

УДК 541.64 : 539.24 : 547.97

**ВЛИЯНИЕ АКТИВНЫХ КРАСИТЕЛЕЙ
НА НАДМОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ ПОЛИВИНИЛОВОГО
СПИРТА**

**Б. Н. Нарзуллаев, Г. Д. Короденко, А. В. Захарчук,
Е. Потапов**

Окрашивание волокон поливинилового спирта (ПВС) обеспечивает его широкое применение. Если при крашении полимеров обычными красителями молекулы или дисперсные частицы красителя располагаются в порах волокна, то при взаимодействии активного красителя с полимером происходит химическая реакция прививки молекулы красителя к полимеру с образованием ковалентной связи [1].

Молекулы красителя, обладая большими размерами, располагаются в силу стерических эффектов между молекулами полимера, ослабляют межмолекулярное взаимодействие и способствуют изменению надмолекулярной структуры полимеров.

Известно [2, 3], что физико-механические свойства полимеров в значительной мере определяются уровнем их надмолекулярной организации, поэтому изучение изменений ее при крашении полимеров активными красителями представляет значительный интерес.

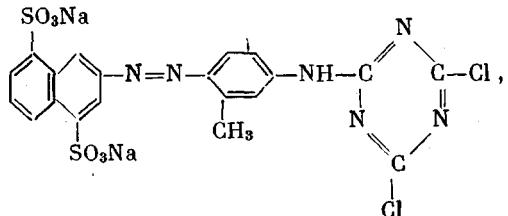
Цель данной работы — изучение изменений надмолекулярной структуры ПВС при введении в молекулу полимера химически связанного активного красителя (КХ).

Экспериментальная часть

В работе использовали ПВС с молекулярным весом 38 800, определенным вискозиметрически по формуле [4]

$$[\eta] = 6,7 \cdot 10^{-4} \cdot M_n^{0,64}$$

В качестве красителя использовали активный золотисто-желтый КХ



концентрацию которого, определенную колориметрическим методом, варьировали от 0 до 3%. Крашение образцов проводили следующим образом: в 8%-ный водный раствор ПВС добавляли необходимое количество красителя и нагревали при 80° в течение 1 часа; для осуществления реакции ПВС с красителем в раствор добавляли 2% соды от веса сухого полимера. С целью удаления непрореагированного красителя полученный продукт дважды переносили ацетоном. Затем раствор отфильтровывали и методом формования на стеклянную или полизтиленовую подложку получали пленки необходимой толщины. В другие образцы краситель вводили в виде твердого

раствора. Образцы, в которых краситель ковалентно связан с ПВС, в дальнейшем будем обозначать как ПВС-I и ПВС-II для случая, когда краситель находится в полимере в виде твердого раствора.

Чтобы изучить морфологические формы надмолекулярных образований в окрашенном ПВС в работе использовали метод электронной микроскопии, а для выяснения причин структурообразования проводили термомеханические испытания и снимали ИК-спектры. Электронно-микроскопическое исследование образцов ПВС проводили на тонких пленках, полученных непосредственно на сетках. Причем для получения пленок использовали водный раствор ПВС, концентрация которого составляла 0,1%. Толщину пленки подбирали экспериментально таким образом, чтобы обеспечить хорошую контрастность снимков. ИК-спектры окрашенных образцов ПВС снимали на спектрофотометре UR-20 в области $700-1900 \text{ см}^{-1}$ с призмой NaCl при скорости сканирования $25 \text{ см}^{-1}/\text{мин}$ и щелевой программе 3,8. Наряду с обычными записывали и дифференциальные ИК-спектры. При этом в луч сравнения ставили неокрашенные образцы ПВС, обработанные в условиях, аналогичных условиям обработки окрашенных образцов. Термомеханические исследования проводили на специально сконструированной установке [5].

