

Субтельний Р.О., Сціра В.О., Романюк Є.В., Баліцький І.Г.

ЕМУЛЬСІЙНА ОЛІГОМЕРИЗАЦІЯ ФРАКЦІЇ С₉ У ПРИСУТНОСТІ РЕДОКС-СИСТЕМИ « СТЕАРАТ ОЛОВА – ПЕРОКСИД ВОДНЮ »

Досліджено процес емульсійної олігомеризації фракції С₉ побічних продуктів піролізу дизельного палива та бензину, ініційованій редокс-системою «стеарат олова – пероксид водню». Обґрунтовано доцільність використання стеарату олова як компонента редокс-системи. Стеарат олова сприяє утворенню активних радикальних частинок у присутності пероксиду водню та забезпечує безперервну генерацію гідроксильних і супероксидних радикалів на межі «вуглеводень – вода». Встановлено, що стеарат олова, розчинний у вуглеводневій фазі, лише незначно впливає на поверхневий натяг, тому для стабілізації емульсії необхідне додаткове введення 0,7 % емульгатора Е-30. Показано, що застосування редокс-системи забезпечує підвищення виходу смоли до 28,1 % для фракції С₉ піролізу дизельного палива та 35,0 % для фракції С₉ піролізу бензину. Оптимальна концентрація стеарату олова становить 0,75–1,0 %. Досліджено фізико-хімічні та реологічні властивості отриманих смол. Встановлено, що смоли, синтезовані за редокс-емульсійною технологією, характеризуються нижчим кольором (20–30 мг І₂/100 мл), вищими показниками густини на одиницю в'язкості (845–1529 м⁻¹·с⁻¹) і меншим температурним коефіцієнтом в'язкості (–0,012 мПа·с/К), що свідчить про покращену термостабільність і пластичність матеріалу. Отримані результати підтверджують ефективність низькотемпературної емульсійної олігомеризації з використанням редокс-системи «стеарат олова + пероксид водню» як перспективного методу синтезу світлозабарвлених смол з покращеними експлуатаційними властивостями та зниженими енерговитратами.

Ключові слова: вуглеводневі смоли, фракція С₉, емульсія, олігомеризація; редокс-система; стеарат олова; пероксид водню.

Актуальність дослідження.

Вуглеводневі смоли фракції С₉ є цінними продуктами, що широко застосовуються у виробництві лакофарбових матеріалів, клеїв та антикорозійних покриттів. Традиційні методи їх синтезу потребують підвищених температур, що супроводжується зростанням енерговитрат і потемнінням готового продукту. Застосування емульсійної олігомеризації з редокс-системою ініціювання дає змогу проводити процес за низьких температур, що робить його енергоощадним і забезпечує одержання світлозабарвлених, смол із покращеними експлуатаційними властивостями.

Постановка проблеми.

Існуючі методи олігомеризації вуглеводневих фракцій С₅ і С₉, що застосовуються у промислових умовах, характеризуються підвищеними енерговитратами та тривалістю процесу. Реакції ініційованої й термічної олігомеризації зазвичай відбуваються при високих температурах (423–493 К) впродовж тривалого часу 6–8 годин. Виділення цільового продукту з реакційної суміші супроводжується значними енергетичними затратами. Каталітичні методи, попри високу активність, ускладнені стадією відділення каталізатора та зумовлюють високий колірний показник смол. Це обмежує їх широке застосування та вимагає пошуку альтернативних способів синтезу, які б забезпечували зниження температури процесу, скорочення його тривалості та покращення якості продукту [1, 2].

Одним із перспективних напрямів є використання редокс-емульсійних систем, що поєднують переваги водного середовища та окисно-відновного ініціювання, забезпечуючи інтенсифікацію процесу олігомеризації при низьких температурах.

Теоретичний аналіз дослідження.

