

УДК 541(64+14):542.947

## ОКРАШИВАЮЩИЕ СТРУКТУРЫ, ВОЗНИКАЮЩИЕ В ПОЛИМЕТАКРИЛОНИТРИЛЕ ПРИ ТЕРМООБРАБОТКЕ И ДЕЙСТВИИ ЩЕЛОЧИ

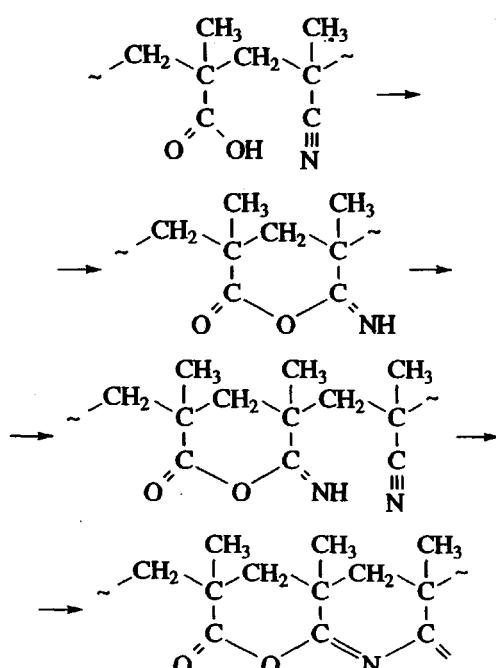
© 1996 г. О. А. Андреева, Л. А. Буркова

Санкт-Петербургский государственный университет технологии и дизайна  
191065 Санкт-Петербург, ул. Большая Морская, 18

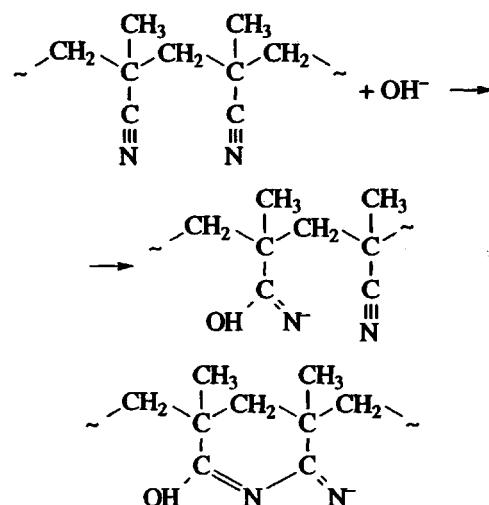
Поступила в редакцию 06.05.96 г.

В результате сопоставления спектральных закономерностей окрашивания и обесцвечивания растворов, обработанных щелочью, и термообработанных пленок полиметакрилонитрила установлено, что причиной окрашивания полимера является образование кластеров карбоксилатных или кислотных групп, степень ионности которых приближается к степени ионности карбоксилатных. Карбоксилатные и кислотные группы объединяются в кластеры вследствие их термодинамической несовместимости с гидрофобной полимерной матрицей. Причиной обесцвечивания растворов при выдерживании их на воздухе и пленок при кипячении в воде является диссипация кластеров, вызванная сольватирующим действием воды.

Известно, что полиметакрилонитрил (ПМАН), содержащий небольшое количество кислотных групп, окрашивается при термообработке, а чистый ПМАН окрашивается при обработке еще щелочью. Полагают, что причиной этого является образование в полимере циклических последовательностей нитрильных групп. В литературе описано два механизма циклизации нитрильных групп в ПМАН. В первом случае инициирование происходит подвижным протоном примесных кислотных групп и реакция протекает по схеме [1]



Во втором случае реакция инициируется ионами гидроксила [2]



Таким образом, при термообработке возможно образование только нейтральных циклических последовательностей; при обработке полимера щелочью в принципе возможно образование ионных циклических последовательностей. Очевидно, что электронные спектры нейтральных и ионных структур должны быть различны. Это предположение подтверждается квантово-механическим расчетом [3], согласно которому ионные последовательности имеют значительно более длинноволновое (по сравнению с нейтральными) поглощение.

