

В статті проведени дослідження, направлені на визначення механізму взаємодії катіоноактивних полімерів з макромолекулою целюлози із застосуванням сучасного апаратного методу – інфрачервоної спектроскопії. На основі аналізу спектрофотометричного дослідження зразків бавовняної тканини визначено, що отримані спектральні зміни є результатом хімічної ковалентної взаємодії катіонних полімерів з гідроксильними групами целюлози, а також зниженням кристалічності структури полімеру і підвищенням його впорядкованості.

Ключові слова: катіонні полімери, целюлоза, ІЧ-спектри.

A. KUNIK, D. SARIBYEKOVA, R. SERVETNIK, H. SARIBEKOV

Kherson National Technical University

INFRARED SPECTROSCOPIC STUDY OF CATIONIC POLYMER NATURE OF THE INTERACTION WITH MACROMOLECULES CELLULOSE

The article is devoted to the determination of the mechanism of interaction of cationic polymers with the cellulose macromolecule with the use of the modern hardware method – infrared spectroscopy. The investigations were carried out on Bruker's Infrared Fourier Spectrometer Vertex-70 using a diamond crystalline anti-aliasing device. On the basis of the analysis of spectral-photometric research of samples of cotton fabric, it was determined that the obtained spectral changes are the result of chemical covalent interaction of cationic polymers with hydroxyl groups of cellulose, as well as a decrease in the crystallinity of the structure of the polymer and an increase in its orderliness.

Keywords: cationic polymers, cellulose, IR spectra.

Несмотря на динамический рост производства синтетических волокнообразующих полимеров, целлюлозные волокна составляют 40–50% от общего применения текстильных волокон [1, 2] и имеют широкое потребительское использование. Повышенный интерес к хлопчатобумажным текстильным материалам обусловлен хорошими гигиеническими и потребительскими свойствами готовых изделий на их основе [3].

Среди всех классов красителей, способных к образованию окрасок на целлюлозных волокнах (прямые, кубовые, сернистые, пигментные и др.), наибольшее применение находит класс сравнительно молодых (около 60 лет) активных красителей, имеющих широкую цветовую гамму, высокие показатели устойчивости окрасок к мокрым обработкам и трению [4].

Активные красители – это единственный класс красителей, образующих ковалентную связь с волокном, что существенно отличает их от других красителей, которые фиксируются на волокне ионными или водородными связями, а также связями за счет сил Ван-дер-Ваальса [5].

Ковалентная связь является крайним и частным случаем химической связи, для которой характерно полное обобщение двух электронов, одновременно и в одинаковой мере принадлежащих обоим атомам, которые участвуют в образовании связи.

Активные красители, пригодные для практического использования по различным способам, должны обеспечивать протекание химического взаимодействия с волокнистыми материалами на уровне не ниже 80% с образованием яркой, насыщенной окраски с высокими показателями устойчивости к физико-химическим воздействиям.

На практике степень фиксации активных красителей находится в пределах 60–70% (в зависимости от технологии крашения). Еще одним весомым недостатком является использование высоких концентраций текстильно-вспомогательных веществ – нейтральных электролитов, закрепителей окраски [6]. Поэтому актуальным является поиск наиболее рационального способа колорирования хлопчатобумажного текстильного материала, позволяющего повысить степень ковалентной фиксации красителя на волокне при полном исключении нейтрального электролита из состава красильного раствора.

Изыскание путей интенсификации крашения при одновременном повышении степени полезного использования красителей и снижения уровня загрязнения окружающей среды является задачей чрезвычайно актуальной. При интенсификации химико-технологического процесса следует учитывать его особенности. Если технологию крашения можно отнести к капиллярно-диффузной схеме, когда количество прибывшего капиллярной транспортировкой вещества достаточно для придания минералу нужных свойств (цвета, чистоты, устойчивости и др.), и после кратковременного пребывания в растворе материал направляется в устройство для осуществления фиксации красителя (его диффузии внутрь волокна, закрепления и др.), то способы интенсификации должны быть направлены на подготовку материала, измельчение и дезагрегацию частиц красителя в растворе. Здесь можно выделить физические и химические

способы воздействия на материал и растворитель [7].

