

УДК 691.175:678.747:547.665:547.728

**С. И. СОХИНА, О. Н. ШЕВЧЕНКО**

Донбасская национальная академия строительства и архитектуры

**ДЕКОРАТИВНЫЕ И ЗАЩИТНЫЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ,  
СОДЕРЖАЩИХ СТРУКТУРНООКРАШЕННЫЕ ПОЛИМЕРЫ**

Работа посвящена модификации полимеров на основе полистирола, полибутилметакрилата с введением в цепи макромолекул полярных группировок атомов  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ,  $-\text{N}=\text{N}-$ ,  $-\text{N}=\text{N}-\text{N}-$  и пиридинового азота. Модифицированные пикрилхлоридом и пикриновой кислотой сополимеры могут быть использованы в качестве полимерных ингибиторов коррозии, а выявленные закономерности позволят прогнозировать влияние природы функциональных групп в соединениях на их декоративные и ингибирующие свойства и на этой основе направленно регулировать противокоррозионные свойства пленкообразующих в ЛКМ.

**противокоррозионные материалы, полистирольные композиции, модификации, декорирование строительных материалов, структурноокрашенные полимеры**

Современные технологии антикоррозионной защиты и отделки строительных конструкций все уверенней и чаще опираются на применение функциональных материалов, обладающих специальными свойствами, а именно – полимерные ингибиторы коррозии, содержащие активные функциональные группы.

По мере возрастания качества декоративных и защитных свойств противокоррозионных материалов несомненный интерес представляют лакокрасочные материалы нового типа, пленкообразующие которых имеют непосредственно в структуре макромолекулы ингибирующие и хромофорные группировки. Использование высокомолекулярных соединений, содержащих звенья функционально-активных сомономеров, позволило проводить в широких масштабах модификацию в цепях макромолекул соединениями различной химической природы, активность которых можно регулировать путем введения заместителей с целью повышения декоративных и противокоррозионных свойств защитных покрытий.

Такие материалы, в частности на основе полибутилметакрилата, производных полистирола, могут обладать повышенной стойкостью к старению, выцветанию, вымыванию молекул красителя и ингибитора, вводимых в макромолекулы пленкообразователя при изготовлении лакокрасочных материалов.

При полимераналогичных превращениях красящее и ингибирующее звенья входят 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.

Целью настоящей работы является химическая модификация полимеров с введением в молекулы высокомолекулярных соединений таких реакционных групп, которые позволяют подвергнуть их химическим превращениям, в результате чего эти полимерные материалы приобретают определенные заданные свойства, в частности декоративные и ингибирующие.

Для этого использованы гомополимеры п- и м-аминостирола (АС), п- и м-нитростиролы (НС), п-диметиламиностирол (п-ДМАС) и их сополимеры со стиролом, бутилметакрилатом (ПБ) при различном мольном соотношении, что позволило получить на их основе целый ряд поливинилсодержащих красителей с ингибирующими свойствами.

Кроме этого, предложен также принципиально новый способ синтеза окрашенных в структуре полимеров через стойкие формы диазосоставляющих – политриазены; исследованы особенности

протекания этой реакции, когда один или оба реакционных центра локализованы на полимерной матрице; получены политриазены шитой и линейной структуры, которые при нагревании в кислой среде в присутствии азосоставляющих подвергаются расщеплению по триазеновой группировке с образованием поливиниловых красителей. По методу, описанному в работе [1], изучено влияние природы заместителей в диазокатионе политриазенов на их кислотное расщепление; показано, что наличие электроноакцепторных заместителей в диазокатионе приводит к образованию преимущественно высокомолекулярных красителей.

Как указывалось ранее [2], формирование хорошо адгезированных к металлу пленок обеспечивается наличием в цепях макромолекул полярных группировок атомов. Модификация сополимеров, содержащих такие группировки, как  $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$  и пиридиновый азот, пикрилхлоридом (ПХ), пикриновой кислотой (ПК) не только усиливает окраску покрытий за счет дополнительного введения нитрогрупп, но и способствует возникновению пиридиновых ионов, усиливающих ингибирующие свойства покрытий (табл.).

**Таблица** – Сравнительная характеристика декоративных и защитных свойств полимерных покрытий по стали 3 на основе трехкомпонентных сополимеров

№№ п/п	Состав исходной смеси мономеров, %			Модифицирующий агент	$b_a^*$	$b_k^*$	Оптическая плотность
	БА	п-НС	4-ВП				
1	86	7	7	-ПК ПХ	0,270	0,603	0,019
					0,610	0,720	0,201
					0,634	0,812	0,222
2	86	п-ДМАС 7	4-ВП 7	- ПК ПХ	0,258	0,642	0,002
					0,655	0,700	0,314
					0,649	0,845	0,336
3	86	м-АС 7	4-ВП 7	-ПК ПХ	0,244	0,624	0,002
					0,604	0,736	0,233
					0,611	0,819	0,254
4	86	п-АС 7	4-ВП 7	- ПК ПХ	0,250	0,637	0,002
					0,622	0,714	0,267
					0,629	0,836	0,289
5	86	п-АС 7	2-ВП 7	-ПК ПХ	0,281	0,612	0,021
					0,621	0,729	0,211
					0,645	0,821	0,230
6	86	п-ДМАС 7	2-ВП 7	- ПК ПХ	0,270	0,650	0,002
					0,667	0,708	0,325
					0,661	0,853	0,342
7	86	м-АС 7	2-ВП 7	- ПК ПХ	0,251	0,635	0,002
					0,611	0,747	0,241
					0,618	0,930	0,260
8	86	п-АС 7	2-ВП 7	-ПК ПХ	0,256	0,648	0,002
					0,628	0,725	0,279
					0,635	0,846	0,300

