
САДРИДДИН ФОЗИЛОВ

**ДИЗЕЛ ЁЌИЛҒИЛАРИ
УЧУН ТУРҒУНЛАШТИРУВЧИ
ҚУНДИРМАЛАР**



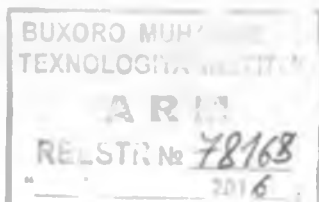
ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА
МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

БУХОРО МУҲАНДИСЛИК-ТЕХНОЛОГИЯ
ИНСТИТУТИ

САДРИДДИН ФОЗИЛОВ

**ДИЗЕЛ ЁҚИЛҒИЛАРИ
УЧУН ТУРГУНЛАШТИРУВЧИ
ҚЎНДИРМАЛАР**

Тошкент
«Turon zamin ziyo»
2014



УЎК:546.79(075)

КБК 34-33

Ф-73

Фозилов, С.Ф.

Дизел ёқилгилари учун тургунлаштирувчи кўндирмалар / С.Ф.Фозилов, - Тошкент : "Tugon zamin ziyo", 2014. - 192 б.

ISBN 978-9943-335-73-8

УЎК:546.79(075)

КБК 34-33

Монографияда:

1. юкори самарадорликка эга бўлган тургунлаштирувчи кўндирмаларни маҳаллий чиқиндилар асосида ишлаб чиқариш технологияси ҳақида фикр юритилган;

2. маҳаллий хом ашё ва уларнинг чиқиндилари асосида дизел ёқилгисини тургунлаштирувчи кўндирмаларни синтез қилиш ва уларнинг олиниш технологияси келтирилган;

3. полиметакрил кислотаси ва полиметилакрилат полимер перепаратлари асосида дизел ёқилгилари учун тургунлаштирувчи кўндирмалар олинган ва уларнинг олиниш ва ишлатилиш технологиялари келтирилган;

4. янги полимер тургунлаштирувчи кўндирмалар синтез қилинган;

5. синтез қилинган тургунлаштирувчи кўндирмалар дизел ёқилгиларининг қотиш ҳароратини пасайтириб, шунингдек, дизел ёқилгисини физик-кимёвий ва технологик хоссалари стандарти талабларига тўла жавоб бериши ўрганилган.

Монография ИТД-12-12 «Маҳаллий чиқиндилар асосидаги хом ашёлардан нефть ва нефть маҳсулотлари учун депрессор присадкалар олиш технологиясини яратиш» мавзусидаги Давлат гранти асосида тайёрланди.

Монография илмий фаолият билан шуғулланувчилар, педагоглар, ишлаб чиқариш ва олий таълим муассасалари учун мўлжалланган. Шунингдек, монографиядан инженер-техник ходимлар ва профессор-ўқитувчилар ҳам фойдаланишлари мумкин.

МАСЪУЛ МУҲАРРИР:

Кимё фанлари номзоди, доц. Б.А.Мавлонов

ТАҚРИЗЧИЛАР:

Б.Н.Ҳамидов, ЎзРФА Умумий ва ноорганик кимё институти

«Нефть кимёси» лабораторияси мудир, техника фанлари доктори;

О.М.Ёриев, Бухоро Тиббиёт институти профессори, кимё фанлари доктори

С.А.Абдурахимов, Тошкент Давлат техника университети профессори, техника фанлари доктори

ISBN 978-9943-335-73-8

© С.Ф.Фозилов,

© «Tugon zamin ziyo»

Тошкент, 2014

КИРИШ

Йўртбошимиз Ислон Каримовнинг 2012 йил 17 февраль кунин Тошкентдаги Симпознулар саройида «Юксак билимни ва интеллектуал ривожланган авлодни тарбиялаш – мамлакатни барқарор тараққий эттириш ва модернизация қилишнинг энг муҳим шартин» халқаро конференциясидаги маърузаларида «Кадрлар тайёрлаш миллий дастури» деб ном олган таълим соҳасини ислоҳ қилиш дастури мамлакатимизда янги жамият қуришнинг босқичма-босқич ва тадрижий ривожланиш принципига асосланган иқтисодий ва сиёсий ислохотларнинг биз танлаган «ўзбек модели» - ўз тараққиёт йўлимизнинг ажралмас таркибий қисмидир. Ушбу дастур жиддий изланиш тадқиқотларнинг, жаҳондаги тараққий топган илғор тажрибасини умумлаштиришнинг натижаси сифатида ўтмишдан мажбуран сингдирилган коммунистик мафкуранинг қолип ва андозаларидан бутунлай воз кечиш, одамларнинг, биринчи навбатда, униб-ўсиб келаётган авлоднинг онгида демократик кадриятларни мустақамлашга қаратилган бўлиб, қисқача айтганда, бу дастур ҳаётда ўз фикрига, ўзининг қарашлари ва қатъий фуқаролик позициясига эга бўлган, ҳар томонлама етук ва мустақил фикрлайдиган шахсни шакллантиришни мақсад қилиб қўяди. «Фақат миллий ва умумбашарий кадриятлар уйғунлиги заруриятини тираи англайдиган, замонавий билимларни, интеллектуал салоҳият ва илғор технологияларни эгаллайдиган инсонларгина ўз олдимизга қўйган стратегик тараққиёт мақсадларига эришиши мумкин» деб таъкидладилар [1,2].

Республикамиз мустақилликка эришгандан сўнг нефт ва газ саноати ҳам кескин ривож топди. Нефтни қайта ишлаш буйича қуввати йилдан йилгаошиб, ишлаб чиқараётган маҳсулотларининг анчагина қисмини дизел ёқилғилари ташкил этмоқда. Ёқилғи мустақиллигига эришган давлатимизда соҳа мутахассисларининг галдаги асосий вазифаси ишлаб чиқарилаётган маҳсулотларнинг сифатини жаҳон стандартлари талабларига қадар яхшилаш бўлиб қолмоқда.

Барча мамлакатларда амалга оширилаётган автомобил транспортини дизеллаштириш жараёни дизел двигателининг карбюраторли двигателга нисбатан тежамлилиги ва юқори фойдали

иш коэффициентига эга эканлиги билан боғлиқ. Дизел ёқилгисига ортиб бораётган талабларни, унга тегишли қўндирмаларни киритиш билан қондириш мумкин.

Алканлар нефтнинг бошқа углеводородларидан юқорироқ қотиш ҳарорати билан фарқ қилади, бу эса ҳам нефтнинг, ҳам ундан қайта ишлаш натижасида олинадиган маҳсулотларнинг паст ҳароратли хоссалари (ҳаракатланувчанлик, оқувчанлик ва бошқалар)нинг ёмонлашувига олиб келади.

Парафин углеводларини турли хил йўқотиш усуллари ишлаб чиқилган бўлиб, буларга дизел ёқилгиларни карбамидли депарафинизациялаш, кетонароматик эритувчиларда дистиллятли ва қолдиқ мойларни депарафинизациялаш киради. Лекин улар жуда қимматга тушади ва ёқилғи ҳамда мойларнинг бошқа хоссалари нуқтан-назаридан олганда парафинли углеводородларни йўқотиш ҳамма вақт ҳам яхши таъсир кўрсатмайди. Одатда нефт маҳсулотларининг талаб қилинаётган паст ҳароратли хоссаларини таъминлаш мақсадида уларни енгилроқ нефт фракциялари билан суюлтирадилар.

Ҳозирги вақтда нефтни қайта ишлаш жараёнини чуқурлаштириш учун қилинаётган уринишлар назарга олинса бу йўл нефт ресурсларидан рационал фойдаланиш стратегиясига зид бўлиб ҳисобланади.

Дизел ёқилгиларнинг паст ҳароратли хоссаларини самара ва иқтисод жиҳатидан яхшилаш усули бўлиб турғунлаштирувчи қўндирмаларни қўллаш ҳисобланади. Турғунлаштирувчи моддалар жуда кам миқдорда (одатда 0,05- 0,10 %) киритилганда паст ҳароратларда қотиш ҳароратининг сезиларли даражада пасайиши ва оқувчанликнинг яшиланиши кузатилади. Бошқа барча усуллардан фарқли ўлароқ бу йўналиш нефт ресурсларидан рационал фойдаланишни, нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг паст ҳарорали хоссаларини комплекс яхшиланишини таъминлайди.

Синтетик турғунлаштирувчи қўндирмаларни 1931 йилдан бошлаб, биринчи хлорланган парафиннинг нафталин ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган парафлоу – маҳсулот олинган эди. Шундан кейин тезда бу турғунлаштирувчи қўндирманинг саноатда ишлаб чиқарилиши ва уни сурков мойларига ишлатилиши йўлга қўйилган; у ҳозиргача ўзининг амалий

аҳамиятини сақлаб келмоқда. Мойларга турғунлаштирувчиларни қўллаш амалиётида худди шундай ўринни 1936 йилда хлорланган парафиннинг фенол билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган маҳсулот сантопур қўндирмаси эгаллаб турибди.

Парафлоу қўндирмаси каби бу хлорланган парафинларнинг нафталин билан ўзаро таъсир маҳсулотидир фақатгина фарқи шундаки Аз НИИда диалкил нафталиннинг миқдори кўпроқдир. Ундан кейинроқ эса алкилфенол асосида Аз НИИИИАТИМ турғунлаштирувчи қўндирма ишлаб чиқилди.

Кейинги йиллар ва ҳозирги вақтгача нефт маҳсулотларига турғунлаштирувчи қўндирмалар сифатида таклиф қилинган ва саноатда ишлатиладиган кўпчилик турли-туман кимёвий моддалар орасида синтетик полимер моддалар устун туради [3,4]. Бу полимерли қўндирмаларнинг бир қатор афзалликлари билан тушунтирилади: самарадорлиги анча юқори, хлор ва бошқа коррозияловчи-агрессив моддаларнинг йўқлиги, қўлланишни оширувчи металлларнинг йўқлиги, тежамлилиги ва энг муҳими уларнинг синтез қилиш жараёнида хоссаларини ўзгартириш имконияти кенглиги. Эҳтимол турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг ривожланишига таъсир кўрсатувчи полимер кимёси ва технологиясининг ривожи ҳамда охири 30-40 йил ичида тегишли равишда полимер материалларнинг саноат миқёсида ишлаб чиқарилиши бўлса керак. Бу сезиларли даражада нефт ва нефт маҳсулотларининг нафакат паст ҳароратли хоссаларини яхшилашда балки яна бошқа мақсадлар учун полимерларнинг кенг қўлланишида ўз таъсирини кўрсатади [3].

Турғунлаштирувчи қўндирмаларни қўллаш структурасидаги вақт ўтиши билан ўзгариб турган. Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг ишлаб чиқиш мақсади ва ишлатиш объекти бўлиб фақат сурков мойлари ҳисобланар эди, 60- йиллардан ва айниқса 70-йиллардан бошлаб турғунлаштирувчи қўндирмаларни нефтлар, дистиллятли ва қолдиқ ёқилгилар учун ишлатиш долзарб бўлиб қолди.

Тез орада шу нарса маълум бўлдики мойларга турғунлаштирувчи сифатида ўзини яхши томондан кўрсатган қўндирмалар ёқилги ва нефтга киритилганда улар самарадорсиз ёки самарадорлиги паст бўлар экан, шундай қилиб турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг ривожланиши уларни

нефтлар, дизелли ва қозонхона ёқилгиларида ишлатиши йўналиши бўйича бораяпти. Қозонхона ёқилгиларининг ҳажми мойлар ишлаб чиқариш ҳажмидан бир неча марта кўп эканлигини ҳисобга олган ҳолда қўйиладиган асосий талаблардан бири бўлиб ихтиро қилинаётган қўндирмаларнинг тежамлилиги ҳисобланади.

Ёқилгиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг ривожланишида асосий ўринни энг арзон нефткимёвий хом ашё бўлган этилен сополимерлари асосида олинган қўндирмалар эгаллайди [4]. Улар орасида энг кўп қўлланиладигани этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилган сополимери бўлиб чиқди. Бу қўндирмалар дизел ва ўчоқ ёқилгиларида, мазут ва нефтларда муваффақиятли қўлланиб келинмоқда.

Бу турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг етакчи гуруҳи билан бир қаторда полимер ва мономолекуляр органик моддаларнинг бошқа синфлари ҳам ривожланмоқда. Ёқилги ва мойларни ҳамда бу нефт маҳсулотларини ишлатадиган техникани такомиллаштириш, мавжуд бўлган ва янги очилаётган конлардаги нефтларнинг турли-туман таркиби турғунлаштирувчи қўндирмаларни кашф этувчиларни олдига янги вазифаларни қўяди, бунда кашфиётчилар ҳар қайси ишлатиш соҳасининг махсус хусусиятларини ҳисобга олиши керак.

Охирги йилларда иккита ва ундан ортиқ компонентли фаол моддадан таркиб топган композицион турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқиш тенденцияси кузатилаяпти.

Бундай қўндирмалар компонентлар таъсирининг синергизмига ёки нефт маҳсулотларининг паст ҳароратли хоссаларига комплекс таъсири туфайли катта самарадорликка эга.

Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг ривожланиши тарихида уларнинг таъсир механизмига катта эътибор берилган.

Турғунлаштирувчи қандай таъсир кўрсатиши ва нима учун бир ҳолда унинг таъсири самарали бўлса, бошқа ҳолда эса самарасиз бўлишига турғунлаштирувчи молекулаларнинг қайси қисмлари ҳисобидан у ёки бу таъсир таъминланишини аниқлаш учун тадқиқотчилар турли хил экспериментал усулларни қўллаганлар, улар қуйидагилардан иборат: оптик микроскопия, рентген, ИҚ – спектроскопия, электрон микроскопия, диэлектрик усуллар. Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг ассортименти

кенгайгани сари турғунлаштирувчиларнинг таъсир механизми бўйича экспериментал материал тўплана бошлаган ва бу материал асосида бу ходисанинг табияти тўғрисида кенг умумлаштиришлар қилишга имкон яратилган.

Қўндирмалар молекуляр тавсифи (тавсифи)нинг нефт ва нефт маҳсулотларининг таркибига қараб уларнинг турғунлаштирувчи хоссаларига таъсирини урганиш бўйича ва керакли хоссаларга эга бўлган қўндирмаларни мақсадли синтез қилиш бўйича фундаментал тадқиқотлар ўтказилди.

Муаллиф монографияни ўқиб чиқиб, қисқа муддатда нашрга тайёрлашда катта ёрдам берган ва қимматли маслаҳатлари учун Бухоро муҳандислик-технология институти доценти, кимё фанлари номзоди Б.А.Мавлоновга ўзининг чуқур миннатдорчилигини билдиради.

Ушбу монография дастлабки нашр бўлганлиги сабабли айрим камчиликлардан холи эмас. Шунинг учун муаллиф монография ҳақидаги барча фикр ва мулоҳазаларни самимият билан қабул қилади.

БЎЛИМ-1

ТУРГУНЛАШТИРУВЧИ ҚЎНДИРМАЛАРНИНГ

УМУМИЙ ТАВСИФИ ВА СИНФЛАНИШИ

1.1. Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг умумий тавсифи ва синфланиши

Турғунлаштирувчи қўндирмалар одатда фаол модда (яъни турғун ҳолатга олиб келувчи хоссаларини бевосита бажарувчи модда)ларнинг органик (одатда углеводородли) эритувчидаги эритмалари бўлиб ҳисобланади. Эритувчининг вазифаси турғунлаштирувчини нефт ёки нефт маҳсулотида тез эришини ва бир меъёردа тақсимланишини таъминлашдан ҳамда қўндирмага товар шакл беришдан иборатдир. Нефт ва нефт маҳсулотларига ҳозирги вақтда маълум бўлган турли турғунлаштирувчи қўндирмаларни улардаги фаол модданинг кимёвий табиатига қараб қуйидаги синфларга бўлиш мумкин.

1.Полимер моддалар:

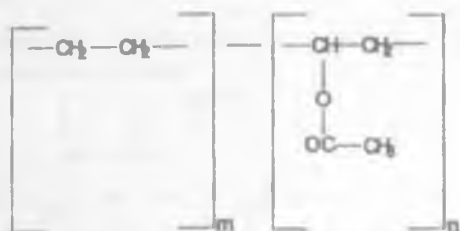
1. Кутбли мономерлар билан этиленнинг сополимерлари;
2. Полиолефинлар ва уларнинг модификациялари;
3. Алкил (мет) акрилатларнинг полимерлари;
4. Маленин ва фумар кислоталар ҳосилаларининг полимерлари;

2.Органик (полимер бўлмаган) бирикмалар:

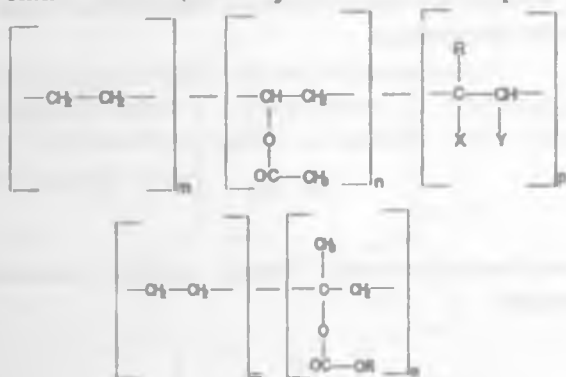
1. Алкилароматик бирикмалар;
2. Смолали – асфальтен моддалар;
3. Мураккаб эфирлар;
4. Азот сақланган бирикмалар;

Юқорида кўрсатилган синфларнинг асосий бирикмалари ва уларнинг формулалари қуйида келтирилган.

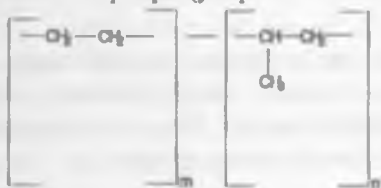
1. Кутбли мономерлар билан этиленнинг сополимерлари: этиленнинг винилацетат билан сополимерлари функционал гуруҳлар, масалан эфир, карбоксил, гидроксил, фенил ёки Н; этиленнинг алкил (мет) акрилатлар билан сополимерлари



Этилен билан винилацетатни учламчи сополимери



2. Полиолефинлар ва уларнинг модификациялари;
тармоқланган полиэтилен ($\text{---CH}_2\text{---CH}_2\text{---}$)_m; этиленнинг
пропилен билан сополимерлари (уларнинг модификациялари).

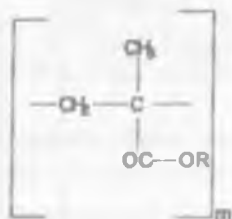


юқори олефинларнинг сополимерлари

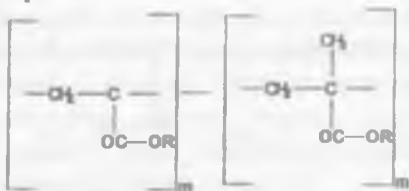


хлорланган полиэтилен (ёки сополимер).

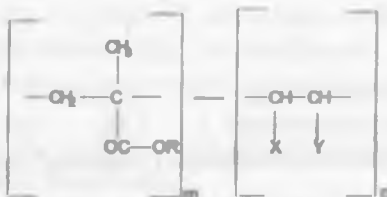




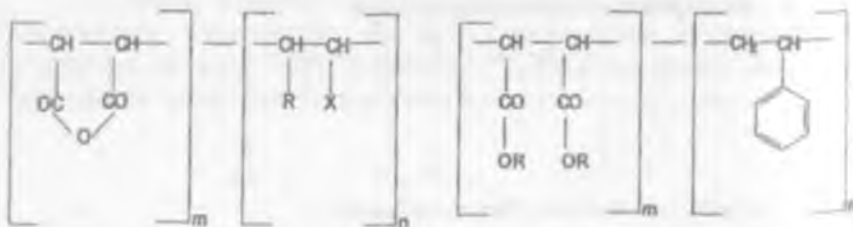
3. Алкил (мет)акрилатларнинг полимерлари; полиалкилметакрилат - бу ерда R – юкори алкил алкилакрилатларни алкилметакрилат билан сополимери



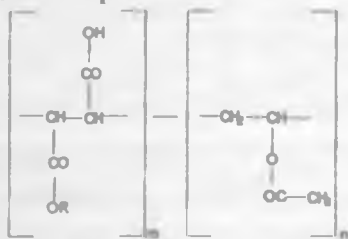
Алкил(мет)акрилатни бошқа бошқа мономерлар билан сополимери



4. Малени ва фумар кислоталар хосилаларининг полимерлари; малени ангидридининг сополимерлари (ва уларнинг модификациялари). Диалкилмалеинатнинг стирол (ёки бошқа мономер) билан сополимерлари.

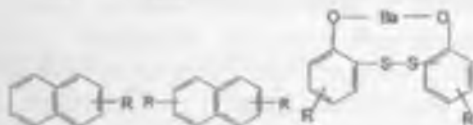
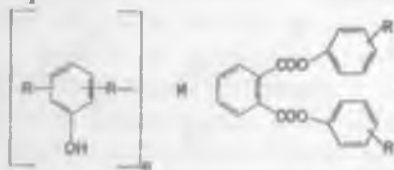


Диалкилфумаратни винилацетат билан ёки бошқа мономерлар билан сополимери



2. Органик (полимер бўлмаган) бирикмалар:

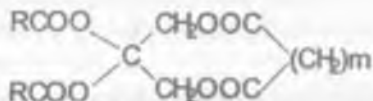
1. Алкилароматик бирикмалар; алкилнафталинлар шунингдек, қуйида порифлоу, АзНИИ ва алкилфенол бирикмаларни келтирилган.



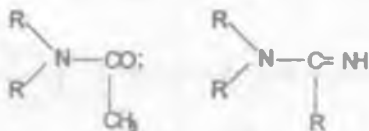
2. Смолали – асфальтен моддалар; Смолали-асфальтен моддаларнинг кимёвий тузилиши мураккаблиги ва ҳар хиллиги уларни умумий кимёвий формула билан ифодалашга имкон бермайди. Бу моддалар нефт ва нефт маҳсулотларининг энг юқори молекулали бирикмалари бўлиб, кимёвий тузилиши жиҳатидан ароматик ва нафтенароматик системаларни алкил занжирлари билан конденсацияланиб кислород, олтингугурт ва азот сақланган беш- ва олти аъзоли гетероҳалқали бирикмалар билан боғланган (асфальтенлар смолаларнинг конденсацияланиш маҳсулоти бўлиб, молекуляр массаси жиҳатидан улардан катта бўлади). Смолали- асфальтен моддалар нефтни қайта ишлашнинг оғир маҳсулотларида тўпланганлиги сабабли уларни тўғри ҳайдаладиган (масалан, гудрон), крекинг қодиклари ва оксидланган қолдиқлар (масалан, битум)га бўлинган, бу эса

моддаларнинг таркиби бўйича фарқидаги умумий характери нифодалайди.[5].

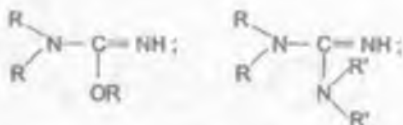
3. **Мураккаб эфирлар;** юкори монокарбон кислоталар ва кўп атомли спиртларнинг $\text{RCOOCH}_2\text{H}_2\text{OOCR}$ – этиленгликонатлар; $\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OOCR})\text{CH}_2\text{OOCR}$ – глицератлар; $(\text{RCOOCH}_2)_4\text{C}$ - пентаэритрит эфирлари. Дикарбон кислоталар ва юкори спиртларнинг $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$, $\text{ROOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOR}$, юкори монокарбон пентаэритритвадикарбон кислоталари.



4. **Азотсақланган бирикмалар:** Азот сақланган бирикмалар алкиламинлар RNH_2 , R_2NH , R_3N ,бу ерда R – юкори алкиламидлар ва алкиламинлар;



алкилизомочевина ва алкилгуаниллар.



Таклиф қилинган синфланишдан шу нарсa кўриниб турибдики барча турғунлаштирувчилар полимер ва полимер бўлмаган моддаларга бўлинган. Бундай бўлиниш полимер моддаларнинг структураси, физик- кимёвий хоссалари, олиниш ва таҳлил усуллари нуқтаи назаридан уларнинг аниқ махсуслиги билан асосланади.

Келтирилган синфланишга кўра турли кимёвий табиятга эга бўлган моддаларнинг кенг гуллами турғунлаштирувчи хусусиятини намоён қилади. Лекин уларни турли – туманлигига қарамасдан уҳта умумий хоссани кўрсатиш мумкин.

-**Биринчидан** уларнинг ҳаммаси ҳатто ўша полимер бўлмаган қўндирмалар ҳам анча катта молекуляр масса (500-10000 оралиғи) га эга. Бу эса нефт махсулотлари ва нефтларнинг

паст ҳароратли хоссаларини вужудга келтирувчи оғир н-алканларнинг молекуляр массасидан бир неча марта ортиқдир.

- Иккинчидан, турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг молекулаларида полиметилен занжирнинг қутбли гуруҳлари бирикмасидан иборат: этиленнинг сополимерлари қутбли гуруҳлар билан ажратилган полиэтилен фрагментларини ўзида сақлайди.

Полиметакрилатли қўндирмалар эфир гуруҳлари билан боғланганларида углевод атомли 10 тадан кўп бўлган алкил гуруҳлар эгаллайди; полимер бўлмаган қўндирмаларда турли хил функционал гуруҳлар билан бир қаторда одатда юқори алкиллар ҳам мавжуд бўлади.

- Учинчидан, ҳамма моддалар, ҳатто полимер бўлмаганлари ҳам, молекуляр массаси ҳамда таркиби бўйича полидисперсдир.

Бошқача қилиб айтганда, қўндирма алоҳида модда эмас балки турли хил таркиб ва молекуляр массага эга бўлган молекулаларнинг аралашмасидан иборатдир.

Турғунлаштирувчи қўндирмалар фаол модданинг таркиби бўйича бир, икки ва кўп компонентли бўлиши мумкин, ваҳоланки иккинчи ва ундан кейинги компонентлар ҳамма вақт ҳам турғунлаштирувчи таъсирни мустақил таъминлай оладиган синфланишида кўрсатилган моддалар бўлмаслиги ҳам мумкин.

Асосий модданинг турғунлаштирувчи таъсирини кучайтирувчи ёки қандайдир бошқа хоссаларини яхшиловчи бошқа моддалар ҳам бўлиши мумкин.

Қўлланилиш соҳасига қараб турғунлаштирувчи қўндирмалар қуйидагиларга бўлинади:

1. Дизел ва ўчоқларга ишлатиладиган дистеллятли ёқилғиларга қўлланиладиган қўндирмалар;

2. Мойларни депрафинлаш ва сурков мойларига (трансмиссион мотор) мойларни учун қўлланиладиган қўндирмалар;

3. Мазутлар учун ишлатиладиган қўндирмалар;

4. Нефтлар учун ишлатиладиган қўндирмалар;

Кўп ҳолларда битта қўндирмани ўзи бир неча объектларда ўз самарасини кўрсатади. Аммо ҳар қайси қўллаш соҳаси уларнинг махсус хусусиятини назарга олган ҳолда қуйиладиган талабларга

максимал жавоб берадиган бир қатор турғунлаштирувчи қўндирмалар тўпламига эга [5].

Ва ниҳоят шу нарсани таъкидлаш керакки ўзларининг функционал хусусиятлари бўйича турғунлаштирувчи қўндирмалар кўп функционалли ҳам бўлиши мумкин, яъни турғунлаштирувчи фаоллик билан бир қаторда бошқа хоссаларга масалан дисперсияловчи овчи, юувчи ва шунга ўхшашларга эга бўлиши мумкин. Эҳтимол, шундай хоссаларга эга бўлганлиги маъқул ва иқтисодий жиҳатдан қулайдир.

БЎЛИМ-2

ДИЗЕЛ ЁҚИЛГИЛАРГА ТУРГУНЛАШТИРУВЧИ ҚЎНДИРМАЛАР

Автомобил ва трактор техникасининг ривожланиши дизеллар ишлатишилишининг ошиши билан тавсифланади, чунки булар карбюраторли двигателларга қараганда бир қанча афзалликларга эга, чунончи ёқилғини кам сарфланиши ҳамда чиқарилган газларнинг заҳарлиги пастлигидир. Бундай мойиллик дизел ёқилғиларга бўлган талабнинг ошишини белгилайди. Дизел ёқилғилар сифатида баъзида каталитик крекинг маҳсулотларининг 20 % гача бўлган миқдорини қўшган ҳолда 160-360 °С гача бўлган чегарада қайнаб чиқадиган оддий ҳайдалган нефт фракцияларини қўллайдилар. Илгари қишки ва арктик дизел ёқилғиларга бўлган талаб кўпроқ нафтен асосли нефтларни қайта ишлаш ҳисобига қондирилар эди.

Ҳозирги вақтда уларни бу мақсадларда ишлатиш ишлаб чиқариш умумий ҳажмининг 2 % дан ошмайди. Парафинли нефтлардан олинган дизел ёқилғиларда *n*-алканларнинг анча кўп миқдори сақланади (15-30 %), улар ёқилғининг қолган углеводородларига қараганда юқорироқ кристалланиш ҳароратига эга. У ёқилғиларда паст ҳароратларда қаттиқ фаза (парафин қатламлари)нинг ҳосил бўлишига сабаб бўлади, бу ҳол эса паст ҳароратли шароитларда дизелларни ёқилғи билан тўлдириш, ишга тушириш ва ишлатишда катта қийинчиликлар туғдиради.

Паст ҳароратларда дизел ёқилғиларни ишлатиш ва уларнинг паст ҳароратли хоссаларини яхшилаш йуллари Б. Я. Энглин [6], З. А. Саблина ва А. А. Гуреев [5], Я. Б. Чертков [7] китобларида ва обзорда [8] чуқур ишлаб чиқилган. Ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларини яхшилашнинг ва дизел ёқилғиларнинг қишги турларини олишнинг (карбамидли ва адсорбцион депафинлаш, фракцион таркибни енгиллатиш, гидроизомерлаш ва бошқалар) барча мавжуд бўлган усулларида энг муқобили бўлиб ёқилғиларга махсус моддалар-тургунлаштирувчи қўндирмаларни киритиш ҳисобланади, улар ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларини нафақат яхшиланнишини таъминлайди, балки қишги навларнинг заҳираларини ҳам кенгайтиради. Амалиётда кўпинча қўлланиладиган дизел ёқилғиларнинг бензин

билан аралаштирилиши ёниш иссиқлиги ҳажмининг камайишига ва ёқилги сарфининг тезр оқишдан чиқишига олиб келади. Бунда бензин ресурслари камаяди, бундай аралашманинг ёниб кетиш хавфи эса ошади.

Дизел ёқилгиларга турғунлаштирувчи кўндирмаларни яратиш бўйича ишлар узоғи билан 20 йил олдин бошланган.

Тадқиқотчиларнинг бу муаммога бундай кеч мурожаат қилиши (ярим аср давомида мойларга турғунлаштирувчи кўндирмаларни ишлаб чиқаришнинг муваффақиятли ривожланиши билан бир вақтда) [6,8] турғунлаштирувчилар ёқилгининг қотиш ҳароратини анча пасайтириши билан бир вақтда, унинг лойқалиниш ҳароратига деярли таъсир қилмаслиги ҳамда айнан шу ҳарорат яқин кунларгача ёқилгини қишги мавсумда ишлатишга яроқлилигининг асосий кўрсаткичи эканлиги билан тушунтирилади. Аммо (турғунлаштирувчи кўндирмали ёқилгиларни паст ҳароратлар шароитида кўп сонли синовлардан ўтказиш натижасида) паст ҳароратларда ёқилгиларни ишлатиш масалаларини ечишда лойқаланиш ҳарорати эмас, балки оқувчанлик ҳарорати, ёқилгини ҳайдаб ўтказилиши ва филтрланишнинг охириги ҳарорати асосий эканлиги аниқлангандан кейин Россия ва чет элда дизел ёқилгиларга турғунлаштирувчи кўндирмаларни синтез қилиш бўйича тадқиқотлар жудаям ривожлана бошлади.

Лойқаланиш ҳарорати $t_{\text{л}}$ деб, ёқилгининг фазали бир жинсли эмаслигини кўз билан кўриш (визуал) мумкин бўлган максимал ҳароратга айтилади.

Қотиш ҳарорати $t_{\text{к}}$ деб эса шундай ҳароратга айтиладики, бу ҳароратда кичик силжиш ҳаракати таъсирида ёқилги ҳаракатчанлигини йўқотади. Бу иккита кўрсаткич дизел ёқилгилар учун қабул қилинган тегишли стандартларда меъёрлаштирилган (2.1 жадвал).

Ҳисоблашларича лойқаланиш ҳарорати паст ҳароратда ёқилгиларнинг филтрланишини, қотиш ҳарорати эса уларнинг ҳайдаб ўтказилишини характерлайди. Аммо дизелларни қиш шароитида эксплуатация қилиш ва йўл шароитларида синаш тажрибалари шуни кўрсатадики бу хоссалар ёқилгиларни паст ҳароратларда ўзини қандай тутишини бир хил характерлаб бера олмайди [6].

Дизел ёқилгиларнинг паст ҳароратли хоссаларни характерлайдиган лойқаланиш ва қотиш ҳароратларидан кўра холисроқ бўлган янги кўрсаткичларни кўп йиллик изланишлари дунёнинг кўпгина мамлакатларида тан олинган «филтрланишнинг охириги ҳарорати» кўрсаткичининг қабул қилинишига олиб келади.

Жадвал-2.1

Стандартлар билан регламент (маълум тартиб қоида)га солинадиган дизел ёқилгиларнинг паст ҳароратли хоссалари

Ёқилги нави	Фракцион таркиби, °C			t_n , °C	t_f , °C	t_v , °C	Кўллаш шароити, °C
	50 %	90 %	96 %				
Е	≤ 280	-	≤ 360	≤ -5	-	≤ -10	≥ 0
Қ	≤ 280	-	≤ 340	≤ -25	-	≤ -35	≥ -20
				≤ -35		≤ -45	≥ -30
А	≤ 255	-	≤ 330	-	-	≤ -55	≥ -50
ДҚП	≤ 280	-	≤ 360	≤ -5	≤ -15	≤ -35	≥ -15* ≥ -20**
ОФТ	≤ 290	≤ 360	-	≤ 5	-	≤ 0	≥ 5
ЕДЭ	≤ 280	≤ 340	≤ 360	-	≤ -5	≤ -10	≥ 0
ҚДЭ	≤ 280	≤ 330	≤ 360	-	***	≤ -35	≥ 30

Изоҳлар. 1. Е- ёзги; Қ -қишки мўтадил ва совуқ иқлим зоналари учун; А-арктик (ГОСТ 305-82); ДҚП-қишки дизел турғунлаштирувчи қўндирмали (ТУ 38.101889-81); ОФТ-овирлашган фракцион таркибли (ТУ 38.001355-86); ЕДЭ ва ҚДЭ-ёзги ва қишки экспортли дизел ёқилгилар (ТУ 38.001162-85).

2. *Автомобиллар учун, **Тракторлар учун, ***Меъёрлаштирилмайди, аниқлаш шарт.

3. Истеъмолчи билан келишилган ҳолда рухсат этилади: а) $t_n \leq 11$ °C ва $t_v \leq 35$ °C бўлган карбамидли депарафинланган ёзги ёқилгидан олинадиган Қ – навли ёқилги учун; б) биринчи апрелдан биринчи сентябргача Жанубий зоналар учун биринчи мартдан биринчи ноябргача ҳавонинг минимал ҳарорати $t_3 \leq 0$ °C (t_n ни аниқламасдан) бўлганда Е - навли ёқилгини қўллаш.

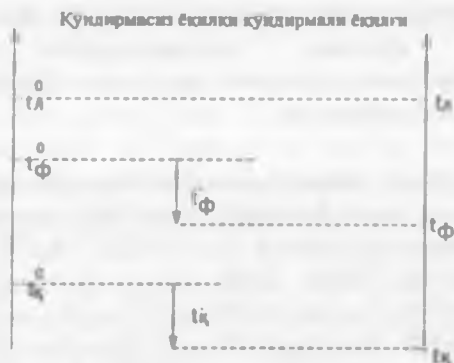
Филтрланишнинг охириги ҳарорати t_f деб шундай минимал ҳароратга айтиладилаким, бу ҳароратда ёқилгининг берилган ҳажми стандарт филтр орқали маълум вақт оралиғида ҳайдаб ўтказалади (Россияда бу кўрсаткич 22254-76 ГОСТ буйича аниқланади ва чет элда қабул қилинганлардан деярли фарк

TECHNOLOGIA INSTITUT

A R M

REESTR № 78168

қилмайди) [9]. Дизел ёқилғиларда турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг таъсирини қуйдаги тарзда ифодалаш мумкин:



Турғунлаштирувчи қўндирмани сақламаган дизел ёқилғилар филтрланишининг охириги ҳарорати лойқаланиш ҳароратига тенг ёки ёзги навлар учун $1-3^{\circ}\text{C}$ ва қишгилари учун $3-7^{\circ}\text{C}$ га ундан пастлиги 2.2-жадвалда келтирилган. Турғунлаштирувчи қўндирмали ёқилғилар учун филтрланишнинг охириги ҳарорати ва лойқаланиш ҳарорати орасидаги фарқ $10-17^{\circ}\text{C}$ ни ташкил қилади. Бунда қишги мавсумдаги эксплуатацион шароитларда ёқилғиларнинг ҳатти-ҳаракатини лойқаланиш ҳарорати эмас, балки ёқилғилар филтрланишнинг охириги ҳарорати белгилайди [9].

Худди шу сабабли Фарбий Европа мамлакатларида ёқилғи стандартларига лойқаланиш ҳарорати ўрнига филтрланишнинг охириги ҳарорати киритилган.

Бу кўрсаткичнинг меъёри кўпчилик мамлакатларда мавсум ва иқлим шароитига қараб белгиланган: Англияда ёзда 0°C дан юқори эмас, қишда -9°C дан юқори эмас; Германияда ёзда 0°C дан юқори эмас, қишда -12°C дан юқори эмас;

Швецияда ёзда -6°C дан юқори эмас, қишда -20°C дан юқори эмас. Россияда филтрланишнинг охириги ҳарорати ТУ 38.101889-81 га турғунлаштирувчи қўндирмали қишги дизел ёқилғисига -15°C дан юқори бўлмаган меъёр (норма) билан киритилган, шу билан бирга лойқаланиш ҳарорати кўрсаткичининг меъёри -5°C (ёзги ёқилғилариники кабн) юқори бўлмаган ҳолда сақланиб

қолинган ва қотиш ҳароратининг меъёри -30°C дан юқори бўлмаслиги белгиланган (2.1-жадвалга келтирилган).

Жадвал -2.2

Дизел ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссалари

Хомашё- нефтлар аралашмаси	Аниқлашлар сони	Ҳароратнинг ўртача қиймати, °C		
		T _д	t _ф	t _к
Ёзги дизел ёқилғиси (ГОСТ 305-82)				
Шарқий ва ухтин	27	-6	-7	-12
Шарқий ва белорус	20	-6	-7	-14
Туймазин, оренбург ва ромашкин	81	-7	-8	-15
Шарқий	13	-8	-10	-14
Шарқий Ғарбий Сибиринки кўпчиликни ташқил қилади	43	-6	-8	-15
Қишги дизел ёқилғиси (ГОСТ 305-82)				
Шарқий Ғарбий Сибирни- ки кўпчиликни ташқил қилади	5	-29	-33	-35
Ромашкин туридаги	7	-26	-32	-36
Депресор қўндирмали қишги дизел ёқилғиси (ТУ 38.101889-81)				
Шарқий	80	-6	-17	-32

Шундай қилиб дизел ёқилғиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлатиб ёқилғиларнинг ёзги навларини қишгиларига ўтказиш масаласи ҳал қилинди. 2.2 жадвалдаги маълумотлардан келиб чиққан ҳолда уларнинг филтрлашининг охириги ҳароратини камида $8-10^{\circ}\text{C}$ га. Қотиш ҳароратини эса $15-20^{\circ}\text{C}$ га пасайттириш керак. Дизел ёқилғиларига турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқиш ва ишлатиш жараёндаги вужудга келган яна бошқа масала оғирлашган дизел ёқилғиларни ишлаб чиқариш билан боғлиқдир. Автотрактор техникасини дизеллаштириш дизел ёқилғисига бўлган талабнинг доимий ошиб боришига олиб келади, уларнинг ресурслари эса дизел ёқилғисига оғир нефт фракцияларини қўшиш, яъни қайнаш ҳароратининг ошиши (360°C дан юқори) ҳисобига анча

оширилиши мумкин. Аммо бу ҳолда ёқилгиларда юқори ҳароратда суёқланидиган *n*-алканларнинг миқдори ошади, уларнинг борлиги эса паст ҳароратларда ёқилгиларнинг двигател филтър элементлари орқали оқувчанлигини ва филтърланишини кескин ёмонлаштиради. Шундай қилиб, айнан паст ҳароратли хусусиятлар оғирлашган дизел ёқилгиларни кенг қўламда ишлаб чиқариш йўлида асосий тўсқин бўлиб ҳисобланади. Бу ҳолда турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг вазифаси дизел ёқилгиларнинг оғирлашиши натижасида вужудга келадиган паст ҳароратли хоссаларнинг йўқотишларини қоплашдан иборатдир.

Қарама-қарши (оғирлашишга) характердаги эга бўлган муаммо ҳам мавжуд. Реактив ёқилгига ошиб бораётган талаб Европа бозорида кичик фракцион таркибли дизел ёқилгисини ишлаб чиқаришини белгилади. Енгил фракция (керосин) оддий ҳайдалган дизел дистиллятидан ажратилади ва реактив ёқилгисига қўшилади.

Бу ҳолда лойқаланиш ҳарорати ошганлиги сабабли бу ҳароратни талаб қилинган даражада сақланиши учун дистиллятдан оғир фракция (газойл)ни ҳам ажратиб оладилар ва кейинчалик уни каталитик крекинг учун хомашё сифатида ишлатадлар. Шу иккита операция натижасида дизел ёқилгисини ишлаб чиқариш ҳажмининг пасайтиши каталитик ва термик крекинг маҳсулотлари билан қопланади. Натижада дизел ёқилгисини ишлаб чиқаришининг умумий ҳажмини сақлаб қолган ҳолда унинг қайнаб чиқиш ҳароратларининг чегаралари қисқаради: 90 ва 20 ли фракцияларнинг қайнаш ҳароратлари орасидаги фарқ 100-120 °C дан 70-100 °C гача камаяди; қайнаш охирининг ва 90 % фракция ҳароратлари орасидаги фарқ 25-30 °C дан 20-25 °C гача камаяди; қайнаш охирининг ҳарорати 360-370 °C дан 350-360 °C гача пасаяди. Нефтни чуқур қайта ишлаганда ва авиацион керосинни максимал ажратиб олганда бундай кичик фракцион таркибли ёқилгилар анча кенг тарқалган бўлади. Аммо дизел ёқилгисининг қайнаб чиқиш ҳароратларининг чегаралари қанча кичик бўлса, шунча оддий фракцион таркибли дизел ёқилгилари учун ишлатиладиган турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг самараси кам бўлади. Шунинг учун, кичик фракцион таркибли ёқилгиларга махсус турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқиш зарурдир.

Дизел ёқилгиларга турғунлаштирувчи кўндирмаларни танлашда кўндирмали ёқилгиларга қўйиладиган бошқа талабларни ҳам ҳисобга олиш керак. Турғунлаштирувчи ёқилгиларнинг эксплуатацион хоссаларни, айнан дизел ёқилгининг филтрланиш коэффициентини ёмонлашувчига олиб келмаслиги керак, бу коэффициент атмосфера босими остида БФДТ қоғозидан филтрланадиган ёқилги унингчи улушининг филтрланиши вақтининг биринчи улушнинг филтрланиш вақтига бўлган нисбати билан ифодаланади [10].

Охирги талабларга биноан, дизел ёқилгиларга кўндирмалар нафақат қотиш ва филтрланиш черагасининг ҳароратларини пасайтириш, балки қаттиқ фазанинг майда кристалларини муаллақ ҳолатда ушлаб туриш ҳамда уларни ёқилгининг барча ҳажми бўйича бир текисда тақсимланишига ёрдам бериши керак. Бу қўшимча талабнинг зарурлиги кўндирмали ёқилгини паст ҳароратларда сақлаганда унинг қатламларга ажралиши ва идишни пастки қисмида қаттиқ фаза кристалларнинг тўпланиши билан белгиланган.

Турғунлаштирувчи кўндирмали дизел ёқилгиларнинг намуналарини қишги мавсумда очик ҳавода (4 дан -25°C ҳароратда) сақланишини кузатиш шуни кўрсатдики, лойқа қатлам ҳажми аста-секин камая борди ва сақланиш охирида заррачаларининг зичланиши туфайли ёқилги ҳажмининг 1-2 % ни ташкил қилди; лойқаланиш ва пастки (лойқаланган) қатламнинг филтрланиш чегарасининг ҳароратлари юқори қатламникига қараганда 13-14 $^{\circ}\text{C}$ га юқоридир [11]. Шу сабабли турғунлаштирувчи кўндирмали дизел ёқилгиларнинг уларнинг лойқаланиш ҳароратидан паст бўлган ҳароратларда седиментацион барқарорлик кўрсаткичи белгиланган. Бу кўрсаткич сифатида -10°C ҳароратда 100 см³ ҳажмли ўлчов цилиндрда 12 соат сақланиб турилгандан кейин лойқа қатламнинг ҳажми қабул қилинган.

2.1. Кўндирмаларнинг кимёвий табиати

Дизел ўрта дистиллятли ёқилгиларга турғунлаштирувчи кўндирмалар сифатида кўрсатилган классификациянинг барча гуруҳларини деярли ўз ичига олган жуда кўп сонли турли

кимёвий моддалар тақлиф қилинган. Бу йўналишнинг ривожланишидаги муваффақиятлар тўғрисида патент ва илмий-техник адабиётнинг ўсиб бораётган ҳажми, дизел ёқилгиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларни саноатда ишлаб чиқариш ва кенг қўлланилиши тўғрисидаги маълумотлар беради [13].

Патентларни эълон қилиш ривожланиши тўғрисидаги тадқиқотлар жадал ривожланиб бормоқда: агар 1964 йилдан 1975 йилгача патентлар сони 50 тага ҳам етмаган бўлса, 1976 йилдан 1987 йилгача эса уларнинг сони 150 тадан ортиқ бўлди. Патент адабиётнинг таҳлили кўрилатган йўналишнинг ривожланиши тенденциялари тўғрисида бошқа хулосалар қилишга ҳам имкон беради. Патентларнинг кўпчилигида (80 % дан ортиғида) турғунлаштирувчи қўндирмалар сифатида полимер моддалар ифодаланган. Булар орасида этиленни турли мономерлар билан ҳосил қилган сополимерлари кўпчиликни ташкил қилади. Энг қизиқарлиси шундаки этиленнинг кўп сонли сополимерларидан факатгина винилацетат билан сополимери (мумкин бўлган турли модификацияларда) 100 тадан ортиқ бўлган патентда қайд этилган. Этилен ва винилацетат асосида олинган бинар ҳамда уч каррали сополимернинг катнашувчи билан турли хил комбинациялар шу кунгача дизел ёқилгиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқиш объектлари бўлиб қолаяпти. Бу қандайдир даражада товар турғунлаштирувчи қўндирмалар асортиментида ҳам ўз аксини топади, бу қўндирмаларнинг кўпчилиги этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилинган сополимерларга асосланган: «Еххон» фирмасининг (АҚШ) қўндирмалари парадин -29 ва -25, ЕСА-5920, ЕСА-8400, ЕСА-8583; BASF фирмасининг (ГФР) қўндирмалари керофлюкслар Н, 5323, 5486, СЕ-5169; «Sumitomo» фирмасининг (Япония) қўндирмалари стабинол FJ; лейназол-1000 (ГДР) ва б.к. [6-8,14].

