

УДК 678.01:53:678.744

СПЕКТРОСКОПИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА
СТУДНЕОБРАЗОВАНИЯ В РАСТВОРАХ ПОЛИВИНИЛОВОГО
СПИРТА, СОДЕРЖАЩИХ НЕКОТОРЫЕ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНЫЕ
ДОБАВКИ

Г. Ф. Микульский, Л. Г. Дубина, Л. И. Хомутов,
Е. П. Корчагина

Взаимодействие некоторых низкомолекулярных веществ с полимерами, приводящее к комплексообразованию, в ряде случаев сопровождается студнеобразованием [1]. Этот тип студней отличается тем, что связывание макромолекул полимера низкомолекулярными веществами в студневый каркас происходит в тех термодинамических условиях, при которых не наблюдается студнеобразования в растворах. Возможность большого количества вариаций как спивающих компонентов, так и полимеров, позволяет решать более широкий круг вопросов, поставленных при изучении процесса студнеобразования. Применение окрашенного комплексообразующего спивающего агента дает возможность привлечь для решения этих вопросов метод спектрофотометрии. Однако взаимосвязь комплексообразования и студнеобразования еще не изучена.

Известно, что введение в растворы поливинилового спирта (ПВС) конго красного (КК) приводит к комплексообразованию, а также получению студней [2, 3], предложенных в качестве пломбировочного материала для лечения туберкулеза легких [4].

Большинство авторов, изучавших эту систему спектрофотометрически [5—8], истолковывали экспериментальные результаты на основании общепринятых представлений о взаимодействии ПВС с мономерной и димерной формами красителя и ориентационного эффекта КК в вязкой среде, не учитывая влияния структурных особенностей полимера на характер взаимодействия.

В настоящей работе изучено влияние структурных особенностей ПВС на характер комплексообразования и установлена взаимосвязь комплексообразования со студнеобразованием методом спектрофотометрии с целью лучшего понимания природы студнеобразования.

Экспериментальная часть

Изучали водные растворы и студни ПВС, крахмала и агара с добавками КК, иода и основного коричневого 2К (ОК).

Характеристики образцов ПВС приведены в табл. 1.

Краситель конго красный (индикаторный) очищали путем трехкратной перекристаллизации. Крахмал растворимый; агар из беломорской анфельции (2% сульфогрупп). Иод дважды возгонялся. Окрашенные растворы готовили путем слиивания водных растворов ПВС с водными растворами КК при 20°. Приготовление студней ПВС проводили по методике, описанной в [9]. Студни агара готовили растворением набухшего полимера на кипящей водяной бане. Растворы крахмала готовили обычным способом. Дифференциальные спектры растворов и студней снимали на спектрофотометре СФ-4 с терmostатируемой кюветой. Для получения спектров студней кюветы толщиной (*l*) от 0,01 до 1 мм заполняли горячими фильтрованными растворами,

которые застудневали в кювете. Изучение степени упорядоченности макромолекул ПВС в образцах проводили методами ИК-спектроскопии и рентгенографически с помощью приборов UR-10 и УРС-50-ИМ. Было найдено соответствие в оценке степени упорядоченности по этим двум методам.

Результаты и их обсуждение

Электронные спектры поглощения водных растворов КК имеют полосу $\lambda_{\text{макс}} = 497 \text{ мкм}$. Зависимость оптической плотности водных растворов КК в пределах концентрации от $7 \cdot 10^{-6}$ до $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ подчиняется закону Ламберта — Бера. Изменение концентрации красителя и температуры

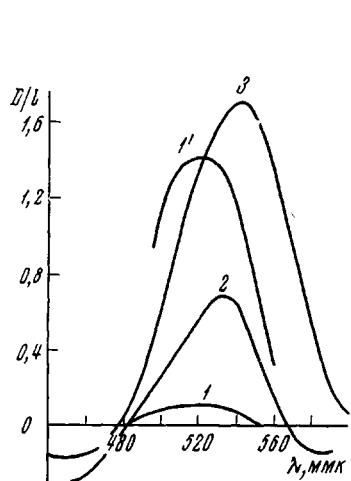


Рис. 1. Спектры поглощения водных растворов КК в присутствии гидроксилсодержащих аморфных полимеров:

1, 1' — крахмал; 2 — ПВС (образец А); 3 — Na-карбоксиметилцеллюлоза (электровязкий эффект подавлен NaCl)

