# ПРОДУКТИ ОРГАНІЧНОГО СИНТЕЗУ
# ORGANIC SYNTHESIS PRODUCTS

## ХІМІЧНА СТІЙКІСТЬ ТА ВОЛОГОПОГЛИНАННЯ ВУГЛЕВОДНЕВИХ СМОЛ

***Роман Субтельний, Михайло Підсадюк, Оксана Оробчук, Богдан Дзіняк***
*Національний Університет "Львівська політехніка" м.Львів 79013,*
*вул. С. Бандери 12, roman.o.subtelnyi@lpnu.ua)*

Ключові слова: фракція С9, стиреновий олігомер, циклопентадієновий олігомери, хімічна стійкість, вологопоглинання, агресивне середовище.

Використання олігомерів одержаних на основі побічних продуктів нафтопереробки у лакофарбовій промисловості та антикорозійних покриттях обумовлено їх легкою доступністю та відносною дешевизною. Такі олігомери (вуглеводневі смоли) мають ряд цінних властивостей: стійкість до дії кислот, води та лугів, досить високі діелектричні властивості, високу адгезію. Важливими характеристиками, що дозволяють оцінити захисні властивості полімерного покриття, є зміна маси зразка у агресивних середовищах, та в першу чергу, у водостійкість. Це стійкість покриттів до вологопоглинання і дифузійної проникності.

Досліджено стійкість стиренового (ко)олігомеру (1) та циклопентадієнового (ко)олігомеру (2) одержаних двостадійним методом на основі вуглеводневої фракції С9. Для порівняння використано циклопентадієновий олігомер (3) синтезований на основі стабілізованого для синтезу дициклопентадієну (MERCK, містить 93% основної речовини) та нафтополімерної смоли (4) – стирен-циклопентадієнового коолігомеру одержаного ініційованою коолігомеризацією ненасичених вуглеводнів фракції С9 рідких продуктів піролізу дизельного палива.

Вихідна сировина - фракція С9 рідких продуктів піролізу дизельного палива. Густина фракції - 936 кг / $м^3$; бромне число - 68 г$Br_2$ / 100 г, молекулярна маса - 102, вміст ненасичених сполук до 45%. Основними смолоутворювальними компонентами фракції є стирен і його похідні ~23 % та дициклопентадієн - 18,00%.

Розроблений нами метод [1] передбачає дві стадії. Перша стадія – низькотемпературна (333-353 К) суспензійна колігомеризація. На даному етапі в реакцію коолігомеризації вступають стиренові мономери і їх похідні. В залишковій реакційній суміші присутні висококиплячі реакційноздатні дициклопентадієн, інден, залишковий стирен і його похідні. На цій стадії одержується стиреновий (ко)олігомер. На основі даних спектроскопічних аналізів зразків коолігомерів та хроматографічних аналізів фракції С9 та дистилятів встановлено, що коолігомери, одержані дисперсійною коолігомеризацією, містять у своєму складі, в основному, стирен-вінілтолуенові ланки. Друга стадія - докоолігомеризація (Т = 453 К) в розчині непрореагованих залишків фракції С9 суспензійного процесу, збагачених дициклопентадієном з подальшим одержанням коолігомерів з вищими показниками колірності.

Для встановлення можливого подальшого застосування одержаних олігомерів нами було досліджено поведінку вуглеводневих смол у різних середовищах. Визначення хімічної

стійкості та вологопоглинання проводили у середовищах хлоридної кислоти, гідроксиду натрію, хлориду натрію (10 % розчини) та дистильованої води.

