



مریم امیرپور اقطاعی

دانشجوی کارشناسی رشته شیمی محض
دانشگاه تهران

مقدمه

رزین‌های کومارن-ایندن^۱ بازار جهانی جلادهنده‌ها را از زمانی که اولین رزین‌های نفتی در دهه‌ی ۱۹۴۰ پدیدار شدند، در دست داشتند. امروزه هم هنوز واحدهای صنعتی زیادی نیاز شدیدی به این گروه از محصولات دارند. عملکرد به اثبات رسیده‌ی این رزین‌ها، باعث مصرف عمده‌ی آن‌ها در صنایع رنگ، چسب و پوشش‌ها، مواد ضد خوردگی، ساختمان سازی و ساخت ترکیبات لاستیکی دارای کیفیت بالا شده‌است. این رزین‌های جالب توجه، طی پلیمریزاسیون ترکیبات سیرنشده‌ی استخراج شده از قطران زغال سنگ، با استفاده از کاتالیزگر اسیدی سنتز می‌شوند.

در این مقاله، ابتدا به معرفی این دسته از ترکیبات پلیمری و ویژگی‌های سودمند آن‌ها می‌پردازیم. سپس به تفصیل، یک روش سنتزی موثر برای دستیابی به خواص مطلوب را بررسی می‌کنیم و در نهایت به سراغ کاربردهای تعریف شده تا به امروز، خواهیم رفت.

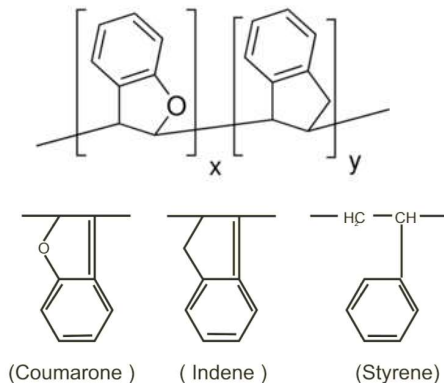
معرفی

رزین کومارن-ایندن به هر یک از اعضای خانواده‌ی رزین‌های سنتز شده طی پلیمریزاسیون ترکیبات سیرنشده‌ی استخراج شده از محصولات جانبی تهیه زغال کک و محصولات آروماتیک دارای نقطه جوش بالای حاصل از پیرولیز و یا نفتای قطران زغال سنگ گفته می‌شود.

به طور کلی نفتا ابتدا با سولفوریک اسید شسته می‌شود تا بخشی از ناخالصی‌های آن حذف شود. این مرحله اهمیت زیادی دارد؛ چون ناخالصی‌های باقی‌مانده کیفیت رزین را تعیین می‌کنند، که می‌تواند از یک مایع شفاف ویسکوز تا یک جامد تیره رنگ شکننده متغیر باشد. در مرحله‌ی بعد، مخلوط ترکیبات سیرنشده‌ی استخراج شده با گرم کردن در حضور بور فلئورید، آلومینیوم کلرید، استانیک کلرید یا سولفوریک اسید به عنوان کاتالیزگر، پلیمریزه می‌شود. نتیجه، ایجاد موادی ترموپلاستیک با نقطه نرم

شوندگی^۲ تا حدود ۱۵۰ °C است که تحت عنوان رزین‌های کومارن-ایندن شناخته می‌شوند.

مخلوط ترکیبات یادشده که در واقع مونومرهای این پلیمریزاسیون را تشکیل می‌دهد، شامل حدود ۳۰٪ ایندن، ۱۵٪ کومارن و ۵٪ استایرن^۳ است (شکل ۱). در واقع رزین موردنظر، ترکیب منحصربه‌فردی از این مونومرها است که هر یک نقش مهمی را در عملکرد آن ایفا می‌کنند.



شکل ۱. ساختار مونومرهای پلیمریزاسیون و رزین نهایی

کومارن یک نرم کننده‌ی لاستیک است که به عنوان کمک پردازش عمل کرده و چسبندگی را افزایش می‌دهد. این مونومر با انسجام بالا، باعث به هم پیوستگی بهتر رزین می‌شود. علاوه بر این، دارای مقاومت شیمیایی و مقاومت در برابر آب و خوردگی خوبی است؛ بنابراین می‌تواند برای درزگیری‌ها استفاده شود. ایندن دارای چسبندگی خوبی است، این خصوصیت به هم پیوستگی را افزایش داده و به حفظ ویسکوزیته کمک می‌کند. شفافیت این ترکیب نیز بالاست، که این موضوع برای چسب‌ها اهمیت زیادی دارد. در نهایت، استایرن دارای مقاومت گرمایی خوبی است که باعث افزایش عمر حرارتی رزین می‌شود. این مونومر، در برابر صدا عایق است و نفوذناپذیری گاز را نیز افزایش می‌دهد. خواص نرم کنندگی رزین نیز از آن دیده شده‌است.