Рідкі побічні продукти піролізу (РПП), що утворюються під час виробництва етилену, містять широкий спектр вуглеводнів — аліфатичних, циклічних, ароматичних та вінілароматичних сполук. Під час фракціонування цих продуктів виділяють фракцію С₉ (423–473 К), яка містить близько 60 % мас. вінілароматичних вуглеводнів. Ця фракція є цінною сировиною для синтезу вуглеводневих (нафтополімерних) смол, що є економічно вигідними синтетичними аналогами природних смол і широко застосовуються у лакофарбових матеріалах, клеях та модифікаторах бітуму [1].

У роботах [3, 4] високотермостабільні ініціатори використовувалися для ініціювання олігомеризації вуглеводневих фракцій С₅ і С₉. Температура процесу має суттєвий вплив на стадію ініціювання макрорадикалу та обрив полімерного ланцюга. Зі збільшенням температури полімеризації зростає швидкість полімеризації, але водночас знижується молекулярна маса і погіршується колір олігомеру.

Досліджено каталітичну коолігомеризацію фракції С₉ з використанням гетерогенного каталізатора – бентонітової глини [5]. Показано, що цільовий продукт одержується з високим виходом при невисокій температурі (353 К) та тривалості реакції (3 год). Однак одержаний продукт характеризується темним кольором (близько 900 мг І₂/100 мл) та необхідністю відмивання каталізатора від реакційної суміші.

Для розв'язання проблеми значної енергоємності виробництва та високого показника кольору вуглеводневих смол пропонується застосування методу емульсійної олігомеризації фракції. Метод передбачає проведення олігомеризації реакційноздатних мономерів фракції у водному середовищі з використанням

водорозчинних ініціаторів. Метод характеризується невисокою температурою проведення процесу (303–353 К) та дозволяє спростити виділення цільового продукту [6].

Вуглеводневі смоли С₉ одержані шляхом емульсійної олігомеризації характеризуються низьким показником кольору і вузьким молекулярно-масовим розподілом [2].

Особливістю низькотемпературної олігомеризації є те, що за умов реакції компонент фракції дициклопентадієн (ДЦПД) не вступає у реакцію радикальної олігомеризації і є малоактивним у реакціях коолігомеризації [7]. Реакційноздатним у таких реакціях є його мономер – циклопентадієн.

Низькотемпературна емульсійна олігомеризація дає змогу одержувати світлі вуглеводневі смоли завдяки переважному синтезу стиринових коолігомерів. Для повного залучення реакційно здатних компонентів фракції С₉ (ДЦПД та інден) запропоновано двостадійний метод синтезу [8].

Перша стадія — низькотемпературна (303–333 К) емульсійна олігомеризація, у результаті якої утворюються олігомери на основі стирену та його похідних із низьким показником кольору (10–20 мг І₂/100 мл).

Друга стадія — доолігомеризація непрореагованих залишків фракції С₉, збагачених дициклопентадієном та інденом, при 453 К у розчині, що забезпечує одержання коолігомерів із вищим показником кольору та розширеними функціональними можливостями.

Реакційна здатність вінілтолуенів, α -метилстирену та алілбензенів є близькою до реакційної здатності стирену, тоді як інден і дициклопентадієн проявляють подібну активність завдяки наявності циклопентенового зв'язку.

Застосування редокс-систем для ініціювання полімеризації є більш ефективним, ніж термічний метод. Редокс-системи прискорюють процес і дозволяють працювати за помірних температур [9, 10].

У процесі емульсійної олігомеризації взаємодія компонентів редокс-системи Sn(II) стеарату та пероксиду водню супроводжується утворенням активних радикальних частинок. Таким чином, у системі реалізується циклічний процес відновлення Sn⁴⁺ до Sn²⁺, який супроводжується безперервною генерацією гідроксильних (НО \cdot) та супероксидних (O₂ \cdot^-) радикалів на межі розділу фаз [11].

Мета роботи.

Дослідження впливу редокс-системи «стеарат олова + пероксид водню» та умов емульсійної олігомеризації фракції С₉ на вихід і властивості вуглеводневих смол.

Задачі дослідження.

Встановити оптимальні умови емульсійної олігомеризації побічних продуктів нафтопереробки, ініційованої редокс-системою «стеарат олова + пероксид водню».