Поглощающие структуры, образующиеся при воздействии на полимер щелочи, оказываются нестабильными: раствор полимера обесцвечивается при выдерживании его на воздухе в течение

месяца. Объяснение этого факта, предложенное в работе [4], также базируется на предположении о том, что нейтральные циклические последовательности имеют более коротковолновое поглощение, чем ионные. Согласно работе [4], обесцвечивание растворов вызвано нейтрализацией ионных последовательностей, хотя временной интервал обесцвечивания и остается при этом не объяснимым. Разрушение же нейтральных циклических последовательностей, если и возможно, то требует более жесткого воздействия.

Перечисленные факты свидетельствуют о том, что если при термообработке ПМАН действительно образуются нейтральные, а при обработке его щелочью — ионные циклические последовательности, то свойства окрашивающих структур в первом и втором случае должны быть различными. В настоящей работе предпринято изучение окрашивающих структур, возникающих в ПМАН при термообработке и обработке его растворов щелочью.

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследовали порошок ПМАН, полученный полимеризацией в массе при комнатной температуре; в качестве инициатора использовали ДАК. ММ полимера определяли вискозиметрически, она составила  $4.5 \times 10^5$ . Образцы готовили в виде 1%-ного раствора в ДМСО и в виде пленок. Пленки отливали из 5%-ных растворов полимера в ДМСО и высушивали при 40°C до постоянной массы. Для гидролиза ПМАН использовали водный 0.1N раствор гидроксида натрия. Исследовали также концентрированные растворы ацетата натрия (х. ч.) в ДМСО. Электронные спектры получали на спектрофотометре "Carl Zeiss M-40".

### РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Прогревание пленки ПМАН при 200°C приводит к окрашиванию образца в ярко-красный цвет, в спектре появляется интенсивная полоса с максимумом 440 нм (рис. 1, кривая 1). Окраска пленки может быть полностью уничтожена кипячением ее в воде в течение 30 мин, при этом в спектре исчезает длинноволновая полоса и появляется полоса поглощения в УФ-области около 250 нм (кривая 2). Интересно отметить, что окраска пленок ПМАН может быть полностью восстановлена прогреванием образца при значительно более низкой температуре (~115°C), чем температура первоначального окрашивания. Однако при повторном прогревании наряду с длинноволновой полосой растет также полоса около 300 нм (кривая 3). Отметим, что исходная пленка при такой низкой температуре не окрашивается. Повторное отмывание восстановленной окраски приводит к дальнейшему увеличению поглощения около 250

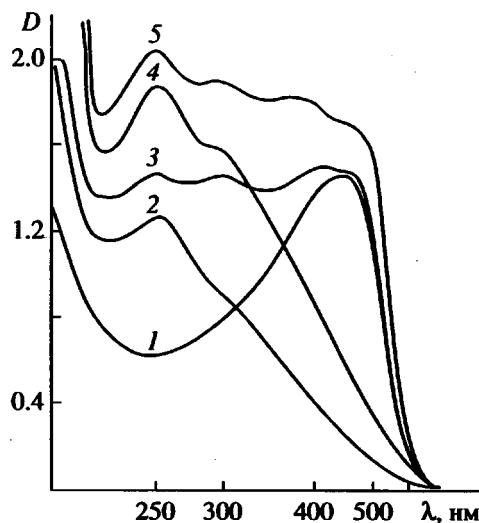


Рис. 1. Электронные спектры пленок ПМАН: 1 — прогрета при 200°C 30 мин, 2 — обесцвечена кипячением в воде 30 мин, 3 — прогрета при 115°C 60 мин, 4 — повторно обесцвечена кипячением в воде 30 мин, 5 — прогрета при 200°C 90 мин.

и 300 нм (кривая 4). После повторного отмывания образца восстановление окраски при 115°C уже невозможно. Однако при 200°C пленка вновь окрашивается (кривая 5), при этом наблюдается повышение интенсивности полосы 300 нм, а также увеличение и уширение с коротковолновой стороны полосы 440 нм. Разделение перекрывающихся полос показывает, что полосы 250 и 440 нм превращаются друг в друга при обесцвечивании и окрашивании образца, а полосы 300 и 350 нм при этих превращениях растут.

