

ČISTÉ ASPARTÁTY PRO VYSOCE ODOLNÉ NÁTĚROVÉ HMOTY

JIŘÍ PODEŠVA, MARTIN HRUBÝ, OLGA TRHLÍKOVÁ, MIROSLAVA DUŠKOVÁ
SMRČKOVÁ a DANA CHMELÍKOVÁ

Ústav makromolekulární chemie Akademie věd České republiky, v.v.i., Heyrovského nám. 2, 162 00 Praha 6
podesva@imc.cas.cz

Došlo 20.9.17, přijato 6.11.17.

Klíčová slova: nátěrové hmoty, aspartáty, diethyl-maleát, diethyl-fumarát, cyklohexylamin

Úvod

N-substituované deriváty esterů kyseliny asparagové představují důležitou výchozí látku pro výrobu vysoce odolných nátěrových hmot¹, které se poněkud nepřesně označují jako polyaspartátové. Ty vznikají reakcí sekundární aminové skupiny *N*-substituovaného aspartátu s látkami, nesoucími skupiny isokyanátové. V technologii

vysoce odolných povlaků je nutné, aby vznikly trojrozměrné sítě, a proto reakční složky musí mít odpovídající funkčnost: látky, které lze zjednodušeně označit jako bis-aspartáty, a které vznikají aza-Michaelovou adicí symetrických nebo asymetrických primárních diaminů na maleáty, tedy reagují s látkami, obsahujícími v průměru více než dvě NCO skupiny v molekule. V takto vytvořených sítích vzniká močovinová vazba – dá se tedy (zjednodušeně) hovořit o polymočovinách (schéma 1).

Vzniklé sítě mají značnou pevnost a chemickou odolnost. Jako podstata nátěrových hmot vynikají rychlým vytvrzováním a universalitou při volbě způsobu nanášení. Pokud látky ve schématu 1 jsou alifatické povahy, je síť stabilní na světle, s výjimkou zmíněnou dále. Sítě vznikající reakcí aminů s isokyanáty jsou také méně škodlivé pro lidské zdraví a životní prostředí, protože – na rozdíl od polyurethanových systémů – nevyžadují při svém vzniku přítomnost katalyzátorů na bázi cínu a díky nižší viskozitě reakčních složek pro aplikaci vyžadují méně organických rozpouštědel, čímž splňují požadavky současné evropské legislativy upravující povolený obsah těkavých rozpouštědel v nátěrových hmotách, tzv. VOC Solvents Emissions Directive². Polymočovinové sítě na bázi aspartátů tak mohou v technologii ochranných povlaků nahradit v současnosti používané kvalitní polyurethanové termosety.

V současné době se tyto nové nátěrové hmoty začínají prosazovat tam, kde jsou vysoké nároky na kvalitu a dlouhodobou ochrannou funkci, např. proti korozi. Používají se

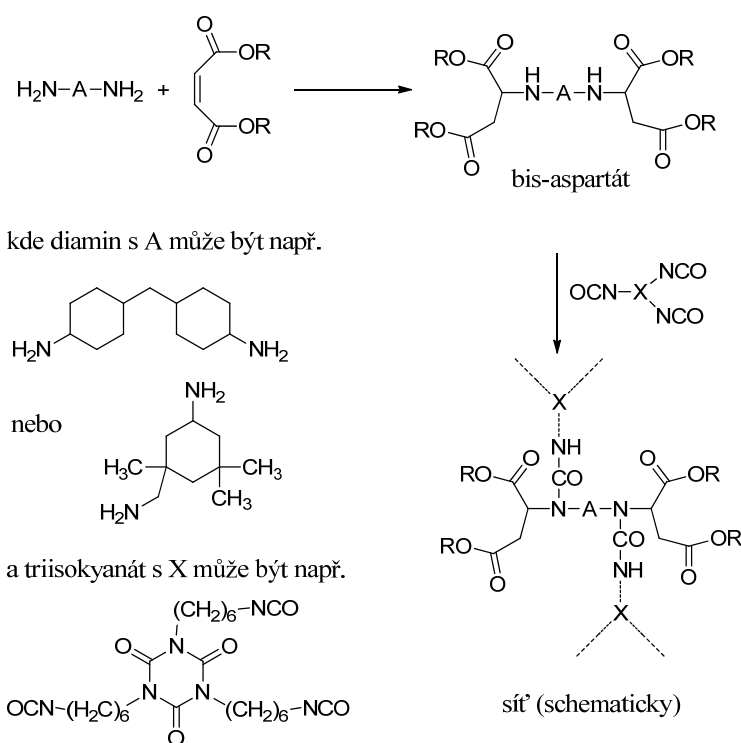


Schéma 1. Tvorba trojrozměrné polyaspartátové sítě

např. jako nátěry betonových konstrukcí, podlah, dopravních zařízení včetně karoserií aut apod. Díky odolnosti vůči povětrnosti a solím je lze aplikovat všude tam, kde je nátěr vystaven mořské vodě nebo jejímu aerosolu, např. u lopatek větrných elektráren umístěných v moři. Literatura, týkající se této oblasti techniky, je velmi bohatá a v naprosté většině patentová^{3,4}.

