

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

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

Cz. II. SYNTEZY PROWADZONE METODĄ KOPOLIMERYZACJI^{**)}

Streszczenie — Metodą kopolimeryzacji otrzymano nowe, bezstyrenowe, wodorozcieńczalne — zawierające hydrofilowe ugrupowania sulfonianowe — żywice poliestrowe utwardzane promieniami UV. Do syntezy zastosowano sól sodową kwasu 3-hydroksy-1-propenosulfonowego (1) lub sól sodową kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego (2), monomer sieciujący z ugrupowaniem allilowym a także tradycyjnie wykorzystywane do otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych diole oraz bezwodniki kwasowe. Pochodne sulfonianowe były otrzymywane w łagodnych warunkach i z użyciem relatywnie tanich i łatwo dostępnych reagentów. Syntezy poliestrów realizowano jednoetapowo. Na podstawie wytworzonych żywic sporządzano wodne emulsje, które następnie utwardzano promieniowaniem UV. W zależności od rodzaju użytego monomeru sulfonianowego, jego zawartości w poliestrze oraz składu emulsji wodnej uzyskiwano elastyczne powłoki o twardościach 125—312 i dobrej adhezji do szkła i metalu, przydatne do zastosowań na pokrycia szkła, drewna i metalu.

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

STYRENE-FREE WATER-THINNABLE UNSATURATED POLYESTER RESINS WITH HYDROPHILIC SULFONATE GROUPS FOR COATING APPLICATIONS. PART II. SYNTHESSES CARRIED OUT VIA COPOLYMERIZATION

Summary — The new UV-curable styrene-free water-thinnable polyester resins with hydrophilic sulfonate groups were obtained in copolymerization processes. Sodium salt of 3-hydroxy-1-propenesulfonic acid (1) (Scheme A, Fig.1) or sodium salt of 2,3-dihydroxypropanesulfonic acid (2) (Scheme B) and crosslinking monomer with allyl group as well as diols and acid anhydrides, commonly used in unsaturated polyester resins' preparation, were used in the syntheses. The processes were carried out at mild temperature (Table 1). Aqueous emulsions of the resins obtained were prepared and cured with UV radiation. Dependently on the sulfonate monomer used, its content in polyester and aqueous emulsion final composition the flexible coatings, showing hardness in the range 125—312 (by Persoz pendulum) and good adhesion to the glass or metal (Table 2), useful for applications as coatings for glass, wood or metal were obtained.

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

Aktualnym problemem współczesnego świata związanym z rozwojem i postępowaniem cywilizacyjnym są zanieczyszczenia środowiska naturalnego lotnymi związkami organicznymi (VOC — *Volatile Organic Compounds*). Jedną z metod ograniczenia emisji VOC do atmosfery jest zastosowanie — w technologiach farb i lakierów — wody jako rozcieńczalnika polimerów tworzących powłoki.

Polimer może wykazywać wodorozcieńczalność dzięki wbudowanym w jego strukturę ugrupowaniom nadającym mu właściwości silnie hydrofilowe. Często w tym celu stosuje się niejonowe ugrupowania poli(oksyetylenowe) [1—6] lub jonowe grupy hydrofilowe, z których najpowszechniej są wykorzystywane ugrupowania

karboksylanowe. Te ostatnie otrzymuje się w wyniku jonizacji, np. w reakcji z trzeciorzędową aminą wprowadzonych uprzednio do struktury polimeru monomerów z wolnymi grupami karboksylowymi [7—14]. Hydrofilowe ugrupowania jonowe mogą mieć charakter anionowy lub kationowy [15].

Oprócz wspomnianych grup karboksylanowych do hydrofilizacji polimerów wykorzystuje się także jonowe grupy sulfonianowe. Ze względu na silnie hydrofilowy

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

^{**)} Cz. I — por. [16].

charakter wprowadzenie ich do łańcucha polimeru jest procesem trudnym. Z drugiej strony jednak ich użycie pozwala na uzyskanie wodorozcieńczalnych polimerów o właściwościach proekologicznych, konkurencyjnych w stosunku do analogicznych produktów zawierających grupy karboksylanowe [16].

Stosowane w syntezie wodorozcieńczalnych poliesterów aromatyczne dwufunkcyjne monomery z ugrupowaniem sulfonianowym to przede wszystkim najbardziej rozpowszechniona sól sodowa kwasu 5-sulfoizoftalowego (5-SSIPa) [17, 18] jak również inne, zawierające ugrupowanie sulfonianowe przy pierścieniu benzenowym lub naftalenowym bądź też sulfonianowe pochodne difenylowe, difenylometanowe albo difenylsulfonylowe [19–24]. Ugrupowania sulfonianowe mogą także występować przy pierścieniu cykloalifatycznym dwufunkcyjnych monomerów [25]. Ułatwieniem syntezy wodorozcieńczalnego poliestru jest wykorzystanie jako hydrofilowych monomerów estrów dwufunkcyjnych związków sulfonianowych różnego typu oraz niskowrzących alkoholi [19, 26, 27].

