

Волошинець В.А., Ван-Чин-Сян Ю.Я., Ганишинюк Т.А. Структурні перетворення дисперсії кополімерів бутілакрилату-метилакрилату-метакрилової кислоти / В.А. Волошинець, Ю.Я. Ван-Чин-Сян, Т.А. Ганишинюк // Полімерний журнал. – 2006. – №4. – С. 328 – 335. 7. Строение частиц и структура пленок некоторых латексов акриловых сополимеров / Елисеева В.И., Жаркова Н.Г., Евко Э.И. [и др.] // Высокомолекулярные соединения. – 1967. – Т. IX (А). – № 11. – С. 2478 – 2481. 8. О структуре шитых латексных полимеров с гидрофильными функциональными группами / В.И. Елисеева, И.С. Пинская, А.Е. Чалых и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1973. – Т. XV (А). – № 9. – С. 1931 – 1952. 9. О связи строения латексных частиц с характером их коалесценции и структурой образующихся пленок / В.И. Елисеева, Н.Г. Жаркова, Т.Н. Павлинова и др. // Высокомолекулярные соединения. – 1967. – Т. IX (А). – № 12. – С. 2534 – 2538. 10. Свойства эмульсионных пленок модифицированных моно- и диметакрилатом бутандиола / В.А. Волошинець, В.А. Запорожець, Г.О. Маршалок та ін. // Пластические массы. – 2000. – №7. – С.17 – 19. 11. Коваленко Т.П., Красінська Н.В., Волошинець В.А. Розрахунок кінетичних параметрів естерифікації деканолу-1 акриловою кислотою / Т.П. Коваленко, Н.В. Красінська, В.А. Волошинець // Вісник Нац. ун-ту "Львівська політехніка" "Хімія, технологія речовин та їх застосування". – 2006. – №553. – С. 65 – 69. 12. Лазутіна О.М., Волошинець В.А. Кінетичне дослідження естерифікації деканолу-1 метакриловою кислотою / О.М. Лазутіна, В.А. Волошинець // Вопросы химии и химической технологии. – 2004. – № 2. – С. 104 – 106.

УДК 541.64 : 678.744

І.Б. Собечко, В.А. Волошинець
Національний університет "Львівська політехніка",
кафедра фізичної та колоїдної хімії

СПЕКТРАЛЬНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ОСНОВНОГО СИНЬОГО "К" В ЕМУЛЬСІЙНИХ ПЛІВКАХ ТА В РОЗЧИННИКАХ

© Собечко І.Б., Волошинець В.А., 2009

Отримано забарвлені плівки кополімеру метилакрилату з малеїною кислотою та метилакрилату з дибутілмалеїнатом, встановлено відмінності у спектрах поглинання кополімерів, які зумовлені зміною складу полімеру і перерозподілом молекул основного синього "К" вздовж макромолекул. У кополімерах метилакрилату з малеїною кислотою молекули барвника концентруються біля карбоксильних груп, а в кополімерах метилакрилату з дибутілмалеїнатом біля спиртових ланок дибутілмалеїнату.

The coloured copolymer films of methylacrylate with maleic acid and methylacrylate with dibutylmaleate were obtained. It was determined that differences in absorption spectra of copolymers are caused by changes in copolymer composition and by redistribution of basic blue "K" molecules along macromolecules. Molecules of dye concentrate near carboxylic groups, in copolymers of methylacrylate with maleic acid and near alcoholic links of dibutylmaleate in copolymers of methylacrylate with dibutylmaleate.

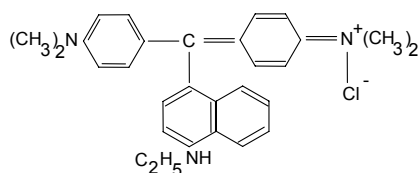
Постановка проблеми. Емульсійні полімери застосовуються в багатьох галузях народного господарства для нанесення покриттів, формування плівок зв'язування неорганічних наповнювачів. Тому одержання забарвлених емульсійних полімерів дасть змогу розширити асортимент та галузі застосування.