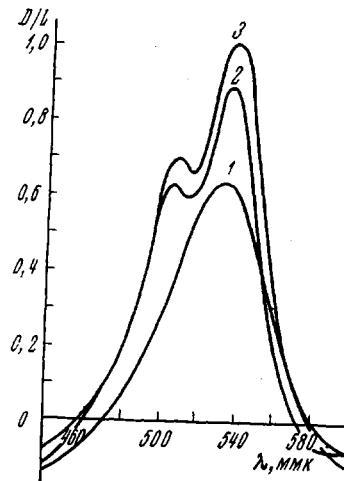


Рис. 2. Спектры поглощения водных растворов КК — ПВС:

1 — аморфный ПВС (образец А — 13,3% АГ групп); 2, 3 — ПВС, содержащий кристаллическую фазу (образцы Д и С). Эталон сравнения — водные растворы КК. Концентрация КК — $7,0 \cdot 10^{-6}$ и ПВС — $22,7 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$

не привело к появлению на спектрах КК — H_2O второго максимума. Это позволило предположить, что КК в данном диапазоне концентраций существует в растворе преимущественно в неагрегированном состоянии.

Гидроксилсодержащие низкомолекулярные вещества, например спирты жирного ряда, этиленгликоль и глицерин в сочетании с КК, имеют по одному максимуму, которые незначительно отличаются по длине волны. Спектры поглощения растворов КК с рядом гидроксилсодержащих аморф-

Таблица 1

Характеристика образцов ПВС

Образец	M_n	Зольность, %	1—2 гликолевые группы, %	Карбонильные группы, моль/л	Ацетатные группы, %	Относительная степень кристалличности $I = \frac{D_{1141} \text{ см}^{-1}}{D_{2940} \text{ см}^{-1}}$
А	51 900	—	—	—	13,3	0,00
В	41 500	0,70	1,8	1,25	1,8	0,70
С	61 000	—	0,9	0,34	0,4	0,66
Д	56 000	0,46	0,9	0,17	1,7	0,60
Д' (прогрет 200°)	56 000	0,46	0,9	0,17	1,7	1,08

ных полимеров имеют также один максимум поглощения или очень слабо выраженное раздвоение (рис. 1).

Взаимодействие в водных растворах КК с ПВС, полученным в аморфном состоянии путем увеличения остаточных ацетатных групп (табл. 1), сопровождается появлением одной полосы поглощения с $\lambda_{\max} = 540 \text{ мкм}$ (рис. 2).

Частичная ориентация и кристаллизация ПВС, достигнутая уменьшением количества остаточных ацетатных групп при омылении, приводит к появлению второй полосы на спектрах поглощения водных растворов ПВС — КК и к связанныму с увеличением числа свободных OH-групп ПВС возрастанию общей интенсивности поглощения (рис. 2). Повышение вязкости среды не приводит к изменениям контура кривой поглощения КК с ПВС.

Влияние ориентации макромолекул на цветную реакцию проявляется и при взаимодействии КК с ПВС в пленках. Увеличение степени упорядоченности макромолекул, достигаемое путем термообработки и растяжения пленок, а также вариацией количества ацетатных групп, приводит к нивелированию максимума полосы с $\lambda_{\max} = 540 \text{ мкм}$, в то время как полоса с $\lambda_{\max} = 505 \text{ мкм}$ остается (рис. 3).

Таким образом, трудно интерпретировать наличие двух максимумов на кривых поглощения ПВС — КК с точки зрения взаимодействия ПВС с димерной и мономерной формами красителя.

Мы приходим к мысли, что полоса $\lambda_{\max} = 505 \text{ мкм}$ ответственна за образование комплекса КК с частью ПВС, находящейся в кристаллическом состоянии, в то время как полоса $\lambda_{\max} = 540 \text{ мкм}$ соответствует комплексу, образующемуся с другой, аморфной частью ПВС. Очевидно, краситель, проникая в кристаллическую фазу ПВС, аморфизирует ее [7]. Сшивка же конг-го красным макромолекул, находящихся в аморфной фазе ПВС, ориентирует их. Этот процесс перераспределения аморфных и ориентированных участков ПВС при комплексообразовании его с КК отражен на спектрах поглощения.