ЭТИЛЕННИНГ ҚУТБЛИ МОНОМЕРЛАР БИЛАН СОПОЛИМЕРЛАРИ

Бу гуруҳ қўндирмаларини этиленнинг қутбли мономерлар бўлиши оддий ва мураккаб винил эфирлари, тўйинмаган кетонлар, эфирлар ва тўйинмаган кмслота амидлари билан ҳосил қилган бинар ва уч каррали сополимерлар ташкил қилади. Умумий ҳолда улар полиэтилен занжирдан иборат бўлиб, унинг

ён тармоқланишида турли функционал гуруҳлар (одатда, кислород сақланган) жойлашган. Бу бирикмалар орасида марказий ўринни этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилган сополимерлар эгаллайди.

2.2. Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари ва уларнинг композициялари

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари мономер ҳалқа (звено)ларнинг сттик тақсимланиши билан тавсифланади. Улар турли молекуляр массага (10^3 дан 10^5 гача) ва мономерларнинг турли нисбатига эга бўлиши мумкин, бу туфайли уларнинг физик — кимёвий ва эксплуатацион хоссаларининг кенг ўзгаришини таъминлайди.

Дизел ёқилғиларига турғунлаштирувчи кўндирмалар сифатида макромолекулада $1 \cdot 10^3$ дан $5 \cdot 10^3$ гача (одатда $1.5 \cdot 10^3$ дан $3 \cdot 10^3$ гача) молекуляр массали ва 10 дан 50 гача асосан 20 % дан 40 % гача винилацетат ҳалқаларини сақланган сополимерлар тавсия этилган.

Шунга биноан бу мақсадга мўлжалланган сополимернинг умумий формуласидаги m ва n нинг қийматлари куйдагича бўлади: m нинг 20-160 (асосан 40-100) ва n нинг 1-30 (одатда 4-20). 2.3 жадвалда этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосида турғунлаштирувчи кўндирмалар баъзи хоссалари келтирилган [15].

Этиленнинг винилацетат билан сополимери асосида олинган турғунлаштирувчилар ёрдамида паст ҳароратларда дизел ёқилғиларнинг оқувчанлигини ва филтрланишини яхшилаш мақсадида турғунлаштирувчиларнинг молекуляр массаси ва таркиби билан бир қачикда молекуляр массали тақсимланиш ва макромолекуларнинг тармоқланиши деган характеристикалар турланади.

Таъкидланишича турғунлаштирувчиларда винилацетат ҳалқаларига кирувчи ацетат ва метил гуруҳларидан ташқари ҳар 100 та метилен ҳалқага охирида метил гуруҳли 1-15 ён занжирлар сақланиши зарурлиги кўрсатиб ўтилган (Пат. Европа 045342, 1983 й., пат. ГДР 160373, 1983 й. Япония заявкалири 55-46096,

1981 й.; 59-8789, 1985й.; 60-81292, 1985 й.; Буюк Британия заявкиси, 2197878, 1988 й.).

Этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилган иккита сополимеридан таркиб топган композициялар ишлаб чиқилган (Пат. АҚШ 3961916, 1975 й.; пат. Россия 520054, 1972 й.; пат. Европа 0113581, 1984 й.; патю ГДР 123673, 1976 й.; 160372, 1983 й.; ФРГ заявкиси 3501384, 1986 й.). Бу иккита сополимер турли таркиб ва турли молекуляр массага эга: 1-30 % винилацетатли ва молекуляр массаси $(0.5-10) \cdot 10^3$ бўлган сополимер ҳамда 28-50 % винилацетат ва молекуляр массаси $(1,2-6,0) \cdot 10^3$ бўлган сополимердир.

Жадвал- 2.3

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосида дизел ёқилғиларга тургушлаштирувчи қўндирмаларнинг хоссалари

Қўндирма	Ёқилғининг t_c ($^{\circ}\text{C}$) қўндирманинг концентрацияси (фазол моддаси бўйича)				Ёқилғининг 0,05 % филтрланиш коэффициенти
	0,012 %	0,025 %	0,05 %	0,10 %	
Дизел ёқилғиси (қайнаб чиқиш ҳарорати $193-353^{\circ}\text{C}$, $t_c = -10^{\circ}\text{C}$)					
ВЭС-238	-21	-37	-42	-51	1,2
ВЭС-238	-34	-40	-49	-50	1,0
ЕСА-5920	-	-22	-36	-40	-1,5
Парадин-25	-	-30	-36	-36	1,3
Дизел ёқилғиси (қайнаб чиқиш ҳарорати $227-356^{\circ}\text{C}$, $t_c = -12^{\circ}\text{C}$)					
ВЭС-238	-21	-36	-49	-45	1,3
ВЭС-238	-18	-36	-39	-39	1,3
ЕСА-5920	-	-32	-40	-40	1,7
Парадин-25	-	-40	-40	-40	1,5

Муалифларнинг тушунтиришларича биринчи сополимернинг фракцияси кристаллаш марказларини ҳосил қилишидан, иккинчисиники эса *n*-алканлар кристалларининг ўсишини секинлаштиришдан иборатдир. Биринчи сополимер тўйиниш ҳароратидан юқори бўлган ҳароратда ёқилғида эрийдиган маҳсулот бўлиб ҳисобланади, аммао совутилганда бу маҳсулот майда заррачалар шаклида аста-секин ажралиб чиқади, худди шу заррачалар кристалланиш марказларининг бошлангич

кристаллари каби таъсир этади, шу туфайли ёкилғининг ўта совуб кетишининг олди олинади, *n*-алканларнинг метёрий даражада кристалланиши таъминланади ва кристалларнинг ўсишини тўхтадиган агентнинг таъсири енгиллашади. Агент қотиш ҳароратини пасайтирувчи компонент бўлиб ҳисобланади.

Кристалланиш марказлари бундай бошланғич кристаллари кристалланиш ҳароратидан анча юқори бўлган ҳароратда ажралиб чиқади ва филътрланишнинг охирги ҳароратига таъсир қилувчи агент бўлиб ҳисобланади. Аниқлашларича, *n*-алканлар кристалларининг ўсишини тўхтатувчи агентникига қараганда бошланғич кристалларнинг ўртача молекуляр массаси 10^3 га қўп бўлиши, винилацетатнинг миқдори эса ҳеч бўлмаганда 5 % га кам бўлиши керак. Молекуляр массаси $3 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 16 % винилацетат билан сополимеридан ва молекуляр массаси $1.8 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 38 % винилацетат билан сополимеридан 1:3 нисбатда олиб тузилган композицияларни ишлатганда энг яхши натижаларга эришилди. Яна бир ҳолни таъкидлаб ўтиш керакки бу композиция алоҳида синтез қилинган сополимерларни аралаштириб туриб тузилиши ҳамда яхлит синтез йули билан ҳам тузилиши мумкин, яъни синтез шундай ўтказиладики реакциянинг бошида сополимер ҳосил кристалланиш марказларининг бошланғич кристалларининг характеристикаларига эга бўлган сополимер, сўнгга эса ўзгартирилган шароитларда иккинчи ёки тескариси бўлади.

Ёкилғи ва қўлланиладиган сополимерларга қараб компонентларнинг нисбати ва уларнинг характеристикалари ўзгаради. Масалан 20 ва 90 % ли фракцияларнинг қайнаб чиқиш ҳароратлари фарқи 65-100 °C ни ташкил қилган дистиллятли ёкилғилар учун қуйидаги аралашмани қўллайдилар: 1 қисм бошланғич кристалларни ҳосил қилувчи ва 10 қисм ингибитир 200-300 °C оралиғида қайнаб чиқадиған ёкилғилар учун композициянинг бошқа оптимал таркиби таклиф этилган, у қуйидагича: молекуляр массаси $(1,0-3,5) \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 25-35 % винилацетат билан сополимеридан 20-50 % ва молекуляр массаси $(2,0-4,5) \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 35-40 % винилацетат билан сополимеридан 80-50 %.

Дизел ёкилғисида бундай аралашманинг концентрация 0,6 % бўлиши қотиш ва филътрланиш охирги ҳароратларини 20 °C га

пасайтиради. Бундан ташқари, сополимерлардан биттаси термооксидлаш деструкциясига учратилган бўлса ҳам бундай сополимерлар аралашмаси тавсия этилади. Бу ҳолда ацетат гуруҳларининг қисман ажралиб чиқиши, сополимер молекуляр массасининг ҳамда ундаги винилацетатнинг умумий миқдорининг камайиши содир бўлади.

Этиленнинг винилацетат билан сополимери асосида нополимер турдаги турли углеводород ва эфирли бирикмаларни қўшиб композициялар ишлаб чиқишга катта эътибор қаратилган.

Сополимерли қўндирмаларнинг турғунлаштирувчи хоссаларини яхшилаш учун суюкланиш ҳарорати 27-93 °С бўлган парафин сақлаган маҳсулотлардан ажратиб олинган гидрогенланган ароматик фракцияни ёки хлорланган парафин билан ароматик углеводороднинг гидрогенланган конденсация маҳсулотини сополимерга нисбати 1:1 дан 3:1 гача бўлган миқдорда қўшимча қилиб киритади (А.С. Россия 667153, 1979 й.).

Бу ҳолда қўндирмали дизел ёқилғисининг паст ҳароратларда махсус филтрловчи элемент орқали ҳайдаб ўтказилиши яхшиланади. Синергик эффект молекуляр массаси $2 \cdot 10^3$ бўлган 38 % винилацетатли сополимерни ишлатганда ҳам ҳамда молекуляр массаси $4 \cdot 10^3$ бўлган кам миқдордаги (9 %) винилацетатли сополимер қатнашганда ҳам кузатилган. Гидрогенланган маҳсулотлар сифатида гидрогенланган вакс нафталинни ёки петролатумнинг гидрогенланган алкилароматик углеводордларини қўлайдилар. Ўчоқ ёқилғиларининг паст ҳароратли хоссаларини яхшилаш учун этиленнинг винилацетат билан сополимери ҳамда (молекуляр массаси 1200-7600, винилацетатнинг миқдори 20-42 %, шу билан бирга 0,5-3,0 % ацетат гуруҳлар гидролизланган) алкилнафталин ва хлор алкан $C_{16}-C_{20}$ нинг конденсацияланиш маҳсулотининг аралашмаси таклиф қилинган (Пат. ГДР 225430, 1985 й.).

Қўндирмаларнинг эксплуатацион хоссаларини яхшилаш учун этиленнинг 20-45 % винилацетат билан ҳосил қилган сополимерининг эритмасини таёрлашда 70-100 % ароматик углеводородни сақлаган эритманинг 20-50 % ароматик углеводородни сақлаган эритувчи билан нисбати 3:1 дан 1:3 гача бўлган аралашмани ишлатиш тавсия этилган. Маленин кислотанинг алкил эфиридан, асосан деметил ёки дибутил, 0,1-10

% ҳамда винилацетатнинг қўшилиши ҳам самарали экан. Охирги ҳолда полимерни синтез қилганда реакцияга киришмаган винилацетатнинг борлиги туфайли бунга осон эришилади (Пат. ГДР 143490, 1982 й.; ФРГ заявкasi 2832738, 1980 й.; 2908564, 1980й.)

Иккита компонентдан таркиб топган синергик таъсирга эга бўлган комбинация қилинган қўндирма ишлаб чиқилган. Биринчи компонент полимер маҳсулот бўлиб молекуляр массаси $2 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 38 % винилацетат билан сополимеридир. Иккинчи компонент полиоксизтилланган оддий ва муаккаб эфир гуруҳидан масалан, полиоксизтиленсорбитантристеарат, полиоксилстеарил эфири, сорбитанмонопалмитат ёки тристеаратлар танлаб олинган (Пат. Норвегия 134661, 1976 й.)

Ёқилги филътраниши охирги ҳароратини пасайтришда сополимерли қўндирманинг самарадорлигини ошириш мақсадида молекуляр массаси $(1,4-2,3) \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилган сополимерига компонентларнинг нисбати тахминан бир хил бўлган нафтилспермацет спиртнинг оленн кислотаси билан ҳосил қилган мураккаб эфирни қўшиш таклиф қилинган (А.с. Россия 891751, 1981 й.). Сополимернинг молекуляр массаси 250-500 бўлган оксидланган углеводордлар билан ҳамда диэтиленгликол метил эфирининг дисперсиялайдиган моддалар билан композициялари ҳам самаралидир (Пат. АҚШ 4673411, 1987й.; 4661120, 1987 й.; Япония заявкasi 63-10696, 1988 й.).

Этиленнинг 25-35 % винилацетат билан сополимерларининг турғунлаштирувчи самарадорлиги уларни сополимернинг полистиролга массали нисбати 99,6:0,4-88:12 га тенг бўлган полистирол билан модификациялаганда ошади. 200-355 °С оралиғида қайнаб чиқадиган дизел ёқилгисига модификацияланган сополимердан 0,001 % нинг киритилиши унинг қотиши ва филътрланишнинг охирги ҳароратларини -12 дан -25 °С гача ва -7 дан -17 °С гача тегишли равишда пасайишини таъминлайди. Массали нисбати 10(5-1) бўлган қўйдаги компонентларда таркиб топган қўндирма ишлаб чиқилган: 1) молекуляр массаси 5000 – 15000 бўлган этиленнинг 10-30 % винилацетат билан сополимеридан 90-99 % ни ва этиленнинг 70-90 % алкилакрилат билан сополимеридан 1-10 %

сақлаган блок-сополимер; 2) молекуляр массаси 1000-5000 бўлган этиленнинг 10-25 % винилацетат билан сополимери.

Қўндирманинг тажриба намунаси 10:2,3 нисбатда молекуляр массаси 10180 бўлган блок-сополимерни этиленнинг 26 % винилацетат билан сополимеридан 95 % ва этиленнинг 89 % этилакрилат билан сополимеридан 5 % ҳамда молекуляр массаси 2340 бўлган этиленнинг 25 % винилацетат билан сополимерини ўзида сақлайди (Пат. ГДР 254955, 254856, 1988 й.).

Бир қатор патентлар сополимернинг азот сақлаган бирикмалар билан композицияларга бағишланган. Дизел ёқилғисининг совуқда оқувчанлигини яхшилаш учун унга этиленнинг 38 % винилацетат билан сополимеридан 0,03 % (молекуляр массаси $2,2 \cdot 10^3$), диалкиламиндан 0,03 % (алкил C_8-C_{30}) ва петролатумдан 0,03 % миқдорда киритдилар. Худди шу максадда сополимер, N,N-диалкил *n*-алканамиин туридаги азот сақлаган бирикма ва парафиннинг синергик аралашмасини ишлатадилар (Пат. АҚШ 3955940, 3929090, 1976 й.). Азот сақлаган компонент сифатида $C_{15}-C_{20}$ α -олефиннинг оксидларнинг аммиак, диалкиламин ёки полиамин билан реакция маҳсулотлари қўлланилган.

Этиленнинг 25 % винилацетат билан сополимеридан, ди-N-алкенилсукцинамин кислотада ва алкилфенол сульфонати асосидаги дезмулгатордан таркиб топган композицион тургунлаштирувчи қўндирма тасвирланган. Бундай қўндирма ёқилғининг қотиш ҳароратини -9 дан -29 °C гача, филтрланишнинг охириги ҳароратини эса -5 дан -17 °C гача пасайтиради.

n-Алканлар кристалларининг бошланғич кристалл ҳосил қилувчилари бўлган этиленнинг 5-25 % винилацетат билан сополимеридан ва ингибитор бўлиб хизмат қиладиган қаҳрабо ангидриди ёки кислотасининг азот сақлаган углеводород алмашган ҳосиласида тузилган композиция ишлаб чиқилган. Айтиб ўтилишича охириги кўрсатилган моддани кристаллар ўсишининг сополимерли ингибитори билан комбинациялаб ишлатиш мумкин (Пат. Буюк Британия 1598104, 1981 й.). Алкил гуруҳлари 4 % C_{14} , 31 % C_{16} ва 50 % C_{18} дан таркиб топган иккиламчи диалкиламиннинг 2 моли 1 моль фтал ангидриди билан ўзаро таъсирлашиши натижасида олинадиган диалкиламмоний амидини таркибида 17 дан 36 % гача

винилацетатни сақлаган ва $M_n=(2-6) \cdot 10^3$ бўлган ҳамда полиэтилен занжирининг тармоқланиш даражаси 100 та CH_2 гуруҳга 4 та дан 10 гача CH_3 гуруҳи билан сополимерларга қўшилди. Кўрсатилган компонентларни биргаликда ишлатилиши ёкилғиларнинг паст ҳароратли хоссалари яхшиланишида синергик эффекти қайд этилган. Худди шундай сополимерга ёкилғида эрийдиган ва 1 тадан ортиқ C_8-C_{40} нормал алкил ўринбосари бўлган азот сақлаган бирикмани, масалан аминларнинг тузлари ёки поликарбон кислота моноэфирли, амидларини қўшиш таклиф қилинган. Учта компонентдан таркиб топган қўндирма патентлаштирилган:

1) алициклик карбон кислотасининг *n*-алканлар кристалларининг ўсиши ингибикичлари сифатида узун занжирли иккиламчи амин билан ўзаро реакцияга киришиш маҳсулоти;

2) ёкилғидаги биринчи компонентнинг эрувчанлигини яхшилаш учун органик кислота;

3) этиленнинг мураккаб винил эфири, айнан винилацетат билан сополимери (Пат. АҚШ 4147520, 1979 й.; 4261703, 1981 й.; 4481013, 1984 й.; Евр. Пат. 061894. 115171, 1985 й.).

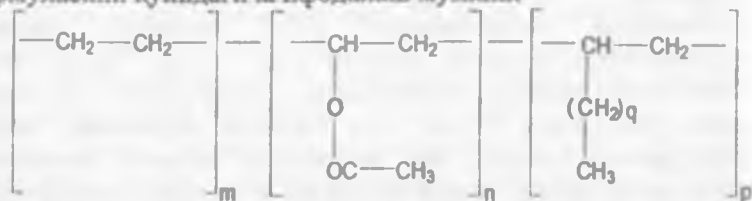
Яхши турғунлаштирувчи хоссаларни ва *n*-алканлар кристалларининг ажралиб чиқишини самарали олдини олиш этиленнинг 27 % винилцетат ($M_n = 3,8 \cdot 10^3$ тармоқланиш даражаси 100 та CH_2 гуруҳга 2,6 CH_3 гуруҳ) ва C_{15} дан C_{20} гача алкенилларнинг маълум тақсимланиши билан алкенил қаҳрабон кислота амидидан тузилган композицияни қўллаганда эришилди.

212-354 °C оралиғида қайнаб чиқадиған ёкилғига этиленнинг 43 % винилацетат билан сополимеридан 0,005 % (молекуляр массаси 2600), этиленнинг диамин ва этилен оксиди аддуктидан 0,005 % ҳамда миристин кислотасининг додидиламинтузидан 0,005 % қўшилганда ёкилғининг қотиш ҳарорати -6 дан -20 °C гача, фильтрланишнинг охирги ҳарорати -2 дан -12 °C гача пасаяди [Япония заявқалари 59-8790, 1984 й.; 60-166389, 1985 й.].

2.3. Этиленнинг ва винилацетилеи асосидаги уч қаррали сополимерлари

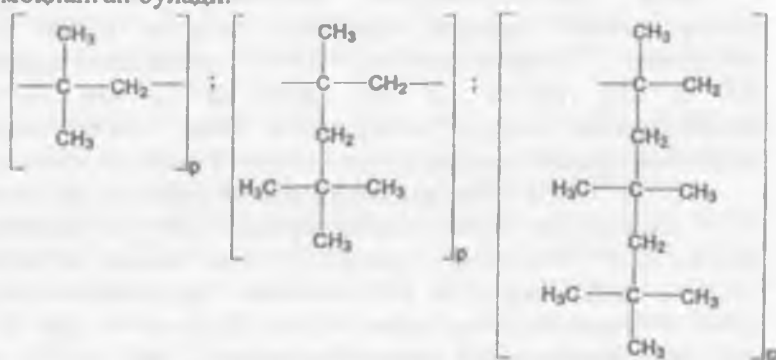
Шуни таъкидлаб ўтиш керакки юқорида кўриб чиқилган этиленнинг винилацетат билан бинар сополимерларини ҳам уч

каррали сополимерларга киритиш мумкин, чунки улар полиэтилен занжирнинг у ёки бу жараёнда тармоқланиши билан тавсифланади. Буни ҳисобга олган ҳолда сополимернинг умумий формуласини куйидагича ифодалаш мумкин:



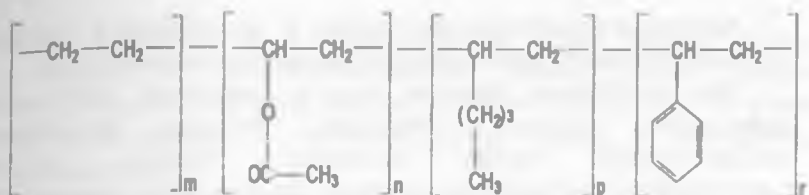
$$q = 0 - 4$$

Баъзи ҳолда бундай формулани бирикмалар этилен ва викилацетатнинг сополимерланишига α -олефинлар. Масалан пропилен, бутен-1, гексен-1, тетрадецен-1ларни жалб қилиш йўли билан ҳосил қилиниши мумкин. Паст ҳароратда дистиллятли ёқилғиларнинг окувчанлигини оширувчи кўндирма сифатида изобутен, 2,4,4-триметилпентен-1 ёки триизобутенлар қатнашган сополимерлар олинган, бу мономерлар томонидан яратилган сополимер занжирининг фрагментлари яна ҳам кўпроқ тармоқланган бўлади:

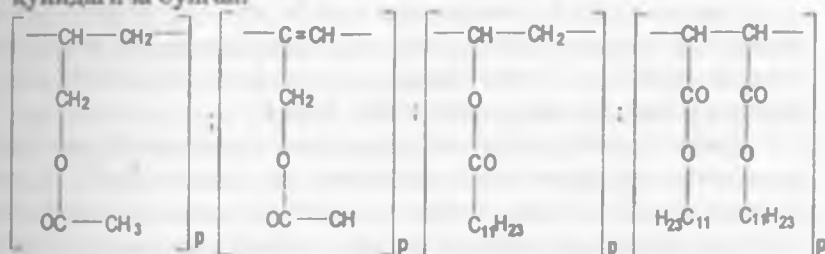


Бу эса кўндирмаларни келтирилган синаш натижаларига кўра ёқилғи филтрланиши охириги ҳароратининг анча пасайишига олиб келади [Пат. ГДР 161128, 1985 й.; Европа патенти 136698, 1985 й.; 196217, 1986 й.].

Гексен ва стиролнинг қатнашуви билан ҳатто тўрт компонентли сополимер ҳам таклиф қилинган:

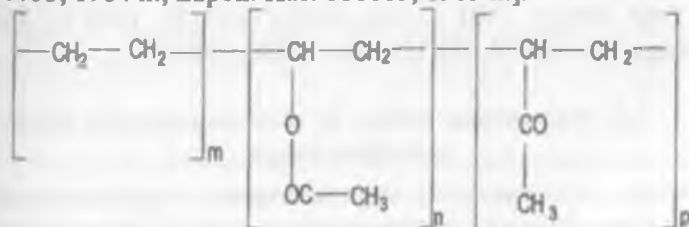


Одатдаги кўриб чиқиладиган уч каррали сополимернинг макромолекуласида ацетатли гуруҳлар билан бир қаторда жуда кам миқдорда бошқа кутбли гуруҳлар бўлган бирикмалар бўлиб ҳисобланади, шу билан бирга охириги гуруҳларнинг киритилиши уч каррали сополимерланиши билан амалга оширилади, этиленнинг винилацетат ва аллилацетат ёки пропинацетат билан сополимерлари, лаурин кислотанинг винил эфери ёки дилаурилфумарат иштирокида ҳалқаларининг умумий формуласи куйидагича бўлган.



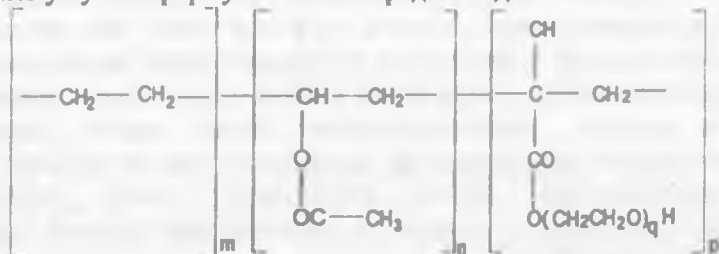
Сополимерлар таклиф қилинган [Пат. АҚШ 3565947, 1971 й.; 3642459, 1972 й.; ГДР заявкиси 3046802, 1982 й.; Япония заявкиси 58-49792, 1983 й.].

Учинчи компонент сифатида винилкетоннинг айнан уларнинг энг оддийси бўлган винилацетаткетоннинг иштироки билан олинган сополимерлар баён қилинган [ГФР заявкиси 3247753, 1984 й.; Европ. Пат. 111883, 1983 й.].



Келтирилган маълумотларга кўра бу сополимерлар этилен – винилацетат бинар сополимерларга қараганда самалироқдир.

Винилацетатдан ташқари бир оз миқдорда тўйинмаган монокарбон кислота эфирларни сақлаган этиленнинг сополимерлари синтез қилинган. Улардан биттаси полиэтиленгликол эфери ва метакрил кислота билан сополимери куйидаги умумий формула билан ифодаланади:



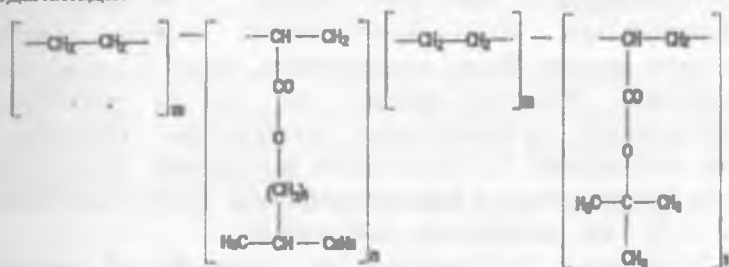
Сополимер 32 % винилацетат ва 4 % эфирдан иборат, унинг молекуляр массаси 2500 га тенг. Бундай сополимернинг 0,02 % ёқилгига қўшилса унинг қотиш ҳарорати -5 дан -30 °C гача пасаяди [Япония заявкаси 56-61488, 1981 й.].

Дизел ёқилғиларнинг оқувчанлигини ва қотиш ҳароратини яхшиловчи қўндирма сифатида молекуляр массаси $2 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 32 % винилацетат ва 0,1 % углерод оксиди билан ҳосил қилган уч қаррали сополимери таклиф қилинган, бу ҳолда полимер занжирида сийрак битталиқ карбонил ҳалқалар (—CO—) мавжуд. Винилхлорид ёки аллилхлорид иштироки билан ҳам сополимерлар баён этилган. Таъкидлаш жоизки, уч қаррали сополимерлар қаторига этиленнинг винилацетат билан хлоранган ва ёғ кислота алкил ($\text{C}_3\text{—C}_{23}$)аллилэфери, тўйинмаган кислоталарнинг алкил эфирлари ёки α -олефин $\text{C}_3\text{—C}_{23}$ ни улаш билан модификацияланган сополимерлари, ҳам кириши мумкин [Пат. ГДР 149225, 1981 й.; пат. АҚШ 4127139, 1978 й.; Япония заявкалари 58-168690, 1983 й.; 59-215390, 1984 й.].

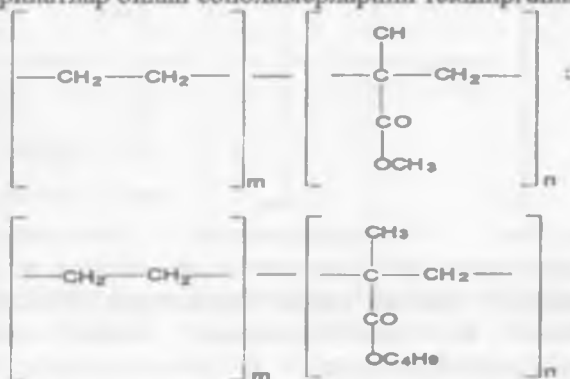
2.4. Этиленнинг бошқа қутбли мономерлар билан сополимерлари

Дизел ёқилғисига киритилаганда тургунлаштирувчи ҳоссаларни намоён қиладиган этиленнинг бошқа (винилацетатдан ташқари) қутбли мономерлар билан ҳосил қилган сополимерлари

орасида этиленнинг алкилакрилатлар, айнан метил-, этил-, изобутил- ва 2-этил-гексиакрилат билан ҳосил қилган сополимерлари энг катта ўринни эгалайди. Охириги иккита ҳолда сополимерларнинг умумий формуллари қуйидагича ифодаланади:



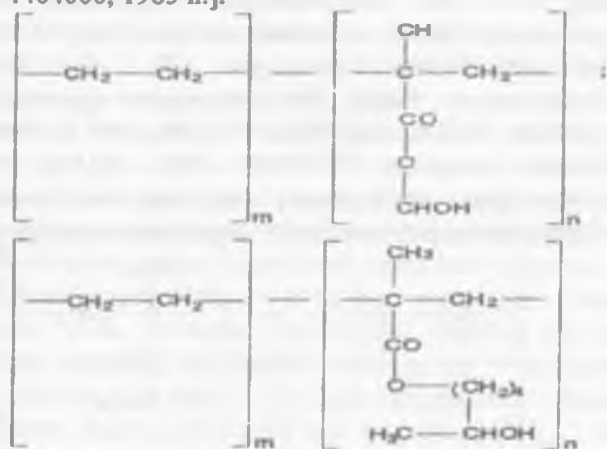
$M_n = 7300$ бўлганда 20 % сополимерларни ва $M_n = 3500$ бўлганда 29 % сомономерни сақланган этиленнинг изобутилакрилат билан сополимерлари ҳамда $M_n = 6100$ бўлган 2-этилгекстлакрилатнинг миқдори 32 % бўлган 2-этилгексилакрилат билан сополимерларни қўлланилган [Пат. Россия 78494, 1980 й.; пат. АҚШ 3792283, 1971 й.; 3966428, 1976 й.; Япония заявкаси 58-23885, 1983 й.]. [16,17] ишларда турғунлаштирувчи қўндирмалар сифатида этиленнинг метил ва бутилметакрилатлар билан сополимерларини текширганлар.



Таъкидлаш керакки этиленнинг алкил(мет)акрилатлар билан сополимерлари асосида турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқиш билан шуғуланадиган тадқиқотчилародатда этиленнинг алкил (мет)акрилатлар билан сополимерларнинг

турғунлаштирувчи фаол моддалар масалан, этилен-винилацетат сополимери билан турли хил композициялар тузишга ҳаракат қиладилар эктимол бу фақатгина этиленнинг алкил(мет)акрилат билан сополимеридан таркиб топган қўндирмаларнинг турғунлаштирувчи хоссалари юқори бўлмаганлиги билан тушунтирилади. Композицияларининг бирида этиленнинг изобутил акрилат билан сополимерига алкил ($C_{18}-C_{28}$) қаҳрабо ангидриди, триметилпропан ва $C_{20}-C_{22}$ синтетик ёғ кислотасининг конденсацияси маҳсулотини қўшдилар. Бу компонентларнинг 3:1 нисбатидаги аралашмаси концентрацияси 0,1 % бўлганда ёқилғи филтрланишининг охириги ҳароратини -1 дан -17°C гача пасайишини таъминлайди.

Этиленнинг 2-этоксипропил- ва 2-этоксипропил метакрилат билан сополимерлари ҳам маълум [Пат. Европа 074208, 1982 й.; пат. АҚШ 4404000, 1983 й.].

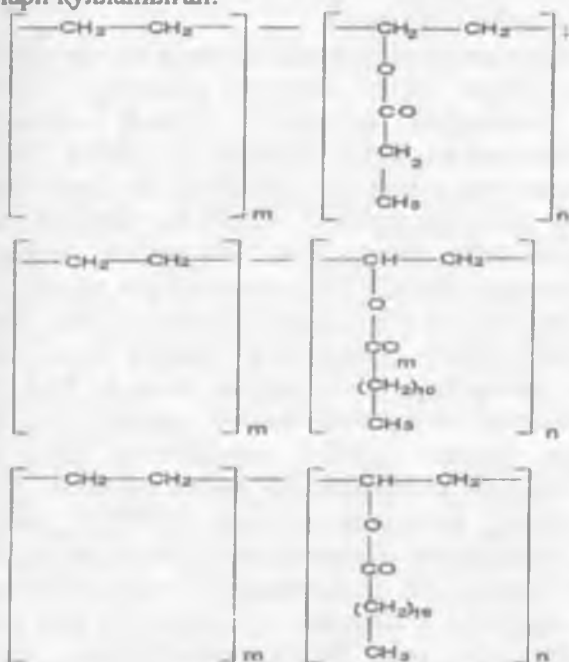


Уларнинг этилен-винилацетат сополимери билан композицияларни ўрта дисстилятли ва оғирлашган дистиллятли ёқилғиларнинг (қайнаб чиқиш ҳароратлари $185-358$ ва $191-372^{\circ}\text{C}$) қотиш ва филтрланишининг охириги ҳароратларини пасайтиришда самарилидир.

Этиленнинг алкилакрилатлар билан сополимерларининг турғунлаштирувчи фаоллиги уларнинг молекуласига хлор атомининг киритилиши билан ошади. Масалан, этиленнинг 20 % изобутилакрилат билан сополимерининг саноат намунасини

хлорлаганда таркибида 22 % гача хлор бўлган модификацияланган сополимернинг намуналари олинган. 190-340 °C оралигида қайнаб чиқадиган ва оддий ҳайдаш ҳамда крекинг дистиллятларидан таркиб топган ёқилгига оптимал намунадан 0,05 % нинг киритилиши унинг қотиш ҳароратини -9 дан -29 °C гача пасайтиради (хлорлагунга кадар -12 °C ўрнига) [Пат. АҚШ 4108612, 1978 й.].

Дизел ёқилгиларга турғунлаштирувчи қўндирмалар сифатида қўллаш учун этиленнинг турли мураккаб винил эфирлари масалан, винилпропионат, виниллауринат ва винилстеарат билан сополимерлари қўлланилган:



Хусусан этиленнинг молекуляр массаси $(1-3) \cdot 10^3$ бўлган 12-29 % винилпропионат билан сополимерлари самаралидир. Этиленнинг винилметоксиацетат, винилкарбоксилат, тўйинмаган дикарбон кислоталар ва уларнинг эфирлари билан сополимерлари ҳам турғунлаштирувчи хоссаларга эга [Пат. Европа 084148, 1982 й.; ГФР заявкеси 3201541, 1983 й.; 3732721, 1989 й.; япония заявкалири 58-194988, 1983 й.; 62-70488, 1987 й.].

БЎЛИМ-3

ТУРГУНЛАШТИРУВЧИ ҚУНДИРМАЛАРНИ ОЛИШ

Турли табиатли турғунлаштирувчи қўндирмаларни олишнинг кимёси ва технологияси тубдан фарқ қилади, айниқса полимерли қўндирмаларнинг синтези полимер бўлмаганларникидан катта фарқ қилади. Ушбу бўлимда кимёвий табиати бўйича классификацияланган турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг энг муҳим гуруҳлари ҳамда уларнинг алоҳида вакилларнинг синтези кўриб чиқилади. Турғунлаштирувчи қўндирмаларни саноатда янги олиниш жараёнларига ҳамда истиқболли ишланмаларга муҳим эътибор қаратилган.

Ҳозирги замонда кенг қўлланиладиган турғунлаштирувчилар қаторига босим остида этиленни радикалли сополимерланиши билан олинадиган этиленнинг кутбли мономерлар билан сополимерлари асосидаги қўндирмалар киради. Техниканинг қўп соҳаларида қўлланиладиган полимерли моддалар синтезининг бу йўналиш ривожланишнинг ҳолати ва тенденцияси муаллифлар томонидан баён этилган [29]. Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосида турғунлаштирувчи қўндирмаларни олиш бу бўлимнинг биринчи бўлимида батафсил кўриб чиқилган.

Полиолефинли қўндирмалар орасида бинар ва уч каррали этилен- пропиленли сополимерлар асосида ўчоқ ёкилғиларига турғунлаштирувчилар катта амалий аҳамиятга эга. Булардан энг самарали бўлган СКЭП-Р қўндирмани Циглер- Наттнинг металлоорганик системаларида синтез қилинган этиленнинг 35-45 % (моль) молекуляр массаси $(15-80) \cdot 10^3$ пропилен билан юқори молекулярли сополимерларини термодеструкциялаш йўли билан оладилар [30]. Сополимернинг термодеструкциясини $340-380^\circ\text{C}$ ҳароратда 10 дақиқадан 20 дақиқача вақт давомида ва 53 дан 106 кПа гача бўлган қолдиқлибосим остида амалга оширадилар. Дастлабки хомашё СКЭПга ҳисобланганда унумдорлиги 0,5 кг/с бўлган узлуксиз ишлайдиган лаборатория қурилмасида қўндирма олишнинг технологияси ишлаб чиқилган [30].

Сополимер $90-100^\circ\text{C}$ шнек-қабул қилгич орқали ўтиб найли реакторга келиб тушади, у ерда электрик иситгич ва ҳаво иситгич ёрдамида ҳарорат $340-380^\circ\text{C}$ оралиғида сақланиб турилади.

Сўйгра деструкцияланган сополимер (қўндирма) сув билан совутилаётган идишга йўналтирилади ундан сўйг эса тайёр маҳсулот сифатида керакли жойда ишлатилади. Узлуксиз ишлайдиган қурилмада олинган маҳсулотнинг сифати даврий ишлайдиган қурилмада синтез қилинган қўндирманинг сифатига тўлиқ жавоб беради. Термодеструкцияланиш маҳсулотининг молекуляр массаси $(4-6) \cdot 10^3$ ни ташкил қилади.

Трибутидванадат-диэтиллаюминий хлорид каталитик системада олинган этилен – дициклопентадиен учламчи сополимерни 9 дақиқа давомида 355°C да термодеструкцияланади. Олинган турғунлаштирувчи қўндирма 0,033 % концентрацияда нефтнинг ўртача фракциясига қўшилганда қотиш ҳароратини -23 дан -62°C пасайтиради. Худди шу уч қаррали сополимердан қўндирмани дастлабки крикнинг йўли билан кейинчалик 1-60 дақиқа давомида $200-400^\circ\text{C}$ ҳароратда кислород сақлаган газ билан оксидлаб олганлар [13].

Полиметакрилатли қўндирмаларнинг синтези саноатда аллақачон ўрганилган. Аммо бу йўналиш олинадиган маҳсулотларнинг юқори самарадорлиги туфайли алкилметакрилатларнинг сополимерларниши ва ишлаб чиқариш технологиясининг мукаммаллаштириш йўли билан ривожланиб бормокда. Бу турдаги турғунлаштирувчилар синтезининг асосида алкилметакрилатларнинг атмосфера босимида радикалли полимерлаш реакцияси ётади.

Турғунлаштирувчи қўндирмаларни диалкилмалеинат сополимерлари асосида синтези янги йўналиш бўлиб ҳисобланади. У малеин ангидридининг бошқа мономерлар билан алтернатив (алмашиниб келадиган) монополимерланиш усули билан ҳамда кейинчалик ҳосил бўладиган сополимерни юқори спиртлар билан этерификация қилиб амалга оширилади. Бундай турдаги қўндирмаларни ишлаб чиқариш технологияси тўғрисидаги маълумотлар адабиётда маълум бўлмаса ҳам уларнинг синтези махсус диққатга сазовордир.

Нополимер турдаги турғунлаштирувчилардан мойларга алкилароматик ва мураккаб эфирли қўндирмалар муҳим аҳамиятга эга, бу қўндирмаларнинг синтези ушбу бўлимда келтирилган.

3.1. Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосидаги қўндирмалар

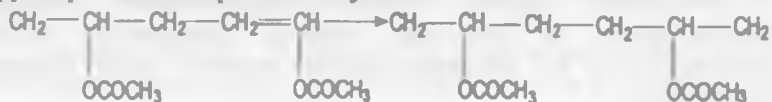
Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш этиленнинг узлуксиз полимерланиш жараёнига винилацетат жалб қилиш ҳисобига юқори босимли полиэтиленнинг хоссаларини модификациялаш усули сифатида вужудга келган. Кейинчалик турли таркибли сополимерларнинг амалдаги қиматли хоссалари намоён бўлди, бу эса уларни полиэтиленга хос бўлмаган соҳаларда кенг қўлланилишини белгилади.

Ёқилги ва нефтларга турғунлаштирувчи қўндирмалар учун мўлжалланган сополимерлар бу мономерларнинг бошқа барча сополимерларидан нисбат паст молекуляр массанинг ($2 \cdot 10^3$ дан $20 \cdot 10^3$ гача) 20 дан 40 % гача бўлган диапазондаги винилацетат звенолари билан уйғунлашганлиги билан фарқ қилади.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланишнинг кинетикаси. Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши занжирли эркин радикалли статистик сополимерланиш механизми билан содир бўлади, бу механизм иницирлаш, ўсиш, олиб ўтиш ва занжирларнинг узилиши бўлган элементлар реакцияларнинг босқичларини ўз ичига олади [31].

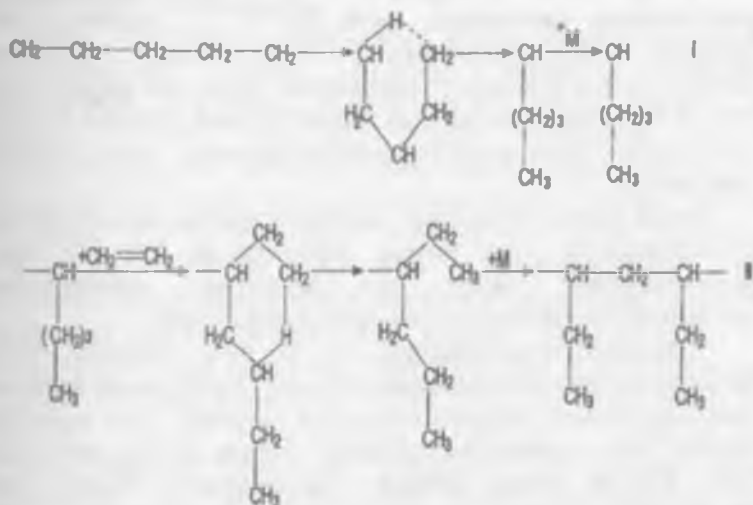
Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш механизмининг иккита хусусияти аниқланган. Биринчиси винилацетат звеноси билан тугайдиган винилацетат молекуларининг макрорадикалга аномал бирикишининг қисман содир бўлишидан иборат [31], яъни одатдагидай «боши – думи» эмас балки «боши – боши» тамойили бўйича боради.

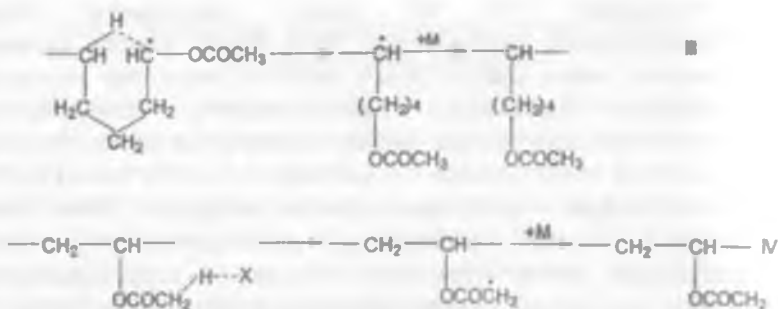
Винилацетат аномал бирикишининг эҳтимоллиги сополимерларда этилен звеноларининг 10 дан 43 % гача бўлган миқдорда ошиши билан 5 дан 13 % гача ошади, буни муаллифлар этилен звеноси билан тугайдиган макрорадикалга винилацетат бирикишининг катта мойиллиги билан тушунтирилади. Бундай аномал бирикишда винилацетат звенолари иккита мителен гуруҳлари билан ажратилган бўлади:



Этиленнинг 70 % (моль) винилацетат билан сополимерларини гидролизлаш йўли билан синтез қилинган этиленнинг винил спирти билан сополимерларининг молекуляр структураси ўрганилди. Аниқлашларича, винилацетатли радикалга винилацетатнинг аномал бирикишида ҳосил бўладиган 1,2 – диолли структураларнинг миқдори 0,3-0,4 % (моль) га тенг ва сополимерда этилен звеноларининг миқдори ўсиши билан камаяди. Этилен радикалига винилацетатнинг аномал бирикишида ҳосил бўладиган 1,4-диолли структураларнинг миқдори эмульсион сополимерланиш ҳолида 3-4 % (моль) ни эритмада сополимерланганда 1 % (моль) дан камни ташкил қилади. Шундай қилиб, винилацетатнинг аномал бирикишининг содир бўлиш характери мономерли аралашманинг таркибига ва сополимерланишни амалга ошириш усулига боғлиқ бўлади.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши механизмининг иккинчи хусусияти тармоқланиш реакциялари билан боғлиқ:





Биринчи иккита реакция – ички молекуляр занжирни етказиб бериш реакциялари, юқори босим остида амалга ошади.

Полиэтиленда ҳосил бўлаётган ён занжирлар одатда бутил ёки этил гуруҳларидир. Келтирилган оралиқ алкилли радикалларнинг 1,5 – қайта гуруҳланиш реакциялари модели системаларда тармоқланиш ҳосил бўлишни ўрганишларнинг натижалари билан тасдиқланган. Винацетат III ва IV реакцияларда қатнашади, аммо 80-150 °С ҳароратда синтез қилинган сополимерларнинг структуралари тўғрисидаги маълумотларга биноан, бу реакциялар жуда кам даражада содир бўлади ва I ҳам II реакциялар асосий бўлади, айниқса 125-150 °С диапазонда тармоқланиш реакцияларининг анча тезлашини аниқланган.

Фараз қилиш мумкинки, сополимерларни ишлаб чиқаришда қўлланиладиган анча юқори ҳароратларда 250 °С гача бу реакцияларнинг улуши шу жумладан винацетатнинг қатнашиши билан ҳам бундан ҳам юқори бўлади.

Винацетатнинг миқдори 30 % гача бўлганда бутилли тармоқланишлар бошқаларидан кўпроқ бўлади, аммо кейинчалик винацетатнинг миқдори оширилса уларнинг сони пентилли ва бундан узун тармоқланишларнинг сонига деярли тенг бўлади [32]. Юқори босим остида сополимерлаш билан олинган этиленнинг 2-12 % (моль) винацетат билан сополимерларининг ЯМРи маълумотларига кўра винацетат звеноларининг мураккаб эфирли гуруҳлари ўрнида узун занжирли тармоқланишлар аниқланган [33], эҳтимол бу ацетатли гуруҳларнинг иштироки билан борадиган молекулалараро занжирни етказиб бериш реакциясининг натижаси бўлса керак.