При прогревании порошка ПМАН визуально наблюдаются те же изменения, что и при прогревании пленок: цвет порошка меняется от оранжевого до темно-красного по мере увеличения времени термообработки. Окрашенные порошки легко обесцвечиваются кипячением в воде, а затем восстанавливают окраску при низкотемпературном (115°C) прогревании. Интересно отметить также, что окрашенный порошок ПМАН может быть также полностью обесцвечен выдергиванием его в растворителе (ДМСО).

В спектре растворов ПМАН, обработанных гидроксидом натрия, появляются полосы 300, 350, 390 и плечо 410 нм (рис. 2, кривая 1). Со временем вид спектра раствора ПМАН изменяется (кривая 2), он становится похожим на спектр термообработанной пленки ПМАН, так как нарастает еще более длинноволновая полоса 440 нм. Поглощающие структуры в растворе оказываются нестабильными. Через некоторое время рост полос прекращается и начинается уменьшение их интенсивности. При этом в спектре возрастает

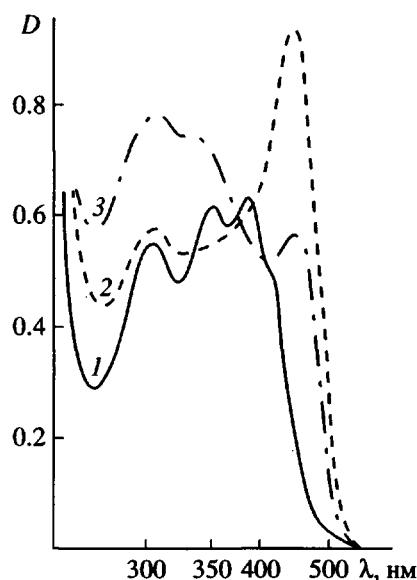


Рис. 2. Электронные спектры 1%-ного раствора ПМАН в ДМСО, гидролизованного 90 мин (1), выдержанного на воздухе 1 (2) и 10 суток (3).

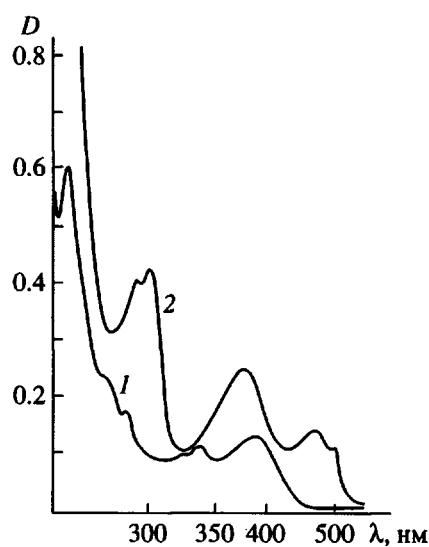


Рис. 3. Электронные спектры концентрированных растворов ацетата натрия в ДМСО до (1) и после добавления NaOH (2).

полоса 300 нм с хорошо выраженным плечом около 350 нм (кривая 3). К сожалению, в растворах полоса 250 нм закрыта полосой растворителя, однако по наблюдаемому увеличению крыла поглощения в УФ-области, можно предположить, что как и в случае пленок, при уменьшении длинноволнового поглощения нарастает также и полоса 250 нм. Таким образом, наблюдается полное сходство процессов, протекающих в растворе ПМАН при воздействии щелочи и при термообработке пленок и их последующим обесцвечиванием кипячением в воде.

Нами было замечено, что концентрированные растворы плавленого ацетата натрия окрашены в желтые тона. На рис. 3 представлены электронные спектры поглощения раствора  $\text{CH}_3\text{COONa}$  в ДМСО. В спектре раствора имеются полосы в области от 250 до 280 нм, а также еще более длинноволновые полосы с максимумами 335 и 385 нм (кривая 1). При добавлении щелочи в раствор вид спектра меняется: вместо группы полос в области 250–280 нм появляется полоса также сложной формы с максимумом 290–300 нм, вместо полосы 335 нм – более интенсивная полоса 370 нм, а вместо полосы 385 – значительно более длинноволновая полоса в области 460 нм (кривая 2). Зависимость оптической плотности полосы 385 нм от концентрации оказалась нелинейной в области низких концентраций (рис. 4). Это обстоятельство однозначно свидетельствует о том, что полоса 385 нм связана с поглощением комплексов, разрушающихся при низких концентрациях.