Již velmi dlouho je známo, že aza-Michaelova adice aminů na maleáty (viz schéma 1) je doprovázena isomerizací *Z*-C=C vazby na *E*-, tj. že souběžně s aspartáty vznikají fumaráty, kde amin formálně působí jako katalyzátor^{5,6}. Předpokládá se vznik přechodového komplexu amin-maleát⁷, který se buď rozpadá na amin a fumarát nebo se přeměňuje na aspartát. Protože fumarát jen velmi neochotně reaguje s aminem, ve výsledných adičních produktech je vždy přítomno určité množství (řádově několik procent) nezreagovaného fumarátu. To má ten nepříznivý technologický dopad, že adiční produkty postupně na vzduchu žloutnou. Dosud se nedaří nalézt podmínky a katalyzátory, které by zbývajícímu fumarátu usnadnily adici aminu a tím zabránily změně barvy produktu.

Cílem této práce bylo proto nalézt způsob, jak jednoduše odstranit z reakční směsi fumarát a případně i další nežádoucí příměsi, např. nadbytečný amin, jehož postupnou reakcí se vzdušným kyslíkem může rovněž dojít k nežádoucí změně barvy produktu. Jako model jsme zvolili reakci cyklohexylaminu (CHXA) a diethyl-maleátu (DEM), jejímž hlavním produktem je diethylester kyseliny *N*-cyklohexylasparagové (NCHADE). CHXA byl vybrán jako jednoduchý amin s objemným substituentem, simulujícím reálnou situaci vyskytující se v praxi. Na schématu 2 je znázorněn přehled reakcí, které v tomto systému simultánně probíhají.

Experimentální část

Příprava diethylesteru kyseliny *N*-cyklohexylasparagové

15,2 g (88,3 mmol) diethyl-maleátu (DEM) bylo rozpuštěno v 10,4 ml butyl-acetátu (BuAc) a k tomuto rozto-

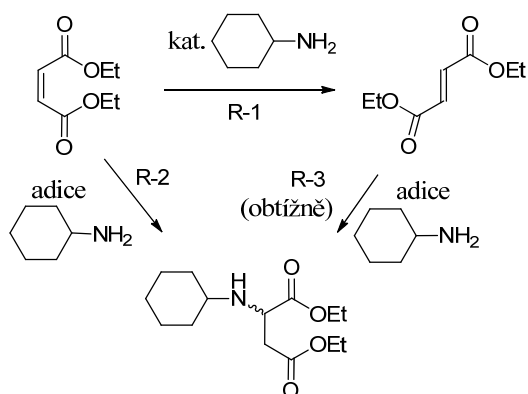


Schéma 2. Reakce diethylmaleátu a cyklohexylaminu. R-1 odpovídá isomerizaci, R-2 a R-3 aza-Michaelově adici

ku bylo přidáno 8,73 g (88,0 mmol) cyklohexylaminu (CHXA). Reagující směs byla míchána pod dusíkovou atmosférou 72 h při laboratorní teplotě a pak 3 h při 60 °C. Většina BuAc pak byla odpařena za vakua, vzniklý odparek (**A**, 11,7 g včetně zbytku BuAc) byl skladován pod dusíkem při 5 °C a používán k dalším pokusům. Takto získaný diethylester kyseliny *N*-cyklohexylasparagové (NCHADE) obsahoval dle GC/MS cca 9 hm.% diethyl-fumarátu (DEF) vzniklého isomerizací DEM.

Odstraňování diethyl-fumarátu ze směsi **A**

K části směsi **A** (10,67 g), která obsahuje cca 9,07 g (33 mmol) NCHADE, bylo přidáno 2,5 g (18 mmol) kyseliny citronové (mírný molární nadbytek oproti ekvivalentu) rozpuštěné ve 100 ml vody. Vzniklý turbidní roztok byl extrahován cyklohexanem (4 × 30 ml) a tyto extrakty byly spojeny. K vyčířené vodné fázi byl přidáván nasycený vodný roztok Na₂CO₃, až bylo dosaženo mírně alkalické reakce. Pak byla vodná fáze extrahována toluenem (4 × 30 ml) a extrakty byly spojeny. Spojené cyklohexanové i spojené toluenové extrakty byly separátně vysušeny bezvodým Na₂SO₄. Po odpaření rozpouštědel extrakty poskytl 5,06 g, resp. 6,78 g odpareků, které byly podrobeny GC/MS analýze.