Высказанная точка зрения на характер комплексообразования позволила представить механизм застудневания в водных растворах ПВС, содержащих конго красный.

Увеличение концентрации КК от 0,01 % сопровождается изменением структуры растворов, вязкость их возрастает во времени тем быстрее, чем больше концентрация КК (с_{КК}). с_{КК}, равную 0,1 %, можно считать верхним пределом существования гель-раствора. При больших концентрациях КК образуется студень с измеримой величиной предела упругости P_k и условно-мгновенного модуля упругости (E_1) (рис. 4). Естественно, эти границы существования раствора, гель-раствора и студня условны.

Переход от раствора к гель-раствору или студню приводит к изменению контура спектра поглощения от слабо выраженного раздвоения полосы поглощения (с $\lambda_{\max} = 505$ и 540 мкм) к более резкому ее раздвоению и появлению седла (рис. 5). Из рис. 5 и 6 видно, что в концентрированном растворе ($c_{\text{ПВС}} = 1,40 \text{ моль/л}$) наблюдается возрастание максимума с $\lambda_{\max} = 505 \text{ мкм}$ по сравнению с разбавленным ($c_{\text{ПВС}} = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$).

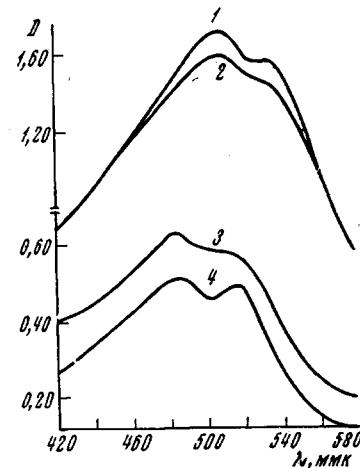


Рис. 3. Влияние увеличения степени упорядоченности в пленках ПВС (образец Д) на спектры с КК:

1 — пленка ПВС (время набухания 18 час.); 2 — пленка ПВС, растянутая в 2,3 раза (время набухания 48 час.). Концентрация КК — $7,2 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$; 3 — термообработанная при 160° (30 мин.) окрашенная пленка; 4 — та же не термообработанная пленка

при одинаковом $c_{\text{КК}} / c_{\text{ПВС}} = 4 \cdot 10^{-3}$. Это свидетельствует, по нашим представлениям, об увеличении выхода комплекса, образованного при взаимодействии КК с упорядоченной частью молекул ПВС, приводящего, очевидно, к образованию узлов сетки.

При застудневании системы (рис. 7, а) также наблюдается переход от слабо выраженного раздвоения контура спектра к резкому раздвоению на две полосы поглощения с теми же максимумами. Обратная закономерность проявляется при плавлении студня (рис. 8, а). Эта картина тем ярче, чем выше концентрация компонентов.

Наблюдается гистерезис образования и разрушения комплекса, соответствующий гистерезису температур студнеобразования и плавления, определенных реологически (33,5 и 52°), что свидетельствует о непосредственном участии комплекса в образовании узлов каркаса студня. В разбавленных растворах при тех

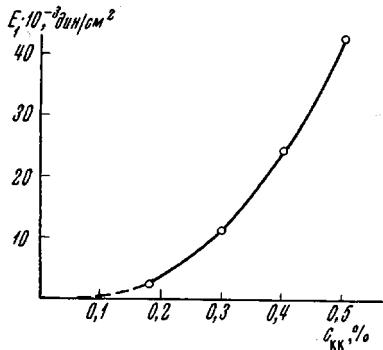


Рис. 4

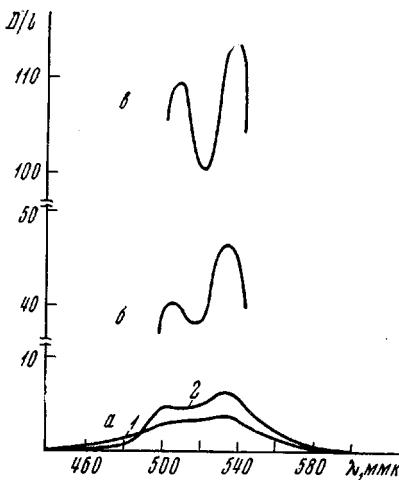


Рис. 5

Рис. 4. Изменение условно-мгновенного модуля упругости 6%-ных студней ПВС от концентрации КК

Рис. 5. Влияние концентрации КК на спектры поглощения 6%-ных студней ПВС:
1 — 0,01% КК (раствор); 2 — 0,03% КК (гель-раствор); 3 — 0,18% КК (слабый студень);
4 — 0,3% КК (прочный студень)

же температурных условиях и концентрациях красителя раздвоение контура очень незначительно (рис. 7, б и 8, б), однако, как видно из сопоставления кривых рис. 7, а и 7, б, а также 8, а и 8, б, наблюдается общность структур в растворе и студне. В случае аморфного ПВС (образец А) студнеобразование вообще не имеет места, а на спектральной картине не происходит раздвоения контура спектра.