Изменением состава красильных ванн, поддержанием температуры крашения на оптимальном уровне можно достаточно полно реализовать возможности интенсификации крашения за счет создания высокой активности молекул красителей. Другим подходом к созданию высокоскоростных способов колорирования хлопчатобумажных текстильных материалов является использование активации ткани и молекул красящих веществ в условиях высокочастотного и микроволнового нагрева, обработке ультразвуком, низкотемпературной плазмой, ультрафиолетовым излучением, гамма- и бета-радиацией, магнитными полями. Применение этих нетрадиционных приемов позволяет в результате целенаправленного изменения свойств волокон и красителей при более низком уровне термической активации процесса фиксации получить такие результаты по скорости и степени закрепления красителей, качеству окраски и свойствам текстильного материала, которые при традиционных способах нагрева в ряде случаев недостижимы. Однако, следует отметить, что данные способы не находят широкого применения в виду сложного аппаратного оформления.

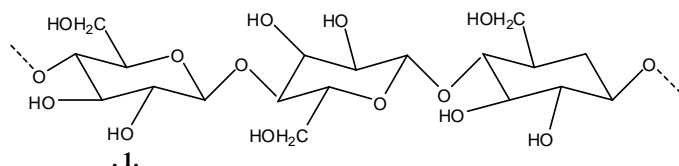
Более эффективным является использование катионных полимеров – производных полиаминов, не содержащих формальдегид.

В ранее проведенной работе [8] нами установлено, что предварительное аппретирование хлопчатобумажной ткани растворами катионных полиэлектролитов Каустамин-15 и ВПК-402 повышает интенсивность окраски активных красителей, позволяет проводить крашение по периодической технологии без использования соли как электролита.

Цель данной работы заключалась в изучении характера взаимодействия катионоактивных полимеров с макромолекулой целлюлозы.

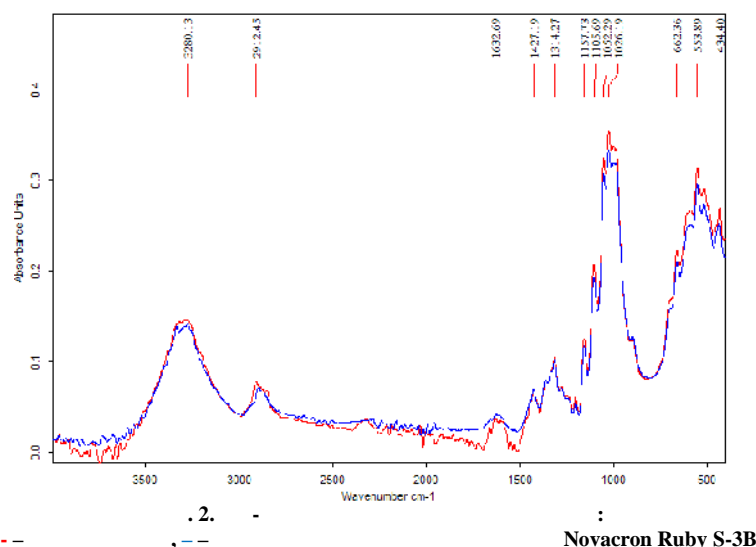
С целью изучения механизма взаимодействия катионоактивных препаратов с макромолекулой целлюлозы в работе проводили исследования с применением современного аппаратного метода – инфракрасной спектроскопии, что позволяет определить механизм действия исследуемых соединений. Исследования осуществляли на инфракрасном Фурье-спектрометре Vertex-70 компании Bruker с помощью приставки НПВО с алмазным кристаллом.

