

УДК 691.175:678.747:547.665:547.728

**С. И. СОХИНА**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

## **МОДИФИКАЦИЯ ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ СОПОЛИМЕРОВ АМИНОСОДЕРЖАЩИМИ КРАСИТЕЛЯМИ**

Работа посвящена модификации полимеров на основе полистирола с введением в цепи макромолекул группировок малеинового ангидрида. Модифицированные аминосодержащими красителями сополимеры полистирола могут быть использованы в качестве полимерных красителей, окрашенных в структуре, а выявленные закономерности позволят прогнозировать влияние природы функциональных групп в соединениях на их декоративные свойства.

**модификация полистирола, полистирольные композиции, структурно-окрашенные полимеры, декорирование строительных материалов**

По мере возрастания использования полимеров в промышленности и в повседневной жизни все более остро встает проблема получения на их основе окрашенных изделий. Окрашенные полимеры обладают более высокой конкурентноспособностью вследствие лучшего внешнего вида и во многих случаях повышенной стойкости к выцветанию и различным факторам.

В связи с этим все большее значение приобретает метод химического окрашивания полимеров [1], который заключается в том, что молекула красителя входит в состав полимерной цепи, соединяясь с макромолекулой прочной ковалентной связью. В таких «структурно-окрашенных» высокомолекулярных соединениях цвет является уже свойством самого полимера, возникающим непосредственно в процессе его синтеза [2, 3]. Метод структурного окрашивания полимеров обладает несомненным преимуществом по сравнению с окраской их в массе.

Задача химического окрашивания полимеров в настоящее время решается в основном в двух направлениях:

- окрашивание полимеров в процессе синтеза с использованием бифункциональных красителей в реакциях поликонденсации или цветных мономеров в реакциях полимеризации и сополимеризации;
- введение хромофорных групп в готовые полимеры при их модификации полимераналогичными превращениями.

Работа посвящена изучению реакции взаимодействия малеинового ангидрида с сополимерами стирола и *p*-, *m*- аминостиролов с переходом в *N*-полистирилмалеинамвые кислоты, а после дегидратации – в *N*-полистирилмалеинимидные циклы.

Нуклеофильное присоединение промышленных аминосодержащих красителей к полученным модифицированным сополимерам приводит к образованию структурно-окрашенных полистиролов широкой цветовой гаммы.

Глубина окрашивания полимеров определялась степенью превращения сополимеров стирола и *p*-, *m*- аминостиролов с различным содержанием аминостирольных звеньев на стадии реакции ацилирования, для которой при температурах 30÷50 °С в ДМФ изучена кинетика «выход – время».

Экспериментальные данные по выходу *N*-полистирилмалеинамвых кислот (табл. 1) показали, что наибольшей реакционной способностью в реакции с малеиновым ангидридом обладают сополимеры, содержащие минимальное число стирольных звеньев на одно аминостирольное звено.

Константы скорости реакции сополимеров с малеиновым ангидридом при температуре 30, 40 и 50 °С (табл. 1) определяли с использованием метода наименьших квадратов ( $n = 6$ ). Показано, что ацилирование сополимеров малеиновым ангидридом при 30÷50 °С в течение 0÷180 мин в диметилформамиде описывается кинетическим уравнением второго порядка, константы скорости при этом зависят от содержания аминостирольных звеньев и от распределения их по цепи ( $\ell$ ).

© С. И. Сохина, 2014

**Таблица 1** – Величины констант скорости реакции ацилирования сополимеров п- и м-аминостиролов со стиролом малеиновым ангидридом (расчет по N-полистирилмалеиновой кислоте)  $n = 6$ ;  $R = 0,997 \div 0,999$ 

Сополимеры	Содержание аминостирольных звеньев в сополимере, мол. % $\pm 0,8$	Константа скорости, л·моль <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> ( $K_i \pm S_A$ )·10 <sup>3</sup> при t °C			$\bar{\ell}$
		30	40	50	
п-аминостирол-стирол					
1	76,6	2,59±0,04	5,49±0,02	11,53±0,04	3,90±0,03
2	66,8	1,99±0,03	4,29±0,03	9,17±0,05	2,93±0,02
3	55,5	1,57±0,01	3,43±0,05	7,23±0,06	1,96±0,01
4	37,5	1,33±0,01	2,73±0,01	5,89±0,05	1,48±0,01
5	29,3	0,92±0,003	2,16±0,02	4,64±0,03	1,32±0,01
м-аминостирол-стирол					
6	78,6	2,19±0,03	4,62±0,04	9,84±0,03	4,63±0,06
7	68,6	1,64±0,05	3,56±0,05	7,63±0,05	3,42±0,09
8	56,8	1,26±0,04	2,74±0,02	6,49±0,01	2,21±0,02
9	39,0	0,89±0,02	2,10±0,03	4,43±0,04	1,61±0,01
10	31,0	0,81±0,01	1,81±0,03	3,57±0,03	1,40±0,01