Для проведення дослідження було взято 4 зразки різних за складом і походженням вуглеводневих смол:

1. ***стиреновий (ко)олігомер – синтезований методом низькотемпературної емульсійної олігомеризації - температура розм'якшення - 358 К, молекулярна маса – 600, бромне число – 29,2 г $Br_2$ / 100 г, колір за йодометричною шкалою – 20…40 мг $J_2$/100 см$^3$***
2. ***циклопентадієновий (ко)олігомери - температура розм'якшення - 358 К, молекулярна маса – 600, бромне число – 20,1 г $Br_2$ / 100 г, колір за йодометричною шкалою – 60…80 мг $J_2$/100 см$^3$***
3. ***циклопентадієновий олігомер (з ДЦПД фракції) температура розм'якшення - 361 К, молекулярна маса – 700, бромне число – 18,1 г $Br_2$ / 100 г, колір за йодометричною шкалою – 90 мг $J_2$/100 см$^3$***
4. ***стирен-циклопентадієновий коолігомер (НПС) температура розм'якшення - 354 К, молекулярна маса – 850, бромне число – 18,1 г $Br_2$ / 100 г, колір за йодометричною шкалою - 90мг $J_2$/100 см$^3$***

Для дослідження хімічної стійкості кожен зразок вуглеводневої смоли нагрівали до її температури розм`якшення та наливом наносили на предметні скельця. Предметні скельця (20х50 мм) перед нанесенням покриття ретельно очищали та висушували.

Перед нанесенням покриття скельця зважували на аналітичних вагах з точністю до 0,0002 г. Після чого скляні пластини з нанесеними на зразками олігомерів занурювали в середовище за температури 293 К та через рівні проміжки часу їх витягали, промивали дистильованою водою, висушували та зважували. Тривалість дослідження 33 доби.

Розраховували зміну маси зразка після кожного періоду витримки (ΔМ, %), за результат кожного дослідження приймали середнє арифметичне двох визначень.

Результати експериментальних досліджень наведено на Рис. 1-4.

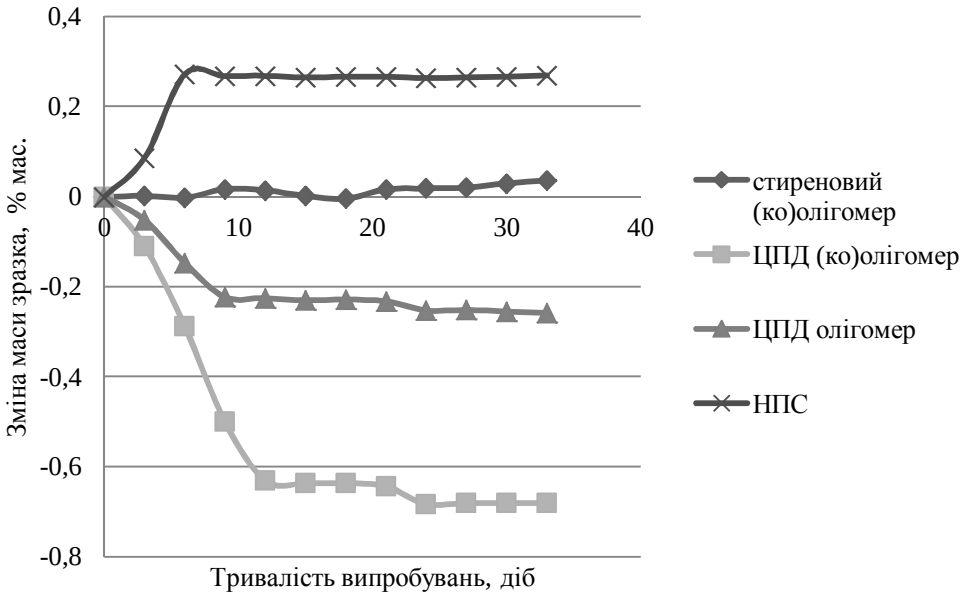


*Рис. 1. Стійкість олігомерів у 10% розчині хлориду натрію (Т= 293 К)*

У середовищі водного розчину хлориду натрію стиреновий (ко)олігомер практично не змінив своєї маси (ΔМ = +0,03%), що відображає його стійкість у даному середовищі. Для НПС спостерігається збільшення маси аналізованого зразку (ΔМ = +0,26%). Циклопентадієнові вуглеводневі смоли характеризуються зменшенням маси. Найбільше вимиванням характеризується ЦПД (ко)олігомери одержаний на другій стадії синтезу (ΔМ = -0,68 %)