Идентичность спектров как самих окрашивающих структур, образующихся при термообра-

ботке пленок ПМАН и обработке его растворов щелочью, так и продуктов их распада при обесцвечивании пленок в воде и выдерживании окрашенных растворов на воздухе свидетельствует о том, что в пленках и растворах формируются идентичные хромофоры. Поскольку образование ионных циклических последовательностей при термообработке невозможно, хромофорами могут быть только нейтральные циклические последовательности. Тогда причиной обесцвечивания образцов ПМАН может служить лишь разрушение или химическое преобразование циклов, которое вряд ли возможно при набухании окрашенного полимера в ДМСО.

Обесцвечивание окрашенного порошка ПМАН при выдерживании его в растворителе указывает на то, что причиной окрашивания является образование в полимере межмолекулярных комплексов, разрушающихся при набухании.

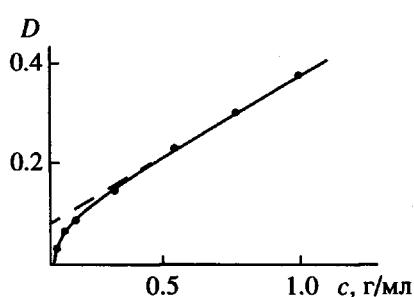


Рис. 4. Концентрационная зависимость оптической плотности полосы 385 нм в спектре водного раствора ацетата натрия.

Ранее [5, 6] нами было высказано предположение, что возникновение окраски в растворах ПМАН связано с наличием кластеров карбоксилатных групп, появляющихся в полимере вследствие щелочного гидролиза нитрильных групп. Причина объединения гидрофильных солевых групп в кластеры – их термодинамическая несовместимость с гидрофобным остовом полимерной молекулы. Этому объединению способствует как сильное электростатическое взаимодействие ионных групп, так и большая подвижность полимерной молекулы в растворе. Кислотные группы, имеющиеся в исходном полимере, также термодинамически несовместимы с полимерной матрицей, однако их объединению в твердом полимере препятствует низкая подвижность макроцепей и меньший, чем у солевых групп, дипольный момент. Поэтому в пленке объединение кислотных групп в кластеры становится возможным только при повышенной температуре, когда размораживается подвижность полимерных цепей. Кроме того, идентичность спектров термообработанных пленок ПМАН и его растворов, обработанных щелочью, наводит на мысль о том, что при объединении кислотных групп повышается их степень ионности, так что кластеры кислотных групп практически также оказываются ионными.

Предположение о влиянии степени ионности образующих кластер групп на положение полос поглощения в видимой области спектра подтверждается изучением комплексов ацетата натрия в растворе ДМСО. Прежде всего обращает на себя внимание схожесть спектров гидролизованного ПМАН и концентрированного раствора ацетата натрия (рис. 2 и 3, кривые 1), еще раз подтверждающая связь окраски с образованием карбоксилатных кластеров. Существование комплексов солевых групп в концентрированных растворах ацетата натрия следует из отклонения от линейности концентрационной зависимости оптической плотности полосы 385 нм (рис. 4). Нарушение линейности в области низких концентраций указывает на разрушение комплексов солевых групп при разбавлении раствора. При добавлении щелочи в раствор соли происходит изменение степени ионности солевых групп, при этом в спектрах наблюдаются батохромные сдвиги и увеличение интенсивности всех полос поглощения (рис. 3, кривая 2). Таким образом, имеется взаимосвязь между положением и интенсивностью полос в электронном спектре и степенью ионности солевых групп в комплексе. Сложный характер спектра свидетельствует о том, что существующие в растворе комплексы имеют разное строение. Можно предположить, что в концентрированных растворах присутствуют комплексы разной кратности, и степень ионности в них различна. Поскольку при добавлении щелочи

в раствор наибольший сдвиг испытывает самая длинноволновая полоса (385 → 460 нм), следует считать, что максимальная степень ионности достигается в кластере наибольшей кратности.