Энергия активации (табл. 2) рассчитывалась по формуле [4]:

**Таблица 2** – Величины энергии активации, энтальпии и энтропии активации реакции сополимеров п- и м-аминостиролов с малеиновым ангидридом

Сополимеры	Энергия активации кДж/моль	Энтальпия активации, кДж/моль при t °C			Энтропия активации, Дж/моль·К при t °C		
		30	40	50	30	40	50
п-аминостирол-стирол							
1	65,7±0,4	63,2±0,4	63,1±0,6	63,1±0,7	-542,0	-528,3	-515,6
2	61,4±0,2	58,8±0,2	58,8±0,2	58,7±0,3	-519,0	-506,5	-494,5
3	62,1±0,7	59,6±0,7	59,5±0,7	59,4±0,6	-523,6	-511,0	-498,8
4	62,0±0,3	59,5±0,6	59,4±0,6	59,3±0,6	-525,3	-512,5	-500,5
5	60,5±0,6	57,9±0,6	57,9±0,6	57,8±0,6	-522,5	-509,4	-497,3
м-аминостирол-стирол							
6	60,4±0,8	57,9±0,8	57,8±0,7	57,7±0,7	-525,5	-512,7	-501,3
7	61,1±0,8	58,6±0,8	58,5±0,6	58,4±0,6	-519,5	-507,1	-495,0
8	66,6±1,2	60,0±0,7	60,0±0,6	59,9±0,6	-526,7	-513,9	-501,7
9	65,3±1,2	62,8±1,2	62,7±0,8	62,6±0,9	-540,9	-527,2	-514,7
10	65,3±1,2	64,1±1,2	64,0±0,7	63,9±0,7	-542,3	-529,1	-518,0

$$E = \frac{2,3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg(K_2 / K_1)}{T_2 - T_1}$$

а энтальпия и энтропия активации (табл. 2) по формулам:

$$\Delta H^\ddagger = E - RT,$$

$$\Delta S^\ddagger = -26,4 \cdot R + 2,3 \cdot R \cdot \lg K_T / T - E / T.$$

Показано, что энтальпия, энтропия, энергия активации слабо зависят от доли аминостирольных звеньев в сополимере, а также от положения аминогруппы в бензольном кольце. Энтальпия активации практически не зависит от температуры (в интервале 30–50 °C).

Модифицированные окрашенные полимерные материалы обладают повышенной стойкостью к выцветанию, вымыванию молекул красителя, к коррозионной агрессивной среде [5].

Спектрофотометрические испытания образцов окрашенных полимеров непрогретых и прогретых при 150 °C в течение 6 часов показали, что после термического воздействия характер кривых в основном сохраняется, максимумы поглощения (400–415 и 520–525 нм) не сдвигаются по длине волн, хотя имеет место незначительное уменьшение экстинкции. Это свидетельствует, очевидно, о том, что развитие процессов структурирования при термическом воздействии не затрагивает в значительной степени молекулярных узлов красящего начала, а связано в первую очередь с разрывом и перегруппировкой связей в макромолекулярных цепях.

Процеси термічної деструкції окрашених матеріалів тісно пов'язані з втратою інтенсивності окраски, т. е. з деяким «выцветанием» красителя. Таке явище притаманне будь-яким красителям, а також спостерігається при достатньо тривалому і потужному освітленні. Ними досліджена світостійкість отриманих кольорових полімерів, окрашених в структуру і в масі (раствори 0,1 г в 25 мл ДМФА в кюветі  $l = 10$  мм при  $\lambda \approx 413$  нм має оптичну щільність  $\approx 0,2-0,3$ ).

При цьому отримано, що окраски у структурно-окрашених полістиролів більш стійкі до інсоляції порівняно з продуктами, окрашеними в масі красителями аналогічного строення.

Таке суттєве відміння в поведінці в структурно-окрашених зразках по відношенню до термічного впливу і інсоляції можна, ймовірно, пояснити тим, що сам носитель (цепі макромолекул) може виявитися стабілізуючим агентом, розподіляючим надлишкову енергію, доставляемую молекулі красителя поглинанням світла і тепла. Для такої дезактивації необхідно, по-видимому, щоб взаємодія красячого початку з носителем була більш тісною, ніж це має місце у окрашених в масі зразках, де діють тільки звичайні сили молекулярного зв'язування.