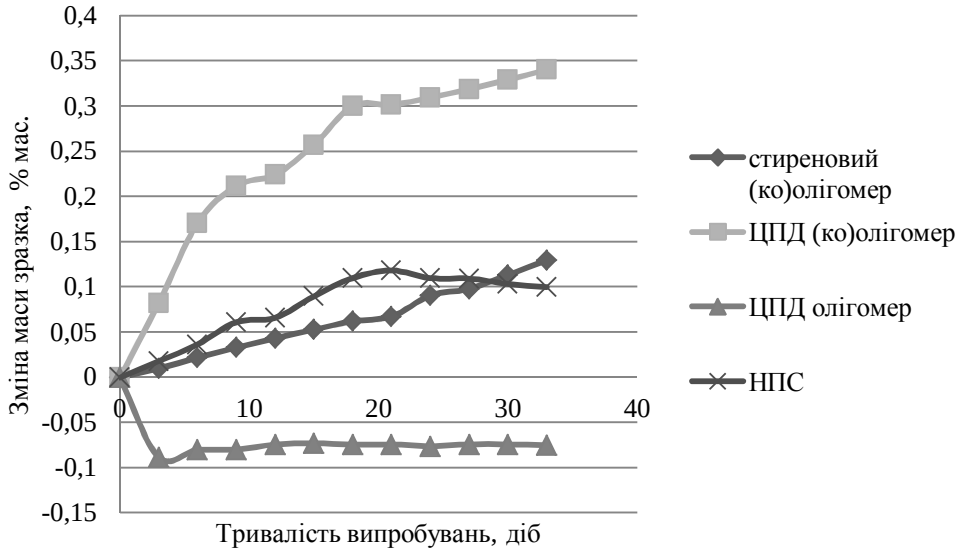


*Рис. 2. Стійкість олігомерів у 10% розчині гідроксиду натрію (Т= 293 К)*

За результатами досліджень (Рис. 2.) можна побачити, що у лужному середовищі для циклопентадієнового олігомеру (синтезованого з ДЦПД) спостерігається зменшення маси (ΔМ = -0,074%). Для інших зразків спостерігається процес вологопоглинання.

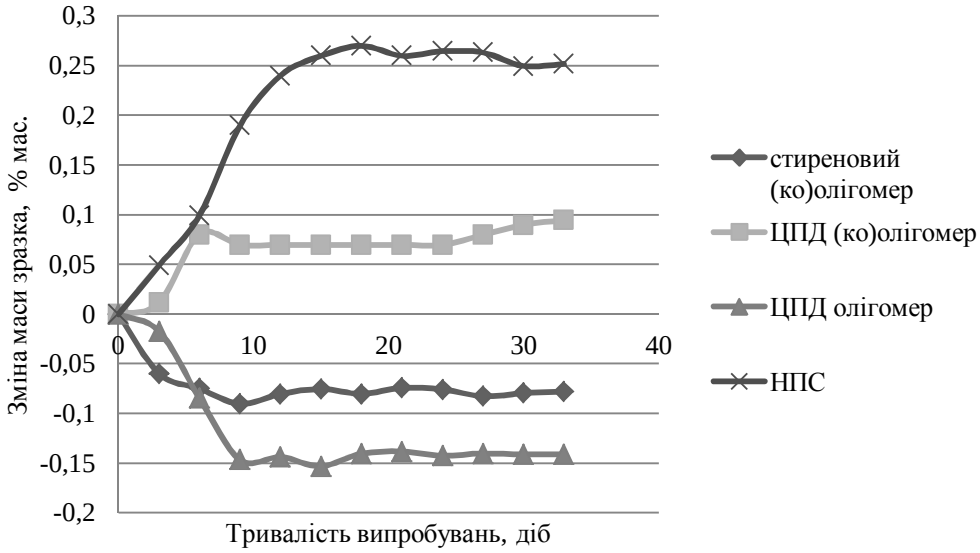


*Рис.3. Стійкість олігомерів у 10% розчині хлоридної кислоти (Т= 293 К)*

Аналізуючи проведений експеримент (рис. 3) встановлено, що для синтезованих стиренового (ко)олігомеру та ЦПД олігомери у кислому середовищі спостерігається зменшення маси зразка. НПС та ЦПД (ко)олігомери характеризуються та дифузійною проникністю та вологопоглинанням.