Результаты и их обсуждение

В исследуемом интервале частот в ПВС наблюдается ряд интенсивных полос поглощения, из которых для изучения влияния концентраций привитого красителя на структуру ПВС были выбраны полосы 3345, 1144 и 1097 см^{-1} . Существует предположение [6], что широкая полоса поглощения в области $3200-3600 \text{ см}^{-1}$ обусловлена существованием гидроксилов, различно возмущенных водородной связью и что низкочастотная область полосы характеризует гидроксилилы, включенные в более сильные H-связи, а высокочастотная — в более слабые. Если контур полосы $\nu(\text{OH})$ рассматривать как кривую распределения валентных колебаний OH-групп, то положение ее максимума будет характеризовать преобладание связей определенного типа, а форма кривой — в некоторой мере тип распределения. При структурных или химических изменениях полимера форма и интенсивность этой полосы могут меняться. Так как полоса $\nu(\text{OH})$ очень сильная, то изменение интенсивности максимума поглощения или асимметрии полосы при введении в полимер красителя при обычной методике съемки обнаружить трудно. При работе на двулучевом спектрофотометре эти затруднения легко обойти, если в луч сравнения поместить исходный образец соответствующей толщины. Спектр, регистрируемый в этом случае, будет представлять собой разность спектров двух образцов. Если никаких изменений в материале при крашении не произошло, то дифференциальный спектр не будет отличаться по форме от спектра исходного образца. Как видно из рис. 1, в дифференциальном спектре ПВС, окрашенного ковалентно связанным красителем, в области $\nu(\text{OH})$ вместо широкой полосы с центром 3345 см^{-1} , наблюдавшейся в исходном полимере, появляются две полосы с центрами 3350 и 3520 см^{-1} . В дифференциальном спектре ПВС-II таких максимумов не наблюдается. Если учесть, что количество красителя в обоих образцах было одинаково (2,2%), то можно предположить, что изменение в ИК-спектрах этих образцов вызывается различием в структуре полимера, окрашенного различными способами.

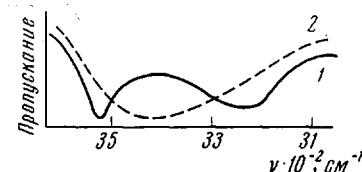
Возникновение полосы поглощения 3520 см^{-1} в окрашенном активным красителем ПВС свидетельствует о том, что в полимере имеется значительное количество свободных или включенных в слабую водородную связь гидроксильных групп, появление которых обусловлено, по нашему мнению, тем, что молекулы красителя, обладая большими размерами, раздвигают соседние молекулы ПВС, разрывая между ними водородные связи. Отсутствие таких различий в дифференциальном спектре ПВС-II указывает на то, что молекулы красителя не распределены равномерно в массе полимера, а агрегированы между собой в определенных участках окрашенного полимера и мало влияют на межмолекулярное взаимодействие. Ослабление межмолекулярного взаимодействия, вызванное введением в полимер активного красителя, приводит к увеличению термодинамической гибкости

молекулы полимера. Об этом свидетельствуют и данные термомеханических испытаний, представленные на рис. 2, а. Видно, что увеличение концентрации ковалентносвязанного красителя вызывает снижение температуры стеклования полимера.

Введение в ПВС активного красителя приводит к изменению надмолекулярной упорядоченности полимера, что находит свое отражение в изменениях интенсивности структурно-чувствительной полосы поглощения 1144 cm^{-1} , относящейся к скелетному колебанию плоской зигзаг-цепи в кристаллических областях [7]. Эти результаты представлены на рис. 2, б. Видно, что величина степени кристалличности, определенная по соотношению D_{1144}/D_{1097} [8] в зависимости от концентрации ковалентносвязанного

Рис. 1. Дифференциальные спектры ПВС, окрашенного золотисто-желтым КХ (концентрация 2,2%):

1 — краситель химически связан с ПВС;
2 — твердый раствор красителя в ПВС



красителя не остается постоянной, а сначала увеличивается с ростом концентрации, а затем падает. Максимальная степень кристалличности достигается при концентрации красителя 0,8%. Такую зависимость степени кристалличности от концентрации красителя можно объяснить тем, что большие жесткие молекулы красителя, введенны в полимер, с одной стороны, играют роль центров, на которых начинается кристаллизация, но, с другой стороны, эти же молекулы в силу стерических эффектов препятствуют взаимному сближению молекул полимера. При небольшой концентрации красителя роль последнего эффекта незначительна по сравнению с эффектом зародышеобразования. Однако с увеличением концентрации стерические эффекты начинают играть все большую роль, и упорядоченность полимерного материала при концентрации связанныго красителя выше одного процента падает. Введение в полимер активного красителя сопровождается образованием крупных надмолекулярных структур, морфология которых зависит от концентрации привитого красителя.

Для подтверждения высказанного выше предположения о зародышеобразующем действии молекул привитого красителя нами были получены электронно-микроскопические снимки пленок ПВС, окрашенного активным золотисто-желтым КХ при концентрации его от 0 до 3% (рис. 3). Как видно из рисунка, в неокрашенном образце ПВС не наблюдается крупных надмолекулярных образований при увеличении до 15 000 (рис. 3, а).