Na podstawie wcześniejszych badań [28] stwierdzono, że wykorzystanie soli sodowej kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego (2) w syntezie wodorozcieńczalnych poliesterów metodą bezpośredniej polikondensacji jest utrudnione jego wytrącaniem się w niepolarnym środowisku reakcji. Występują problemy z wbudowaniem się monomeru z ugrupowaniem sulfonianowym w łańcuch poliestru. Niehomogeniczność układu reakcyjnego dodatkowo wzmacnia powstająca w wyniku polikondensacji woda. Przeanalizowano zatem możliwość syntezy wodorozcieńczalnych poliesterów metodą dwuetapowej polikondensacji z zastosowaniem alifatycznych monomerów sulfonianowych z grupami etylowoestrowymi [16] oraz metodą kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia. Ta ostatnia polega na reakcji oksiranów (np. epichlorohydryny, eteru allilowo-glicydyłowego lub eteru butylowo-glicydyłowego) z cyklicznymi bezwodnikami kwasowymi (np. bezwodnikiem maleinowym, bezwodnikiem ftalowym, bezwodnikiem bursztynowym) w obecności związku zawierającego aktywny atom wodoru (np. alkoholu) spełniającego rolę regulatora ciężaru cząsteczkowego [29–34]. Kopolimeryzacja bezwodników kwasowych ze związkami epoksydowymi prowadząca do utworzenia poliesterów przebiega w obecności katalizatorów glinoorganicznych, cynkoorganicznych, amin trzeciorzędowych, czwartorzędowych soli amoniowych, soli metali alkalicznych lub kwasów Lewisa (BF_3 , ZnCl_2 , SnCl_4 , SbCl_5) [35]. W praktyce w charakterze katalizatora często wykorzystuje się chlorek litu. Kopolimeryzację z otwarciem pierścienia można prowadzić w niższej temperaturze (120–140 °C) niż polikondensację, ponadto w jej wyniku nie tworzy się produkt uboczny, jakim jest kondensat (np. H_2O) [31].

Metoda ta ma wiele zastosowań, np. została wykorzystana do opracowania bezściekowej technologii produkcji nienasyconych poliesterów [36, 37], z których po

rozpuszczeniu w styrenie otrzymuje się konstrukcyjne żywice poliestrowe.

Ponieważ w procesie kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia nie wydziela się woda kondensacyjna, można się było spodziewać zmniejszenia podatności na wytrącanie hydrofilowych monomerów sulfonianowych użytych do syntezy wodorozcieńczalnych poliesterów.

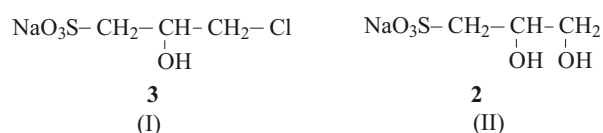
Celem niniejszej pracy było uzyskanie nowego typu bezstyrenowych, wodorozcieńczalnych żywic poliestrowych z wbudowanym hydrofilowym, alifatycznym monomerem sulfonianowym oraz allilowym monomerem sieciującym, w wyniku ich kopolimeryzacji z tradycyjnie stosowanymi do syntez nienasyconych poliesterów cyklicznymi monomerami. Wodorozcieńczalne żywice poliestrowe mogą znaleźć zastosowanie jako materiały powłokotwórcze utwardzane promieniowaniem UV w atmosferze powietrza. Udział grup alliloeterowych powoduje, że utwardzane powłoki wykazują odporność na inhibicję tlenową, a użycie alifatycznych monomerów sulfonianowych ogranicza ich żółknięcie.

CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

— Epichlorohydrynę (POCh, Gliwice) stosowano bez dodatkowego oczyszczania.

— Sól sodową kwasu 3-chloro-2-hydroksypropanosulfonowego (3) [wzór (I)] otrzymywano w reakcji epichlorohydryny z wodorosiarczanem(IV) sodu w środowisku wodnym zgodnie z procedurą opisaną w [28].



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

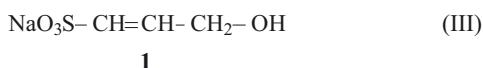
— Sól sodową kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego (2) [wzór (II)] syntezowano z soli sodowej 3 i węglanu potasu (POCh, Gliwice, cz.) w środowisku wodnym, w temp. 85 °C, zgodnie z procedurą opisaną w [28].

— Sód metaliczny, alkohol izopropylowy 96 % (POCh, Gliwice), alkohol etylowy 96 % (POCh, Gliwice), bezwodnik maleinowy 99 % (Aldrich), bezwodnik ftalowy techn. (Zakłady Azotowe Kędzierzyn S.A.), propa-1,2-diol cz. (POCh, Gliwice), eter allilowy trimetylopropanu [eter allilowy 2,2-bis(hydroksymetylo)butanolu] 98 % (Aldrich) hydroksytlenek monobutylocyny FASCAT 4100 (Elf Atochem), hydrochinon (POCh, Gliwice), fotoinicjator UV Irgacure 500 (CIBA Spezialitaten-chemie), środek poprawiający gładkość powłoki BYK

378 (BYK Chemie), środek odpieniający BYK 093 (BYK Chemie), Dowanol TPNB (eter *n*-butylowy glikolu tripropylenowego, Brenntag).

Synteza soli sodowej kwasu 3-hydroksy-1-propenosulfonowego (1)

W reaktorze o poj. 150 cm³ wyposażonym w chłodnicę zwrotną, dopływ gazu obojętnego, mieszadło magnetyczne i czynniki grzejny umieszczano 6,28 g (0,08 mola) izopropanolanu sodu w postaci 6-proc. roztworu alkoholowego (105,09 g roztworu alkoholu), do którego dodano 15,05 g (0,08 mola) soli sodowej 3. Proces prowadzono w temp. 40–45 °C przez 13 h [38]. Części lotne odparowano następnie pod próżnią w temp. 30 °C. Produkt oczyszczano od nieorganicznej soli ekstrahując gorącym DMF. Po odparowaniu DMF (np. za pomocą wyparki obrotowej) krystaliczny produkt przemywano acetonem, a następnie suszono pod zmniejszonym ciśnieniem w temp. 30 °C w ciągu ok. 10 h. Otrzymano 10,4 g soli sodowej (1) [wzór (III)], w postaci białych kryształów, z wydajnością 84,5 %.



niem w temp. 30 °C w ciągu ok. 10 h. Otrzymano 10,4 g soli sodowej (1) [wzór (III)], w postaci białych kryształów, z wydajnością 84,5 %.