Известно [10], что взаимодействие красителей с волокнообразующими полимерами в настоящее время истолковывается на основе концепции Н-связей, без рассмотрения донорно-акцепторных свойств каждой группы красителя, способной давать Н-связь.

В ИК-спектре конго красного обнаруживаются полосы при 3462 и 3375 см^{-1} , которые следует отнести соответственно к асимметричному (v_{as}) и симметричному (v_c) валентным колебаниям NH_2 -группы. Положение этих полос по частоте, которые не изменяются при увеличении температуры, их малая интенсивность, подчинение их соотношению Беллами — Уильямсона, а также низкое положение полосы деформационных колебаний аминогруппы (1613 см^{-1}), которая при образовании Н-связи должна бы сдвигаться к меньшим длинам волн [11], все это свидетельствует о том, что аминогруппы молекул красителя даже в конденсированной фазе связаны между собой весьма слабыми водородными связями.

В работе [12] показано, что аминогруппа, если она расположена в орто-положении к азогруппе, способна вступить с ней в прочную внутримолекулярную Н-связь, что приводит к значительному сдвигу полосы поглощения симметричных колебаний (3225 см^{-1}) в спектре 1-бензолазо-2-нафтиламина, являющегося упрощенной моделью молекулы конго красного. Отсутствие подобного поглощения в спектре последнего следует связать

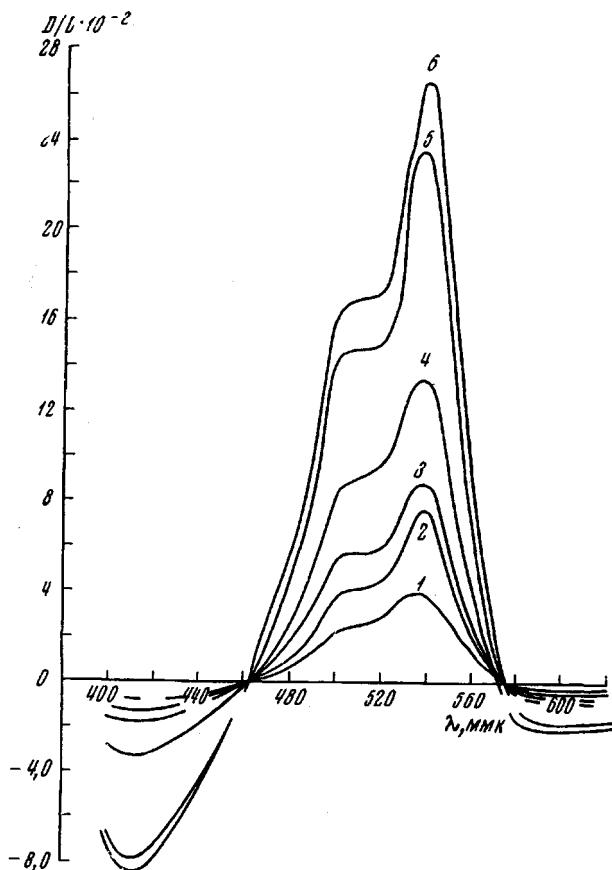


Рис. 6. Влияние концентрации КК на спектры поглощения растворов ПВС:

$c_{\text{ПВС}} = 1,14 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}; c_{\text{КК}} \cdot 10^5 \text{ моль/л}; 1 - 0,4; 2 - 0,6;$
 $3 - 0,8; 4 - 1,6; 5 - 3,5; 6 - 4,0$

с влиянием сульфогруппы, роль которой в этом случае сводится, по-видимому, к снижению протонно-донорной активности аминогруппы. Это приводит, с одной стороны, к образованию в водном растворе красителя непрочных ассоциатов, а с другой — оставляет неиспользованной неподеленную пару электронов атома азота азогруппы. При добавлении в раствор КК ПВС лабильные ассоциаты молекул красителя разрушаются, образуя молекулярный комплекс «полимер — краситель», имеющий свои полосы поглощения в видимой области спектра. О правильности такого вывода говорит простой опыт. Взвесь коричневых хлопьев коагулята конго красного в NaCl при введении 1%-ного раствора ПВС быстро переходит в красный гомогенный раствор так же, как и при введении пиридина, мономеризующее действие которого на прямые красители доказано [13].

