

УДК 678.747

Г.Я. Магорівська, О.С. Іванців, А.С. Данилів, Б.О. Дзіняк
 Національний університет “Львівська політехніка”,
 кафедра технології органічних продуктів

ІНІЦІЙОВАНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ІНДЕН-КУМАРОНОВОЇ ФРАКЦІЇ

© Магорівська Г.Я., Іванців О.С., Данилів А.С., Дзіняк Б.О., 2001

Наведено результати синтезу інден-кумаронових смол (ІКС) в присутності ди-трет-бутилпероксиду. Встановлено основні закономірності та визначено оптимальні параметри радикальної олігомеризації інден-кумаронової фракції.

The results of synthesis indene-coumarone resins in presence di-tert-butylperoxide are given in this presentation. The major features have been established and optimum parameters have been determined of radical oligomerization on the base indene-coumarone fraction.

Інден-кумаронові смоли (ІКС) одержують співолігомеризацією ненасичених компонентів різноманітних фракцій кам'яновугільної смоли і сирого бензолу: головної (303–352 К), бензольної (342–353 К), ксилольної (408–418 К) та так званого важкого бензолу (або інден-кумаронової фракції), що википає в інтервалі температур 418–463 К. Основними смолоутворювальними компонентами у цих фракціях виступають інден, кумарон, стирол та їх гомологи. Залежно від назви основних ненасичених сполук розрізняють стирольні, стирольно-інденові та інден-кумаронові смоли, які успішно застосовуються для заміни продуктів природного походження [1].

На вихід та властивості синтезованих ІКС впливають як склад вихідної сировини, так і метод та технологія їх виробництва. Одним із найважливіших моментів під час одержання ІКС є стадія олігомеризації сировини. Тому механізм та умови олігомеризації сполук інденового та кумаронового ряду досліджувалися досить ретельно [1].

У світовій практиці запроваджено виробництво ІКС, що ґрунтується на каталітичній олігомеризації сировини з використанням як каталізатора хлористого алюмінію та комплексів на його основі. До переваг цього методу належить високий (до 98 %) коефіцієнт використання смолоутворювальних сполук. Основним недоліком даного методу є перебіг процесів корозії, а також велика кількість відходів та стічних вод. Також одержані смоли часто не задовольняють вимоги будівельної та лакофарбової промисловостей щодо їх забарвлення, міцності лакових плівок та інших показників [2].

Серед різноманітних способів одержання синтетичних смол особливої уваги заслуговує радикальна олігомеризація. В ряді робіт [2–5] досліджено синтез ІКС методом радикальної олігомеризації. Даний метод дає змогу одержати смоли з покращеними показниками якості та практично повністю виключити процеси корозії, утворення відходів виробництва та стічних вод [2].

Метою проведених досліджень було вивчення закономірностей синтезу ІКС методом радикальної олігомеризації інден-кумаронової фракції та встановлення оптимальних умов процесу.

Як сировину використовували інден-кумаронову фракцію з такими фізико-хімічними показниками: густина 924 кг/м^3 , бромне число $50,9 \text{ г Br}_2/100 \text{ г}$, колір $10 \text{ мг J}_2/100 \text{ см}^3$. Вміст

основних смолоутворювальних компонентів (мас. %): індену – 29,5, стиrolу – 18,6, α -метилстиролу – 6,0, кумарону – 2,6.

Як ініціатор олігомеризації використовували ди-*трет*-бутилпероксид (ДТБП) виробництва фірми “Akzo Nobel” (Фінляндія), торгова назва Trigonox В: $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OO}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$, з такими характеристиками: густина 800 кг/м^3 , молекулярна маса 146,2, масова частка ДТБП 99,0 %, вміст активного кисню $[\text{O}]_{\text{акт}} = 10,94 \%$.

Олігомеризацію інден-кумаронової фракції здійснювали у термостатованому реакторі з нержавіючої сталі в середовищі аргону при надлишковому тиску 0,3–0,5 МПа, який забезпечує перебіг реакції в рідкій фазі. Ініціатор олігомеризації вводили на початку реакції. Вуглеводні, що непрореагували, виділяли атмосферною та вакуумною дистиляцією олігомеризату.

Результати проведених досліджень показали, що збільшення температури олігомеризації (рис. 1) від 448 до 498 К та підвищення концентрації ініціатора з 0,5 до 3,0 мас. % при тривалості процесу синтезу 6 год сприяє зростанню густини олігомеризату. Разом з тим, бромне число олігомеризату зменшується, що вказує на витрату $>\text{C}=\text{C}<$ зв'язків у реакційній масі.

