

ІНДЕН-КУМАРОНОВІ СМОЛИ З ЕПОКСИДНИМИ ГРУПАМИ НА ОСНОВІ ЛЕГКОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНО-ВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

Олена Астахова, Ореста Рінак, Олена Шищак, Ольга Зубаль, Михайло Братичак
Національний університет "Львівська політехніка", вул. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна
olena.brat@gmail.com

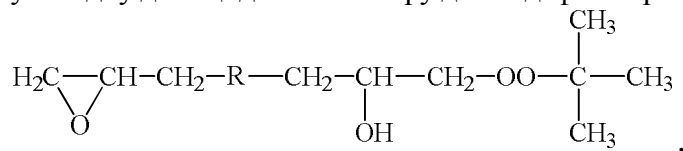
Полімерні (олігомерні) сполуки нині знаходять застосування для виготовлення різноманітних виробів і як добавки при створенні композиційних матеріалів [1,2]. Водночас, підвищення вимог до полімерних матеріалів потребує створення полімерів (олігомерів), які би характеризувалися певними експлуатаційними характеристиками. Це можна досягнути внаслідок або комбінації різних за природою мономерів, які приймають участь в отриманні полімерної сполуки, або модифікування готового полімеру різноманітними добавками [1].

В останні роки при створенні нових полімерних сполук у Національному університеті "Львівська політехніка" успішно використовують відходи промислових виробництв [3-6]. Такі відходи містять у своєму складі різноманітні за природою мономерів, які за певних умов здатні утворювати полімерні сполуки. Так, на основі фракції C₉, яка містить 40-70 % ненасичених сполук і є відходом виробництва етилену, одержують нафтополімерні смоли. Введення у структуру таких смол функціональних груп, зокрема, епоксидних [3], карбоксильних [4], гідроксильних [5] та інших [6] дає можливість використовувати смоли як добавки при створенні захисних покриттів [7], бітум-полімерних сумішей [8] тощо [9].

При коксуванні вугілля як побічний продукт утворюється кам'яно-вугільна смола, з якої виділяють інден-кумаронову фракцію (ІКФ). Остання містить у своєму складі здатні до полімеризації компоненти і тому може слугувати вихідною сировиною для одержання інден-кумаронових смол (ІКС) [10]. ІКС використовують як полімерні компоненти при створенні бітум-полімерних сумішей, проте вони мають обмежене застосування внаслідок відсутності у своїй структурі функціональних груп [11].

Іншим побічним продуктом коксування вугілля є легка фракція кам'яно-вугільної смоли (ЛФКВС). ЛФКВС, аналогічно ІКФ, містить інден, кумарон, стирол та різні ненасичені продукти, і тому також може слугувати вихідною сировиною для одержання ІКС. У роботі [12] описано можливість одержання із ЛФКВС інден-кумаронових смол із вільними карбоксильними групами. Це досягається внаслідок радикальної полімеризації мономерів, що входять у склад ЛФКВС, з додаванням стиrolу та метакрилової кислоти.

У даній роботі розглянуто можливість одержання з ЛФКВС інден-кумаронових смол з епоксидними групами (ІКСЕ). Ініціатором радикальної полімеризації запропоновано використовувати монопероксидну похідну дигліцидилового етеру діоксидефенілпропану (ПО) формули



де R = —OC₆H₄C(CH₃)₂C₆H₄O—.

Присутня в ПО вільна епоксидна група вводиться у синтезований продукт, внаслідок чого можна отримувати олігомерні продукти з епоксидною групою. Крім вільної епоксидної групи, ПО містить лабільний зв'язок —O—O—. Цей зв'язок за певних температурних умов слугує джерелом вільних радикалів, що стимулюють полімеризацію мономерів.