Příprava modelové směsi **B**

K části směsi **A** (2,75 g) bylo přidáno 0,58 g (5,8 mmol) CHXA, čímž obsah CHXA dosáhl 17 hm.%.

Odstraňování CHXA ze směsi **B**

Ke 3,33 g směsi **B** bylo přidáno 3,05 g (20,0 mmol) kyseliny 4-formylbenzoové (FBA, cca 3,5násobný molární nadbytek vzhledem k CHXA) a 23 ml anisolu. Vzniklá suspenze byla míchána a zahřívána na 60 °C pod dusíkem. Pak byl přidáván po malých dávkách ethanol, dokud se suspenze nevyčířila (celkem asi 11 ml). Vzniklý roztok byl při téže teplotě zahříván 180 min. Po ochlazení na laboratorní teplotu byl roztok přenesen do děličky a k němu bylo přidáno 40 ml nasyceného roztoku Na₂CO₃. Dále byla po malých dávkách přidávána voda, až se vysrážený Na₂CO₃ právě rozpustil. Po oddělení vodné vrstvy byla organická fáze extrahována nasyceným roztokem Na₂CO₃ (4 × 30 ml). Organická fáze byla přefiltrována přes papírový filtr a rozpouštědla byla odpařena za vakua. Odparek byl roztrpán se směsí dichlormethanu a vody; po oddělení fází byla vodná fáze ještě extrahována dichlormethanem (2 × 20 ml). Spojené organické extrakty po zahuštění poskytl 2,7 g odpareku (výtěžek 98 %).

Plynová chromatografie s hmotnostní detekcí (GC/MS)

GC/MS analýza byla provedena na plynovém chromatografu Perkin Elmer Clarus 680 spojeném s hmotnostním spektrometrem Perkin Elmer Clarus SQ 8 T. Byla

použita kapilární kolona DB-35MS, 30 m, 0,25 mm, 0,25 μm . Teplotní gradient začínal na teplotě 70 °C po dobu 2 min, následoval nárůst teploty rychlostí 10 °C/min do 340 °C a tato teplota byla udržována do konce analýzy. Teplota injektoru byla 300 °C. Jako nosný plyn bylo použito helium o průtoku 1,0 ml min⁻¹. Pro GC/MS detekci byla použita elektronová ionizace s ionizační energií 70 eV, teplotou iontového zdroje 200 °C, měřicím hmotnostním rozsahem m/z 15–620 a teplotou interface 200 °C. Vzorek byl nastříkovan v objemu 0,1 a 0,5 μl v režimu split, splitovací poměr byl 1:299. K vyhodnocení chromatogramů byly využity plochy píků.

Výsledky a diskuse

Na schématu 3 je uveden přehled separačních postupů, popsanych v Experimentální části a diskutovaných

níže. Pokud je to potřeba, obě procedury, tj. jak odstranění DEF, tak odstranění cyklohexylaminu, je možné provést na témže vzorku po sobě.

V následujících tabulkách nejsou uvedeny některé minoritní sloučeniny nalezené ve směsích (v množstvích většinou výrazně pod 1 % a jejichž přítomnost vzhledem k jejich struktuře není pro lakařské aplikace na závadu), buď jako nečistoty ze vstupních reaktantů nebo jako vedlejší produkty. Jejich struktury byly s určitou pravděpodobností identifikovány na základě shody se spektry z MS databázi (NIST, Wiley). Jde např. o ethyl-2,3-diethoxypropanoát, bicyklohexan, benzaldehyd, *N*-cyklohexylacetamid a další. Procentuální zastoupení relevantních složek, tj. DEM, CHXA, DEF a NCHADE, bylo z původních výsledků přepočteno tak, aby jejich součet činil 100 %.

