

PIOTR JANKOWSKI^{*)1)}, GABRIEL ROKICKI²⁾

Bezstyrenowe, wodorozcieńczalne nienasycone żywice poliestrowe zawierające hydrofilowe ugrupowania sulfonianowe, do zastosowań powłokotwórczych

Cz. I. SYNTEZY PROWADZONE METODĄ POLIKONDENSACJI

Streszczenie — Metodą polikondensacji otrzymano bezstyrenowe, wodorozcieńczalne żywice poliestrowe zawierające hydrofilowe ugrupowania sulfonianowe. Jako substrat zapewniający hydrofilowe właściwości żywicy zastosowano monomer sulfonianowy z grupami etylowoestrowymi (1), bądź sól sodową sulfobursztynianu dietylowego (2). Wbudowywano go w łańcuch poliestru w procesie polikondensacji razem z allilowym monomerem sieciującym oraz tradycyjnie wykorzystywanymi do wytwarzania nienasyconych żywic poliestrowych diolami, kwasami dikarboksyłowymi lub ich bezwodnikami. Dwuetapowo prowadzona synteza pozwoliła na uniknięcie wytrącania poliestrów w niepolarnym środowisku reakcji polikondensacji. Na podstawie tak otrzymanych nienasyconych żywic poliestrowych sporządzano emulsje wodne, a z nich powłoki, które po utwardzeniu za pomocą światła UV charakteryzowały się twardościami przewyższającymi 200 wahnięć wahadła Persoza oraz przydatnością do zastosowań na pokrycia powierzchni drewnianych.

Słowa kluczowe: wodorozcieńczalne żywice poliestrowe, hydrofilowe monomery sulfonianowe, monomery allilowe, powłoki.

STYRENE-FREE WATER-THINNABLE UNSATURATED POLYESTER RESINS WITH HYDROPHILIC SULFONATE GROUPS FOR COATING APPLICATIONS. PART I. SYNTHESIS BY POLYCONDENSATION

Summary — Styrene-free water-thinnable polyester resins containing hydrophilic sulfonate groups were prepared by polycondensation method (Table 1). Sulfonate monomer with ethyl ester groups (1) or sodium salt of diethyl sulfosuccinate (2) (Fig. 1, 2) were used as monomers to give resins hydrophilic properties. These monomers were incorporated to polyester chain during polycondensation with allyl crosslinking monomer and diols, dicarboxylic acids or their anhydrides, commonly used for the preparation of unsaturated polyester resins. Two-stage synthesis let avoid precipitation of sulfonate monomer in non-polar reaction environment. On the basis of obtained unsaturated polyester resins the aqueous emulsions were prepared (Table 2, Fig. 3) and then the coatings cured with UV radiation. After curing the coating showed hardness exceeding 200 (measured by Persoz pendulum) and usefulness for coatings of wood (Table 3, Fig. 4).

Key words: water-thinnable polyester resins, hydrophilic sulfonate monomers, allyl monomers.

Styrenowe nienasycone żywice poliestrowe (NŻP) wykorzystuje się głównie jako tworzywa konstrukcyjne w postaci laminatów. W przypadku zastosowania ich na pokrycia sieciowane w atmosferze powietrza nie następuje całkowite utwardzenie wierzchniej warstwy nałożonej powłoki [1]. Przyczyną tego zjawiska jest, oprócz odparowywania styrenu — reaktywnego rozpuszczalnika odpowiadającego za sieciowanie polimeru — inhibicja tlenowa kopolimeryzacji poliestru ze styrenem. Prob-

lemu tego można uniknąć stosując włączony w łańcuch poliestru monomer sieciujący odporny na działanie tlenu. Rolę takich wewnętrznych monomerów mogą pełnić etery allilowe (np. eter diallilowy pentaerytrytu, lub eter monoallilowy trimetylopropanu). Aby otrzymane poliestry można było wykorzystać jako żywice lakiernicze, ze względu na ich dużą lepkość konieczny jest dodatek lotnego rozpuszczalnika organicznego, np. octanu butylu [1].

Lotne związki organiczne (VOC — *volatile organic compounds*) stanowią składniki wielu powszechnie używanych kompozycji (m.in. farb, lakierów, żywic i rozpuszczalników). Ponieważ jednak emisja szkodliwych związków chemicznych do atmosfery jest tematem wie-

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa.

²⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: Piotr.Jankowski@ichp.pl

lu dyskusji na forum Parlamentu Europejskiego, a rozwiązania legislacyjne dotyczące jej ograniczenia znajdują swoje miejsce w Dyrektywach Unii Europejskiej (1999/13/EC, 2001/81/EC, 2004/42/CE) [2—4], to coraz większym zainteresowaniem cieszą się takie polimerowe kompozycje, w których rozpuszczalnikiem jest woda.

Na uzyskanie poliestru rozcieńczalnego wodą pozwala hydrofilizacja w wyniku wprowadzenia do struktury polimeru ugrupowań umożliwiających jego zemulgowanie w wodzie. Do hydrofilizacji żywic poliestrowych najczęściej wykorzystuje się niejonowe ugrupowania poli(oksyetylenowe) lub jonowe grupy karboksylanowe, rzadziej — silnie hydrofilowe grupy sulfonianowe. Te ostatnie można bezpośrednio wbudować do łańcucha poliestru stosując w charakterze monomerów związki dwufunkcyjne z grupami sulfonianowymi, np. sól sodową kwasu 5-sulfoizoftalowego (5-SSIPa) lub jego pochodne, np. w postaci estrów [5—10]. Podstawowe zalety ugrupowań sulfonianowych używanych do hydrofilizacji polimerów (w tym także żywic poliestrowych) stanowią ich znacznie większa efektywność działania (hydrofilowy produkt można uzyskać już w warunkach niewielkiego ich udziału procentowego) w porównaniu z ugrupowaniami karboksylanowymi, brak konieczności stosowania lotnych amin w procesie ich otrzymywania oraz możliwość ograniczenia ilości współrozpuszczalników organicznych służących do sporządzania wodnych emulsji poliestrowych. Ponadto, powłoki otrzymane z tych żywic charakteryzuje odporność na działanie wody występująca pomimo obecności grup jonowych.