Аналіз досліджень та публікацій. За результатами попередніх досліджень встановлено, що малеїнова кислота (МК) та дибутилмалеїнат (ДБМ) практично не впливають на кінетичні параметри емульсійної полімеризації метилакрилату (МА). Полімери, модифіковані цими малеїнатами, мають достатньо високі фізико-хімічні та фізико-механічні властивості для цього класу плівкоутворювачів і можуть бути використані для створення композиційних матеріалів з комплексом необхідних властивостей [1, 2]. Авторами [3] були отримані забарвлені дисперсні кополімери ММА з етиленгліколь-диметакрилатом. Тому для отримання забарвлених плівок та покриттів на основі дисперсій кополімерів МА-МК та МА-ДБМ можна використати основні барвники, які застосовують для фарбування нетканих матеріалів (паперу, стрічок для друкарських машинок тощо).

Враховуючи те, що малеїнати нездатні до гомополімеризації, у макромолекулах містяться одиничні фрагменти МК та ДБМ, оточені ланками акрилових мономерів [4, 5]. Ці ланки можна використати для взаємодії з органічними сполуками основного характеру та олеофільними додатками. Оскільки основні барвники являють собою органічні основи [6, 7], то їх можна використати для взаємодії з карбоксильними групами ланок МК у кополімерах або для неспецифічної взаємодії з ланками ДБМ.

Мета роботи. Дослідити спектральні характеристики основного синього "К" в розчинниках та в емульсійних плівках кополімерів метилакрилату з малеїною кислотою і метилакрилату з дибутилмалеїнатом.

Експериментальна частина. Розглядаючи будову барвника, ми бачимо, що в його структурі містяться дві групи основного характеру, які можуть вступати у взаємодію з карбоксильними групами. Наявність конденсованих та неконденсованих бензольних кілець, довгої системи спряжених зумовлює здатність цього барвника до дисперсійних взаємодій з гідрофобними ланками у кополімері.



Оскільки взаємодії між ланками макромолекул та молекулами барвника повинні змінити спектральні характеристики останнього, то для їхнього дослідження використовували спектрофотометричний метод аналізу.

Перед застосуванням основного синього "К" у дисперсіях було вивчено його спектральні характеристики [8, 9]. Для цього барвник очищали за стандартною методикою [10] та готували з нього розчини заданої концентрації (табл. 1) в етанолі, етилацетаті, оцтовій кислоті. Отримані розчини досліджували спектрофотометрично у видимій області з використанням спектрофотометра "Specord M 40". Для порівняння використовували відповідні розчинники та знімали електронні спектри поглинання у видимій області.

У спектрах поглинання у етанолі спостерігаються два основні максимуми поглинання з довжинами хвиль 577,0 нм та 621,5 нм. Ці максимуми зумовлені поглинанням системи спряжених зв'язків за участі бензольних кілець у молекулі барвника. В оцтовій кислоті та етилацетаті зафіксовано тільки один максимум поглинання з довжиною хвилі 622,7 нм. Смуга поглинання при 578 нм у цих розчинниках проявляє себе тільки у вигляді плеча. За значеннями оптичної густини у максимумах поглинання було розраховано молярний показник поглинання (м.п.п) – ϵ , основного синього "К" за формулою:

$$\epsilon = \frac{D}{c \cdot l},$$

де c – концентрація, моль/л; l – довжина кювети, см; D – оптична густина.

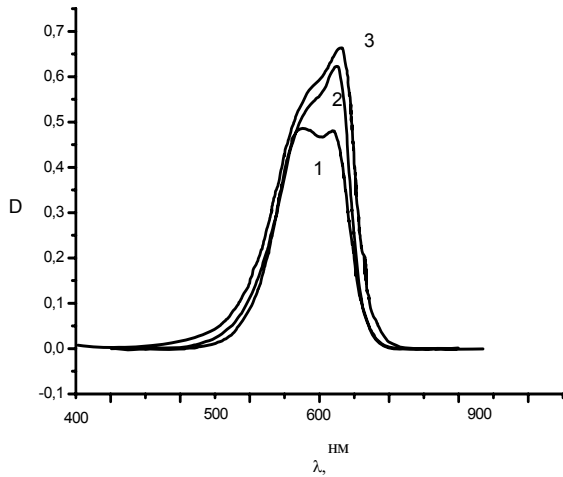


Рис. 1. Електронні спектри поглинання основного синього "К" в: 1) етиловому спирті; 2) етилацетаті; 3) оцтовій кислоті