Как известно [9], хлопчатобумажный текстильный материал на 95–98% состоит из целлюлозы, одного из наиболее распространённых биополимеров. Элементарное звено макромолекулы целлюлозы находится в конформации кресла с экваториально расположенными группами –ОН и –СН₂ОН (рис. 1).



Конформация макромолекулы целлюлозы представляет собой жёсткую спираль, стабилизированную внутримолекулярными водородными связями. Наличие большого количества межмолекулярных и внутримолекулярных водородных связей проявляется на ИК-спектре в виде интенсивной широкой полосы в области 3400–3200 см⁻¹ (валентные колебания) [10], а также в виде ряда близлежащих полос деформационных колебаний О–Н в области 1150–1000 см⁻¹ [11]. В этой области находятся и полосы валентных колебаний С–О–С. Кроме того, в спектре наблюдается уширенная полоса валентных (третичных) С–Н колебаний при 2890±10 см⁻¹, а также деформационные С–Н колебания в области 1340 см⁻¹ [12]. Ряд перекрывающихся полос в области 660 – 400 см⁻¹ относится к скелетным колебаниям. Полное отнесение полос в спектре целлюлозы отражено в работе [13].

Таким образом, по предположению, что взаимодействие красителя с целлюлозной матрицей осуществляется преимущественно по гидроксильным группам, следует ожидать, что изменения в ИК-спектре будут наблюдаться в области колебаний ОН-групп, тогда как



полосы колебаний С–Н групп должны оставаться без изменений. Исходя из выше изложенного, ИК-спектры хлопчатобумажной ткани нормировались по полосам деформационных С–Н колебаний в области 1300 см⁻¹.

На рис. 2 представлены ИК-спектры хлопчатобумажной ткани, неокрашенной и окрашенной активным красителем Novacron Ruby S-3В.

Окрашивание красителем Novacron Ruby S-3В модифицирует структуру ткани – полоса валентных колебаний гидроксильных групп (3280 см⁻¹) не только несколько возрастает по интенсивности, но и форма этой полосы также претерпевает изменения (рис. 2). Одновременно возрастают интенсивности сложных

полос, в состав которых входят деформационные δ (ОН) колебания. Рост интенсивности полосы при 1105 см⁻¹ (валентное колебание глюкопиранозного кольца (ν_{ai})) указывает на увеличение количества этих структурных элементов, тогда как полосы при 1026 и 901 см⁻¹, которые отвечают, соответственно, антисимметричному (ν_{as}) и симметричному (ν_s) валентным колебаниям мостиковой группы С–О–С, также возрастают по интенсивности. Увеличение интенсивности полос при 526–434 см⁻¹ указывает на возрастание межкристаллического взаимодействия в полимере.

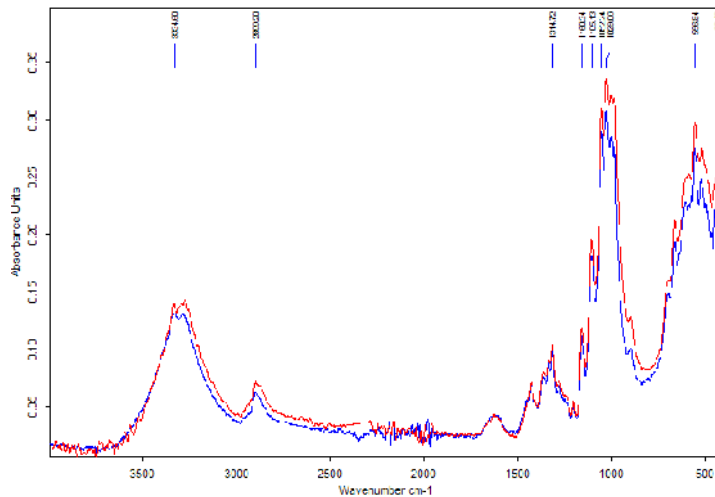


Рис. 3. ИК-спектр хлопчатобумажной ткани, обработанной препаратом Каустамин-15 концентрацией 20 г/л.