Матеріали та методи досліджень

Сировина – фракція С₉ РПП дизельного палива – 53,0 % ненасичених вуглеводнів, густина 902 кг/м³, бромне число – 71,0 г Br₂/100 г. Фракція С₉ РПП бензину – 50,0 % ненасичених вуглеводнів, густина 894 кг/м³, та бромне число 67,8 г Br₂/100 г.

Склад реакційної суміші емульсійної олігомеризації:

- дисперсна фаза – вуглеводнева фракція,
- дисперсійне середовище – вода,
- ініціатор розчинний у дисперсійному середовищі (персульфат калію, пероксид водню),
- стеарат олова (Sn-St) розчинний у вуглеводневій фракції
- емульгатор – Е-30 суміш лінійних алкансульфонатів з довжиною вуглецевого ланцюга - С₁₅, із загальною формулою R-SO₃Na).

Низькотемпературну емульсійну олігомеризацію вуглеводнів С₉ ініційовану редокс-системою здійснювали в лабораторній реакційній установці, що складалася з тригорлої колби, обладнаної роторною мішалкою, термометром і зворотним холодильником. Після завантаження компонентів реакційну суміш інтенсивно перемішували (Re = 10120) і одночасно нагрівали до температури 303 К, підтримуючи заданий режим упродовж 180 хв. Після завершення процесу реакційну масу витримували до часткового розшарування, після чого її розділяли у ділільній лійці на органічну та водну фази. Органічний шар центрифугували при 4000 об/хв. Відділену вуглеводневу смолу висушували у сушильній шафі при 323 К до постійної маси. Рідка фаза після центрифугування містила залишки незаполімеризованих вуглеводнів і розчинений олігомер. Для їхнього розділення застосовували вакуумну дистиляцію (р = 3–4 гПа, Т = 450 К). У кубовому залишку отримували додаткову кількість смоли, яку об'єднували з продуктом після центрифугування. На основі сумарної маси визначали вихід смоли у перерахунку на усю вуглеводневу фракцію.

Фізико-хімічні характеристики вуглеводневої смоли визначали за стандартними методами: молекулярну масу – криоскопічним методом у розчиннику (бензен), колір – відповідно до ДСТУ 4630–1:2015 за йодометричною шкалою, температуру розм'якшення – методом кільця і кулі відповідно до ДСТУ EN 1427:201Х.

Реологічні властивості 10% розчинів вуглеводневих смол визначали за допомогою вискозиметра Освальда (діаметр капіляру— d = 0,56 мм, висота — 32 мм). Час витікання вимірювали при різних температурах у діапазоні 293–343 К з інтервалом 10 К. Для забезпечення стабільних умов вискозиметр із розчином поміщали у водяну баню з постійною температурою. Перед кожним новим вимірюванням розчин витримували впродовж 10 хвилин для стабілізації температури. Час витікання визначали як інтервал, за який об'єм рідини між двома мітками у вискозиметрі проходив під дією сили тяжіння. Вимірювання проводили з точністю до 0,1 с. Для кожної температури виконували не менше трьох повторень, після чого обчислювали середній час витікання, який використовували для розрахунку відносної та динамічної в'язкості. Густина розчину смоли у бензені та густина

чистого бензену при досліджуваних температурах визначали дилатометричним методом. У капілярному віскозиметрі перепад тиску, створений вагою стовпа рідини, обчислювали як добуток густини рідини, висоти стовпа та прискорення вільного падіння. Швидкість зсуву визначали як відношення об'ємної витрати рідини до геометричних параметрів капіляра (діаметр — $d = 0,56$ мм, висота — 32 мм). Напруження зсуву розраховували як функцію перепаду тиску та діаметра капіляра [12, 13].

Результати досліджень.

