

PIOTR JANKOWSKI¹⁾, GABRIEL ROKICKI²⁾, EWA KICKO-WALCZAK¹⁾

Synteza monomerów zawierających hydrofilowe ugrupowania sulfonianowe oraz wodorozcieńczalnych żywic poliestrowych na ich podstawie

SYNTHESES OF MONOMERS CONTAINING HYDROPHILIC SULFONATE GROUPS AND WATERBORNE POLYESTER RESINS BASED ON THEM

Summary — A method of the synthesis of hydrophilic monomer with sulfonate and hydroxyl groups, namely sodium salt of 2,3-dihydroxypropane sulfonic acid [NaDHPS, Formula (II)], being able to build-in into polyester chain has been elaborated. It was prepared with high selectivity and yield (93 %) from sodium salt of 3-chloro-2-hydroxypropane sulfonic acid in base environment of K_2CO_3 [reaction (3)]. Mechanism of this reaction in which except NaDHPS also allyl derivative of Formula (IV) forms in defined conditions (in the presence of NaOH) was discussed on the basis of 1H and ^{13}C NMR investigations' results (Figs. 1—4) and literature data as well. NaDHPS was used as a substrate in two-stage process of unsaturated polyester resin preparation (Scheme A). Other reagents were as follows: maleic anhydride, phthalic anhydride, trimethylolpropane monoallyl ether and 1,2-propylene glycol. The content of sulfonic monomer in the resin obtained was 2.8 wt. %.

Key words: waterborne unsaturated polyester resins, hydrophilic sulfonate monomers, sodium salt of 2,3-dihydroxypropane sulfonic acid, synthesis.

Obecnie ważnym problemem w technologii reaktywnych żywic (w tym nienasyconych żywic poliestrowych) jest ograniczenie emisji różnego typu szkodliwych rozpuszczalników organicznych stosowanych na etapie produkcji i reaktywnego przetwórstwa. Zagadnienia te są istotne zwłaszcza w przemyśle farb i lakierów. Aktualnie prowadzi się badania nad ograniczeniem stosowania szkodliwych rozpuszczalników w materiałach powłokowych w trzech podstawowych kierunkach:

- układy stałe (farby proszkowe),
- układy o dużej zawartości części stałych,
- systemy wodorozcieńczalne.

Ze względu na proekologiczny charakter rozpuszczalnika jakim jest woda, wiele prac dotyczy właśnie produktów wodorozcieńczalnych. W kompozycjach farb i lakierów wodorozcieńczalnych jako spoiwo stosuje się wiele produktów polimerowych, wśród nich żywice poliestrowe. Aby uzyskać stężoną dyspersję poliestru w wodzie, co z kolei umożliwi otrzymanie dobrej jakości powłoki polimerowej, należy wprowadzić do

struktury polimeru odpowiednio dużą ilość ugrupowań hydrofilowych. Żywicę poliestrową przekształca się w produkt wodorozcieńczalny w wyniku wprowadzenia ugrupowań hydrofilowych do struktury poliestru lub wytworzenia dyspersji polimerowej z wykorzystaniem substancji powierzchniowo czynnych i intensywnego mieszania; można też połączyć obie wspomniane metody [1].

Najczęściej stosowanymi ugrupowaniami hydrofilowymi są grupy karboksylanowe, powstające z grup karboksylowych, które w celu uzyskania stabilnej dyspersji trzeba wprowadzać we względnie dużym stężeniu do łańcucha poliestru w reakcji polikondensacji ze związkami wielokarboksylowymi, np. bezwodnikiem trimelitowym. Grupy karboksylowe zobojętnia się następnie aminami, które uwalniają się i ulatniają z produktu podczas utwardzania.

W praktyce przemysłowej, w celu sporządzenia dyspersji polimerowych w wodzie stosuje się pewne ilości organicznych współrozpuszczalników.

Otrzymany polimer musi być z jednej strony dostatecznie hydrofilowy, aby mógł tworzyć dyspersję w wodzie, a z drugiej — powinien tworzyć nierozpuszczalną powłokę po utwardzeniu [2].