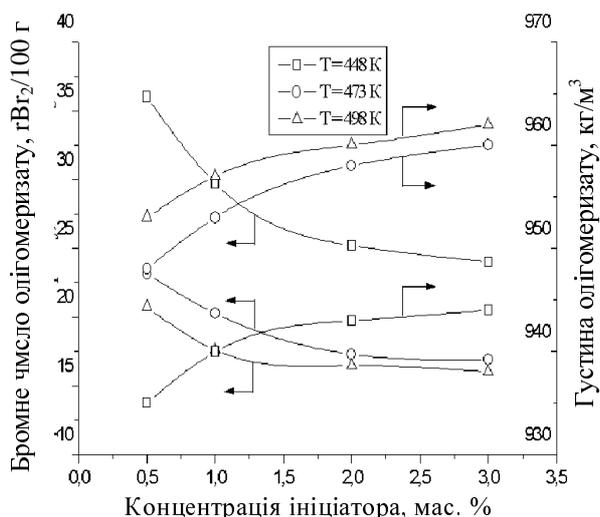


Рис. 1. Залежність густини та бромного числа олігомеризату від концентрації ДТБП

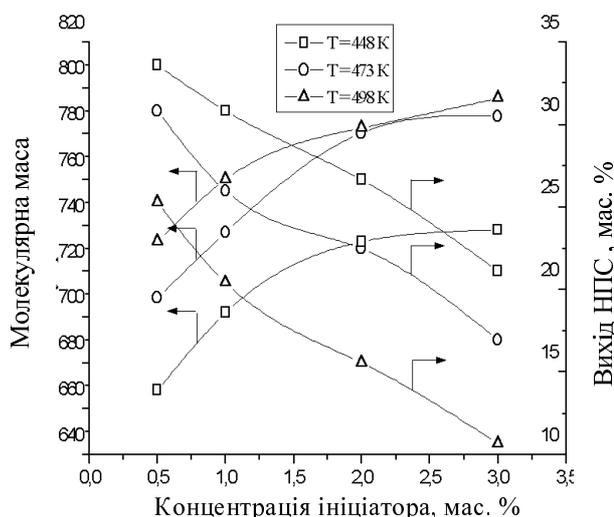


Рис. 2. Залежність виходу та молекулярної маси ІКС від концентрації ДТБП

Як бачимо з кривих, зображених на рис. 2, із збільшенням температури реакції та концентрації ініціатора вихід ІКС зростає і простежується характерне для радикальної олігомеризації зменшення молекулярної маси смоли.

Аналізуючи одержані результати, можна констатувати, що збільшення температури реакції вище ніж 473 К є недоцільним, оскільки приріст виходу ІКС незначний, а фізико-хімічні показники погіршуються, особливо колір. Так, при тривалості олігомеризації 6 годин, колір смоли із збільшенням температури вище ніж 473 К перевищує $100 \text{ мг J}_2/100 \text{ см}^3$, що є небажаним явищем, оскільки, згідно з чинними стандартами, у випадку використання синтетичних смол як заміників олій у лакофарбовій промисловості їх колір не повинен перевищувати $100 \text{ мг J}_2/100 \text{ см}^3$. Збільшення концентрації ініціатора з 2 до 3 мас. % призводить до незначного приросту виходу ІКС (від 0,4 до 0,7 мас. %), тоді як збільшення

концентрації від 1 до 2 % мас. супроводжується збільшенням виходу ІКС на 3,1–5,7 мас. %, що свідчить про недоцільність підвищувати вміст концентрації ініціатора вище ніж 2 мас. %

Збільшення тривалості реакції олігомеризації при температурі 473 К від 2 до 8 год сприяє зростанню виходу ІКС (від 22,0 до 31,0 мас. %) та зменшенню бромного числа олігомеризату, аналогічно, як у випадку збільшення температури. Одержані дані вказують на недоцільність збільшення тривалості процесу вище ніж 6 год, оскільки приріст виходу ІКС при підвищенні тривалості з 6 до 8 годин становить всього 1,5 мас. % (від 29,5 до 31,0 мас. %), а колір при цьому значно погіршується.

На основі проведених досліджень вибрано оптимальні параметри процесу олігомеризації: концентрація ініціатора – 2 мас. %, температура – 473 К, тривалість – 6 год. В даних умовах одержується ІКС з виходом 29,5 мас. %, та такими фізико-хімічними характеристиками: бромне число 16,1 г Br₂/100 г, колір 100 мг J₂/100 см³, температура розм'якшення 353 К.

На основі матеріального балансу процесу за результатами хроматографічного аналізу сировини та атмосферного і вакуумного відгонів визначено конверсії основних смолоутворювальних компонентів.

Конверсії основних смолоутворювальних компонентів інден-кумаронової фракції в оптимальних умовах синтезу ІКС

№ з/п	Найменування вуглеводнів	Конверсія, %
1	Стирол	90,0
2	α-метилстирол	59,0
3	Інден	57,0
4	Кумарон	0

Враховуючи дані таблиці, ненасичені вуглеводні інден-кумаронової фракції за конверсією у реакції олігомеризації можна розмістити в такій послідовності:

стирол>α-метилстирол>інден>кумарон.

Кумарон у даних умовах практично не полімеризується.

1. Соколов В.З. Инден-кумароновые смолы. – М., 1978. – 214 с. 2. Коляндр Л.Я., Андреева В.С., Ковалева Н.И. Совершенствование процесса получения инден-кумароновых смол // Кокс и химия. – 1980. – № 9. – С. 31–33. 3. Коляндр Л.Я., Андреева В.С., Ковалева Н.И. Исследование процесса получения термопластических смол из коксохимического сырья методом радикальной полимеризации // Химическая технология. – 1982. – № 3. – С.14–17. 4. Коляндр Л.Я., Андреева В.С., Ковалева Н.И. и др. Об организации производства инден-кумароновых смол методом радикальной полимеризации // Кокс и химия. – 1984. – № 6. – С. 29–34. 5. Коляндр Л.Я., Ковалева Н.И., Шешнев В.Г. Исследование радикальной полимеризации индена // Повышение эффективности совершенствования процессов и аппаратов химических производств. ПАХТ – 85: Тез. докл. Всесоюзн. научн. конф. – Харьков, 1985. – С. 35–36.