Synteza poliestru z zastosowaniem soli sodowej 1 metodą kopolimeryzacji

Do reaktora o poj. 250 cm³ wyposażonego w płaszcz grzejny, chłodnicę zwrotną, mieszadło mechaniczne, czujnik temperatury i dopływ gazu obojętnego, wprowadzano 1,51 g (0,01 mola) soli sodowej 1, 13,26 g (0,14 mola) bezwodnika maleinowego, 20,02 g (0,14 mola) bezwodnika ftalowego, 9,42 g (0,05 mola) eteru allilowego trimetylopropanu, katalizator (chlorek litu) w ilości 0,1 % mas. oraz inhibitor (hydrochinon) w ilości 0,02 % mas. [39]. Zawartość reaktora podgrzewano do temp. 120 °C. Po ujednorodnieniu i schłodzeniu substratów do temp. 115 °C (przez ok. 1 h) wkraplano 25,04 g (0,27 mola) epichlorohydryny w ciągu następnych 3 h. Reakcję kontynuowano jeszcze przez ok. 2,5 h do chwili, gdy liczba kwasowa poliestru nie przekraczała 40 mg KOH/g.

Synteza poliestru z zastosowaniem soli sodowej 2 metodą kopolimeryzacji

Do reaktora o poj. 250 cm³ wyposażonego analogicznie jak w przypadku poprzedniej syntezy, wprowadzano 1,77 g (0,01 mola) soli sodowej 2, 0,95 g (0,01 mola) propano-1,2-diolu, 6,12 g (0,06 mola) bezwodnika maleinowego, 9,25 g (0,06 mola) bezwodnika ftalowego, 4,35 g (0,02 mola) eteru allilowego trimetylopropanu, katali-

zator (chlorek litu) w ilości 0,1 % mas. oraz inhibitor (hydrochinon) w ilości 0,02 % mas. [39]. Temperaturę w reaktorze podnoszono do 120 °C. Po homogenizacji substratów i schłodzeniu do temp. 115 °C (w ciągu ok. 1 h) wkraplano 11,56 g (0,12 mola) epichlorohydryny przez ok. 3 h. Reakcję kontynuowano jeszcze przez ok. 3 h do chwili, gdy liczba kwasowa poliestru była mniejsza niż 40 mg KOH/g.

Przygotowanie emulsji poliestrowych

Wodne emulsje poliestrowe otrzymywano w wyniku rozcieńczania wytworzonych hydrofilowych poliestrów wodą i intensywnego mieszania za pomocą mieszadła mechanicznego. Stężenie poliestru w uzyskanych emulsjach wynosiło 70–80 % mas. W celu poprawienia jakości otrzymywanych powłok, zwiększenia stabilności emulsji i większego jej rozcieńczenia, dodawano, w niewielkich ilościach (1–3 cz. mas. na 100 cz. mas. emulsji) TPNB — współrozpuszczalnik organiczny mający charakter środka koalescencyjnego.

Utwardzanie powłok z wodorozcieńczalnych emulsji poliestrowych

Wodne emulsje poliestrowe z dodatkiem 5 % mas. fotoinicjatora UV (przeznaczony specjalnie do aplikacji w wodnych kompozycjach polimerów utwardzanych promieniowaniem UV) nakładano na podłoże za pomocą aplikatora uzyskując grubości powłok 0,1–0,2 mm. Jako podłoże, w zależności od rodzaju badania, zastosowano szkło lub metal. Następnie próbki sezonowano przez 24 h i utwardzano promieniami UV w ciągu 420 s.

Utwardzanie powłok następowało w atmosferze powietrza bez konieczności stosowania ochronnego gazu obojętnego.

Metodyka badań

— Analizę ¹H NMR wykonano przy użyciu spektrometru Bruker 500 MHz, w temperaturze pokojowej, w D₂O.

— Lepkość oznaczano reometrem Bolin CVO-100, w układzie pomiarowym stożek—płytki CCP4⁰/20 mm lub CP4⁰/40 mm, w temp. 25 °C.

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

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

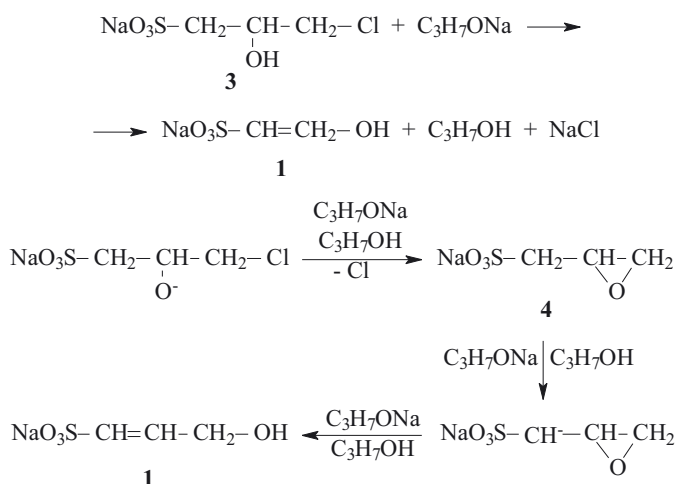
— Adhezję do podłoża powłok wyznaczano metodą siatki nacięć zgodnie z PN-EN ISO 2409. Podłoże stanowiły płytki szklane o wymiarach 100/100/5 mm. Mniejsza średnica sworzni odpowiada elastyczniejszej powłoce. Mniejszy parametr oznacza lepszą adhezję badanej powłoki do podłoża.

WYNIKI BADAŃ I ICH OMÓWIENIE

Hydrofilowe monomery sulfonianowe

Reakcje syntezy hydrofilowego monomeru sulfonianowego **1** ilustruje schemat A. Tworzenie się pochodnej **1** pośrednio dowodzi obecności w układzie niestrawnego produktu przejściowego (**4**).