Coraz częściej jako konkurencyjne w stosunku do ugrupowań karboksylanowych znajdują zastosowanie sil-

¹⁾ Instytut Chemii Przemysłowej w Warszawie, Zakład Polimerów Ekologicznych i Materiałów dla Medycyny, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa; e-mail: piotr.jankowski@ichp.pl

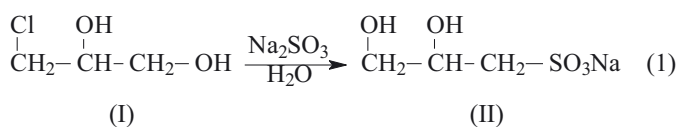
²⁾ Politechnika Warszawska, Wydział Chemiczny, ul. Noakowskiego 3, 00-664 Warszawa; e-mail: gabro@ch.pw.edu.pl

niej od nich hydrofilowe ugrupowania sulfonianowe (SO_3Na), co pozwala na stosowanie ich w mniejszym stężeniu. Nadają one wyrobom wiele korzystnych cech użytkowych, których nie wykazują tradycyjne układy wodorocieńczalne. Ponadto nie wymagają stosowania lotnych amin w procesie produkcji, niezbędnych do zobojętniania grup karboksylowych.

Wprowadzenie ugrupowań sulfonianowych do łańcuchów poliestrowych nie jest proste i rodzi wiele problemów zarówno na etapie syntezy, jak i przetwórstwa. Ugrupowania tego typu mogą być wbudowywane do struktury poliestru, np. z wykorzystaniem soli sodowej kwasu 5-sulfoizoftalowego [3—5] lub innych związków zawierających ugrupowanie sulfonianowe przy pierścieniu benzenowym i odpowiednie grupy funkcyjne [6, 7].

Obiecujące wyniki dają syntezy z udziałem monomery otrzymanego w reakcji kwaśnego siarczynu sodowego z epichlorohydryną [8—10].

Jednym z dwufunkcyjnych monomerów zdolnych do wbudowania w łańcuch poliestrowy może być sól sodowa kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego (II). Można ją otrzymać działając na 3-chloropropano-1,2-diol (I) siarczynem sodowym w środowisku wodnym.



Taką sól sodową w reakcji z kwasami tłuszczowymi stosowano do wytwarzania hydrofilowych estrów znajdujących zastosowanie jako środki powierzchniowo czynne [11] lub do jonomerów poliuretanowych [12].

Jednym z zastosowanych przez nas monomerów do syntezy poliestru był monoallilowy eter trimetylopropanu. Umożliwia on sieciowanie produktu pod wpływem promieniowania UV.

Celem przedstawionej tu pracy były badania nad syntezą monomerów z grupami hydroksylowymi zawierającymi grupy sulfonianowe i możliwością ich wykorzystania do otrzymywania wodorocieńczalnych nienasyconych żywic poliestrowych. Metody ^1H NMR i ^{13}C NMR posłużyły do przeanalizowania produktów badanych syntez i skonfrontowania proponowanych wniosków z danymi literaturowymi.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Do badań zastosowano następujące związki:

- epichlorohydrynę (POCh, Gliwice) bez dodatkowego oczyszczenia,
- kwaśny siarczyn sodowy 40-proc. otrzymywano w reakcji pirosiarczynu sodowego (Aldrich) i wody,
- wodorotlenek sodowy, czysty (POCh, Gliwice);
- węgiel potasowy, cz.d.a. (POCh, Gliwice);

- fosforan trisodowy, 96-proc. (Aldrich);
- bezwodnik maleinowy, 99-proc. (Aldrich);
- bezwodnik ftalowy, techniczny (Zakłady Azotowe Kędzierzyn-Koźle SA);
- glikol 1,2-propylenowy, czysty (POCh, Gliwice);
- eter monoallilowy trimetylopropanu, 98-proc. (Aldrich);
- uwodniony tlenek monobutylocyny „Fascat 4100”
- katalizator (Elf Atochem);
- hydrochinon (POCh, Gliwice);
- „Methyl Cellosolve[®]” — eter monometylowy glikolu dietylenowego, 99-proc. (Aldrich).