Розчинний у вуглеводнях фракції С9 стеарат олова незначно впливає поверхневий натяг (Таблиця 1). Із підвищенням концентрації стеарату олова поверхневий натяг поступово знижується – з 30,72 до 28,31 мН/м для системи на основі фракції С9 піролізу дизельного палива та з 30,46 до 28,06 мН/м – для фракції С9 піролізу бензину. Необхідним є додаткове використання емульгатора Е-30, який знижує міжфазний натяг і стабілізує систему за рахунок утворення міцного адсорбційного шару на межі «вуглеводнева фаза – вода».

Таблиця 1

Залежність поверхневого натягу модельних сумішей фракції С9 від концентрації стеарату олова (303 К)

Концентрація стеарату олова Sn-St, %мас.	Поверхневий натяг модельних сумішей, мНм	
	С9 РПП дизельного палива	С9 РПП бензину
0	30,72	30,46
0,1	29,85	29,62
0,25	29,23	28,94
0,50	28,74	28,48
0,75	28,48	28,26
1,0	28,31	28,06

Ініціювання лише пероксид водню забезпечує найнижчий вихід смоли – 12,3 % для фракції С9 РПП дизельного палива та 18,4 % для фракції С9 РПП бензину. Максимальні показники (28,1 та 35,0 %) досягнуто за використання редокс-системи «стеарат олова – пероксид водню». Вищі значення виходу для фракції С9 РПП бензину пояснюються її підвищеним вмістом реакційно здатних стиренових мономерів (≈ 44 %) та зменшеною часткою дициклопентадієну (6 %), який за умов реакції не полімеризується (Рисунок 1).

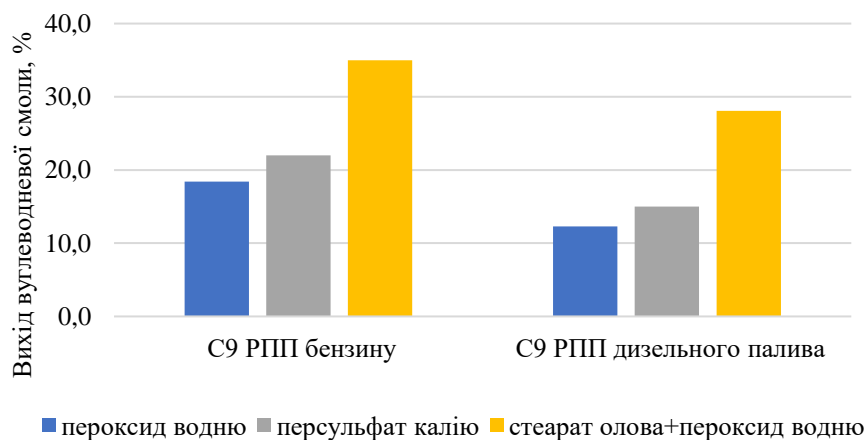


Рисунок 1 – Залежність виходу вуглеводневих смол від сировини та ініціюючої системи ($T=303$ К; $\tau=180$ хв; $[C9:вода]:[1:2]$; $C_{in}=1,0$ %; $C_{em}=0,7$ %; $C_{Sn-St}=1,0$ %; $Re = 10120$).

Зі збільшенням вмісту стеарату олова вихід продукту зростає до досягнення оптимуму, після чого подальше підвищення концентрації не має значного впливу на процес (Рисунок 2).

Для фракції С9 РПП бензину вихід смоли підвищується від 18,4 % (пероксид водню без St-Sn) до 35,2 % при 0,75 % St-Sn, що є оптимальною концентрацією. Подальше збільшення вмісту до 1,0–1,25 % не призводить до підвищення виходу. Це вказує на насичення міжфазної поверхні активними Sn^{2+}/Sn^{4+} -центрами та стабілізацію швидкості ініціювання.