На рис. 3 представлены ИК-спектры текстильного материала, необработанного и обработанного препаратом Каустамин-15 концентрацией 20 г/л.

Согласно рис. 3, при обработке хлопчатобумажной ткани препаратом Каустамин-15 интенсивность полосы валентных колебаний гидроксильных групп (ν(OH) = 3335 см⁻¹) незначительно снижается, при этом интенсивность полос в области 1158–1025 см⁻¹ и 600–400 см⁻¹ резко уменьшается. Полоса при 1159 см⁻¹

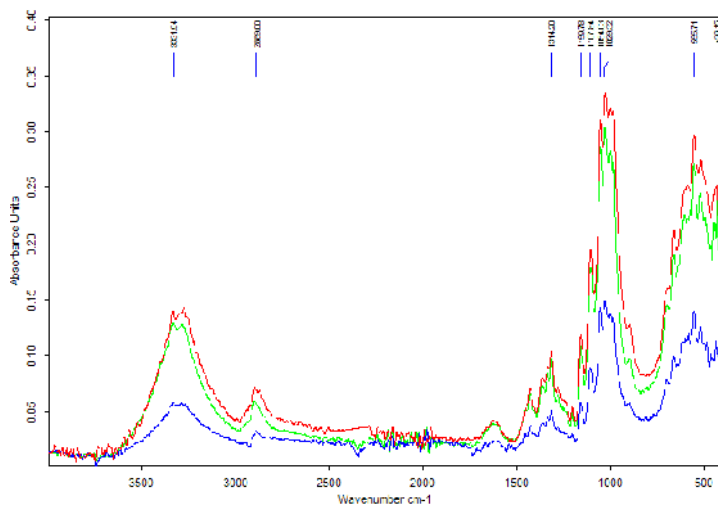


Рис. 4. ИК-спектры хлопчатобумажной ткани, обработанной катионоактивным препаратом Каустамин-15 и окрашенной активным красителем Novacron Ruby S-3В без применения соли.

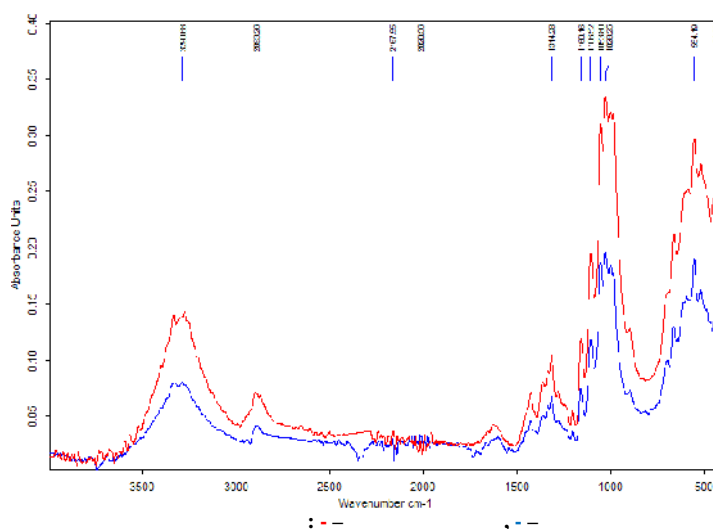
является составной полосой деформационных колебаний гидроксильных δ(OH) и метиленовых δ(CH₂) групп, полоса при 1105 см⁻¹ отвечает валентному колебанию глюкопиранозного кольца (ν_{ai}), тогда как полосы при 1026 см⁻¹ и 901 см⁻¹ отвечают, соответственно, антисимметричному (ν_{as}) и симметричному (ν_s) валентным колебаниям мостиковой группы С–О–С. Таким образом, обработка ткани катионным полимером приводит к химической модификации гидроксильных групп, что выражается в снижении интенсивности их валентных и деформационных колебаний. Снижение интенсивности полосы при 901 см⁻¹ свидетельствует о снижении кристалличности структуры.