Сополимерларда этилли, бутилли ва бошқа ён гуруҳлар идентификацияланган [34]. Этилли тармоқланишларнинг сони сополимернинг таркибига боғлиқ бўлмаган ҳолда асосий занжирдаги 1000 углерод атомига 4 та тўғри келади. Ундан узунроқ бўлган тармоқланишларнинг миқдори винилацетат звеноларининг миқдори ошиши билан камаяди, бутилли занжирларнинг сони эса винилацетат звеноларининг миқдори 25 % дан кўп бўлса бошқа тармоқланишларнинг сонидан юқори бўлади. [16] ишда юқори босимли саноат усули билан олинадиган этиленнинг винилацетат билан сополимерларида кам миқдорда (1% гача) сақлаган паст молекулали (олигомер) маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши реакция механизми таклиф қилган. Бу маҳсулотлар гел – хроматография ва таҳлилининг бошқа усуллари ёрдамида ажратиб олинган ва идентификацияланган. Сополимерларидан ажратиб олинган олигомерларнинг кўпгина қисми (90 % га яқин) полиэтиленнинг паст молекулярли фракциясидан таркиб топган бирикма бўлиб ҳисобланади.

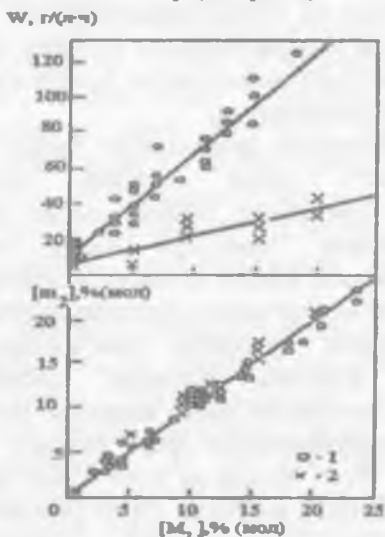
Демак, этиленнинг винилацетат билан сополимерланишда олигомерларнинг ҳосил бўлиши асосан этиленнинг иштирокидаги реакциялар бўйича амалга ошади. Биринчи ва иккинчи мономер звенолари билан тугайдиган иккита макрорадикалларига иккита мономер молекулалари бирикадиган моделдан келиб чиққан ҳолда сополимерларнинг таркиби занжир ўсишининг тўртта элементар реакциялари билан олдиндан белгиланади. Кўпгина ҳолларда сополимерланиш учун сополимер ва сополимер ҳосил қилинган мономерлар реакцияон аралашмаси таркибларининг фарқ қилиши характерлидир. Бу мономерларга тўғри келадиган ўсиб бораётган макрорадикаллар ҳар қайси мономерга нисбатан турли реакцияон қобилиятига эга эканлиги билан белгиланган. Иккита мономернинг сополимерланишга мойиллиги $r_2 = k_{p22}/k_{p21}$ катталиклар билан ифодаланади, улар мономерларнинг нисбий фаолликлари деб аталади (k_{p11} ва k_{p12} – мономер 1 звеноси билан тугайдиган 1 ва 2 мономер молекулаларига тегишли равишда макрорадикалнинг бирикиши реакциялари тезликларининг константалари; k_{p22} ва k_{p21} – мономер 2 звеноси билан тугайдиган 2 ва 1 мономер молекулаларига тегишли равишда макро радикалнинг бирикиши реакциялари тезликларининг константалари). Сополимер

таркибининг мономерли аралашманинг реакцион таркибига боғликлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$[r_1][m_2] = [M_1]/[M_2] - [r_1[M_1] + M_2]/[r_2[M_2] + M_1],$$

бу ерда $[r_1]$ ва $[m_2]$ – сополимерда мономер звеноларининг миқдори; $[M_1]$ ва $[M_2]$ – реакцион аралашмада мономерларнинг миқдори.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш константасини аниқлашга жуда кўп ишлар бағишланган [31]. Босим 10 МПа дан юқори ва ҳарорат 100 °С дан юқори бўлган шароитда этиленнинг винилацетат билан сополимерланишнинг константалари бирга тенг, яъни мономерларнинг барча нисбатларида сополимерларнинг таркиби мономерли аралашманинг реакцион таркибига тенгдир (3.1-расм).



Расм-3.1. Мономер аралашмаси таркибининг этилен билан винилацетат сополимери таркибига ва 100 МПа босимда сополимерланиш тезлигига таъсири: $[M_2]$ – дастлабки мономер аралашмасида винилацетатни миқдори, $[m_2]$ – сополимерда винилацетатни миқдори; О-140 °С да ди-трет-бутилпероксид; Х- 75 °С да дилауроилпероксид.

Бу жараённинг афзалликлари бўлиб сополимерланишда мономерларнинг бир меъёрда сарфи ва реакция нақадар чуқур

боришига қарамасдан композицион бир жинсли сополимерларнинг ҳосил бўлиши ҳисобланади. Бундай сополимер макромолекулада мономер звеноларининг типик статистик тақсимланиши билан тавсифланади. Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши 40 МПа босимда қуйидаги константалар билан тавсифланади: 70 °С да r_1 (этилен)=0,77 ва $r_2=1,02$; 130 °С да $r_1=0,97$ ва $r_2=1,02$. [18] ишнинг муалифлари реакцияни 3,5 МПа босим остида ва 62 °С ҳароратда ўтказганда сополимерланишнинг бошқача константаларини олдилар: этилен учун – 0,74 дан 0,92 гача; винилацетат учун 1,50 дан 1,13 гача.

Муаллифлар бундан водород боғларининг ҳосил бўлиши ёки винилацетатнинг карбонил гуруҳи ва эритувчи (уч-бутанол, изопропанол, диметилформамид, бензол) орасида дипол – днполи ўзаро таъсир билан тушунтирадilar, бу ҳол винил гуруҳида электрон зичлики камайшини келтириб чиқаради ва винилацетатнинг реакцион қобилиятининг пасайишига олиб келади.

Реакция тезлигининг мономерлар нисбатига боғлиқлигини текширишда мономер нисбатининг барча диапазонида реакцион аралашмада винилацетатнинг концентрацияси ошиши билан (бензол эритмасида 40 мПа босимда) сополимерланиш умумий тезлигининг бир тарзда (монотон) ўсиши аниқланган.

Мономерлар нисбатининг турланишида сополимерланиш тезлигининг бундай характердаги ўзгариши бошқа шароитларда ҳам кузатилади, хусусан 100 мПа босимда массада сополимерланишда (3.1 расмга қараи). Модомики бунда сополимерланишнинг иккала константаси бирга тенг, винилацетат концентрациясининг ошиши билан реакция тезлигининг ошиши винилацетат звеноси билан тугайдиган макрорадикал этиленли макрорадикалга қараганда фаолроқ эканлиги билан тушунтирилади. Этиленнинг винилацетат билан сополимерланишида инициатор сифатида асосан органик пероксидлар ва азобирикмалар қўлланилади. Улардан энг кўп тарқалганлари 3.1 жадвалда келтирилган [35].

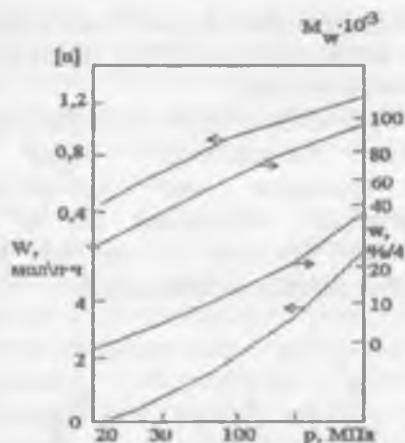
3.1 жадвалда келтирилган инициаторлар турли парчаланиш кинетикасига эга, бу эса сополимерланиш танлаб олинган ҳарорати ва давомийлигига биноан оптимал инициаторни танлашга имкон беради.

Радикалли полимерланиш инициаторларининг таъсифи

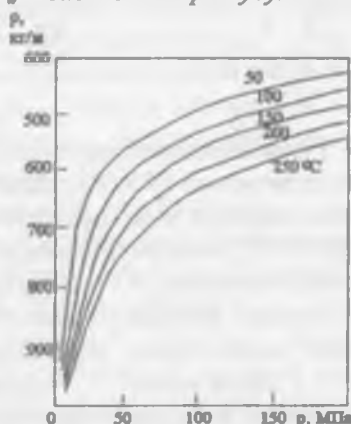
Номи	Формула	Молекуляр масса	Фазол ксилород сони, %	Ярим емирилиш харорати, °C	
				1 соат	2 мин
Дилауроил пероксид	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})(\text{CH}_2)_{10}\text{CH}_3$	398	4,0	79	116
Дибензоил-пероксид	$\text{C}_6\text{H}_5\text{C}(=\text{O})\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	242	6,6	91	130
трет-Бутил-пероксисбензоат	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(=\text{O})\text{C}_6\text{H}_5$	194	8,2	126	169
Ди-трет-бутил-пероксид	$(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{O}-\text{O}-\text{C}(\text{CH}_3)_3$	146	10,9	148	193
Динитрил азонзмой кислоталар	$\text{CH}_3-\text{C}(\text{CN})_2-\text{N}=\text{N}-\text{C}(\text{CN})_2-\text{CH}_3$	164	-	-	118

Бу ҳолда сополимерланишнинг берилган ҳароратидаги тўлиқ парчаланиш даври реакция давомийлиги билан деярли тўғри келадиган инициатор қулай инициатор бўлиб ҳисобланади. Масалан, $\approx 100^\circ\text{C}$ ҳароратда ошадиган ва реакция давомийлиги 2-3 соат бўлган сополимерланишнинг даврий жараёни учун азонзмой кислотанинг динитрили, дилауроил- ва дибензоил-пероксидлар, $200-220^\circ\text{C}$ ҳароратда ва реакция давомийлиги 1-2 дақиқа бўлган узлуксиз жараён учун учламчи-бутил-пероксисбензоат ва ди-учламчи-бутилпероксидлар оптимал бўлиб ҳисобланади.

Юқори босим ва ҳароратда этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши ҳолида инициатор сифатида ксилородни ишлатиш мумкин, у реакциянинг экстремал шароитларида сополимерланишни бевосита иницирлайдиган пероксидли аралашмаларни ҳосил қилади.



Расм-3.2. Ди-учламчи – бутилпероксид иштироқида 140°C ҳароратда этиленнинг 28 % винилацетат билан сополимерланишнинг тезлиги w га ва даражасига босимнинг таъсири: $[\eta]$ – сополимернинг ксиол эритмасида 85°C да характеристик қовушқоқлиги; M_w – вискозиметрик усул билан аниқланган.



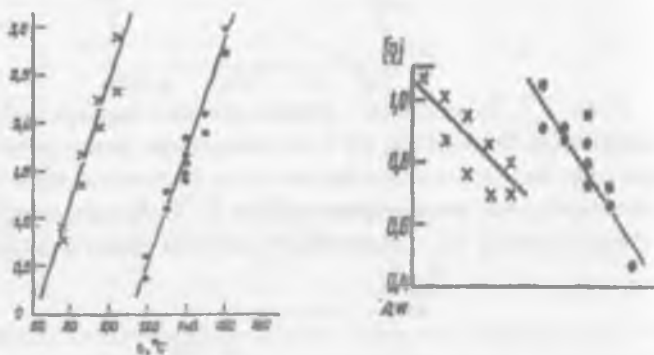
Расм-3.3. Босимнинг этиленнинг зичлигига турли ҳароратларда таъсири (эгри чизиқлардаги рақамлар).

Масалан, кислород билан инициирланган этиленнинг винилацетат билан сополимерланишда босим 110-190 МПа ва ҳарорат $200-240^{\circ}\text{C}$ диапазонида реакциянинг давомийлиги бир дақиқа бўлганда сополимернинг чиқиши (α , %) ҳарорат (t , $^{\circ}\text{C}$),

босим (p , МПа), винилацетатнинг концентрацияси ($[BA]$, %) ва кислороднинг концентрацияси ($[O_2]$, %) билан қуйидаги империк тенглама билан боғлиқдир:

$$\alpha = 41,3 + 0,081 \cdot t + 0,21 \cdot p + 0,26 [BA] + 0,038 \cdot 10^{-4} [O_2].$$

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш жараёнида босимнинг роли жуда каттадир. 3.2 расмдан кўрииб турганидек этиленнинг 28 % винилацетат билан сополимерланишда босимни 30 дан 160 МПа гача ошириш массасининг анча ошишига олиб келади.



Расм-3.4. Турли инициаторлар иштирокида 100 МПа босимда этиленнинг 28 % винилацетат билан сополимерланишнинг тезлиги w ва даражасига жарён ҳарорати нинг таъсири: $[\eta]$ - 85 °C да ксиол эритмасида сополимернинг характеристик қовушқоқлиги; X - дилауроилпероксид, 0,01 % (моль); ди-учламчи- бутилпероксид, 0,003 % (моль).

Босим эффекти мономерлар концентрацияси ошиши ва сополимерланиш тезлигининг умумий константаси эффектларидан тузилган. Булардан биринчиси – концентрацион эффект – 30-40 МПа гача бўлган босимда намоён бўлади. Модомики этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши одатда газ фаза содир бўлганлиги учун босимни ҳосил қилиш реакцион системада C_2H_4 етарли концентрацияда бўлиши учун керакдир (3.3 расм) [36].

Босимнинг 40-160 МПа диапазонида сополимерланиш тезлигини оширишнинг асосий омили бўлиб занжир ўсиш реакциялар тезлиги константаларининг ошиши ҳисобланади.

Жараён ҳарорати оширилганда сополимерланиш тезлигининг конуни ошиши ва сополимерлар молекуляр массасининг пасайиши кузатилади (3.4 расм).

Сополимерланишнинг ҳароратли боғлиқлиги фаолланиш энергияси ва термик парчаланишнинг кинетикаси билан фарқ қиладиган қўлланиладиган инициаторлар билан чамбарчас боғлиқ. Бу этиленнинг 28 % винилацетат билан «паст ҳароратли» ва «юқори ҳароратли» инициаторлар – дилауроилпероксид ва ди-учламчи-бутилпероксид иштирокида сополимерланиши мисолида келтирилган (3.4 расмга қаранг). Ди-учламчи – бутилпероксид билан иницирланган жараёнинг умумий фаолланиш энергияси $E=117$ кДж/моль, дилауроилпероксид таъсирида эса $E=92$ кДж/моль. Кўрсатилган инициаторлар иштирокида сополимерланишнинг фаолланиш энергиясидаги бундай фарқ уларнинг парчаланишдаги фаолланиш энергияси ҳар хиллиги билан белгиланган : ди-учламчи – бутилпероксид учун 143 кДж/моль ва дилауроилпероксид учун 118 кДж/моль. Этиленнинг 40 % винилацетат билан 10-25 МПа босим ва 65-85 °С ҳарорат интервалида бензол эритмасида азонзомай кислота динитрили иштирокида сополимерланишнинг фаолланиш энергияси 90 кДж/мольга тенг.

Азонзомай кислота динитрили ва ди-учламчи-бутилпероксид концентрациясининг мономерларнинг массада ва бензолда нисбати турлича бўлганда сополимерланиш тезлигига таъсири ўрганилган. Иккала инициаторлар учун инициаторнинг концентрациясига нисбатан реакция тезлиги кўрсатилган инициаторлар концентрациясининг квадрат илдиз остидагисига пропорционал эканлиги назарда тутилса, унда инициатор бўйича бундай тартиб мономерларнинг нисбатининг барча интервалида сақланади деган хулоса келиш мумкин.

Этиленнинг винилацетат билан эритмада сополимерланишда (одатда 50 МПа гача бўлган босимда) жараён кинетикаси қўлланиладиган эритувчининг табиатига анча боғлиқ бўлади. Бу ҳолда жараёнинг кинетик схемасида элементар реакцияларга эритувчи оркали занжирни етказиб бериш константаларининг

тезлиги ва даражаси турлича ўзгаради. Тўйинган углеводородлар (циклогексан, гексан, гептан) заنجирни етказиб беришнинг юқори константаларига эга ва фаол алкилрадикаллارини ҳосил қиладилар, бу эса жараёнинг юқори тезлигини сақлаб қолган ҳолда молекуляр массаси паст бўлган сополимерга олиб келади.

Толуол ҳам занжирни етказиб беришнинг катта константасига эга, аммо фаоллиги кам бўлган бензил радикалин ҳосил қилади ва сополимерланиш тезлигини сусайтиради.

Бензол занжирни етказишнинг паст константасига эга, аммо инициатор радикаллари билан фаол бўлмаган комплексларни бериши мумкин, уларнинг ҳосил бўлиши эса жараён тезлигининг пасайишига ва юқори молекуляр сополимерга олиб келади. Бензолнинг ўсиб бораётган макрорадикаллар билан реакция қобилияти камроқ бўлган комплексларнинг ҳосил бўлиш имкони ҳам бор. 3.5 расмда этиленнинг бензол ва циклогексан муҳитида сополимерланиш кинетикаси келтирилган; циклогексан сополимерларнинг максимал чиқишини таъминлайди.

G. KUMAR

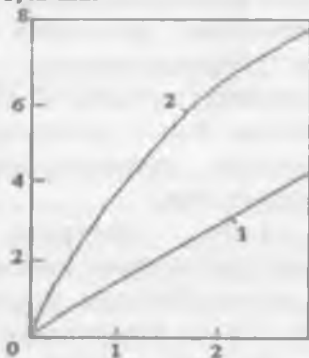


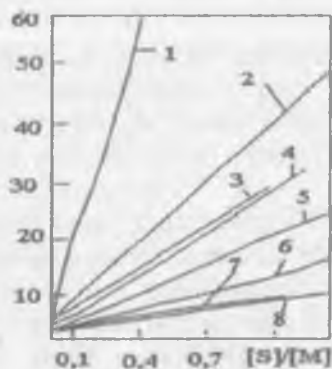
Рис. 3.5. Бензол (1) ва циклогексан (2) эритмасида этиленнинг винилацетат билан сополимерланишининг кинетикаси: τ – реакция давомийлиги; G – сополимер чиқариши

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланишнинг кинетикаси турли эритувчиларнинг: учламчи бутанол, изопропанол, ацетон, диметилформамид ва бензол муҳиtida солиштирувчи текширишлари ўтказилган. Сополимерланиш тезлиги барча ҳолларда юқорида кўрсатилган винилацетатнинг концентрациясига боғлиқлик характериini сақлаб қолган ҳолда

эритувчининг табиаги ўзгариш билан тубдан ўзгаради, хусусан бензол→ацетон→демилформамид→изопропанол→учламчи бутанол. Мономерларнинг нисбати бир хил бўлганда сополимерланиш даражаси жараён тезлиги билан симбат равишда эритувчиларнинг диметилформамид→изопропанол→учламчи бутанол каторида ошади. Этиленли макрорадикал занжирнинг етказиб берувчиси бўлиш ҳар қандай эритувчи данвинилацетатли радикалга қараганда водород атомини осон узади. Шу вақтнинг ўзида занжирни етказиб бериш натижасида вужудга келган янги радикал ҳисобига регеницирлаш занжирни ўсиш реакциясига қараганда кичикроқ тезлик билан содир бўлади.

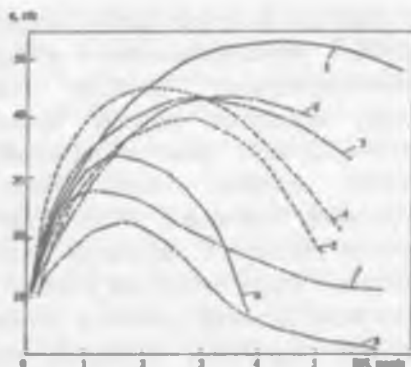
Турли эритувчиларнинг этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш даражасига таъсири ҳақида 3.6 расм хулоса чиқаришга имкон беради,

$1/P \cdot 10^3$



Расм-3.6. Реакцион аралашмада эритувчилар нисбий концентрациясининг этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш даражаси p га таъсири: $[S]$ ва $[M]$ -эритувчи ва мономернинг молли концентрациялари (босим 25 МПа, ҳарорат 110°C , дилауроилпероксид); 1-метилэтилкетон; 2-изопропанол; 3-этилцеллозольв; 4-толуол; 5-диоксан; 6-циклогексан; 7-этилацетат; 8-гептан.

унга биноан сополимер молекуляр массасининг энг катта пасайишига метилэтилкетон муҳитида, энг кичигига эса гептан, этилацетат ва циклогексан муҳитида эришилади.



Расм-3.7. Дилауроилпероксиди иштирокида 25 МПа ва 110 °C да сополимерланиш жараёнида этиленнинг винилацетат билан сополимерининг чиқиши а га эритувчилар (S) концентрациясининг таъсири: 1-изопропонол; 2-диоксил; 3- этилацетат; 4-этилцеллоза; 5-циклогексан; 6-гептан; 7-метилэтилкетон; 8- толуол.

Бунда эритувчининг табнати ва концентрацияси реакцион системанинг ва унин концентрацияси реакцион системанинг фазали ҳолатига катта таъсир кўсатади, яъни реакцион система сополимер ҳосил бўлиши билан кўпгина ҳолларда гомофазалидан гетерофазалига ўтади. Гетерофазали сополимерланишда занжирнинг ўсиши бир вақтнинг ўзида иккала фазада ҳамда улар орасидаги ажралиш чегарасида ўсиши мумкин бўлганлиги сабабли ҳосил бўладиган сополимерлар молекуляр-массали тақсимланиши ва композицион бир жинсли эмаслиги бўйича фарқ қилади.

Эритувчилар концентрацияси ошиб бориши сари 25 МПа босимда сополимерланиш тезлиги ўзгаришнинг анча мураккаб бўлган сурати шу билан белгиланади.

3.2. Сополимерларнинг молекуляр характеристикаларига синтез шаронларининг таъсири

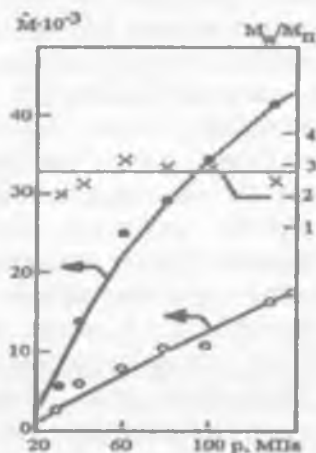
Олдинги бўлимда кўрсатилганидек этиленнинг винилацетат билан сополимерларнинг таркиби бошлангич мономерли аралашма таркибига тенгдир. Бу қонуният жараёнининг параметрлари бўлиш босим, ҳарорат, инициатор ва эритувчининг табнат ва концентрациясининг ўзгаришига қарамасдан деярли

ўзгармайди, аммо реакцион система гомоген бўлиши шарт. Реакцион система гетероген бўлган ҳолда сополимер таркиби мономерли аралашмада таркибидан фарк қилиши мумкин.

Молекуляр масса ва молекуляр – массали тақсимланиш сополимер синтезининг барча параметрларига анча боғлиқ бўлади. Юқори босим остида узлуксиз сополимерланишнинг баъзи ҳолларида асосий моддадан ташқари паст молекулали аралашмани (ўртача молекуляр массаси 500) ва юқори молекулярли фракция (ўртача молекуляр массаси 10^6 - 10^7) ни таркибида сақлаган сополимерларнинг ҳосил бўлади. Охириги фракциянинг борлиги M_n га деярли таъсир қилмай M_w нинг катталигига кучли таъсир кўрсатади натижада бу M_w/M_n нисбатининг ўзгаришига олиб келади. Узлуксиз жараён шароитида анча паст ҳароратларда (190°C дан паст), босимда (100 МПа дан паст) ва винилацетатнинг паст концентрациясида (20 % дан паст) синтез қилинган сополимерларнинг ҳатто молекуляр массаси 10^7 дан юқори бўлган фракцияни сақлайдилар.

Ҳарорат, босим ва винилацетатнинг концентрацияси ошиши билан бу фракциянинг молекуляр массаси ва унинг миқдори (тўлиқ йўқолишгача) камаяди. Буни узлуксиз жараён шароитида мономерларнинг газли аралашмаси – сополимер суюқланмаси системасининг фазовий ҳолатининг ўзгариши билан тушуянтирилиши мумкин: эҳтимол параметрларнинг маълум уйғунлашувида (айниқса найли реакторда) сополимернинг қисман ажралиб чиқиши ва унинг реактор деворларида «тикилиши» (ёки унинг молекуляр массасининг полимерга занжирини етказиб бериш ҳисобига ўсиши) натижасида сополимер макромолекулаларининг йириклашуви содир бўлади.

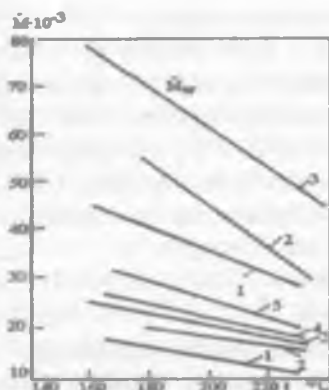
Ҳарорат, босим ва винилацетат концентрациясининг ошиши фазаларнинг ўзаро эрувчанлиги яхшиланишга ва системанинг тўлиқ гомогенланишига эришилишига ёрдам беради. 3.8- расмда сополимерланишнинг узлуксиз жараёни шароитида аралаштиригичли реактода 230°C ҳароратда олинган сополимерларнинг M_w , M_n ва M_w/M_n ларнинг босимга боғлиқлиги ифодаланган.



Расм-3.8. Босимнинг этиленнинг 35 % винилацетат билан сополимерининг молекуляр – массали тақсимланишига таъсири

Босим ошиши билан сополимернинг молекуляр массаси қонуний равишда ошади, бунда полидисперсликнинг ҳам бир оз ошиши кузатилади. 160-230 °С диапазонда жараён ҳароратининг ошиши билан сополимерларнинг молекуляр массаси камаяди, полидисперслиги эса бунда 3-6 чегарасида ўзгариб туради, аммо қандайдир қонуният кузатилмайди. Винилацетат концентрациясининг ошиши билан реакцион системада сополимерларнинг молекуляр массасининг пасайиши содир бўлади (3.9 расмга қаранг).

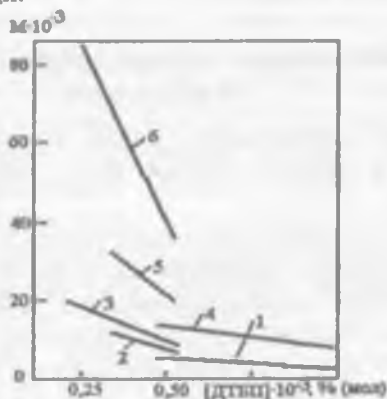
Нихоят сополимерларнинг M_w ва M_n ларининг мўълум камайиши инициатор концентрациясининг ошишини келтириб чиқаради (3.10 расм).



Расм-3.9. Реакция ҳароратининг турли босим ва винилацетатнинг миқдори турлича бўлганда этиленнинг винилацетат билан олинган сополимерларнинг молекуляр – массали тақсимланишига таъсири:

1 - 120 МПа ва 42 %; 2- 140 МПа ва 35 %; 3-140 МПа ва 25 %; 4 ва 5-160 ва 180 МПа ва 25%.

Сополимерланишнинг узлуксиз жараёни параметрлари учун сополимерларнинг молекуляр массасига чизикли характердаги таъсир кузатилади. Экспериментал маълумотлар математик ишлаб чиқилгандан сўнг қуйидаги биринчи тартибли эмперик тенгламалар олинди.



Расм-3.10. 240 °C ва турли босимда олинган этиленнинг винилацетат (35 %) билан сополимерларнинг молекуляр – массали тақсимланишига ди-учламчи бутилпероксид [ДТБП]

концентрациясининг таъсири: 1-3 - M_n ; 4-6 - M_w ; 1,4 - 40 МПа;
2,5 - 8 МПа; 3,6 - 140 МПа.

Бу тенгламалар аролаштиргичли оқар реакторда (реакцион зонада бўлиш вақти шароити 120-150 секунд, босими 60-180 МПа, ҳарорати 160-230 °С, винилацетатнинг концентрацияси 20-42 % ва ди-учламчи бутилпероксид [ДТБП] нинг концентрацияси 0,001-0,004 %) олинадиган сополимерларнинг M_w ва M_n ларига баҳо беришга имкон беради:

$$M_w = 68990 + 374 \cdot p - 212 \cdot t - 514 \cdot [BA] - 53 \cdot 10^5 [ДТБП],$$

$$M_n = 39620 + 89 \cdot p - 95 \cdot t - 290 \cdot [BA] - 45 \cdot 10^5 [ДТБП].$$

Бинар сополимерланиш жараёнида этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг тармоқланиши асосан ҳарорат ва босимга боғлиқ бўлади. У жараён ҳароратининг ошиши ва босимининг пасайиши билан ошади. Одатда сополимерларини ўртача босим ва муътадил ҳароратда (100 – 120 °С) ёки юқори босим ва юқори ҳароратда (200-220 °С) олганликлари сабабли бинар сополимерларнинг тармоқланиши чегараланган диапазонида – 1 дан 4 гача $CH_3/100CH_2$ ўзгаради. Шунинг учун алкил тармоқланишларининг сонини сезиларли даражада ошириш учун реакцион системага α – олефинларни масалан пропилен ёки гексенни киритиладилар. Бу олефинлар сополимерланишда қатнашиб ёнаки метилли ва бутилли гуруҳларни ҳосил қилади [25].

3.3. Сополимерли қўндирмаларни ишлаб чиқариш технологияси

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосдаги қўндирмаларни иккита тубдан фарқ қиладиган технологик йўналишлар:

1) органик эритувчи эритмасида ўртача босими (30 МПа гача) ва юқори бўлмаган ҳароратларда (150 °С гача) этиленнинг винилацетат билан сополимерланишнинг даврий жараёни;

2) молекуляр массани метёрлаштирувчиларини қўллаб юқори босим (100-200 МПа) ва юқори ҳароратлар (150 °С дан юқори)да этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши узлуксиз жараёни.

Ҳар қайси йўналиш ўзининг афзалликларига эга (масалан, биринчи жараёнда ускуналарнинг нисбатан арзонлиги, характери узлуксиз ва реакциясининг тезлиги юқори бўлган иккинчи жараёнда), шу сабабли иккала технология ҳам sanoatда амалга оширилган, ривожлантирилаяпти ва такомиллаштирилаяпти.

Даврий жараён. Аралаштириб турувчи қурилмали реакторга эритувчи ва винилацетатни қуйилади, реактордаги аралашманинг ҳароратини талаб қилинган ҳароратгача оширилади (одатда 70-150 °C оралиғида) ва босимни этилен ёрдамида реакцияга зарур бўлган босимгача етказилади (10-30 МПа диапозонда). Сўнгра реакторга узлуксиз ёки даврий равишда 1-5 соат давомида эритувчи ҳолида инициаторни ва қўшимча миқдорда винилацетатни етказиб турилади. Шу билан бирга вақтнинг ўзида босим тушиб борган сари реакторга реакциянинг бутун даври давомида барқарор босимни сақлаб туришини таъминлайдиган этиленнинг қўшимча миқдори киритилади. Тургандан сўнг реакцион аралашмани реактордан сепараторга бўшатилади, унда ҳосил бўлган сополимерни реакцияга киришмаган этилен ва винилацетат ҳамда реакция эритувчисидан ажратиб олинади, ундан сўнг сополимерни танланган эритувчида берилган концентрацияда эритилади, шундай қилиб тайёр ҳолдаги қўндирмани ҳосил қилинади.

Бу технология доирасида сополмерли турғунлаштирувчи қўндирмаларни олишнинг турли усуллари таклиф қилинган [Пат. АҚШ 3627838, 1971 йил; 3981850, 1976 йил; 4160450, 1979 йил; 4230811, 1980 йил; 4354011, 1982 йил; ГФР заявкаси 2437490, 1976 йил; Япония заявкаси 58-15509, 1983 йил]. Реакциянинг эритувчиси сифатида циклогексан, бензол, толуол, ксилол, гексан, гептан ва бошқа органик (асосан углеводородли) эритувчиларни қўлланилади. Сополмерланишни иницирлаш учун одатда дилауроилпероксид, дибензоилпероксид ва учламчи – бутилперокситбензоат каби пероксидли бирикмаларни ҳамда азоизомой кислотанинг динитрилларини ишлатилади. Керакли молекуляр массали сополимерларнинг олинишига босим, ҳарорат, эритувчининг табиати ва концентрациясини ўзгартириш билан эришилади. Масалан, дизел ёқилгиси филтрланишининг охириги ҳароратининг максимал пасайишини таъминлайдиган этиленнинг 26,5 % винилацетат билан сополимери 27 МПа

босимда ва 130°C ҳароратда циклогексан муҳитида учламчи – бутилпербензоат иштирокида ҳосил бўлади, қотиш ҳароратига нисбатан максимал эффектни намоён қилувчи 42 % винилацетатли сополимер худди шу муҳитда, аммо 30 МПа босим ва 150°C ҳароратда ҳосил бўлади [23].

Баъзи ҳолларда реакцион системага молекуляр массани меъёрлаштирувчиларнинг, масалан 0,5–4,0 % ацетальдегид ёки углерод тетрахлорид ва меркаптанларни, хусусан додецилмеркаптанларни киритилади.

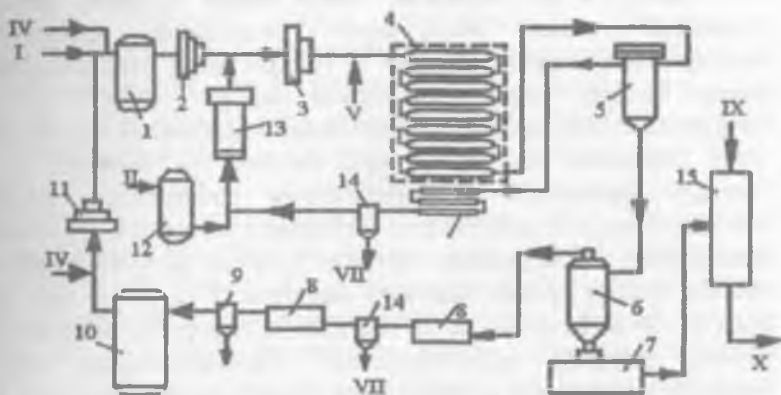
Фильтрланишнинг оғирлиги ҳароратини пасайтиришда юқори самарадорликни қотиш ҳароратини самарали пасайтиришини ўзида мужассам қилган дизел ёқилғиларга сополимерли қўндирмаларни олиш мақсадида этиленнинг винилацетат билан сополимерланишини 100–50 % учламчи – бутанол ва 0–50 % алифатик углеводород (гептан, октан, изооктан) ёки тўйинган карбон кислота эфери билан аралашмасида ўтказилади.

Занжирни етказиб беришнинг паст константасига эга бўлган учламчи-бутанолда синтезини ўтказиш нисбатан паст босимни қўллаш имкониятини таъминлайди. Бу ҳолда молекуляр массанинг меъёрлаштирувчиси сифатида ацетальдегид қўлланилади.

Мазутларга ВЭС-408 сополимерли турғунлаштирувчи қўндирманинг синтезини аралаштириб турувчи қурилма билан жиҳозланган автоклави реакторли даврий ишлайдиган қурилмада амалга оширилади [37]. Этиленнинг винилацетат билан сополимерланишини босим 20 дан 30 МПа гача ва ҳарорат 80 дан 120°C гача бўлганда циклогексан муҳитида дилауроилпероксид иштирокида амалга оширилади. Синтез тугагандан кейин реакцион массани сепараторга сополимерни дегазлантириш ҳамда циклогексан ва реакцияга киришмаган винилацетатни бирламчи ажратиш учун юкланади, сўнгра эса циклогексан ва винилацетат қолдикларини кейинчалик ҳайдаш учун маҳсулот қабул қилгичига етказиб берилади. Циклогексан муҳитида дилауроилпероксид иштирокида мазутларга сополимерли турғунлаштирувчи синтезининг қуйдаги параметрлари тавсия этилади: босим 25 МПа, ҳарорат 100°C реакция давомийлиги 2,5 соат, циклогексанинг концентрацияси 1,5–1,8 моль/л; бунда винилацетат бўйича конверсия 40–50 % ни

ташқил қилади. сополимерни (винилацетат звеноларининг миқдори 32-34 %) мазутга Ғарбий Сибир нефтларидан каталитик крекинг газойлдаги 30 % ли эритмаси ҳолида киритилади; сополимернинг концентрацияси 0,01 % бўлганда мазутнинг қотиш ҳарорати турғунлашиши 29°C ни ташқил қилади.

Узлуксиз жараён. Технологик схемаси бўйича бу жараён юқори босимли полиэтиленни ишлаб чиқаришнинг схемасига ўхшайди. Бу ҳол полиэтиленни ишлаб чиқариш учун мавжуд бўлган қурилма ва ускуналарни саноатда амалга ошириш учун қўллаш мумкинлигини белгилайди. Бу технология бўйича ҳозирги вақтда турли вазифали этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг кўпгина навлари ишлаб чиқилади [38]. Сополимерли қўндирмаларни олишнинг принципиал технологик схемаси 3.11- расмда ифода этилган [31].



Расм-3.11. Юқори босимда этиленнинг винилацетат билан сополимерларнинг ва улар асосдаги қўндирмалар олиниш схемаси:

1, 10- ресиверлар; 2, 3- биринчи ва иккинчи каскад компрес-сорлари; 4-найли реактор; 5,6, 8,14-ажратгичлар; 7-экструдер; 8-совутгич; 11- компрессор; 12- винилацетат идиши; 13- устун (колонна); 15-смисител; I-этилен; II- винилацетат; III-қайтиб келадиган винилацетат; IV-модификатор; V- инициатор; VI-кислород; VII-наст молекулали сополимер; VIII- сополимер; IX- эритувчи; X- турғунлаштирувчи қўндирма.

Дастлабки этилен 1-2 МПа босим остида 10-40 °C ҳароратда ресивер 1 га келиб тушади, у ерда у паст ҳароратли қайтиб келадиган газ ҳамда инициатор сифатида қўлланиладиган кислород билан аралашади. Махсус қурилма бир меъёردа аралаштиришни, кислородни этилен билан қатъий улушланган етказилишини таъминлайди. Газли аралашма биринчи каскад 2 нинг компрессори билан сиқилади, сўнгра идиш 12 дан винилацетат киритилган юқори босимли қайтиб келадиган этилен – винилацетатли аралашманинг оқими билан қўшилади.

Ҳосил бўлган ишчи аралашма иккинчи каскад 3 нинг компрессорида 140-150 МПа босимгача сиқилади ва реактор 4га юборилади. Сополимерланишни пероксидли инициаторлар билан инициирлашда бевосита реактор олдида реакция аралашмага инициаторнинг нейтрал эритувчидаги эритмаси киритилади [31].

Реактор 4 да (берилган ҳолда найли турдаги) реакция аралашма аввал реакциянинг бошланиш ҳароратигача қиздирилади, (одатда 170-190 °C гача), сўнгра сополимерланиш содир бўлади, унинг натижасида ҳарорат 200-250 °C гача кўтарилади. Реактор қўйилади керакли ҳароратни сақлаб туриш учун иссиқлик ташувчи – қиздирилган сув айланиб туради (циркуляцияланади). Мономерларнинг конверсияси 10-20 % ташкил қилади. Ҳосил бўлган сополимер реакцияга киришмаган мономерлар билан реактор охирида ўрнатилган дросселлайдиган вентил орқали оралик босимли ажратгич 5 га келиб тушади, у ерда 14-20 МПа босимда ва 180-230 °C ҳароратда мономернинг асосий миқдори сополимернинг суюқланмасидан ажратиб олинади. Сополимер суюқланмаси ажратгичнинг пастидан паст босимли ажратгич 6 га келиб тушади, бу ажратгичда 0,1-0,5 МПа босимда ва 180-230 °C ҳароратда сополимердан реакцияга киришмаган мономерлар қўшимча равишда ажратиб чиқарилади.

Оралик ва паст босимли ажратгичларда ажратиб чиқарилган реакцияга киришмаган мономерларнинг аралашмалари жараёнда қуйидаги ҳолда айланади (циркуляцияланади). Этилен-винилацетатли аралашма оралик босимли ажратгич 5 нинг юқорисидан совутгич ва сепараторлар системасидан ўтиб аралашмадаги эриган паст молекулали сополимердан ажратилиб иккинчи каскад компрессорнинг сўрилишига келиб тушади. Паст босимли ажратгичнинг юқорисидан мономерли аралашма қўп

поғонали совутишга юборилади, бунда аввал паст молекулали сополимер сўнгра эса конденсацияланган винилацетат ажралиб чиқади. Бундай йўл билан тозаланган этилен жуда кам микдордаги винилацетат билан ресивер 10 га келиб тушади, ундан сўнг газ ҳолдаги модификатор билан аралаштирилгандан кейин (уни қўллаган ҳолда) бустерли компрессор 11 билан сиқилади ва биринчи каскад компрессорнинг сўрилишига юборилади.

Сополимер суюқламаси паст босимли ажратгич 6 нинг пастки қисмдан экструдер 7 га келиб тушади, ундан аралаштирич 15 га узатилади. Бу ерда ҳарорат 100°C атрофида бўлганда келиб тушаётган эритувчининг улушланган микдорида сополимернинг эриши содир бўлади, бунинг натижасида эса товар кўринишидаги сополимерли қўндирма ҳосил бўлади.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш реакцияси иссиқлик эффекти билан тавсифланади. Этилен ва винилацетатнинг гомополимерланиш иссиқликлари қийматлари тегишли равишда 109 кДж/моль ва 89,3 кДж/моль дан келиб чиққан ҳолда аддитивлик қондасига биноан ҳисоблаб чиқилган сополимерланишнинг иссиқлик эффекти этиленнинг 30 % винилацетат билан сополимерини ҳосил қилиш ҳоли учун 105 кДж/моль ни ташкил қилади. Шунинг учун реакциянинг иссиқлигини четга чиқариш муҳим масала бўлиб ҳисобланади, айниқса юқори босим ва ҳароратда узлуксиз сополимерланиш технологиясини амалга оширганда, чунки бундай жараён реакцион ҳажмнинг бирлигидан юқори унумдорлиги билан тавсифланади. Иссиқликни самарали четга чиқаришнинг зарурлиги реакциянинг ўз-ўзидан тезлашишга мойиллиги билан белгиланади. Иссиқликни қийналиб четга чиқариш шароитида ҳароратнинг бир оз кўтарилиши реакцияни тезлаштиради, бу эса ўз навбатида ҳароратни оширади. Ҳароратнинг ошиши эса этиленни портлаб метан, водород ва углероднинг ҳосил бўлиши билан парчаланишига олиб келади. Портлаш вақтида босим 400-600 МПа ни, ҳарорат эса 700°C дан юқорини ташкил қилади.

Ички диаметри 10 мм бўлган автоклавда этиленнинг ўз-ўзидан парчаланиши 49 МПа босим остида 470°C да амалга ошади, босимни 370 МПа гача оширилиши ҳароратни 360°C гача пасайтиради, кислороднинг қиритилиши этиленнинг

парчаланишини инициирлайди: концентрацияси 0,07 % бўлганда парчаланиш ҳарорати 15 °C га пасаяди. Босим 500 МПа гача бўлган диапазонда винилацетатдан 10 % кўшилиши парчаланиш ҳароратини 50 °C га пасайтиради [39].

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши этиленнинг юқори босим остида полимерланиши каби икки турдаги реакторларда (яъни найли ва автоклавлар) амалга оширилади [31, 40]. Найли реактор юқори босимли кетма-кет уланган қатор найлардан иборат бўлиб, бу найлар иссиқлик ташувчи учун қўйлақларга эга. Курилманинг унумдорлигига қараб найларнинг ички диаметри 30 дан 60 мм гача, реакторнинг узунлиги бир неча юздан минг ва ундан кўп метргача бўлади, таъсир этиш тамойилига қараб найли реактор сиқиб чиқариш реактори бўлиб ҳисобланади, бу реакторда сополимерланиш доимо ўзгариб турадиган ҳарорат, босим, инициатор ва ҳосил бўладиган сополимернинг концентрациясида содир бўлади. иссиқлик реактор девори орқали ва реакцион аралашмани иситиш ҳисобига чиқариб юборилади.

Аралаштиргичли автоклавлар реактор вертикал қалин деворли цилиндр шаклидаги идиш бўлиб (узунлигининг диаметрга нисбати 20:1 дан 2:1 гача), унга реакцион аралашмани интенсив аралашмани таъминловчи тезюзар ($1000-1500 \text{ мин}^{-1}$) аралаштиргич ўрнатилган. Таъсир этиш тамойили бўйича бу реактор аралаштириш реактори бўлиб ҳисобланади, унга келиб тушадиган реагентлар – этилен, винилацетат ва инициатор бир зумда барча реакцион масса билан аралашади ва реакторнинг бутун ҳажмида бир хил ҳарорат ва инициатор, винилацетат ҳамда сополимернинг концентрацияси барқарорлашади. Реактор деворларининг юзаси найлисига қараганда кичик, қалинлиги эса катта бўлганлиги учун девор орқали чиқариб юбориладиган иссиқликнинг миқдори кўп эмас. Шунинг учун конверсия реакцион аралашманинг кириш ҳароратгача иситилиши ҳисобига иссиқликни чиқариб юбориш билан аниқланади, аммо бу ҳолда ҳароратлар бу фарқи найли реактор учун бўлган фарқидан анча каттадир, чунки мономерли аралашма реакторга юборилганда олдиндан иситилмайди.

Найли реакторда сополимерлаш учун этиленнинг винилацетат билан таркиби ва молекуляр массаси бир жинсли

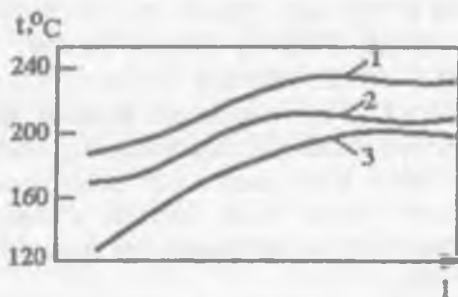
бўлган сополимерларини олишга имкон берадиган жараёни меъёрлаштириш усули ишлаб чиқилган [А.с. СССР 359250, 1973 й.; 463681, 1975 й]. Реакторнинг узунлиги бўйлаб ҳарорат етказиб берилаётган инициатор миқдорининг ўзгариши ҳисобига меъёрлаштирилади. Реакцион аралашмада мономерларнинг доимий нисбатини сақлаб туриш учун винилацетатни етказиб бериш системасида хроматограф ўрнатилган. Сополимерланиш жараёнида иккинчи каскад компрессорига ютилиш учун келиб тушадиган этилен-винилацетатли аралашманинг узлуксиз хроматографик таҳлили ўтказилади ва ундан винилацетат миқдори автоматик равишда тузатиб турилади.

Сополимерли қўндирмаларнинг асосан кўпчилигини найли реакторда 150 дан 200 МПа гача бўлган босимда ва ҳарорат 200 дан 250 °С гача бўлганда кислород ёки пероксидли инициаторнинг микроулушлари иштирокида этиленни винилацетат билан сополимерлаб олинади. Юқори босимли жараёнда сополимерларнинг молекуляр массасини меъёрлаштириш учун (керакли даражагача тушириш учун) реакцион аралашмага занжирнинг турли узатувчилари қўшилади: водород, пропан, пропилен, углерод атомларининг сони 5 дан 17 гача бўлган юқори α -олефинлар, ацетальдегид ва бошқа бирикмалар.[А. г. СССР 854937, 872528, 1981 й.; 990763, 1983 й.; 1126575, 1984 й.; ГДР пат. 137444, 139, 359, 1979 й.; 144551, 1980 й.; 153488, 156328, 1982 й.; 159526, 200478, 201123, 1983 й.; 243936, 247353, 1987 й.; ГФР пат. 1809045, 1978 й.; ГФР заявкasi 3443475, 1986 й.]. Шуни таъкидлаш керакки, занжирнинг баъзи бир узатувчилари (масалан, ацетальдегид, ацетон) этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш жараёнида юқори ҳарорат таъсирида ҳосил бўлади. Аммо уларнинг концентрацияси одатда сополимерларнинг молекуляр массасини кераклигича пасайтириш учун етарли эмас.