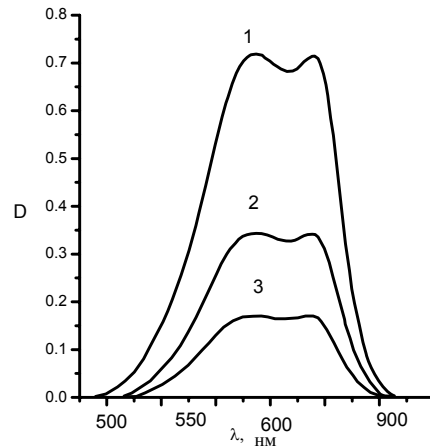


Рис. 2. Спектри поглинання основного синього в етанолі. Товщина шару 1 см. 1 – $1,66 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 2 – $0,83 \cdot 10^{-5}$ моль/л; 3 – $0,42 \cdot 10^{-5}$ моль/л

Високі значення м.п.п. (табл.1) та відсутність тонкої структури у спектрах свідчать про те, що смуги поглинання зумовлені π - π переходами системи спряжених зв'язків хромофорних груп та ауксохромів.

Таблиця 1

Спектральні характеристики основного синього "К"

Розчинник	λ , нм	D	Маса наважки, г	Об'єм розчину, л	$C \cdot 10^5$, моль/л	М.п.п. $\epsilon \cdot 10^{-3}$
Етанол	578,1	0,4677	0,01	0,1	1.09	42,8
	622,0	0,4667	0,01	0,1	1.09	42,8
Етилацетат	622,7	0,7095	0,01	0,1	1.09	65,1
Оцтова кислота	622,7	0,6582	0,01	0,1	1.09	60,4
Етанол	578,1	0,712	0,015	0,1	1.66	42,6
	622	0,713	0,015	0,1	1.66	42,6
Етанол	578,1	0,34	-	0,1	0.83	40,7
	622,0	0,34	-	0,1	0.83	40,7
Етанол	578,1	0,1712	-	0,1	0.42	42,1
	622,0	0,1713	-	0,1	0.42	42,1

Відмінності у спектрах поглинання у різних розчинниках пов'язані з їхнім впливом на молекули барвника. Обрані нами розчинники максимально наближені за своєю будовою структури макромолекул і відмінності у спектрах поглинання в них допоможуть правильно інтерпретувати результати спектрального аналізу забарвлених полімерів [11].

Для оцінки спектральних характеристик основного синього "К" в емульсійних полімерах синтезували емульсії МА з МК та МА з ДБМ згідно з методикою [12], за співвідношення водна фаза : мономер 1,5:1. Ініціатором полімеризації слугував персульфат амонію, емульгатором САФ 9 – 10 виробництва Івано-Франківської фірми "Барва". Полімеризацію здійснювали за температури 70 ± 1 °C .

До синтезованих дисперсій під час перемішування вносили наважку барвника. З отриманих забарвлених колоїдних систем наносили плівки на зовнішній бік кварцових кювет та знімали спектри поглинання. Товщина плівок становила 0,05 – 0,06 мм.

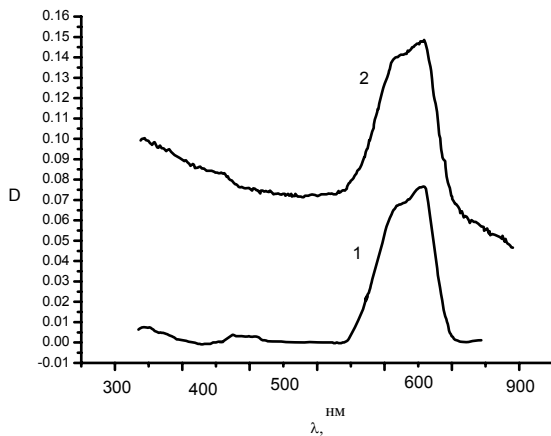


Рис.3. Спектри поглинання основного синього у плівках емульсійного ПМА: 1 – з кюветою порівняння; 2 – без кювети

Спектр поглинання основного синього “К” в ПМА має яскраво виражений максимум при 621,5 нм та дещо менший максимум, що проявляється у вигляді плеча, 577 нм. Спектр подібний до спектра поглинання цього барвника в етилацетаті та оцтовій кислоті, але інтенсивність плеча 577 нм є більшою (рис.1).

Спектри поглинання у карбоксилвмісних кополімерних плівках мають чітко виражену смугу поглинання з довжиною хвилі 621,5 нм і значно зменшене плече порівняно з ПМА, 577 нм (рис. 4).