Otrzymywanie monomerów

Synteza soli sodowej kwasu 3-chloro-2-hydroksypropanosulfonowego

Do reaktora pojemności 500 cm³ wyposażonego w płaszcz grzejny, chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne, czujnik temperatury i dopływ gazu obojętnego wprowadzano 131,2 g (1,42 mola) epichlorohydryny, a następnie w temp. 80—85 °C wkraplano 368,8 g 40-proc. wodnego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego (147,52 g, 1,42 mola NaHSO_4) w ciągu ok. 3 h. Reakcję prowadzono przez dalsze 6 h w temp. 80—85 °C. Po tym czasie zawartość reaktora chłodzono do temp. 5 °C. Wykryształowany osad odfiltrowywano i suszono w suszarce próżniowej w temp. 30 °C w ciągu 10 h. Otrzymano 264,8 g (wydajność 94,8 %) soli sodowej kwasu 3-chloro-2-hydroksypropanosulfonowego (NaClHPS) w postaci białych kryształów.

Charakterystyka produktu:

analiza elementarna $\text{C}_3\text{H}_6\text{ClNaO}_4\text{S}$ (196,59)

obliczono — C 18,33; H 2,08; Cl 18,03; S 16,31

otrzymano — C 18,11; H 2,38; Cl 17,93; S 15,82

^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ (ppm) = 3,04 i 3,15 (2 \times dd, $J = 7,2$; $J = 14,5$; $J = 5,0$ i $J = 14,5$ Hz, 2H $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$); 3,64 i 3,70 (2 \times dd, $J = 5,4$; $J = 11,8$; $J = 4,0$ i $J = 11,8$ Hz, 2H, CH_2Cl); 4,26 (m, 1H, CHOH).

^{13}C NMR (500 MHz, DMSO): δ (ppm) = 49,3 ($\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$), 54,8 (CH_2Cl), 67,6 (CHOH).

FT-IR (KBr): 2900—3000, 1422, 1345, 1297, 1246, 1179, 1094, 1051, 860, 813, 728, 621, 544, 487 cm⁻¹.

Synteza soli sodowej kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego

Do reaktora pojemności 250 cm³ wyposażonego analogicznie jak w przypadku syntezy NaClHPS wprowadzano 124,74 g (0,63 mola) epichlorohydryny, 43,84 g (0,32 mola) K_2CO_3 oraz 180 cm³ wody.

Syntezę prowadzono w temp. 85 °C w ciągu 5 h. Po ochłodzeniu produkt wytrącano metanolem i oddzielano od KCl na drodze rekryształizacji z formamidem. Osad po odfiltrowaniu suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 30 °C w ciągu 10 h.

Otrzymano 106,0 g soli sodowej kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego [NaDHPS , wzór (II)] z wydajnością 93,9 %.

Charakterystyka produktu:

^1H NMR (500 MHz, D_2O): δ (ppm) = 2,973 i 3,06 (2 \times dd, J = 7,5; J = 14,4; J = 4,2 i J = 14,4 Hz, 2H $\text{CH}_2\text{SO}_3\text{Na}$); 3,53 i 3,65 (2 \times dd, J = 6,5; J = 11,7; J = 4,0 i J = 11,7 Hz, 2H, CH_2OH); 4,09 (*m*, 1H, CHOH).

FT-IR (KBr): 3435, 2924, 1421, 1199, 1046 cm^{-1} .