Большое значение азогруппы в образовании комплекса доказывается также отсутствием связи NH_2 -группы с OH -группами ПВС, что следует из ИК-дифференциального спектра красителя в пленке ПВС, а также изуче-

ния полос поглощения комплекса в видимой области при подкислении раствора. В кислой среде происходит уменьшение интенсивности полос, что связано с переходом азоформы красителя в хинонгидразонный тautомер и, как следовало ожидать, отсутствует застудневание.

Дополнительное доказательство большого значения азогруппы можно также получить из ИК-спектра красителя основного коричневого, являющегося аналогом КК, но не содержащего сульфогруппы. В его спектре обнаруживаются полосы поглощения NH_2 -группы при $\nu_{\text{ас}} = 3329$ и $\nu_{\text{с}} = 3185 \text{ см}^{-1}$, а в области деформационных колебаний — полоса при 1637 см^{-1} .

Неподчинение частот валентных колебаний соотношению Беллами — Уильямсона, связанное с неэквивалентностью связей NH в группе NH_2 , позволяет отнести полосу 3185 см^{-1} к NH-связи, участвующей в образовании внутримолекулярной H-связи с $\text{N}=\text{N}$ -группой, а 3329 см^{-1} —

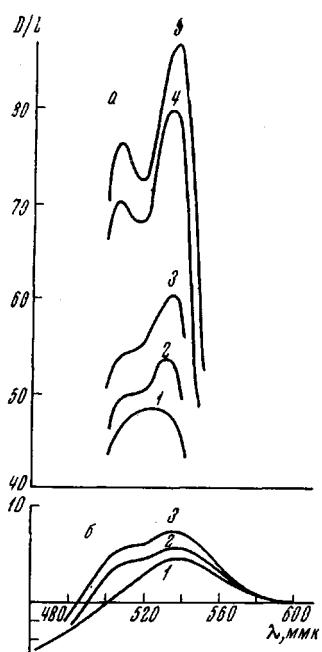


Рис. 7

Рис. 7. Изменение спектров поглощения студней ПВС, содержащих КК, в процессе студнеобразования:

a — $c_{\text{ПВС}} = 6\%$; $c_{\text{КК}} = 0,3\%$; 1 — 60; 2 — 45; 3 — 40; 4 — 30; 5 — 20°. $T_{\text{тел}} = 33,5^\circ$;
б — $c_{\text{ПВС}} = 0,5\%$; $c_{\text{КК}} = 0,3\%$; 1 — 70; 2 — 30; 3 — 20°

Рис. 8. Изменение спектров поглощения студней ПВС, содержащих КК, в процессе плавления:

a — $c_{\text{ПВС}} = 6\%$, $c_{\text{КК}} = 0,3\%$; 1 — 20; 2 — 40; 3 — 50; 4 — 60; 5 — 70°; $T_{\text{пл}} = 52^\circ$;
б — $c_{\text{ПВС}} = 0,5\%$, $c_{\text{КК}} = 0,3\%$; 1 — 20; 2 — 50; 3 — 70°

к другой NH-связи, образующей межмолекулярную H-связь с соседней молекулой.

Участие азогруппы в прочной внутримолекулярной H-связи сильно уменьшает способность красителя к взаимодействию с полимером. В отличие от КК молекулы основного коричневого в растворе существуют, очевидно, в виде самостоятельных агрегатов, и при добавлении полимера комплекса не образуется. Об этом свидетельствует неизменность полосы