Podczas syntezy wodorozcieńczalnych alkidowych żywic poliestrowych zawierających ugrupowania sulfonianowe, prowadzonej metodą polikondensacji z udziałem soli sodowej kwasu 5-sulfoizoftalowego (5-SSIPa) pojawia się problem braku homogeniczności mieszaniny reakcyjnej. Przyczyną tego jest niewielka rozpuszczalność sulfonianów sodowych w niepolarnym środowisku reakcji. Zjawisko to występuje zwłaszcza w przypadku monomerów sulfonianowych z polarnymi grupami karboksylowymi. Rozwiązaniem może być zastosowanie hydrofilowych monomerów sulfonianowych z grupami estrowymi [11]. Przykładem jest tu ester 5-SSIPa i *n*-pentanolu, niewytrącający się w procesie polikondensacji. W toku reakcji z udziałem tego typu związków oddestylowuje się mniej polarny alkohol a nie wodę.

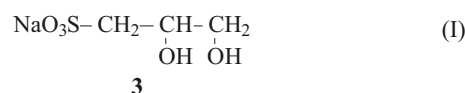
Do syntezy wodorozcieńczalnych poliestrów z hydrofilowymi ugrupowaniami sulfonianowymi, oprócz często wykorzystywanych monomerów aromatycznych, z powodzeniem można stosować wielofunkcyjne związki alifatyczne [12—14], których zaletą (w przypadku wykorzystania do materiałów powłokotwórczych) jest stabilność barwy a zatem odporność na żółknięcie pod wpływem światła UV wykonanych z ich udziałem powłok [15].

Celem niniejszej pracy było opracowanie efektywnego sposobu otrzymywania wodorozcieńczalnych, bezstyrenowych, nienasyconych żywic poliestrowych, zawierających wbudowany hydrofilowy alifatyczny monomer sulfonianowy oraz allilowy monomer sieciujący. Uzyskane wodorozcieńczalne poliestry mogą znaleźć zastosowanie jako materiały powłokotwórcze utwarzane promieniowaniem UV w atmosferze powietrza.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Sól sodową kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego (**3**) [wzór (I)] otrzymywano w reakcji soli sodowej kwasu 3-chloro-2-hydroksypropanosulfonowego z węglanem potasu w środowisku wodnym zgodnie z procedurą opisaną w [15].



— Wodorosiarczan(IV) sodu (40-proc. roztwór wodny) uzyskiwano w reakcji disiarczanu(IV) sodu (Aldrich) i wody.

— Bezwodnik maleinowy (BM) 99 % (Aldrich), bezwodnik ftalowy (FT) techniczny (Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.), kwas fumarowy (KF) 99 % (Aldrich), glikol dietylenowy (GDE) cz. (POCh, Gliwice), eter allilowy trimetylopropanu (EAT) [eter allilowy 2,2-bis(hydroksymetylo)butanolu] 98 % (Aldrich), kwas chlorooctowy 99 % (Aldrich), alkohol etylowy 96 % (POCh, Gliwice), maleinian dietylowy 97 % (Aldrich), hydroksytlek monobutylocyny FASCAT 4100 (Elf Atochem), hydrochinon (POCh, Gliwice), fotoinicjator UV Irgacure 500 (CIBA Spezialitätenchemie), środek poprawiający gładkość powłoki BYK 378 (BYK-Chemie), środek odpieniający BYK 093 (BYK-Chemie), eter *n*-butylowy glikolu tripropylenowego Dowanol TPNB (rozpuszczalnik Brenntag).

Otrzymywanie monomerów hydrofilowych

Synteza monomeru sulfonianowego z grupami etylwoestrowymi 1 w reakcji pochodnej sulfonianowej 3 z kwasem chlorooctowym a następnie z alkoholem etylowym

— W reaktorze o pojemności 100 cm³ wyposażonym w chłodnicę zwrotną, dopływ gazu obojętnego, mieszadło magnetyczne, wkraplacz oraz czynnik grzejny rozpuszczono 3,39 g (0,02 mola) **3** w 15,24 g 50-proc. wodnego roztworu wodorotlenku sodu (7,62 g, 0,19 mola NaOH). Po ogrzaniu mieszaniny reakcyjnej do temp. 75 ± 5 °C dodawano stopniowo w ciągu 7 h 7,17 g (0,08 mola) kwasu chlorooctowego. Reakcję kontynuowano przez 28 h utrzymując temp. 75 ± 5 °C. Następnie zawartość reaktora zakwaszono kwasem solnym (do pH roztworu = 2—3), usuwano wodę i całość schładzano,

po czym produkt ekstrahowano gorącym dimetyloformamidem (DMF) w celu oddzielenia go od nieorganicznej soli. Po odparowaniu DMF (np. za pomocą wyparki obrotowej) krystaliczny produkt przemywano metanolem, a następnie suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 30 °C.

— W reaktorze o pojemności 100 cm³ zaopatrzonym w chłodnicę zwrotną, dopływ gazu obojętnego, mieszadło magnetyczne i czynnik grzejny umieszczano 5,0 g (0,017 mola) produktu reakcji soli sodowej **3** z kwasem chlorooctowym oraz 62,6 g (1,36 mola) alkoholu etylowego. Proces kontynuowano w temp. 85 ± 5 °C przez ok. 24 h. Po tym czasie chłodnicę zwrotną zastąpiono chłodnicą destylacyjną i oddestylowywano kondensat pod zmniejszonym ciśnieniem, w ciągu ok. 0,5 h. Następnie dodano 50 g alkoholu etylowego i realizowano reakcję estryfikacji przez kolejne 2 h w temp. 85 ± 5 °C. Końcowy produkt reakcji, sulfonianową pochodną **1**, wyodrębniono oddestylowując pozostały alkohol etylowy pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 30–40 °C.