Введение в полимер активного красителя изменяет термодинамическую гибкость молекулы за счет разрыва межмолекулярных водородных связей, благодаря чему сегменты молекулы ПВС, расположенные в непосредственной близости от молекулы красителя, приобретают повышенную гибкость и легче кристаллизуются, образуя крупные надмолекулярные структуры, морфология которых зависит от концентрации привитого красителя.

При концентрации красителя 0,5% в полимере образуются единичные дендритные кристаллиты крестовидной формы. С увеличением концентрации красителя количество и размер дендритов увеличивается. Они имеют явно выраженную крестообразную форму, хотя сами дендриты менее правильные и в них наблюдаются боковые ответвления. Среди них можно наблюдать и образования в форме неправильной звезды (рис. 3, б—г). При концентрации красителя, равной 2%, форма звездообразного дендрита нарушается еще больше, и в образце, наряду с отдельными крестообразными дендритами, наблюдается большое количество структур неправильной формы. При этой же концентрации красителя в отдельных участках образца наблюдаются сферолиты. Особо четко они проявляются при концентрации привитого красителя около 3%. Поскольку в работе использовали не реплики, а тонкие образцы, то образующиеся сферолитообразные

структуры являются плоскими и имеют узорчатое строение, напоминающее форму снежинок (рис. 3, *д*, *е*). Наблюдаемые в электронном микроскопе сложные надмолекулярные образования принадлежат полимеру, а не ассоциированным молекулам красителя, поскольку при изготовлении образцов полимер несколько раз переосаждали. При этом краситель, не связанный ковалентной связью с полимером, остается в растворе. На рисунках 3, *ж* – *к* приведены микрофотографии пленок ПВС-II. На этих фотографиях видно принципиальное отличие образующихся структурных элементов от структур, образующихся в ПВС-I. Видно, что в этом случае, когда краситель химически не связан с полимером, образующиеся структуры представляют собой глобулы, величина и размер которых зависят от концентрации введенного в полимер красителя. Можно полагать, что наблю-

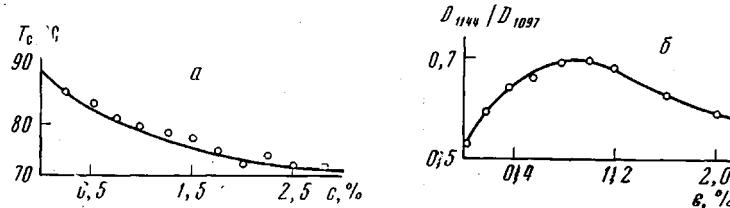


Рис. 2. Влияние концентрации красителя на температуру стеклования ПВС (*а*) и на величину D_{1144} / D_{1097} (*б*)

даемые в этом случае глобулярные образования представляют собой частицы красителя, сконцентрированного в отдельных участках пленки. Поскольку эти участки имеют большую электронную плотность, то несомненно они относятся к красителю.

Наблюдаемые нами надмолекулярные структуры в пленках окрашенного ПВС, полученных из водных растворов, аналогичны надмолекулярным структурам, полученным другими авторами [9, 10] при кристаллизации ПВС в менее полярных растворителях.

Можно полагать, что в ПВС-I молекулы красителя распределены в среде полимера статистически. В этом случае межмолекулярное взаимодействие значительно ослабевает, поскольку молекулы красителя разрывают или значительно ослабляют межмолекулярные водородные связи, о чем свидетельствуют данные ИК-спектроскопии и термомеханических исследований.

Ослабление межмолекулярных водородных связей повышает, как указывалось выше, гибкость макромолекул полимера. С увеличением концентрации красителя ослабление межмолекулярного взаимодействия становится все менее локальным фактором, поэтому гибкость макромолекул возрастает, и в образце при данных условиях кристаллизации развиваются все более сложные и крупные надмолекулярные образования вплоть до сферолитов.

В ПВС-II молекулы красителя агрегируются между собой в отдельных участках полимера, практически не влияя на энергию межмолекулярного взаимодействия, поэтому гибкость цепей не увеличивается и в полимере не возникает сложных и больших по размеру надмолекулярных структур, которые наблюдаются в ПВС-I.

Выводы

- Установлено, что при введении в поливиниловый спирт (ПВС) красителя, химически связанного с полимером, образуются крупные надмолекулярные образования, морфология и размеры которых зависят от концентрации привитого красителя.