Занжирнинг етказиб берувчиси сифатида пропилен ва α -олефинлар қўлланганда сополимерларнинг нафақат молекуляр массаси, балки тармоқланиши ҳам ўзгаради, бу эса улар асосида олинadиган қўндирмаларнинг турғунлаштирувчи самарадорлиги ошишига ёрдам беради. Бу ҳолда ҳосил бўладиган маҳсулотлар уч каррали сополимерлар бўлиб ҳисобланади, чунки α -олефинлар ҳам, занжир узатувчиси ҳам сомономер каби қатнашади. Шуни

таъкидлаш керакки, этиленнинг фақат пропилен билан радикалли сополимерланиши этиленнинг винилацетат сополимерига қараганда ёмонроқ турғунлаштирувчи хоссаларига эга бўлган этилен-пропилен сополимерларининг ҳосил бўлишига олиб келади [41]. Юқори босим технологияси билан нефт ва ёқилгиларга турғунлаштирувчи сифатида ишлатиш учун мўлжалланган этилен ва винилацетат асосида масалан, N-винилпирролидон иштирокида бошқа уч қаррали сополимерлари ҳам оладилар [42].

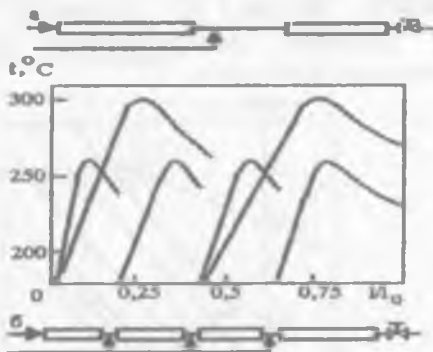
Юқори босимли найли реакторда этиленнинг винилацетат билан сополимерланишининг узлуксиз жараёнини ишлаб чиқиш [43, 44] ларда ёритилган. Тадқиқотлар лаборатория синов ва саноат қурилмаларида ўтказилган. Барча технологик тартибларда олинган сополимерларнинг таркиби етказиб берилаётган реакцион аралашманинг таркибига деярли барабардир. Винилацетат концентрациясининг ошиши билан сополимернинг чиқиши анча ошади. Сополимерланишнинг найли реактор узунлиги бўйича ҳарорат тартиби (режимли) 3.12-расмда ифодаланган. Кислород билан иницирланган сополимерланиш жараёни учламчи — бутилпероксибензоат иштирокидагига қараганда найли реакторнинг бутун узунлиги бўйича анча юқорироқ ҳароратда амалга ошади.



Расм-3.12. Узунлиги l бўлган найли реакторда 150 МПа босимла этиленнинг 27 % винилацетат билан сополимерланиш жараёнининг ҳарорат билан сополимерланиш жараёнининг ҳарорат тартиби (режими): 1, 2 — концентрацияси 0,007 ва 0,004 % бўлган кислород билан иницирлаш; 3 — концентрацияси 0,006 % бўлган пероксибензоат билан иницирлаш.

Бунда инициатор концентрациясининг оширилиши реакция ҳароратининг ошишига олиб келади.

Сополимер чиқишини камайтирмасдан сополимерланишнинг максимал ҳароратини пасайтириш найли реактор узунлиги бўйлаб бир неча марта совуқ газни киритиш орқали амалга оширилади, бу реактор ҳарорат профилининг бир хил бўлишига олиб келади [44]. Жараённинг ишлаб чиқилган кинетик ва гидродинамик моделлари ёрдамида шу нарса аниқландики, совуқ газнинг киритилиш сонига қараб ўзгармас конверсияда реакциянинг максимал ҳарорати бутун реактор бўйлаб пасайиши мумкин. 3.13-расмда [44] найли реактор узунлиги бўйлаб мономер аралашмани битта ва учта қўшимча киритишларнинг вариантлари ифодаланган.



Расм-3.13. Реактор узунлиги бўйича совуқ газни турли сонли киритиш жойлари бўлган найли реакторнинг ҳароратли профили: l_0 - найли реакторнинг узунлиги; l - реакторнинг бошланишдан ўчланган масофа; a - битта қўшимча киритиш жойи; b - учта қўшимча киритиш жойи.

Дизел ёқилғиларга самарали турғунлаштирувчи бўлган этиленнинг винилацетат билан сополимери найли реакторда 10-30 МПа босимда ва 220-250 °C ҳароратда эритувчи ёки занжир етказиб берувчиси бўлмаганда узлуксиз сополимерланиш йўли билан олиниши ҳам мумкин [19]. Молекуляр массанинг керакли пасайишига бу ҳолда пастроқ босим ва юқори ҳароратнинг уйғунлашуви туфайли эришилади. Аммо бундай шароитларда синтез қилинган полимерлар молекуляр массаси 10^7 дан юқори

булган фракцияни ўзида сақлайди, бу эса қўндирмали дизел ёқилгиларнинг филтрланиш коэффициентларини анча ёмонлаштиради [24].

Аралаштирувчи қурилмали (аралаштиргичнинг айланиш тезлиги 1500 мин^{-1}) автоклавли реакторда 30 дан 180 МПа гача босимда инициатор сифатида ди-учламчи – бутилпероксид иштирокида этиленнинг винилацетат билан узлуксиз сополимерланиш жараёни ўрганилган [45]. Винилацетат концентрациясининг таъсири бўйича маълумотлар найли реактордаги сополимерланишда олинган натажалардан деярли фарқ қилмайди.

Реакция инициатор жуда тез парчаланиш шароитида амалга ошишига қаралмасдан реакторда ҳароратнинг 160 дан 230°C гача ошиши жараён тезлиги ва сополимер суюқланмасининг оқувчанлик даражаси логарифмининг чизикли ошишини келтириб чиқаради (3.14- расм).

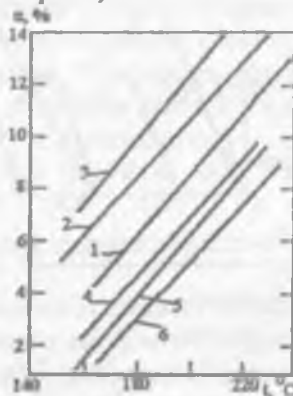
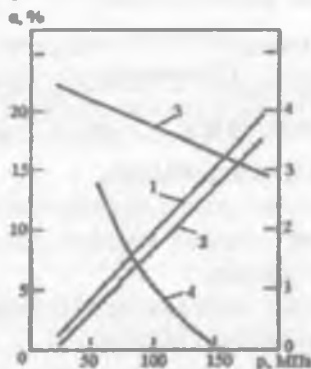


Рис. 3.14. Ҳароратнинг мономерларнинг айланиш даражасига α (1-3) ва сополимерлар (4-6) суюқламаси оқувчанлигининг кўрсаткичига ($\lg \text{ПТР}$) мономерли аралашмадаги винилацетатнинг концентрацияси 30 % (1, 4), 37% (2, 5) ва 43 % (3, 6) бўлганда таъсири.

Реакцион аралашмада винилацетат концентрацияси 43 % гача оширилганда сополимернинг чиқишига ҳарорат таъсирининг характери ўзгармайди. Аралаштиргичли реакторда узлуксиз сополимерланиш жараёнининг ҳароратли боғлиқлик

маълумотлари бўйича винилацетатнинг 20-43 % концентрация интервалида ва босим 60-180 МПа бўлганда ҳисобланган умумий фаолланиш энергияси 20-40 КДж/мольни ташкил қилади. Умумий фаолланиш энергиясининг бундаги кичик қиймати (классик шаронгларда радикал полимерланиш учун одатдаги 60-100 КДж/моль дан фарқ қиладиган) сополимерланишни юкори ҳарорат ва реакция давомийлиги кам бўлган шундай уйғунашувида олиб борилиши билан белгиланадаки, бу ҳолда инициаторнинг тез сарфланиши ва реакцион системада тугаши туфайли унинг парчаланишдаги фаолланиш энергиясининг асосий роли деярли чиқарилади. 3.15-расмга биноан этиленнинг 30 % винилацетат билан сополимерланишнинг 30-182 МПа диапазондаги босимга боғлиқлиги чизикли характерга эга ва худди шу шаронгта этилен гомополимерланиш тезлигининг босимга боғлиқлигига ўхшайди.



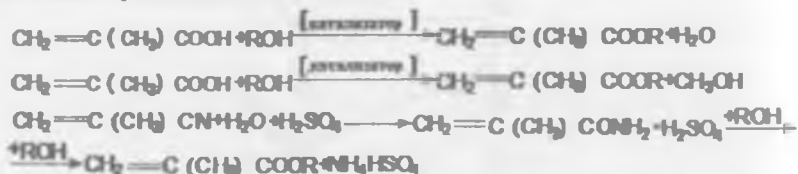
Расм-3.15. босимнинг мономерлар айланиш даражаси α ва этиленнинг 30 % винилацетат (1, 3) ҳамда полиэтилен (2, 4) билан сополимери суюқланмасынинг оқувчанлик даражаси ($\lg$ ПТР) ага таъсири. Ҳарорат 230°C , реакцион соҳада бўлиш вақти 80-140с (1, 3) ва 140-350 с (2, 4).

Сополимер суюқланмаси қовушқоклигининг логарифми кўрсаткичнинг босимга боғлиқлиги полиэтилен учун бўлган тегишли боғлиқлигидан кескин фарқ қилади, бу ҳол сополимерларга винилацетат звеноларини киритганда ундаги оқувчанлигининг анча ўзгариш билан белгиланади. Аниқлашларича, аралаштиригичли реакторда босимнинг кўрсатган диапозонида

сополимерланишнинг узлуксиз жараёни инициатор бўйича ҳисобланган тезликнинг макрокинетик тартиби 0,4 га тенг эканлиги билан тавсифланади [45].

3.4. Алкилметакрилатлар полимерлари асосида қўндирмалар

Полиметакрилатли қўндирмаларнинг синтези икки босқичда амалга оширилади. Биринчи босқич – метакрил кислота эфирларини олиш. Унда иккита асосий компонент қатнашади: метакрилли компонент ва молекуласида 12 дан кам бўлмаган углерод атомини сақлаган юқори алифатик спиртлар (тургуллаштирувчи қўндирмалар варианты учун; қовушқоклилар ҳолида эса $-C_7 - C_{12}$). Метакрилли компоненти сифатида метакрил кислота, метилметакрилат ёки метакрилонитрилларни қўлланилади. Алкилметакрилатларнинг синтези қуйидаги реакциялар асосида амалга ошади:



Этерификация ёки қайта этерификациялаш реакцияларнинг катализатори бўлиб сульфат кислота, бензол ёки толуолсульфо-кислоталар хизмат қилади.

Иккинчи босқич алкилметакрилатларнинг полимерланиши (ёки сополимерланиши)дан иборат:



Бу реакция унча юқори бўлмаган ҳарорат ($80-130^\circ\text{C}$) шароитида пероксидли инициаторлар иштирокида амалга ошади.

Алкилметакрилатлар полимерланишнинг кинетикаси. Умумий формуласи $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOR}$ бўлган алкилметакрилатларнинг полимерланиши радикал механизм бўйича амалга ошади, бу ерда R – 12 дан 20 тагача углерод атомини сақлаган алкил.

Жараёнининг кинетик схемаси инициирлаш, ўсиш, узилиш ва занжирини мономер ҳамда эритувчига етказиб бериш элементар реакциядан иборат. Радикалли полимерланишнинг умумий тезлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$w = k_p k_d [1]^{0.5} [M] / k_0^{0.5},$$

бу ерда k_d , k_p ва k_0 – занжирнинг инициирлаш, ўсиш ва узилиш реакция тезликларининг константалари; $[1]$ ва $[M]$ – инициатор ва мономернинг концентрациялари. C_1 дан C_{16} гача бўлган алкилли алкилметакрилатларнинг радикалли полимерланиши кинетикасини мунтазам ўрганиш [46] шуни кўрсатдики паст алкилметакрилатлардан юқориларга ўтганда кинетик параметрларнинг маълум ўзгаришлари кузатилади (3.2 жадвал). $k_p/k_0^{0.5}$ нисбати алкил радикаллари узунлигининг ошиши билан анча ошади, бу эса бошқа худди шундай шаронтларда алкилметакрилатлар полимерланишининг умумий тезлиги ошишини белгилайди.

Жадвал-3.2.

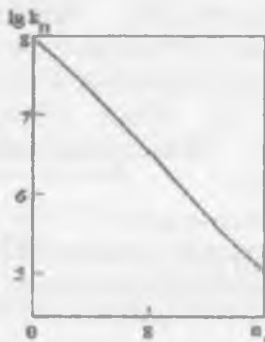
Алкилметакрилатларнинг 30 °С ҳароратда массада радикалли полимерланишнинг кинетик таъсифи

Алкил	$k_p/k_0^{0.5}$	$k_p/k_0 \cdot 10^6$	k_p , л/(моль·с)	$k_0 \cdot 10^4$ л/(моль·с)	τ , с	$\mu \cdot 10^3$, Па·с
C_1	0,06	12	251	2,1	1,7	0,5
C_4	0,11	36	360	10	3,5	0,9
C_6	0,15	94	240	2,6	6,4	1,9
C_{12}	0,58	750	460	0,6	40	4,0
C_{16}	0,74	1800	300	0,16	78	7,5

Эркин радикалнинг яшаш даври, Мономернинг қовушқоқлиги.

Аммо бунда занжир ўсишининг тезлик константаси (шунга ўхшаш аниқловчиларнинг аниқлигини ҳисобга олган ҳолда) деярли ўзгармас бўлиб қолади – тахминан 300 л/(моль·с). Шундай қилиб, занжирнинг ўсиш жараёнига на алкил радикали-нинг узунлиги, на мономернинг паст алкилметакрилатлардан юқориларига ўтишда табиийки ошадиган қовушқоқлигининг ўзгариши таъсир қилмайди. Демак, C_1 дан C_{16} бўлган алкиллар каторидаги алкилметакрилатлар полимерланиш тезлигининг ошиши учун занжирнинг узилиши константаси жавобгар бўлади, бу константа тегишли равишда икки поғонадан ортиқроқга камаяди.

Алкилметакрилат алкилли ўринбосарининг узунлиги ошиши билан занжирнинг узилиш тезлиги константасининг камайишини бу берилган ҳолда муҳит қовушқоклигининг ошиши билан тушунтириб бўлмайди: метилметакрилатдан цетилметакрилатга ўтганда мономерининг қовушқоклиги 14 мартага ошади, аммо узилиш тезлигининг константаси эса полимерларнинг молекуляр массаси кам ўзгарадиган ҳолда ($1 \cdot 10^5$ дан $5 \cdot 10^5$ гача, 6.2 жадвалга қаранг) тахминан 100 мартага камаяди. Узилиш тезлигининг константаси метакрилатлар алкилли ўринбосарларининг ошиши билан экспоненциал равишда камаяди (3.16-расм).



Расм-3.16. алкилли ўринбосарлардаги углерод атомларининг сони n нинг алкилметакрилатлар радикалли полимерланишда занжирининг узилиш константаси k_0 га таъсири

Бундай боғлиқлик алкилли гуруҳларнинг узунлашиши алкилли ўринбосарлардаги углерод атомларининг сонига пропорционал бўлган фақат узилиш реакциясининг фаолланиш энергиясига таъсир қилиши билан тушунтирилади [46].

Ўтказилган ҳисоботларига биноан, узилиш реакциясининг фаолланиш энергияси ва алкил гуруҳлари катталигининг ошиши билан алкил гуруҳларининг мономерлар массасида ўзаро таъсир этиш энергияси ягона чизиқли боғлиқликка бўйсۇнади. Бундан келиб чиққан ҳолда шундай хулоса қилиш мумкинки, иккита ҳодиса асосида – кинетик ва соф физик – яқка-ю ягона сабаб, алкил гуруҳлари узунлигининг ошиши билан уларнинг ўзаро таъсирлашининг кучайишидир. Бу ўзаро таъсир эса макроради-каллар фаол марказларининг сегментал ҳаракатчанлигига таъсир қилади.

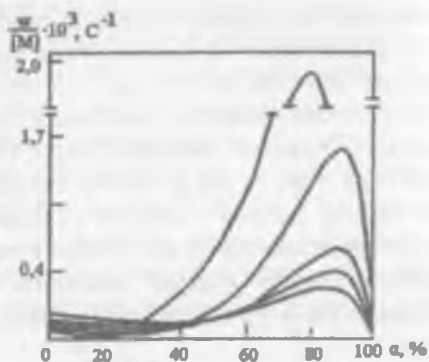
Алкилметакрилатларнинг эритмада полимерланишида алкил гуруҳлари узунлигининг C_1 дан C_{16} гача ўсиши билан мономер бўйича реакция тартибининг 1,1 дан 1,9 гача ошиши кузатилади [46]. Бу ҳол полимерланаётган системага эритувчи киритилиши сабабли алкил гуруҳлари орасида ўзаро таъсирнинг пасайиши билан тушунтирилади, бу эса ўз навбатида алкил гуруҳлари қанча узун бўлса шунча занжир узилиши реакциясининг фаолланиш энергияси кўпроқ пасайишига ва бундан келиб чиқадики узилиш тезлик константасининг яширин ошишига олиб келади, бу эса мономер бўйича кинетик тартибнинг ошишида расмий равишда ифодаланади.

Шундай қилиб, алкилметакрилатларининг полимерланишда алкил ўринбосарларнинг узунлиги ошиши билан ҳосил бўладиган макрорадикалларининг яшаш даври ошади, бир дақиқага этиши ва ундан кўп бўлиши мумкин (3.2-жадвалга қаранг) ва занжирнинг узилиши тезлигининг константаси камаюди, қачонки занжир ўсишининг тезлик константаси деярли бир хил бўлиб қолади. Полимерланишнинг умумий тезлигининг ошиши ва олинадиган полиалкилметакрилатларнинг молекуляр массалари катта эканликлари шу билан тушунтирилади.

C_1 дан C_{16} гача бўлган алкил радикалли турли *n*-алкилметакрилатларнинг дибензоилпероксид билан иницириланган массада полимерланишда дилатометрик усул билан ўтиришни ($\Delta V/V$, %) ўрганганлар.

Аниқлашларича, бу диапазонда углерод атомлари сонининг ошиши билан *n*-алкилметакрилатларнинг полимерланишдаги ўтириши 21 дан 8,16 % гача камаюди. Молекуляр ҳажмининг ўзгариши тахминан доимий ва $22,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ ни ташкил қилади.

Алкилметакрилатларнинг полимерланиши ўзгаришларнинг чуқур даражаларигача амалга ошади, шунинг учун жараённинг кинематикасида реакция автотезлашини белгилайдиган гел — эффект деб номланувчи ходиса муҳим рол ўйнайди. [26] ишда ён ўринбосарларнинг узунлиги қонуниятли ўсиб бораётган: C_1 , C_4 , C_8 , C_{12} , C_{16} бешта *n*-алкилметакрилатлар полимерланишининг автотезланишини текшириши натижалари умумлаштирилган. 3.17-расмда солиштириб бўладиган шароитларда полимерланишнинг келтирилган тезлигининг ўзгаришлар чуқурлигига қараб олинган боғлиқлиги келтирилган.



Расм-3.17. 60°C да $5 \cdot 10^3$ мол/л дилауроил пероксид иштирокида метил- (1), н-бутил- (2), н-октил- (3), н-лаурил- (4) ва н-цетилметакрилат (5) учун келтирилган тезлик $w/[M]$ нинг полимерни даражаси (ўзгариши) α га қараб ўзгариши

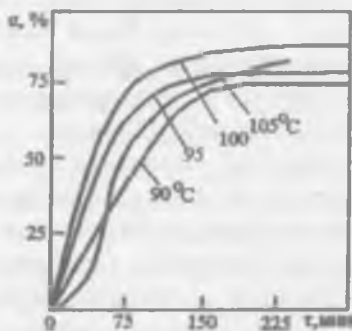
Кўриниб турибдики, барча алкилметакрилатларнинг полимерланиши автотезланиш билан содир бўлади. Реакциянинг дастлабки тезлиги алкилли радикалнинг узунлиги ошиши сари занжирнинг ўсиш тезлиги константаси деярли доимий бўлганда занжирининг узилиш тезлиги константаси камайиши туфайли ўсади. Аммо полимерланишнинг максимал тезлиги бунда пасаяди. Автотезланиш интенсивлигининг ўлчови деб қараладиган полимерланишнинг келтирилган максимал τ тезлигининг бошланғичига нисбати кўрсатлган алкилметакрилатларнинг қаторида 80:40:10:4:3 пропорцияда камаяди.

Полиметакрилатларнинг ҳосил бўлган макромолекулаларининг полимерланиш даражаси (молекуляр массаси) ошиши билан реакциянинг автотезланиши алкилметакрилатларнинг бутун қатори учун кичикроқ конверсияларида амалга ошади.

Полимерланиш даражаси бир хил бўлган юқори алкилметакрилатлар учун гел-эффект кечроқ амалга ошади. Бу ҳолда автотезланиш конверсияси бошланишининг ҳосил бўлаётган макромолекулаларнинг полимерланиш даражасига боғлиқлиги сусаяди. Фараз қилишларича барча ўрганилган алкилметакрилатлар учун гел-эффект реакция системаларининг полимерланиш вақтидаги структура ҳосил бўлиши билан боғлиқдир. Реакцион системада полимернинг концентрацияси ошиши сари аввал

ҳажмининг бўккан тугунлар билан тўлиши, тугуннинг ўртача ўлчамининг камайиши, уларнинг қисман ўзаро бир-бирига кириши ва чигалланиши содир бўлади. Полимерланишнинг бошланғич стационар соҳаси (участкаси)дан автотезланишга ўтиш полимерланаётган системада мономерда полимернинг флуктуацион илиниши турининг шаклланиши билан боғлиқ бўлади. Полимер молекуляр массасининг оширилиши турнинг анча пастроқ ҳароратларда ҳосил бўлишини енгиллаштиради.

Алкилметакрилатлар ён ўринбосарлари узунлигининг ошиши (ва уларнинг махсус ўзаро таъсири) илиниш турининг ҳосил бўлишини қийинлаштиради ва шу сабабли полимерланишнинг автотезланиши бошланишига таъсир қилади. Умуман олганда автотезланишнинг пасайиши тегишли макромолекулар тузилишининг хусусияти, хусусан кутбсиз алкилли радикалнинг қонуниятли ўсиши билан содир бўладиган чизиқли полимердан тоҳсимонга ўтиш билан боғлиқдир.



Расм-3.18. Турли ҳароратларда дебэнзоилпероксид иштирокида толуол муҳитида C_{12} – C_{16} алкилметакрилатларнинг полимерланиш кинетикаси.

Реакторларни ҳисоблаш ва ишлаб чиқаришни узлуксиз схемга ўтказиш учун алкилметакрилатлар полимерланиш жараёнининг макрокинетикаси ўрганиб чиқилган эди [47]. C_{12} – C_{16} алкилметакрилатларнинг полимерланишини аралаштириш реакторида толуол муҳитида дибензоилпероксид иштирокида изотермик шароитларда атмосфера босимида амалга оширилади. Занжир ўсишининг регулятори сифатида учламчи –

додecilмеркаптан қўлланиди. Реакцион аралашманинг таркиби саноатникига (%) ўхшаган эди: мономер – 56,3, инициатор – 2,7, занжир ўсишининг регулятори – 0,02, қолгани – эритувчи. Саноат қурилмасида полимерланишнинг кинетикасини ўрганиш иккита усул билан ўтказилади [47]: полимерланишдаги қолдиқли мономерни меркаптанли усул билан аниқлаш (3.18-расм, 4 эгри чизик). Реакциянинг ҳарорати ошиши билан мономернинг конверсияси ошади. Ҳароратнинг оптимал диапозони 90-102 °C ни ташкил қилади. Ҳарорат кейинчалик ошганда инициаторнинг тез парчаланиши содир бўлади, бунда конверсия 80 % дан юқори бўлмайди. Реакциянинг иссиқлик эффекти 75,6 КДж/моль га, фаолланишнинг умумий энергияси эса 95,9 КДж/га тенг.

3.5. Алкилметакрилатлар сополимерининг синтези

Алкилметакрилатларнинг гомополимерланишида эришилмай-диган хоссаларни полиметакрилатли қўндирмаларга бириш учун алкилметакрилатли сополимерларнинг синтездан фойдаланилади. Бунда нафақат мойларга, балки ёқилги ва нефтларга ҳам самарали турғунлаштирувчи қўндирмаларни олишига ҳамда мойлар полиметакрилатли қўндирмаларига полифункционалли хоссаларни беришига ҳаракат қилинади.

Алкилметакрилатлар радикалли полимерланишига мойил бўлган мономерлар билан осон сополимерланади. Сополимерларнинг синтези алкилметакрилатларнинг гомополимерланиши ўтказиладиган шароитда ўтказилади. Олдинги бўлимда баён этилган алкилметакрилатларнинг гомополимерланиш қонуниятлари алкилметакрилатларнинг миқдори одатда кўпроқ бўлган шароитда ўтказиладиган уларнинг сополимерланиши учун ҳам ҳақиқий бўлади. Аммо сополимерланишнинг кинетик схемаси қўшимча чап-ростли ўсиш узатиш ва занжирни узиш элементар реакциялари билан мураккаблашади.

Полиметакрилатарга хос бўлган қуюқлаштирувчи ва турғунлаштирувчи хоссалардан ташқари эскиришга қарши, тирналишга қарши, антикоррозион ва бошқа хоссаларга эга бўлган алкилметакрилатлар асосида мойлар учун сополимерли қўндирмалар синтез қилинган [48]. C₁₂ - C₁₆ спиртлар метакрилатлари ва алкил спиртининг сополимерланиши

алкилметакрилатларнинг одатдаги полимерланиш шароитларида дибензонилпероксид шароитида амалга оширилади [48].

Молекулада бўлган реакцион қобилиятли гидроксил гуруҳларни сақлаган олинган сополимерлар уч валентли фосфорланади ва сополимерга органик эритувчи муҳитида иситиб туриб, кукун ҳолидаги олтингугурт билан ишлов берилади. Фосфорлайдиган реагент сифатида гексаэтилтриамидофосфат қўлланилади. Реакциянинг бориши ИҚ-спектроскопия усули билан Р-ОН гуруҳланишлар соҳасида ютиш чизигининг йўқолиши билан назорат қилинади, ютиш чизигининг йўқолиши реакциянинг тугаши тўғрисида далолат беради. Синтез қилинган модификацияланган сополимерли қўндирмаларнинг макромолекуласида 5,0-6,2 % фосфор, 3,5-8,5 % азот ва 2,0-7,4 % олтингугурт бор. Бу қўндирмаларни синаш натижалари шуни кўрсатдики, улар турғунлаштирувчи хоссалари жиҳатидан ПМА-Д даражасида бўлади, аммо эскиришга қарши, тирналишга қарши ва антикоррозион хоссалари бўйича ундан юқори туради.

Худди шу мақсадга эришиш учун сульфобирикмалар билан модификацияланган алкилметакрилат ва диэтиламиноэтилметакрилатдан сополимер синтез қилинган. 5:1 молли нисбатда олинган юқорида келтирилган мономерларнинг сополимерланиши гептан муҳитида җ-нурланиш таъсирида ўтказилади. Сополимер спирт бензоли аралашмада (1:1) эрийди ва изобутанолдаги сульфозтиллаурат билан нейтралланади. Реакция охири потенциометрик усул билан аниқланади. Синтез қилинган модификацияланган сополимер алкилметакрилат ва диэтиламиноэтилметакрилат зеносини 5:15 молли нисбатда ҳамда 1,1 % азот ва 2,6 % олтингугуртни сақлайди. Ҳосил қилинган қўндирма ПМА-Д қўндирмага ва модификацияланмаган сополимерга нисбатан мойларда юқорироқ турғунлаштирувчи самарадорликни кўрсатиб антиоксидловчи ювувчи — диспергилайдиган ва солюбилирлайдиган хоссаларга эга бўлади.

Мойлар учун турғунлаштирувчини [Пат. ПНР 140924, 1987й.] 0,10-15 % метилметакрилат ва 85,0-99,9 % алкил ($C_6 - C_{22}$) метакрилатлардан таркиб топган 75,0-99,8 % алкилметакрилатларнинг метилметакрилатнинг стиролга массали нисбати 1 дан кам бўлган 0,2-2,5 % стирол билан вазелинли мой муҳитида 77-80

$^{\circ}\text{C}$ да азонзомой кислота динитрили иштирокида 6-10 соат давомида сополимерланиши билан оладилар. Ҳосил бўладиган сополимернинг молекуляр массаси $(50-90) \cdot 10^3$ га тенг.

Турғунлаштирувчи ва қуюқлаштирувчи хоссалар билан бир қаторда юқори термоксидловчилнк барқарорликга эга бўлган алкилметакрилатларнинг азот ёки кислород сақлаган мономерлар билан сополимерларнинг синтези қуйидагича амалга оширилади. Алкилли ўринбосарда 7 дан 20 гача углерод атомини сақлаган алкилметакрилатларнинг аралашмаси толуолда $85-95^{\circ}\text{C}$ гача иситилади, инициатор (дибензоилпероксид)ни киритилади ва улуш билан мономерлардан бирини – 2-метил-5-винилпиридинни, винилпиридинни, полиэтиленгликолметакрилат ёки тетрагидрофурилметакрилат қўшилади.

ИХП-605 қўндирмаси децилметакрилатнинг 10 % малеин ангидриди билан сополимер бўлиб (молекуляр массаси 10^4 атрофида) моноэтаноламин билан ишланганда турғунлаштирувчи хоссаларини намоён қилади.

Сополимернинг синтези толуол муҳитида (барча реакцион аралашмадан 50 %) малеин ангидридининг мономерлар аралашмасидаги миқдори 10 % бўлганда, 80°C ҳароратда, 0,5 % дибензоилпероксид иштирокида 3 соат давомида амалга оширилади. Сополимерланиш давомийлиги 1 соатдан 3 соатгача оширилса сополимернинг чиқиши 60 дан 93,5 % гача ошади, давомийликнинг кейинчалик оширилиши чиқишга жуда кам таъсир кўрсатади (95,2 %). Инициатор концентрациясининг 0,1 дан 0,7 % гача оширилиши сополимер чиқишининг 15 дан 97,5 % гача ошишига олиб келади, бунда сополимернинг молекуляр массаси $10 \cdot 10^3$ дан $7 \cdot 10^3$ гача пасаяди. Реакция ҳароратининг 70 дан 90°C гача кўтариши сополимер чиқишининг 80 дан 90 % гача ошишини белгилайди, молекуляр масса эса $9 \cdot 10^3$ дан $6 \cdot 10^3$ гача пасаяди. Мономерларнинг берилган жуфти учун сополимерланиш константалари аниқланган: децилметакрилат учун $r_1=1,75$ ва малеин ангидрид учун $r_2=0$. Бу сополимер децилметакрилат звенолари билан бойитилганлигини ва макромолекулада малеин ангидридининг якка звеноларини сақлаганини билдиради. Сополимерланиш маҳсулотларини фракциялаш малеин ангидридининг якка звеноларини сақлаганини билдиради. Сополимерланиш маҳсулотларини фракциялаш малеин ангидриди

звеноларини сақламайдиган фракцияларнинг йўқлигини кўрсатади; сополимер таркиби бўйича тор тақсимланиш билан тавсифланади. Мономерли аралашмада малеин ангидриди микдорининг 10 дан 40 % гача ошиши сополимернинг чиқиши ва молекуляр массасининг камайишини келтириб чиқаради.

Юқори парафинли нефтларнинг қовушқоқлигини пасайтирадиган турғунлаштирувчи қўндирмаи тегшли равишда массали нисбати 2:1 дан 5:1 гача бўлган C_{11} - C_{29} алкилли ўринбосарларни сақлаган алкилакрилат ва алкилметакрилатларнинг сополимерланиши билан олинади [27]. Синтезни енгил индустриал мой мухитида 95-110 °C ҳароратда ва атмосфера босими остида пероксидли инициаторлар, хусусан 1 % (мономерлар массасидан) дилауруилпероксид иштирокида ўтказилади; реакциянинг давомийлиги 1-5 с ташкил қилади. Олинган сополимернинг молекуляр массаси $(5-9) \cdot 10^3$ га тенг. Аниқлашларича, бундай вазифадаги қўндирмалар учун C_{20} - C_{26} таркибли нормал тузилишли юқори ёғ спиртлар зарур. Шу билан бирга дастлабки эфирларни олиш учун спиртларнинг кислоталар билан тўғридан-тўғри этерификацияланиши афзалроқдир. Ҳисобланишларича тўғридан-тўғри этерификацияланишнинг афзалликлари бўлиб жараёни спирт ва кислоталарнинг 1:1,03+1,08 дан юқори бўлмаган деярли стехиометрик нисбатларда (перэтерификациялаш учун спирт ва қуйи эфирларнинг нисбати 1:5 дан кам бўлмаслиги керак) ўтказиш мумкинлиги ҳамда олинадиган эфирларни тозалашнинг нисбати осонлиги ҳисобланади. Дастлабки кислоталарнинг қабул қилинган нисбатларда бирлашиб этерификацияланиши ҳам мумкин, бу ҳолда биргалашиб этерификацияланиш шаронтида эфирларнинг чиқиши ўртача 5-7 % га ошади; агар мустақил этерификацияланишда акрил кислота эфирларининг чиқиши 90-92 % ни ташкил қилса, метакрил кислота эфирларнинг чиқиши эса 80 % дан юқори бўлмайди. Биргалашиб этерификацияланишда эфирлар умумий чиқишининг ошишини қуйидагича тушунтириш мумкин: метакрил кислотанинг этерификацияси ортиқча микдордаги анча кучли бўлган акрил кислота иштирокида чуқурроқ боради, яъни акрил кислота каталитик функцияларни ҳам намаён қилади.

Дизел ёқилгилар учун турғунлаштирувчи қўндирмалар сифатида мўлжалланган алкилметакрилатларнинг (C_{12} - C_{16} ва C_{16} -

C₂₀) винилацетат билан сополимерлари синтез қилинган [49]. Сополимерланиш органик эритувчи эритмасида 60 дан 120 °C гача бўлган ҳароратда инициатор – азонзომой кислота динитрили иштирокида амалга оширилади. Индивидуал алкилметакрилат (метил-, бутил-, ва бошқалар)нинг винилацетат билан сополимерланиш константалари ўзаро жуда катта фарқ қилади: алкилметакрилат учун $r_1 \gg 1$, винилацетат учун $r_2 \ll 1$. н-Бутилметакрилат – винилацетат мономерлар системаси учун 60 °C ҳароратда $r_1=28,8$ ва $r_2=0,023$ [28]. Ҳисоблаш мумкинки мономерлар нисбий фаолликларидаги бундай тартиб юқори алкилметакрилатлар аралашмаларининг винилацетат билан сополимерланишда ҳам сақланиб қолинади. Бу шуни кўрсатадики метакрилатли ёки винилацетатли звено билан тугайдиган сополимерланиш жараёнида ҳосил бўладиган макрорадикаллар винилацетатга қараганда алкилметакрилатлар молекулаларини анча тезроқ бириктириб олади. Демак сополимерда винилацетат звеноларининг миқдори мономерлар аралашмасидаги унинг миқдордан ҳамма вақт камроқ бўлади.

Юқори алкилметакрилатларнинг сополимерланиш кинетикасига ҳосил бўлаётган сополимерларнинг тузилиши ва хоссаларига реакцион муҳитнинг табиати анча таъсир кўрсатади [50].

3.6. Полиметакрилатли қўндирмаларни ишлаб чиқариш технологияси

Полиалкил(мет)акрилат туридаги турғунлаштирувчи қўндирмаларни олиш жараёни иккита асосий технологик босқичлардан иборат :

- 1) дастлабки мономерларни синтез қилиш ва тайёрлаш,
- 2) полимерланиш ёки сополимерланиш ўзи.

Дастлабки юқори эфирларни акрил ёки метакрил кислоталарни юқори ёғ спиртлар билан этерификациялаб ёки шу кислотаалар қуйи алкил эфирларини, масалан метилметакрилатни қайта этерификациялаб олиш мумкин.

Алкилметакрилатларнинг синтези учун қуйидагилардан фойдаланилади:

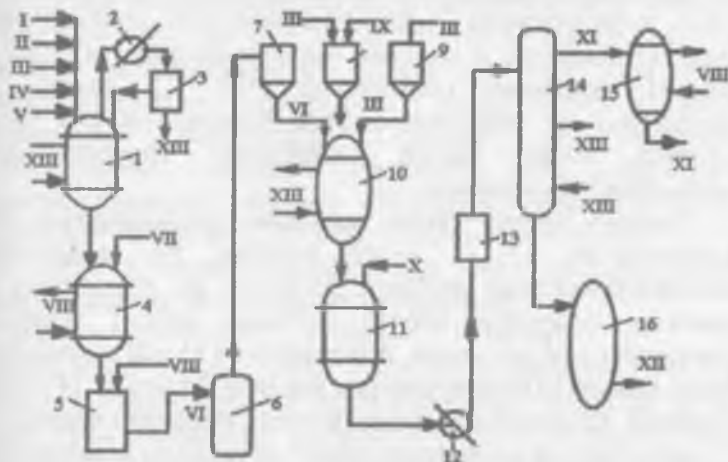
- 1) ўсимлик хомашёси (кокос мойи)ни қайта ишлаганда олинадиган юқори алифатик спиртларнинг аралашмалари;

2) синтетик ёғ кислоталарнинг метил эфирларини катали-
тик гидрогенлаб ҳосил қилинадиган асосан нормал тузилишли
 C_7-C_{12} ва $C_{12}-C_{16}$ бирламчи спиртларнинг аралашмалари;

3) саноат микёсида «Алфол» қурилмасида (алюмоорганик
синтез) ишлаб чиқариладиган жуфт сонли (≥ 12) углерод
атомларига эга бўлган синтетик спиртларнинг аралашмалари.

ПМА-Д турғунлаштирувчи қўндирмани ишлаб чиқаришнинг
принципиал технологик схемаси 3.19- расмда ифодаланган [51].

Этерификатор 1 га юқори спиртлар, метакрил кислота,
ингибитор (одатда гидрохинон), катализатор (сульфат кислота
ёки бензолсульфокислота) ва эритувчи (толуол)ни юклайдилар;
аралашмани ички эмсеевик орқали сув буғи билан иситилади.



Расм-3.19. Мойлар учун ПМА-Д полиметакрилатли
турғунлаштирувчи қўндирмани ишлаб чиқариш схемаси:

1-этерификатор; 2- совутгич-конденсатор; 3- сув узатгич;
4-ювгич; 5 - сепаратор; 6, 8, 9 ўлчагичлар; 7 - йиғгич; 10 -
полимеризатор; 11-аралаштиргич; 12- насос; 13 - фильтр; 14-
роторли пленкали қурутгич; 15-конденсатор-совутгич; 16 -
сизим; / -юқори ёзли спиртлар; II-метакрил кислота; III-толуол;
IV-ингибитор; V-катализатор; VI-эфиризат; VII- ишқор
эритмаси; VIII - сув; IX - дибензоилпероксид; X - мой; XI - толуол
омономерлар; XII- тайёр қўндирма; XIII- сув буғи.

Этерификациялаш атмосфера босими остида реакцион аралашмани иситиб ва узлуксиз аралаштириб туриб амалга оширилади. Эфиризат ўлчагич 6 га келиб тушади, у ердан азотнинг босими остида йиғгич 7 га йўналтиради, сўнгра эса ўз окими билан полимеризатор 10 га келиб тушади. Ўлчагич 9 дан полимеризаторга эритувчи: мономернинг 2:1 массали нисбатдан келиб чиққан ҳолда толуолнинг қўшимча миқдори етказиб берилади. Эритма иситиш полимеризацион қўйлагини сув буғи билан қиздириш орқали амалга ошади; керакли ҳарората етгандан кейин буғ етказиб беришги тўхтатилади ва полимеризатор 10 га инициатор ўлчагичи 8 дан дибензоилпероксиднинг толуолдаги эритмасини (мономерга ҳисоблаганда 0,15 % миқдорда) аста-секин киритиладилар. Алкилметакрилатнинг полимерланишида ажралиб чиқаётган исиқликни чиқариб юбориш ва белгиланган ҳарорат режимини (тартибини) (100°C) сақлаб туриш полимеризатор қўйлагига етказиб берилаётган сув ёрдамида совутиш билан амалга оширилади. Полимерланишнинг давомийлиги 5 с га етади.

Реакция тугаши билан аралашма полимеризатор 10 дан аралаштиргич 11 га келиб тугайди, бу аралаштиргичга полиметакрилатнинг мойдаги 28-35 % ли эритмасини ҳосил қилишни (толуолни ҳайдаб олгандан кейин) таъминловчи миқдордаги мой юкланади. Аралаштиргич 11 дан эритма насос 12 билан филтър 13 орқали роторли пардали буглатгич 14 га етказиб берилади. Буглатгичдан толуол буглари юқоридан чиқиб, -5 ва -8°C ҳароратли сув ва намақоб билан совутиладиган конденсатор – совутгич 15 га келиб тушади. Буглатгичнинг пастидан ПМА-Д тайёр қўндирмадан иборат бўлган полимернинг мойдаги эритмаси идиш 16 га юборилади.

Келтирилган схема бўйича полиметакрилатли қўндирмаларни нафақат даврий, балки узлуксиз усул билан ҳам олиш мумкин [51]. Аммо жараёни узлуксиз схема бўйича тўлиқ ўтказиш учун диолларни сақламаган спиртлар зарур, чунки улар бўлган ҳолда полимерланиш босқичида полимерларнинг эритмайдиган шакллари ҳосил бўлади.

Полиметакрилатли қўндирмаларни метилметакрилат асосида (метакрил кислота ўрнига) уни қайта этерификациялаш йўли билан олиш қўйидаги афзалликларга эга: метилметакрилат арзон,

қурилманининг коррозиясини келтириб чиқармайди, ташишига қулай, сабаби унинг котиш ҳарорати -48°C (метакрил кислота-ники эса -16°C). Метилметакрилатни юқори спиртларнинг аралашмалари билан лаборатория ва пилот қурилмаларида даврий ва узлуксиз қайта этерификациялашни ўтказилган. Даврий қайта этерификациялашда реакторга метилметакрилат, $\text{C}_{12}\text{--C}_{16}$ спиртлар, катализатор (сульфат кислота) ва ингибитор (гидрохинон)ни юқлайдилар ва аралашмани аралаштириб туриб иситилади. Ҳарорт $98\text{--}102^{\circ}\text{C}$ га етганда метанол – метилметакрилат азеотроп аралашмасининг ажралиши бошланади, бу аралашма шиша насадкали устун (колонна)га юборилади.

Азеотроп аралашманинг бир қисми устунни суғориш учун қайтиб келади, қолган қисми эса қабул қилгичда қолади. Метанол азеотроп аралашмадан сув билан экстракцияланади, ажратиб чиқарилган метилметакрилат қуритишдан сўнг яна қайта этерификацияланишда ишлатилади. Ҳосил бўлаётган алкилметакрилатлар микдорининг ошиши ва дастлабки компонентларнинг микдори пасайиши сари реактордаги ҳароратни синтезнинг охирида $120\text{--}125^{\circ}\text{C}$ гача кутарадилар. Ҳосил бўлган эфиризатни ҳайдаб оладилар ва NaOH нинг 3 % ли сувли эритмаси билан нейтраллашдан сўнг полимерланишга ярайдиган алкилметакрилатни ҳосил қилинади.

Алкилметакрилатнинг максимал чиқишини (94,5 %) таъминлайдиган даврий қайта этерификациялашнинг оптимал шароитлари куйидагилардир: метилметакрилат: спиртлар молли нисбати 3:1 ва реакциянинг давомийлиги 3 соат. Бу шароитларда метилметакрилатнинг $\text{C}_{12}\text{--C}_{16}$ спиртларнинг аралашмаси билан пилот қурилмасида қайта этерификациялаш ўтказилган. Бу қурилманинг реактори (ишчи ҳажми 7,5 л) пропеллер туридаги аралаштирувчи қурилма, буғли қўйлак ва ректификацион устун (колонна) билан таъминланган. Алкилметакрилатнинг максимал чиқиши (96 %) 2 соатда олинган, бу пилот реакторида лаборатория реакторига нисбатан яхши аралаштирилиш билан тушунтирилади.

Метилметакрилатнинг узлуксиз қайта этерификацияланиши никита (ёки учта) кетма-кет жойлашган реакторлардан тузилган лаборатория ва пилот қурилмаларида ўтказилган. Алкилметакрилатнинг максимал чиқиши (95-96 %) таъминлайдиган

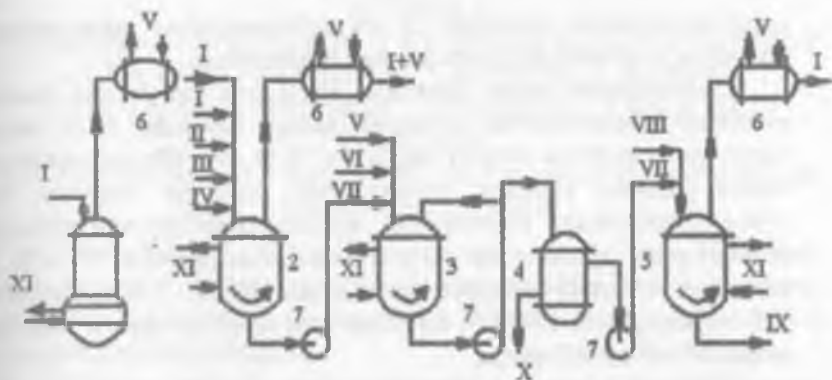
синтезнинг қулай шароитлари қуйидагилардир: ҳарорат 120-125 °С, метилметакрилат: спирт C₁₂-C₁₆ ларнинг нисбати 3:1, катализатор сульфат кислота, реакция давомийлиги 2 с.

Изобутенни оксидловчи аммонолизи натижасида олинадиган метакрилонитрил асосида полиметакрилатли қўндирмалар синтези ҳам иқтисодий жиҳатдан қулай бўлиб ҳисобланади.

Бундай синтез қуйидагича амалга оширилади [52]. Аралаштирувчи қурилма ва совутгич билан жиҳозланган реакторга эквимол миқдорида метакрилонитрил, сульфат кислота ва 0,1 % миқдорда гидрохинон (полимерланишини ингибитирлаш учун) юклади. Аралашмани 100 °С ҳароратда 30 дақиқа давомида аралаштириб турилади, бунинг натижасида метакриламидсульфати ҳосил бўлади.

Метакриламид сульфатга эквимол миқдорида C₁₂-C₁₆ (ёки C₇-C₁₂) юқори спиртларни қушиб ҳарорат 170 °С гача оширилади ва шу ҳароратда 3 соат давомида аралаштириб турилади. Реакция тугагандан кейин юқори органик қатлам – хом эфирни нейтрллаб ювилади, қуригилади ва сўнгра одатдаги усул билан толуол муҳитида полимерланади. Ҳосил қилинаётган полимер метакрилатли қўндирмалар мойга киритилганда турғунлаштирувчи ва қуюқлаштирувчи эффектни таъминлайдилар. Фаол моддаси алкилакрилатнинг алкиметакрилатлар билан сополимери бўлиб ҳисобланган ДН-1 нефтлар учун турғунлаштирувчи қўндирмани ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик схемаси 3.20- расмда ифодаланган.