Synteza soli sodowej sulfobursztynianu dietylowego (sulfonianego maleinianu dietylowego) (**2**)

Do reaktora o pojemności 250 cm³ wyposażonego w płaszcz grzejny, chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne, czujnik temperatury i dopływ gazu obojętnego, odważano 59,74 g (0,35 mola) maleinianu dietylowego. Po osiągnięciu temp. 90–95 °C wkraplało w ciągu 3 h 90,26 g 40-proc. wodnego roztworu wodorosiarczanu(IV) sodu (36,1 g, 0,35 mola NaHSO₃). Reakcję kontynuowano przez ok. 8 h w tej samej temperaturze. Produkt wyodrębniano na drodze krystalizacji z wody w temp. <20 °C i odfiltrowywano. Po wysuszeniu pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 30 °C otrzymano 89,2 g soli sodowej sulfobursztynianu dietylowego z wydajnością 93,0 %.

Otrzymywanie wodorozcieńczalnych poliestrów

Synteza nienasyconego poliestru z zastosowaniem hydrofilowego monomeru **1**

Do reaktora o pojemności 250 cm³ wyposażonego w płaszcz grzejny, chłodnicę destylacyjną z odbieralnikiem, mieszadło mechaniczne, czujnik temperatury i dopływ gazu obojętnego, wprowadzono 4,56 g (0,013 mola) monomeru sulfonianowego **1**, 23,06 g (0,22 mola) glikolu dietylenowego i 0,1 % mas. katalizatora (Fascatu 4100). Pierwszy etap syntezy prowadzono w temp. 160–165 °C w ciągu 10 h oddestylowując kondensat z układu reakcyjnego. Na drugim etapie do mieszaniny reakcyjnej dodano 12,62 g (0,11 mola) kwasu fumarowego, 16,01 g (0,11 mola) bezwodnika ftalowego, 8,84 g (0,05 mola) eteru allilowego trimetylopropanu, 0,1 % mas. katalizatora (Fascatu 4100) i 0,08 % mas. inhibitora (hydrochinonu). Drugi etap syntezy realizowano w temp. 160–165 °C przez 34 h aż do chwili, gdy liczba kwasowa poliestru nie przekraczała 50 mg KOH/g.

Synteza nienasyconego poliestru z zastosowaniem hydrofilowego monomeru **2**

Do reaktora o pojemności 250 cm³ wyposażonego analogicznie jak w przypadku poprzedniej syntezy, wprowadzono 5,33 g (0,02 mola) monomeru sulfonianowego **2** oraz 51,15 g (0,48 mola) glikolu dietylenowego. Pierwszy etap syntezy prowadzono w temp. 160–165 °C w obecności 0,1 % mas. katalizatora (Fascatu 4100) w ciągu ok. 13 h do chwili, gdy z układu reakcyjnego przestał się wydzielać etanol. Na drugim etapie do pozostałości reakcyjnej dodano 28,00 g (0,24 mola) kwasu fumarowego, 35,71 g (0,24 mola) bezwodnika ftalowego, 19,61 g (0,11 mola) eteru allilowego trimetylopropanu, 0,1 % mas. katalizatora (Fascatu 4100) i 0,08 % mas. inhibitora (hydrochinonu). Drugi etap syntezy przebiegał w temp. 160–165 °C, w ciągu ok. 29 h do chwili, gdy liczba kwasowa poliestru nie przekraczała 40 mg KOH/g.

Przygotowanie emulsji poliestrowych

Wodne emulsje poliestrowe otrzymywano rozcieńczając hydrofilowe poliestry wodą i intensywnie mieszając za pomocą mieszadła mechanicznego. Uzyskano emulsje, w których stężenie poliestru wynosiło 50–80 % mas. W przypadku poliestrów, do których syntezy użyto monomeru sulfonianowego **1** lub **3**, w celu poprawienia jakości powłok, zwiększenia stabilności emulsji i większego jej rozcieńczenia, w niewielkich ilościach (0,6–1,2 cz. mas. na 100 cz. mas. emulsji) dodawano organiczny współrozpuszczalnik koalescencyjny — eter *n*-butylowy glikolu tripropylenowego (TPnB). W przypadku zaś emulsji wodnych nakładanych na podłoże drewniane dodawano środki odpieniające oraz środki poprawiające gładkość powłoki (BYK 093 i BYK 378).

Poliestry utwardzano za pomocą lampy UV UVA-LOC 1000 W firmy Loctite w obecności inicjatora.

Z grupy fotoinicjatorów produkowanych przez firmę Ciba Specialty Chemicals do utwardzania powłok poliestrowych wytypowano Irgacure 500 przewidziany specjalnie do aplikacji w wodnych kompozycjach polimerów utwardzanych promieniowaniem UV. Irgacure 500 jest mieszaniną dwóch fotoinicjatorów UV: benzofenonu i 1-hydroksycykloheksylofenyloketonu w stosunku masowym 1:1, absorbuje promieniowanie w zakresach 240–260 i 375–390 nm. W temperaturze pokojowej ma on postać jasnożółtej cieczy a poniżej temp. 18 °C ulega krystalizacji.

Wytworzone wodne emulsje poliestrowe z dodatkiem 0,5–8,0 % mas. fotoinicjatora nakładano na podłoże za pomocą aplikatora uzyskując powłoki grubości 0,1–0,2 mm. Jako podłoże, w zależności od rodzaju badania, zastosowano szkło, metal lub drewno. Próbkę sezonowano następnie przez 24 h i utwardzano promieniami UV w ciągu 300–480 s. Utwardzanie powłok następowało w atmosferze powietrza bez konieczności stosowania osłony z gazu obojętnego. Dzięki wykorzysta-

niu wbudowanych w łańcuch poliestru monomerów sieciujących z grupami alilowymi nie występowało zjawisko inhibicji tlenowej.

Metody badań

— Widma IR rejestrowano za pomocą spektrofotometru FT-IR Spectrum 1000 firmy Perkin-Elmer.

— Analizę ^1H NMR i ^{13}C NMR wykonywano przy użyciu spektrometru Mercury 400 MHz lub Bruker 500 MHz, w temperaturze pokojowej w D_2O .

— Twardość powłok, wg PN-79/C-81530 oceniano stosując wahadło Persoza firmy Braive Instruments.

— Elastyczność powłok wg PN-76/C-81528 badano metodą oznaczania elastyczności przez zginanie na sworzniach.

— Wymiary cząstek emulsji oraz potencjał zeta określano aparatem Zeta-Master firmy Malvern, w którym laserowy system pomiarowy działa na zasadzie korelacyjnej spektroskopii fotonowej PCS (*Photon Correlation Spectroscopy*).