ویژگی‌ها

انواع مختلفی از رزین‌های کومارن-ایندن ساخته می‌شود که رنگ آن‌ها در محدوده‌ی زرد روشن تا قهوه‌ای تیره است و نقطه‌ی ذوبی در محدوده‌ی ۶۰ تا ۱۴۰ °C دارند. حالت فیزیکی رزین کومارن-ایندن می‌تواند از مایعات ویسکوز تا رزین‌های سخت باشد. این رزین، در حلال‌های هیدروکربنی مثل پیریدین، استون، کربن دی سولفید و کربن تتراکلرید انحلال پذیر است و در آب یا الکل حل نمی‌شود؛ البته اخیراً مطالعاتی برای مقابله با این موضوع با تلاش برای پخش کردن آن در الکل صورت گرفته‌است. دستیابی به این اتفاق، کاربردهای رزین موردنظر را گسترش

2 Softening point
3 Styrene

1 Coumarone-indene resin

خواهد داد.

شدن روغن رزینی به کمک سولفوریک اسید است؛ اما مطابق یافته‌ها، رزین به دست آمده طی افزودن مستقیم سولفوریک اسید به روغن‌های رزینی خام، منجر به یک بو و رنگ نامطلوب می‌شود. بنابراین روش‌های معمول موجود، با محدودیت روبرو هستند.

تولید رزین‌های کومارن-ایندن دارای نقطه جوش پایین (حدود 100°C) و دارای رنگ و بوی مطلوب، به طور مستقیم با حذف اجزای سیکلوپنتادی‌انی و سایر اجزای تشکیل دهنده رنگ از رزین امکان پذیر می‌شود. به این منظور، به نظر می‌رسد مخلوط کردن یک رزین کیفیت بالای دارای نقطه ذوب بالا از نوع کومارن-ایندن با یک روغن حلال سنگین دارای خلوص بالا و نقطه ذوب پایین جوابگو باشد؛ اما رزین‌های تشکیل شده بدین روش انحلال پذیری کمی در حلال‌های پارافینی نشان می‌دهند، عاملی که به محدود شدن دامنه کاربردهای آن‌ها می‌انجامد؛ بنابراین در ادامه به معرفی یک فرآیند برای تولید رزین‌های کومارن-ایندن دارای رنگ و بوی بهبود یافته، نقطه ذوب پایین و انحلال‌پذیری خوب در حلال‌های پارافینی می‌پردازیم.

به طور کلی، این رزین‌ها را می‌تواند با دستکاری روغن رزینی خام از نوع کومارن-ایندن، به منظور حذف اساسی همه اسیدها و بازهای قطرانی و سپس تحت اثر قرار دادن آن در حضور یک کاتالیزگر آریل سولفونیک اسید به میزان حداقل ۱٪ وزن روغن در دمایی کمتر از حدود 110°C تهیه کرد. رزین کومارن-ایندن از این روش را می‌توان با جزء به جزء کردن^۷ قطران‌هایی از قبیل قطران زغال سنگ، قطران آب-گاز و قطران نفت-گاز از نفت مایع یا کک به دست آورد. این قطران‌ها می‌توانند حاوی اجزایی از قبیل کومارن، ایندن، استایرن، متیل استایرن و... باشند؛ این موضوع به محدوده‌ی نقطه جوش قطران، منبع آن و پیش‌فراوری‌های صورت گرفته بستگی دارد.

در مرحله اول روغن رزین باید به وسیله یک قلیا و سپس یک اسید شستشو داده شود تا به ترتیب اسید و بازهای قطرانی از آن حذف شود؛ برای مثال، روغن می‌تواند با یک محلول ۲۰٪ سدیم هیدروکسید و سپس با یک محلول سولفوریک اسید تا ۵۰٪ شسته شود. سپس به منظور تجزیه و حذف اجزای سیکلوپنتادی‌انی و سایر اجزای تشکیل دهنده‌ی رنگ نامطلوب، از سولفوریک اسید به میزان حدود ۳٪ حجمی روغن استفاده می‌شود. سپس، روغن به منظور حذف بیشتر اجزای سیکلوپنتادی‌انی، تحت یک جزء به جزء کردن^۲ مرحله‌ای قرار می‌گیرد که مرحله‌ی اول آن تحت فشار اتمسفری انجام شده و تا رسیدن به دمای تقطیر حدود 150°C ادامه می‌یابد.