W widmie ^1H NMR produktu reakcji (rys. 1) są widoczne sygnały pochodzące od protonów przy atomach węgla tworzących wiązanie nienasycone, w postaci charakterystycznych podwójnych dubletów trypletów



Schemat A. Otrzymywanie soli sodowej kwasu 3-hydroksy-1-propenosulfonowego (**1**) w reakcji soli sodowej kwasu 3-chloro-2-hydroksypropanosulfonowego (**3**) z izopropanolanem sodu

Scheme A. Preparation of sodium salt of 3-hydroxy-1-propenesulfonic acid (**1**) in the reaction of sodium salt of 3-chloro-2-hydroxypropanesulfonic acid (**3**) with sodium isopropanolate

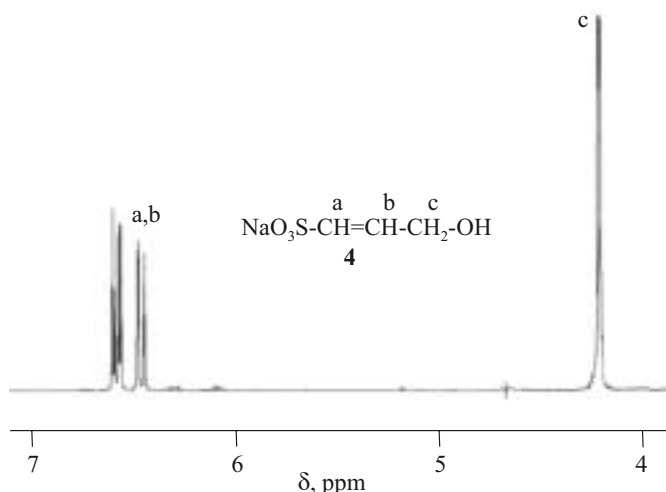
(6,5—6,7) oraz sygnał od protonów grupy CH_2 sąsiadującej z grupą hydroksylową (ok. 4,3 ppm).

^1H NMR (500 MHz, D_2O , 25 °C): δ (ppm) = 4,277 (q, $J = 2,0$ i $J = 4,0$ Hz, 2H, CH_2OH), 6,528 (dt, $J = 2,0$ i $J = 15,5$ Hz, 1H, CHSO_3Na), 6,650 (dt, $J = 4,0$ i $J = 15,5$ Hz, 1H, CHCH_2).

^1H NMR (500 MHz, DMSO-d_6 , 25 °C): δ (ppm) = 3,952 (m, 2H, CH_2OH), 4,838 (t, $J = 5,5$ Hz, 1H, CH_2OH), 6,112 (dt, $J = 4,5$ i $J = 15,3$ Hz, 1H, CHSO_3Na), 6,174 (dt, $J = 1,5$ i $J = 15,3$ Hz, 1H, CHCH_2).

Obecność soli **1** zaobserwowano również w produktach reakcji soli sodowej **3** ze słabszymi zasadami, takimi jak NaOH lub K_2CO_3 prowadzonej w temp. 22—25 °C [28].

Przebieg reakcji soli sodowej **3** z alkoholami sodu (etanolanem lub izopropanolanem) w środowisku alko-



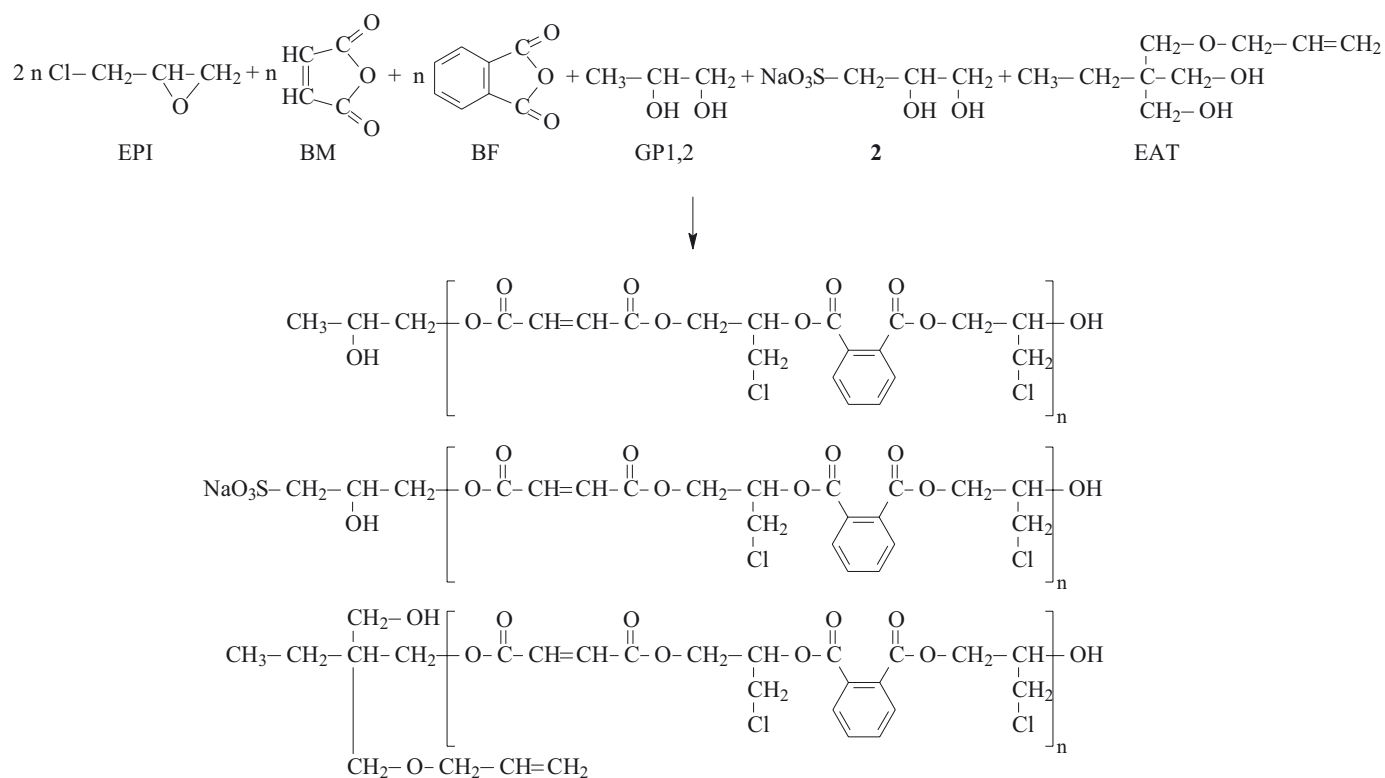
Rys. 1. Widmo ^1H NMR (500 MHz, D_2O) soli sodowej kwasu 3-hydroksy-1-propenosulfonowego (**1**)