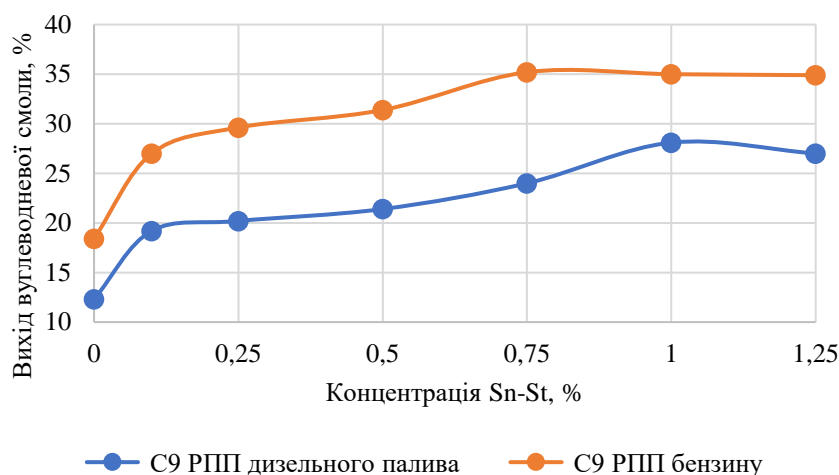


Рисунок 2. Залежність виходу вуглеводневих смол від концентрації редокс системи «стеарат олова + пероксид водню» ($T=303\text{ K}$; $\tau=180\text{ хв}$ [C9:вода]:[1:2]; $C_{\text{II}}=1,0\text{ \%мас.}$; $C_{\text{EM}}=0,7\text{ \% мас.}$; $Re=10120$)

Для фракції C9 РПП дизельного палива максимальний вихід смоли (28,1 %) досягається при вмісті Sn-St – 1,0 %. Це демонструє, що фракція C9 РПП бензину має вищу реакційну здатність завдяки більшій частці реакційноздатних стиренових компонентів і нижчому вмісту дициклопентадієну, який практично не полімеризується за температури 303 К.

Таблиця 2

Характеристика вуглеводневих смол C9

Характеристика	Персульфат калію	Пероксид водню	Стеарат олова			
			0,25 %	0,5 %	0,75 %	1,0 %
фракція C9 РПП бензину						
Молекулярна маса (кріоскопія)	690	640	640	650	645	650
Температура розм'якшення, К	358	346	346	348	346	348
Колір, мг I ₂ /100 мл	30	20	20	20-30	20-30	20-30
фракція C9 РПП дизельного палива						
Молекулярна маса (кріоскопія)	700	640	650	660	670	670
Температура розм'якшення, К	360	346	349	352	355	356
Колір, мг I ₂ /100 мл	20	20	20	20	30	30

Отримані смоли характеризуються подібними фізико-хімічними властивостями незалежно від типу сировини та концентрації Sn-St. Молекулярна маса продуктів в межах 640–700, а температура розм'якшення — 346–360 К, що свідчить про формування структур із близьким ступенем полімеризації.

Для визначення реологічних властивостей вуглеводневих смол досліджували їхні 10% розчини. З метою порівняння проаналізовано також стирен-циклопентадієновий коолігомер, одержаний із непрореагваних вуглеводнів фракції C9 РПП дизельного палива термічною олігомеризацією (без використання ініціатора). Властивості досліджуваних смол наведено в таблиці 3.

Таблиця 3

Характеристика вуглеводневих смол, одержаних за різних умов олігомеризації

Спосіб олігомеризації	Ініціатор / система	Температура реакції, К	Тривалість реакції, год	Молекулярна маса	Температура розм'якшення, К
Емульсійна	«стеарат олова + пероксид водню»	313	3	670	356
Термічна	–	453	8	690	358
Ініційована (залишки після емульсійної олігомеризації)	Гідропероксид ізопропілбензену	453	8	640	352

Вуглеводнева смола термічної олігомеризації є в основному стирен-циклопентадієновим коолігомером. Смоли отримані низькотемпературною емульсійною олігомеризацією містять у своїй структурі ланки стирен та його похідних. В результаті ініційованої олігомеризації залишків вуглеводнів після емульсійної олігомеризації