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

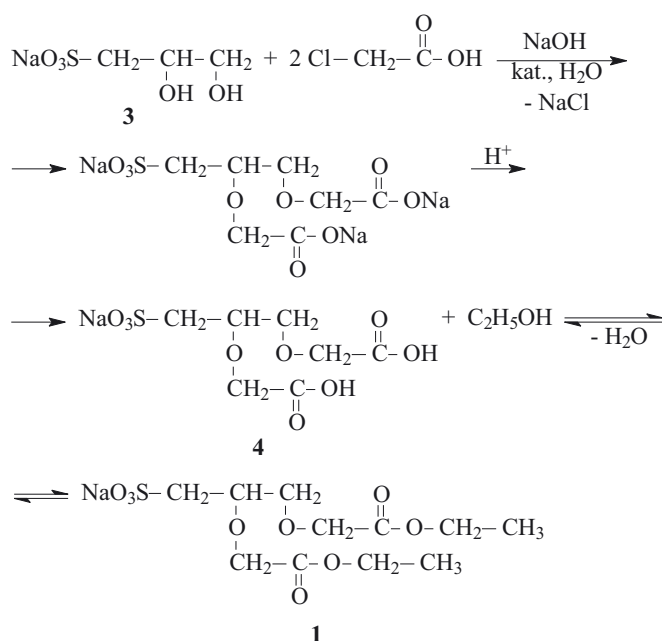
Hydrofilowe monomery sulfonianowe z grupami etylowoestrowymi

Monomer sulfonianowy 1

Stosowany przez nas początkowo dihydroksylowy monomer sulfonianowy **3** okazał się mało przydatny w procesie syntezy wodorozcieńczalnych żywic poliestrowych metodą polikondensacji [15]. Obecne w cząsteczce dwie polarne hydroksylowe grupy funkcyjne o różnej reaktywności, położone w sąsiedztwie silnie elektronoakceptorowej grupy SO_3Na , mała masa molarowa i silnie hydrofilowy charakter powodowały, że w mało polarnym środowisku, a zwłaszcza w obecności wydzielającej się wody kondensacyjnej monomer ten tworzył odrębną fazę nie włączając się w łańcuch poliestru. Postanowiono zatem zmodyfikować monomer **3** na drodze zamiany hydroksylowych grup funkcyjnych na etylowoestrowe, zwiększając równocześnie masę molarową monomeru i ograniczając tym samym jego hydrofilowy charakter. W procesie kondensacji takiego zmodyfikowanego monomeru wydzielającym się produktem ubocznym jest mniej polarny niż woda etanol.

Monomer sulfonianowy **1** otrzymano w wyniku eteryfikacji monomeru sulfonianowego **3** kwasem chlorooctowym, a następnie estryfikacji związku przejściowego **4** alkoholem etylowym (schemat A). W produkcie **1** są obecne reaktywne, estrowe grupy funkcyjne, oddzielone fragmentami alifatycznymi od silnie elektronoakceptorowych grup SO_3Na .

Obecność sulfonianowego monomeru **1** w produktach syntezy potwierdzono za pomocą analizy spektralnej ^1H NMR.



Schemat A. Otrzymywanie sulfonianowego monomeru **1** z końcowymi grupami etylowoestrowymi

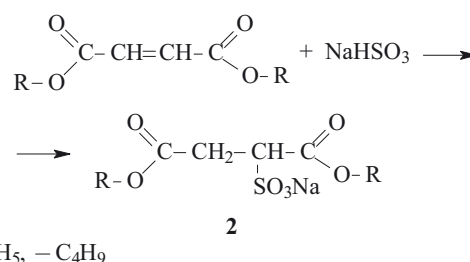
Scheme A. Preparation of sulfonate monomer with ethyl ester groups **1**

^1H NMR (500 MHz, D_2O , 25 °C): δ (ppm) = 1,15—1,30 (m, 6H CH_2CH_3), 3,00—3,06 (m, 2H $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$), 3,56—3,66 (m, 2H $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$), 4,20 (m, 1H $\text{CH}_2\text{CHCH}_2\text{SO}_3\text{Na}$), 4,25 (m, 4H CH_2COO), 4,30 (m, 4H CH_2CH_3).

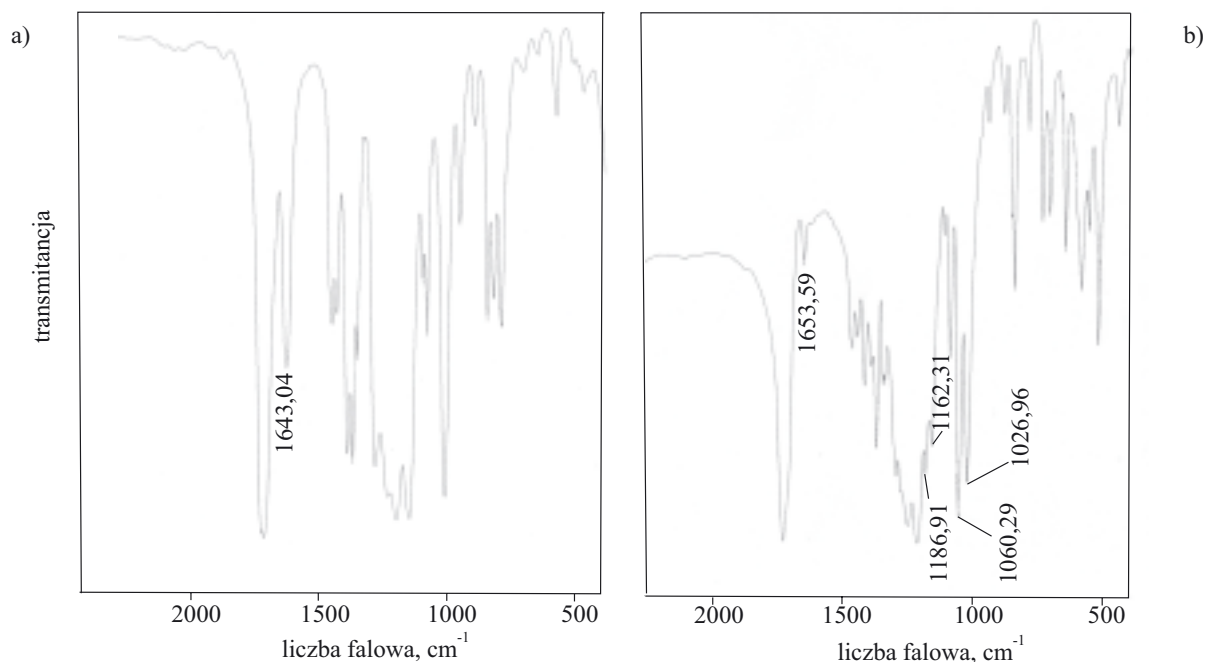
Sygnały charakterystyczne, pochodzące od protonów przy węglu grupy CH_2COO monomeru **1** występują przy ok. 4,25 ppm, sygnały od protonów CH_3 grupy etylowoestrowej występują przy ok. 1,25 ppm.