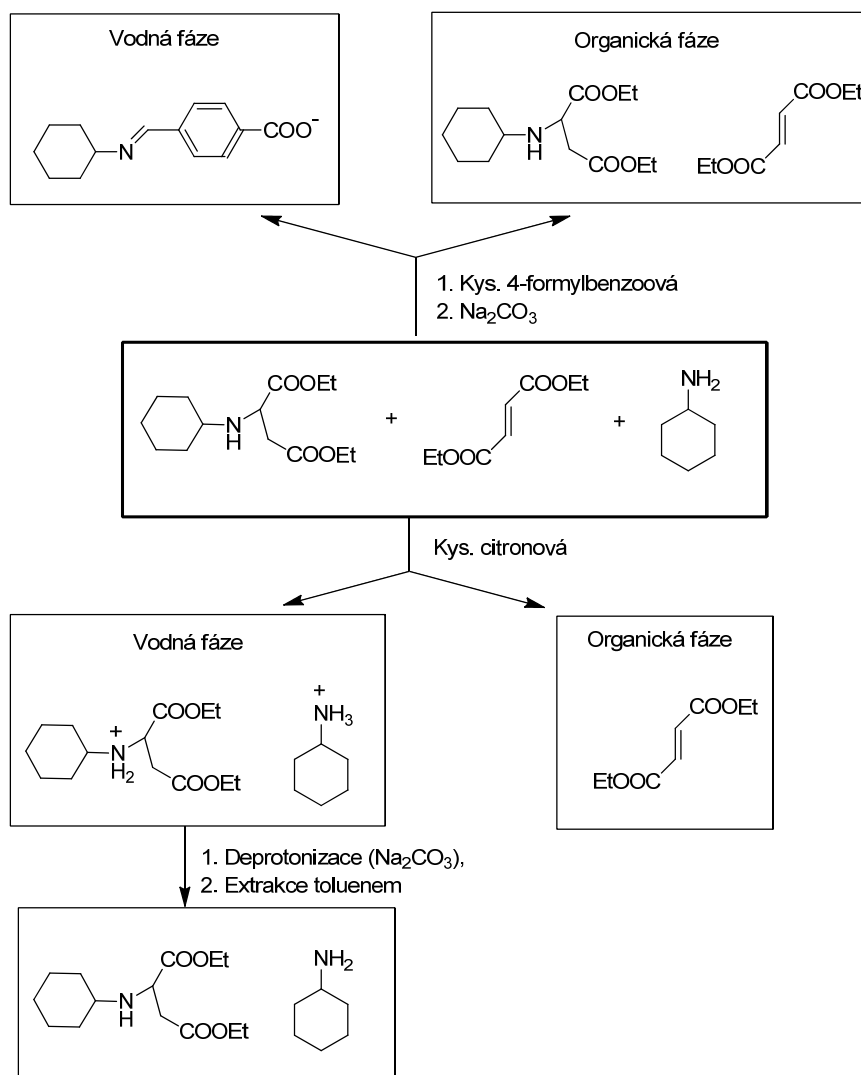


Schéma 3. Přehled separačních (čisticích) postupů

Tabulka I

Složení produktové směsi **A** podle GC/MS. Sloučeniny jsou seřazeny podle rostoucí hodnoty retenčního času

Sloučenina	Plocha píku [%]
CHXA	0,64
DEF	9,31
DEM	0,08
NCHADE	89,97

Odhad složení produktové směsi **A**, vyjádřený plochami píků GC/MS (bez kalibrace), je uveden v tab. I.

Odstraňování DEF

Popisovaná metoda využívá rozdíl v polaritě mezi málo polárním DEF a silně polární protonizovanou formou aduktu (NCHADE), obsahující skupinu $-\text{NH}_2^+$ a vznikající působením kyseliny citronové. Tato více hydrofilní složka směsi vytvořila pravý nebo micelární vodný roztok, ze kterého byl DEF extrahován nepolárním rozpouštědlem (cyklohexanem). Po extrakci byl NCHADE deprotonován uhličitánem sodným a extrahován toluenem.

V tab. II jsou srovnány obsahy všech relevantních složek (CHXA, DEM, DEF a NCHADE) ve výchozí směsi a v obou extraktech.

Relativně vysoký obsah NCHADE v cyklohexanovém extraktu představuje ztráty produktu. Ty je samozřejmě možné snížit tak, že se cyklohexanový extrakt zahustí a podrobí novému extrakčnímu cyklu. Z výsledků pro finální (toluenový) extrakt lze uzavřít, že předkládaná extrakční metoda poskytuje velmi čistý NCHADE se zanedbatelnou příměsí DEF.

Odstranění nadbytečného CHXA

Je-li reakce CHXA s DEM provedena s molárním nadbytkem první sloučeniny, nezreagovaný primární amin zůstává v reakční směsi a může způsobovat problémy v následujících procesech (např. reakce isokyanátů s ním je rychlejší než jejich žádoucí reakce se sekundárními aminy).