Реологічні властивості розчинів вуглеводневих смол

Показник	Смола емульсійної олігомеризації	Смола ініційованої олігомеризації непрореагованих залишків (циклопентадієнова)	Смола термічної олігомеризації
Густина на одиницю в'язкості, $\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ (293 К)	845,4	539,3	1012,1
Густина на одиницю в'язкості, $\text{м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ (343 К)	1529,1	1083,7	1958,0
Показник текучості	-0,187	-0,143	-0,144
Константа консистенції, $\text{Па}\cdot\text{с}^n$	5,55	3,19	3,07
Температурний коефіцієнт, $\text{мПа}\cdot\text{с}/\text{К}$	-0,012	-0,017	-0,009

Реологічні властивості 10% розчинів вуглеводневих смол істотно залежать від способу одержання та типу ініціюючої системи (Таблиця 4). Смоли, синтезовані емульсійною олігомеризацією, характеризуються вищими значеннями густини на одиницю в'язкості порівняно з термічною смолою, що вказує на менший опір зсуву та більшу рухливість макромолекул. Для смоли отриманої з використанням редокс-системи «стеарат олова + пероксид водню» спостерігається найвище значення цього показника ($845,4 \text{ м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при 293 К і $1529,1 \text{ м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ при 343 К), що свідчить про ефективне формування стабільної структури. Від'ємні значення показника текучості для всіх зразків підтверджують псевдопластичний характер течії. Константа консистенції також має максимальне значення у випадку редокс-системи ($K = 5,55 \text{ Па}\cdot\text{с}^n$). Це вказує на більшу структурованість і в'язкість системи при низьких швидкостях зсуву.

Зменшення температурного коефіцієнта в'язкості для емульсійної смоли ($-0,012 \text{ мПа}\cdot\text{с}/\text{К}$) порівняно з смолою отриманою термічною олігомеризацією ($-0,021 \text{ мПа}\cdot\text{с}/\text{К}$) свідчить про їх вищу термостабільність. На основі цих даних можна констатувати, що застосування емульсійної олігомеризації з редокс-системою «стеарат олова + пероксид водню» сприяє формуванню смол із підвищеною пластичністю, стабільністю та зниженою температурною залежністю в'язкості. Такі смоли можуть ефективно використовуватися як компонент покриттів і клеїв, стійких до коливань температури під час експлуатації.

Висновки. Застосування редокс-системи «стеарат олова + пероксид водню» забезпечує ефективне ініціювання процесу низькотемпературної емульсійної олігомеризації фракції С9. Використання редокс-системи порівняно ініціюванням пероксидом водню або персульфатом калію сприяє підвищенню ступеня перетворення мономерів і утворенню смол із нижчим показником кольору. Оптимальні концентрації стеарату олова у складі редокс-системи становлять 0,75 % для олігомеризації фракції С9 РПП бензину та 1,0 % для фракції С9 РПП дизельного палива. Отримані продукти характеризуються псевдопластичною поведінкою, високими значеннями густини на одиницю в'язкості ($845\text{--}1529 \text{ м}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$) і нижчим температурним коефіцієнтом в'язкості ($-0,012 \text{ мПа}\cdot\text{с}/\text{К}$), що свідчить про їх високу структурованість, термостабільність і стабільність при експлуатації. Отримані продукти можуть бути використані у виробництві лакофарбових матеріалів, клеїв і покриттів.