Fig. 1. ^1H NMR spectrum of sodium salt of 3-hydroxy-1-propenesulfonic acid (**1**) (500 MHz, D_2O)

Tabela 1. Składy mieszanin reakcyjnych w syntezach wodorocieńczalnych poliesterów oraz symbole produktów^{*)}
Table 1. Compositions of reaction mixtures in the syntheses of water-thinnable polyesters and symbols of the products^{*)}

Lp.	Symbol poliestru	Substraty	Uwagi
1	D1	2 1,71 g, BM 5,88 g, BF 8,88 g, GP1,2 2,28 g (6,7 % mas.), EAT 4,18 g, EPI 11,11 g	homogeniczny poliester, otrzymano emulsję wodną
2	D2	2 1,78 g, BM 6,12 g, BF 9,25 g, GP1,2 0,95 g (2,8 % mas.), EAT 4,35 g, EPI 11,56 g	homogeniczny poliester, otrzymano emulsję wodną
3	E1	1 1,11 g, BM 13,61 g, BF 20,56 g, EAT 8,47 g, EPI 25,70 g	homogeniczny poliester, otrzymano emulsję wodną
4	E2	1 1,51 g, BM 13,26 g, BF 20,02 g, EAT 9,42 g, EPI 25,04 g	homogeniczny poliester, otrzymano emulsję wodną
5	E3	1 2,09 g, BM 12,72 g, BF 19,21 g, EAT 9,04 g, GP1,2 1,98 g (2,9 % mas.), EPI 25,02 g	homogeniczny poliester, otrzymano emulsję wodną
6	D3	2 1,80 g, BM 6,21 g, BF 9,37 g, GP1,2 0,48 g (1,4 % mas.), EAT 4,41 g, EPI 11,72 g	zbyt duży wzrost lepkości poliestru, problemy z otrzymaniem emulsji
7	E4	1 1,57 g, BM 13,72 g, BF 20,72 g, EAT 7,31 g, EPI 25,92 g	zbyt duży wzrost lepkości poliestru, problemy z otrzymaniem emulsji

^{*)} BM — bezwodnik maleinowy, BF — bezwodnik ftalowy, GP1,2 — propano-1,2-diol, EPI — epichlorohydryna, EAT — eter monoallilowy trimetylopropanu. D1, D2, D3 — poliesterzy zawierające 3,0 % mas. grup SO_3Na , E1 — poliester zawierający 1,0 % mas. grup SO_3Na , E2 — poliester zawierający 1,4 % mas. grup SO_3Na , E3 — poliester zawierający 1,9 % mas. grup SO_3Na , E4 — poliester zawierający 1,46 % mas. grup SO_3Na .



Schemat B. Otrzymywanie wodorozcieńczalnego poliestru metodą kopolimeryzacji z wykorzystaniem soli sodowej kwasu 2,3-dihydroksypropanosulfonowego (2)

Scheme B. Preparation of water-thinnable polyester in copolymerization with use of sodium salt of 2,3-dihydroxypropanesulfonic acid (2)

holowym badano w przedziale temperatury 40–85 °C. Podwyższenie temperatury reakcji do 80 °C spowodowało pojawienie się w produktach związków trudnych do identyfikacji i spadek zawartości pochodnej sulfonianowej 1.

Stosując etanolan sodu zamiast izopropanolanu sodu, niezależnie od czasu i temperatury prowadzenia syntezy, nie otrzymano produktu 1 z zadowalającą wydajnością. Osad wyodrębniony po syntezie soli sodowej 3 z C₂H₅ONa, prowadzonej w temp. 40–45 °C zawierał znaczne ilości nieprzereagowanego substratu.

Tradycyjne nienasycone poliestry, otrzymywane zarówno w wyniku polikondensacji jak i kopolimeryzacji są sieciowane za pomocą styrenu, który jest jednocześnie rozpuszczalnikiem polimeru. W przypadku produktów rozcieńczalnych wodą, ze względu na to, że woda nie jest rozpuszczalnikiem reaktywnym, w łańcuchu poliestru musi być obecny wbudowany monomer umożliwiający późniejsze sieciowanie polimeru.

