

the system. The promising area for further study of the rheological patterns of aqueous suspensions behavior of mineral fillers was outlined. This is the establishment of dependence between the size of hydration shell of particles and the stability of aqueous suspensions

Keywords: *rheological behavior, talc, sedimentation, size of particles, water dispersions, concentration*

Розроблено новий спосіб одержання пропандіолсульфокислоти шляхом взаємодії епіхлоргідрину і сульфату натрію при мольному співвідношенні 1:1 при температурі 95-100⁰С. Продукт реакції легко виділяється після проведення азеотропної сушки. Вихід продукту становить 98%

Ключові слова: епіхлоргідрин, сульфат натрію, пропандіолсульфокислота

Разработан новый способ получения пропандиолсульфокислоты путем взаимодействия эпихлоргидрина и сульфата натрия при мольном соотношении 1:1 при температуре 95-100⁰С. Продукт реакции легко выделяется после проведения азеотропной сушки. Выход продукта составлял 98%

Ключевые слова: эпихлоргидрин, сульфатнатрия, пропандиолсульфокислота

УДК 661.185 – 322.5.723.13.094.382.25.

ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ЭПИХЛОРГИДРИНА И СУЛЬФИТА НАТРИЯ

В.З. Маслош

Доктор технических наук, профессор, заведующий кафедрой
Кафедра технологии высокомолекулярных соединений*

Контактный тел.: (064) 535-15-84, 050-851-03-11

E-mail: masloshVZ@mail.ru

Е.В. Бурлуцкая

Аспирант*

Контактный тел.: 066-826-50-45

E-mail: burluczka1987@mail.ru

О.В. Маслош

Кандидат химических наук, доцент**

Контактный тел.: 095-164-85-91

Н.Н. Алексеева

Аспирант*

Контактный тел.: 066-917-29-62

E-mail: natalinik2000@mail.ru

Г.А. Клименко

Кандидат технических наук

*Институт химических технологий

**Технологический институт

Восточноукраинский национальный университет им. В.Дала
ул. Ленина, 31, г. Рубежное, Луганская область, Украина, 93010

1. Введение

В развитии лакокрасочной промышленности Украины наблюдается тенденция увеличения выпуска красок на водной основе и уменьшение доли органодисперсных красок [1]. Несомненным преимуществом вододисперсионных лакокрасочных материалов по сравнению с органодисперсными является отсутствие загрязнения окружающей среды органическими легко летучими соединениями, отсутствие запаха, технологические преимущества по пожаро- и взрывоопасности [2]. В литературе описаны водорастворимые пленкообразователи различных классов – полимеризационные [1], поликонденсационные эпоксидные [3]. Промышленный интерес представляют водорастворимые полиэфирные связующие на основе трехатомных спиртов и ди-

или трикарбоновых кислот [4]. Водорастворимые полиэфирные связующие получают поликонденсацией с участием либо спиртов, содержащих сульфогруппы [5], либо сульфодикарбоновых кислот [6].

Удобным мономером для синтеза водорастворимых полиэфирных смол является пропанхлоргидрин-2-сульфокислота, которая легко образуется при взаимодействии эпихлоргидрина и бисульфата натрия [7].

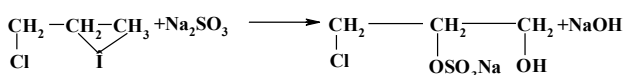
2. Цель работы

Целью настоящей работы является изучение взаимодействия эпихлоргидрина и сульфата натрия. Из литературных данных известно, что при взаимодействии эпихлоргидрина и сульфата натрия образуется пропан-гидринсульфокислота [8]. Достоверных данных

о раскрытии эпоксидного кольца при взаимодействии эпихлоргидрина и сульфита натрия в литературе не приводятся. Нам представлялось интересным изучить возможность получения пропандиолсульфоукислоты, которая также как и пропанхлорсульфоукислота, является би-функциональным мономером, но не содержит атома хлора в своем составе.

3. Методы и результаты исследований

В трехгорлую колбу емкостью 250 мл, снабженную мешалкой, термометром и обратным холодильником, загружали 0,13 моль эпихлоргидрина и такое же мольное количество сульфита натрия, предварительно растворенного в 65 мл воды. Исходя из уравнения реакции 1.