Література

- Mildenberg R., Zander M., Collin G. Hydrocarbon resins. John Wiley & Sons, 2008. 189 с.
- Субтельний Р. О., Оробчук О. М., Дзіняк Б. О., Subtelnyi R., Orobchuk O., Dzinyak B. Comparative study of the hydrocarbon resins production of by the C9 fraction emulsion and suspension oligomerization. 2020. Вип. 3, № 1. С. 65–69.
- Dzinyak B. Cooligomerization of c9 fraction unsaturated hydrocarbons initiated by organic peroxides. *Chemistry and Chemical Technology*. 2014. Вип. 8, № 2. С. 183–188.
- Dzinyak B., Melnyk S. Initiated by organic peroxides cooligomerization of unsaturated hydrocarbons of C5 fraction -by-product of ethylene production. *Chemistry and Chemical Technology*. 2016. Вип. 10, № 2. С. 173–178.
- Gnativ Z., Nylukyshyn I., Pikh Z., Voronchak T., Rypka A. Catalytic cooligomerization of styrene and dicyclopentadiene: yield and properties dependence on reaction mixture composition. *Chemistry & Chemical Technology*. 2014. № 8. С. 165–170.
- Фуч У. В., Дзіняк Б. О., Субтельний Р. О. Вивчення впливу природи емульгатора на процес коолігомеризації в емульсії вуглеводневої фракції. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. № 4 (6). С. 54–57.
- Yao Z., Xu X., Dong Y., Liu X., Yuan B., Wang K., Cao K., Luo G. Kinetics on thermal dissociation and oligomerization of dicyclopentadiene in a high temperature & pressure microreactor. *Chemical Engineering Science*. 2020. Вип. 228. С. 115892.
- Оробчук О. М., Субтельний Р. О., Мареш З. Ю., Дзіняк Б. О. Двостадійний спосіб ініційованої коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С9. *Вісник Національного університету «Львівська політехніка» – Хімія, технологія речовин та їх застосування*. 2014. № 787. С. 153–157.

9. Warson H. Redox Polymerization in Emulsion. *Emulsion Polymerization*. American chemical society, 1976. С. 228–235.
10. Fithian P., O'Shaughnessy M., Lubik M., Mark S. Redox for main polymerization of emulsion polymers. *Farby i Lakiery*. 2018. Вип. 2018, № 6. С. 19–29.
11. Субтельний Р. О., Оробчук О. М., Мельник С. Р., Дзіняк Б. О. Емульсійна олігомеризація вуглеводнів фракції C9 у присутності гідроген пероксиду та стеаратів металів. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2018. Вип. 1, № 2. С. 46–51.
12. Macosko C. W. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. VCH Publishes, 1994. 576 с. ISBN 978-0-471-18575-8.
13. Bhattad A. Review on viscosity measurement: devices, methods and models. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. Вип. 148, № 14. С. 6527–6543.
14. Subtelnyy R. O., Kichura D. B., Dzinyak B. O. Synthesis of petroleum resins in the presence of aliphatic aminoperoxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. № 6. С. 88–97.

References

1. Mildenberg R., Zander M., Collin G. *Hydrocarbon resins*. John Wiley & Sons, 2008. 189 p.
2. Subtelnyy R. O., Orobchuk O. M., Dzinyak B. O., Subtelnyy R., Orobchuk O., Dzinyak B. Comparative study of the hydrocarbon resins production of by the C9 fraction emulsion and suspension oligomerization. 2020. Vol. 3, No. 1. P. 65–69.
3. Dzinyak B. Cooligomerization of C9 fraction unsaturated hydrocarbons initiated by organic peroxides. *Chemistry and Chemical Technology*. 2014. Vol. 8, No. 2. P. 183–188.
4. Dzinyak B., Melnyk S. Initiated by organic peroxides cooligomerization of unsaturated hydrocarbons of C5 fraction — by-product of ethylene production. *Chemistry and Chemical Technology*. 2016. Vol. 10, No. 2. P. 173–178.
5. Gnativ Z., Nylukyshyn I., Pikh Z., Voronchak T., Rypka A. Catalytic cooligomerization of styrene and dicyclopentadiene: yield and properties dependence on reaction mixture composition. *Chemistry & Chemical Technology*. 2014. No. 8. P. 165–170.
6. Fuch U. V., Dzinyak B. O., Subtelnyy R. O. Vyvchennia vplyvu pryrody emulhatora na protses koolihomerizatsii v emul'sii vuhlevodnevoyi fraktsii. *Eastern-European Journal of Enterprise Technologies*. 2015. No. 4 (6). P. 54–57.
7. Yao Z., Xu X., Dong Y., Liu X., Yuan B., Wang K., Cao K., Luo G. Kinetics on thermal dissociation and oligomerization of dicyclopentadiene in a high temperature & pressure microreactor. *Chemical Engineering Science*. 2020. Vol. 228. P. 115892.
8. Orobchuk O. M., Subtelnyy R. O., Maresh Z. Yu., Dzinyak B. O. Dvostadiyni sposib initsiiovanoi koolihomerizatsii nenasychenykh vuhlevodniv fraktsii C9. *Visnyk Natsional'noho universytetu "Lvivska politehnika" – Khimii, tekhnolohii rechovyn ta yikh zastosuvannia*. 2014. No. 787. P. 153–157.
9. Warson H. Redox Polymerization in Emulsion. *Emulsion Polymerization*. American Chemical Society, 1976. P. 228–235.
10. Fithian P., O'Shaughnessy M., Lubik M., Mark S. Redox for main polymerization of emulsion polymers. *Farby i Lakiery*. 2018. No. 6. P. 19–29.
11. Subtelnyy R. O., Orobchuk O. M., Melnyk S. R., Dzinyak B. O. Emulsiina olihomerizatsiia vuhlevodniv fraktsii C9 u prysutnosti hidrohenu peroksydu ta stearativ metaliv. *Chemistry, Technology and Application of Substances*. 2018. Vol. 1, No. 2. P. 46–51.
12. Macosko C. W. *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. VCH Publishes, 1994. 576 p. ISBN 978-0-471-18575-8.
13. Bhattad A. Review on viscosity measurement: devices, methods and models. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2023. Vol. 148, No. 14. P. 6527–6543.
14. Subtelnyy R. O., Kichura D. B., Dzinyak B. O. Synthesis of petroleum resins in the presence of aliphatic aminoperoxides. *Voprosy Khimii i Khimicheskoi Tekhnologii*. 2022. No. 6. P. 88–97.

