

ІНДЕН-КУМАРОНОВІ СМОЛИ З КАРБОКСИЛЬНИМИ ГРУПАМИ НА ОСНОВІ ЛЕГКОЇ ФРАКЦІЇ КАМ'ЯНОВУГІЛЬНОЇ СМОЛИ

*Ореста Ріпак¹, Олена Астахова¹, Олена Шицак¹,
Яцек Намєснік², Дарина Дмитренко¹*

¹Національний університет «Львівська політехніка», вул. С. Бандери 12, Львів, Україна

²Gdansk University of Technology, 11/12 G. Narutowicza St., Gdansk, Poland

* *Oresta Moskal@i.ua*

1. Вступ

Кам'яновугільна смола являється побічним продуктом при коксуванні вугілля і при її ректифікації отримують, так звану, легку фракцію кам'яновугільної смоли (ЛФКС) [1]. ЛФКС містить у своєму складі висококиплячі ненасичені сполуки, зокрема інден, кумарон, стирол, та інші вуглеводні [2].

Одним з напрямів раціонального використання ЛФКС є одержання на її основі інденкумаронових смол (ІКС) [2]. У відповідності до даних літератури [2-5] одержання ІКС може відбуватись як за радикальним [2, 6], так і за йонним [2, 7] механізмом. У випадку радикального механізму, утворення ІКС відбувається внаслідок термічної коолігомеризації ненасичених сполук, що містяться у вихідній фракції [2] або з використанням ініціаторів [6]. При коолігомеризації ненасичених сполук за йонним механізмом має місце кислотний катализ [2, 7].

В промисловості більш поширеним є метод одержання ІКС за йонним механізмом з використанням як катализатори кислот Льюїса, Бренстеда та їх сумішей [2]. За цим методом одержують ІКС різноманітного кольору та температури розм'якшення. Якість та вихід таких смол залежить від умов синтезу, природи катализатора та характеристики вихідної сировини [2].

Перспективними виглядають дослідження із розроблення нових способів одержання ІКС та введення в їх структуру різноманітних функційних груп. Причому із метою збільшення сировинної бази для отримання ІКС важливо було б встановити можливість одержання таких смол, виходячи з ЛФКС. З іншого боку, введення в структуру ІКС різних за природою функційних груп дасть можливість покращувати експлуатаційні характеристики полімер-модифікованих бітумів за значного зменшення в ньому вмісту ІКС.

Саме тому, на кафедрі хімічної технології переробки нафти та газу НУ «Львівська політехніка» впродовж останніх років ведуться роботи із одержання ІКС та застосування їх як полімерних компонентів при створенні бітум-полімерних сумішей [8]. Для одержання ІКС використаний метод коолігомеризації ненасичених сполук, що містяться в інденкумароновій фракції, отриманій з «важкого бензолу» коксохімічного виробництва [4, 5, 8]. Отримані таким чином ІКС знаходять застосування як добавки до бітумів в кількості 7-8 % мас. на кінцеву суміш [4, 5, 8].

В даній роботі вивчена можливість одержання на основі легкої фракції кам'яновугільної смоли інденкумаронових смол з карбоксильними групами (ІКСК).

Сировиною для одержання ІКСК слугувала легка фракція кам'яновугільної смоли (ЛФКВС) відібрана на ПАТ «Запоріжжкокс» (Україна). В складі якої містилось 1,2% мас. стиролу, 1,3% мас. кумарину та 3,9% мас. індену. Крім цього, як вихідну сировину використовували фракцію отриману з ЛФКВС, що википає за температури 150 – 190 °С (ІКФ). ІКФ характеризується таким складом: 2,5% мас. стиролу, 3,5% мас. кумарину та 11,1% мас. індену. З метою збільшення виходу кінцевих продуктів додатково у

полімеризаційну масу вводили стирол та метакрилову кислоту (МАК). Ініціатором реакції вищенаведеної фракції і промислових мономерів слугував 2,2'-азо-біс-(2-метилпропіонітрил) (ДАК) у вигляді 0,2М толуольного розчину. Висадження ІКСК проводили внаслідок висадження петролейним етером охолодженої після реакційної маси.