Акрил ва метакрил кислоталар аралашмасининг этерификациясини масалан 3:1 нисбатда C₂₀-C₂₆ юқори ёғ спиртлар билан толуол муҳитида (50 % гача) реакцияон сувни азеотроп ҳайдаш билан аппарат 2 да аралаштириб туриб 100-115 °С да 3-4 соат давомида ўтказилади. Этерификациялаш жараёни реакцияон аралашма кислота сонининг 5-6 мг КОН/г гача пасайишини бўйича назорат қилинади. Реакцияон сувни толуол билан азеотроп аралашма ҳолида ҳайдаш реакцияга киришадиган кислота ва спиртларнинг нисбати стехиометрик нисбат (1,03+1,08:1) га яқин бўлган нисбатда этерификацияни ўтказишга имкон беради.



Расм-3.20. Нефт учун турғунлаштирувчи қўндирма ДН-1 ни ишлаб чиқариш схемаси.

1-толуолни тозалаш ва регенерациялаш дистиляцияон куб; 2- этерификатор; 3- ювгич; 4- марказдан қочувчи сепаратор; 5- сополимерланиш реактори; 6- совутгич-конденсатор; 7- насослар; I-толуол; II-акрил кислота; III- метакрил кислота; IV- юқори ёз спиртлар; V-сув; VI-ишқор эритмаси; VII-юқори эфирларнинг толуолли эритмаси; VIII- индустриал мой; IX- тайёр маҳсулот; X – ювиш учун сувлардан қайта фойдаланиш; XI- сув буги.

Катализатор сифатида толуолсульфокислота ёки минерал кислоталар реакцияга киришадиган компонентларнинг йиғидисидан 1 % ни ташкил қилган миқдорда ишлатилади.

Тўйинмаган кислоталар ёки уларнинг ҳосил бўлаётган эфирлари полимеризацияланишини олдини олиш учун реакцион системага полимерланиш ингибиторларини, масалан гидрохинонни кислоталар миқдорининг йигиндисидан 0,5 % дан кам бўлмаган концентрацияда киритадилар.

Мономерни этерификациялаш катализатордан, полимерланиш ингибиторидан ва реакцияга киришмаган кислоталардан тозалаш учун этерификациялашдан кейин реакцион аралашмани аппарат 3 да ишқор ёки соданинг кучсиз (1-2 %) ли эритмалари билан ювилади, бунинг натижасида сувда эрийдиган тузлар ҳосил бўлади. Сўнгра сепаратор 4 да

сополимерланиш реактори 5 га юбориладиган эфирларнинг толуолли эритмаси ва сувли қатлам ажратилади.

Сополимерланишни ўтказиш учун реактор 5 дан циклга қайтариб юбориладиган толуолни ҳайдаб олинади, И-5А енгил индустриал мойини эфирга нисбатан 50 % гача бўлган миқдорда ҳамда радикал турдаги инициаторни, масалан бензоил- ёки лауроилпероксидни киритилади, аралаштириб турувчи қурилма ва иситишни қўлайдилар. Сополимерланиш жараёни 95-100 °C ҳароратда 3-4 соат давомида амалга оширилади. Тайёр маҳсулот ДН-1 қўндирмаси 45-55 % сополимерни сақлаган шунга ўхшаган модда бўлиб ҳисобланади.

ДН-1 қўндирманинг олиши технологияси лаборатория ҳамда тажриба масштабида ишлаб чиқилган. Аниқлашларича, алкилакрилатлар ва алкилметакрилатларнинг 3:1 га тенг бўлган нисбати оптимал бўлиб ҳисобланади, чунки бунда қўндирмани юқори парафинли нефтларда қўллашда унинг қўндирмали хоссаларининг яхши қайта тикланиши таъминланади.

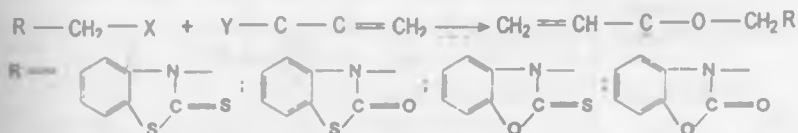
БЎЛИМ-4

ПОЛИМЕТАКРИЛАТЛИ ГЕТЕРОХАЛҚАЛИ ПОЛИМЕР ВА СОПОЛИМЕРЛАР СИНТЕЗИ, УЛАРНИ ТУРГУНЛАШТИРУВЧИ ҚЎНДИРМА СИФАТИДА ҚЎЛЛАШ

4.1. Полиметакрилатлар синтези ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш

Мономерлар синтез йўналиши жадал ривожланиши натижасида антиоксидант барқарорлаштирувчи гуруҳини сақлаган комплекс хоссаларга эга бўлган полимерларни олиш имконияти пайдо бўлди.

Шундан келиб чиқиб, метакрил кислота гетероҳалқали эфирлари гетероҳалқали бирикмалар N,α-галогенметил ҳосилаларига органик эритувчи муҳитида метакрил кислотанинг натрийли тузини таъсир қилдириш йўли билан қуйидаги схема ёрдамида олинди.



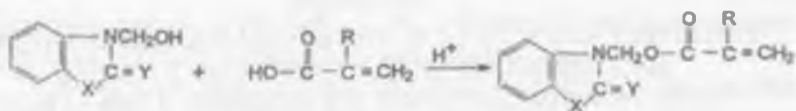
X — Cl, Br, OH. Y — ONa, OK, OH.

Бу рангсиз игнасимон кристалл моддалар инициаторлар иштирокида органик эритувчи муҳитида осон полимерланади.

Синтез қилинган мономерларни ацетон-сув (7:3) аралашма-сида уч маротаба қайта кристаллагандан сўнг суюқлик хроматографияси ёрдамида таҳлил қилинди.

Метакрил кислота гетероҳалқали эфирлари таркиби ва тузилиши элемент таҳлили ва УБ-, ИҚ-, ЭПР- спектроскопик, Масс-спектрометрия усуллари ёрдамида аниқланди. Гетероҳалқали мономерлар олиниш схемаси:





Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари таркиби ва тузилиши элемент таҳлили ва УБ-, ИҚ-, ЭПР- спектроскопик усуллар ёрдамида ўрганилди. Элемент таҳлил натижалари 4.1-жадвалда келтирилган.

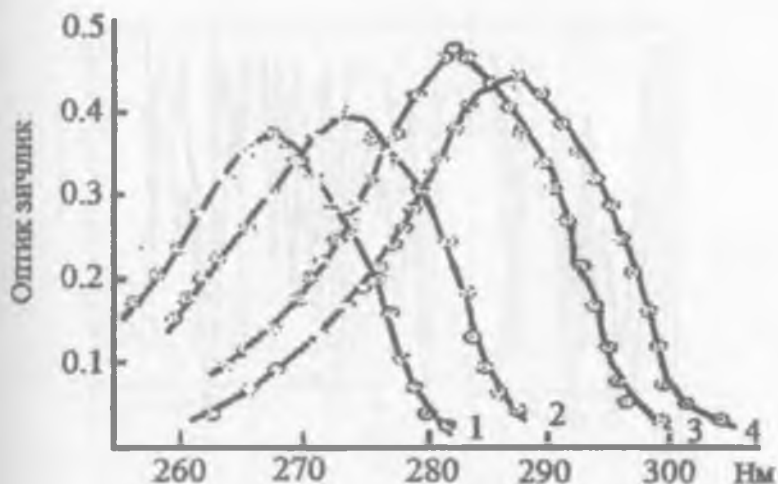
БОМЭМАК, БОТМЭМАК, БОМЭМАК, БТТМЭМАК УБ-спектрларида тегишлича 265, 275, 284, 288 нмда юқори ютилиш соҳаси кузатилди (4.1-расм).

Жадвал-4.1

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари элемент таҳлилл натижалари(суратда – топилган қийматлар, махражда – ҳисобланган қийматлар)

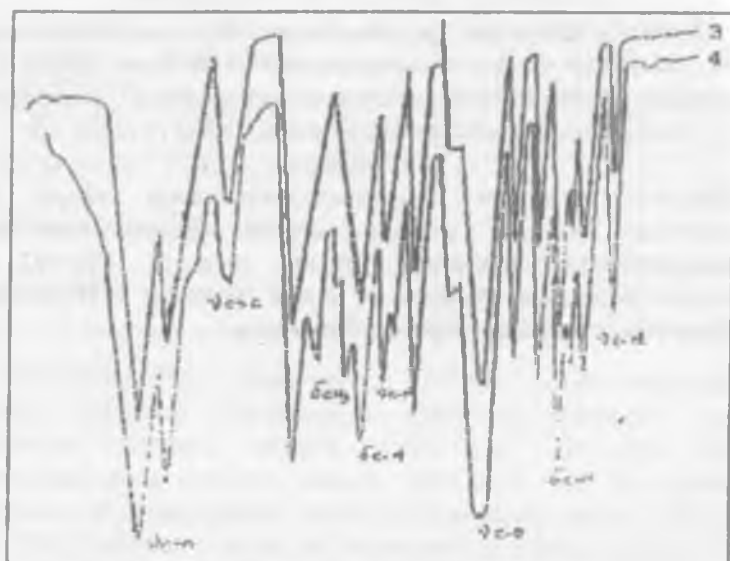
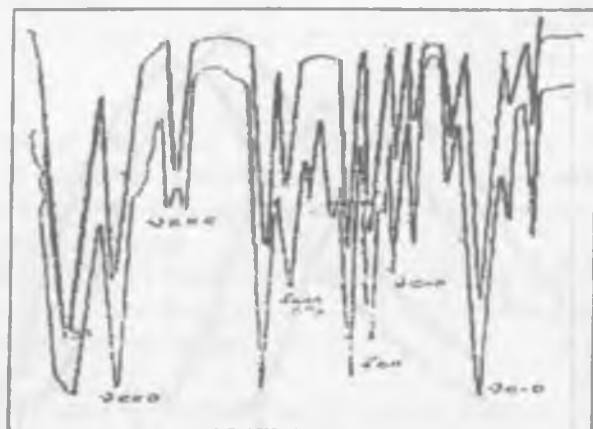
Мономерлар кискача номланиши	Брутто- формуласи	T _{сутун} К	Элементлар миқдори,%			
			С	Н	Н	S,
БТТМЭМАК	C ₁₂ H ₉ NS ₂ O ₂	345-	46,64	3,18	4,94	22,61
		346	46,72	3,11	4,82	22,57
БОМЭМАК	C ₁₂ H ₉ NSO ₃	341-	56,17	3,82	5,95	13,61
		342	56,13	3,75	5,88	13,59
БОТМЭМАК	C ₁₂ H ₉ NSO ₃	351-	56,17	3,82	5,93	13,61
		352	56,04	3,75	5,95	13,57
БОМЭМАК	C ₁₂ H ₉ NO ₄	335-	60,01	4,28	6,42	
		366	59,98	4,19	6,38	

БОМЭМАКИҚ – спекрида эса 1745 см⁻¹ да бензоксазолон ва акрил гуруҳлари таркибидаги карбонил гуруҳини валент тебраниш ютилиш соҳаси, 1640 см⁻¹ да қўш боғни тавсифлайдиган ютилиш соҳаси, 1600-1620 см⁻¹ да ароматик ҳалқадаги қўш боғларнинг валент тебранишлар соҳаси, 1250-1300 см⁻¹ N-C боғнинг валент тебранишлари ютилиш соҳаси, 1300-1450 см⁻¹ sp³ – гибридланган C-H боғнинг деформацион тебранишлари, 1000-1200 см⁻¹ да мураккаб эфир гуруҳидаги C-O боғнинг валент тебранишлар соҳаси кузатилди.

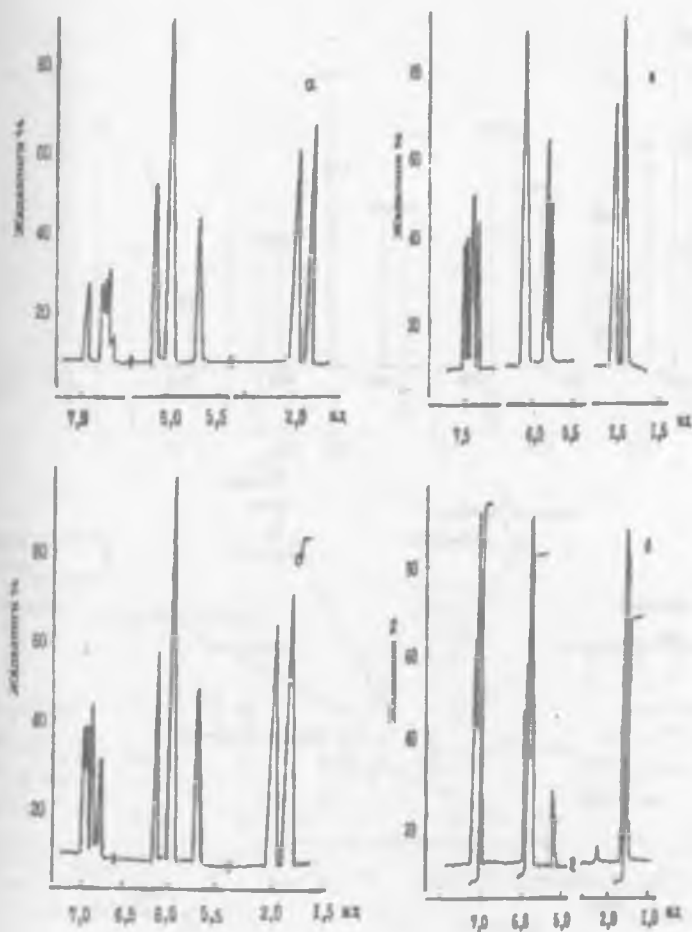


Расм-4.1. Метакрил кислота бензоксазолонилметилен эфири (1), метакрил кислота бензоксазолтионилметилен эфири (2), метакрил кислота бензтиазолонилметилен эфир (3) ва метакрил кислота бензтиазолтионилметилен эфир (4) лари УБ-спектрлари

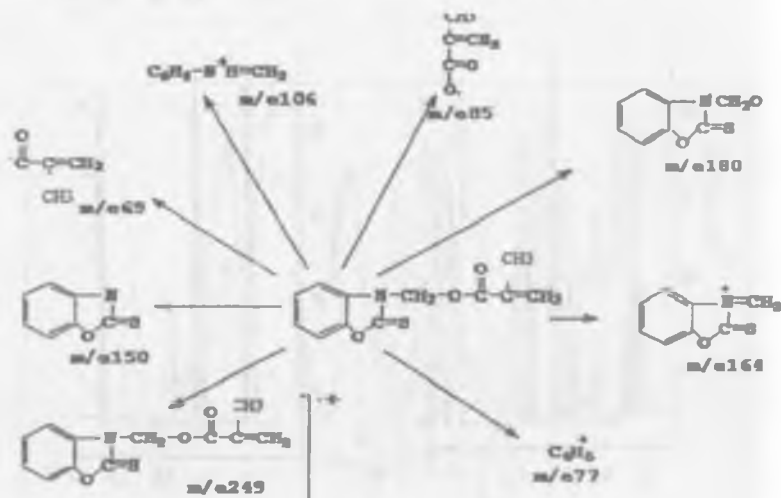
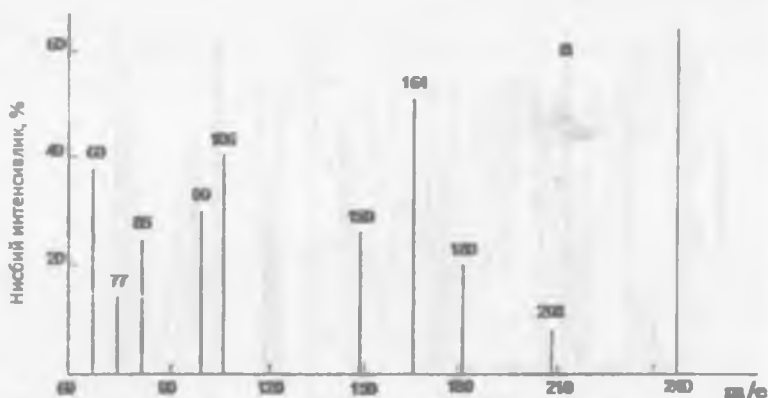
Метакрил кислотаси бензтиазолонилметилен эфири ИҚ-спектрида 736 см^{-1} ютилиш соҳаси бензоксазолтионининг кондерсирланган ароматик гуруҳига тегишли, $890\text{--}992\text{ см}^{-1}$ ютилиш чизиклари тўйинмаган акрил гуруҳининг С-Н боғининг деформацион тебранишларига тегишлидир.



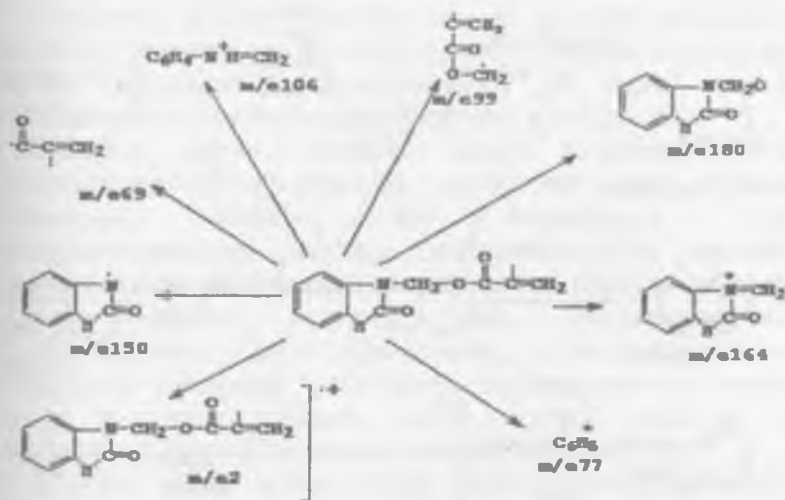
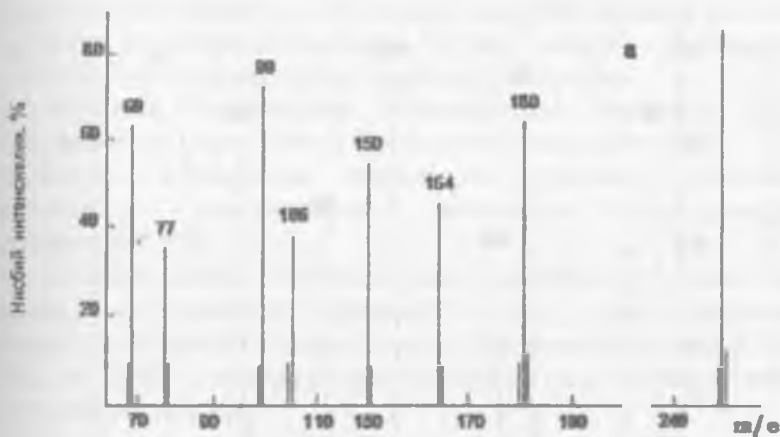
Расм-4.2. Метакрил кислотанинг бензоксазолонилметилен ва бензоксазолтионилметилен эфири (а, 1, 2) ва бензтиазолонилметилен ва бензтиазолтионилметилен эфири (б, 1, 2) ИҚ-спектрлари.



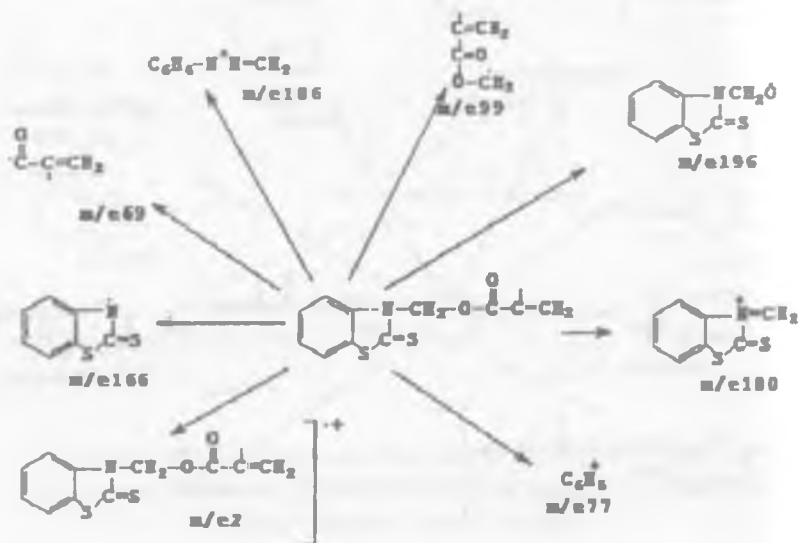
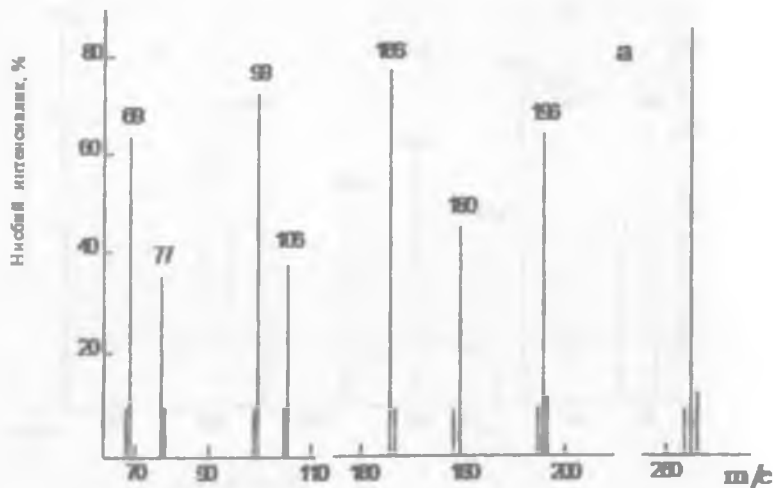
Расм-4.3. Метакрил кислота бензоксазолонилметилден эфери (а), метакрил кислота бензоксазолтионилметилден эфери (б), метакрил кислота бензтиазолонилметилден эфир (в) ва метакрил кислота бензтиазолтионилметилден эфир (г) лари ПМР-спектрлари



Расм-4.4. а) Метакрил кислота бензоксазолтионилметилден эфери масс-спектри; б) МАКБОТМЭ масс-спектри схемасида булган фрагментлар тавсифи



Расм-4.5. а) Метакрил кислота бензтиазолонилметилден эфери масс-спектри; б) МАКБТОМЭ масс-спектри схемасида ҳосил булган фрагментлар тавсифи



Расм-4.6. а) Метакрил кислота бензтиазолтиониметилен эфири масс-спектри; б) МАКБТТМЭ масс-спектри схемасида ҳосил бўлган фрагментлар тавсифи

Мономерларнинг ПМР-спектрида 7,2-7,5 м.х. ароматик ҳалқа протонларига тегишли, 5,71 ва 6,12 м.х. қўш боғдаги метилен гуруҳини протонларига тегишли, 6,0 м.х. эса $\text{CH}_2 - \text{O}$ боғидаги метилен гуруҳи протонларига тегишли триплетдир.

Метакрил мономерлар гетероҳалқали эфирлари масс-спектрлари ва ҳосил бўлган фрагментлар схемалари 5.4, 5.5, 5.6-расмларда келтирилган. Расмлардан кўриниб турибдики, келтирилган масс-спектрлар мономерлар структурасини тасдиқлайди. [20]

Шундай қилиб, таркибида азот-, олтингугурт-, кислород сақлаган гетероҳалқали бирикмалар асосида олинган метакрил мономерлар таркиби элемент анализи ёрдамида ва тузилиши УБ-, ИҚ- ва ПМР – спектроскопик усуллар ва масс-спектрометрия асосида тасдиқланди.

4.2. (Мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари радикал полимерлавиш кинетикасини ўрганиш

Комплекс бебаҳо хоссаларни намоён қилувчи полимерлар синтезини етарлича кучайтириш учун кўп тоннали полимерлар синтез технологияси, модификацияси ва қайта ишлаш йўналишларини ривожлантириш зарурияти тугилади [53].

Айниқса ўзгача қизиқиш дизел ёқилгилари учун турғунлаштирувчи қўндирмалар, шунингдек сувда эрувчан полимерлар ҳамда саноат полимерлари учун барқарорлаштирувчи сифатида фойдаланиладиган кимёвий барқарорлашган полимерлар синтез жараёнини ривожлантиришга қизиқиш низоҳатда каттадир. Бунда турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг дизел ёқилғисини қуйи ҳароратдаги хоссаларига таъсирини, полимерлар барқарорлиги ва хизмат қилиш муддатини аниқлаш, асосан долзарб экологик ва иқтисодий муаммолар ўз ечимини топиши мумкин.

Шундан келиб чиққан ҳолда, дизел ёқилгиларини қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшилайдиган, таркибида термо- ва нурга барқарор, бактериоцид гуруҳли (мет)акрил мономерлар асосида янги полимерларни яратиш йўналишида илмий ишларни олиб бориш мақсадга мувофиқ. Шу нуқтаи назардан, шубҳасиз органик эритувчилар муҳитида радикал полимерланиш усулда

(мет) акрил кислота гетероҳалқали эфирлари асосида полимерлар синтез қилиш ва уларни ўрганиш ҳам назарий, ҳам амалий аҳамиятга эгадир. Ҳосил бўлган полимерлар хоссаларига турли омиллар таъсирини ва жараёни олиб боришни қулай шароитини ўрганиш мақсадида (мет) акрил кислотаси бензоксазолонил- (БОМЭМАК), бензоксазолтионил- (БОТМЭМАК), бензтиазолонил- (БТОМЭМАК), бензтиазолтионил (БТТМЭМАК) эфирлари гомополимерланиш кинетикаси ўрганилди [54-61].

БОМЭМАК, БОТМЭМАК, БТОМЭМАК, БТТМЭМАК полимерланиш жараёни кинетикасига инициаторлар табиати таъсирини ўрганишнинг экспериментал маълумотлари 4.7-расмда келтирилган.

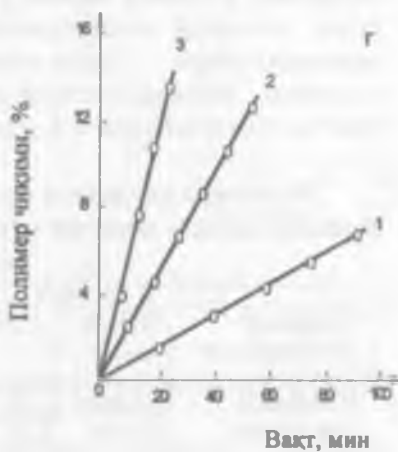
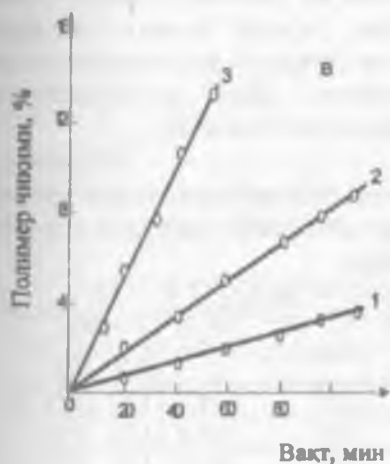
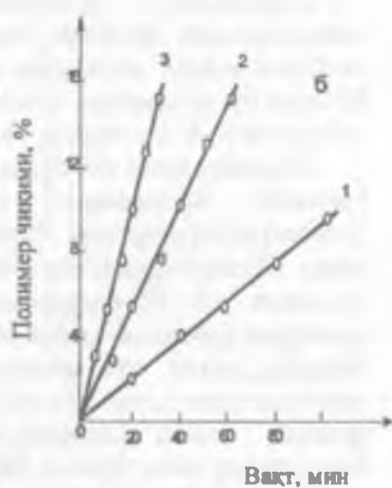
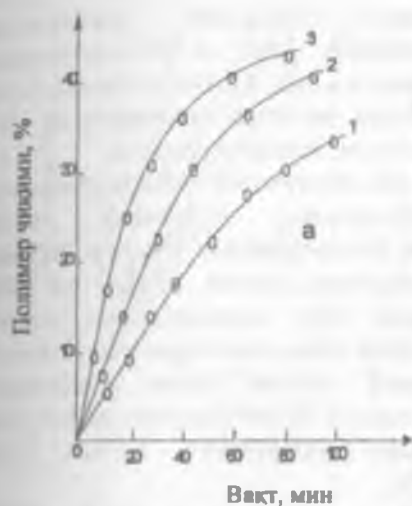
Расмлардан кўриниб турибдики, полимерланиш тезлиги дициклогексилпероксидкарбонат (ДЦПК) иштирокида динитрилазонизомой кислотаси (ДАК) ва бензоил пероксиди (ПБ) иштирокидагига нисбатан юқоридир, шунингдек полимерларнинг характеристик қовушқоқлиги ДАК ва ПБ иштирокига нисбатан ДЦПК да кичикдир (4.2-жадвал).

Жадвал-4.2.

Гомополимерлар тавсифий қовушқоқлигига
инициаторлар табиати таъсири;

$C_m = 0,5$ моль/л, $C_i = 0,005$ моль/л, $T = 343$ К

Гомополимерлар	Тавсифий қовушқоқлик, д/г		
	ДЦПК	ДАК	ПБ
П БОТМЭМАК	0,26	0,29	0,35
П БОМЭМАК	0,23	0,27	0,34
П БТОМЭМАК	0,21	0,26	0,33
П БТТМЭМАК	0,17	0,24	0,29



Расм-4.7. Полимер чиқими диоксан муҳитида вақтга боғлиқлиги. 1-ПБ; 2-ДАК; 3-ДПДК. $C_m = 0,5 \text{ моль/л}$, $C_{ii} = 3,79 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$, $T = 333 \text{ К}$. [БОМЭМАК](а); [БОТМЭМАК](б); [БОМЭМАК](в); [БТТМЭМАК](г)

Полимерлар эритмалари тавсифий қовушқоқлик қийматларидан кўриниб турибдики, ДАК ва ПБ иштирокида нисбатан юқори молекуляр массага эга бўлган полимер ҳосил бўлади, бу иницирлаш тезлигини нисбатан кичиклиги ва айна ҳароратда тегишли занжир узилиши билан изоҳланади.

Полимерланиш кинетикасига эритувчилар табиати таъсирини ўрганиш натижалари кўрсатдики (4.8-расм), муҳит кутбланганлиги ортиши билан полимерланиш тезлиги полимер ҳосил бўлиши бошланғич босқичида ортади. ДМСО ва ДМФ муҳитида 6-8 % конверсиядан сўнг полимерланиш тезлиги сезиларли даражада ортади. Шунини таъкидлаш лозимки, реакция тизимида муҳит кутбланганлиги ортиши билан мономерлар молекуласидан ҳосил бўлган радикал билан эритувчи молекуласи орасида клетка самарадорлик назариясига асосан фаол комплекслар ҳосил бўлади [62].

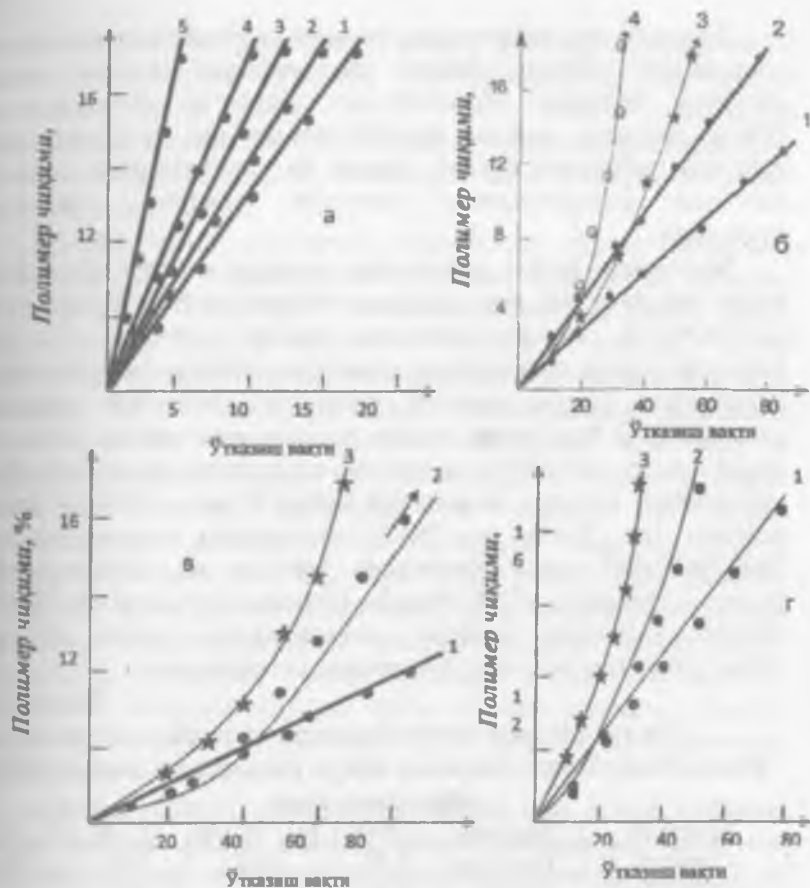
Шунини қайд қилиш лозимки, муҳит қовушқоқлиги ортиши билан реакция аралашма ҳосил бўлаётган полимер кам эриши сабабли гетероген бўлиб қолади. Бунда реакция тизим диффузион соҳасида занжир ўсиши ва узилиши кинетик фазада ўтади, натижада полимерланишни умумий тезлиги сезиларли даражада ортади. Турли органик эритувчи муҳитида метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилден эфири полимерланиш кинетик кўрсаткичлари 4.3- жадвалда келтирилган.

Жадвал- 4.3

Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилден эфири полимерланиш кинетик кўрсаткичларига эритувчи табиати таъсири

$$C_M = 0,5 \text{ моль/л}, C_N = 0,005 \text{ моль/л}, T = 343K$$

Мономер БОТМЭМАК	Эритув- чилар	ϵ , 298K	$V_a \cdot 10^2$ моль/м ³ ·с	K_p/K_t ·	Тартиби	
					[M]	[I]
Метакрил кислотаси бензоксазол- тионилметилден эфири	Диоксан	2,20	2,70	20,2	1,52	0,52
	Бензол	2,30	4,45	24,4	1,53	0,53
	ДМФА	36,7	4,68	30,5	1,58	0,55
	ДМСО	48,9	5,23	34,8	1,60	0,57



Расм-4.8. Полимер чықимини реакция давомийлигига боғлиқлиги. [БОМЭМАК](а); [БОТМЭМАК](б); [БТОМЭМАК](в); [БТТМЭМАК](г) $C_m = 0,5 \text{ моль/л}$, $C_n = 3,79 \cdot 10^{-1} \text{ моль/л}$, $T = 333 \text{ К}$. 1-бензол, 2-диоксан, 3-диметилформамид, 4-диметилсульфоксид, 5-этанол.

Жадвал-4.3 даги маълумотлардан кўриниб турибдики, полимерланиш тезлиги ва $K_p/K_t^{0.5}$ нисбати муҳит диэлектрик сингдирувчанлиги (ϵ) ортиши билан келтирилган эритувчилар каторида ортади: диоксан < бензол < ДМФА < ДМСО

Ҳосил бўлган полимерлар тавсифий қовушқоқлиги бензол ва диоксандан ташқари бошқа эритувчиларда шундай кетма-кетликда ўзгаради. Мономер ва инициатор концентрацияси бўйича топилган реакция тартиби кўрсатадики, бу кўрсаткичлар эритувчи табиатига боғлиқ. Аммо, бу полимерланиш соҳасига нисбатан ишлатиладиган эритувчи «инерт» эмаслигини кўрсатади.

Маълумки, муҳит диэлектрик сигдирувчанлиги (ϵ) ортиши билан эритувчининг сольватлаш қобилияти ортади. Шунинг учун БОТМЭМАК полимерланишида кутбли эритувчи муҳитида полимер радикали эритувчи молекуласи билан сольватланиши натижасида радикалларнинг реакцион қобилияти камаяди, электродонор ёки кучли кутбли хоссали мономерлар комплекс ҳосил қилиши ҳисобига радикаллар сольватланади, занжир ўсиш константаси ортиши имконияти пайдо бўлади. Мумкин қадар кейинги ҳол, ДМФА ва ДМСО иштирокида полимерланишда ПБОТМЭМАК нинг молекуляр массаси ва полимерланиш тезлиги ортишига сабаб бўлади. Мономер ва эритувчи бўйича занжир узатилиш кинетик константасига муҳит таъсири тўғрисидаги маълумотлар 4.4-жадвалда келтирилди.

Жадвал-4.4

Турли органик эритувчиларда метакрил кислотаси бензоксазолтионил метилен эфири радикал полимерланиш кўрсаткичлари

Мономер	Эритувчи	ϵ , 298K	$[\eta] \cdot 10^4$ г/л	$C_n \cdot 10^4$	$C_p \cdot 10^4$
Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен эфири	Диоксан	2,20	4,56	10,2	1,9
	Бензол	2,30	5,45	10,5	2,1
	ДМФА	36,7	6,32	12,4	3,3
	ДМСО	48,9	7,63	13,5	4,5

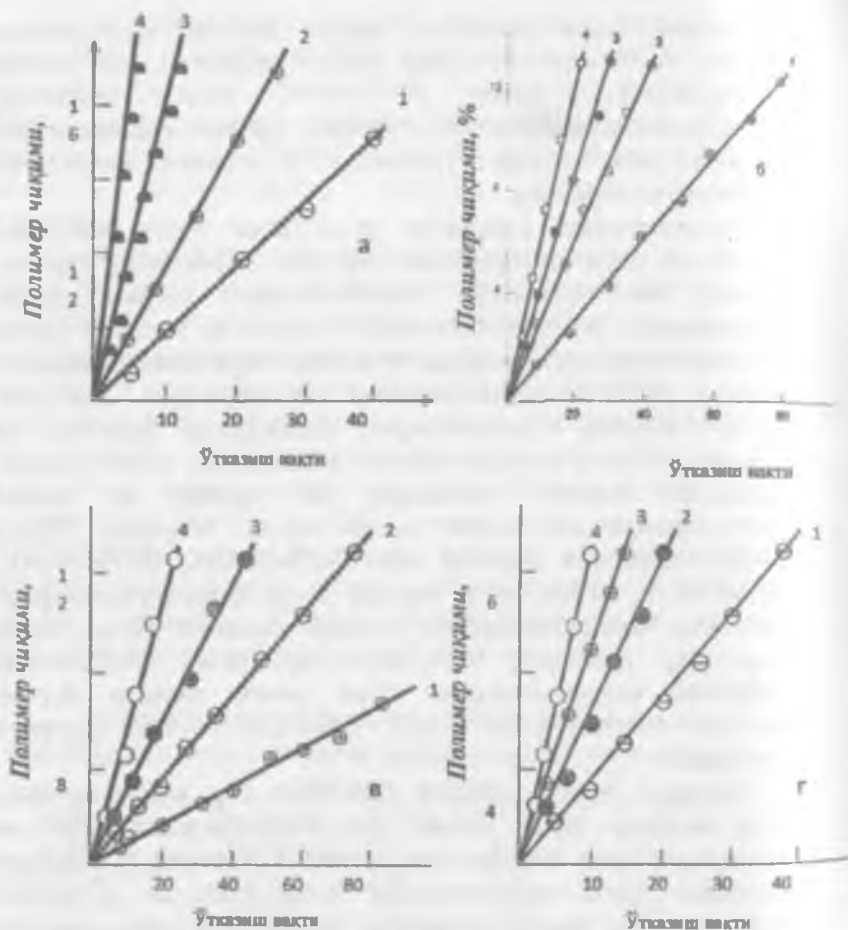
Шундай қилиб, экспериментал маълумотларни таҳлил қилиш натижасида шундай хулоса қилиш мумкинки, метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен эфири радикал полимерланиш кинетик қонуниятлари водород боғи ҳосил қилиш қобилиятига эга ва диэлектрик сингдирувчанлиги юқори бўлган эритувчи табиатига боғлиқ.

Полимерланиш реакцияси асосий кинетик қонуниятлари диоксан ва бензол муҳитида мономерларни 0,1-0,8 моль/л концентрациясида ҳамда $1 \cdot 10^3$ – $5 \cdot 10^3$ моль/л инициатор концентрациясида ва 333-353 К ҳарорат оралиғида дилатометрик ва гравиметрик усулларда ўрганилди. Эксперимент натижалари 4.9-расмда келтирилди.

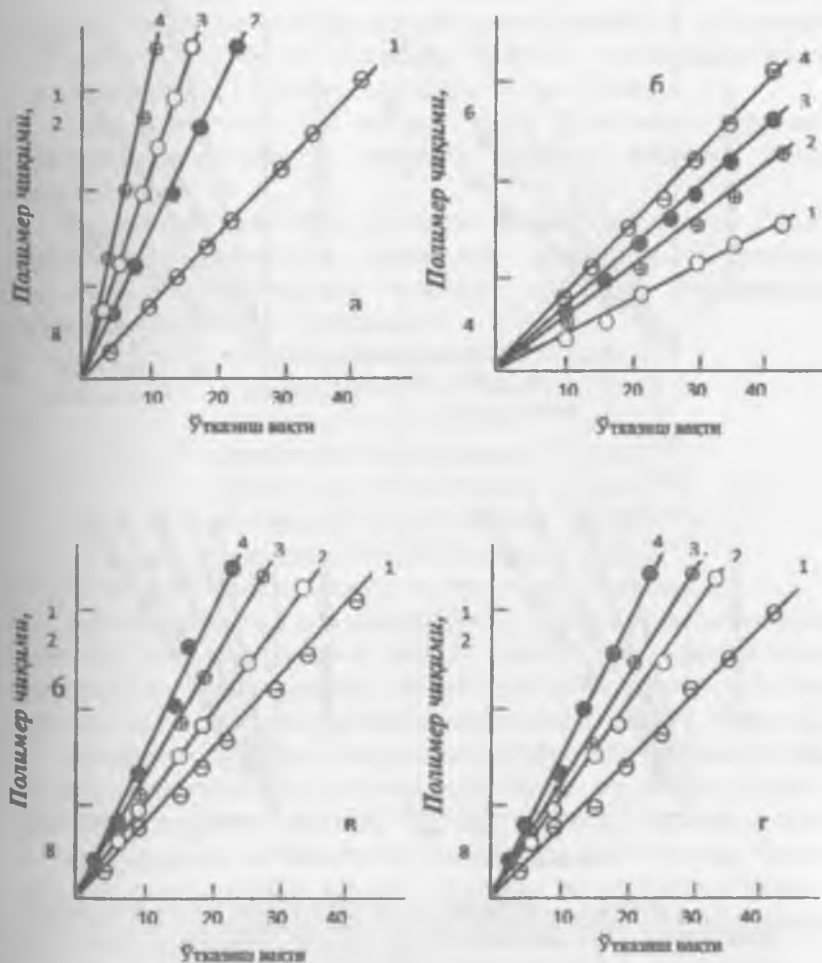
Полимерланиш реакцияси тезлигининг турли омилларга боғлиқлиги эгри чизикларидан кўриниб турибдики, ҳарорат, мономер ва инициатор концентрацияси ортиши билан полимерланиш жараёни бошланғич тезлиги ва полимер унуми қонуниятли ортиши кузатилди, бу кинетик эгри чизик бошланғич қисмида (4-12 % конверсиягача) полимерланиш реакцияси умумий кинетик кўрсаткичларига тегишлидир. Мономер ва инициатор бўйича реакция тартиби аниқланиши полимерланиш жараёнида занжир узатилиши ва узилиш ва бошқа константаларни ҳисоблашга имкон беради. Мономер бўйича реакция тартибини аниқлаш учун БОТМЭМАҚ, БОТМЭМАҚ, БТОМЭМАҚ, БТТМЭМАҚ ларнинг турли концентрацияларида инициатор концентрациясини доимий сақлаган ҳолда қатор тажрибалар ўтказилди, (4.12,13-расмлар) ундан ҳисоблаганда логаримик координаталарда тўғри чизик қиялиги бурчак тангенси, тегишлича 1,42; 1,52; 1,41; 1,20 га тенг (диоксан муҳитида).

Мономер бўйича реакция тартибини бир мунча ортиши, қатор омиллар билан боғлиқ, бу гетероҳалқадаги азот- ва оқтингурут жуфт электронлари ҳисобига мономер молекуласи тизимнинг бошқа компонентлари билан ўзига хос комплекс ҳосил қилиши ҳамда мономерни занжир узатилиш вақтида қатнашиши билан боғлиқ.

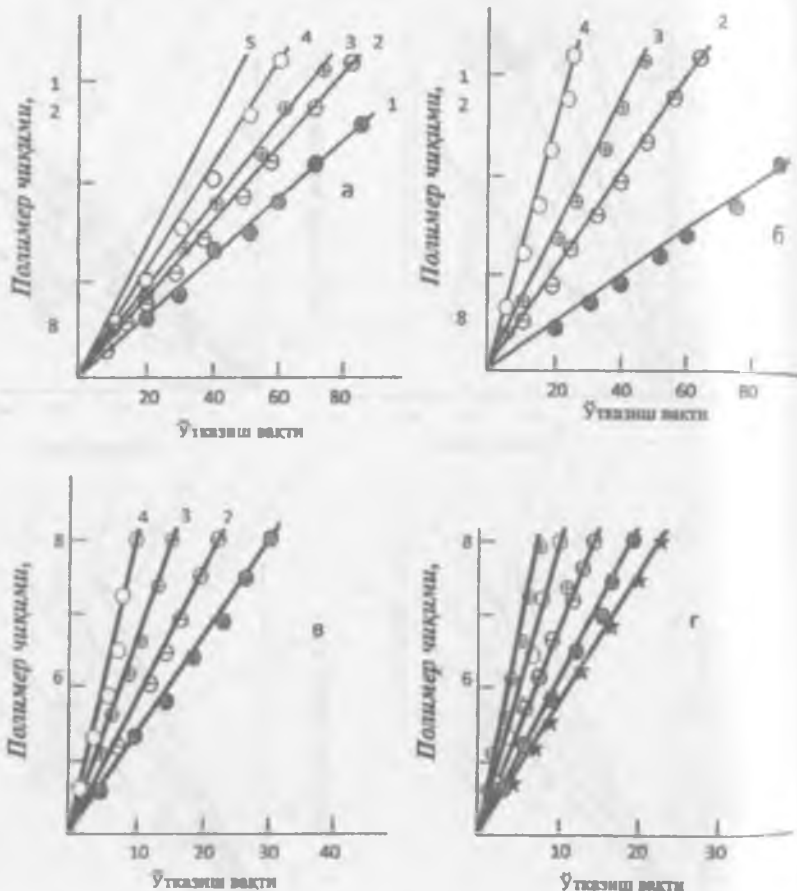
Маълумки, иницирлаш ва радикал полимерланишда занжир узилиши диффузион – назорат қилинадиган жараён ҳисобланади. Шунинг учун, агар полимер қовушқоқлиги эритувчиниқидан ҳамда мономер қовушқоқлигидан фарқ қилса, бу омил иницирлаш тезлиги ва занжир узилиш константасига боғлиқ деб айтиш мумкин.



Расм-4.9. Турли ҳароратда диоксан муҳитида полимер чиқимини реакция давомийлигига боғлиқлиги, К: [БОМЭМАК](а); [БОТМЭМАК](б); [БТОМЭМАК](в); [БТТМЭМАК](г) $C_m = 0,5 \text{ моль/л}$, $C_n = 5,69 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (а,б); $C_n = 2,80 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ (в,г) T, K : 1-323, 2-333, 3-343, 4-353 (а); 1-323, 2-333, 3-338, 4-343 (б); 1-323, 2-328, 3-333, 4-343 (в,г); .