Полосы при 526–434 см⁻¹ являются полосами кристаллического полимера. Таким образом, уменьшение интенсивности указанных полос является следствием снижения упорядоченности структуры полимера и его кристалличности.

На рис. 4 представлены ИК-спектры хлопчатобумажной ткани, обработанной катионоактивным препаратом Каустамин-15 и окрашенной активным красителем Novacron Ruby S-3В без применения соли.

Согласно данным, представленным на рис. 4, при крашении ткани, обработанной катионным препаратом Каустамин-15, красителем Novacron Ruby S-3В наблюдается резкое снижение интенсивности полос валентных колебаний ν(OH) при 3294 см⁻¹, а также интенсивность полос в области 1158–1025 см⁻¹ и 600–400 см⁻¹. Подобные спектральные изменения являются результатом, во-первых, химического взаимодействия красителя и катионного полимера с гидроксильными группами ткани, а во-вторых, снижения кристалличности структуры полимера и его упорядоченности.

На рис. 5 представлены ИК-спектры хлопчатобумажной ткани, необработанной и обработанной препаратом ВПК-402 концентрацией 7 г/л.

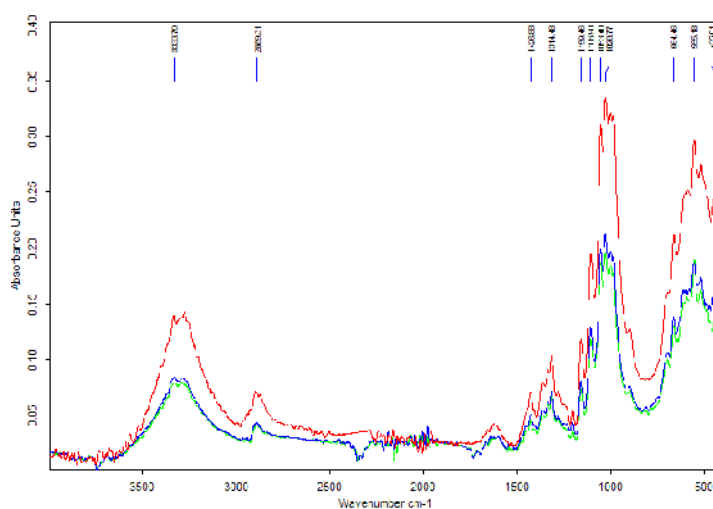


. 5. -

-402

Данные, представленные на рис. 5, показывают, что эффект обработки хлопчатобумажного текстильного материала катионным препаратом ВПК-402 по воздействию сравним с суммарным эффектом обработки ткани катионным препаратом Каустамин-15.

На рис. 6 представлены ИК-спектры хлопчатобумажной ткани, обработанной катионоактивным препаратом ВПК-402 и окрашенной по предложенной технологии активным красителем Novaston Ruby S-3В.