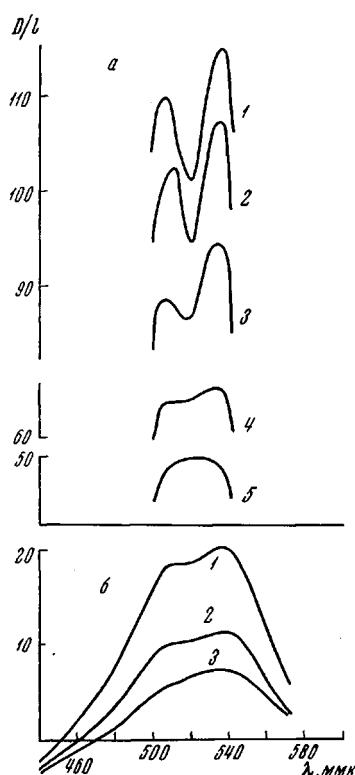


Рис. 8

поглощения красителя в видимой области при добавлении к нему полимера и, как следствие этого, очень слабая способность к застудневанию при увеличении концентрации полимера (табл. 2).

Итак, механизм студнеобразования в водных растворах ПВС в присутствии КК можно представить себе следующим образом. Образование комп-

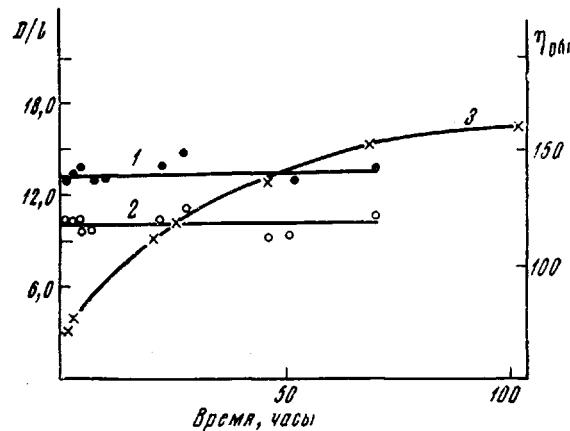


Рис. 9. Изменение оптической плотности и вязкости раствора ПВС в присутствии КК, во времени:
с_{ПВС} = 6%; с_{КК} = 0,05%; λ = 535 (1) и 505 мкм (2);
3 — η_{sp}

лекса является результатом возникновения первичных связей N=N...—H—O—, которые способствуют сближению и ориентации молекул ПВС и образованию вторичных спирок непосредственно между OH-группами полимера. Непосредственное участие OH-групп ПВС в процессе застудневания подтверждается нарастанием вязкости 6%-ных растворов ПВС в присутствии 0,05% КК, приводящей со временем к студнеобразованию, в то время как изменения числа окрашенных центров не происходит (рис. 9). Такое построение студневого каркаса аналогично структуре студней иод-поливинилового спирта [14].

Таблица 2
Связь комплексообразования со студнеобразованием

Полимер	Концентрация полимера, %	Низкомолекулярные добавки	Концентрация добавки, %	Комплексуемость	Способность к студнеобразованию Е ₁ , 10 ⁻³ , дин/см ²	
					без добавки	с добавкой
ПВС с кристаллическими включениями	10	I ₂	2,00	Есть	0	520
		КК	3,00	»	0	500
		ОК	3,00	Нет	0	6
ПВС аморфный	10	КК	3,00	Есть	0	(через 12 суток) 0
						(через 20 суток)
Крахмал	5	I ₂	1,00	»	0	0
		КК	1,00	»	0	0
		ОК	1,00	Нет	0	0
Агар	0,5	I ₂	0,01	»	56	54
		КК	0,01	»	58	60
		ОК	0,01	»	58	50
	0,1	I ₂	2,00	»	0	0

При более широком рассмотрении взаимодействия полимера с низкомолекулярными веществами можно выделить три варианта: 1) ингредиенты системы комплексуются, студнеобразование в присутствии низкомолекулярной добавки интенсивное; 2) ингредиенты комплексуются, студнеобразования не происходит; 3) ингредиенты не комплексуются, низкомолекулярная добавка не меняет способности к студнеобразованию, идущему и без нее.

Данные табл. 2 позволяют сделать вывод, что в случае комплексуемости полимера и красителя студнеобразования не происходит в двух случаях: а) если взаимодействие приводит к образованию соединения включения с внутримолекулярными связями (крахмал — I₂) [15, 16]; б) когда аморфный полимер содержит группы, стерически препятствующие дальнейшему сближению взаимноориентированных макромолекул, способных после их спшивки служить прочным кристаллическим узлом сетки геля (аморфный ПВС — КК; крахмал — КК).