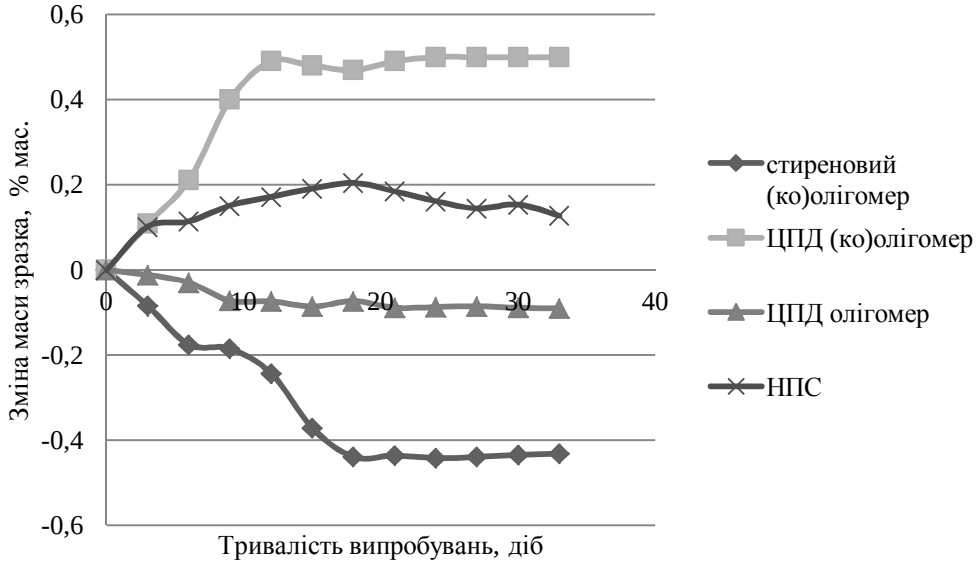


*Рис. 4 Вологопоглинання олігомерів (дистильована вода, Т= 293 К)*

Зразки НПС та ЦПД (ко)олігомери характеризуються вологопоглинанням ΔМ становить +0,12 % і +0,49 %, відповідно. Найвища стійкість у дистильованій воді спостерігається для ЦПД олігомеру (ΔМ=-0,08%)

У таблиці 1 наведено дані про кінцеву зміну маси зразка станом на 33 добу.

*Таблиця 1*

**Зміна маси (DM) олігомеру у різних середовищах**

| Середовище | Стиреновий (ко)олігомер | ЦПД (ко)олігомер | ЦПД олігомер (з ДЦПД фракції) | Стирен-цикло-пентадієновий коолігомер (НПС) |
|---|---|---|---|---|
| | Зміна маси досліджуваних зразків (ΔМ) % мас. | | | |
| Натрію хлорид (10%-й розчин) | +0,03 | -0,68 | -0,26 | +0,26 |
| Натрію гідроксид (10%-й розчин) | +0,13 | +0,33 | -0,07 | +0,10 |
| Хлоридна кислота (10%-й розчин) | -0,07 | +0,09 | -0,14 | +0,25 |
| Дистильована вода | -0,43 | +0,49 | -0,08 | +0,12 |

З поміж аналізованих зразків вуглеводневих смол найвища хімічна стійкість у стиренового (ко)олігомеру, що разом із незначним показником кольору дозволяє розглядати його як плівкоутворюючий компонент у лакофарбовій промисловості. Синтезований на основі фракції С9 ЦПД (ко)олігомер демонструє хорошу стійкість у кислому середовищі.

[1] Двостадійний спосіб ініційованої коолігомеризації ненасичених вуглеводнів фракції С9 / О.М. Оробчук, Р.О. Субтельний, З. Ю. Мареш, Б.О.Дзіняк // Вісник Національного університету „Львівська політехніка”. Хімія, технологія речовин та їх застосування. – 2014. – №787. – С.154-159.