## ВЫВОДЫ

1. Варіюючи початковим співвідношенням мономерів стиролу і *p*- і *m*-аміностиролів, можна в широких межах регулювати довжини блоків сополімерів, що дозволяє направлено проводити модифікацію в ланцюгах по функціональній групі, задавати необхідний функціональний набір полярних груп, визначаючий декоративні властивості модифікованого продукту.

2. Модифіковані полімери дають можливість отримати нові будівельні матеріали, які можуть знайти застосування в спеціальних умовах, в яких необхідна декоративна стійкість.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Сохіна, С. І. Синтез структурноокрашених полімерів [Текст] / С. І. Сохіна, Л. А. Булавина, Е. І. Колесник // Збірка доповідей V Всеукраїнської наукової конференції студентів, аспірантів і молодих учених з міжнародною участю «Хімічні проблеми сьогодення». – Донецьк : ДонНУ, 2011. – С. 167–168.
2. Сохіна, С. І. Декоративні і захисні властивості покриттів, що містять пофарбовані у структурі полімери [Текст] / С. І. Сохіна, О. М. Шевченко // Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. – 2013. – Випуск 2013-1(99) : Сучасні будівельні матеріали. – С. 43–48.
3. Сохіна, С. І. Оцінка захисних властивостей покриттів на основі структурноокрашених полімерів, що містять інгібіруючі корозійний процес групирутки [Текст] / С. І. Сохіна, О. Н. Шевченко, Ю. В. Селютін // Вісник Східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля. – 2013. – № 13(202). – С. 14–18.
4. Сохіна, С. І. Кінетичні розрахунки взаємодії малеїнового ангідриду з сополімерами *p*- і *m*-аміностиролів со стиролом [Текст] / Матеріали другої Міжнародної конференції : «Хімічна термодинаміка і кінетика». – Донецьк, 2012. – С. 78–79.
5. Сохіна, С. І. Полімерні інгібітори корозії на основі модифікованого полістиролу та його похідних [Текст] / С. І. Сохіна, О. М. Шевченко, Ю. В. Селютін // Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2014. – № 10. – С. 445–450.

Получено 25.12.2013

### С. І. СОХІНА МОДИФІКАЦІЯ ПОЛІСТИРОЛЬНИХ СОПОЛІМЕРІВ АМІНОВІСНИМИ БАРВНИКАМИ

Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Робота присвячена модифікації полімерів на основі полістиролу із введенням у ланцюзі макромолекул угруповань малеїнового ангідриду. Модифіковані аміновмісними барвниками сополімери полістиролу можуть бути використані як полімерні барвники, пофарбовані у структуру, а виявлені закономірності дозволяють прогнозувати вплив природи функціональних груп у сполуках на їхні декоративні властивості.

**модифікація полістиролу, полістирольні композиції, структурно-пофарбовані полімери, декорування будівельних матеріалів**

SVETLANA SOKHINA  
MODIFICATION OF ПОЛИСТИРОЛЬНЫХ INTERDIMERSS BY AMINO  
COMPOUND DYES

Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The modification of polymers based on polystyrene with the introduction of chain macromolecules malefic anhydride groups. Modified amine-containing dyes polystyrene copolymers may be used as a polymeric dye-stained structure, and identified patterns will predict the impact nature of the functional groups in the compounds for their decorative features.

**modification of polystyrene, polystyrene composition, structurally coloured polymers, decoration building materials**

**Сохіна Світлана Іванівна** – кандидат хімічних наук, доцент, завідувач секції прикладної хімії кафедри прикладної екології і хімії Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Наукові інтереси: теоретичне та експериментальне дослідження фізико-хімічних властивостей та хімічних перетворень органічних сполук, що використовуються у будівництві; синтез низько- і високомолекулярних сполук, що містять інгібуючі та хромофорні угруповання.

**Сохина Светлана Ивановна** – кандидат химических наук, доцент, заведующий секцией прикладной химии кафедры прикладной экологии и химии Донбасской национальной академии строительства и архитектуры. Научные интересы: теоретические и экспериментальные исследования физико-химических свойств и химических превращений органических соединений, используемых в строительстве; синтез низко- и высокомолекулярных соединений, содержащих ингибирующие и хромофорные группы.

**Sokhina Svetlana** – PhD (Chemical Science), Associate Professor, the Head of Applied Ecology and Chemistry Department, Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture. Scientific interests: theoretical and experimental research of physicochemical properties and chemical transformations of organic compounds used in civil engineering; synthesis of low-molecular and high-molecular compounds including inhibitory and chromophoric groups.