Monomer sulfonianowy 2

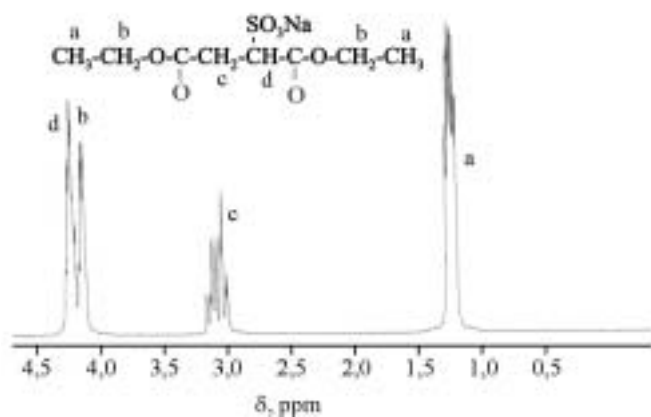
Sól sodową sulfobursztynianu dietylowego (**2**) otrzymano w reakcji wodorosiarczanu(IV) sodu z maleinianem dietylowym (schemat B). W widmach IR próbek pobieranych w trakcie syntezy, obserwowano zanik pasm absorpcji charakterystycznych dla grup z podwójnym wiązaniem (liczba falowa ok. 1653 i 3057 cm^{-1}) (rys. 1a) oraz pojawienie się pasm absorpcji pochodzących od ugrupowania sulfonianowego (liczba falowa ok. 1026—1060 i 1162—1186 cm^{-1}) (rys. 1b).



Schemat B. Sulfonowanie monomerów nienasyconych
Scheme B. Sulfonation of unsaturated monomers



Rys. 1. Fragment widma IR: a — maleinianu dietylowego, b — soli sodowej sulfobursztynianu dietylowego
 Fig. 1. Fragments of IR spectra of: a — diethyl maleate, b — sodium salt of diethyl sulfosuccinate



Rys. 2. Widmo ^1H NMR (400 MHz, D_2O) soli sodowej sulfobursztynianu dietylowego

Fig. 2. ^1H NMR spectrum of sodium salt of diethyl sulfosuccinate (400 MHz, D_2O)

W widmie ^1H NMR produktu są widoczne charakterystyczne sygnały protonów grupy etyloestrowej występujące przy 1,15–1,30 ppm i przy 4,12–4,25. Sygnały protonów grupy CH_2 sąsiadującej z CH dają pasma przy 2,98–3,18 ppm (rys. 2).

FT-IR (KBr): 2900–3000, 1731, 1253, 1217, 1186, 1162, 1060, 1026, 847, 739, 711, 445–700 cm^{-1} .

^1H NMR (400 MHz, D_2O , 25 °C): δ (ppm) = 1,15–1,30 (m, 6H CH_2CH_3), 2,98–3,18 (m, 2H CH_2CH), 4,12–4,25 (m, 5H, CH_2CH_3 i CH_2CH).

^{13}C NMR (400 MHz, $\text{D}_2\text{O}-d_6$): δ (ppm) = 13,31 (2C, CH_2CH_3), 33,42 (1C, CH_2CH), 62,51 (2C, CH_2CH_3), 94,50 (1C, CH_2CH), 169,32 (1C, CHCOO), 172,75 (1C, CH_2COO).

W analogiczny sposób sulfonowano maleinian dibutyłowy. Dużo trudniej zaś przebiegało sulfonowanie fumaranu dibutyłowego, w którym podstawniki przy wiązaniu podwójnym występują w konfiguracji E. Obserwowano niewielką tylko konwersję grup nienasyconych nawet po 15 h reakcji.

Użycie zarówno estru butyloвого, jak i etyloвого nie powoduje w trakcie syntezy poliestru generowania nowej fazy, ale biorąc pod uwagę niższą temperaturę wrzenia etanolu ($T_w = 78,3$ °C), który jest małocząsteczkowym produktem reakcji polikondensacji, w porównaniu z temperaturą wrzenia butanolu ($T_w = 117,6$ °C), bardziej odpowiedni okazał się ester dietylowy 2.

Wodorozcieńczalne nienasycone żywice poliestrowe

Otrzymywanie

Syntezę wodorozcieńczalnego poliestru z zastosowaniem soli sodowej 1 prowadzono dwuetapowo (schemat C).

Okazało się, że stosując monomer hydrofilowy 1 zawierający grupy etyloestrowe odsunięte od silnie elektroakceptorowych grup SO_3Na , nie ma konieczności prowadzenia polikondensacji w dwóch reaktorach, jak to miało miejsce w przypadku stosowania monomeru 3 [15] (Tabela 1, poz. 4, 5). Nie obserwowano wytrącania się monomeru sulfonianowego w procesie syntezy poliestru. Otrzymano homogeniczny produkt reakcji (Tabela 1, poz. 1, 2).