Synteza poliestru

Do reaktora pojemności 500 cm^3 wyposażonego w płaszcz grzewczy, chłodnicę destylacyjną z odbieralnikiem, mieszadło mechaniczne, czujnik temperatury i dopływ gazu obojętnego, wprowadzano 13,96 g (0,08 mola) NaDHPS i 104,77 g (1,07 mola) bezwodnika maleinowego. Pierwszy etap syntezy prowadzono w temperaturze nieprzekraczającej 130 $^\circ\text{C}$ w obecności 0,1 % mas. katalizatora „Fascat 4100” i 0,07 % mas. inhibitora (hydrochinon) w ciągu 5 h. Przebieg reakcji kontrolowano metodą spektroskopii IR. Substraty do drugiego etapu syntezy wymagały przeprowadzenia wstępnej polikondensacji, mianowicie do reaktora pojemności 500 cm^3 wyposażonego w płaszcz grzewczy, chłodnicę destylacyjną z odbieralnikiem, mieszadło mechaniczne, czujnik temperatury i dopływ gazu obojętnego wprowadzano 158,23 g (1,07 mola) bezwodnika ftalowego, 135,60 g (1,78 mola) glikolu 1,2-propylenowego oraz 86,91 g (0,50 mola) eteru monoallilowego trimetylopropanu. Polikondensację prowadzono w temp. 185—190 $^\circ\text{C}$ w obecności 0,1 % mas. katalizatora „Fascat 4100” i 0,01 % mas. inhibitora (hydrochinon), odbierając kondensat do osiągnięcia liczby kwasowej <4 mg KOH/g. Po zakończeniu reakcji całość mieszaniny reakcyjnej dodawano stopniowo, w ciągu 5—6 h, do produktu otrzymanego na pierwszym etapie. Dalszą syntezę prowadzono przez 12 h w temp. 180—185 $^\circ\text{C}$ odbierając kondensat do osiągnięcia liczby kwasowej 40—45 mg KOH/g.

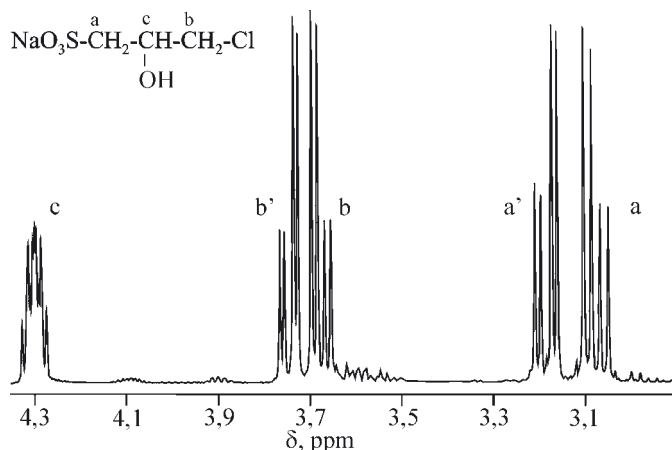
Metody badań

Widma IR wykonano przy użyciu spektrofotometru FT-IR „SPECTRUM 1000” firmy Perkin-Elmer. Widma ^1H NMR i ^{13}C NMR rejestrowano za pomocą aparatu „Bruker 500 MHz”, w temperaturze pokojowej w D_2O lub DMSO z TMS jako wzorcem wewnętrznym.

WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

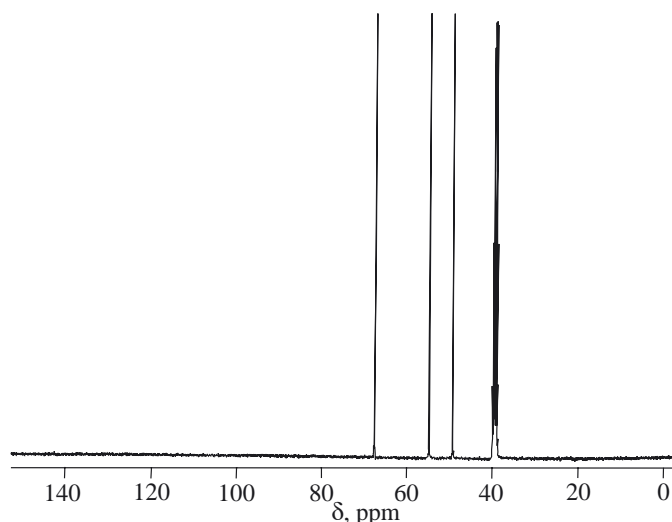
Synteza monomerów

Na podstawie widma ^1H NMR określono budowę NaClHPS (rys. 1). Protony przy atomie węgla grupy CH_2 (b), związanym z atomem chloru, ze względu na obecność centrum asymetrii dają sygnały w postaci dwóch podwójnych dubletów (3,6—3,8 ppm), podobnie jak protony przy atomie węgla związanym z grupą sulfonianową (a) (3,0—3,2 ppm). Proton grupy CH (c) daje