Расм-4.10. Полимер чықимини реакция давомийлигига боғлиқлиги: [БОМЭМАК] (а, б); [БОТМЭМАК] (в, г); C_{Cu} , моль/л: 1-0,25; 2-0,5; 3-0,75; 4-1,0. $C_{SM}=0,045$ моль/л (а), C_{SM} , моль/л. 10^{-3} : 1-0,892; 2-1,770; 3-2,670; 4-3,570, $C_{Cu}=0,25$ моль/л, (б), C_{SM} , моль/л. 10^{-3} : 1-0,2; 2-0,3; 3-0,4; 4-0,5. $C_{Cu}=3,79 \cdot 10^{-3}$ моль/л (в), C_{SM} , моль/л. 10^{-3} : 1-1,13; 2-2,27; 3-3,79; 4-5,69, $C_{Cu}=0,5$ моль/л, (г),



Расм-4.11. Полимер чықимини реакция давомийлигига боғлиқлиги: [БТОМЭМАК] (а, б); [БТМЭМАК] (в, г) C_m , моль/л: 1-0,2; 2-0,3; 3-0,4; 4-0,5, $C_i=3,79 \cdot 10^{-3}$ моль/л (а), C_m , моль/л. 10^{-3} : 1-1,4; 2-2,27; 3-3,79; 4-5,69, $C_m=0,5$ моль/л, (б), C_m , моль/л: 1-0,1; 2-0,2; 3-0,3; 4-0,4, $C_i=3,79 \cdot 10^{-3}$ моль/л (в), C_m , моль/л. 10^{-3} : 1-1,2; 2-2,0; 3-2,8; 4-3,6; 5-5,2, $C_m=0,5$ моль/л, (г),

Пероксид инициаторларда K_p муҳит қутбланганлигига боғлиқ. Занжирни иницирлаш босқичида муҳит таъсирини миқдорий аниқлаш мумкин. Бунинг учун эритувчида

полимеризатни суюлтириб иницирлаш тезлигини, масалан, ингибирлаш усулида аниқлаш мумкин [63,64,65].

Иккинчи сабаби мономер молекуласини эритувчи билан кимёвий таъсирлашувидир. Агар бунда кам реакцион қобилиятли комплекс ҳосил бўлса, занжирда радикал регенерацияланади, реакция тартиби 1,5 баъзи ҳолларда 2 га тенг бўлади.

Аллил водороди ёки нитро гуруҳи функционал гуруҳини сақлаган эритувчиларда эритувчи эффекти ҳодисаси яққол кузатилади.

Кинетик кўрсаткичлар асосида органик эритувчида ГЭМК радикал полимерланиш реакцияси ўрганилди. Стационар жараёнда полимерланиш тезлиги қуйидаги тенгламалар кўринишида ёзилиши белгиланди:

$$\begin{aligned} \text{диоксанда } V &= K[\text{БОММА}]^{1,42}[\text{ДАК}]^{0,52} \\ \text{диоксанда } V &= K[\text{БОТММА}]^{1,52}[\text{ДАК}]^{0,52} \\ \text{бензолда } V &= K[\text{БОТММА}]^{1,53}[\text{ДАК}]^{0,57} \\ \text{ДМФА да } V &= K[\text{БОТММА}]^{1,42}[\text{ДАК}]^{0,53} \\ \text{ДМСО да } V &= K[\text{БОТММА}]^{1,40}[\text{ДАК}]^{0,52} \\ \text{диоксанда } V &= K[\text{БОММА}]^{1,42}[\text{ДАК}]^{0,56} \\ \text{диоксанда } V &= K[\text{БОТММА}]^{1,20}[\text{ДАК}]^{0,52} \end{aligned}$$

бу радикал полимерланиш қонуниятларга мос келади.

Полимерланишда инициатор ДАК турли концентрациясида мономер концентрациясини доимий сақлаб инициатор бўйича реакция таркиби инициатор бўйича реакция тартиби қиймати занжир узилиши механизми бимолекуляр аникланди (4.14-расм).

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари полимерланиш реакцияси келтирилган эритувчиларда амалда индукцион даврсиз доимий бошланғич тезликда боради. Олинган маълумотларга асосан, мономер ва инициатор концентрацияси ортиши билан полимерланиш тезлиги ортади. Мономер ва инициатор бўйича реакция тартиби қийматини билган ҳолда полимерланиш тезлиги константасини аниқлаш мумкин:

$$K = V / [M]^m \cdot [I]^n$$

Полимерланиш реакцияси тезлик константаси ҳароратга боғлиқ бўлиб, реакцияга киришаётган моддалар концентрациясига боғлиқ эмас.

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари полимерланиш реакцияси тезлигига ҳарорат таъсири 333-353 К ҳароратлар

оралигида ўрганилди. Ўрганиш натижалари 4.14-расмда келтирилди. Шунингдек, 4.5-жадвалдан кўриниб турибдики, ҳарорат ҳар 10°C ортганда полимерланишни бошланғич тезлиги 2,0-3,5 маротаба ортади. Бу қонуният метакрил мономерларнинг эркин радикалли полимерланиши учун характерлидир.

Полимерланиш реакцияси тезлик константаси инициатор $[\text{ДАК}] = 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л ва мономер $[\text{БОТМЭМАК}] = 0,5$ моль/л концентрация доимий бўлганда ҳисобланди. Полимерланиш тезлик константаси

$$\text{LgK} = \text{LgV} - (n\text{Lg}[I] + m\text{Lg}[M])$$

тенглама бўйича аниқланди. Полимерланиш кинетик кўрсаткичлари натижалари 4.5-жадвалда келтирилди.

Полимерланиш жараёни фаолланиш энергияси график усулда аниқланди ва lgK нинг $1/T$ га боғлиқлик графиги чизилди:

$$\text{LgK} = \text{const} - E/4,57 \cdot T_1 T_2 = 4,57 \cdot T_1 T_2 (\text{LgK}_1 - \text{LgK}_2) / T_1 - T_2$$

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари полимерланиш жараёни фаолланиш энергияси ҳисобланди, унинг қиймати 61,90 – 84,60 кДж/моль га тенг, бу метакрил мономерлар радикал полимерланиш фаолланиш энергиясига мос келади.

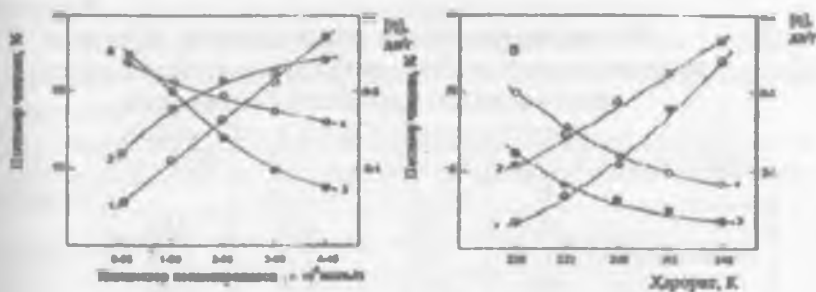
Ҳарорат 323 К дан 353 К гача ортганда тавсифий қовушқоқликни сезиларли даражада камайиши инициатор парчаланиш тезлиги ортиши билан тушунтирилади, бунда тегишлича эркин радикаллар концентрацияси ортади. Бу ўз навбатида занжир узилиш тезлигини ортишига олиб келади. натижада полимер молекуляр массаси камаяди (4.14-расм). Олинган натижалар асосида қуйидаги тенглама ёрдамида полимерланиш жараёни кинетик кўрсаткичлари аниқланди:

$$V_0[M_0] = (f \cdot K_{\text{расм}})^{0,5} \cdot (K_p/K_t^{0,5}) \cdot [\text{ДАК}]^{0,5}$$

Бу ерда V_0 – полимерланишнинг бошланғич тезлиги, моль л.с.

$K_{\text{расм}}$, $K_{\text{т}}$ и $K_{\text{парчаланан}}$ – занжир ўсиш, узилиш тезлиги ва инициатор парчаланиш константалари; f - иницирлаш самарадорлиги.

Инициатор бўйича реакция тартибининг 0,5 га тенглиги занжир узилиши радикаллар рекомбинацияланиши ҳисобига амалга ошишидан далолат беради. $K_{\text{расм}}$ ($12 \cdot 10^{-6} \text{ } ^{\circ}\text{C}$)[60] ва $f = 0,57$, ҳамда V_0 қийматидан фойдаланиб $K_p/K_t^{0,5}$ константалар нисбатини 333, 343 и 353 К ҳароратлар учун аниқланди (4.5-жадвал).



Расм- 4-14. Полимер ҳосил бўлиш даражасини (1,2) ва полимер эритмасы тавсифий қовушқоқлигини (3,4) инициатор концентрацияси (а) ва ҳароратга (б) боғлиқлиги. БОМЭМАК (1,3) ва 6-Br-БОМЭМАК (2,4). Полимерланиш вақти 60 мин. $C_m=0,5$ моль/л; $C_n=0,005$ моль/л.

$K_p/K_0^{0.5}$ нисбат қийматини аниқ ҳисобланганлигини текшириш учун ингибитор гидрохиноннинг турли концентрацияларида метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари радикал полимерланиши катор тажрибалар ўтказилди.

Аниқландики, метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари радикал полимерланиш жараёни ДАК иштирокида гидрохинон турли концентрациясида чизикли тавсифга эга, полимерланиш стационар тезлиги индукцион даврдан сўнг амалда ингибирланмаган полимерланиш тезлигига тенг (4.15-расм). Олинган натижалар қўлланилаётган ингибитор гидрохинон самарадорлиги етарлича эканлигидан далолат беради.

Полимерланиш умумий тезлик тенгламасидан метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари радикал полимерланиш иницирлаш тезлигини билган ҳолда $K_p/K_0^{0.5}$ нисбатни ҳисоблаш мумкин. $V_{\text{умумий}} = V_{\text{иницирлаш}} (K_p/K_0^{0.5}) [M] [ДАК]^{0.5}$

Иницирлаш тезлиги кинетик эгри чизиги стационар соҳаси занжир узилиш тезлигига тенг, $V_{\text{иницирлаш}} = V_{\text{узр}}$.

Полимерланишнинг ингибирлаш вақтини гидрохинон концентрациясига боғлиқлиги тажрибалар йўли билан аниқлаш натижалари 6-жадвалда келтирилди. 333 К ҳароратда $K_p/K_0^{0.5}$ топилган қиймати ҳисобланган қийматга жуда яқин, бу синтез

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари
полимерланиш тезлик константаси ва фаолланиш
энергиясининг ҳароратга боғлиқлиги
 $C_m = 0,5$ моль/л; $C_n = 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л.

Мономерлар	Ҳарорат, К	Полимер унуми, %	$V \cdot 10^6$ моль / л.с	$K \cdot 10^4, C^{-1}$	E_a КДж/моль
БОМЭМАК	323	3,8	2,92	3,82	69,63
	333	6,4	5,06	6,56	
	343	11,8	9,16	2,02	
БОТМЭМАК	333	3,4	28,33	11,91	84,60
	343	6,2	52,48	22,12	
	353	8,3	69,16	29,15	
БТОМЭМАК	333	0,8	6,59	6,99	84,57
	343	2,8	24,14	25,54	
	353	6,0	49,99	52,95	
БТТМЭМАК	333	2,71	22,53	23,84	77,44
	343	3,29	44,09	47,21	
	353	9,53	78,99	78,98	

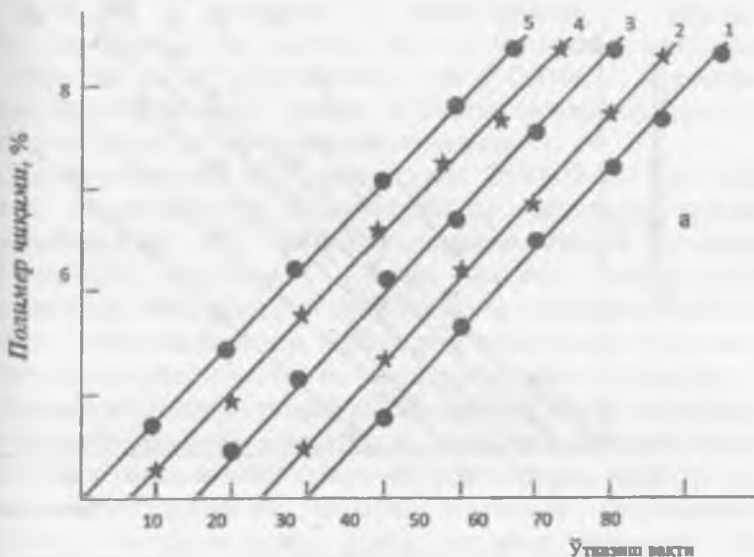
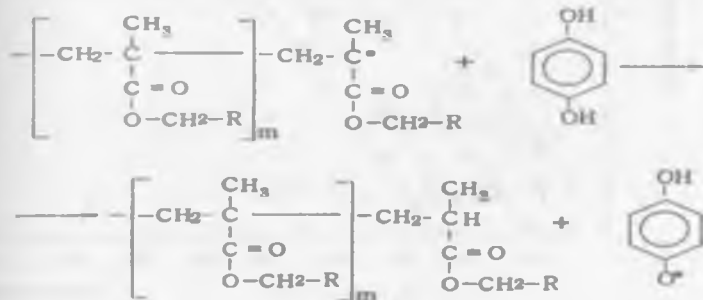
Диоксанда метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари
полимерланиш кинетик кўрсаткичлари ва шароити
 $[M] = 0,5$ моль/л, $[ДАК] = 3,79 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[In] = 0,02 - 0,15$
моль/л

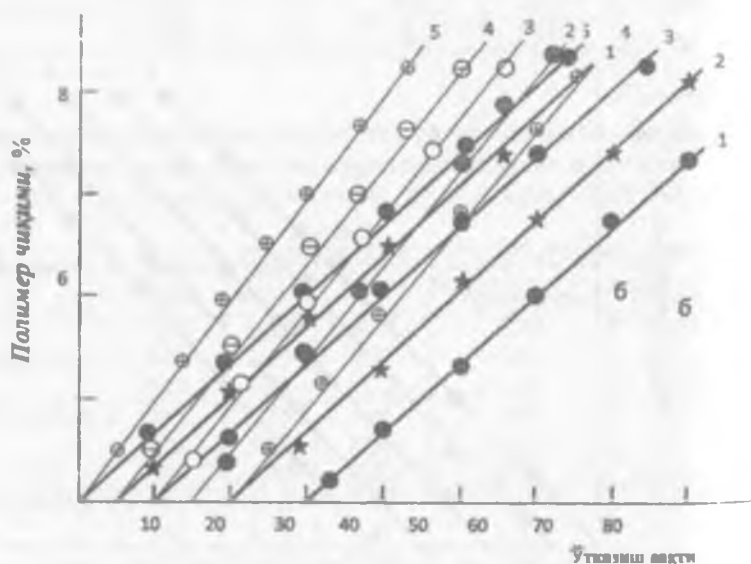
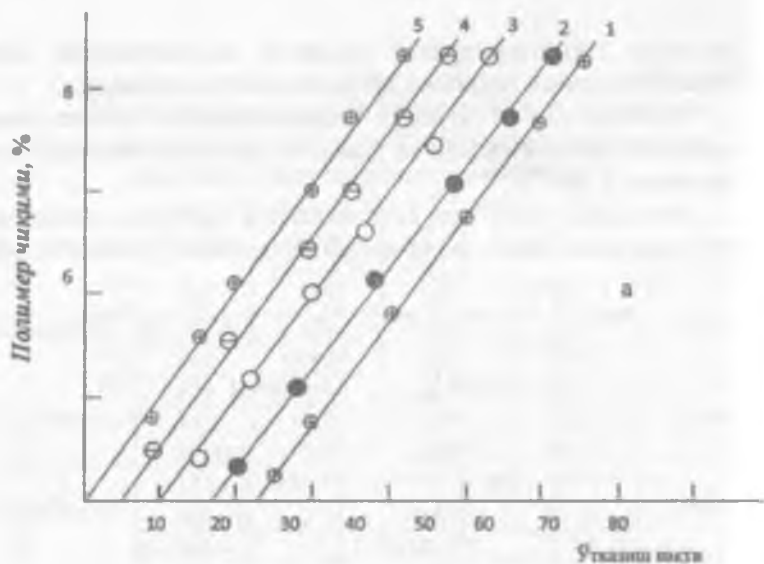
Мономер	Ҳаро- рат, К	$V_0 \cdot 10^3$ моль/л	$V_0 / [M_0]$ $10^3 C^{-1}$	$K_p / K_0^{0,5} 10^4 M^{0,5} \text{ моль}^{0,5} C^{0,5}$	
				Ҳисобланган	Топишган
БОМЭМАК	333	0,25	6,25	2,46	2,57
	343	2,17	9,32	3,34	3,98
	353	4,57	13,25	4,27	4,35
БОТМЭМАК	333	2,85	5,66	9,69	9,85
	343	5,24	10,49	17,95	18,73
	353	6,92	13,83	23,66	23,96
БТОМЭМАК	333	1,65	3,17	1,68	1,77
	343	3,30	6,43	3,35	4,19
	353	6,69	12,99	6,84	6,79
БТТМЭМАК	333	1,83	3,49	1,87	1,93
	343	3,71	7,16	3,80	4,39
	353	6,59	12,69	6,74	6,83

қилинган мономерларнинг радикал полимерланиш кинетик кўрсаткичларини ҳаққоний тўғрилигини тасдиқлайди.

Семихинон таъсирлашув самарадорлигида кучсиз реакцион қобилият намоён қилади ва ўсаётган радикалга бирикиб кинетик занжирни узади.

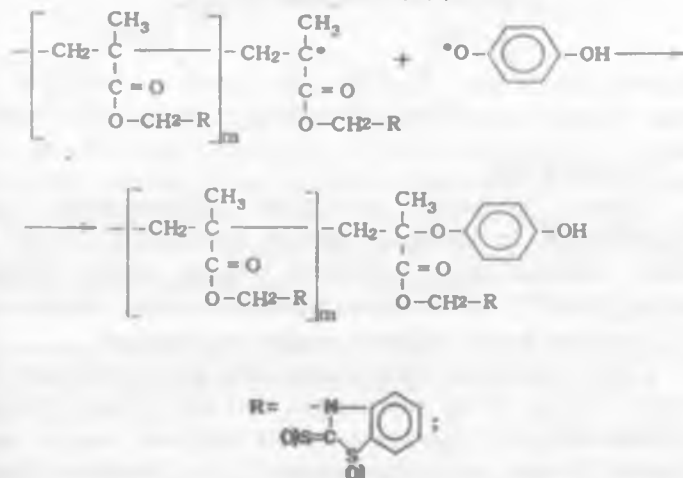
Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари иницирланган полимерланишнинг ингибирлаш механизми қуйидагича боради:





Расм- 4-15. Диоксан эритмасида турли ингибитор гидрохинон концентрациясида полимер ҳосил бўлиш даражасининг вақтга боғлиқлиги.

$C_m = 0,5$ моль/л, $C_n = 5,57 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 333$ К. БОМЭМАК (1-3,5,7) (а); БОТЭМАК (4,6,8-10) (а); БТОЭМАК (1-4,6) (б); БТТЭМАК (5,7-10) (б).

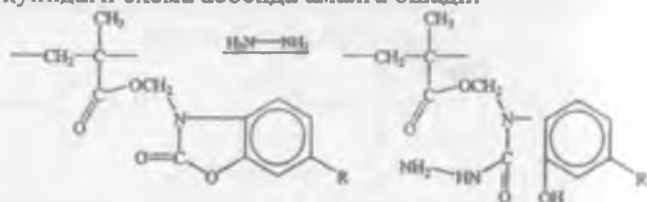


Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари гомополимерлари оқ рангли кукун, бензолда, диоксанда, хлороформда, метиленхлоридда ва бошқа хлорланган углеводородларда яхши эрийди, тўйинган углеводородларда ва куйи спиртларда, шунингдек сувда эримайди.

Гомополимерлар ИҚ- спектридаги $750\text{--}800\text{ см}^{-1}$ ютилиш соҳаси гетероҳалқага конденсирланган ароматик ҳалқага тегишлидир. 1735 см^{-1} интенсив ютилиш соҳаси метакрил фрагментдаги карбонил гуруҳи валент тебранишини тавсифлайди. Метил гуруҳи деформацион тебраниши 1470 ва 1480 см^{-1} ютилиш соҳасига, шунингдек тегишлича N-C боғининг валент тебраниши $1050\text{--}1140\text{ см}^{-1}$ ютилиш соҳасида кузатилади.

Бензоксазолонга ва унинг тўйинмаган (мет)акрил ҳосилалари ва гомополимерларига алифатик ва ароматик аминлар теъсир қилдирилса, оксазолинон ҳалқаси очилади. Шундан келиб чиққан ҳолда, синтез қилинган метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари гомополимерлари билан гидразин реакцияси кўп функционалли полимерлар олишда катта қизиқиш уйғотди. Бу реакция ёрдамида сувда эрийдиган полимерлар олинди, улар занжирдаги фаол ён гуруҳи ҳисобига турли металл ионлари

билан комплекс ҳосил қилади. Оксазолинон ҳалқаси ҳосил бўлиши қуйидаги схема асосида амалга ошади:



бу ерда $R=H$;

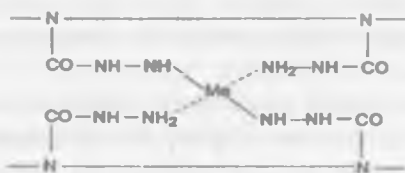
Синтез қилинган маҳсулот ИҚ-спектрида дастлабки ПБОМЭМАК га нисбатан фарқли равишда 1725 см^{-1} ютилиш соҳаси метакрилдаги карбонил гурухи валент тебранишига, ҳамда $3306\text{--}3335\text{ см}^{-1}$ ютилиш чизиклари фенол бирикмаларидаги ОН гуруҳини валент тебранишларига мос келади.

Синтез қилинган полигидразидлар фаол гуруҳлари ҳисобига турли оралик ўтиш металлари ионлари билан таъсирлашиш қобилиятига эга. Комплекс ҳосил қилувчи юқори молекуляр бирикма ўзида ҳам полимерларни, ҳам комплекс бирикмалар хоссаларини мужассамлаштиради.

Маълумки, етарлича кўп сондаги анологик моддалар, шундай ўзига хос хоссага эга бўлиб, улар юқори термо- ва нурга барқарорлик, каталитик фаоллик, оксидланиш-қайтарилиш ва ион алмашилиш хоссаларини намоён этади.

Кўрсатилганларга боғлиқ ҳолда, икки валентли металллар билан полимер комплекс бирикмаларни синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини ўрганиш ҳамда уларни саноат полимер материаллари учун барқарорлаштирувчи сифатида қўллаш муҳим аҳамиятга эга. ПБОМЭМАК га гидразингидрат таъсир қилдириш йўли билан олинган полимерлар ўз тузилишида электродонор азот атомини сақлаши ҳособига икки валентли металл тузлари (Cu^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2}) билан ички комплекс бирикмаларни ҳосил қилади.

Полимер комплекслар полимернинг сувдаги эримасига ҳисобланган миқдордаги икки валентли металл тузларини хона ҳароратида таъсир қилдириб олинади:



Бу комплекслар аморф кукун бўлиб, улар сувда эримайди, уларнинг термобарқарорлигини дифференциал-термик анализ усулида парчаланиш ҳарорати бўйича аниқланди. Изланиш натижаларига асосан, бошқа эритувчиларга нисбатан сув-этанол муҳитида полимерларнинг ички комплекс бирикмалари ҳосил бўлиш реакцияси тез боради. Олинган маҳсулотлар етарлича термобарқарорлик намоён этади (4.7-жадвал).

Жадвал-4.7.

Полимер унуми ва парчаланиш бошланиш ҳароратини полимер комплекслар олиш шароитига боғлиқлиги

Дастлабки реагентлар	Муҳит	Вакт, мин	Унум, %	$T_{\text{парч}}^{\circ}\text{K}$
ПБОМЭМАК + ГТ + Cu	Этанол-сув	20	85	475
ПБОМЭМАК + ГТ + Co	Этанол-ацетон	15	73	450
ПБОМЭМАК + ГТ + Ni	сув	15	80	465

Синтез қилинган полимер комплекслар тузилиши ИҚ – спектроскопия усулида ўрганилди. Спектрал маълумотларга асосан, 3400 см^{-1} ютилиш соҳаси NH –гуруҳи валент тебранишларига, $1300\text{--}780\text{ см}^{-1}$ соҳа полимер макромолекуласидаги азот атомига металл бирикканлигини ифодалайди (π – электронлар ҳисобига). ПБОМЭМАК асосий ва узунлиги катта чокланган занжири ҳисобига ҳосил бўлган бир неча турли конформациялар ИҚ-спектрада кузатилди, натижада қатор бебаҳо хоссаларни намоён қилувчи ички комплекс бирикмалар полимер макромолекуласида ҳосил бўлди.

Шундай қилиб, метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари радикал полимерланишини ўрганиш натижасида аниқландики, турли органик эритувчилар муҳитида радикалли инициаторлар иштирокида улар енгил полимерланади ва жараён автокаталитик тавсифга эга. Полимерланиш кинетикаси ва полимер ҳосил бўлиш жараёнига турли омиллар таъсирини ўрганиш мономер ва

инициатор бўйича реакция тартибини, шунингдек, жараёнинг фаолланиш энергиясини аниқлашга имкон беради.

4.3. (Мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирларининг турли винил мономерлар билан сополимерланиши

Метакрил мономерлар гетероҳалқали ҳосилалари билан метилметакрилат ва стиролнинг ўзаро полимерланишидан бебаҳо физик-кимёвий хоссаларга эга бўлган янги сополимерларни синтез қилиш мумкин. Бу термо- ва юруғликка барқарор полимерлар синтезида макромолекуладаги гетероҳалқали фрагмент азот-, кислород-, галоген- ва олтингугурти ҳисобига йўналтирилган кимёвий модификациялашни амалга оширишга имкон беради [66,67].

Турли гетероҳалқали ғуруҳ сақлаган термо- ва нурга барқарор полимерларни синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини ўрганиш юқори молекуляр бирикмалар кимёсининг муҳим йўналишларидан бири ҳисобланади.

Антиоксидант ғуруҳли (мет)акрил кислота гетероҳалқали эфирлари бўғинларини сополимер макромолекуласига киритиш уларни сополимерлаш йўли билан комплекс хоссали экологик тоза полимерларни олишга, ҳамда енгил саноат, тиббиёт, қишлоқ ҳўжалиги каби қатор саноат тармоқларида илмий-амалий муаммоларни ечишга имкон беради.

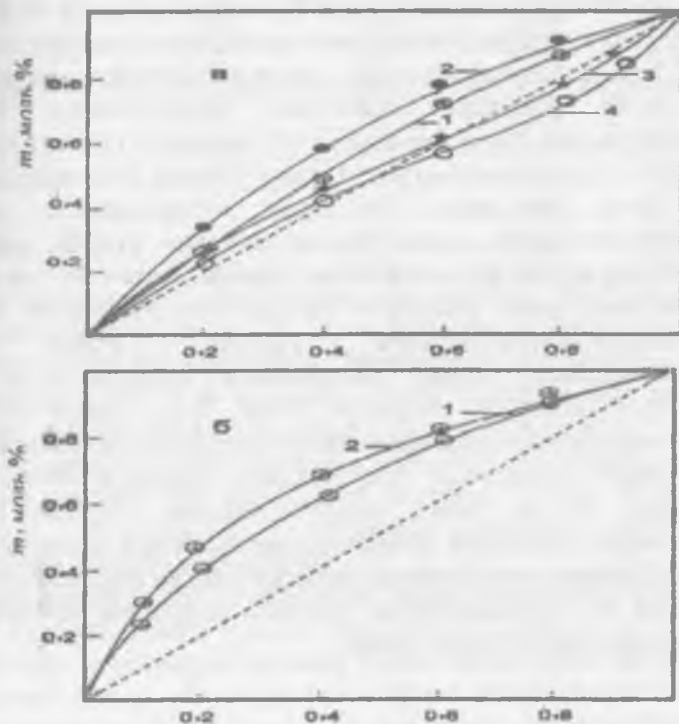
(Мет)акрил кислота гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стирол асосида сополимерларни олиш илмий ва амалий нуқтан назардан қизиқарлидир. ҳозирги вақтда бу етарлича ўрганилмаган.

(Мет)акрил кислота гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стиролнинг радикал сополимерланиши ўзига ҳослиги ушбу бўлимда келтирилди [68,69,70].

Бу мақсад учун дастлабки бирикма сифатида қуйидаги мономерлар танланди: акрил кислотаси бензоксазолтионилметилен эфири (БОТМЭАК), метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен эфири (БОТМЭМАК), метакрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири (БОМЭМАК), метилметакрилат ва стирол.

(Мет)акрил кислота гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стиролнинг радикал сополимерланишини ўрганиш шуни кўрсатдики, полимер унумининг дастлабки мономерлар концентрацияси нисбатига, ҳароратга, эритувчи табиати ва реакция давомийлигига боғлиқлиги жараённинг миқдорий қонуниятларини аниқлашга имкон берди.

Дастлабки мономерлар аралашмаси таркибининг сополимер таркибига таъсирини аниқлаш мақсадида мономерлар концентрацияси йиғиндиси 0,8 моль/л турли моляр нисбатларида ва инициатор $[ДАК] = 3 \cdot 10^{-3}$ моль/л концентрацияси бўлганда реакция амалга оширилди. Соплимер таркиби ва мономерлар нисбий фаоллик константалари кам ҳосил бўлиш даражасида аниқланди, азот миқдори эса элемент таҳлили ёрдамида топилди.



Расм-4.16. Соплимер таркибининг дастлабки мономерлар нисбатига боғлиқлиги. Эритувчи бензол. $T = 343$ К.

1- метакрил кислотаси бензоксазолтионил эфири (а); стирол билан

2- метакрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири (а); стирол билан,

3- метакрил кислотаси бензоксазолтионил эфири (а); метилметакрилат билан,

4- метакрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири (а); метилметакрилат билан,

1-акрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири (б); стирол билан

2-акрил кислотаси бензоксазолтионил эфири (б); стирол билан

Расм-5.16 дан кўриниб турибдики, азеотроп сополимер ҳосил бўлиши метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен эфири бўғинлари миқдори 59 моль %, метакрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири бўғинлари миқдори 54,8 моль. % бўлганда кузатилди, сўнгра метилметакрилат миқдори ортди.

Бу сополимерланишда метилметакрилат молекуласига нисбатан (мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари молекулалари катта фаолликка эга эканлиги билан изоҳланади. Стирол ҳолида азеотроп нукта ҳосил бўлиши кузатилмайди.

Бунга (мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари молекулаларидан ҳосил бўлган радикал стирол радикалига нисбатан юқори фаоллиги сабаб бўлади. Расм-4.16 дан кўриниб турибдики, акрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири ва бензоксазолтионилметилен эфирини стирол билан сополимерлари таркиб диаграммаси тегишли эгри чизиги азеотроп чизигидан юқоридан ўтади, бунда ҳамма ораликдаги дастлабки мономерлар аралашмаси нисбатида сополимер таркиби (мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари бўғини билан бойийди. Бу шу билан тушунтириладики, стиролга нисбатан (мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари молекуласи анча фаол бўлгани учун ўсаётган кинетик занжир охиридаги мономер бўғини «ўз» радикалини ва «бегона» радикални, айниқса фақат «ўз» радикалини бириктиради.

(Мет)акрил кислотаси гетероҳалкали эфирлари билан метилметакрилат сополимерлар таркибини дастлабки мономерлар нисбатига боғлиқлиги $C_m=0,8$ моль/л, $C_n=0,005$ моль/л, $T=343K$

Мономерлар дастлабки нисбати, %		Сополимер унуми, %	Азот микдори, %, Кельдал бўйича	Сополимер таркиби моль, %	
M ₁	M ₂			M ₁	M ₂
1	2	3	4	5	6
метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилден эфир - метилметакрилат					
10	90	6,5	1,63	14,55	85,45
20	80	6,8	2,75	28,53	70,47
30	70	7,4	3,26	37,43	62,57
50	50	7,2	4,26	56,71	43,29
70	30	6,4	4,58	66,45	33,55
90	10	7,5	5,25	86,74	14,26
метакрил кислотаси бензоксазолонилметилден эфир - метилметакрилат					
10	90	7,75	1,73	14,79	85,21
20	80	8,03	2,79	27,01	72,99
30	70	9,44	3,56	38,41	61,59
50	50	9,71	4,47	56,60	43,39
70	30	7,13	4,84	81,10	18,90
90	10	10,7	5,54	83,53	16,47

Сополимерланиш константаларини ҳисоблаш Майо-Льюиса дифференциал тенгламаси [71,72] ва Езриелев ва Роскин аналитик усулида [73,74] ҳисобланди. Келтирилган сополимерланиш константалари МКГЭ ва метилметакрилат ҳолида бирдан кичик, бу азеотроп ҳосил бўлишидан далолат беради (4.9-жадвал).

Сополимерланиш константалари киймати икки турдаги ҳосил бўлаётган радикал ўз мономерига нисбатан бегона мономер билан тез таъсирлашади, сополимерда мономер бўғинлари алмашилиши эффе́кти кузатилади.

Бундай ҳо́дисанинг сабабларидан бири мономерлар ва радикаллар қутбланганлиги турлича эканлигидир. Маълумки, сополимерланиш реакциясида занжир ўсиши фақат қайси ҳолдаки, агар ҳосил бўлган охи́рги радикал фақат ўз мономер билан таъсирлашмасдан, балки бегона мономер билан ҳам таъсирлашади.

(Мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан
стирол сополимерлар таркибини дастлабки мономерлар
нисбатига боғлиқлиги

$C_m = 0,8$ моль/л, $C_u = 0,005$ моль/л, $T = 343$ К

Мономерлар дастлабки нисбати, %		Сополимер унуми, %	Азот микдори, % Кельдал бўйича	Сополимер таркиби моль, %	
M ₁	M ₂			M ₁	M ₂
метакрил кислотасибензоксазолтионилметилден эфир – стирол					
10	90	6,2	1,91	17,27	82,73
20	80	6,0	3,16	33,32	66,68
30	70	7,1	3,92	45,98	54,02
50	50	7,8	4,70	62,32	37,68
70	30	8,0	5,67	78,58	21,42
90	10	6,2	5,59	87,05	12,95
акрил кислотаси бензоксазолтионилметилден эфир - стирол					
10	90	6,8	1,83	16,76	83,23
20	80	6,5	2,96	31,69	68,21
30	70	7,5	3,60	42,75	57,25
40	60	6,9	4,10	52,93	47,07
50	50	7,8	4,43	60,81	39,18
60	40	7,4	4,75	69,40	30,60
70	30	6,7	5,07	79,30	20,70
80	20	6,3	5,24	85,12	14,88
90	10	7,2	5,48	94,13	5,870
1	2	3	4	5	6
акрил кислотаси бензоксазолонилметилден эфир - стирол					
10	90	5,3	2,11	18,96	81,04
20	80	6,7	3,44	35,62	64,38
30	70	7,5	3,97	43,76	56,24
50	50	8,3	4,97	62,39	37,61
70	30	8,0	5,67	78,58	21,42
90	10	9,2	6,19	93,55	6,450
метакрил кислотаси бензоксазолонилметилден эфир - стирол					
10	90	7,48	2,19	20,39	79,61
20	80	7,75	3,18	39,44	76,56
30	70	8,05	3,90	45,25	54,85
50	50	8,08	4,81	63,91	36,09
70	30	8,47	5,40	80,28	19,62
90	10	8,23	5,87	92,25	7,75

МКГЭ ва стирол учун топилган сополимерланиш константалари қиймати шунинг кўрсатдики, сополимерланиш реакциясида нисбатан фаол компонент (мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари ҳисобланади (4.9-жадвал). Шунинг учун, сополимер таркибини аниқлайдиган омил биринчи навбатда, мономерлар ва улар радикалларининг реакция қобилиятидир.

Мономер тузилиши ва реакция қобилияти орасидаги боғланиш стеретик, резонанс ва кутбланиш эффектлари билан аниқланади [75]. Резонанс ва кутбланиш эффектлари баҳолаш учун нисбатан кенг тарқалган Алфрей ва Прайс таклиф қилган ярим миқдорий схема Q-е ишлатилади [76,77]. Сополимерларнинг таркиби ва тузилишини баҳолаш учун мономерларни нисбий фаоллик константалари, r_1 и r_2 ҳисобланган қийматлари ҳамда солиштирма фаоллик ва кутбланганлик кўрсаткичлари аниқланди (4.10-жадвал).

Жадвал-4.10

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стиролнинг сополимерланиш кўрсаткичлари

Мономерлар	r_1	r_2	$r_1 r_2$	$1/r_1$	$1/r_2$	Q_1	e_1
БОТМЭМАК-ММА	0,82	0,51	0,420	1,220	1,960	0,9900	-0,530
БОМЭМАК-ММА	0,85	0,49	0,420	1,180	2,040	0,6000	1,3400
БОТМЭАК-стирол	1,48	0,42	0,621	0,670	2,380	3,9700	-0,110
БОТМЭМАК-стирол	1,36	0,52	0,700	0,735	1,923	0,3296	0,2928
БОМЭАК-стирол	1,42	0,44	0,624	0,700	2,270	3,9300	-0,114
БОМЭМАК-стирол	1,50	0,41	0,615	0,670	2,430	1,1700	-0,100

Ҳисобланган сополимерланиш константалари қиймати шунга гувоҳлик берадики, метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари бўғини билан тугайдиган макрорадикал, метилметакрилат ва стиролга нисбатан ўз мономерлари билан фаол таъсирлашадиги $r_1 > 1$; $r_2 < 1$ ($r_1 \cdot r_2 < 1$), бу сополимер занжирида мономер бўғинлари кетма-кет тақрорланишга мойил эканлигини билдиради.

Олинган сополимерланиш константалар асосида ушбу схема ёрдамида солиштирма фаоллик омили (Q_1) ва радикалга бириккан маҳсулот кутбланганлиги (e_1) ҳисобланди. Метилметакрилат учун Q_2 ва e_2 қийматлари стирол билан сополимерланиш натижасидан олинди, улар тегишлича 0,74 ва 0,40 қийматларга

тенг. Жадвал 4-10 дан кўриниб турибдики, полиметилметакрилат структурасига метакрил кислотаси гетерохалқали эфирлари киритилиши билан Q ва e қийматлари ортади. Кутбланувчанлик ортиши, гетерохалқали гуруҳни электродонор тавсифи ва мономердаги кўш боғ кутбланганлигини ортиши билан аниқланади.

Метакрил кислотаси гетерохалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерлари интеграл таркиби Абкин тенгламаси асосида ҳисобланди [78,79].

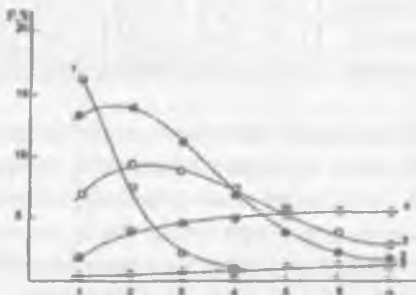
$$M_1 / M_1^0 = (M_2 / M_2^0)^K$$

$$K = r_1 M_1^0 / M_2^0 + 1 / r_2 + M_1^0 / M_2^0$$

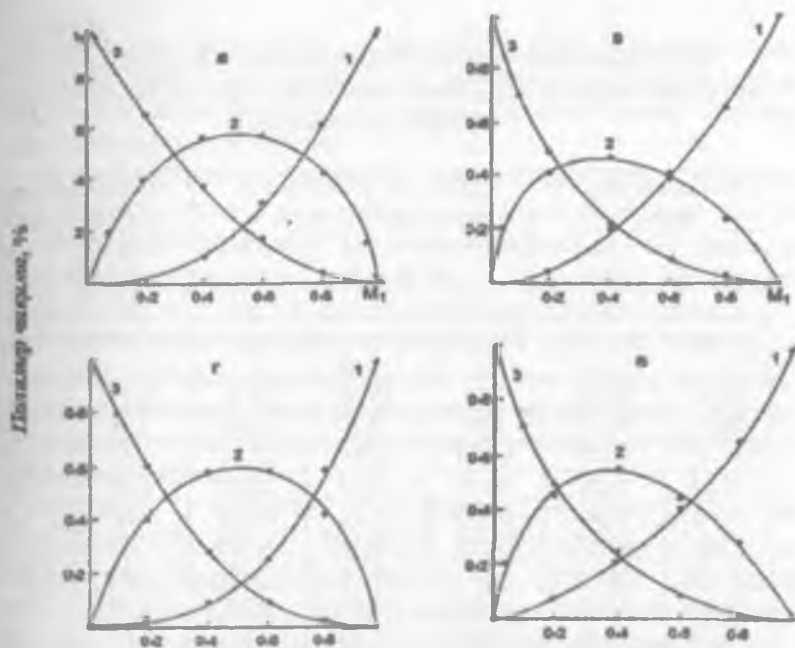
M_1 , M_2 , K қийматларини билган ҳолда M_2 га қийматлар бериб, M_1 ни тенглама бўйича ҳисоблаш мумкин. Сополимердаги M_1 мономернинг моль қисми қуйидаги формула бўйича ҳисобланди:

$$M_1^1 = M_1^0 - M_2 \cdot (M_1^0 - M_1) \cdot (M_2^0 - M_2)$$

Сополимернинг ҳисобланган интеграл таркиби 4.17-18-расмларда тасвирланган, ундан кўриниб турибдики, дастлабки аралашманинг ҳамма мономерлар таркибида чуқур ўзгаришлар кўпайди, у сополимерланиш давомида бир неча бор ўзгарди. Дастлабки аралашма таркиби азеотроп нуқтада сополимер таркибига яқинлашиши сополимер куп ҳосил бўлганда ҳам ўзгармади.



Расм.4-17. Турли мономерлар нисбатида БОТМЭМАК ва стирол сополимерида БОТМЭМАК бўғини ички молекуляр тақсимланиши эгри чизиқлари. Мономерлар моль нисбати: 1- 10:90; 2- 30:70; 4- 50:50; 5- 70:30; 5- 90:10.



Расм-4.18. Сополимер "оний" таркибидаги АА (1), АВ+ВА (2), ВВ (3) диадалар мол миқдорининг қуйидаги тизимлар учун мономерлар аралашмаси таркибига бовлиқлиги:

а)-Метакрил кислотаси бензоксазолониметилен эфири-метилметакрилат;

б)-Метакрил кислотаси 6-бромбензоксазолониметилен эфири-метилметакрилат

в)-Метакрил кислотаси бензоксазолтиониметилен эфири-метилметакрилат

г)-Метакрил кислотаси бензоксазолониметилен эфири-стирол

д)-Метакрил кислотаси 6-бромбензоксазолониметилен эфири-стирол

е)-Метакрил кислотаси бензоксазолтиониметилен эфири-стирол

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари (M_1) билан метилметакрилат (M_2) сополимерида структураларнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги

Сополимер таркиби моль, %		Диадалар ҳосил бўлиш эҳтимоллиги, моль, %			Кетма-кетликни ўртача узунлиги	
m_1	m_2	M_1-M_1	M_1-M_2 ; M_2-M_1	M_2-M_2	L_{m_1}	L_{m_2}
1	2	3	4	5	6	7
<i>метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилден эфири- метилметакрилат</i>						
14,55	85,45	2,56	19,05	59,32	1,13	4,11
28,76	70,47	8,57	27,30	36,61	1,31	2,34
37,43	62,57	13,33	29,59	27,46	1,45	1,93
45,38	54,62	20,72	30,34	18,58	1,68	1,61
56,11	43,29	29,94	29,11	11,83	2,03	1,41
57,33	42,67	34,12	28,10	9,67	2,21	1,34
66,45	34,55	38,72	26,76	7,73	2,45	1,28
72,83	21,17	49,27	23,09	4,52	2,75	1,16
86,74	14,26	68,65	14,82	1,33	5,63	1,09
<i>метакрил кислотаси бензоксазолонилметилден эфири- метилметакрилат</i>						
14,79	85,21	3,11	21,10	54,68	1,15	3,59
27,01	72,99	4,92	29,57	35,95	1,17	2,22
38,41	61,59	16,31	30,75	22,19	1,53	1,72
56,61	43,49	30,20	26,24	9,40	2,08	1,35
81,10	18,90	33,02	17,38	1,82	2,98	1,10
83,53	16,47	67,37	15,63	1,39	5,31	1,00

Занжир бўйлаб элементар бўғинларнинг тарқалиш тартиби сополимер хоссаларига катта таъсир кўрсатади. Сополимерланиш константалари кўпайтмаси қиймати тартибли тақдорланган бўғинга эга маҳсулотлар ҳосил бўлишида мономерлар мойиллигини кўрсатади. Бинар тизимда мономерлар сополимерланишида бинар маҳсулот полимер занжири қуйидаги M_1-M_1 ; $-M_1-M_2$ ва $-M_2-M_1-$; $-M_2-M_2-$ боғларга эга бўлади. Макромолекуладаги ҳар бир боғнинг ҳосил бўлиш эҳтимоллиги жараёндаги занжир ўсиши умумий тезлиги ифодаловчи тегишли элементар реакциялар солиштирма оғирлиги билан аниқланади. Топилган сополимерланиш константалари қийматидан келиб

чиққан ҳолда Уолл [80] ва Медведев [81] формулаларидан сополимернинг бошланғич ва азеотроп таркиби учун макромолекулада иккила мономер бўғинларининг тақсимланишини ҳисоблаш мумкин.

Сополимерланиш жараёнида азеотроп сополимер учун ҳар бир боғнинг эҳтимоллик қиймати ўзгармайди. Медведев ва Абкин формуласидан МКГЭ билан метилметакрилат азеотроп сополимери структураси ҳисобланди (4.12-жадвал). Боғларнинг фозини билган ҳолда Lm_1 ва Lm_2 бўғинлар узунлиги топилди.

4.12 ва 4.13— жадваллардан кўриниб турибдики, реакцияон аралашмада МКГЭ миқдори ортиши билан $-M_1-M_2-$ ва $-M_2-M_1-$ боғлар ҳосил бўлиш эҳтимоллиги дастлаб ортади сўнгра камаяди. Энг кўп юқори такрорланиш сополимер таркиби 45, 54, 56 моль % бўлганда кузатилди.

Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерланишида «оний» ва «ўртача» сополимер таркиби ўзгаришида конверсия учламчи графикда ҳосил бўлиш даражаси ва дастлабки мономерлар аралашмаси функцияси (M_2) га боғлиқ ҳолда ўзгаради. Бунда жараён бошида макромолекула метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари бўғинлари билан бойийди.

Юқори конверсияда метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари бўғинлари улуши макрозанжирда «оний» сополимер таркиби камаяди ва юқори ҳосил бўлиш даражасида занжир асосан иккинчи компонентдан ташкил топади. «ММК-1» дастури бўйича Монте-Карло усулида сополимер макромолекула тузилишини моделлаштириш натижалари яхши тасвирий ифодаланади, бунда «ўртача» таркиби (F) дастлабки мономерлар аралашмаси таркиби қийматига ҳамда бошланғич «оний» сополимер таркибига кўпроқ барабар яқинлашади.