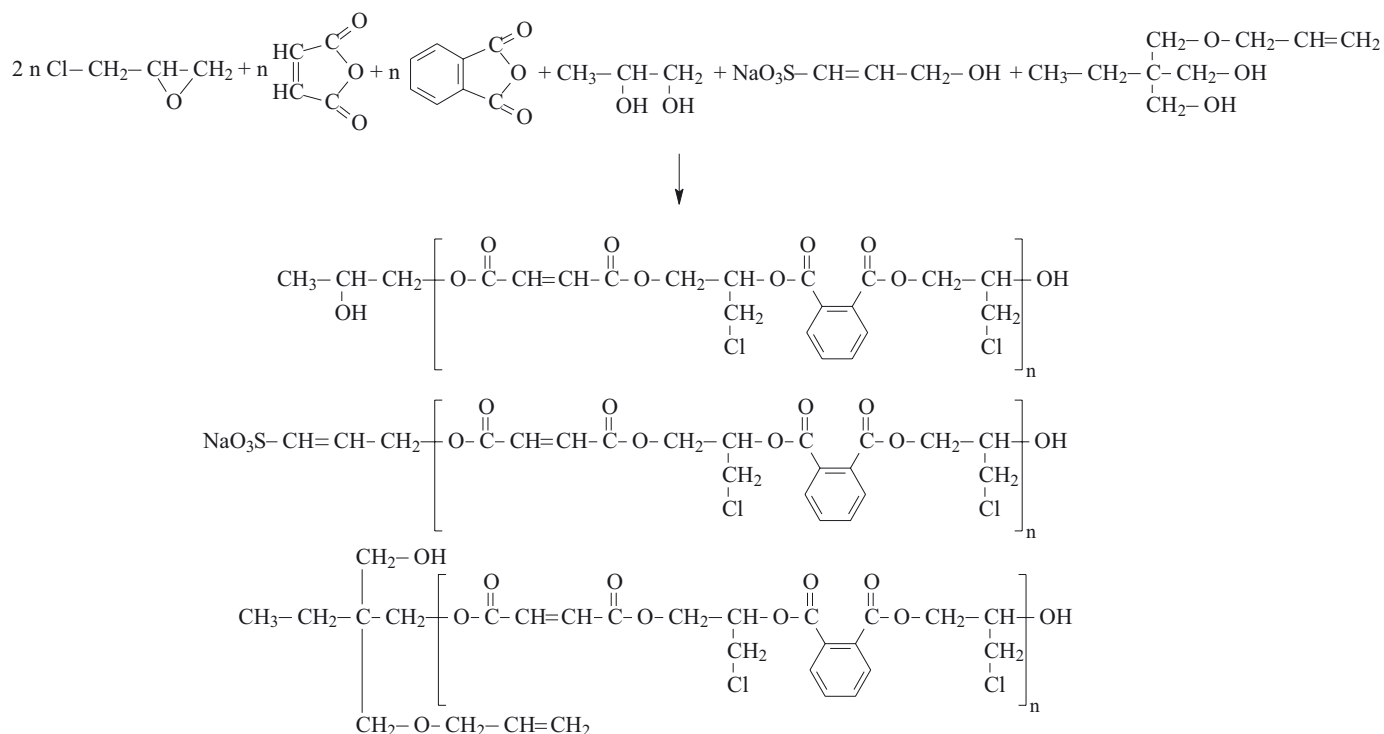
Wodorozcieńczalne poliestry

W tabeli 1 zestawiono składy mieszanin reakcyjnych w syntezie wodorozcieńczalnych poliestrów oraz symbole produktów.

Reakcje otrzymywania poliestru z wbudowanym monomerem sulfonianowym 2 przebiegają według schematu B. W jej wyniku nie generowała się woda, co

przyczyniło się do uzyskania homogenicznego układu reakcyjnego i homogenicznego poliestru z grupami sulfonianowymi. Optymalizacja warunków syntezy miała na celu uzyskanie poliestru rozcieńczalnego wodą, tworzącego stabilną emulsję oraz twarde, dobrej jakości powłoki. Istotny wpływ na ciężar cząsteczkowy poliestru miał stosunek molowy monomerów dihydroksylowych do reszty reagentów. Ważny również był wzajemny stosunek molowy monomerów dihydroksylowych, czyli propano-1,2-diolu soli sodowej 2 odpowiadającej za rozcieńczanie poliestru wodą oraz eteru allilowego trimetylopropanu, który dzięki obecności ugrupowania allilowego umożliwia sieciowanie poliestrowej powłoki. Zauważono, że wraz ze wzrostem stosunku molowego monomerów dihydroksylowych do reszty substratów (BM, BF, EPI) maleje ciężar cząsteczkowy poliestru, a zatem także jego lepkość. Przykładem jest tu poliester oznaczony symbolem D1 (por. tabela 1), wytworzony w warunkach stosunku monomerów hydroksylowych do reszty substratów 0,27 i charakteryzujący się mniejszą lepkością (380 Pa · s) niż poliester D2 o lepkości 840 Pa · s i wspomnianym stosunku wynoszącym 0,19. Poliestry o mniejszych lepkościach oraz większych zawartościach monomeru z ugrupowaniem sulfonianowym tworzą bardziej stabilne emulsje z większym udziałem wody.

W wyniku optymalizacji procesu syntezy ustalono, że poliester D2 otrzymany w podanym stosunku molowym reagentów (2:BM:BF:GP1,2:EAT:EPI jak



Schemat C. Otrzymywanie wodorocieńczalnego poliestru metodą kopolimeryzacji z wykorzystaniem soli sodowej kwasu 3-hydroksy-1-propenosulfonowego (1)

Scheme C. Preparation of water-thinnable polyester in copolymerization with use of sodium salt of 3-hydroxy-1-propenesulfonic acid (1)

0,16:1:1:0,2:0,4:2) okazał się zdolny do utworzenia stabilnej emulsji wodnej i powłok o dobrej jakości.

Opisaną metodą kopolimeryzacji otrzymywano wodorocieńczalne poliestry wykorzystując zamiast monomeru hydrofilowego 2, sól sodową kwasu 3-hydroksy-1-propenosulfonowego (1) zawierającą allilowe wiązanie nienasycone oraz grupę hydroksylową (schemat C). Jako alkohol monofunkcyjny monomer ten może być z powodzeniem zastosowany w syntezie poliestrów metodą kopolimeryzacji, pełniąc rolę regulatora ciężaru cząsteczkowego a jednocześnie dodatkowego terminalnego allilowego monomeru sieciującego.