Выводы

1. Спектрофотометрическое изучение природы взаимодействия в системе поливиниловый спирт (ПВС) — конго красный (КК) проведено с учетом влияния структурных особенностей ПВС на характер комплексообразования. Соединения, характеризующиеся $\lambda_{\text{макс}} = 540 \text{ мкм}$, образуются вследствие различной ориентации молекул красителя в аморфных и упорядоченных областях ПВС.

2. Растворы, содержащие аморфный ПВС, имеющий группы, стерически препятствующие сближению макромолекул, и образующий комплекс с $\lambda_{\text{макс}} = 540 \text{ мкм}$, не застудневают, в то время как образование комплекса с $\lambda_{\text{макс}} = 505 \text{ мкм}$ способствует застудневанию.

3. Формирование каркаса студня рассматривается как процесс образования двух типов узлов сетки: за счет образования комплекса ПВС с КК и за счет взаимодействия непосредственно между ОН-группами ПВС. Главная роль в процессе комплексообразования и студнеобразования принадлежит взаимодействию азогрупп КК с ОН-группами ПВС.

4. Предварительный анализ взаимосвязи комплексообразования со студнеобразованием для систем разных типов приводит к выводу, что в случае комплексуемости ингредиентов студнеобразования не будет, если в системе образуется соединение включения с внутримолекулярными связями, а также в том случае, когда полимер не может служить материалом для построения кристаллических узлов сетки студня.

Саратовский государственный
университет им. Н. Г. Чернышевского

Поступила в редакцию
4 XI 1968

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. И. Хомутов, Е. П. Корчагина, С. А. Гликман, Ж. прикл. химии, 38, 786, 1965.
2. C. Dittmar, I. Prist, J. Polymer Sci., 18, 275, 1955.
3. E. P. Kortchagina, L. G. Dubina, G. F. Miculsky, L. I. Khomutov, Microsymposia on macromolecules «Polymer Gels and Concentrated Solution» Abstracts of Scientific Communications, Prague, 1967, C6.
4. Н. С. Солун, Л. А. Мартынов, Е. П. Корчагина, Г. А. Морозова, Л. И. Хомутов, Тезисы республиканской научной конференции по применению полимеров в хирургии, изд-во «Здоровье», 1965, стр. 107.
5. Л. В. Смирнов, Оптика и спектроскопия, 3, 123, 1957.
6. В. Е. Непомнящий, А. П. Ершов, А. А. Хархаров, Химич. волокна, 6, 33, 1966.
7. G. Centola, Tinctoria, 52, 341, 1955.
8. Е. П. Корчагина, Л. И. Хомутов, А. А. Колцов, Процессы гелеобразования, Изд-во СГУ, 1968, стр. 57.
9. Е. П. Корчагина, Л. И. Хомутов, Л. Г. Дубина, Процессы гелеобразования, Изд-во СГУ, 1968, стр. 70.
10. Т. Виккерстад, Физическая химия крашения, Гизлэгпром, 1956, стр. 209, 212.

11. Л. Беллами, Инфракрасные спектры сложных молекул, Изд-во иностр. лит., 1963, стр. 359.
 12. Г. Д. Багратишвили, Докл. АН СССР, 96, 753, 1954.
 13. О. Манабе, et al., Kagaku to koge, Sci. Ind., 35, 12, 1966.
 14. Л. И. Хомутов, Диссертация, 1966.
 15. Ф. Крамер, Соединения включения, Изд-во иностр. лит., 1958, стр. 14, 81.
 16. I. Holló, J. Szjőlői, Magyar tud. akad. Kemi. tud. oszt. közl., 10, 437, 1958.
-

SPECTROSCOPIC STUDIES OF GEL FORMATION IN POLYVINYL ALCOHOL SOLUTIONS CONTAINING LOW MOLECULAR ADDITIVES

G. F. Mikul'skii, L. G. Dubina, L. I. Khomutov, E. P. Korchagina

Summary

On the basis of spectroscopic studies of gelation of polyvinyl alcohol in aqueous solutions containing congo red, the inference on rising of primary crosslinks of the gel due to complexing of polymer with the dye through N=N...H—O bonds with the condition of high enough order of the macromolecules has been made. The adsorption spectra in the system PVC-congo red are characteristic to the structural behavior of the polymer and to the gelation process.