در ادامه شماری از خواص منحصربه‌فرد فیزیکی و شیمیایی رزین موردنظر و برتری‌های حاصل از این ویژگی‌ها را توصیف می‌کنیم. رزین کومارن-ایندن دارای پیوندهای دوگانه‌ای در گروه آلیلی درون زنجیر خود است، که این موضوع مزایایی از قبیل موارد زیر را ایجاد می‌کند:

- چسبندگی فوق العاده که پلیمر و پرکننده‌ها را به هم می‌بافد.
- کاهش زمان موردنیاز برای مخلوط کردن به دلیل برهمکنش با پیوندهای دوگانه حاضر در زنجیر پلیمری لاستیک که این موضوع باعث صرفه‌جویی در مصرف انرژی می‌شود.
- پخته شدن^۵ این پیوندهای دوگانه در طول ولکانیزه شدن^۶ که این موضوع به طور موثری خواص فیزیکی ولکانیزه کننده‌ها را بهبود بخشیده و دانسیته‌ی پیوند عرضی را افزایش می‌دهد.

مورد بعد، جرم مولکولی پایین رزین کومارن-ایندن در مقایسه با رزین‌های نفتی است که منجر به پیوستگی سریع‌تر آن به لاستیک و مهاجرت آسان به سطح برای حفظ چسبندگی در طول زمان‌های طولانی (یک پدیده‌ی سطحی) می‌شود.

علاوه بر این، رزین کومارن-ایندن به طور عمده به عنوان یک روان کننده‌ی پلیمری استفاده می‌شود که نقش یک چسبنده، نرم کننده، تقویت کننده و کمک پردازش را در ساخت شماری از لاستیک‌ها از قبیل SBR، S-SBR، NR، BR، CR، EPDM، CSM، CPE و NR، لاستیک‌های آکرلیک بازی می‌کند. این رزین، به خصوص در NBR می‌تواند از مشکل به هم بافتگی که در ساخت حلقه‌های اکسیژن دار، درزگیرها، ترکیبات رول صنعتی و چاپ، شلنگ فشار بالا، تسمه و... بسیار رایج است، جلوگیری کند. این موضوع مزیت بزرگی به حساب می‌آید.

سنتز

همان‌طور که پیش‌تر اشاره شد، رزین‌های کومارن-ایندن می‌توانند با پلیمریزاسیون کومارن، ایندن، استایرن و یا سایر مواد قابل پلیمریزه شدن موجود در روغن‌های رزینی به دست آمده از قطران زغال سنگ یا نفت مایع تهیه کرد. معمول‌ترین روش برای تهیه چنین رزین‌هایی شامل تاثیر گذاشتن بر پلیمریزاسیون اجزای قابل پلیمریزه

- 4 Filler
- 5 Curing
- 6 Vulcanization

پلیمریزاسون رزین کومارن-ایندنی که بدین شکل پیش‌فرآوری شده‌است، می‌تواند با اضافه کردن یک اکی‌والان کاتالیزگر آریل سولفونیک اسید به میزان حدود ۱-۵٪ وزنی روغن، به همراه نگه داشتن دما زیر حدود 150°C صورت گیرد. آریل سولفونیک اسید استفاده شده، به طور معمول بنزن سولفونیک اسید است؛ ولی می‌تواند تولوئن، زایلن، فنول یا کرسول سولفونیک اسید و یا حتی مخلوطی از این‌ها نیز باشد. این عدم محدودیت در انتخاب کاتالیزگر می‌تواند یکی از مزایای این روش به شمار رود.

کاتالیزگر همچنین ممکن است حاوی رقیق‌کننده‌هایی از قبیل متانول یا آب تا حدود ۲۰٪ وزنی اسید موجود باشد که این موضوع روی دمای لازم برای این مرحله از فرآیند تاثیر می‌گذارد. دمای این مرحله، به میزان زیادی به نقطه‌ی ذوب موردنظر برای رزین به دست آمده بستگی دارد. اگر رزین دارای نقطه ذوب بالا مدنظر باشد، نیازی به افزودن هیچ رقیق‌کننده‌ای نیست و دمای شروع در مرتبه‌ی 20°C مناسب خواهد بود؛ اما اگر رزین دارای نقطه ذوب پایین یعنی بین 10°C تا 100°C مدنظر باشد، اضافه کردن رقیق‌کننده تا درصد گفته شده مفید است. در طول پلیمریزاسیون دما تمایل به افزایش دارد، ولی باید آن را در محدوده‌ی 10°C تا 90°C نگه داشت چون دماهای بالاتر اثرات معکوسی روی رنگ رزین نهایی خواهد داشت.