The process of emulsion oligomerization of the C9 fraction of pyrolysis by-products from diesel fuel and gasoline initiated by the redox system “tin stearate – hydrogen peroxide” was investigated. The feasibility of using tin stearate as a redox system component was substantiated. Tin stearate promotes the formation of active radical particles in the presence of hydrogen peroxide and ensures continuous generation of hydroxyl and superoxide radicals at the “hydrocarbon–water” interface. It was found that tin stearate, soluble in the hydrocarbon phase, slightly affects the surface tension; therefore, additional stabilization of the emulsion requires the introduction of 0.7 wt % of emulsifier E-30. The use of the redox system increases the resin yield up to 28.1 % for the C9 fraction from diesel pyrolysis and 35.0 % for the gasoline pyrolysis fraction. The optimal tin stearate concentration is 0.75–1.0 wt %. The physicochemical and rheological properties of the obtained resins were examined. The resins synthesized by the redox–emulsion method exhibited a lighter color (20–30 mg I₂/100 mL), higher density-to-viscosity ratios (845–1529 m⁻¹·s⁻¹), and a lower temperature coefficient of viscosity (–0.012 mPa·s/K), indicating improved thermal stability and plasticity. The results confirm the efficiency of low-temperature emulsion oligomerization using the redox system “tin stearate + hydrogen peroxide” as a promising method for producing light-colored hydrocarbon resins with enhanced performance properties and reduced energy consumption.

Keywords: hydrocarbon resins; C₉ fraction; emulsion; oligomerization; redox system; tin stearate; hydrogen peroxide.

Субтельний Р.О. – к.т.н., доцент, доцент кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка», e-mail: roman.o.subtelnyi@lpnu.ua

Сціра В.О. – аспірант кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка», e-mail: volodymyr.o.stsira@lpnu.ua

Романюк Є.В. – студентка кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка», e-mail: yevheniia.romaniuk.kht.2022@lpnu.ua

Баліцький І.Г. – аспірант кафедри технології органічних продуктів Національного університету «Львівська політехніка», e-mail: ihor.h.balitskyi@lpnu.ua

Стаття надійшла до редакції: 31.10.2025 р.

Стаття прийнята до друку: 10.11.2025 р.

Стаття опублікована: 09.12.2025 р.