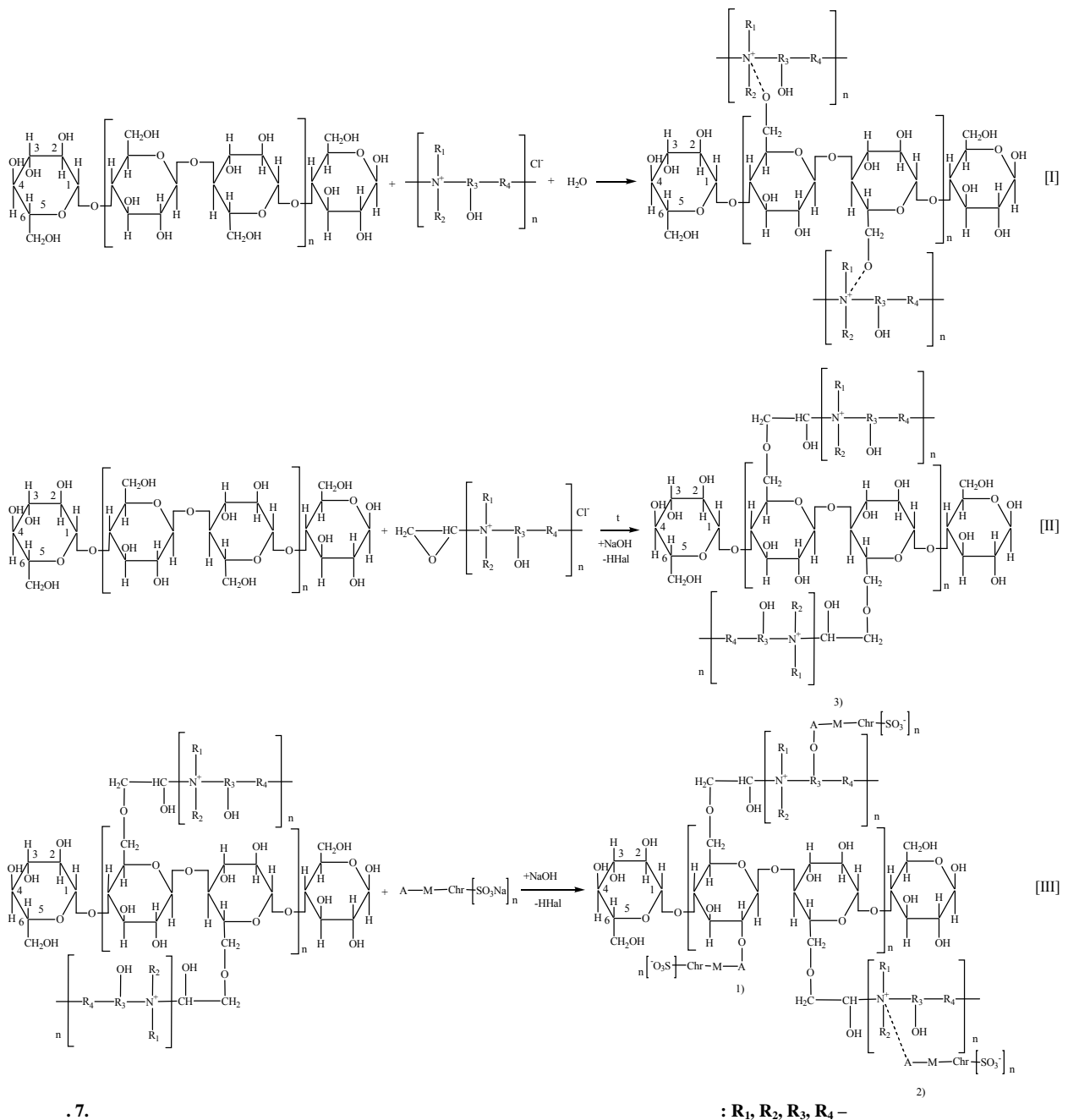
. 6. -

-402; - -

Согласно ИК-спектрам, приведенным на рис. 6, основная модификация целлюлозного материала осуществляется с помощью пропитки ткани препаратом ВПК-402, а не в результате ее окрашивания.

Таким образом, на основании спектродифференциального исследования образцов хлопчатобумажной ткани можно сделать вывод, что при крашении текстильного материала, обработанного растворами катионных препаратов, наблюдается резкое снижение интенсивности полос валентных колебаний $\nu(\text{OH})$ при 3294 см^{-1} , а также интенсивности полос в области $1158\text{--}1025 \text{ см}^{-1}$ и $600\text{--}400 \text{ см}^{-1}$. Подобные спектральные изменения являются результатом, во-первых, химического взаимодействия красителя и катионного полимера с гидроксильными группами ткани, а во-вторых, снижения кристалличности структуры полимера и его упорядоченности.