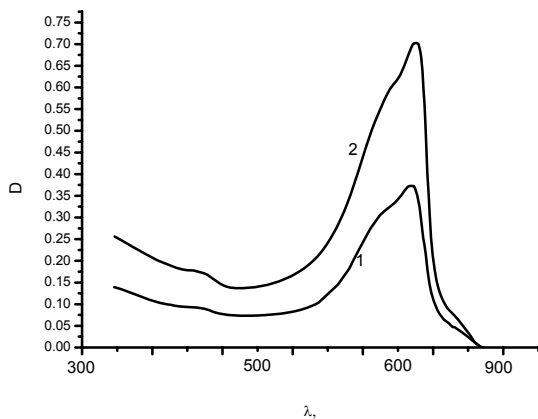


Рис.4. Спектри поглинання основного синього в кополімерних плівках МА-МК. Вміст МК: 1 – 0,5% (мас.); 2 – 1,0 % (мас.)

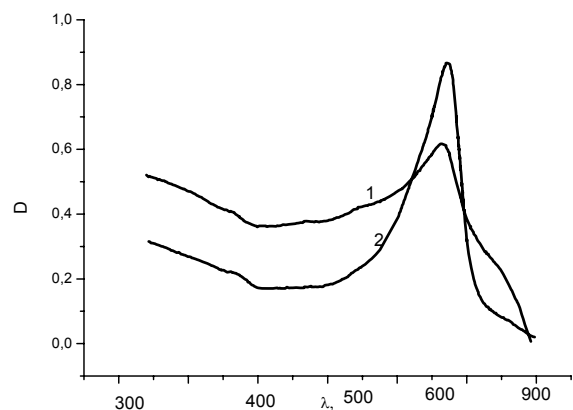


Рис. 5. Спектри поглинання основного синього в емульсійних кополімерних плівках МА-ДБМ. Вміст ДБМ: 1 – 2,0% (мас.); 2 – 6,0 % (мас.)

Спектри поглинання основного синього “К” у кополімерних плівках з ДБМ (рис.5) подібні до спектрів поглинання в кополімерних плівках МА-МК (рис.4), але у них спостерігається багатохромне зміщення смуги поглинання до 634–637 нм (рис. 5).

Отже, відмінності у спектрах поглинання кополімерів зумовлені зміною складу полімеру і перерозподілом молекул барвника вздовж макромолекул. У кополімерах МА-МК молекули основного синього “К” концентруються біля карбоксильних груп, а в кополімерах МА-ДБМ – біля спиртових ланок ДБМ. Отже, у кополімерах з МК відбувається кислотно-основна взаємодія, а у кополімерах з дибутилмалеїнатом – дисперсійні взаємодії між фрагментами модифікувального комономера та барвника.

1. Волошинець В.А., Собечко І.Б., Кочубей В.В. // Пластические массы. – 2005. – №10. – С. 29 – 31. 2. Собечко І.Б., Волошинець В.А. // Вісник Нац. ун-ту “Львівська політехніка” “Хімія,

технологія речовин та їх застосування”. – 2006. – №553. – С. 70 – 74. 3. Dong – Guk Yu, Jeong Ho An // *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. – 2004 – Vol. 42 №22 – P.5608–5616. 4. Songjun Li, Jie Hu, Bailing Liu // *Polymer International*. – 2004. – Vol. 54, №1. – P.96–100. 5. Козут А.М., Гевусь О.І. // *Вісник Нац. ун-ту ”Львівська політехніка” “Хімія, технологія речовин та їх застосування”*. – 2003. – №488 – С.128–132. 6. *Химический энциклопедический словарь*. – Л.: Советская энциклопедия, 1983. – 790с. 7. Венкатарман К. *Химия синтетических красителей: Пер. с англ. В 2 т.* – Л.: ГОСХИМИЗДАТ, 1957. – 1664с. 8. Бернштейн И.Я, Каминский Ю.Л. *Спектрофотометрический анализ в органической химии*. – Л.: Химия, 1986. – 200с. 9. Тарутина Л.И., Позднякова Ф.О. *Спектральный анализ полимеров*. – Л.: Химия, 1986. – 248 с. 10. Виккерстафф Т. *Физическая химия крашения*. – Л.: Государственное научно-техническое издательство министерства легкой промышленности СССР, 1956. – 575 с. 11. Липатов Ю.С., Нестеров А.Е., Гриценко Т.М., Веселовский Р.А. *Справочник по химии полимеров*. – К.: Наукова думка, 1971. – 536с. 12. *Эмульсионная полимеризация и её применение в промышленности*. – М.: Химия, 1976. – 240 с.