Реакция 1- Взаимодействие эпихлоргидрина и сульфита натрия

В процессе протекания реакции выделяется едкий натр, и реакция сопровождается выделением тепла и значительным разогревом реакционной массы. Во избежание сильного разогрева и выброса реакционной массы скорость прибавления раствора сульфита натрия регулировали таким образом, чтобы температура в колбе не превышала 30°C. Кроме того, реакционную колбу в процессе синтеза помещали в ледяную баню.

Процесс взаимодействия эпихлоргидрина и сульфита натрия контролировали по количеству выделившейся щелочи, исходя, из содержания которой судили о степени превращения эпихлоргидрина. Экспериментальные данные о степени превращения эпихлоргидрина представлены на рис. 1.

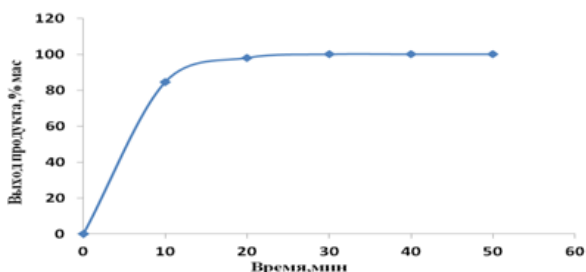


Рис. 1. Зависимость выхода пропансульфоукислоты от времени при температуре 30°C

Как видно из экспериментальных данных, взаимодействие эпихлоргидрина и сульфита натрия происходит практически за 30 мин.

Строение полученного продукта устанавливали при помощи инфракрасных спектров. ИК спектры полученного продукта приведены на рис. 2.

Известно, что при взаимодействии эпихлоргидрина и сульфита натрия возможно образование двух продуктов - 1,3-пропанхлоргидринсульфоукислоты и 1,2-пропанхлоргидринсульфоукислоты.

Исходя из электронного строения эпихлоргидрина, влияния метильной группы обладающей положитель-

ным индукционным эффектом и литературных данных [8] следует ожидать образования 1,3-пропанхлоргидринсульфоукислоты.

По данным ИК спектров в продукте находятся валентные колебания валентные колебания связей S=O - 1150 - 1250 см⁻¹, валентные колебания связи S-O - 1050 см⁻¹, деформационные колебания связи C-Cl -810 см⁻¹. В ИК спектре наблюдается полоса 1030 см⁻¹, соответствующая колебаниям первичной гидроксильной группы [9]. Однако полоса поглощения 1050 см⁻¹ может быть отнесена и к колебаниям вторичного гидроксила, и к колебаниям сульфогруппы, имеющей полосы поглощения в области 1040-1060 см⁻¹.

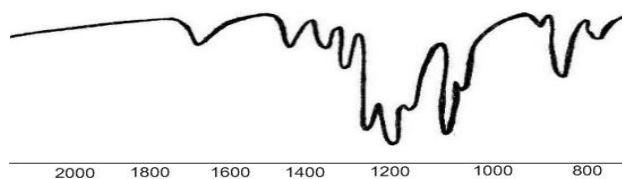


Рис. 2. ИК спектр продукта взаимодействия эпихлоргидрина и сульфита натрия

Для дифференциации полос было проведено дейтерирование образца продукта. Спектр дейтерированного образца приведен на рис. 3.

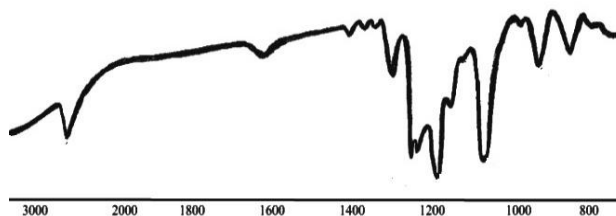
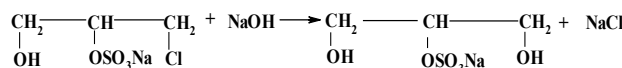


Рис. 3. ИК спектр продукта взаимодействия эпихлоргидрина и сульфита натрия после дейтерирования

В спектре дейтерированного образца исчезает полоса 1030 см⁻¹, характерна для гидроксильной группы и появляется новая полоса 2495 см⁻¹, которая может быть отнесена к связи кислород - дейтерий. Так как полоса 1050 см⁻¹ не исчезает после дейтерирования, можно считать, что вторичный гидроксил в продукте отсутствует. Аналогичные результаты получены в работе [7] при изучении реакции эпихлоргидрина и бисульфита натрия.