Rys. 1. Widmo ^1H NMR (500 MHz, D_2O) soli sodowej kwasu 3-chloro-2-hydroksypropanosulfonowego (NaClHPS)

Fig. 1. ^1H NMR spectrum (500 MHz, D_2O) of sodium salt of 3-chloro-2-hydroxypropane sulfonic acid (NaClHPS)



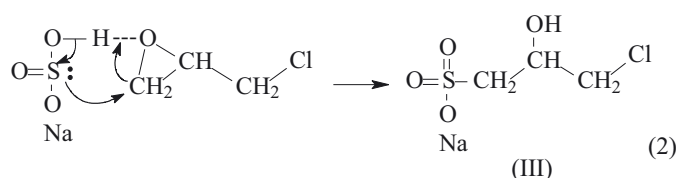
Rys. 2. Widmo ^{13}C NMR (500 MHz, DMSO) NaClHPS

Fig. 2. ^{13}C NMR spectrum (500 MHz, DMSO) of NaClHPS

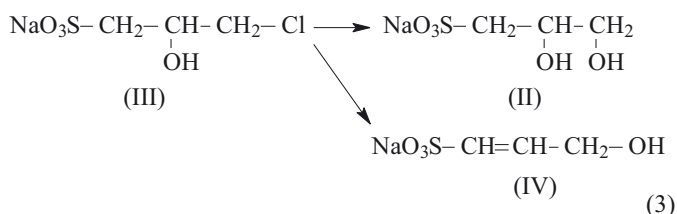
sygnał w postaci multipletu przy 4,3 ppm. Widmo ^{13}C NMR produktu, w którym występują tylko 3 sygnały, potwierdza powyższe wnioski, że tworzy się wyłącznie jeden z możliwych regioizomerów (rys. 2).

Uzyskane wyniki odbiegają od wyników z wcześniejszych doniesień literaturowych, w których produktowi reakcji epichlorohydryny z kwaśnym siarczynem sodowym przypisywano inną strukturę [$\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{SO}_3\text{Na})\text{CH}_2\text{Cl}$] [8].

Zaproponowaliśmy następujący przebieg reakcji prowadzący do NaClHPS o wzorze (III):



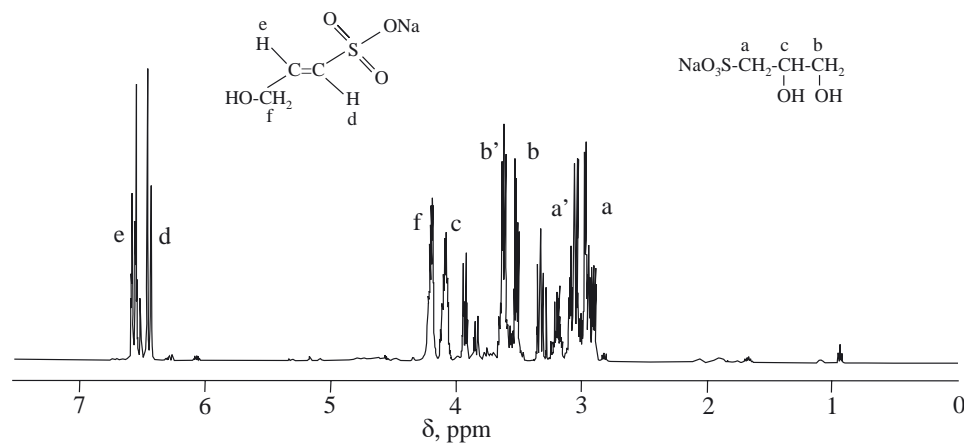
Z literatury znane są metody zamknięcia pierścienia epoksydowego w układach chlorohydrynowych przy użyciu różnych zasad, najczęściej NaOH. Jednak próba otrzymania soli sodowej kwasu 2,3-epoksypropanosulfonowego na drodze zamknięcia pierścienia epoksydowego w środowisku NaOH nie dała spodziewanego rezultatu. W zależności od temperatury prowadzenia procesu uzyskiwano różne produkty, mianowicie:



W temperaturze pokojowej otrzymano sól sodową kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego (II) w mie-

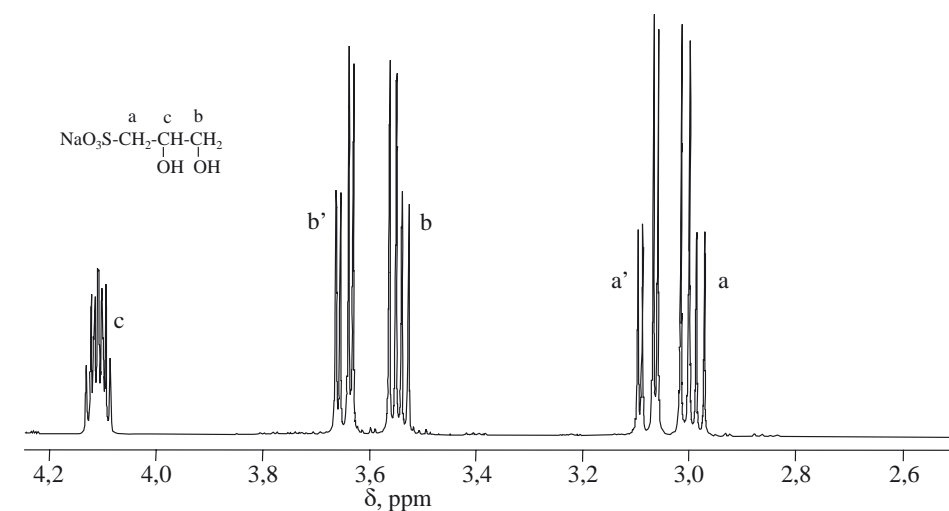
wało wzrost udziału pochodnej dihydroksylowej (II) w mieszaninie. Dalsze podwyższenie temperatury do 105–110 °C (temperatura wrzenia mieszaniny reakcyjnej) prowadziło do powstawania mieszaniny związków, z której nie udało się wyodrębnić ani zidentyfikować poszczególnych indywidualów chemicznych. Z analizy widma ^1H NMR wynikało, że powstają śladowe ilości dihydroksylowej pochodnej (II). Zatem produkt o wzorze (IV) z wiązaniem podwójnym powstaje w przeważającej ilości wówczas, gdy proces prowadzi się w temperaturze pokojowej.

Nie udało się również otrzymać soli sodowej kwasu 2,3-epoksypropanosulfonowego prowadząc reakcję z użyciem słabszej zasady jaką jest fosforan trisodowy. Uzyskano, niezależnie od temperatury reakcji, trudną do identyfikacji mieszaninę związków, a nie jak podawali autorzy patentu [13] pochodną epoksydową. Natomiast zastosowanie K_2CO_3 zamiast NaOH pozwoliło na uzyskanie soli (II) z wydajnością przekraczającą 93 %;



Rys. 3. Widmo ^1H NMR (500 MHz, D_2O) produktu reakcji NaClHPS w wodnym roztworze NaOH prowadzonej w temperaturze pokojowej

Fig. 3. ^1H NMR spectrum (500 MHz, D_2O) of the product of NaClHPS reaction with NaOH aqueous solution carried out at room temperature



Rys. 4. Widno ^1H NMR (500 MHz, D_2O) produktu reakcji NaClHPS w wodnym roztworze K_2CO_3 prowadzonej w temperaturze 80–85 °C