W wyniku optymalizacji procesu ustalono, że stosunki molowe reagentów (1:BM:BF:EAT:EPI równe 0,07:1:1:0,4:2) w syntezie poliestru oznaczonego symbolem E2 umożliwiają utworzenie stabilnej emulsji wodnej i uzyskanie z niej dobrej jakości powłok (por. tabela 1).

Użycie w procesie kopolimeryzacji monomeru 1 zawierającego allilowe wiązanie nienasycone razem z eterem allilowym trimetylopropanu powinno zwiększyć stopień usieciowania powłok uzyskanych z otrzymanego poliestru. Podobnie jak poprzednio, istotnym okazał się dobór stosunków molowych monomerów z udziałem ugrupowań hydroksylowych do reszty reagentów (epichlorohydryny, bezwodnika maleinowego, bezwodnika ftalowego).

Syntezywane z zastosowaniem soli sodowej 1 wodorocieńczalne poliestry, wykazywały zbliżone zawar-

tości eteru allilowego trimetylopropanu i mniejsze udziały ugrupowań sulfonianowych niż poliestry otrzymywane z wykorzystaniem soli sodowej 2.

Ponieważ w toku kopolimeryzacji nie następowało wytrącanie się monomerów sulfonianowych w niepolarnym środowisku reakcji to syntezy można było prowadzić jednoetapowo, w odróżnieniu od metody kondensacyjnej, w której było konieczne podzielenie procesu na dwa etapy.

Właściwości utwardzonych powłok

Dzięki wbudowanym w łańcuch poliestru monomerom sieciującym z grupami allilowymi, podczas utwardzania powłok z wytworzonych wodorocieńczalnych poliestrów nie występowało zjawisko inhibicji tlenowej. Tabela 2 przedstawia wybrane właściwości powłok uzyskanych po utwardzeniu wodnych emulsji poliestrowych.

Wpływ na twardość powłok wywiera przede wszystkim gęstość usieciowania poliestru, uzależniona od jego ciężaru cząsteczkowego, udziału w łańcuchu monomeru z ugrupowaniem allilowym, zawartości fotoinicjatora UV i czasu naświetlania promieniami UV. Powłoki o twardościach przekraczających 300 uzyskano z poliestrów serii E. Nienasycony monomer sulfonianowy 1 użyty w tym przypadku do hydrofilizacji zawiera oprócz grupy sulfonianowej i hydroksylowej wiązanie

nienasycone, a to, jak już wspomniano, umożliwia uzyskanie większej gęstości usieciowania takich powłok w porównaniu z gęstością usieciowania powłok wytworzonych z poliestrów serii **D**, do syntezy których wykorzystano monomer sulfonianowy **2**. Twardości pokryć z utwardzonych emulsji wodnych poliestrów **E** są nawet porównywalne z twardościami powłok otrzymywanych z rozpuszczalnikowych lakierów poliuretanowych [40, 41].

T a b e l a 2. Wybrane właściwości utwardzonych powłok otrzymanych z wodnych emulsji poliestrowych

T a b l e 2. Selected properties of cured coatings based on aqueous emulsions of polyesters obtained

Lp.	Symbol poliestru	Grubość powłoki mm	Twardość Persoza liczba wahniec	Elastyczność powłoki (średnica sworznia w mm) ¹⁾	Adhezja powłoki do szkła (parametry siatki nacięć)	
					po nacięciu	po odpieniu taśmy
1	D1	0,1	150±4	—	4	5
2	D1	0,2	125±2	—	—	—
3	D2	0,1	190±2	—	3	4
4	D2	0,2	170±3	5	—	—
5	E1	0,1	312±5	—	2	3
6	E1	0,2	282±5	—	2	3
7	E2	0,1	250±4	—	1	3
8	E2	0,2	220±2	12	—	—
9	E3	0,1	210±5	—	0	0
10	E3	0,2	190±4	—	0	0

¹⁾ Zastosowanie w badaniach sworznia średnicy większej niż podana w tabeli powodowało gęsto występujące pęknięcia powłoki poprzedzające jej odchodzić od podłoża.

Powłoki wykonane z poliestrów **D** były bardziej elastyczne niż z poliestrów **E**. Natomiast wszystkie badane powłoki charakteryzowały się bardzo dobrą adhezją do metalu i pomimo powstających pęknięć nie odpadały od podłoża.

Najlepszą adhezję do szkła wykazywały powłoki wytworzone z poliestru **E3**. W przypadku **E1** i **E2** adhezja powłok do szkła była mniejsza. Obserwowane różnice mogą wynikać z odmiennych gęstości usieciowania poliestrów, zależnych, jak już wspomniano, od ich ciężarów cząsteczkowych i lepkości (**E1** = 4100, **E2** = 1250, **E3** = 95 Pa · s) regulowanych na drodze zmiany stosunku monomerów hydroksylowych do reszty substratów (**E1** = 0,10, **E2** = 0,12, **E3** = 0,18). W odniesieniu do poliestrów o większych ciężarach cząsteczkowych wpływ na zmniejszenie się ich adhezji do podłoża ma również mniejsza zawartość grup końcowych w łańcuchu.

Dobrej jakości powłoki do drewna uzyskano modyfikując wodne emulsje poliestrowe dodatkami: poprawiającą gładkość (BYK-093) i odpieniającą (BYK-378). Po naniesieniu pierwszej warstwy, w ciągu 24 h sezonowania próbki następowało odparowanie wody i kształtowanie się powłoki, następnie наносzono drugą war-

stwę i sezonowano 24 h. Powłoki utwardzono promieniowaniem UV w obecności 5 % mas. fotoinicjatora przez 400 s. Otrzymano powłoki o dużych twardościach, charakteryzujące się równą, błyszczącą powierzchnią.