Синтез ІКСК вивчали у металічних ампулах за температур 60 – 90 °С на протязі 2 – 10 год. Кількість стиролу становила 16,1 мас. частин на 100 мас. частин вихідної фракції. МАК використовували в кількості 4,5 мас. частин на 100 мас. частин вихідної фракції. Концентрація ДАК становила від 1,64 г/л до 11,36 г/л.

Результати і їх обговорення

З метою встановлення умов одержання ІКСК вивчено вплив кількості ініціатора ДАК, температури та тривалості реакції.

В табл.1 наведено результати по вивченні впливу кількості ініціатора ДАК на вихід ІКСК та її характеристики.

Таблиця 1

Визначення впливу кількості ініціатора на вихід ІКС, та її характеристики

Позначення ІКС	Концентрація (ДАК), г/л	Вихід ІКСК, % (на фракцію)	Вихід ІКСК, % (на смолоутворюючі сполуки)	Вміст COOH-груп, %	Температура розм'якшення, °С
ІКС – 1	1,64	7,8	36,9	16,0	102
ІКС – 2	3,82	20,1	100,0	13,8	118
ІКС – 3	6,85	15,0	82,8	12,9	119
ІКС – 4	9,32	13,5	82,0	13,1	113
ІКС – 5	11,36	11,6	76,0	12,7	108

Примітки: вихідна фракція ЛФКВС, температура реакції – 80 °С, тривалість – 6 год.

Аналізуючи вплив кількості ініціатора на вихід ІКС встановлено, що найбільший вихід спостерігається у випадку концентрації ДАК 3,82 г/л на 45,2 г вихідної ЛФКС. Подальше збільшення кількості ДАК у вихідній суміші не тільки не підвищує вміст в реакційній суміші ІКС, але й приводить до незначного його зменшення у розрахунку на реакційну масу в цілому. Зменшення кількості ІКС можна пояснити тим, що у випадку вмісту ДАК 6,85, 9,32, і 11,36 г/л має місце не тільки реакцію ініціювання коолігомеризації ненасичених сполук, що містяться у ЛФКС, стиролу і МАК, але й реакція, що приводить до рекомбінації утворених внаслідок розкладу ДАК радикалів за рівнянням:

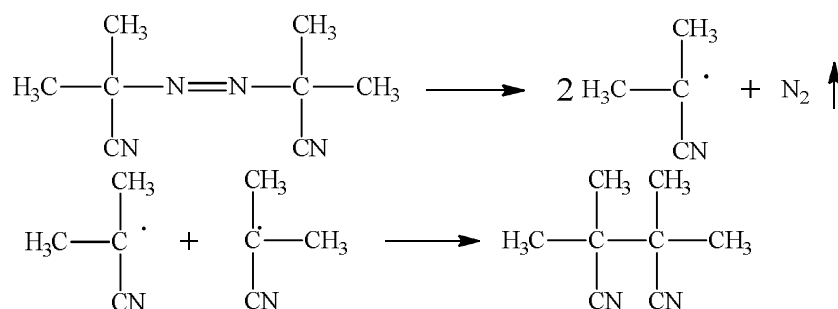


Схема 1

Рекомбінація утворених радикалів приводить до зменшення у реакційній суміші вільних радикалів, які здатні викликати полімеризацію ненасичених сполук, що містяться у вихідній суміші.

Табл. 2 ілюструє вплив тривалості коолігомеризації на вихід ІКС. Аналіз впливу тривалості коолігомеризації показав, що найбільший вихід ІКС спостерігається за 6 год.

Таблиця 2

Визначення впливу тривалості коолігомеризації на вихід ІКС та її характеристики

Позначення ІКС	Тривалість коолігомеризації, год	Вихід ІКС (на фракцію), %	Вихід ІКС (на ненасичені сполуки), %	Вміст СООН-груп, %	Температура розм'якшення, °С
ІКС – 6	2	13,7	66,4	14,9	111
ІКС – 7	4	18,4	99,3	14,9	120
ІКС – 2	6	20,1	100,0	13,8	118
ІКС – 8	8	16,1	77,9	14,4	118
ІКС – 9	10	16,9	82,0	12,2	104

Примітки: вихідна фракція ЛФКВС, температура реакції – 80 °С, концентрація ДАК – 3,82 г/л.