Вероятный механизм предложенной безэлектролитной технологии крашения хлопчатобумажного текстильного материала активными красителями представлен на рис. 7.



Согласно представленным данным (рис. 7), при осуществлении первой стадии безэлектролитной технологии крашения, включающей пропитку хлопчатобумажной ткани растворами катионных полимеров, последние фиксируются волокном посредством электростатического взаимодействия, которое возникает между отрицательно заряженным целлюлозным волокном и положительно заряженными катионными препаратами.

На следующей стадии, которая состоит из крашения катионизированного целлюлозного волокна активными красителями при температуре 60°C и pH=10,7 – 10,8, катионные препараты, содержащие остатки эпихлоргидрина, под действием щелочи ковалентно фиксируются волокном концевыми эпоксидными группами (II). Следует отметить, что модификация целлюлозного волокна происходит главным образом на первичных гидроксильных группах целлюлозы, расположенных у шестого углеродного атома, что обусловлено их большей стерической доступностью и нуклеофильностью.

Активные красители фиксируются как за счет ковалентного взаимодействия, возникающего между гидроксильными группами целлюлозы (1) и катионоактивных препаратов (3), так и за счет электростатических сил (2), которые образуются между отрицательно заряженными активными красителями и положительно заряженными катионными полимерами (III).

Анализ спектрофотометрического исследования образцов хлопчатобумажной ткани показал, что полученные спектральные изменения являются результатом химического ковалентного взаимодействия красителя и катионных полимеров с гидроксильными группами целлюлозы, а также снижения

кристалличности структуры полимера и повышения его упорядоченности.

1. Wood L. Research and markets: Textile materials – global strategic business report – 2011. Profiles 414 companies including many key and niche players up to 2015 / L. Wood. – Dublin: Business wire, 2011. – 425 p.
2. Карпов В.В. Активные красители в СССР и в России / В.В. Карпов // *Текстильная химия*. – 2004. – № 3 (12). – С. 9–12.
3. Chemical and dyes [Электронный ресурс]. – Режим доступа : <http://www.dyespigments.com/textile-dyes.html>.
4. Киселёв А.М. Экологические аспекты процессов отделки текстильных материалов / А.М. Киселёв // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2002. – Т. XLVI, № 1. – С. 20–30.
5. Мельников Б.Н. Роль текстильных вспомогательных веществ. Прогресс текстильной химии и технологии / Б.Н. Мельников // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2002. – т. XLVI, № 1. – С. 9–19.
6. Смирнова О.К. Вспомогательные вещества в химико-текстильных процессах. Современный ассортимент отечественных текстильных вспомогательных веществ / О.К. Смирнова, Н.П. Пророкова // *Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им. Д.И. Менделеева)*. – 2002. – т. XLVI, № 1. – С. 88–95.
7. Баданов К.И. Использование воды, активированной электромагнитными полями, при крашении шерсти хромовыми красителями / К.И. Баданов, Т.С. Новорядовская, В.И. Чеснокова, С.И. Меерсон, А.Г. Новорядовский // *Известия ВУЗов. Технология текстильной промышленности*. – 1989. – № 4. – С. 70–73.
8. Сарыбекова Д.Г. Сравнение эффективности применения предварительной и заключительной обработки ткани катионными полимерами при крашении прямыми красителями / Д.Г. Сарыбекова, А.Н. Куник, В.А. Коваленко, Г.С. Сарыбеков // *Вестник Санкт-Петербургского государственного университета технологии и дизайна*. – 2016. – № 2. – С. 65–70.
9. Роговин З.А. Химия целлюлозы / З.А. Роговин. – М. : Химия, 1972. – 519 с.
10. Беллами Л. Инфракрасные спектры сложных молекул / Л. Беллами. – М. : Издательство зарубежной литературы, 1963. – 591 с.
11. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию / А. Кросс. – М. : Издательство зарубежной литературы, 1960. – 111 с.
12. Миронов В.А. Спектроскопия в органической химии / В.А. Миронов, С.А. Янковский. – М. : Химия, 1985. – 232 с.
13. Методы исследований древесины и ее производных / [под ред. Н.Г. Базариновой]. – Барнаул : Изд-во Алт. гос. ун-та, 2002. – 26 с.