$b_k^*$  и  $b_a^*$  – поляризуемости соответственно на катодных и анодных участках электрохимической коррозии.

Варьируя исходным соотношением мономеров, можно в широких пределах регулировать длины блоков, что позволяет направленно проводить модификацию в цепях по той или иной функциональной группе, задавать необходимый функциональный набор полярных групп, определяющий противокоррозионные [3, 4], декоративные и адгезионные свойства модифицированного продукта.

Анализ потенциостатических [5] кривых (табл.) показывает, что сополимеры, немодифицированные ПХ и ПК ингибируют, в основном, катодный процесс ( $b_k = 0,603-0,650$ ) и слабо тормозят анодный ( $b_a = 0,244-0,281$ ). Введение дополнительных нитрогрупп в состав сополимеров за счет модификации ПХ и ПК резко увеличивает поляризуемость ( $b_a = 0,604-0,667$ ;  $b_k = 0,700-0,853$ ), что выравнивает их ингибирующий эффект в анодных и катодных реакциях и одновременно сообщает покрытиям цвет (растворы 0,1 г в 25 мл ДМФА в кювете  $l = 10$  мм при  $\lambda \approx 413$  нм имеет оптическую плотность  $\approx 0,2-0,3$  (табл.)).

Многие процессы в практике строительной технологии связаны с термическими воздействиями на защитные пленки. О влиянии температуры на устойчивость окрасок судили по изменению растворимости в различных растворителях окрашенного полимера, нанесенном на поверхность металлического образца и доле его, перешедшей в раствор после термического воздействия при 100, 150, 200 °С. В качестве растворителя использовали ацетон, толуол, диметилформамид, петролейный эфир. Для оценки влияния температуры использовали фотоколориметрический метод.

Эффект термического воздействия наблюдали во времени через каждые 15 минут в течение 2-х часов при выдержке образцов в воздушном термостате при указанных температурах. Временная зависимость «вымываемости» окраски после термического воздействия имеет характерную пиковую форму. Выход первого пика на кривых по времени зависит от температуры. Так, для температуры 200, 150 и 100 °С выход пика находится на 15, 45 и 75 минутах соответственно. Второй пик наблюдается только при температуре 200 °С. Характер кривых, полученных в остальных растворителях для этих образцов и образцов, окрашенных другими цветными полимерами, мало отличается, что свидетельствует о структурных изменениях, происходящих в процессе термического воздействия в пленках окрашенных полимеров. По-видимому, термоокислительная деструкция может сопровождаться структурированием в системе и образованием высокомолекулярных соединений на поверхности образцов с менее выраженной растворимостью. Процесс структурирования, как показывает выход пиков по времени, зависит от температуры и начинается тем раньше, чем выше температура. Выход второго пика, соответствующего температуре 200 °С, начинается на 55 минуте и имеет перегиб на 100 минуте, что, вероятно, соответствует вторичной деструкции и очередному структурированию в системе.

Как показали опыты по исследованию деструктивных процессов самих окрашенных полимеров, проведенные на дериватографе системы Паулик-Паулик-Эрдеи с непрерывным нагреванием в атмосфере воздуха в интервале температур от 20 °С при скорости подъема температуры 6 град/мин., полная деструкция с максимальным эндотермическим эффектом наступает при 400–425 °С.

Снятие спектрофотометрических кривых на спектрофотометре СФ-4 образцов окрашенных полимеров, непрогретых и прогретых при 150 °С в течение 6 часов, показало, что после термического воздействия характер кривых, в основном, сохраняется, максимумы поглощения (400–415 и 520–525 мкм) не сдвигается 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.

Таким образом, для увеличения устойчивости к мокрым обработкам окрасок на поверхности защищаемого материала, выполненных структурно-окрашенными высокомолекулярными соединениями из их растворов, следует подвергать термическому воздействию в интервале температур 100–150 °С в течение 1–2 часов.

Изучение термостабильности политриазенов и полученных на их основе полиазокрасителей в интервале температур 20–500 °С показало, что лабильной группой в этом интервале температур является триазеновое звено, за счет чего массовые потери до 200 °С составляют 2–15 %; при этом природа азосоставляющей в полиазокрасителях не влияет на параметры термостабильности.