Fig. 4. ^1H NMR spectrum (500 MHz, D_2O) of the product of NaClHPS reaction with K_2CO_3 aqueous solution carried out at temp. 80–85 °C

szaninie z pochodną allilową (IV), na co wskazywały charakterystyczne sygnały w widmie ^1H NMR (rys. 3) w zakresie 6,4–6,6 ppm pochodzące od protonów przy atomach węgla tworzących wiązanie podwójne (d, e). Podniesienie temperatury reakcji do 85–90 °C powodo-

reakcję prowadzono przy tym w środowisku wodnym w temp. 85–90 °C. W widmie ^1H NMR produktu (rys. 4) widoczne są sygnały pochodzące od protonu CH (c) (4,1 ppm), dwóch protonów CH_2 przy atomie węgla związanym z grupą hydroksylową (b) (3,5–3,7 ppm)

i sygnały od protonów ugrupowania $\text{CH}_2\text{-SO}_3\text{Na}$ (a) (2,9—3,2 ppm), potwierdzające budowę pochodnej (II).

Obniżając temperaturę reakcji do temperatury pokojowej oprócz spodziewanego produktu II otrzymano pochodną allilową (IV) oraz śladowe ilości pochodnej z ugrupowaniem epoksydowym co potwierdzają widma $^1\text{H NMR}$ mieszaniny poreakcyjnej.

Synteza wodorocieńczalnej nienasyconej żywicy poliestrowej zawierającej ugrupowania sulfonianowe

Próba przeprowadzenia bezpośredniej jednoetapowej polikondensacji soli sodowej kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego (NaDHPS) z bezwodnikiem maleinowym, bezwodnikiem ftalowym, glikolem 1,2-propylenowym oraz z eterem monoallilowym trimetylopropanu nie powiodła się. Niewielka rozpuszczalność monomeru sulfonianowego w małopolarnym środowisku reakcji była najprawdopodobniej przyczyną trudności z wbudowaniem tego związku w łańcuch poliestru. Nawet w przypadku użycia niedużych ilości NaDHPS nie udało się otrzymać układu homogenicznego.

Niedogodność tę udało się ominąć prowadząc proces syntezy poliestru dwuetapowo (schemat A). Na pierwszym etapie przeprowadzono reakcję NaDHPS z nadmiarem bezwodnika maleinowego. Drugi etap polegał na polikondensacji otrzymanego kwaśnego estru z resztą substratów poddanych uprzednio wstępnej polikondensacji. Proces prowadzono do uzyskania liczby kwasowej <45 mg KOH/g. Otrzymano nienasyconą żywicę

poliestrową zawierającą 2,8 % mas. monomeru z ugrupowaniem sulfonianowym.

Po dodaniu rozpuszczalnika wspomagającego — np. eteru monometylowego glikolu dietylenowego („Methyl Cellosolve[®]”) — sporządzano 50-proc. dyspersję żywicy w wodzie.

W dalszych pracach planujemy badania nad optymalizacją otrzymywania wodorocieńczalnych żywic poliestrowych na podstawie monomerów sulfonianowych oraz badania właściwości powłok lakierniczych uzyskanych z tych żywic.

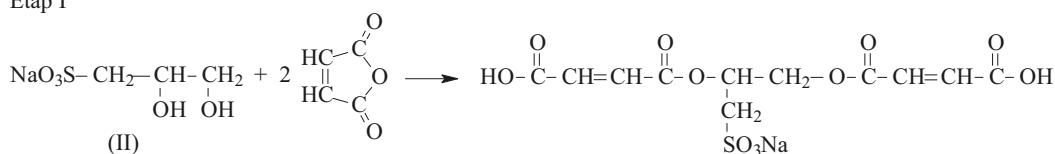
PODSUMOWANIE

Opracowano metodę syntezy hydrofilowego monomeru sulfonianowego zdolnego do wbudowania w łańcuch poliestru — soli sodowej kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego. Zastosowano łagodne środowisko prowadzenia procesu oraz łatwo dostępne i tanie reagenty. Produkt uzyskano selektywnie i ze znaczną wydajnością. Określono wpływ warunków prowadzenia reakcji na otrzymywanie różnych pochodnych tego związku. Monomer sulfonianowy zastosowano do syntezy wodorocieńczalnej nienasyconej żywicy poliestrowej w wyniku dwuetapowej polikondensacji.