Сировиною для одержання інден-кумаронових смол з епоксидними групами слугувала ЛФКВС, відібрана на ПАТ "Запоріжжкокс", та відігнана з неї інден-кумаронова фракція (ІКФ), яка википає в межах 150-190 °С. До складу ЛФКВС та ІКФ входять (% мас.): бензол – 35,1 і 1,3; толуол – 23,8 і 10,3; етилбензол – 1,8 і 2,4; ксилоли – 19,9 і 30,1; стирол –

1,2 і 2,5; псевдокумол – 1,2 і 3,4; кумарон – 1,3 і 3,5; інден – 3,9 і 11,1; нафталін – 1,8 і 4,0; метилнафталіни – 3,5 і 10,4, відповідно. Додатково, для збільшення виходу інденкумаронових смол, використовували стирол. Мономером, який містить вільну епоксидну групу, слугував гліцидилметакрилат (ГМА). Як ініціатор використано ПО, отримана за методом роботи [13], у вигляді 50%-го толуольного розчину.

Коолігомеризацію ЛФКВС або ІКФ з додаванням промислових мономерів в присутності ПО проводили у металічних ампулах об'ємом 100 мл. В ампули завантажували відповідні суміші, продували інертним газом, закривали та поміщали в оливний термостат. Після закінчення коолігомеризації, за певних температури та тривалості, ампули охолоджували до кімнатної температури, а її вміст висаджували петролейним ефіром. Отриманий залишок висушували за 40 °С до постійної маси. Вихід ІКСЕ (%) визначали в розрахунку на завантаження ректора та на вміст основних смолоутворюючих компонентів.

Для розроблення методики одержання ІКСЕ в присутності ПО вивчено вплив кількості ініціатора (табл. 1), тривалості (табл. 2) та температури реакції (табл. 3) на вихід ІКСЕ.

Таблиця 1

Вплив кількості ПО на вихід ІКСЕ

Кількість ПО, %	Вихід ІКСЕ, %:	
	на вихідну суміш	на вміст ненасичених сполук у суміші
0,00	6,6	22,4
2,2	10,0	34,3
4,4	14,9	51,1
8,4	20,0	69,8

Примітка: температура 120 °С, тривалість 6 год, ПО у вигляді 50%-го толуольного розчину.

Аналізуючи наведені в табл. 1 дані, знаходимо, що утворення ІКСЕ спостерігається навіть за відсутності ПО. Це вказує про здатність присутніх у вихідній реакційній суміші мономерів за температури 120 °С утворювати смолу за механізмом термічної полімеризації. Використання ПО як ініціатор приводить до збільшення виходу ІКСЕ. Це означає, що, у даному випадку, може мати місце як термічна полімеризація компонентів суміші, так і ініційована полімеризація внаслідок розкладу молекул ПО з утворенням вільних радикалів.

Таблиця 2

Вплив тривалості реакції на вихід ІКСЕ

Тривалість реакції, год.	Вихід ІКСЕ, %:	
	на вихідну суміш	на вміст ненасичених сполук у суміші
2	10,9	37,4
4	18,6	63,6
6	14,9	51,1
8	12,0	41,1
10	5,1	17,4

Примітка: температура 120 °С, кількість ПО 4,4 % у вигляді 50%-го толуольного розчину.

З табл. 2 знаходимо, що найбільший вихід ІКСЕ спостерігається за тривалості реакції 4-6 год. Подальше збільшення тривалості процесу не тільки не приводить до збільшення виходу смол, але й призводить до його зменшення. Це можна пояснити наявністю за достатньо високої температури (120 °С) деструктивних процесів, які призводять до утворення більш низькомолекулярних продуктів, розчинних у петролейному ефірі і нездатних до висаджування у даному розчиннику.

Вплив температури реакції на вихід ІКСЕ

Температура реакції, °С	Вихід ІКСЕ, %:	
	на вихідну суміш	на вміст ненасичених сполук у суміші
100	13,1	44,9
120	14,9	51,1
140	13,9	47,4

Примітка: тривалість реакції 6 год., кількість ПО 4,4 % у вигляді 50%-го толуольного розчину.

З табл. 3 знаходимо, що підвищення температури від 100 до 120 °С збільшує вихід ІКСЕ. Подальше підвищення температури до 140 °С призводить до зменшення виходу цільового продукту. Таке зменшення можна пояснити тим, що із підвищенням температури відбувається дезактивація вільних радикалів реакції.