- Термомеханическими исследованиями и методом ИК-спектроскопии показано, что при введении в полимер химически связанного красителя

К статье Б. Н. Нарынбаева и др.

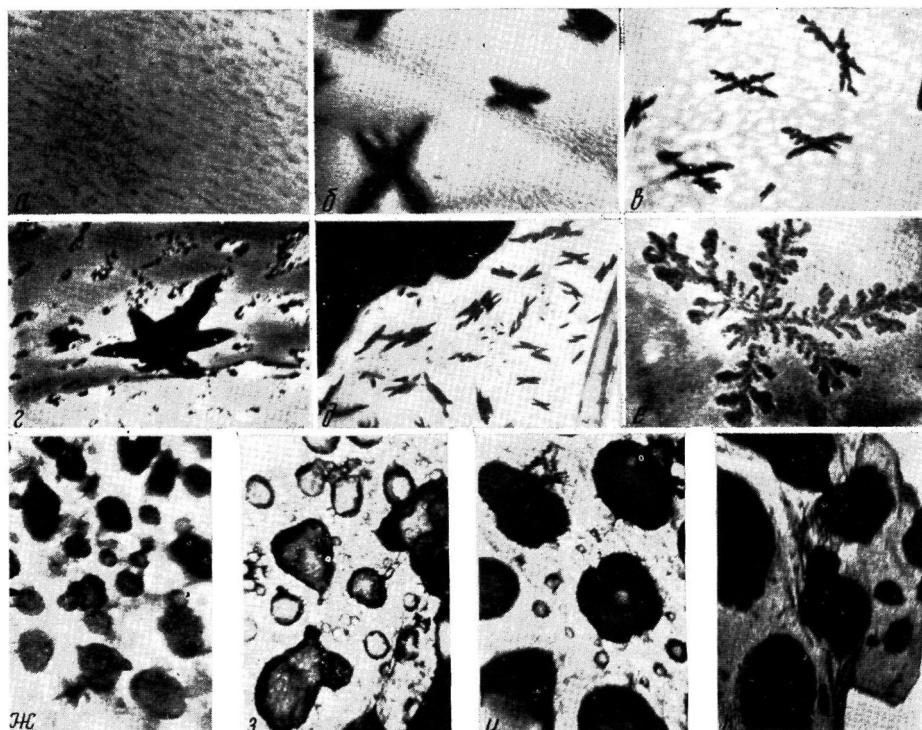


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки надмолекулярных структур неокрашенного ($\times 15000$) (а) и окрашеных химически связанным (б—е) и несвязанным красителем (ж—к) образцами ПВС при концентрациях красителя 0,5 (б); 0,8 (в); 1,5 (г); 2,0 (д, з); 3,0 (е, и); 4,0% (ж) и 4,0% (к)

ослабляются межмолекулярные взаимодействия и повышается гибкость макромолекул ПВС.

3. Показано, что при введении в полимер красителя степень кристалличности изменяется по кривой с максимумом, соответствующим концентрации в один процент.

Таджикский государственный университет
им. В. И. Ленина

Поступила в редакцию
24 IX 1971

ЛИТЕРАТУРА

1. Г. Е. Кричевский, Активные красители, «Легкая индустрия», 1968, стр. 250.
2. В. А. Каргин, Т. И. Соголова, П. Ш. Талипов, Докл. АН СССР, 142, 344, 1962.
3. З. Ф. Жарикова, Е. В. Резцова, З. Я. Берестнева, В. А. Каргин, Высокомолек. соед., 8, 569, 1966.
4. M. Matsumoto, Y. Oganugi, Kobunski Kakagu, 17, 191, 1960.
5. А. П. Рудаков, Н. А. Семенов, Механика полимеров, 1965, № 3, 155.
6. Дж. Пименталь, Мак-Келлан, Водородная связь, «Мир», 1964.
7. H. Tadokoro, K. Kozai, S. Seki, I. Nitta, J. Polymer Sci., 26, 379, 1957.
8. H. Tadokoro, S. Seki, I. Nitta, Bull. Chem. Soc. Japan, 28, 559, 1955.
9. K. Мопове, Y. Fujiwara, Chem. High Polymers Japan, 21, 179, 227, 1964.
10. В. Г. Баранов, Т. И. Волков, С. Я. Френкель, Докл. АН СССР, 172, 849, 1967.