References

1. Wood L. Research and markets: Textile materials – global strategic business report – 2011. Profiles 414 companies including many key and niche players up to 2015. Dublin, Business wire, 2011, 425 p.
2. Karpov V.V. Aktivnye krasytely v SSSR y v Rossyy, *Tekstyl'naya khymyya*, 2004, №3 (12), pp. 9 – 12.
3. Chemical and dyes [Elektronnyiy resurs]. – Rezhym dostupa : <http://www.dyespigments.com/textile-dyes.html> (data obrascheniya: 07.10.2017).
4. Kyselev A.M. Ekologicheskiye aspekt protsessov odelky tekstyl'nikh materyalov, *Ros. khym. zh. (Zh. Ros. khym. ob-va im. D.Y. Mendeleeva)*, 2002, t. KhLVI, №1, pp. 20 – 30.
5. Mel'nykov B.N. Rol' tekstyl'nikh vspomohatel'nskh veshchestv. Prohress tekstyl'noy khymyy y tekhnolohyy, *Ros. khym. zh. (Zh. Ros. khym. ob-va im. D.Y. Mendeleeva)*, 2002, t. KhLVI, №1, pp.9 – 19.
6. Smyrnova O.K., Prorokova N.P. Vspomohatel'nie veshchestva v khymiko-tekstyl'nikh protsessakh. Sovremennuy assortymnt otechestvennykh tekstyl'nikh vspomohatel'nikh veshchestv, *Ros. khym. zh. (Zh. Ros. khym. ob-va im. D.Y. Mendeleeva)*, 2002, t. KhLVI, №1, pp. 88 – 95.
7. Badanov K.Y., Novoradovskaya T.S, Chesnokova V.Y., Meerson S.Y., Novoradovskyy A.H. Yspol'zovanye vodu, aktyvyrovannoy elektromagnitnyumy polyamy, pry krashenyuy shersty khromovumy krasytelyamy, *Yzvestiya VUZov. Tekhnolohyya tekstyl'noy promushlennosty*, 1989, №4, pp. 70 – 73.
8. Sarybekova D.H., Kunyk A.N., Kovalenko V.A., Sarybekov H.S. Sravnenye effektivnosty pryomenenyya predvartel'noy y zaklyuchitel'noy obrabotky tkany kationnumy polymeramy pry krashenyuy pryamumy krasytelyamy, *Vestnyk Sankt-Peterburhskoho hosudarstvennoho unyversyteta tekhnolohyy y dizayna*, 2016, № 2, pp. 65–70.
9. Rohovyn Z.A. Khymyya tsellyulozu, Moscow, Khymyya, 1972, 519 p.
10. Bellamy L. Ynfrakrasnye spektru slozhnykh molekul, Moscow, Yzdatel'stvo zarubezhnoy lyteratury, 1963, 591 p.
11. Kross A. Vvedenye v praktycheskuyu ynfrakrasnuyu spektroskopyyu, Moscow, Yzd. zarubezhnoy lyteratury, 1960, 111 p.
12. Myronov V.A., Yankovskyy S.A. Spektroskopyya y orhanycheskoy khymyy, Moscow, Khymyya, 1985, 232 p.
13. Metodu yssledovanyu drevesynu y proyzvodnykh. pod red. N.H. Bazarynovoy, Barnaul, Yzd-vo Alt. Hos. Un-ta, 2002, 26 p.

Рецензія/Peer review : 17.09.2017 р.

Надрукована/Printed :31.10.2017 р.

Рецензент: стаття прорецензована редакційною колегією