Vzhledem k tomu, že obsah nezreagovaného CHXA v zásobní směsi **A** je velmi nízký, připravili jsme modelovou směs **B** tak, že po odpaření většiny BuAc byl ke směsi

Tabulka II

Srovnání obsahů podstatných sloučenin ve výchozí směsi a v extraktech podle GC/MS

Reakční složka	Plocha píku [%]		
	surový produkt	cyklohexanový extrakt	toluenový extrakt
CHXA	0,63	0	0
DEF	9,31	16,5	0,09
DEM	0,08	0,05	0
NCHADE	89,97	83,4	99,91

Tabulka III

Obsah složek v modelové směsi **B**. Sloučeniny jsou seřazeny podle rostoucí hodnoty retenčního času

Sloučenina	Plocha píku [%]
CHXA	13,56
DEF	0,04
NCHADE	86,40

A přidán další CHXA, aby byl výsledek průkaznější. Složení takto vzniklé směsi podle GC/MS je uvedeno v tab. III.

Ke směsi **B** byla v nadbytku přidána FBA. Jako reakční medium byla vybrána směs anisol/ethanol. Anisol byl zvolen pro svou nemísitelnost s vodou a vhodný bod varu. Jelikož však špatně rozpouští FBA, bylo ke směsi přidáno malé množství ethanolu. Po dokončení reakce byly karboxylové skupiny iminu i nezreagované 4-formylbenzoové kyseliny převedeny na sodné karboxyláty a odstraněny ze směsi převedením do vodné fáze. Organická fáze pak obsahovala vyčištěný produkt. V tab. IV je uvedeno srovnání obsahu relevantních sloučenin před a po čisticí proceduře.

Po čisticí proceduře už příslušný chromatogram neobsahoval žádný pík, který by odpovídal CHXA. Tato sloučenina je tedy pod detekční mezí použité metody GC/MS.

Tabulka IV

Srovnání obsahů podstatných sloučenin ve výchozí směsi a po odstraňování CHXA

Reakční složka	Plocha píků [%]	
	před čištěním	po čištění
CHXA	13,56	0
DEF	0,04	0,48
NCHADE	86,40	99,52

Závěr

Při použití *N*-substituovaných aspartátů pro přípravu nátěrových hmot je z technologických důvodů důležité, aby tyto látky obsahovaly co nejméně fumarátů, které je

často doprovázejí. Pro vývoj metody odstraňování fumarátů ze směsí s aspartáty jsme v této práci jako model zvolili produkt reakce cyklohexylaminu a diethyl-maleátu, kdy jako hlavní produkt vzniká diethylester kyseliny *N*-cyklohexylasparagové a kdy souběžně s touto aza-Michaelovou adicí probíhá i isomerizace diethyl-maleátu na diethyl-fumarát. Byly navrženy a ověřeny metody odstraňování vzniklého diethylfumarátu a nadbytečného cyklohexylaminu z reakční směsi.

Vypracováno s finanční podporou Ministerstva školství, mládeže a tělovýchovy České republiky v rámci Národního programu udržitelnosti I (NPU I), Projekt POLYMAT LO1507.

LITERATURA

1. <https://www.scribd.com/document/235520186/12-18-13-Polyaspartic-Webinar-Protective-and-Marine>, staženo 8. 9. 2017.
2. <http://ec.europa.eu/environment/archives/air/stationary/solvents/exchange.htm> (VOC Solvents Emission Directive EU Directive 1999/13/EC), staženo 8. 9. 2017.
3. Erhardt R., Eichfelder A., Rueba E., Scherr G., Reif M.: WO2007014900-A1; DE102005036584-A1.
4. Yang M. M., Moon Y. L., Doo Y. J.: KR2014085861-A ; KR1442656-B1.
5. Clemo G. R., Graham S. B.: J. Chem. Soc. 1930, 213.
6. Nozaki K.: J. Am. Chem. Soc. 63, 2681 (1941).
7. Karaman R.: Tetrahedron Lett. 52, 6288 (2011).

J. Podešva, M. Hrubý, O. Trhlíková, M. Dušková Smrčková, and D. Chmelíková (*Institute of Macromolecular Chemistry of the Academy of the Czech Republic, v.v.i., Prague*): **Pure Aspartates for High Performance Coating Systems**

The use of *N*-substituted aspartates as intermediates to prepare paints requires that these substances contain only minimum fumarates which often accompany them as undesirable impurities. To develop a method of removing fumarates from aspartate mixtures, a model was chosen, namely, the product of the reaction of cyclohexylamine and diethyl maleate. Here, diethyl *N*-cyclohexyl aspartate is the main product and, simultaneously with this aza-Michael addition, diethyl fumarate is formed by isomerization of diethyl maleate. Methods were proposed and verified to remove the formed fumarate and excess primary amine from the reaction mixture.