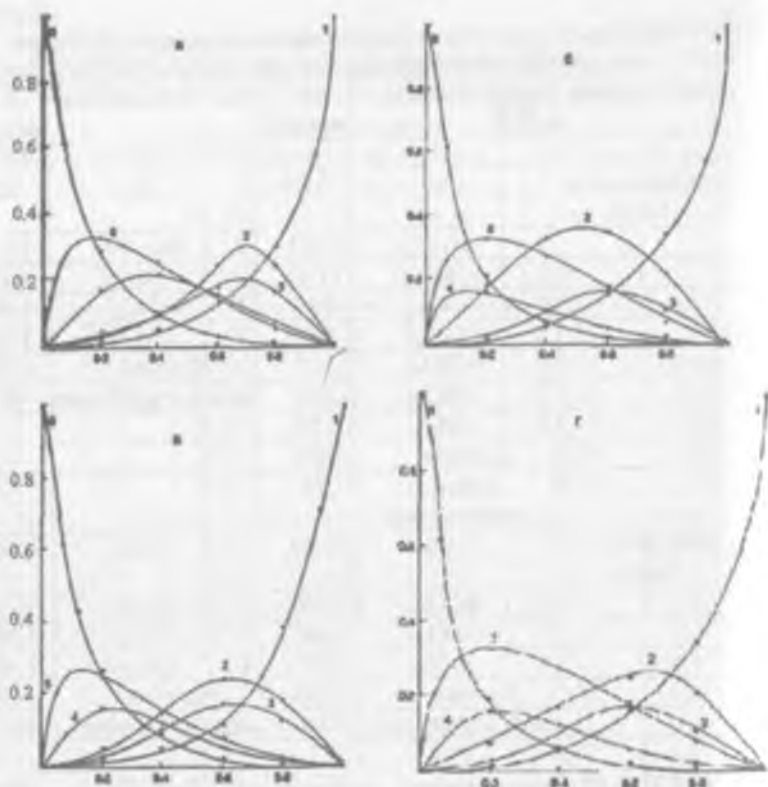
**Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфир (M_1) билан
стирол (M_2) сополимерларида структуралар ҳосил бўлиш
эҳтимолиги**

Сополимер таркиби моль, %		Диадалар ҳосил бўлиш эҳтимолиги моль, %			Кетма-кетликни ўртача узунлиги	
m_1	m_2	M_1-M_1	M_1-M_2 ; M_2-M_1	M_2-M_2	L_{m_1}	L_{m_2}
1	2	3	4	5	6	7
<i>метакрил кислотаси бензоксазолонииметилен эфир – стирол</i>						
17,27	82,73	7,15	24,14	46,57	1,31	3,01
33,32	66,68	20,68	27,93	23,46	1,74	1,84
45,98	54,02	34,62	26,65	13,17	2,03	1,49
62,32	37,68	51,99	21,29	5,40	3,44	1,25
78,58	21,42	82,84	8,30	0,52	10,98	1,06
87,05	12,95	89,47	5,17	0,18	18,30	1,03
<i>метакрил кислотаси бензтиазолонииметилен эфир – стирол</i>						
16,75	83,23	5,63	20,58	53,18	1,27	3,56
31,96	68,29	16,82	26,65	29,87	1,63	2,12
42,75	57,25	27,35	26,94	18,76	2,01	1,69
52,93	47,07	38,31	25,05	11,58	2,53	1,46
60,81	39,81	47,47	22,49	7,54	3,11	1,34
69,40	30,60	57,24	18,78	4,31	4,08	1,23
79,30	20,70	70,92	13,61	1,85	6,21	1,14
85,12	14,88	78,82	10,12	0,92	8,78	1,09
94,13	5,87	91,47	4,14	0,13	23,09	1,03
<i>акрил кислотаси бензоксазолонииметилен эфир – стирол</i>						
18,96	81,04	7,88	23,73	44,64	1,33	2,88
35,62	64,38	21,94	27,92	22,21	1,78	1,79
43,76	56,24	30,10	27,24	15,40	2,11	1,57
62,39	37,61	50,97	21,64	5,74	3,35	1,26
78,58	21,42	71,07	13,64	1,63	6,21	1,12
93,55	6,45	91,02	4,42	0,130	21,59	1,03
<i>метакрил кислотаси бензоксазолонииметилен эфир – стирол</i>						
20,39	79,61	9,6	25,09	40,17	1,38	2,60
39,44	76,56	18,93	27,88	25,41	1,68	1,91
45,25	45,85	33,08	26,77	12,84	1,86	1,33
63,91	36,09	54,33	20,46	4,74	2,77	1,15
80,25	18,72	74,40	18,27	1,23	5,07	1,07
95,25	7,750	93,70	4,62	0,06	21,28	1,00

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари (M_1) билан
метилметакрилат (M_2) сополимери азеотроп структураси

Структураси	F_1	Структураси	F_1 моль, %	F_1	Структураси	F_2 моль, %
1	2	3	4	5	6	7
ОТМЭМАК- ММА	1	$-M_1-$	12,69	1	$-M_2-$	20,9
	2	$-M_1-M_1-$	13,91	2	$-M_2-M_2-$	10,7
	3	$-(M_1)_3-$	11,43	3	$-(M_2)_3-$	4,11
	4	$-(M_1)_4-$	8,37	4	$-(M_2)_4-$	1,40
	5	$-(M_1)_5-$	5,73	5	$-(M_2)_5-$	1,05
	6	$-(M_1)_6-$	3,77	Қолгани		2,84
	7	$-(M_1)_7-$	2,41	Ҳамма структураси		41
	8	$-(M_1)_8-$	0,50			
		Қолгани	0,29			
		Ҳамма структураси	59			
БОМЭМАК- ММА	1	$-M_1-$	12,89	1	$-M_2-$	20,93
	2	$-M_1-M_1-$	13,99	2	$-M_2-M_2-$	10,49
	3	$-(M_1)_3-$	11,44	3	$-(M_2)_3-$	4,05
	4	$-(M_1)_4-$	8,31	4	$-(M_2)_4-$	1,40
		Қолгани	11,94	Қолгани		3,63
		амма структураси	58,5	амма структураси		41,5

“ККИ-1” дастуридан фойдаланиб “оний” ва “ўртача” сополимер таркиби ўзгариши тўғрисидаги маълумотлар 4.19-расмда келтирилди.



Расм-4.19. Соплимер «оний» таркибидаги ААА (1), ААВ+ВАА (2), АВА (3), ВАВ (4), ВВА+ВВВ (5), ВВВ (6) қуйидаги тизимлар учун дастлабки мономерлар аралашмаси таркибига боғлиқлиги.

бензоксазолтионилметилметакрилат-метилметакрилат (а);

бензоксазолтионилметилметакрилат-стирол (б);

6-хлорбензоксазолтионилметилметакрилат-стирол (в);

бензоксазолтионилметилметакрилат-метилметакрилат (г);

Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилден ва бензоксазолтионил-метилден эфирлари билан метилметакрилат тизими учун азеотроп аралашмани «оний» сополимер таркибига боғлиқлигини урта соҳага бўлиш мумкин:

I - $O < M_1 < M_1^*$ (M_1^* - азеотроп таркиб); $m_1 = f(M_1, W)$ боғлиқлик тавсифи метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари билан метилметакрилат тизими учун;

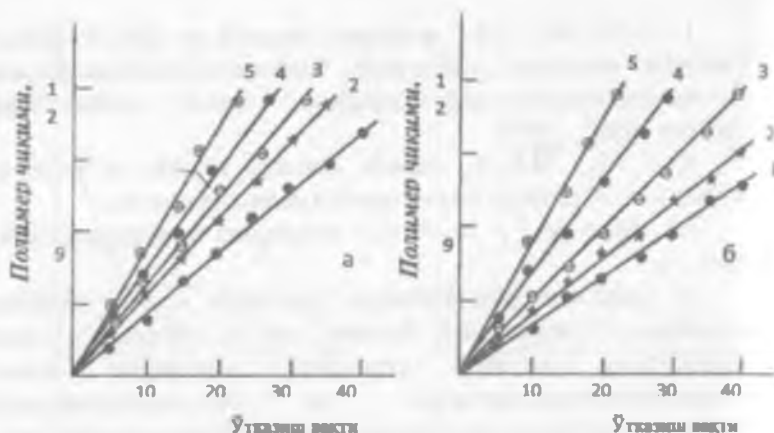
II - $M_1^* < M_1 < 1$, жараён бошида $m_1 < M_1$ ва аксинча, бу курсаткич W ортиши билан симбат равишда ортади;

III - $M_1 = M_1^* = m_1 = m_1^*$ конверсия мономерларга боғлиқ эмас.

Бу сополимерлар занжири тузилиши «оний» мономерлар аралашмаси таркибига боғлиқ ҳолда ўзгаради, занжирда мономерлар бўғини тарқалиши метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари ва стирол сополимерларига нисбатан тартибдир.

Мономерлар аралашмаси эквимолекуляр соҳасида метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари бўғилари такрорланиши занжирда тарқалиши «АВА» турдаги тавсифга эга ва у сополимер ҳосил бўлиш даражасига боғлиқ эмас. Агар сополимер таркиби ва мономерларнинг бириктириш эҳтимоллиги қиймати маълум бўлса, занжирда бўғинлар кетма-кетлигини амалга ошириш эҳтимоллигини аниқлаш мумкин.

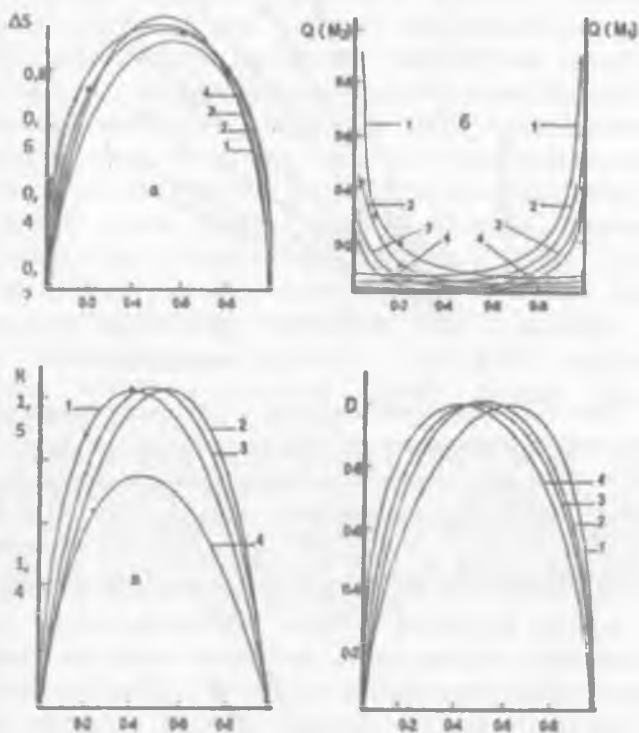
Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари ва стирол сополимерлари учун диадалар кетма-кетлигини дастлабки мономерлар аралашмаси таркибига боғлиқлиги 4.19-расмдан кўриниб турибдики, сополимерланиш «идеал» тизимда боради, бунда ҳамма диад бўғинлар улиши тахминан $AA(P_{11}) \approx BB(P_{22}) \approx AB(P_{12}) \approx BA(P_{21}) = 0,25$ га тенг. Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари билан метилметакрилат сополимерланишида ($r_1 \cdot r_2$ тегишлича 0,420; 0,615 и 0,608), мономерлар аралашмаси таркиби кенг оралигида алмашинишга мойилдир. Мономерларнинг асосий қисми (65 % га яқини) шу бўғинлар аралашмасидан ташкил топган, бунда триадалар кетма-кетлигидан кўриниб турибдики (4.20-расм), асосий функция мономерлар аралашмаси таркиби ҳисобланади.



Расм-4.20. Полимер чиқимининг сополимерланиш вақтига боғлиқлиги. Бензоксазолтионилметилметакрилат-метилметакрилат (а) ва бензоксазолтионилметилметакрилат-стирол (б). Эритувчи диоксан, ҳарорат, К: 1-333, 2- 343, 3- 348, 4-353, 5- 368.

Бу сополимерларда мономерлар аралашмасида метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари миқдори 10- 90 моль % бўлганда АВА ва ВАВ кетма-кетлиги триадалар умумий миқдори 0,6 дан ортмайди.

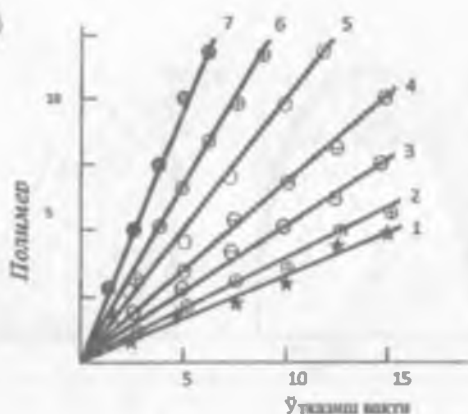
Метакрил кислотаси бензоксазолтионилметилен- ва бензоксазолонилметилен эфирлари ва стирол сополимерлари учун гомотриада куплиги асосан МКГЭ миқдорига боғлиқ. Бу МКГЭ ни юқори фаоллиги ҳамда метилметакрилат ва стирол билан сополимерланишга мойил эканлигидадир. Келтирилган ўртача блоклар узунлигининг (n_1) дастлабки мономерлар аралашмаси таркибидаги МКГЭ бўғинлар миқдорига боғлиқлигидан сополимер макрозанжири нисбатан узун блок ҳосил бўлишини куриш мумкин. Шундай қилиб, мономерлар аралашмасида МКГЭ миқдори ≤ 90 моль.% бўлса, тегишли сополимерда метилметакрилат ва стирол (n_2) блоклари ўртача узунлиги $n \leq 2$, бунда мономер бўғини (n_1) етарлича узун блок ҳосил қилади. Сополимер "оний" таркиби, ҳатто у композицион бир жинсли бўлса ҳам макрозанжирда сополимер бўғинлари нотекис тақсимланади. Бу МКГЭ билан стирол сополимерларида яққол кузатилади (4.21- расмлар).



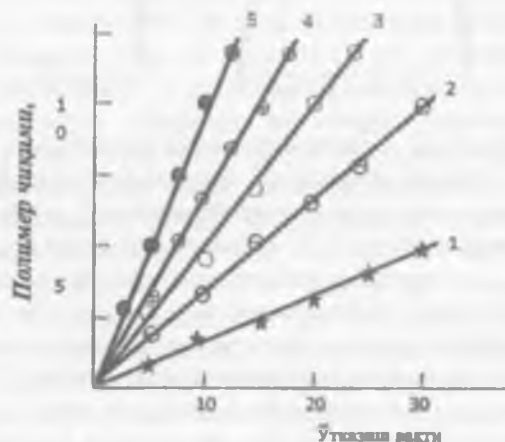
Расм-4-21. Сополимер «оний» таркибидаги M_1 ва M_2 блоklar ўртача узунлиги (а), бир жинслилик индекси D (б), микрогетерогенлик коэффиценти K_m (в) ва информацион энтропиянинг S (г) қуйидаги тизимлар учун дастлабки мономерлар аралашмаси таркибига бовлиқлиги:

- бензоксазолонилметилметакрилат-метилметакрилат (1);
- бензоксазолтионилметилметакрилат-метилметакрилат (2);
- бензоксазолонилметилметакрилат-стирол (3);
- бензоксазолтионилметилметакрилат-стирол (4);

Дастлабки мономерлар аралашмаси таркибининг метакрил кислотаси бензоксазолтионилметил- ва бензоксазолонилметил-эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерланиш тезлигига таъсирини аниқлаш мақсадида реакция 343 ва 353 К ҳароратларда (4.22-23, расмлар) олиб борилди.



Расм-4.22.Метакрил кислотаси бензоксазолтионил эфири билан метилметакрилат сополимер ҳосил бўлиш даражасининг дастлабки мономерлар нисбатида реакция давомийлигига боғлиқлиги. Мономерлар нисбати, моль: 1-0,00: 100, 2-10:90, 3-30:70, 4-50:50, 5-70:30, 6-90:10, 7-100:0,00. Мономерлар концентрацияси 0,8 моль/л, $[ДАК] = 3,5 \cdot 10^{-3}$ моль/л, эритувчи бензол. $T = 343\text{K}$.

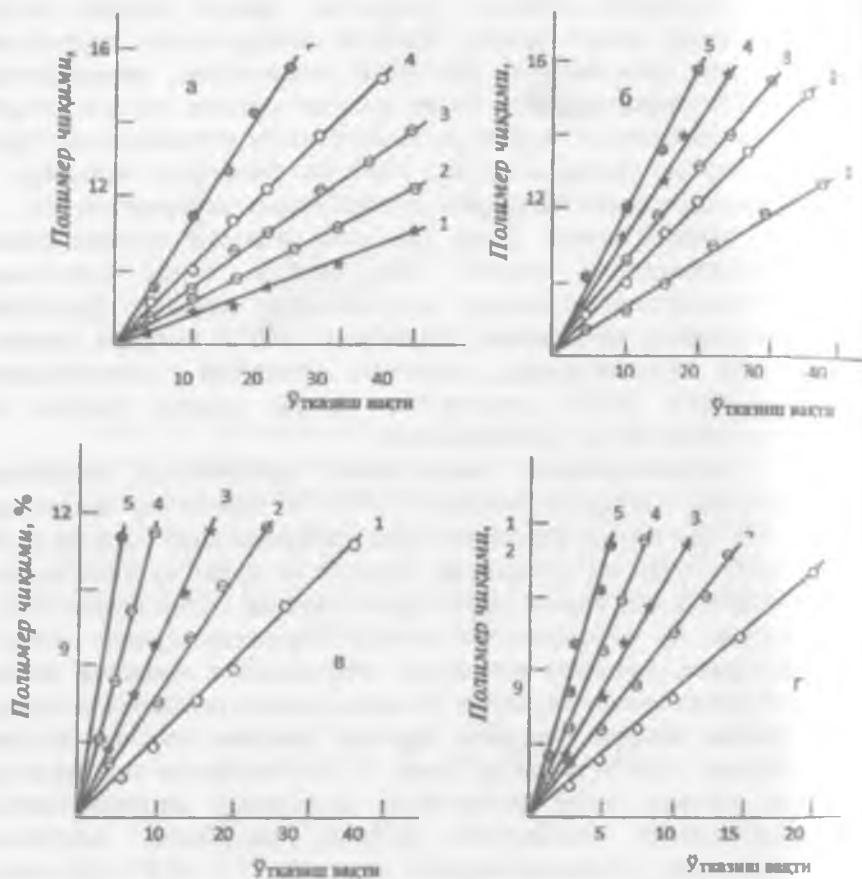


Расм- 4-23.Метакрил кислотаси бензоксазолонил эфири билан стирол реакция вақтига боғлиқлиги. Мономерлар нисбати: 1-90:10, 2-70:30, 3-50:50, 4-30:70, 5-10:90. $C_0 = 2,25 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $T = 343\text{ K}$.

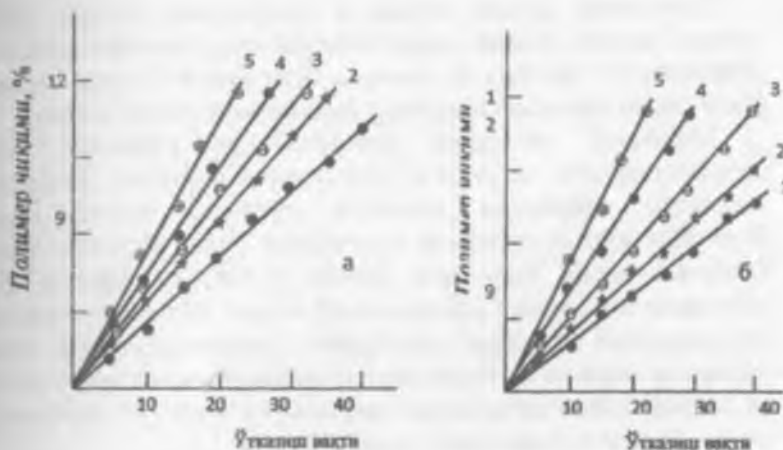
Расмлардан кўриниб турибдики, ҳарорат ортиши билан сополимер унуми ортади. Олинган экспериментал тажрибалар асосида аниқландики, дастлабки мономерлар аралашмасида МКГЭ миқдори ортиши билан сополимерланиш тезлиги ортади. Сополимерланиш тезлиги ортишига сабаб, гетероҳалқали гуруҳ иницирлаш актида ва занжир узатилиш босқичида катиашади. у радикаллар ҳосил бўлишини енгиллаштириш қобилиятига эга.

Шундай қилиб, фаол марказлар миқдори ортиши билан сополимерланиш тезлиги ҳам ортади. Бунда сополимер эритмаларининг тавсифий қовушқоқлиги камаяди. Дастлабки мономерлар аралашмаси таркибида МКГЭ миқдори ортиши билан сополимерлар эритмаси тавсифий қовушқоқлиги камайиши МКГЭ молекуласи орқали занжир узалиш ва узатилиши билан тушинтирилади.

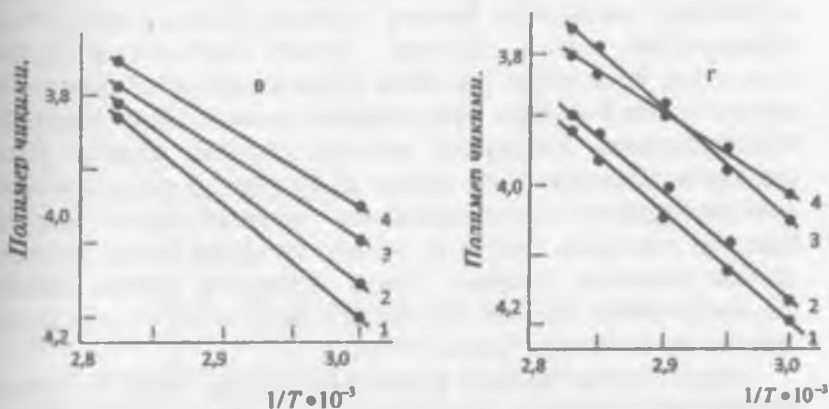
Сополимерланиш кинетикасига эритувчилар табиатини аниқлаш мақсадида реакция 333-353 К ҳароратлар оралиғида, 0,5:0,5 дастлабки мономерлар мол нисбатида олиб борилди (4.24 расм). Бунда шу кўриндики, ҳарорат ва муҳит қутбланганлиги ортиши билан жараён тезлиги ва сополимер унуми ортади (4.14-жадвал. Бу боғлиқликнинг чизиқли характери шундан далолат берадики, метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерланиш реакцияси мономер бўйича иккинчи тартибли кинетик тенглама асосида боради. Расмлар 4.25-26 ларда $\lg K$ нинг $1/T$ га боғлиқлиги келтирилган, шу асосида турли эритувчилар иштирокида сополимерланиш жараёнининг бошланғич босқичи фаолланиш энергияси аниқланди, у метилметакрилат учун 42, 77 – 63,81 кДж/моль, стирол учун 43,91 – 56,31 кДж/моль га тенг бўлиб, бу метакрил мономерлар радикал сополимерланиш фаолланиш энергиясига мос келади.



Расм-4.24. Акрил кислота бензоксазолтионилметилден эфири ва стирол сополимери чықимины реакция вактига бoғлиқлиги. Мономерлар нисбати, моль: : 1-90:10, 2- 70:30, 3- 50:50, 4- 30:70, 5- 10:90. Эритувчилар: диоксан (а), бензол (б), диметилформамид (в), диметилсульфоксид.



Расм-4.25. Диоксан эримасида конверсия даражасини БОТМЭМАК метилметакрилат (а) ва стирол (б) билан сополимерланиш вақтига боғлиқлиги. Ҳарорат, К: 1- 333, 2- 343, 3-348, 4- 353, 5-358.



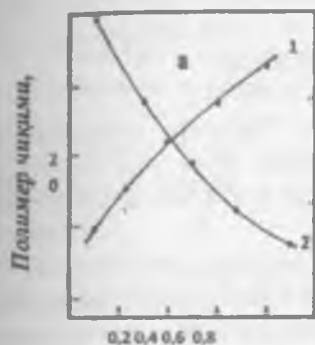
Расм-4-26. Турли эритувчиларда БОТМЭМАК метилметакрилат (а) ва стирол (б) билан сополимерланишида $\lg K$ нинг $1/T \cdot 10^3$ га боғлиқлиги. Эритувчилар: 1- диоксан, 2- бензол, 3- диметилформамид, 4- диметилсульфоксид.

Сополимер унуми куйидаги эритувчилар катори бўйича ортади: диоксан, бензол, диметилформамид, диметилсульфоксид. Шубҳасиз, бу қаторда бу водород боғи ҳосил бўлиши ҳисобига ўзига хос сольватланиш эҳтимоллиги ортиши билан боғлиқ.

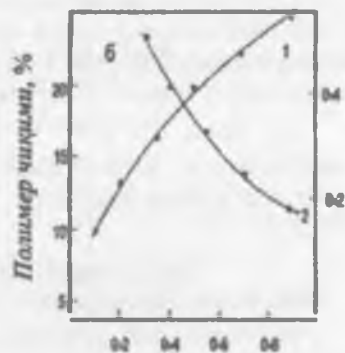
Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерланишининг фаолланиш энергияси қийматини нисбатан куплиги, чамаси жараён боришида қутбли эритувчи молекуласи билан мономер оралик комплекс ҳосил қилишига боғлиқ бўлиб, бу занжир ўсиш реакцияси тезлигини ортишига олиб келади. Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари молекуласи сополимерланишда занжир узатилиш вақтида қатнашишини аниқлаш учун метилметакрилат ва стирол сополимерланиши массада 1,0 масс. % иштирокида юқори бўлмаган конверсияда олиб борилди.

Сополимер эритмалари тавсифий қовушқоқлигини ҳароратга боғлиқлиги ўрганилди (4.27-расм). Гомополимерланишда ҳам ҳарорат ортиши билан тавсифий қовушқоқлик камайиши кузатилди. Бу ҳодиса ҳамма қутбли ва қутбсиз эритувчиларда борадиган жараёнлар учун ҳосдир, бу ҳарорат ортиши, шунингдек иницирлаш тезлиги ортиши билан боғлиқ. Анча қизиқарлироқ ҳодиса шундаки, қутбсиз эритувчидан қутбли эритувчига ўтган сайин тавсифий қовушқоқлик ортиб боради. Бу эффектни икки ёқлама тушунтириш мумкин. Бир томондан, полимерларнинг молекуляр массаси ортиши, занжир ўсиш константаси ортишига мос келади ва бу умумий қабул қилинган комплекс-радикал сополимерланиш қонуниятларига мосдир. Иккинчи томондан, эритувчи табиати ўзгариши билан мономер нисбий фаоллиги ўзгаради. Бунда инициатор бўйича занжир узатилиш актига эҳтибор бермаслик лозим, чунки у жуда кичик миқдорни $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л ташкил этади.

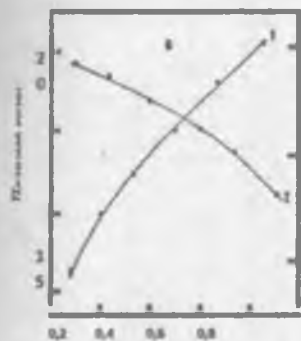
Ҳосил бўлган полимер молекуляр массаси Марк – Хувинк тенгламаси ёрдамида аниқланди, у бензол эритмасида полиметилметакрилат учун $[\eta] = 0,47 \cdot 10^4 \cdot M^{0,77}$ га тенг.



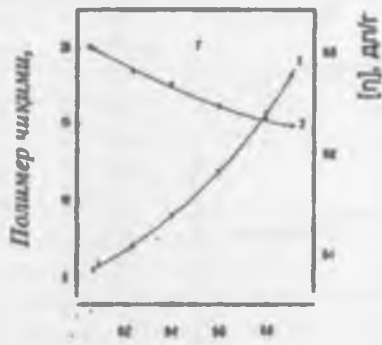
$[\eta]$, dl/g



$[\eta]$, dl/g



$[\eta]$, dl/g



$[\eta]$, dl/g

Расм-4.27. Метилметакрилат (а,б), стирол (в,г) сополимерлари ҳосил бўлиш даражаси ва сополимерлар эритмаси тавсифий қовушқоқлигининг дастлабки мономерлар аралашмасидаги метакрил кислотаси бензоксазолонилметилен эфири (а,в) ва метакрил кислота б-хлорбензоксазолонилметилен эфири (б,г) миқдорига боғлиқлиги. Сополимерланиш вақти 60 мин, $T=343\text{ K}$.

Аниқландики, озгина миқдордаги метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари метилметакрилат ва стирол полимерланиши бошланғич тезлигига таъсир этмайди, бу мономер бўғини орқали занжир узатилиш константасини

ҳисоблаш учун Майо тенгламасини нишлатишга имкон беради [82]. Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари бўйича занжир узатилиш константасини ҳисоблаш энг кичик квадратлар усулида амалга оширилди [83]. Куйидаги ифодадан:

$$1/P = 1/P_0 + C_m M_1/M_2,$$

бу ерда, P_0^{-1} , P^{-1} – тегишлича узатувчи иштирокида ва иштирокисиз полимерланиш даражаси; M_1 ва M_2 – мономер ва узатувчи концентрацияси; C_m – занжир узатилиш константаси.

Жадвал-4.14

Эритувчилар табиатини метакрил кислотаси бензоксазолгонииметилден эфери билан метилметакрилат сополимерланиш тезлик константасига ва сополимерлар эритмаси тавсифий ковушқоклигига таъсири

Сополимерланиш вақти 10 мин, дастлабки мономерлар нисбати 50:50[ДАК] = $3,5 \cdot 10^3$ моль/л.

Эритувчилар	Ҳарорат, К.	Сополимер унуми, %	$[\eta]$, дл/г	$K \cdot 10^3 \text{ сек}^{-1}$	E_a , КДж/моль
Бензол	333	4,2	0,28	6,01	78,96
	338	5,3	0,26	7,54	
	343	5,9	0,25	8,60	
	348	6,7	0,22	9,93	
	353	9,1	0,20	13,92	
Диоксан	333	2,9	0,27	3,91	69,12
	338	4,1	0,25	5,68	
	343	5,2	0,24	7,84	
	348	6,8	0,23	10,11	
	353	8,9	0,21	13,88	
ДМФА	333	4,4	0,26	6,22	57,23
	338	6,2	0,24	10,32	
	343	7,1	0,23	11,65	
	348	7,8	0,20	11,85	
	353	10,3	0,17	16,51	
ДМСО	333	5,4	0,24	7,78	49,85
	338	7,7	0,22	11,59	
	343	9,3	0,20	14,54	
	348	10,1	0,18	16,10	
	353	11,3	0,16	18,69	

Бу натижалар асосида $Lg x/a(a-x)$ нинг вақтга боғлиқлиги ўрганилди, бу ерда А- реакцияга киришувчи модданинг

бошлангич концентрацияси; x - реакцияга киришган мономер концентрацияси.

Жадвал-4.15

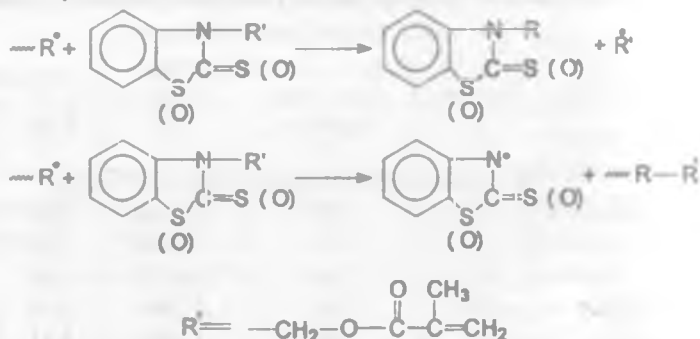
Турли эритувчиларда метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирларининг стирол билан сополимерланиш реакцияси кинетик курсаткичларни

$$[ДАК] = 3,79 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л. } C_m = 0,8 \text{ моль/л}$$

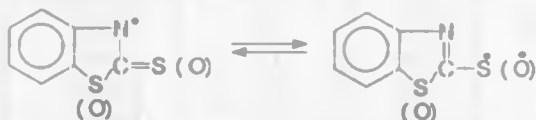
Эритувчилар	Ҳарорат, К	Сополимер унуми,%	$X/a(a-x)$ 10^2	$K \cdot 10^5$ Сек^{-1}	E_a кДж/моль
1	2	3	4	5	6
Бензоксазолтионилметилметакрилат – стирол					
Диоксан	333	4,21	0,5068	2,82	56,31
	338	5,89	0,7158	3,98	
	343	7,36	0,9025	5,01	
	348	9,67	1,2166	6,76	
	353	12,62	1,6054	8,91	
Бензол	333	5,92	0,7157	3,98	53,59
	338	7,80	0,9669	5,37	
	343	10,08	1,2728	7,07	
	348	12,12	1,5670	8,71	
	353	15,92	2,1146	11,74	
ДМФА	333	6,3	0,7617	4,23	46,80
	338	8,6	1,0661	5,92	
	343	10,2	1,2870	7,15	
	348	12,4	1,6040	8,91	
	353	16,7	1,9526	10,84	
ДМФА	333	6,3	0,7617	4,23	43,91
	338	8,6	1,0661	5,92	
	343	10,2	1,2870	7,15	
	348	12,4	1,6040	8,91	
	353	16,7	1,9526	10,84	
Бензоксазолонилметилметакрилат – стирол					
Диоксан	323	3,50	0,0415	-4,56	71,77
	333	7,55	0,0987	-4,18	
	343	14,10	0,1943	-3,88	

Метилметакрилат полимерланиш тескари даражасини узатувчи концентрациясига боғлиқлиги мономер орқали тўғри чизикли қўринишга эга бўлиб, у бензоксазолтионилметилметакрилат, бензоксазолонилметилметакрилат учун тегишлича

0,046;0,040 га тенг. Эҳтимол, бу қиймат C_m мономер метилен гуруҳи водороди орқали занжир узатилиш элементар константасини ўз ичига олади. Кўринишича, занжир узатилиш реакциясида метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари иштироки қуйидагича амалга ошади:



Шунингдек, муаллифлар кўрсатишича [84,85], ҳосил бўлган бензоксазолтион гуруҳи нафақат полимер радикалига рекомбинацияланиб қолмасдан, балки занжирнинг ўсиш реакциясида ҳам қатнашади:

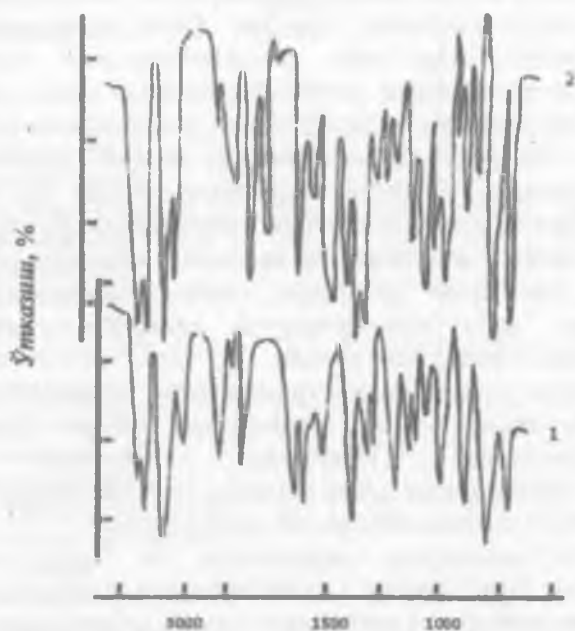


УБ-спектрда бензоксазолтион гуруҳи учун 320 нм да қўшимча юқори ютилиш соҳаси кузатилди, бу полимерда мономер конверсияси ортиши билан ютилиш соҳаси жадаллиги ортиб борди. Шунингдек, метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат сополимерлари УБ- спектрида 274 нм ютилиш соҳаси кузатилди, бу бензоксазолинон гуруҳига тегишлидир.

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан метилметакрилат ва стирол сополимерлари оқ рангли қуқун бўлиб, улар диоксан, бензол ДМФА, ДМСО да ҳамда хлорли углеводородларда яхши эрийди, сувда, қуйи спиртлар ва алифатик углеводородларда эримайди.

Метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари билан стирол сополимери ИҚ- спектрида 1740 ва 1045 cm^{-1} ютилиш соҳалари

карбонил ва оддий эфир гуруҳлари тегишлидир, шунингдек 1595 ва 1575 см^{-1} ютилиш соҳаси конденсирланган ароматик ҳалқали бензоксазолтион гуруҳига тегишлидир (4.28-расм) [86,87,88-93].



Расм.4.28. Ақрил кислотаси бензоксазолтиониметилен эфири (1) ва метакрил кислотаси бензоксазолтиониметилен эфири (2) стирол билан сополимерлари ИҚ-спектрлари.

Шундай қилиб, эксперимент натижалари шуни кўрсатдики, метакрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари молекуласи сополимерланиш реакциясини ингибирламайди, аксинча унга фаол киришиб, дастлабки мономерлар аралашмасининг кенг оралигида комплекс бебаҳо хоссаларга эга бўлган сополимерларни олишга имкон беради.

4.4. Дизел ёқилгилари учун маҳаллий чиқиндилардан турғунлаштирувчи қўндирмалар олиш ва уларни физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш

Ҳозирги вақтда саноати ривожланган мамлакатларда ҳамма нефт маҳсулотларининг турлари фақат қўндирмалар қўшиб ишлатилади, улар нефт маҳсулотларининг эксплуатацион хоссаларини сезиларли даражада яхшилайдди ҳамда улар сарфини камайтиради ва механизмлар ишлаш ресурсларини оширади. Шу сабабли юқори самарадорликка эга бўлган турғунлаштирувчи қўндирмаларни маҳаллий чиқиндилар асосида ишлаб чиқариш технологиясини яратиш зарурияти тутилмоқда [94-96].

Полиметилметакрилатлар асосидаги қўндирмалар қўшилган дизел ёқилгилари ёнганида қолдиқ қолмаслиги, захарли эмаслиги, нефт маҳсулотларига кимёвий мойиллиги, кам учувчанлиги билан фарқ қилади.

Бундан ташқари полиметилметакрилат қўндирмалар полимер қўндирмаларни бошқа турларидан гўбдан фарқ қилиб, полимеранологик ўзгаришлар синтезида кимёвий модификацияланишга енгил учрайди, бу ўз навбатида маҳсулотга янги бебаҳо физик-кимёвий хоссаларни беради.

Қуйи молекуляр полиэтилен ва метилметакрилатни чокланган маҳсулотини гидроксиметилбензоксазолтион билан этирефикациялаб турғунлаштирувчи қўндирмалар синтез қилинди. «Шўртан газ-кимё» мажмуаси чиқиндиси полиэтиленни сода эритмасида қайнатиб тозаланди. Сўнгра қуйи молекуляр полиэтилен углерод (IV)-хлоридда эритилди, унга динитрилазозомой кислотаси инциатори солиб, 80 °С гача қиздиргандан сўнг метилметакрилат солинди ва 5 соат давомида аралаштирилди.

Жадвал-4.16

Полиэтилен ва полиметилметакрилат асосида олинган
тургуллаштирувчи кўндирмалар қўшилган дизел
ёқилгиларини физик-механик хоссалари

Кўрсаткичлар	Дизел ёқилгис и Dts 989: 20 01	ПБОО	ПБОТ	ПБТО	ПБТТ
Цетансони	45	53	55	56	58
Фракцион таркиби: 50% дан юқори бўлмаган хароратда ҳайдалади °C 96% ли ҳайдалади °C	280 360	259 355	258 354	256 356	255 356
Кинематик қовушқоқлиги 20 °C: кВ.мм/с (сСТ) да	3,0-6,0	4,6	4,3	4,2	4,0
Музлаш харорати °C дан юқори бўлмаган	-10	-24	-26	-27	-29
Хираланиш харорати °C ўртача климатик зонада юқори бўлмаган	-5,0	-8	-10	-12	-13
Ёқилгида оқтингурутни масса улуши : % юқори бўлмаслиги керак	0,2	0,13	0,14	0, 16	0,32
Сува эрийдиган кислота ва ишқорларни миқдори	мавжуд эмас				
100 см ³ ёқилгида мавжуд смогани концентрацияси мг	40	34	29	28	27
100 см ³ ёқилгида кислоталиги КОН мг	5,0	мавжуд эмас			
Иод сони 100 г ёқилгида	6,0	4,2	4,0	3,8	3,6
Кулланиш, % да	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001
Коксланиши	0,02	0,016	0,014	0,012	0,010
Филтрланиш коэффиценти	3,0	2,1	1,7	1,5	1,4
Механик аралашмалар миқдори	мавжуд эмас				
Сувнинг миқдори, % масс.					
Зичлиги 20 °C: кг/м ³ , да	860	841	836	831	827

4.5. Ишлаб чиқариш чиқиндиси полиэтиленни қайта ишлаш ва уни дизел ёқилғиси учун турғунлаштирувчи қўндирма сифатида қўллаш

Айни кунда дунёдаги саноати ривожланган мамлакатларда ишлаб чиқариладиган нефт ва нефт маҳсулотларига фақат қўндирмалар қўшиб ишлатилмоқда. Шунинг учун полимер чиқиндилардан самарадор полимер ва композицияли турғунлаштирувчи қўндирмалар ишлаб чиқариш технологиясини яратиш долзарб муаммолардан биридир. [102-107].

Иқтисодиётни жадал ривожлантиришда маҳаллий ишлаб чиқаришни қўллаб қувватлаш ва импорт ўрнини босувчи маҳсулотлар ишлаб чиқаришни йўлга қўйишда алоҳида аҳамият берилади. «Шўртан газ-кимё» мажмуаси ишга туширилиши ва полиэтилен ишлаб чиқаришни йўлга қўйилиши Республикамизда полимерлар ассортиментини кўпайтириш имкониятини берди. «Шўртан газ-кимё» мажмуасида Циглер-Натта катализаторларидан фойдаланиб этилен ва бутен-1 мономерларни циклогексанон эритмасида сополимерлаш жараёнида қўшимча маҳсулот сифатида қўйи молекулали полиэтилен чиқиндиси ҳосил бўлади. Унинг ҳажми йилига ўртача 1,5-2,0 минг тоннани ташкил этади. Ушбу чиқинди таркибида 5 дан- 40 % гача қўйи молекулали полиэтилен мавжудлиги аниқланган. Ҳозирги пайтда ушбу чиқинди утилизация қилиниб турли мақсадларда ишлатилмоқда. Ундан самарали қўйдагилардан фойдаланиш мумкин:

- Қўйи молекулали полиэтилен чиқиндисини турли аралашмалардан тозалаш ва улар таркибидаги углеводородлар миқдорини аниқлаш.

- Тозаланган қўйи молекулали полиэтилен чиқиндиларидан дизел ёқилғисини хоссаларини яхшиловчи қўшилмалар сифатида қўллаш.

- Қўйи молекулали полиэтилен чиқиндиси асосида сополимерланиш жараёнини амалга ошириш;

- «Шўртан газ-кимё» мажмуасидаги қўйи молекулали полиэтилен чиқиндиси ҳамда Навоиязот ОАЖ иккиламчи хом ашёси ҳисобланган гидролизланган полиакрилонитрил асосида полиакрилат композициялар олиш.

- Маҳалий ишлаб чиқариш чиқиндиларини дизел ёқилғилари хоссаларини яхшиловчи турғунлаштирувчи полимер қўндирмалар сифатида қўллаш.

Қуйи молекулали полиэтилен чиқиндиси асосида олинган турғунлаштирувчи қўндирмаларни дизел ёқилғиларининг қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшилаш, шунингдек, қўндирма қўшилган дизел ёқилғисини физик - кимёвий ва технологик хоссаларини стандарти талабларига мувофиқлигини ўрганишдан иборатдир. [108].

Бугунги кунда долзарб муаммолардан бири маҳаллий хом ашёлар асосида нефт ва газ маҳсулотларини қайта ишлаш учун кимёвий реагентлар олишдир, бу муҳим даражада бу соҳадаги харажатларни ҳамда чет элдан олиб келинадиган қимматбаҳо реагентлар миқдорини камайтиради.

Дизел ёқилғисига оз миқдорда турғунлаштирувчи қўндирмаларни киритиш иқтисодий самарали бўлиб, улар паст ҳароратда қовушқоқликни ва қотиш ҳароратини сезиларли даражада камайтишига олиб келади.

Ҳозирги вақтда самарали турғунлаштирувчи қўндирмаларни қўллаш технологияси мураккаблиги, камёблиги ва таннархи қимматлиги билан ажралиб туради, ҳатто баъзи турдаги нефтлар учун қўндирмалар йўқ даражада. Шундан келиб чиқиб, долзарб вазифалардан бири юқори қотадиган ва юқори қовушқоқ нефтлар, газ конденсатлари ва хом ашё ресурсларини кенгайтириш учун янги турдаги турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқишдан иборатдир.

Дизел ёқилғисини сўрилишини яхшилайдиган турғунлаштирувчи қўндирмалар XX асрнинг 60-йилларида яратила бошланди. Кейинги ўн йилликда ўртача дистиллят қотиш ҳароратини камайтирадиган турли молекулали массали мураккаб эфир гуруҳига эга бўлган самарали полимер қўндирмалар ишлаб чиқилди. Уларнинг ичида юқори босимда олинадиган этилен винилацетат сополимери, акрилатлар ва метакрилатлар сополимерлари муҳим ўрин эгаллайди. Бу қўндирмалар ўрта дистиллят ва қолдиқ ёқилғиларга мўлжалланган.

Ҳозирги вақтда нефт ва нефт маҳсулотларига турғунлаштирувчи қўндирмалар сифатида юқори молекулали бирикмалар кенг ишлатилмоқда.

Кўп функционалли полимер кўндирмаларни олиниши долзарб йўналиш бўлиб, бу алоҳида турдаги синтез қўшимча харажатларини ва композицияли кўндирмалар сонини камайтиришга олиб келади.

Турғунлаштирувчи кўндирмалар дизел ёқилғисига киритиш унинг лойқаланиш ҳароратидан озгина юқори ҳароратда амалга оширилади, уни олинган шаклда ёки эритма кўринишида дизел ёқилғисига киритилади.

Турғунлаштирувчи кўндирмалар парафин кристаллари ўсишига модификатор сифатида таъсир этади. Қуйи ҳароратда нормал тузилишли парафинлар майда игнасимон кристаллар кўринишида кристалланади, улар ёқилғида ўсиб йирик кристалларни ҳосил қилади.

Маҳаллий хом ашёлар асосида ковушқоклик тавсифи яхшилланган турғунлаштирувчи кўндирмаларни ишлаб чиқиш долзарб муаммолардан бири ҳисобланади. Шундан келиб чиққан ҳолда самарали турғунлаштирувчи кўндирмалар яратиш олинадиган нефт маҳсулотлари иқтисодий самарадорлигини сифат кўрсаткичини яхшилайти. [109,110].

Қисман гидролизланган полиакрилонитрил (ГИПАН) олиниш жараёнини ўрганиш полимеранологик ўзгаришларни ўрганиш нуқтан назаридан долзарб бўлмасдан, балки кимё саноати маҳаллий иккиламчи хом ашё ресурслари асосида нефт саноати маҳсулотлари учун полимер турғунлаштирувчи қўшилмаларни яратиш имкониятини беради.

Шунга боғлиқ ҳолда қуйи молекулали полиэтилен ва алкилланган ГИПАН асосида турғунлаштирувчи кўндирмаларни олиниш жараёнини ўрганиш катта илмий-амалий қизиқиш уйғотади.

ГИПАН нитрон толаси чиқинди маҳсулоти бўлиб, ОАО «Навоазот» корхонасида, қуйи молекулали полиэтилен эса «Шўртан газ-кимё» мажмуасида чиқинди маҳсулот сифатида ишлаб чиқарилади. Иккиламчи хом ашё нитрон толаси таркиби 92,2:6,3:1,5 нисбатдаги акрилонитрил, метилакрилат ва итакон кислотаси мономер бўғинларидан ташкил топган. Қисман гидролизланган полиакрилонитрил маълум улубнёт бўйича ҳамда ТУ 6.1-00203849-53 бўйича ГИПАН олинди [111].