زمان موردنیاز برای تولید یک رزین مناسب با این روش از حدود ۱ ساعت فراتر نمی‌رود. بعد از تکمیل پلیمریزاسیون، به کاتالیزگر اجازه داده می‌شود از روغن خارج شود. در مرحله بعد، محتویات با سودا خنثی و با آب شسته می‌شوند. پس از آن، به منظور حذف هر گونه ترکیب پلیمریزه نشده یا دارای نقطه جوش پایین، محتویات تحت خلأ تقطیر می‌شوند. رزین نهایی حاصل در عین حال که در حلال‌های پارافینی انحلال‌پذیر است، رنگ و بویی عالی دارد؛ ویژگی‌های مطلوبی که از ابتدا به دنبال آن‌ها بودیم.

کاربردها

کومارن-ایندن و مزایای این ویژگی‌ها، جای تعجبی نیست که از آن‌ها در ساخت شمار زیادی از محصولات از قبیل قطعات رزینی (تخته سنگ‌های رزینی) برای کف ساختمان‌ها، مشمع‌های کفپوش، چسب‌ها، نوارچسب عایق، چرم مصنوعی و جوهر پرینترها استفاده می‌شوند. آن‌ها همچنین به عنوان پیونددهنده در تولید ابزارهای ساینده و به عنوان لقاح برای کاغذها و منسوجات برای اطمینان از پایداری آن‌ها در برابر آب استفاده می‌شوند. علاوه بر این، در تهیه‌ی رنگ و ترکیبات جلا، رزین‌های طبیعی گران قیمت می‌توانند توسط رزین‌های کومارن-ایندن جایگزین شوند.

درخواست جهانی سالانه برای مواد خام سنتز رزین‌های کومارن-ایندن به بزرگی ۱۲۰۰۰۰ تا ۱۵۰۰۰۰ تن است؛ این عدد به خوبی گستردگی کاربردهای این رزین را نشان می‌دهد. لازم به ذکر است، رزین‌های کومارن-ایندن وقتی به تنهایی استفاده می‌شوند هیچ کاربرد تجاری ندارند؛ ولی وقتی با سایر رزین‌ها و لاستیک‌ها استفاده شوند به طور عمده به عنوان روان‌کننده، کمک پردازش و اکستندر استفاده می‌شوند.

با توجه به ویژگی‌های گفته شده برای رزین‌های

نتیجه‌گیری

خواص ارزشمند رزین کومارن-ایندن، آن را به یک پلیمر پرمصرف در صنایع مختلف تبدیل کرده‌است. به طور کلی این رزین از مونومرهای کومارن، ایندن و استایرن استخراج شده از قطران سنتز می‌شود ولی دستیابی به خواص مطلوب آن به سادگی ترکیب کردن این مونومرها در حضور کاتالیزگر مناسب نیست. در واقع روش‌های مرسوم موجود سنتزی به بو، رنگ و انحلال‌پذیری نامطلوب می‌انجامد؛ بنابراین در این مقاله یک روش موثر برای دستیابی به رزین نهایی مناسب مورد بررسی قرار گرفت. لازم به ذکر است، روندی که برای آینده‌ی این رزین‌ها در علم پلیمر متصور هستیم، می‌تواند شامل تمرکز مطالعات روی توسعه روش‌های سنتزی بهتر، اصلاح و بهبود خواص و کشف کاربردهای جدید باشد.

با تشکر از سرکار خانم دکتر سپیده خوبی

منابع

[1] (2007) Coumarone-indene resin. In: Gooch J.W. (eds) Encyclopedic Dictionary of Polymers. Springer, New York, NY.

https://doi.org/10.1007/978-0-387-30160-0_2940

[2] Litvinenko, M.S., and I.M. Nosalevich. *Khimicheskie produkty koksovaniia dlia proizvodstva polimernykh materialov*. Moscow, 1962.

[3] Edwin L Cline (1944) U.S. patent US2344026A, United States, Process for producing resins of the coumarone-indene type.

[4] Michael Bratychak, Olena Astakhova, Olena Shyshchak, Jacek Namiesnik, Or-esta Ripak, Serhiy Pyshyev. *Chemistry & Chemical Technology Vol. 15, No. 1*, (2021). Obtaining of coumarone-indene resins based on light fraction of coal tar 1. couma-rone-indene resins with carboxy groups