Збільшення тривалості процесу призводить до зменшення виходу. Зі збільшенням тривалості реакції зменшується вміст карбоксильних груп в ІКС (табл. 2). Це вказує на те, що при отриманні ІКС, крім реакції колігомеризації може мати місце комплексоутворення між компонентами вихідної ЛФКВС. Утворення додаткових комплексів на початковій стадії сприяє збільшенню виходу ІКС. Подальше нагрівання, ймовірно, призводить до руйнування комплексів та подальшої коолігомеризації, і, як наслідок – зменшення вмісту карбоксильних груп внаслідок входження у структуру молекул стиролу, індену та кумарону (табл. 2).

Вплив температури процесу коолігомеризації на вихід ІКС наведено в табл. 3.

Таблиця 3

Визначення впливу температури процесу на вихід ІКС, та її характеристики

Позначення ІКС	Температура процесу, °С	Вихід ІКС (на фракцію), %	Вихід ІКС (на ненасичені сполуки), %	Вміст СООН-груп, %	Температура розм'якшення, °С
ІКС	60	2,2	10,7	–	–
ІКС – 10	70	11,7	56,6	13,7	118
ІКС – 2	80	20,1	100,0	14,3	118
ІКС – 11	90	12,4	60,0	10,5	121

Примітки: вихідна фракція ЛФКВС, тривалість – 6 год, концентрація ДАК – 3,82 г/л.

При аналізі впливу температури на вихід ІКС (табл.3) встановлено, що за температури 60 °С ІКС практично не утворюється, а за 90 °С їх вихід зменшується (порівняно з температурою 80 °С), що пояснюється швидким розкладом молекул ініціатора та рекомбінацією утворених радикалів за схемою 1. Крім цього, за температури 90 °С прискорюється реакції коолігомеризації за участю МАК. Про це свідчить підвищений вміст в ІКС-11 карбоксильних груп.

Слід відмітити аномально високий вихід смоли у розрахунку на основні смолоутворюючі компоненти, хоча ступені перетворення стиролу, індену та кумарону не перевищують 30-50 %. Пояснюється це тим, що в процесі, з інших вихідних сполук, також утворюються нерозчинні у петролейному ефірі сполуки (наприклад, продукти алкілування нафталіну та його похідних, комплекси смол та ароматичних сполук), які осаджуються разом з ІКС.

Отже, оптимальними умовами для одержання ІКС на основі ЛФКВС є: температура 80 °С, тривалість синтезу 6 год, склад реакційної суміші: 45,2 мас.част ЛФКВС, 7,3 мас.част. стиролу, 2,0 мас.част. МАК та ДАК в концентрації 3,82 г/л. Отримана за таких умов ІКС-2 (табл. 3)

характеризувалася молекулярною масою 2100 г/моль і вмістом карбоксильних груп 13,8%. Вихід ІКС-2 становить 20,1% на вихідну суміш і 100% в розрахунку на вміст ненасичених сполук.

Для порівняння була отримана ІКС-12, вихідною сировиною для якої слугувала ІКФ. ІКС-12 характеризується молекулярною масою 360 г/моль і вмістом карбоксильних груп 10,5%; вихід ІКС-12 становив 19% на вихідну фракцію або 77% на вміст ненасичених.

ІЧ-спектроскопічні дослідження проводили з метою підтвердження структури синтезованих ІКС та присутності у їх структурах вільних карбоксильних груп.