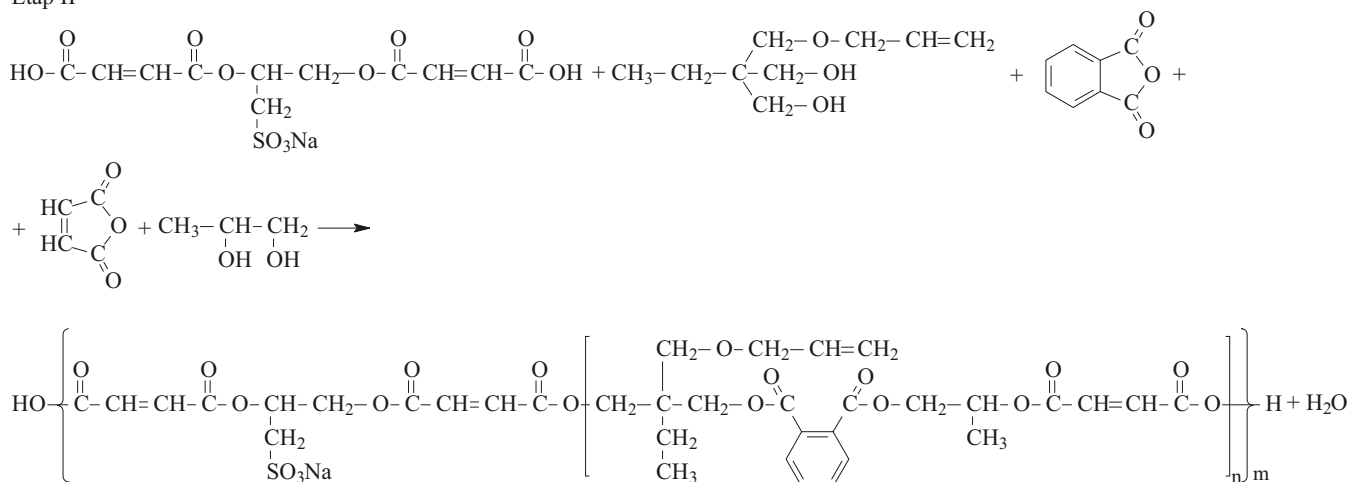
LITERATURA

1. Spychaj S., Spychaj T.: „World Polymer Congress IUPAC Macro 2000”, Warszawa, 9—14 lipca 2000 r., materiały, str. 1327.

Etap I



Etap II



Schemat A. Synteza wodorocieńczalnej nienasyconej żywicy poliestrowej zawierającej ugrupowania sulfonianowe
Scheme A. Synthesis of waterborne unsaturated polyester resin containing sulfonate groups

2. Rybacki Z., Spsychaj T.: *Ekoplast* 1994, nr 3—4, 10.
3. Thauming K., Moody K. M., Blount W. W.: *Eur. Polym. Paint. Colour J.* 1993, **183**, 445.
4. *Pat. USA* 5 218 042 (1993).
5. *Pat. USA* 4 251 406 (1981).
6. Rokicki G., Łukasik L.: *Surf. Coat. Int., Part B: Coatings Transactions* 2001, **84(B3)**, 223.
7. Rokicki G., Wodzicki H.: *Macromol. Mater. Eng.* 2000, **278**, 17.
8. Maslosh W. Z., Miakukhina W. T.: *Dokl. AN USSR* 1978, **238**, 901.
9. Yadrovskaya V. A., Savina E. P.: *Pharm. Chem. J.* 1998, **32**, 293.
10. Paken A. M.: „Epoksidnye soedineniya i epoksidnye smoly”, GHI, Leningrad 1962, str. 200—211.
11. *Pat. USA* 2 006 309 (1933).
12. Chui T. Y. T., Lam P. K. H.: *Polym. Commun.* 1988, **29**, 317.
13. *Pat. DE* 28 10 950 (1978).

*Najlepsze życzenia szczęśliwego
Nowego Roku 2005
Czytelnikom, Autorom i Współpracownikom
składu
Redakcja*