Zastosowanie w polikondensacji żywic poliestrowych kwasu fumarowego zamiast bezwodnika maleinowego (tabela 1, poz. 1) miało na celu zwiększenie twardości powłok otrzymywanych z tego typu poliestrów. W

Tabela 1. Warunki syntezy wodorocieńczalnych żywic poliestrowych^{*)}
Table 1. Conditions of water-thinnable polyester resins' syntheses

Lp.	Symbol poliestru	Substraty		Sposób prowadzenia procesu	Uwagi
		1 etap	II etap		
1	B1	1 4,56 g, GDE 23,06 g	KF 12,62 g, BF 16,01 g, EAT 8,84 g	jeden reaktor	homogeniczny poliester
2	B2	1 4,56 g, GDE 23,06 g	BM 10,78 g, BF 16,01 g, EAT 8,84 g	jeden reaktor	homogeniczny poliester
3	C	2 5,33 g, GDE 51,15 g	KF 28,00 g, BF 35,71 g, EAT 19,61 g	jeden reaktor	homogeniczny poliester
4	A1	3 16,73 g, BM 92,10 g	GDE 166,03 g, BF 139,09 g, EAT 76,40 g	II etap — polikondensacja w osobnym reaktorze	homogeniczny poliester
5	A2	3 26,96 g, BM 89,07 g	GDE 160,56 g, BF 134,51 g, EAT 73,88 g	II etap — polikondensacja w osobnym reaktorze	homogeniczny poliester
6	A3	3 16,73 g, BM 92,10 g	GDE 166,03 g, BF 139,09 g, EAT 76,40 g	jeden reaktor	następuje wytrącenie monomeru sulfonianowego
7	A4	3 16,73 g, BM 92,10 g, GDE 166,03 g, BF 139,09 g, EAT 76,40 g	—	jeden reaktor	następuje wytrącenie monomeru sulfonianowego
8	B3	1 4,56 g, GDE 23,06 g, BM 10,78 g, BF 16,01 g, EAT 8,84 g	—	jeden reaktor	następuje wytrącenie monomeru sulfonianowego
9	B4	1 4,56 g, GDE 23,06 g, KF 12,62 g, BF 16,01 g, EAT 8,84 g	—	jeden reaktor	następuje wytrącenie monomeru sulfonianowego
10	C1	2 5,33 g, GDE 51,15 g, KF 28,00 g, BF 35,71 g, EAT 19,61 g	—	jeden reaktor	następuje wytrącenie monomeru sulfonianowego

^{*)} GDE — glikol dietylenowy, BM — bezwodnik maleinowy, BF — bezwodnik ftalowy, KF — kwas fumarowy, EAT — eter monoallilowy trimetylolopropanu; **A1, A3, A4** — poliester z wbudowaną w reakcji polikondensacji solą sodową **3**, zawierający 2,1 % mas. grup SO₃Na; **A2** — poliester z wbudowaną w reakcji polikondensacji solą sodową **3**, zawierający 3,5 % mas. grup SO₃Na; **B1, B3, B4** — poliestery z wbudowaną w reakcji polikondensacji solą sodową **1**, zawierający 2,4 % mas. grup SO₃Na, do otrzymywania którego zastosowano kwas fumarowy; **B2** — poliester z wbudowaną w reakcji polikondensacji solą sodową **1**, zawierający 2,4 % mas. grup SO₃Na, do otrzymywania którego zastosowano bezwodnik maleinowy; **C, C1** — poliestery z wbudowaną w reakcji polikondensacji solą sodową **2**, zawierające 1,7 % mas. grup SO₃Na.

przypadku użycia bezwodnika maleinowego i w temp. 160—180 °C w niewielkim stopniu przebiegała izomeryzacja estrów maleinowych (izomery Z) do fumarowych (izomery E) utrudniająca późniejszą kopolimeryzację z eterami allilowymi poliestru w procesie fotosieciowania [1]. Wykorzystanie tylko kwasu fumarowego eliminuje konieczność przeprowadzenia procesu izomeryzacji.

Problem wytrącania się monomeru sulfonianowego nie pojawiał się też w dwuetapowej reakcji polikondensacji z soli sodowej sulfobursztynianu dietylowego (**2**) (schemat D, tabela 1, poz. 3).

Uzyskane w tym procesie wodorocieńczalne poliestry zawierające 1,7 % mas. ugrupowań SO₃Na (próbki oznaczone symbolami C), bardzo łatwo (bez konieczności intensywnego mieszania) tworzyły stabilne emulsje. Podczas ich wytwarzania nie było potrzeby stosowania organicznych rozpuszczalników koalescencyjnych. Tym sposobem uzyskano wodne emulsje o zawartości nienasyconego poliestru od 50 do 80 % mas. o większym udziale fazy wodnej, niż w poliestrach otrzymanych z pochodnej sulfonianowej **1**.

W syntezach jednoetapowych metodą bezpośredniej polikondensacji nie udało się uzyskać poliestru z wbudowanym monomerem sulfonianowym (tabela 1, poz. 7—10). W przypadku zastosowania soli sodowej **3** wytrącanie monomeru sulfonianowego następowało nawet wtedy, gdy proces prowadzono dwuetapowo (w jednym reaktorze) (tabela 1, poz. 6).

