и переосаждением цветных поликаролактамов, проведенными нами ранее [2].

Крашение поликаролактама 1,5-диаминоантрахином в массе (рис. 2) дает окрашенный полимер со спектром поглощения, лежащим значительно ниже и более размытым, чем спектр цветного поликаролактама, полученного путем синтеза из мономеров.

Это говорит о том, что такой путь синтеза цветных поликаролактамов в данном случае дает более чистый цвет, чем при крашении в массе. Некоторое уменьшение оптической плотности цветных поликаролактамов, полученных с меньшим количеством цветного компонента, взятого в качестве стабилизатора, объясняется как большей плотностью среды, так и тем, что при концентрации красителя в 1% последний может не полностью связываться концевыми группами полиамида.

Представленные на рис. 3 спектры поглощения чистого 1,5-диаминоантрахинона и цветных поликаролактамов, полученных с разным количеством 1,5-диаминоантрахинона, взятого в качестве стабилизатора, также не являются одинаковыми. У них различная величина оптической плотности, что объясняется вышеизложенным, и в то же самое время для цветных поликаролактамов, полученных с использованием 1,5-диаминоантрахинонов, нет резкого сдвига максимума спектра поглощения, как это имеет место в случае цветных поликаролактамов с использованием α -аминоантрахинона. По-видимому, стабилизирующий эффект диаминоантрахинонов при полимеризации карболактама меньший, нежели моноаминоантрахинонов. Это, между прочим, подтверждается и большими значениями вязкости растворов цветных поликаролактамов, полученных с 1,5-диаминоантрахином, по сравнению с α - и β -аминоантрахинами [2].

При крашении в массе полиамида с открытыми функциональными группами красителем, который также имеет реакционноспособные группы, происходит, по-видимому, частичное блокирование открытых концевых групп полиамида молекулами красителя. Это хорошо видно из рис. 4. По мере увеличения продолжительности крашения поликаролактама спектр поглощения окрашенного в массе поликаролактама все больше и больше сдвигается в сторону более коротких волн по сравнению со спектром чистого α -аминоантрахинона.

Выводы

1. Изучены спектры поглощения цветных поликапролактамов, полученных путем полимеризации капролактама в присутствии аминоантрахинонов как стабилизаторов процесса полимеризации сравнительно со спектрами поглощения чистых аминоантрахинонов, механической смесью красителя и бесцветного полимера и полиамида, окрашенного в массе.

2. Вид спектров поглощения цветных поликапролактамов, их положение по сравнению с таковыми для чистого красителя и механической смеси полимера с красителем позволяют предполагать включение цветного компонента в химический состав цветного полимера.

3. При крашении в массе полиамида с открытыми функциональными группами красителем (1,5-диаминоантрахинон), имеющим также реакционноспособные группы, происходит, по-видимому, частичное блокирование открытых концевых групп поликапролактама молекулами красителя.

Ивановский химико-технологический
институт

Поступила в редакцию
2 X 1961

ЛИТЕРАТУРА

1. А. Н. Быков, С. С. Фролов, Химические волокна, 1961, № 1, 15.
2. А. Н. Быков, Е. А. Ермолаева, Т. М. Кириллова, Н. П. Лит, Хим. волокна, 1962, № 4, 9.
3. А. Н. Быков, Высокомолек. соед., 3, 130, 1961.
4. А. Н. Быков, С. С. Фролов, Бюллетень изобретений, 1960, № 20, 46.
5. Г. Кларе, Химия и технология полиамидных волокон, Гизлэгпром, 1956, стр. 99.

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF COLORED POLYCAPROLACTAMS

A. N. Bykov, T. M. Kirillova, N. P. Lits

Summary

The absorption spectra of colored polycaprolactams prepared by polymerization of caprolactam in the presence of aminoanthraquinones as stabilizers of the polymerization reaction have been compared with the spectra of pure aminoanthraquinones, of a mechanical mixture of the dye and colorless polymer and of the polyamide colored in bulk. The form of the absorption spectra of the caprolactams and their position relative to those for the individual dye and the dye-polymer mixture allows one to assume that the color component is chemically incorporated in the composition of the colored polymer. On bulk dyeing of a polyamide with free functional groups by a dye (1,5-diaminoanthraquinone) with the same reactive groups partial blocking of the free end groups of the polycaprolactam by the dye molecules evidently takes place.