Такое существенное отличие в поведении структурно-окрашенных образцов по отношению к термическому воздействию и инсоляции можно, вероятно, объяснить тем, что сам носитель (цепи макромолекул) может оказаться стабилизирующим агентом, распределяющим избыточную энергию, доставляемую молекуле красителя поглощением света и тепла. Для такой дезактивации необходимо, по-видимому, чтобы взаимодействие красящего начала с носителем было более тесно, чем это имеет место у образцов окрашенных в массу, где действуют только обычные силы молекулярного сцепления.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Выявленные закономерности позволят прогнозировать влияние природы функциональных групп в соединениях на их декоративные и ингибирующие свойства и на этой основе направленно регулировать свойства пленкообразующих в ЛКМ.

2. Модифицированные полимеры дают возможность получить новые покрытия с повышенными защитными свойствами и могут найти применение в тех специфических условиях, в которых необходима декоративная и противокоррозионная стойкость.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шур, А. М. Азотсодержащие поливиниларены [Текст] / А. М. Шур, А. П. Доня, Н. А. Барба. – Кишинев : ШТИНЦА, 1987. – 154 с.
2. Высоцкий, Ю. Б. Строение и ингибирующее действие производных стирола в пленках по стали Ст. 3 [Текст] / Ю. Б. Высоцкий, А. П. Доня, Е. Ю. Балабанов // Защита металлов. – 1990. – Т. 26, № 4. – С. 591–597.

3. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст. 3 [Текст] / Е. В. Горохов, Ю. Б. Высоцкий, А. П. Доня и др. // Защита металлов. – 1994. – Т. 30, № 1. – С. 191–195.
4. О прогнозировании времени жизни антикоррозионных покрытий по стали Ст. 3. 2. Покрытия на основе кубовых остатков производства СЖК [Текст] / Е. В. Горохов, Ю. Б. Высоцкий, А. П. Доня и др. // Защита металлов. – 1995. – Т. 31, № 1. – С. 63–66.
5. Потенциостатические исследования защитных свойств новых противокоррозионных материалов на основе тяжелой фракции бензола [Текст] / Е. В. Горохов, Ю. Б. Высоцкий, В. П. Королев и др. // Вісник Донбаської державної академії будівництва і архітектури / М-во освіти і науки України, Донбаська держ. академія будівництва і архітектури. – Макіївка, 2003. – Вип. 2003-1(38) : Композиційні матеріали для будівництва. – С. 13–16.

Получено 24.11.2012

С. І. СОХІНА, О. М. ШЕВЧЕНКО  
ДЕКОРАТИВНІ І ЗАХИСНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ, ЩО МІСТЯТЬ  
ПОФАРБОВАНІ У СТРУКТУРІ ПОЛІМЕРИ  
Донбаська національна академія будівництва і архітектури

Робота присвячена модифікації полімерів на основі полістиролу, полібутилметакрилату з введенням в ланцюги макромолекул полярних угруповань атомів  $-O-C=O$ ,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-N=N-$ ,  $-N=N-N-$  і пиридинового азоту. Модифіковані 2,4-динітрохлорбензолом, пікрілхлоридом і пікриною кислотою сополімери можуть бути використані як полімерні інгібітори корозії, а виявлені закономірності дозволять прогнозувати вплив природи функціональних груп в сполуках на їх декоративні і інгібуючі властивості і на цій основі направлено регулювати протикорозійні властивості плівкоутворювальних речовин в ЛФМ. **протикорозійні матеріали, композиції полістиролів, модифікації, декорування будівельних матеріалів, пофарбовані у структурі полімери**

SVETLANA SOKHINA, OLGA SHEVCHENKO  
DECORATIVE AND PROTECTIVE PROPERTIES OF COATINGS CONTAINING  
STRUCTURALLY COLORED POLYMERS  
Donbas National Academy of Civil Engineering and Architecture

The paper deals with modification of polymers based on polystyrene and polybutylmethacrylate with incorporation of polar groups of chain atoms  $-O-C=O$ ,  $-NO_2$ ,  $-NH_2$ ,  $-N(CH_3)_2$ ,  $-N=N-$ ,  $-N=NN-$  and pyridine nitrogen in the macromolecule chain. Copolymers modified with 2,4-dinitrochlorobenzene, pikrylchloride and picric acid can be used as polymeric corrosion inhibitors, and the revealed regularities enable to predict effect of nature of the compound functional group on their decorative and inhibiting properties and on this basis to regulate the anticorrosive properties of the film-formers in the paint-and-lacquer materials. **anticorrosive materials, polystyrene compositions, modifications, building material decoration, structurally colored polymers**

**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.

**Шевченко Ольга Миколаївна** – кандидат технічних наук, доцент 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 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.

**Шевченко Ольга Николаевна** – кандидат технических наук, доцент 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 группы.

**Svetlana Sokhina** – PhD (Chemistry), Associate Professor, Chief of the Applied Chemical Subdivision of the 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.

**Olga Shevchenko** – PhD(Eng.), Associate Professor, Applied Chemical Subdivision of the 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 groups.