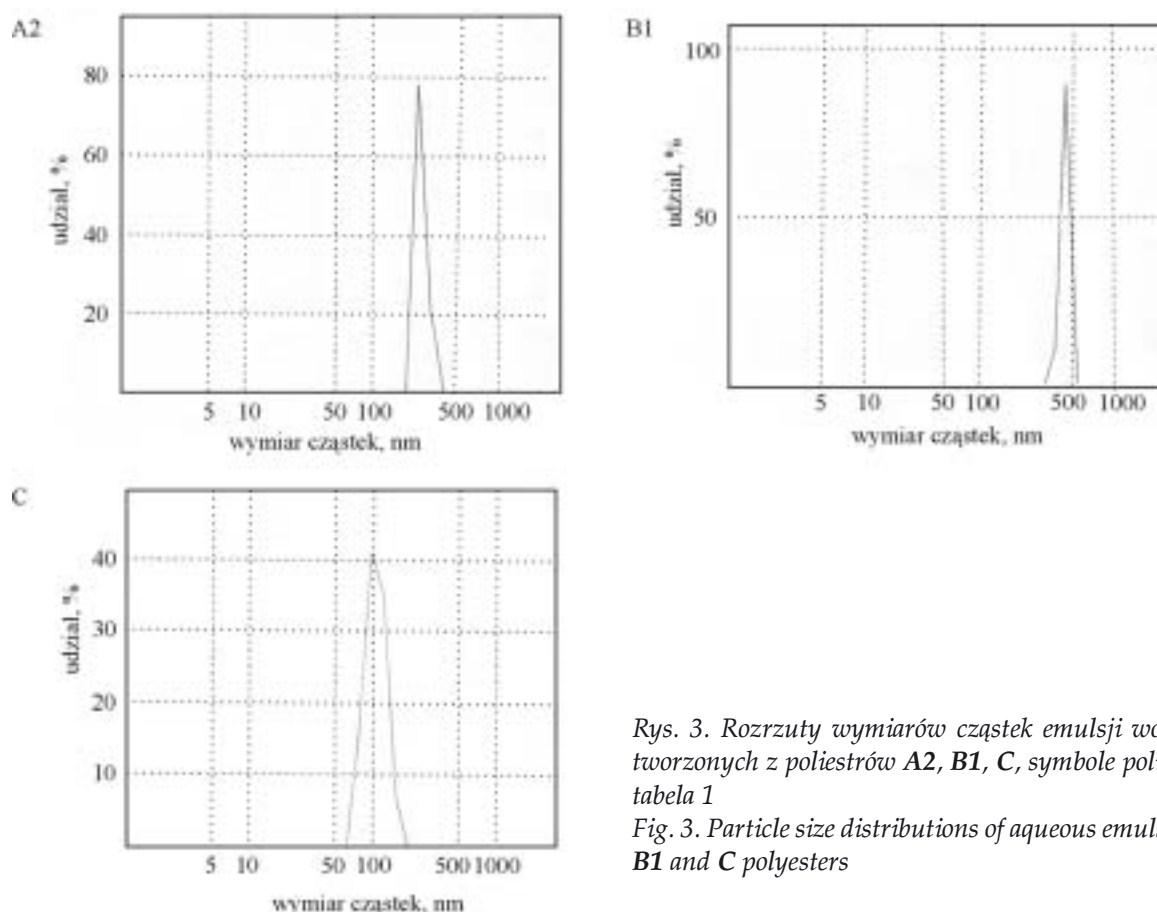
Charakterystyka

Stabilność emulsji poliestrowych oceniano na podstawie wymiarów ich cząstek oraz potencjału „zeta” (tabela 2, rys. 3). Potencjał „zeta” emulsji definiuje się jako różnicę potencjałów na granicy faz organicznej i wodnej, wywołaną istnieniem podwójnej warstwy elektrycznej. Odpowiada on różnicy potencjałów istniejącej w tej części dyfuzyjnej warstwy podwójnej, która może przesuwać się względem cząstki. Potencjał „zeta” jest powszechnie wykorzystywanym kryterium stabilności układów dyspersyjnych [16].

Tabela 2. Wymiary cząstek i potencjały „zeta” emulsji wodorocieńczalnych nienasyconych żywic poliestrowych
Table 2. Particle size and „zeta” potential values of emulsions of water-thinnable unsaturated polyester resins

Lp.	Symbol poliestru	Średni wymiar cząstek, nm	Potencjał „zeta”, mV
1	A2	240	-23,0
2	B1	390	-29,7
3	C	210	-69,8

Najstabilniejszą emulsję wytworzono z poliestru **C**, wykazywała bowiem najmniejszą wartość potencjału „zeta” (-69,8 mV) oraz najmniejszy średni wymiar cząstek (210 nm, por. rys. 3) w porównaniu z odpowiednimi wartościami pozostałych badanych emulsji.



Rys. 3. Rozrzuty wymiarów cząstek emulsji wodnych wytworzonych z poliestrów A2, B1, C, symbole poliestrów por. tabela 1

Fig. 3. Particle size distributions of aqueous emulsions of A2, B1 and C polyesters

Właściwości utwardzonych powłok

W tabeli 3 przedstawiono wybrane właściwości utwardzonych powłok wytworzonych z wodnych emulsji poliestrowych. Jak widać, wraz ze wzrostem zawartości fotoinicjatora pokrycia wykazują większą twardość. W przypadku powłok otrzymanych z poliestru C nie obserwuje się już bardzo wyraźnego wzrostu twardości w warunkach stężenia fotoinicjatora powyżej 3 % mas. a w przypadku powłok z poliestru B1 — powyżej 5 % mas. (por. tabela 3).

Poliester uzyskany z monomeru 2 tworzył stabilne emulsje wodne (symbol C, tabela 3), nawet bez dodatku organicznego środka koalescencyjnego (poz. 17, 19, 20), a powłoki wymagały nieco krótszych czasów utwardzania niż pozostałe (ok. 300 s) i były dobrej jakości. Twardości powłok w tym przypadku (ok. 200) przewyższały twardości, np. emalii alkidowych (Ftalomat) stosowanych do pokrywania powierzchni drewnianych (ok. 37–83) [17, 18]. Należy podkreślić, że badane powłoki wytwarzano bez dodatków modyfikujących i uszlachetniających wodne emulsje, a ich użycie dodatkowo poprawiłoby parametry pokryć.

Wraz ze wzrostem zawartości w poliestrze monomeru z ugrupowaniem sulfonianowym wzrasta hydrofilowość polimeru i łatwiej otrzymać z niego wodną emulsję. Dzięki temu można również ograniczyć ilość stosowanego organicznego środka koalescencyjnego. Jednocześnie jednak powłoki z takich poliestrów wykazują

mniejszą twardość (por. A1 i A2, tabela 3). Wynika to najprawdopodobniej z mniejszej ich odporności na wodę (wilgoć z powietrza).

Stosunkowo twarde powłoki z poliestru B (syntetyzowanego z monomeru 1 w jednym reaktorze), uzyskiwano wówczas, gdy w reakcji otrzymywania używano kwasu fumarowego zamiast bezwodnika maleinowego. Powłoki z takiego poliestru (B1) osiągały twardości rzędu 130 (tabela 3, poz. 11), czyli większe niż powłoki z poliestru B wytwarzanego z udziałem bezwodnika maleinowego (tabela 3, por. poz. 7, 8 i 12, 13).