PODSUMOWANIE

Opracowany sposób syntezy wodorozcieńczalnych poliestrów z hydrofilowymi grupami sulfonianowymi i wbudowanym allilowym monomerem sieciującym metodą jednoetapowej kopolimeryzacji z otwarciem pierścienia charakteryzował się stosunkowo krótkim czasem przebiegu i nie wymagał stosowania wysokiej temperatury. Nie obserwowano też wytrącania się monomerów hydrofilowych w środowisku reakcji.

Z syntetyzowanych poliestrów sporządzono wodne emulsje a z nich utwardzone powłoki o dobrych właściwościach — twardości, elastyczności i adhezji do podłoża. Procesowi utwardzania nie towarzyszyło zjawisko inhibicji tlenowej oraz emisji szkodliwych związków (np. lotnych amin — co ma miejsce w przypadku produktów gdzie jako ugrupowanie hydrofilowe stosowane są grupy karboksylanowe).

Otrzymane bezstyrenowe wodorozcieńczalne nienasycone żywice poliestrowe (opisane w niniejszej i w cz. I publikacji) mają możliwość szerokiego zastosowania. W zależności od receptury i metody otrzymywania nienasyconych żywic poliestrowych zawierających hydrofilowe ugrupowania sulfonianowe można uzyskać z nich powłoki o różnych właściwościach (twardości, elastyczności, adhezji do podłoża) odpowiednich dla określonego zastosowania. Użycie w syntezie substratów typowych dla nienasyconych poliestrów stwarza korzystną możliwość wykorzystania do ich produkcji typowych instalacji przemysłowych.

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

LITERATURA

1. Freier H. J., Bendszus O., Frank W.: *Polym. Paint Colour J.* 1980, **6**, 625.
2. Kłosowska-Wońkiewicz Z.: *Polimery* 1975, **20**, 4.
3. Stuchlik F., Smutny I., Toman P.: *Slevarenstvi* 1966, **14**, 472.
4. Kosińska M., Kłosowska-Wońkiewicz Z.: *Polimery* 1983, **28**, 151.
5. Bae S., Jo N.: *Korean Polym. J.* 2001, **9**, 332.
6. Klein D. H., Jorg K.: *Prog. Org. Coat.* 1997, **32**, 119.
7. Rokicki G., Łukasik L., Florjańczyk Z.: *Chemik* 1994, **10**, 249.
8. Lipińska D., Rupa W.: *Polimery* 1988, **33**, 126.
9. Jung S. J., Lee S. J., Cho W. J., Ha C. S.: *J. Appl. Polym. Sci.* 1998, **69**, 695.
10. *Pat. pol.* 170 220 (1996).

11. Saravari O., Phapant P., Pimpan V.: *J. Appl. Polym. Sci.* 2005, **96**, 1170.
12. Shikha D., Kamani P. K., Shukla M. C.: *Prog. Org. Coat.* 2003, **47**, 87.
13. Gunduz G., Khalid A. H., Mecidoglu A., Aras L.: *Prog. Org. Coat.* 2004, **49**, 259.
14. Esser R. J., Devona J. E., Setzke D. E., Wagemans L.: *Prog. Org. Coat.* 1999, **36**, 45.
15. Wirpsza Z.: „Poliuretany — Chemia, technologia i zastosowanie”, WNT, Warszawa 1991, str. 135—136, 159—169, 266—277.
16. Jankowski P., Rokicki G.: *Polimery* 2009, **54**, 618.
17. *Pat. USA* 6 861 468 (2005).
18. *Pat. USA* 6 576 717 (2003).
19. *Pat. USA* 4 073 777 (1978).
20. *Pat. USA* 5 070 179 (1991).
21. *Pat. USA* 4 340 519 (1982).
22. *Pat. USA* 4 939 233 (1990).
23. *Pat. USA* 7 115 686 (2006).
24. *Pat. USA* 4 990 593 (1991).
25. *Pat. USA* 4 804 719 (1989).
26. *Pat. USA* 4 525 524 (1985).
27. *Pat. USA* 5 679 724 (1997).
28. Jankowski P., Rokicki G., Kicko-Walczak E.: *Polimery* 2004, **49**, 757.
29. Czub P., Bończa-Tomaszewski Z., Penczek P., Pielichowski J.: „Chemia i technologia żywic epoksydowych”, WNT, Warszawa 2002, str. 21—35, 125—212, 353—393.
30. Królikowski W., Kłosowska-Wońkiewicz Z., Penczek P.: „Żywic i laminaty poliestrowe”, WNT, Warszawa 1986, str. 37—44.
31. Hajek Z., Mleziva J.: *Plaste Kautschuk* 1973, **20**, 410.
32. Hajek Z., Mleziva J., Mach M.: *Plaste Kautschuk* 1983, **30**, 241.
33. Łukaszczyk J., Jaszcz K.: *React. Funct. Polym.* 2000, **43**, 25.
34. Łukaszczyk J., Jaszcz K.: *Polimery* 2008, **53**, 176.
35. Penczek P., Cynkowska G.: *Polimery* 1976, **21**, 150.
36. Kicko-Walczak E., Kłosowska-Wońkiewicz Z., Szilke B.: *Polimery* 1975, **20**, 421.
37. Kłosowska-Wońkiewicz Z., Kicko-Walczak E.: *Polimery* 1982, **27**, 18.
38. *Pol. zgłosz. pat.* 377 646 (2005).
39. *Pol. zgłosz. pat.* 388 438 (2009).
40. Materiały reklamowe Sopur Sp. z o.o. Bydgoszcz 2007.
41. Materiały reklamowe Fabryki Farb i Lakierów „Śnieżka” S.A. Lubzina 2007.

Otrzymano 7 I 2009 r.