На основании изложенного выше можно утверждать, что термодинамически выгодное объединение большого числа кислотных групп в полимере должно приводить к их сильной поляризации и увеличению степени ионности связи. Сильная поляризация кислотных групп способствует образованию более компактных кластеров, в которых термодинамически невыгодные контакты с полимерной матрицей сведены к минимуму.

С позиций кластерообразования легко объясняется как сам факт нестабильности поглощающих структур, так и временной интервал их образования и разрушения. При добавлении щелочи в раствор полимера в его спектре сначала растут полосы 300, 350 и 390 нм (рис. 2, кривая 1), и лишь через 1 сутки эти полосы исчезают и появляется еще более длинноволновая полоса 440 нм (кривая 2). Данный факт совершенно необъясним с позиций циклизации, так как щелочь расходуется в первые же минуты реакции. Если же предположить, что после быстрого преобразования ряда нитрильных групп в карбоксилатные начинается их постепенное объединение в мелкие кластеры, которые затем укрупняются [6], то временной интервал окрашивания становится понятным. Известно, что времена релаксации в полимере очень велики. Обесцвечивание растворов при выдерживании их на воздухе, также является релаксационным процессом и заключается в обратном процессе диссипации крупных кластеров на мелкие при их обводнении вследствие поглощения влаги из окружающей среды [7]. При этом в спектре раствора исчезает длинноволновая полоса и растут те же полосы 300 и 350 нм (рис. 2, кривая 3).

При кипячении окрашенной пленки в воде гидрофильные кислотные кластеры также активно поглощают воду и распадаются на мелкие; в спектре пленки исчезает длинноволновая полоса и нарастает полоса около 250 нм (рис. 1, кривая 2). При последующем низкотемпературном прогревании происходит осушение и объединение мелких кластеров, окраска восстанавливается (кривая 3). Однако в этом случае кроме длинноволновой полосы в спектре пленки появляются также полосы 300 и 350 нм (кривая 3). При кипячении пленки в воде создаются благоприятные условия для гидролиза нитрильных групп, инициированными свободными кислотными группами. При последующем прогревании новые кислотные группы могут объединяться только в мелкие кластеры вследствие ограниченной по-

движности полимерных цепей при низких температурах.

Таким образом, обнаруженные нами особенности поглощающих структур, возникающих в ПМАН при термообработке и воздействии щелочи, не могут быть объяснены с позиций циклизации нитрильных групп. Однако все они находят свое естественное объяснение в рамках предположения об образовании в полимере кластеров карбоксилатных или кислотных групп. Причиной окрашивания полимера при образовании кластера, на наш взгляд, является перекрывание π-электронных облаков карбоксилатных групп при их тесном сближении.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grassie N., McNeill I.C. // J. Polym. Sci. 1959. V. 39. P. 211.
2. Batty N.S., Guthrie J.T. // Makromol. Chem. 1981. B. 182. S. 182.
3. Batty N.S., Guthrie J.T. // Polymer. 1975. V. 16. P. 271.
4. Romanova E.P., Rumynskaya I.G., Agranova S.A., Frenkel S.Ya. // Acta Polymerica. 1989. B. 40. № 10. S. 639.
5. Андреева О.А., Буркова Л.А. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 5. С. 119.
6. Андреева О.А., Буркова Л.А. // Хим. физика. 1994. Т. 13. № 5. С. 124.
7. Andreeva O.A., Burkova L.A. // J. Polym. Mater. 1994. V. 26. P. 177.

### Heat- and Alkaline-Treatment Induced Coloring Structures in Polymethacrylonitrile

O. A. Andreeva and L. A. Burkova

*State University of Technology and Design, ul. Bol'shaya Morskaya 18, St. Petersburg, 191065 Russia*

**Abstract**—Coloration and discoloration of alkali-treated polymethacrylonitrile (PMAN) solutions and heat-treated PMAN films was studied by electronic absorption spectroscopy. It was found that coloration of the polymer is caused by the formation of clusters of carboxyl-containing groups or acidic groups with comparable ionicity. The carboxyl-containing and acidic groups combine into clusters because they are thermodynamically incompatible with the hydrophobic polymer matrix. Discoloration of the solutions exposed to air and the films boiled in water is caused by the solvation effect of water leading to the dissipation of clusters