Tak jak można się było spodziewać powłoki o najmniejszej twardości wykazywały największą elastyczność (tabela 3, poz. 13, poliestr B2).

Wodne emulsje wytwarzane z poliestrów zawierających ugrupowania sulfonianowe można stosować na pokrycia do drewna (rys. 4). W celu ograniczenia rozwinienia powierzchni (porowatość materiału) drewniane podłoże przed nałożeniem emulsji powinno być dokładnie spolerowane. Pokrycia dobrej jakości uzyskano przy użyciu emulsji otrzymanej z poliestru C po dwukrotnym nanoszeniu.

PODSUMOWANIE

Opracowano metodę otrzymywania bezstyrenowych, wodorozcieńczalnych NZP z hydrofilowymi grupami sulfonianowymi i wbudowanym allilowym mono-

T a b e l a 3. Warunki utwardzania i wybrane właściwości utwardzonych powłok wytworzonych z wodorozcieńczalnych nienasyconych żywic poliestrowych

T a b l e 3. Curing conditions and basic properties of cured coatings obtained from water-thinnable unsaturated polyester resins

Lp.	Sym- bol poli- estru	Zawar- tość inicja- tora UV % mas.	Czas naświe- tlenia UV, s	Grubość powłoki mm	Twardość Persoza (liczba wahnięć)	Elastyczność powłoki i (średnica sworznia) mm
1	A1	3	480	0,1	109 ± 3	12 ¹⁾
2	A1	3	480	0,2	98 ± 2	12 ¹⁾
3	A2	3	480	0,1	85 ± 2	—
4	A2	3	480	0,2	85 ± 2	—
5	B1	1	480	0,1	42 ± 2	6
6	B1	2	480	0,1	44 ± 2	—
7	B1	3	480	0,1	86 ± 2	—
8	B1	3	480	0,2	76 ± 2	12 ¹⁾
9	B1	5	480	0,1	117 ± 2	12 ¹⁾
10	B1	7	480	0,1	128 ± 4	—
11	B1	8	480	0,1	130 ± 2	16 ¹⁾
12	B2	3	480	0,1	40 ± 2	—
13	B2	3	480	0,2	36 ± 2	4
14	C	0,5	300	0,1	84 ± 2	—
15	C	1	300	0,1	167 ± 2	20 ¹⁾
16	C	2	300	0,1	198 ± 2	—
17	C	3	300	0,1	206 ± 3	—
18	C	3	300	0,2	188 ± 2	20 ¹⁾
19	C	4	300	0,1	218 ± 2	—
20	C	5	300	0,1	221 ± 2	20 ¹⁾

¹⁾ Powłoka pęka w jednym miejscu i odchodzi od podłoża.



Rys. 4. Powłoka wykonana z poliestru C naniesiona na podłoże drewniane i utwardzona promieniowaniem UV

Fig. 4. Coating made of C polyester on wood substrate and cured with UV radiation

merem sieciującym, wykorzystującą typowe monomery stosowane w produkcji nienasyconych żywic poliestrowych. W dwuetapowej syntezie wyeliminowano zjawisko wytrącania się sulfonianowego monomeru w niepo-
larnym środowisku reakcji. Powłoki lakiernicze otrzy-

mane z tak wytworzonych wodnych emulsji poliestrowych nie wykazywały inhibicji tlenowej podczas utwardzania światłem UV w atmosferze powietrza i charakteryzowały się stosunkowo dużymi wartościami twardości.

Uzyskane wodorozcieńczalne NŻP z grupami sulfonianowymi z powodzeniem mogą być użyte do otrzymywania fotoutwardzalnych lakierów przeznaczonych na pokrycia wyrobów z drewna.

W toku otrzymywania omawianych emulsji nie występowała emisja lotnych amin (charakterystyczna dla żywic, w których do hydrofilizacji wykorzystuje się monomery z grupami karboksylanowymi) a zaproponowany skład surowcowy wodorozcieńczalnych poliestrów pozwala na wytwarzanie ich z wykorzystaniem instalacji przemysłowych przewidzianych do produkcji nienasyconych żywic poliestrowych.

Praca była finansowana przez Ministerstwo Edukacji i Nauki w ramach grantu promotorskiego nr 1 T09B 109 30.

LITERATURA

1. Rokicki G., Szymańska E.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **70**, 2031.
2. Directive 1999/13/EC of The European Parliament and of The Council of 11 March 1999, L85/1, 29.03.1999 (*Offic. J. Europ. Commun.*).
3. Directive 2001/81/EC of The European Parliament and of The Council of 23 October 2001, L309/22, 27.11.2001 (*Offic. J. Europ. Commun.*).
4. Directive 2004/42/CE of The European Parliament and of The Council of 21 April 2004, L143/87, 30.04.2004 (*Offic. J. Europ. Commun.*).
5. *Pat. pol.* 188 292 (2005).
6. Kuo T., Moody K. M., Blount W. W.: *Eur. Polym. Paint Colour J.* 1993, **183**, 445.
7. *Pat. USA* 5 218 042 (1993).
8. *Pat. USA* 7 220 815 (2007).
9. *Pat. USA* 7 129 299 (2006).
10. Rokicki G., Wodzicki H.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, **278**, 17.
11. Rokicki G., Łukasik L.: *Surf. Coat. Int., Part B: Coatings Transactions* 2001, **84**, 223.
12. *Pat. USA* 3 978 262 (1976).
13. *Pat. USA* 4 421 841 (1983).
14. *Pat. USA* 6 509 408 (2003).
15. Jankowski P., Rokicki G., Kicko-Walczak E.: *Polimery* 2004, **49**, 757.
16. Wilson-Polit D.: „Bezemułgatorowa polimeryzacja styrenu i kopolimeryzacja styrenu z kwasem meta-krylowym (bez wymuszonego mieszania)”, praca doktorska, Instytut Chemii Przemysłowej, Warszawa 2001.
17. Materiały reklamowe Polifarb Dębica, TBD S.A. grupy Tikkurila Dębica 2007.
18. Rokicki G., Łukasik L., Florjańczyk Z.: *ChemiK* 1994, **10**, 249.

Otrzymano 20 XI 2008 r.