В спектрах ІКС – 2 і ІКС – 12 знаходимо, що вони, незважаючи на подібність, відрізняються один від одного вмістом заміщених фрагментів бензолу, які підтверджуються смугами поглинання при 750, 700 і 550 cm^{-1} . Це вказує на те, що у випадку ІКС – 12 в реакції коолігомеризації, у порівнянні з ІКС-2, у формуванні структури молекули більше приймали участь молекули стиrolу, гідроіндену і кумарину. На присутність фрагментів кумарину в молекулах ІКС – 2 і ІКС – 12 також вказує наявність в спектрах смуг поглинання при 1200 – 1100 cm^{-1} , що відносяться до екерного зв'язку в аліцеклічних вуглеводнях. Фрагменти ароматичних сполук, що характеризують стиrol, інде, кумарин і гідроінден доказані присутністю в спектрах ІКС – 2 і ІКС – 12 трьох смуг поглинання при 1620, 1500 і 1480 cm^{-1} .

Присутність в молекулах синтезованих смол вільних карбоксильних груп доказана наявністю в спектрах інтенсивної смуги поглинання при 1750 cm^{-1} для ІКС – 12 і 1720 cm^{-1} для ІКС – 2, які відносяться до валентних коливань карбонільної групи в кислотах. Кислотна гідроксильна група підтверджена смугою поглинання при 3000 cm^{-1} і при 1010 cm^{-1} .

2. Висновки

З використання легкої фракції кам'яновугільної смоли, яка є продуктом виробництва на ПАТ «Запоріжжкокс» (Україна) (ЛФКВС) та відігнаної з неї фракції, яка википає за температури 150-190 $^{\circ}\text{C}$ (ІКФ) з використанням методу ініційованої коолігомеризації з додаванням відомих мономерів отримані нові інден-кумаронові смоли (ІКС) з карбоксильними групами. Показано, що розчинні в органічних розчинниках ІКС з карбоксильними групами можуть бути отримані, виходячи із ЛФКВС або ІКФ з додаванням стиrolу та матакрилової кислоти, в присутності 2,2'-азо-біс-(2-метилпропіонітрилу) в концентрації 3,82 г/л на вихідну реакційну суміш. Хроматографічними дослідженнями встановлено, що в процесі коолігомеризації тільки метилметакрилат повністю вступає в реакцію полімеризації. Ступінь перетворення стиrolу не перевищує 49,5%, гідроіндену – 47,6, кумарину – 38,2, а індену – 45,2%. Структура синтезованих ІКС з карбоксильними групами підтверджена ІЧ-спектроскопічними дослідженнями, причому присутність карбоксильної групи підтверджена наявністю у спектрах смуг поглинання при 1750 – 1720 cm^{-1} , що відповідає валентним коливанням карбонільної групи та при 3000 cm^{-1} – валентним коливанням гідроксильної групи в карбоксильній групі.

Дані дослідження виконані за фінансової підтримки держбюджетної теми ДБ/Бітум “Дорожні бітуми та бітумні емульсії, модифіковані полімерами і смолами, одержаними з побічних продуктів переробки вугілля”(0117U004451).

Література

- [1] Wu, Y., Li, J., Xu, J. *et al.*: J. Shanghai Univ. Engl. Ed., 2010, **14**, 313. <https://doi.org/10.1007/s11741-010-0651-3>
- [2] Sokolov V.: Indene-Kumaronovye Smoly. Metalurgia, Moskva 1978.
- [3] Pyshyev S., Grytsenko Y., Solodky S. *et al.*: Chem. Chem. Technol., 2015, **9**, 359.
- [4] Pyshyev S., Grytsenko Y., Danyliv N. *et al.*: Petrol. Coal, 2015, **57**, 303.
- [5] Pyshyev S., Grytsenko Y., Nikulyshyn I., Gnativ Z.: J. Coal Chem., 2014, **5-6**, 41.
- [6] Koliandr L., Andreeva V., Kovaleva N. *et al.*: Koks i Khimia, 1984, **6**, 29.
- [7] Koliandr L., Andreeva V., Kovaleva N. *et al.*: Koks i Khimia, 1980, **9**, 31.
- [8] Pyshyev S., Gunka V., Grytsenko Y., Bratychak M.: Chem. Chem. Technol., 2016, **10**, 631.