

УДК 691.175:678.747:547.665:547.728

С. И. Сохина, доц., канд. хим. наук;
Ю. В. Селютин, доц., канд. техн. наук
(ГОУ ВПО «Донбасская национальная академия
строительства и архитектуры», г. Макеевка)

СИНТЕЗ СТРУКТУРНООКРАШЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ СТИРОЛА

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

Целью работы является изучение реакции взаимодействия малеинового ангидрида с сополимерами стирола, содержащими аминогруппы [1], с переходом в N-полистирилмалеинамовые кислоты, а после дегидратации - в N-полистирилмалеинимидные циклы.

Нуклеофильное присоединение промышленных аминоксодержащих красителей к полученным модифицированным сополимерам приводит к образованию структурноокрашенных полистиролов широкой цветовой гаммы.

Глубина окрашивания полимеров определялась степенью превращения сополимеров стирола с п- и м-аминостиролами с различным содержанием аминостирольных звеньев на стадии реакции ацилирования, для которой при температурах 30÷50°C в диметилформамиде (ДМФ) изучена кинетика «выход – время».

Для синтеза N-полистирилмалеинамовых кислот были использованы сополимеры стирола с п- и м-аминостиролами с различным содержанием аминостирольных звеньев (табл.1).

Экспериментальные данные по выходу N-полистирилмалеинамовых кислот 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°C (таблица 1) рассчитывали с использованием метода наименьших квадратов ($n=6$). Показано, что ацилирование сополимеров малеиновым ангидридом при 30÷50°C в течение 0÷180 мин в ДМФ описывается кинетическим уравнением

второго порядка, константы скорости при этом зависят от содержания аминостирольных звеньев [АС] и от распределения их по цепи (ℓ) Энергия активации (таблица 2) рассчитывалась по формуле (1):

$$E_{\text{акт.}} = \frac{2,3 \cdot R \cdot T_1 \cdot T_2 \cdot \lg(K_2/K_1)}{T_2 - T_1}, \quad (1)$$

а энтальпия и энтропия активации (таблица 2) по формулам (2,3):

$$\Delta H^\ddagger = E - RT, \quad (2)$$

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

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

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

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

Таблица 2 - Величины энергии активации ($E_{\text{акт}}$), энтальпии (ΔH^\ddagger), и энтропии (ΔS^\ddagger) активации реакции сополимеров стирола и п- и м-аминостиролов с малеиновым ангидридом

| $E_{\text{акт}}$ кДж/моль | ΔH^\ddagger , кДж/моль при t°С | | | ΔS^\ddagger , Дж/моль·К при t°С | | |
|------------------------------|--|----------|----------|---|--------|--------|
| | 30 | 40 | 50 | 30 | 40 | 50 |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| <i>п-аминостирол-стирол</i> | | | | | | |
| 65,7±0,4 | 63,2±0,4 | 63,1±0,6 | 63,1±0,7 | -542,0 | -528,3 | -515,6 |
| 61,4±0,2 | 58,8±0,2 | 58,8±0,2 | 58,7±0,3 | -519,0 | -506,5 | -494,5 |
| 62,1±0,7 | 59,6±0,7 | 59,5±0,7 | 59,4±0,6 | -523,6 | -511,0 | -498,8 |

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------------------------|----------|----------|----------|--------|--------|--------|
| 62,0±0,3 | 59,5±0,6 | 59,4±0,6 | 59,3±0,6 | -525,3 | -512,5 | -500,5 |
| 60,5±0,6 | 57,9±0,6 | 57,9±0,6 | 57,8±0,6 | -522,5 | -509,4 | -497,3 |
| <i>м-аминостирол-стирол</i> | | | | | | |
| 60,4±0,8 | 57,9±0,8 | 57,8±0,7 | 57,7±0,7 | -525,5 | -512,7 | -501,3 |
| 61,1±0,8 | 58,6±0,8 | 58,5±0,6 | 58,4±0,6 | -519,5 | -507,1 | -495,0 |
| 66,6±1,2 | 60,0±0,7 | 60,0±0,6 | 59,9±0,6 | -526,7 | -513,9 | -501,7 |
| 65,3±1,2 | 62,8±1,2 | 62,7±0,8 | 62,6±0,9 | -540,9 | -527,2 | -514,7 |
| 65,3±1,2 | 64,1±1,2 | 64,0±0,7 | 63,9±0,7 | -542,3 | -529,1 | -518,0 |

Спектрофотометрические исследования светостойкости полученных полимеров, окрашенных в структуре и в массе (растворы 0,1 г в 25 мл ДМФ в кювете 10мм при $\lambda \approx 413$ нм имеет оптическую плотность $\approx 0,2 - 0,3$) показали, что окраски у структурно-окрашенных полистиролов более устойчивы к инсоляции по сравнению с продуктами, окрашенными в массе красителями аналогичного строения.

Таким образом, варьируя исходным соотношением мономеров, можно в широких пределах регулировать длины блоков, что позволяет направленно проводить модификацию в цепях по функциональной группе, задавать необходимый функциональный набор полярных групп, определяющий декоративные свойства [2], модифицированного продукта.

Модифицированные полимеры дают возможность получить новые строительные материалы, которые могут найти применение [3], в специфических условиях, в которых необходима декоративная стойкость.

ЛИТЕРАТУРА

1. Сохина С.И. Модификация полистирольных сополимеров малеиновым ангидридом с целью получения окрашенных в структуре полимеров.// Материалы 1У Международной конференции «Химическая кинетика и термодинамика». – Россия - Тверь, 2016 - С.250-253.

2. Сохіна С.І. Декоративні властивості покриттів, що містять пофарбовані у структурі полімери. / С.І.Сохіна, О.М. Шевченко. Вісник Донбаської національної академії будівництва і архітектури. Сучасні будівельні матеріали. 2013-1(99) – С.43-48.

3. Сохина С.И. Оценка защитных свойств покрытий на основе структурноокрашенных полимеров содержащих ингибирующие коррозионный процесс группировки./ С.И. Сохина, О.Н.Шевченко, Ю.В. Селютин. Вісник східноукраїнського національного університету ім. Володимира Даля: 2013.- №13 (202) 2013 – С.14-18.