Аналіз вищенаведених результатів вказує на те, що оптимальними умовами синтезу ІКСЕ є температура 120 °С, тривалість 6 год., кількість ПО 4,4 % у вигляді 50%-го толуольного розчину. Синтезована за цих умов ІКСЕ характеризувалася виходом на вихідну фракцію та на вміст ненасичених сполук, відповідно, 14,9 й 51,1 %, температурою розм'якшення 63 °С, молекулярною масою 1400 г/моль та епоксидним числом 2,3 %.

Отримані результати були використані для отримання ІКСЕ на основі інден-кумаронової фракції ІКФ. Смола, синтезована з використанням ІКФ, є в'язкою сполукою та характеризується виходом на вихідну суміш 19,4 % й на вміст ненасичених сполук 40,0 %.

Структуру отриманих ІКСЕ підтверджено ІЧ– та ¹ЯМР–спектроскопічними дослідженнями. Присутність епоксидної групи у смолі на основі ЛФКВС підтверджена смугою поглинання при 944 см⁻¹. ¹ЯМР спектроскопічними дослідженнями встановлено, що синтезована ІКСЕ містить епоксидні групи як на кінцях олігомерного ланцюга, так і у бічних відгалуженнях.

Висновки

З використанням як вихідна сировина легкої фракції кам'яно-вугільної смоли або отриманої з неї за температури 150-190 °С інден-кумаронової фракції з додаванням стиролу та гліцидилиетакрилату в присутності монопероксидної похідної дигліциділового етеру діоксидифенілпропану (ПО) як ініціатора отримано нові інден-кумаронові смоли з епоксидними групами (ІКСЕ). На основі вивчення впливу кількості ПО, температури та тривалості процесу запропоновано умови синтезу одержання ІКСЕ, якими є: температура реакції 120 °С, тривалість 6 год., кількість ПО 4,4 % у вигляді 50%-го толуольного розчину. Структуру одержаної ІКСЕ підтверджено ІЧ– та ¹ЯМР–спектроскопічними дослідженнями.

Література

- [1] Hetmanchuk Yu., Bratychak M.: *Khimiya ta Technologiya Polimeriv*. Beskyd-Bit, Lviv 2006.
- [2] Bratychak M., Hetmanchuk Yu.: *Khimichna Technologiya Syntezu Vysokomolekuliarnykh Spoluk*. Vyd-vo NULP, Lviv 2009.
- [3] Gagin M., Bratychak M., Shyshchak O., Waclawek W.: *Chemia i Inzynieria Ekologiczna*, 2004, **11**, 27.
- [4] Bratychak M., Romashko I., Shyshchak O. *et al.*: *Ecolog. Chem. Eng.*, 2007, **14**, 245.
- [5] Bratychak M., Grynshyn O., Shyshchak O. *et al.*: *Ecolog. Chem. Eng.*, 2007, **14**, 225.
- [6] Bratychak M., Shust O., Chervinsky T. *et al.*: *Ecolog. Chem. Eng.*, 2011, **18**, 49.
- [7] Chervinsky T., Bratychak M., Gagin M., Waclawek W.: *Chemia i Inzynieria Ekologiczna*, 2004, **11**, 1225.
- [8] Grynshyn O., Bratychak M., Krynytsky V., Donchak V.: *Chem. Chem. Technol.*, 2008, **2**, 47.
- [9] Bratychak M., Grynshyn O., Astakhova O. *et al.*: *Ecolog. Chem. Eng.*, 2010, **17**, 309.
- [10] Bratychak M., Brostow W., Pietkiewicz D., Topilnytsky P.: *Chem. Chem. Technol.*, 2007, **1**, 155.
- [11] Tiwari H., Sharma R., Kumar R. *et al.*: *Coke Chem.*, 2014, **57**, 477. <https://doi.org/10.3103/S1068364X14120072>.
- [12] Bratychak M., Astakhova O., Shyshchak O. *et al.*: *Chem. Chem. Technol.*, 2017, **11**, 509. <https://doi.org/10.23939/chcht11.04.509>
- [13] Bratychak M., Chervinsky T., Gagin M. *et al.*: *Ukr. Khim. Zh.*, 2005, **71**, 50.

Робота виконана за фінансової підтримки ДБ/Бітум (0117U004451).