При дальнейшем нагревании реакционной массы продуктов взаимодействия эпихлоргидрина и сульфита натрия происходит гидролиз атома хлора с образованием 1,3-диоксипропансульфоукислоты.

Исходя из уравнения реакции 2.



Реакция 2 - Образование 1,3-диоксипропансульфоукислоты

Реакция протекает довольно легко при повышении температуры и заканчивается в течение часа при температуре 100°C, что видно на рисунке 4.

При температуре синтеза до 60⁰С наблюдается низкий выход продукта, порядком 50%. Повышение температуры до 100⁰С способствует повышению выхода пропандиолсульфокислоты до 99%.

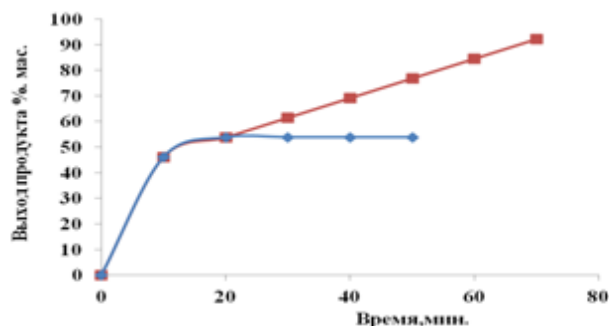


Рис. 4. Зависимость выхода пропансульфокислоты от времени при температуре 60-100⁰С

Увеличение количества сульфита натрия эпихлоргидрина даже до пятикратного количества

не вызывает заметного увеличения выхода продукта, поэтому целесообразно проводить синтез при эквимолекулярном соотношении. Определенные трудности возникают при извлечении пропандиолсульфокислоты после завершения процесса.

Продукт обладает высокими адгезионными свойствами к стеклу и является монолитом, поэтому последнюю стадию синтеза мы проводили в среде бензола, который поддерживает удобную консистенцию реакционной массы. Для отгонки воды мы использовали азеотропную сушку, в этом случае после отгонки воды образуется реакционная масса, которую легко передать на стадию фильтрации.

Продукт сушили в вакуум шкафу при температуре не более 100⁰С.

4. Выводы

Полученный продукт характеризуется высокой температурой плавления 300⁰С, он хорошо растворим в воде и практически не растворим в среде органических растворителей. Выход продукта составляет 99%.

Литература

1. Т. Караваев. Краски на основе растворителей по-прежнему доминируют. Европейский журнал покрытий.
2. Верхованцев В. В. Водные краски на основе промышленных полимеров. Л. Химия. Ленинградское отделение. 1968 – 268 с.
3. Патент 19997 (Япония). Способ получения водорастворимых эпоксидных смол. РЖХим. 1988, 23С289П.
4. Охрименко И.С., Верхованцев В.В. Химия и технология пленкообразующих веществ. Л. Химия. Ленинградское отделение, 1966, 318 с.
5. Pat. 1418975 (GB) Water-soluble sulphonated polyesters (Rhont-Droqil). Publ/ in Abstr. 1975. № 4526.
6. Патент 53-13397 (Япония). Ионный водорастворимый полиэфир. Опубл. 10.05.78. РЖХим, 1979, ИСТ670П.
7. Маслош В. З., Изынеев А. А., Мякухина В. Т. О взаимодействии эпихлоргидрина с бисульфитом натрия. Известия вузов СССР. Химия и химическая технология. 1977, т. 20, №7, с 1138-1043.

Abstract

The article studied the interaction of epichlorohydrin and sodium sulfite in contrast to the known reaction of epichlorohydrin with sodium bisulfite. It is known that the reaction of epichlorohydrin and sodium sulfite entails the formation of two products: 1,3 or 1,2 propanechlorhydrinsulfonic acids.

As the reaction proceeds, caustic soda segregates, and the reaction is accompanied by heat discharge. The process of interaction of epichlorohydrin and sodium sulfite was supervised as to the amount of alkali released, from the content of which we judged the degree of conversion of epichlorohydrin. With further heating of the reaction mass of epichlorohydrin and sodium sulfite products we observed the hydrolysis of the chlorine atom with the formation of 1,3-dihydroxypropanesulfonic acid. It was found that the optimum molar ratio constitutes 1:1 and maximum temperature constitutes 100⁰C. The yield of the reaction product was 99%, melting temperature was 300⁰C.

Keywords: epichlorohydrin, sodium sulfite, propanediolsulfonic acid