Сувда эримайдиган ГИПАН ҳосиласи қуйидагича олинди: сувда эрийдиган маҳсулот ($pH=14$) сульфат кислота ёрдамида нейтрал муҳитгача ($pH=7$) нейтралланади, сўнгра ҳосил бўлган қовушқоқ маҳсулотга спиртли (этанол, изоприпил, бутил, амил спирти) муҳитида сульфат кислота иштирокида ишлов берилди, бунда 95:3,5:1,5 таркибли муракаб эфир гуруҳли этилакрилат-акриламид-акрилонитрил сополимери ҳосил бўлди.

Жадвал-4.17

Олинган турғунлаштирувчи қўндирмани дизел ёқилғиси қотиш ҳароратига таъсири

Намуна номи	Қўндирма концентрацияси	Қотиш ҳарорати, °C	Самарадорлик	Лойқаланиш ҳарорати, °C	Самарадорлик
Қўндирмали	Қўндирмасиз	-13	-	-2	-
ДТ+ ГИ-ПАН + ММА	750 ppm	-12	+1	-1	+1
	1000 ppm	-18	-5	-3	-1
	1250 ppm	-21	-8	-3	-1
ДТ+ ГИ-ПАН + ПММА	750 ppm	-19	-6	-4	-2
	1000 ppm	-19	-6	-4	-2
	1250ppm	-21	-8	-5	-3
ДТ+ПЭ + ГИПАН	750 ppm	-19	-6	0	+2
	1000ppm	-23	-10	-3	-1
	1250ppm	-25	-12	-4	-2
ДТ+ПЭ + ММА	750 ppm	-21	-8	-5	-3
	1000ppm	-26	-13	-4	-2
	1250ppm	-29	-16	-6	-4
ДТ+ПЭ + ПММА	750 ppm	-22	-9	-5	-3
	1000ppm	-27	-14	-3	-1
	1250ppm	-29	-16	-4	-2

Қайта гозаланган қуйи молекулали полиэтилен CCl_4 ёки декалинда эритилди ва унга 0,1 % бензонл пероксиди қўшиб аралашма 80-120 °C гача қиздирилди, сўнгра майдаланган ГИПАН ни алкилланган маҳсулоти қўшилди, аралашма 80-100 °C да 3 соат давомида аралаштирилди. Ҳосил бўлган маҳсулот этанол ёрдамида чўктирилди, маҳсулотни тозалаш учун яна уни 3 маротаба октанда эритиб этанолда қайта чўктирилди.

Турғунлаштирувчи хоссасини ўрганиш учун Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи қишқи дизел ёқилғисига ҚМПЭ-АГИПАН чокланган сополимерни (0,001-0,1 % масс) турли концентрацияли ДМФА даги эритмаси қўшилди.

Қўриниб турибдики (4.17-жадвал), дизел ёқилғисига ҚМПЭ-АГИПАН чокланган сополимери қўшилганда, дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратдаги хоссалари қотиш ҳарорати 0,001 % (масс.) -13 °С, 0,01 % (масс.) -16 °С, 0,1 % (масс.) - 18 °С, тегишлича ўзгаради. [112].

Шунгдек, қуйи молекулали полиэтиленнинг алкилланган ГИПАНдан ташқари яна метилметакрилат ҳамда полиметилметакрилат билан чокланган сополимерлари олинди. Уларнинг дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратдаги хоссаларига таъсири жадвалда келтирилган.

Шундай қилиб, қайта тозаланган қуйи молекулали полиэтилен ва алкилланган ГИПАН асосида синтез қилинган чокланган полимерларни қишқи дизел ёқилғисининг паст ҳароратдаги хоссаларни яхшилаш учун турғунлаштирувчи қўшилма сифатида самарали қўллаш мумкин.

4.6. ГИПАН ва қуйи молекулали полиэтилен асосида сополимерлар олиш ҳамда уларни турғунлаштирувчи қўндирмалар сифатида қўллаш

Ўзбекистон Республикаси мустақилликка эришгандан сўнг нефт ва газ саноати ҳам кескин ривож топди. Ёқилғи мустақиллигига эришган давлатимизда соҳа мутахассисларининг галдаги асосий вазифаси ишлаб чиқарилаётган маҳсулотларнинг сифатини жаҳон стандартлари талабларига қадар яхшилаш бўлиб қолмоқда.

Барча мамлакатларда амалга оширилаётган автомобил транспортини дизеллаштириш жараёни дизел двигателининг карбюраторли двигателга нисбатан тежамлилиги ва юқори фойдали иш коэффицентига эга эканлиги билан боғлиқ. Дизел ёқилғисига ортиб бораётган талабларни, унга тегишли қўндирмаларни киритиш билан қондириш мумкин.

Нефтдан олинадиган ёқилғилардан рационал ишлатиш, уларнинг сифатини яхшилаш ва ресурсларни кенгайтириш

ҳозирги замон нефтни қайта ишлаш ва нефткимёвий саноатларнинг асосий масалалари бўлиб ҳисобланади.

Нефтдан олинган, ёқилғи ва мойларнинг паст ҳароратли хоссаларини самара ва иқтисод жиҳатидан яхшилаш усули бўлиб, тургунлаштирувчи қўндирмаларни қўллаш ҳисобланади. Бу моддалар жуда кам миқдорда (одатда 0,05 – 0,10 %) киритилганда паст ҳароратларда қотиш ҳароратининг сезиларли даражада пасайиши ва оқувчанликнинг яхшиланиши кузатилади. Бошқа барча усуллардан фарқли ўларок бу йўналиш нефт ресурсларидан рационал фойдаланишни, нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг паст ҳарорали хоссаларини комплекс яхшиланишини таъминлайди.

Гидролизланган полиакрилонитрил (ГИПАН) ни олиш жараёни нафақат илмий балки, амалий аҳамиятга эга бўлиб, маҳаллий иккиламчи хом ашёлар асосида нефт маҳсулотлари учун полимер тургунлаштирувчи қўндирмалар олинади.

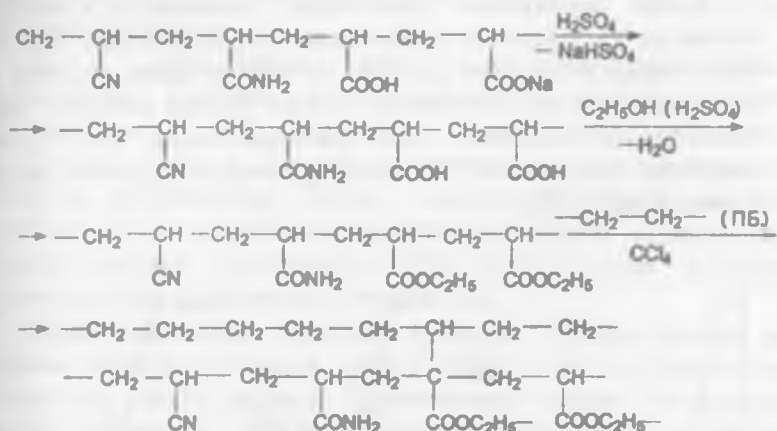
Шунинг учун қуйи молекулали полиэтилен ва ГИПАН асосида олинган полимер тургунлаштирувчи қўндирма олишни ўрганиш илмий-амалий аҳамиятга эгадир. [113,114,115].

ГИПАН “Навоазот” ОАЖ да ишлаб чиқариладиган нитрон толаси чиқиндиси бўлиб, иккиламчи чиқинди нитрон толаси акрилонитрил, метилакрилат ва итакон кислотаси элементар мономер гуруҳлари звеноларидан ташкил топган бўлиб, мономер звеноларнинг нисбати 92,2:6,3:1,5.

Қисман гидролизланган полиакрилонитрил қуйидаги методика бўйича олинди. [116] ва ГИПАНТУ 6.1-0020389-53. Олинган пайванд сополимер ва дастлабки моддалар ИҚ-инфракизил спектри Фурье System 2000 FT- IR спектрофотометрида олинди.

ГИПАН ИҚ-спектрида 2957 см^{-1} да СН-гуруҳини алоҳида кучсиз ифодаловчи максимумини валент тебраниши ютилиши намоён бўлади.

Пайванд сополимерланиш реакциясини куйидаги схемада келтириш мумкин:



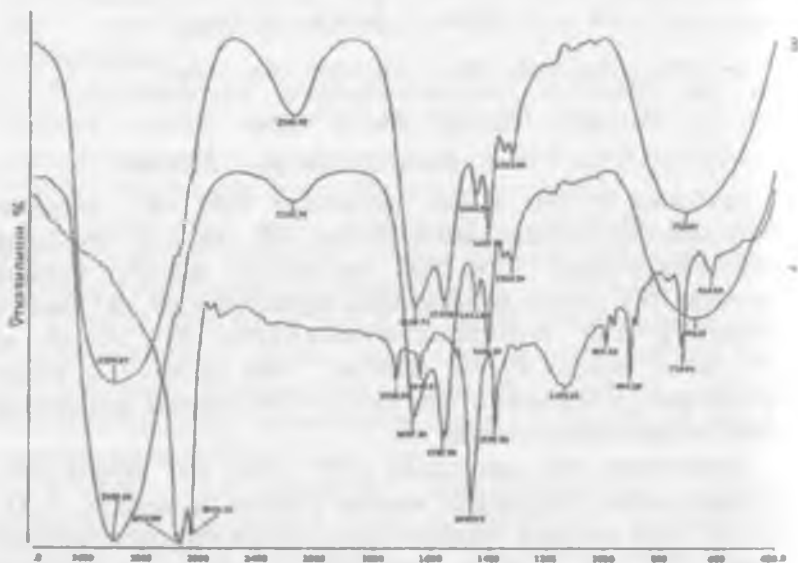
Карбонил гурухи валент тебраниши 1667 см^{-1} , интенсив оралик максимум сохада намоён бўлади, NH_2 ва OH гурухларни валент тебраниши $3250\text{-}3500 \text{ см}^{-1}$ сохада намоён бўлиши кузатилди, NH гурухи деформацион тераниши 1563 см^{-1} намоён бўлади. $\text{CH}_2 - \text{CO}$ - гурухларга тегишли бўлган $1451, 1408 \text{ см}^{-1}$ ва $-\text{C}-\text{N}-$ боғга тегишли бўлган 1326 см^{-1} , 680 см^{-1} да $-\text{C}-\text{H}$ боғни деформацион тебраниши, 2120 см^{-1} да $-\text{C}\equiv\text{N}$ гурухни ассиметрик валент тебраниши кузатилди.

Полиэтилен ИҚ- спектрида $2931\text{-}2855 \text{ см}^{-1}$ сохада CH_2 гурухини валент тебраниши намоён бўлиши кузатилди. $1132\text{-}1378 \text{ см}^{-1}$ даги ютилиш чўққиси яъни $(-\text{CH}_2)_n$ гурухига тегишли бўлган, 720 см^{-1} да CH_2 гурухини математик маятникли тебраниши $(-\text{CH}_2)_n$, $n > 4$, гурухини 993 см^{-1} да $-\text{CH}_2-$ гурухига тегишли бўлган ясси бўлмаган деформацион тераниши ҳосил бўлиши кузатилди.

Қуйи молекулали полиэтилен ва ГИПАН ни пайванд сополимери ИҚ-спектрида NH_2 гурухи учун 3400 см^{-1} сохада кенг интенсив чўққини намоён қилади. 2162 см^{-1} сохада $-\text{CN}$ гурухини ютилиш чўққиси, 1659 см^{-1} сохада $-\text{NH}_2$ гурухини деформацион тебраниш чўққиси тебраниши $-\text{CH}_2 -$ гурухини $1353\text{-}1325 \text{ см}^{-1}$ сохада деформацион тебраниши, CH боғга

тегишли бўлган 712 см^{-1} соҳада валент тебранишини кам интенсивлик чуққисини ютилиши кузатилди.

Қуйи молекулали полиэтилен углерод (IV)-хлоридда эритилди, унга бензоил пернеоксид инциатори солиб $80-120\text{ }^{\circ}\text{C}$ гача қиздиргандан сўнг ГИПАН ни этилли эфири солинди ва 3 соат давомида аралаштирилди. Ҳосил бўлган маҳсулот этанол ёрдамида чуқтирилди, уни филтрлагандан сўнг доимий оғирликка келгунча $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ҳароратда вакуум қуриштиш шкафида қурилади. [117].



Расм-4.30. ГИПАН ва полиэтилен асосида олинган пайванд сополимер ИҚ-спектри.

Синтез қилинган пайванд сополимерлар (ҚМПЭ+ЭГИПАН) турли концентрацияларда ($0,001-0,1\%$) Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида ишлаб чиқарилаётган дизел ёқилгиларига қўшилганда дизел ёқилгиси музлаш ҳароратини $-35\text{ }^{\circ}\text{C}$ га пасайиштириши кузатилди.

Шундай қилиб, қуйи молекулали полиэтилен ва гидролизланган полиакрилонитрилни этил эфири асосида синтез қилинган турғунлаштирувчи қўндирмаларни текшириш

натижалари шунинг кўрсатдики, дизел ёқилғилари қотиш ҳарорати камайиши SAP 110 (Англия) маълум қўндирмага нисбатан 1,8 маротоба юқоридир.

Дизел ёқилғиларни паст ҳароратли хоссаларини яхшилашнинг самарали усулларида бири турғунлаштирувчи қўндирмалардан фойдаланишдир. Дизел ёқилғилари учун турғунлаштирувчилар сифатида полимерлар ва сополимерлардан самарали қўлланилади. Дизел ёқилғиларда улардан озгина қўшганда қотиш ҳароратини пасайтиради ва паст ҳароратларда қовушқоқлигини пасайтиради. Кўп функционалли полимер қўндирмаларни олиш долзарб муаммодир.

Бунда композиция таркибида қўндирма турлари камайдир ва уларни алоҳида турларини синтез қилиш учун сарфланадиган ҳаражатлар кескин камайдир. Қовушқоқлиги ҳарорат ўзгаришига яхши. Маҳаллий хом-ашёлар асосида турғунлаштирувчи қўндирмалар ишлаб чиқиш долзарб муаммодир.

Қисман гидролизланган полиакрилонитрил (ГИПАН) ни олиш жараёнларини ўрганиш нафақат илмий, балки амалий аҳамиятга эга, зеро кимё саноати маҳаллий иккиламчи хом-ашё ресурслари асосида уникал полимер қўндирмалар яратиш имконини беради.

Шунинг учун қуйи молекулали полиэтилен ва ГИПАН асосида турғунлаштирувчи қўндирмалар олиш жараёнларини ўрганиш илмий-амалий аҳамиятга эга [118].

Тадқиқот объекти сифатида «Шўртан газ-кимё» мажмуасида полиэтилен ишлаб чиқаришда ҳосил бўладиган чиқиндилари ҳамда «Навоназот» ОАО даги полиакрилонитрилдан қўлланилади.

Полиэтилен ишлаб чиқаришнинг асосий чиқиндиси таркибида этилен сақланувчи газлар қоришмаси, парафинли углеводородлар, циклогексан. Таркибидаги қуйи молекулали полиэтилен, сариқ мой деб аталадиган ишқор коллонаси мойли оқовалари ҳисобланади [119]. ГИПАН ни этерификацияси қуйидагича олиб борилди: сувга эрувчан маҳсулотни ($\text{PH}=14$) сульфат кислота ёрдамида нейтрал муҳит ($\text{PH}=7$) гача нейтрлланади. Этанол муҳитида H_2SO_4 иштирокида ажралиб олинган комкосимон маҳсулот таркибига мураккаб-эфирли гуруҳлардир.[120].

Олинган натижалардан маълумки, дизел ёқилгиси таркибига киритилган тикилган сополимерлар (НМПЭ-ЭГИПАН) унинг қовушқоқлигини кескин камайтиради. Тикилган сополимерларнинг миқдори 0,001 % масс ташкил этганда, дизел ёқилгисининг қотиш ҳарорати -13°C га, 0,01 % мас ташкил этганда -18°C га ва 0,1 % масс ташкил этганда эса, -16°C га пасаяди.

Полиакрилонитрил (ПАН) ишлаб чиқариш чиқиндилари толасимон кичик парчалардан иборат бўлиб, уларни совунлаш йўли билан қисман гидролизланган полиакрилонитрил (ГИПАН) ҳосил қилинди.

Унинг ранги сариқ-тўқ бўлиб, зичлиги $1,3220 \text{ г/см}^3$ масса улуши 23,32 % ни ташкил этади.

Давлат стандарти бўйича полиэтилен ишлаб чиқариш чиқиндиларининг физик-кимёвий хоссалари аниқланди: зичлиги 0,788 кг/м^3 , қовушқоқлиги 20°C да 3,28 с Ст ташкил этди.

Қаттиқ қолдиқлар филтрланди, 10 %-ли натрий карбонат эритмасида қайнатилди ва вакуум қуритиш шкафида доимий массасига етгунга қадар қуритилди. Қуйи молекулали полиэтилен ($M_n=5000-7000$) ва ГИПАНЗ:97 нисбатида ДАК (0,001-0,05% мас) иштирокида механик қалкович ёрдамида 80°C да 90 минут аралаштирилди.

Турғунлаштирувчи қўндирмалардан фойдаланиш дизел ёқилгиларнинг паст ҳароратли хоссаларини яхшилаш ва уларнинг ресурсларини кенгайтиришнинг самарали усуларидан биридир. Зеро, акрилатлар ва метакрилатларнинг полимерлари ва сополимерлари ёнилги ва мойларда турғунлаштирувчи қўндирмалар сифатида кенг қўлланилади.

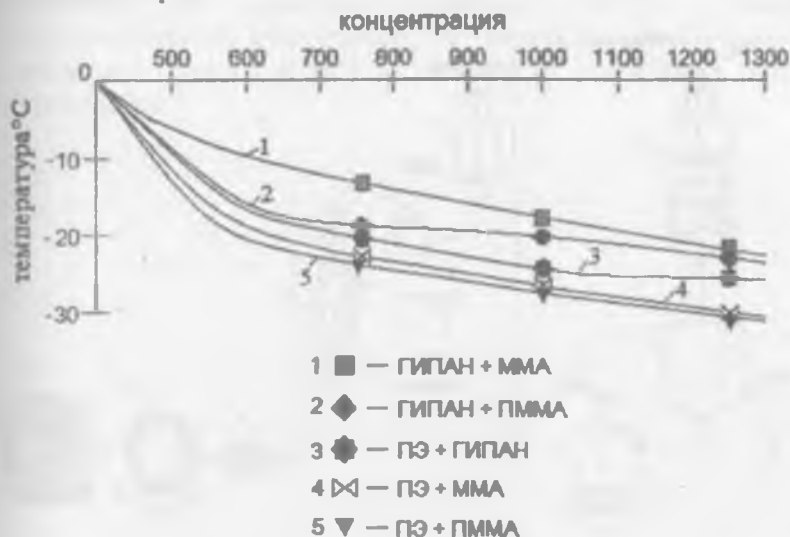
Полиэтилен ишлаб чиқаришнинг асосий чиқиндис таркибиде этилен сақланувчи газлар қориншмаси, парафинли углеводородлар, циклогексан таркибидеги қуйи молекулали полиэтилен ва мойли маҳсулот ишқор колоннаси мойли оқовалари (сарик мой) ҳисобланади.

Ушбу ишда саноатда кенг қўлланиладиган ПМД русумли полиметакрилат (этанол), этилен ва винилацетатсополимерлари (СЭВ), ГИПАН билан тикилган полиэтилен сополимери турғунлаштирувчи қўндирмаларининг дизел ёқилгисининг паст ҳаро-

ратли хоссаларига компонентларининг фракцион таркибига қараб самарадорлиги ўрганиб чиқилган.

Товар дизел ёқилгиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг самарали таъсири тажриба ўтказиш йўли билан аниқланган. Ёзги дизел ёқилгилар таркибига 1,0 % мас ПЭГС қўшилганда, қотиш ҳароратини минус -57°C гача пасайиши аниқланди. Бу эса саноат ПМД қўндирмасига нисбатан каттадир (-50°C).

Дизел ёқилгиларига кам миқдорда турғунлаштирувчи қўндирмаларни қўшганда, ёқилгининг қотиш (музлаш) ҳарорати ва паст ҳароратларда қовушқоқлиги пасаяди ва иқтисодий нуқтаи назардан ёқилгининг паст ҳароратларда хоссаларини яхшилаш имконини беради.



Расм-4.31. Дизел ёқилгиси қотиш ҳароратини турғунлаштирувчи қўндирма концентрацияси боғлиқлиги графиги

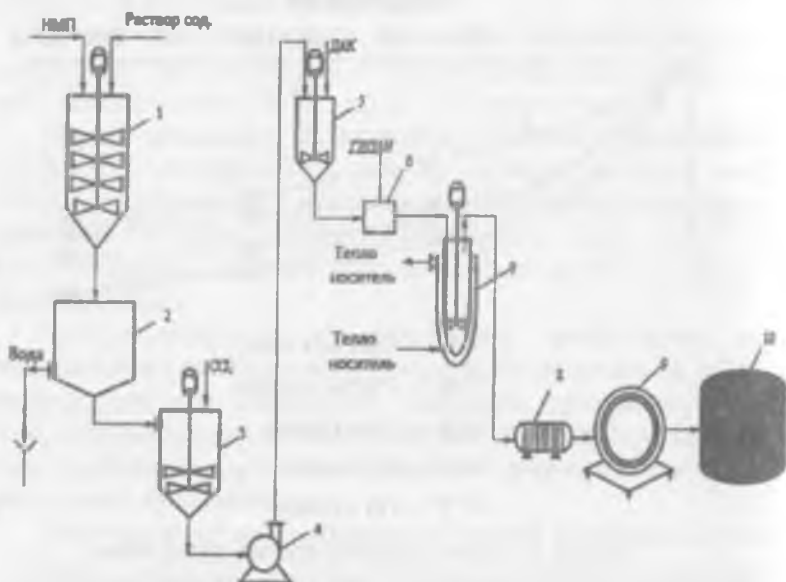
Маълумки, нефт ва нефт маҳсулотлари таркибига турғунлаштирувчи қўндирма сифатида кўпгина полимерли бирикмалардан қўлланилади.

Олинган полимер маҳсулотларининг турғунлаштирувчи хоссаларини ўрганиш учун Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида ишлаб чиқариладиган дизел ёқилгилари синаб кўрилди.

Дизел ёкилгисининг хоссалари давлат стандарти талабларига тўлиқ жавоб беради ва паст ҳароратли тавсифномалари музланиш ҳарорати ва лойқаланиш ҳарорати яхши эканлиги аниқланди.

Қисман гидролизланган полиакрилонитрил (ГИПАН) ни олиш жараёнини ўрганиш нафақат янги полимер аналогик превращений турини тадқиқ этиш нуктаи назаридан, балки маҳаллий иккиламчи кимё саноати хом-ашё ресурслари асосида нефт-кимё маҳсулотлари учун композицион полимер қўндирмалар яратиш имконини беради.

Шунинг учун қўйи молекулали полиэтилен ва ГИПАН асосида модификацияланган турғунлаштирувчи қўндирмалар олиш жараёнини ўрганиш илмий-амалий аҳамиятга эга [121].



Расм-4.32. Қўйи молекулали полиэтилен ва ГИПАН асосида турғунлаштирувчи қўндирма олиш технологик схемаси
1 – тозалаш учун механик аралаштиргич; 2 – центрифуга;
3, 5 – механикаралаштиргич; 4 – насос; 6 – инжекторли аралаштиргич; 7 – реактор; 8 – филтр;
9 – қўриқтишшкафи; 10 – сизим.

ГИПАН «Навои азот» ОАО да ишлаб чиқариладиган нитрон толаларни чиқиндисини бўлиб, қуйи молекулали полиэтилен эса «Шуртан газ-кимё» мажмуаси чиқиндисидир.

Қуйи молекулали полиэтилен ва қисман гидролизланган полиакрилонитрил этил эфери тикилган сополимер асосида олинган полимерлар турғунлаштирувчи хоссаларга эга бўлиб, дизел ёқилғиси қотиш ҳароратини 1,8 мартаба пасайтиради.

Шундай қилиб, полиэтилен ва ГИПАН асосида синтез қилинган турғунлаштирувчи қўндирмаларни (қўндирма) текшириш натижалари шуни, кўрсатдики дизел ёқилғилари қотиш ҳарорати камайиши SAP 110 (Англия) маълум қўндирмага нисбатан 2,8 мартаба юқоридир (-28°C). Олинган турғунлаштирувчи қўндирмалар паст ҳароратда қотиши ва дизел ёқилғисини физик-кимёвий ва технологик хоссаларига таъсир кўрсатмайди.

БЎЛИМ-5

ТУРГУНЛАШТИРУВЧИ ҚЎНДИРМАЛАРНИ ТАҲЛИЛИ УСУЛЛАРИ

Саноат миқёсида ишлаб чиқарилаётган АЗНИИ, АЗНИИ-ЦИАТИМ-1, АФК ва ПМА-Д турғунлаштирувчи қўндирмаларни таркиби ва хоссалари тегишли стандартлар билан регламентга солинган [10]. Уларга киритилган қовушқоқлик, қўлланиш, турли элементлар ва компонентларнинг миқдори, кислоталиги, коксланиши ва бошқа хоссаларининг кўрсаткичлари бу қўндирмаларнинг ишлаб чиқарувчилари ва истеъмолчиларига олдиндан маълум бўлган стандарт усуллар билан аниқланади. Шунинг учун бу бўлимда полимер туридаги турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг ноанъанавий таҳлил усуллари кўриб чиқилган бўлиб, бу усул махсус аналитик ёндашувларни талаб қилади.

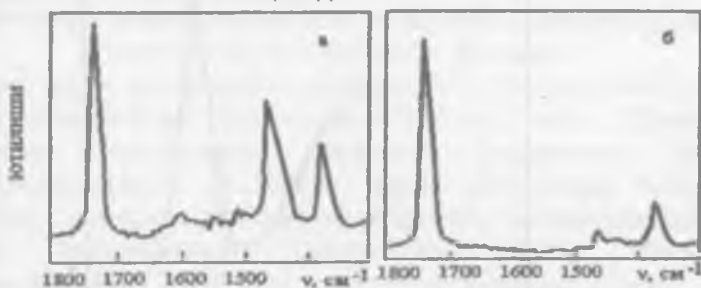
5.1. Қўндирмада фаол модда миқдорини аниқлаш

Нефт маҳсулотларида тегишли бирикмаларнинг эритмалари бўлган турғунлаштирувчи қўндирмаларда фаол модданинг миқдори қўндирмаларнинг талаб қилинадиган эксплуатацион хоссаларини таъминлаш учун зарур бўлган муҳим кўрсаткич бўлиб ҳисобланади. Бу кўрсаткични гравиметрик усул билан эритувчини буглатиб кўпгина ҳолларда аниқлаб бўлмайди, чунки эритувчини чиқариб юбориш учун анча юқори ҳарорат керак, аммо бу ҳароратда фаол модданинг деструкцияси содир бўлиши мумкин. Шу учун таҳлилнинг турли физикавий усулларини қўллайдилар.

Турғунлаштирувчи қўндирмалар фаол моддалари ҳисобланган этиленнинг винилацетат билан сополимери учун ИҚ – спектроскопия, айримали [122] ҳамда юқори самарадорли эксклюзив хроматография усуллари ишлаб чиқилган [123, 124]. Биринчи усулнинг моҳияти эритувчи ва қўндирманинг спектрини аниқлаш ҳамда уларнинг айрмасини топишдан иборатдир.

Услубиёт каталитик крекингнинг енгил газойилида этиленнинг $33 \pm 2 \%$ винилацетат билан ҳосил қилган сополимерининг 25% эритмасидан иборат бўлган қўндирма мисолида ишлаб чиқилган. CCl_4 да қўндирма ва газойилни эритилади. ИҚ – спектрларни $400\text{--}4000 \text{ см}^{-1}$ соҳада Фурье

спектрометрида суратга туширилган 5.1-расмда қўндирма эритмасининг спектри ва 1604 см^{-1} полоса бўйича олинган айрима спектри келтирилган (айрима спектрида бу частотага нолли оптик зичлик тўғри келади), бу полоса газойлдаги ароматик углеводородлар С-С боғларининг валент тебранишлари билан белгиланган [122]. Келтирилган спектрлардан [125] услубиётлар бўйича қўндирмада боғланган винилацетатнинг миқдорини $([BA]_{\text{пр}} \%)$ ва сополимерда боғланган винилацетатнинг миқдорини $([BA]_{\text{сн}} \%)$ аниқлайдилар, бу натижалар бўйича эса қўндирмада сополимернинг миқдорини ҳисоблайдилар $(C_{\text{сн}}, \%): C_{\text{сн}} = ([BA]_{\text{пр}} / [BA]_{\text{сн}} \cdot 100)$. Аниқлашнинг аниқлиги $\pm 2\%$ ни ташкил қилади.



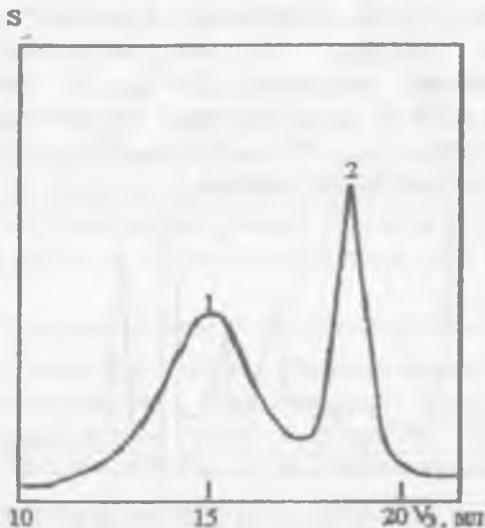
Расм-5.1. Этиленнинг винилацетат билан сополимери асосида туръунлаштирувчи қўндирма CCl_4 даги эритмасининг (а) ИҚ – спектри ва худди уша эритманинг айрима ИҚ – спектри (б).

Ишлаб чиқилган усул эритувчининг ИҚ – спектрида сополимер билан ёпилмаган ҳеч бўлмаса битта ютиш чизиги бўлгандагини қўлланилиши мумкин. Эритувчи сифатида индивидуал ароматик углеводородларни ёки уларнинг маълум таркибли техник аралашмаларини қўлганда ИҚ – спектроскопия усули қўндирмада сополимер миқдорини спектрларни айриш тартибсиз топишга имкон беради.

Сополимерли қўндирмаларда фаол модданинг миқдорини юқори самарали эксклюзив хроматографиясини «Du Pont» (8841 русумли) фирмасининг ИҚ-детекторли хроматографида элюент (CHCl_3) ни етказиб бериш тезлиги 1 мл/мин ва $40 \pm 0,2\text{ }^\circ\text{C}$ ҳароратда амалга оширдилар [123,124].

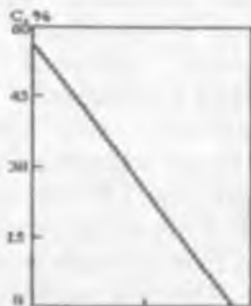
Сополимер ва эритувчи пикларининг деярли тўлиқ бўлишини таъминлайдиган 10^2 ва 10^4 нм ли μ – сферогелли иккита

колонкадан иборат бўлган тўплам қўлланилди. Хромотаграфик система стандарт (полистирол) нинг молекуляр массалари $2 \cdot 10^3$ - $2 \cdot 10^6$ диапозонида чизиқли калибрли боғлиқликта эга. Таҳлил қилинаётган намуналар холида киритганлар; детекторлашни CH^* богнинг ютилиш чизиги (3,42 мкм) бўйича ўтказганлар. Қўндирманинг одатдаги хромотограммаси 5.2 расмда келтирилган.



Расм-5.2. Этиленнинг винилацетат билан сополимери асосдаги турғунлаштирувчи қўндирманинг одатдаги хромотаграммаси: V_0 - элюирловчи ҳажм; S - детектор сигнали; 1 - сополимер пики; 2- эритувчи пики

Қабул қилинган шароитларда концентрацион эффект эритувчи пикининг кенгайишига олиб келмайди (каталитик крекингнинг енгил газойли). Газойлини қайта киритганда пик баландлигининг қайта такланиш ўртача қийматдан 1 % дан (нисб.) кам бўлган чекланиш билан тавсифланади, шунинг учун миқдорий ҳисоблаш учун абсолют калибрлаш усули қўлланилади. 5.3 расмда калибрлаш графиги кўрсатилган у бўйича эритувчи пикининг баландлиги улчаб присадкдаги (этиленнинг винилацетат билан сополимери) фаол модданинг миқдорини топадилар.



Расм-5.3. Қўндирма C да фаол модда миқдорининг (этиленнинг винилацетат билан сополимери) эритувчи H пики баландлигига калябраланиш боғлиқлиги

Бир марта аниқлашдаги таҳлил хатоси 6 % дан (нисб.) ва уч марта аниқлашнинг ўртачаси эса 3 %дан юқори бўлмайди. Танланган шароитларда этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг миқдорини турли эритмаларда масалан, эритувчи муҳиtida ўтказиладиган синтез маҳсулотларида ва турли углеводородли фракцияларда товар шаклдаги қўндирмаларнинг 25-50 % ли эритмаларида аниқлаш мумкин.

ПМА-Д турғунлаштирувчи қўндирма бу полиалкилметакрилатнинг (алкил $C_{12}-C_{16}$) И - 20А мой эритувчидаги эритмасидир. Мой ва полимердан ташқари унда реакция киришмаган мономер ҳам бўлади.

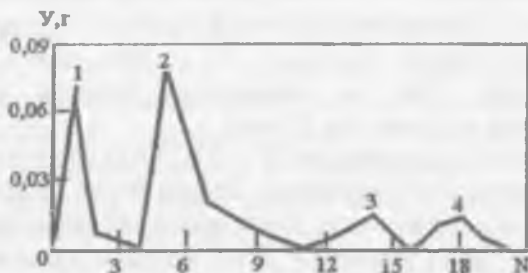
Фаол модда миқдорини ТУ 6-01-270-74 бўйича аниқлаш учун полиметакрилатли қўндирмани ацетон билан экстракциялаб мой ва полимерга ажратилади, бунда реакцияга киришмаган мономер мой билан бирга ажралади. Фаол моддани аниқлашнинг бошқа бир усули полимерни чўктириш сўнгра уни ажратиб олишдан иборатдир [126].

Ўлчанган қўндирмани (1 г) 16 мл *n*-пентанда эритилади, ҳажмий нисбати 1:1 бўлган метанол ва изопропанол аралашмасидан таркиб топган чўктирувчидан 30 мл қўшилади, аралаштирилади, ажратиб чиққан суюқлик қатлами тўлиқ тиник бўлгунча центрафугаланади сўнгра уни солиб олинади. Қолган полимерни 8 мл *n*-пентанда яна эритилади ва ажралиб чиққан суюқликни тўлиқ тиник бўлгунча центрифугаланади, уни ҳам

солиб олинади. Қолган полимерни барқарор массага келгунча қуритилади. Ўлчанган қўндирманинг дастлабки ва олинган полимер массаларининг айирмаси бўйича полимернинг қўндирмадаги миқдорини аниқланади.

ПМА-Д қўндирмасининг анча тўлиқ таҳлилига суюқли хроматография усули билан эришилади [127].

АСКТ силикагелини элаб, 250-180 мкм фракциясини ажратиб олинади, устига водород пероксид қўйилади ва 100°C да 2 соат қўйиб қўйиб қўядилар, сўнгра этанол уч марта ишлов берилади (1 соат хона ҳароратида). Ювилган силикагелни ҳавода қуритилади, фаоллаштирилади (150°C да 6 соат) ва диаметри 5 мм узунлиги 1000 мм бўлган колонкага юклаб, уни $90-100^{\circ}\text{C}$ ҳароратли ҳаволи ҳаммом остига ўрнатилади. Колонкага 1 мл пентаннинг тетрахлорметан билан аралашмаси (4:1) 0,2 г қўндирма эритмаси киритилади. Пентан ва тетрахлорметан аралашмаси (80 мл) билан полимер ва мойни элюирланади. Адсорбентнинг ғовакли структураси полиметакрилатнинг (полимер-1) юқори молекуляр қисмининг ўлчамларига тўғри келмаганилиги учун, полимер-1 адсорбцияланади ва колонкадан биринчи бўлиб ювилиб чиқади. Полимер-1 ва мойнинг пиклари аниқ ажратилган (5.4-расм).



Расм-5.4. ПМА-Д турзунлаштирувчи қўндирманинг хроматограммаси: N-фракция рақами; 1- полимер-1; 2- мой; 3- полимер-2; 4- мономер.

Сўнгра колонкага тетрахлорметанни (20 мл) киритилади ва полимерни (полимер-2) қўшимча элюирланади, этанол билан эса реакцияга киришмаган мономерни элюирланади. Хроматографикашнинг давомийлиги 3 соат.

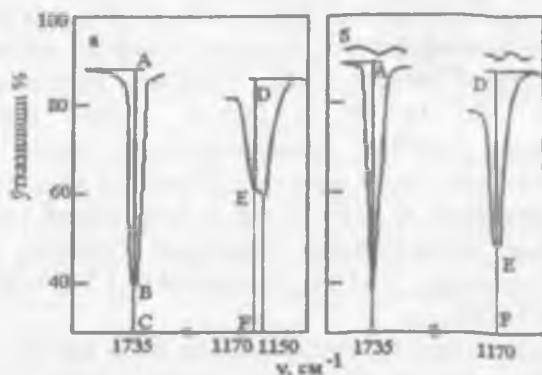
Фракцияларнинг таркиби кимёвий таҳлил, ИҚ — ва масс-спектрлари билан тасдиқланган. Ажратиб олинган мойнинг

қотиш ҳарорати дастлабки мойники каби -15°C ни ташкил қилади, яъни мой фракциясида полимер йўқ. Ажратиб олинган мойнинг совунланиш сони нолга тенг, бу ҳол мономер йўқлиги тўғрисида далолат беради. Ажратиб олинган мономер мой ва фаол моддадан деярли холи. Услубиёт полиметакрилатнинг миқдори 15,33 ва 40 % бўлган сунъий аралашмаларда текширилган. Стандарт чекланишларнинг кичик қийматлари таҳлилнинг жуда юқори аниқлиги тўғрисида далолат беради. 30 % полиметакрилат ва 67 % И-20А мойдан таркиб топган сунъий аралашмани хромотагрифик тақсимлаб қуйидаги фракциялар олинади: полимер-1 (20,3 %), полимер-2 (5,1 %), мой (66,9 %) ва мономер (7,7 %).

Полиметакрилатли қўндирмаларни фаол модда ва реакцияга киришмаган мономер миқдорини таҳлил қилиш учун юқорида баён этилган вақтдан кўра кам вақтни таъминлайдиган ИҚ — спектроскопия усули ишлаб чиқилган [128,129]. Полиметакрилат, мономер ва уларнинг сунъий аралашмалари спектрларини ўрганиш асосида ютиш частотаси 1735 см^{-1} ($\text{C}=\text{O}$ гуруҳнинг валент тебраниши) ва 1170 см^{-1} ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$ гуруҳнинг скелет тебраниши) бўлган полосалар оптик зичликларининг нисбати танлаб олинган эди. Бу қуйидагилар билан белгиланган биринчидан, D_{1735}/D_{1170} нисбати полимер ва мономер спектрларида турли қийматларга эга ва $\text{C}_{12}-\text{C}_{16}$ алкилметакрилатнинг турли миқдорини сақлаган хомашёдан олинган полимерлар учун доимийдир, иккинчидан, берилган фракциянинг барча алкилметакрилатлари учун у бир хилдир, яъни хомашё таркибига боғлиқ эмас. $1100-1300\text{ см}^{-1}$ соҳанинг полимер ва мономер спектрларида кескин фарқ қилади. Бу соҳада полимер спектрида мураккаб эфирли гуруҳлар бурувчи изомерларининг тебранишларига тўғри келади ютилиш полосалари жойлашган [128], шу билан бирга 1170 см^{-1} чизиги 1150 см^{-1} самаралироқ полосада елка шаклида намоён бўлади (5.5, а расм).

Шундай қилиб, сунъий аралашмалар спектрларида компонентлар нисбатларига қараб нафақат миқдорий, балки сифат ўзгаришлари ҳам содир бўлади (5.5, а ва б расм) бу эса таҳлилни енгилаштиради. 5.5, б расмдан кўриниб турибдики, қўндирманинг углеводородли эритувчиси унча кўп бўлмаган фонли ютишга (2-3 %) эга, бу эса намуналарда полимер ва

мономерларнинг нисбий миқдорларини аниқлаш натижаларига таъсир қилмайди.



Расм-5.5. Эталонли аралашмаларнинг (---) ва углеводородли эритувчининг (—) ИК-спектрлари: а – 45 % полимер, 5 % мономер ва 50 % эритувчи; б – 15 % полимер, 35 % мономер ва 50 % эритувчи.

Эталонли аралашмаларнинг спектрларини CCl_4 даги эритмалар шаклида суратга туширадилар. Оптик зичликларни $D_{1735} = \lg(AC/BC)$; $D_{1170} = \lg(DF/EF)$ формулалар бўйича ҳисоблаб чиқарилади. Баъзиси чизикларни спектрнинг нолли чизигининг 1835 см^{-1} ва 1100 см^{-1} нуқталари орқали ўтказилади (5.5 расмга қаранг) ва AC, BC, DF ва EF кесимларнинг ўлчамларини топадилар. D_{1735} ва D_{1170} ни аниқлаб, уларнинг нисбатини ҳисоблайдилар, ҳар қайси эталонли намуна учун ўртача қийматни топадилар ва унинг полимер концентрациясига боғлиқлигини тузадилар. Маълум бўлдики оптик зичликларнинг логарифми полимер миқдорининг (C_n) чизикли функцияси экан. Энг кичик квадратлар усули бўйича қуйидаги аналитик ифодалар олинган:

$$0 \leq C_n \leq 60 \% \text{ бўлганда } C_n = 673 \lg(D_{1735}/D_{1170}) - 85$$

$$60 \leq C_n \leq 100 \% \text{ бўлганда } C_n = 205 \lg(D_{1735}/D_{1170}) - 18,2$$

Полимер миқдори 60 % бўлганда D_{1735}/D_{1170} нисбат 1,66 га тенг. Демак, нисбатнинг кичик қийматида биринчи тенгламани, каттасида эса – иккинчисини қўллаш керак. Олтига параллел ўлчашлардаги таҳлилнинг давомийлиги ≈ 1 соат; нисбий хато 9 % дан ошмайди.

5.2. Сополимерлар таркибини аниқлаш

Фаол моддаси сополимерлар бўлган турғунлаштирувчи қўндирмалар учун уларнинг таркибини аниқлаш, яъни макромолекулада мономер звеноларининг нисбатини аниқлаш ниҳоятда муҳимдир. Бунинг учун сополимерларнинг кимёвий табиатига қараб турли физик- кимёвий усулларга мурожаат қилинади.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари мисолида улардаги характерли ацетат гуруҳи борлиги туфайли бу сополимерларнинг таркибини аниқлашнинг қўп сонли турли – туман усуллар қўлланилиши мумкин [130]. Улардан энг оддийси эфир гуруҳларининг совунланиш усулидир.

Ўлчанган сополимер (0,3-0,7 г), 20 мл эритувчи (бензол, толуол ёки ксилол) ва 0,2 н КОН нинг спиртдаги эритмасидан 60 мл ни 1 соат давомида тескари совуттич билан қайнатилади. Параллел равишда назорат тажрибасини сополимерсиз ўтказилади. Совутилган эритмаларни 0,2 н HCl нинг спиртдаги эритмаси билан фенольфтаlein иштирокида титрланади. Сополимердаги винилацетат звеноларининг миқдорини ($[BA]_{cm}$, %) қуйидаги формула билан ҳисобланади:

$$[BA]_{cm} = 1,72 (A - B)C$$

бу ерда А ва В-назорат тажрибасида ва ўлчанган сополимер билан тажрибасида тегишли равишда титрлашга кетган 0,2 н HCl нинг сарфи, мл; С – ўлчанган сополимер, г.

87 °С ҳароратда этанол – ксилол аралашмасида ацетатли гуруҳлар 78 ва 68 °С ҳароратларда этанол – толуол ва этанол – бензол аралашмаларига қараганда (1 соат давомида) тезроқ совунланади (45 дақиқада). Бу усул билан сополимерлар таркибини аниқлаш натижаларини сополимерлар элемент таҳлили асосида олинган натижалар билан солиштириш бу иккита усулнинг қониқарли келишувини кўрсатди.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг таркибини аниқлашнинг ИҚ – спектрофотометрик усулларининг турли вариантлари кенг қўлланилади [130], бу анча юқори аниқликнинг тез бажариладиган таҳлил билан уйғунлашуви билан тушунтирилади. Сополимерларнинг ИҚ – спектрларини ҳам қаттиқ ҳолда ҳам эритмада парда ёки қоплама ҳолида суратга

туширилади. Вариантни танлаш ҳар қайси алоҳида ҳолда сополимернинг агрегат ҳолатига қараб танланади. 0 — 35 % интервалдаги винилацетатнинг миқдорини аниқлаш учун қалинлиги 20 — 100 мкм бўлган тефлонли пардалар орасига 110-140 °С ҳароратда прессланган сополимерларнинг намуналари спектрларини суратга туширилган. 18-75 % винилацетатни сақлаган сополимерлар таҳлилни бензол ёки ацетондаги эритмаларини NaCl деразаларига суркаганда ҳосил бўлган сополимер пардаларида амалга оширилган. Дизел ёқилгиларга, мазутлар ва нефтларга қўлланиладиган таркибида 25 дан 45 % гача винилацетатни сақлаган нисбатдан молекулали сополимерларни эритмада таҳлил қилиш мақсадга мувофиқ бўлади, чунки кўп ҳолларда улар прессланмайди. NaCl ёки KBr деразаларига суркалган пардаларни таҳлил қилганда натижаларнинг қайта тикланиши юқори эмас. Эритмани тайёрлашда эритувчи сифатида CCl₄ ни қўлланилади [126, 130].

Этиленнинг винилацетат билан сополимери таркибини аниқлашнинг ИҚ-спектроскопия ёрдамида аниқлаш услубиёти аналитик ютилиш полосаларини танлаш бўйича ҳам фарқ қилади. Масалан, 28 — 55 % винилацетат звеноларини сақлаган сополимерларнинг таҳлили учун 3460 ва 2678 см⁻¹ ютилиш полосаларини қўллайдилар. Сополимерда винилацетат звеноларининг миқдорини 1735 см⁻¹ полосанинг ютилиш коэффиценти бўйича аниқлайдилар (карбонил гуруҳнинг ютилиш коэффиценти).

Сополимерларнинг бир қатор намуналарида бу услубиётни текшириш шуни курсатдики, 1735 см⁻¹ полосанинг ютилиш коэффицентининг (K_{1735}) винилацетат звенолари миқдорига ([BA], %) боғлиқлиги энг кичик квадратлар усули билан ишланганда $K_{1735} = a + b [BA]$ тенглама билан $K_{1735} = b [BA]$, тенгламадан кўра яхшироқ баён этилади. Ҳисоблаб чиқилган қийматларнинг экспериментал қийматлардан чекланиши биринчи ҳолда 10 % (нисб.) иккинчисида эса 20 % (нисб.) га тенг эди. Ундан ташқари, услубиёт бир қатор камчиликларга эга:

1) эритмада сополимернинг аниқ концентрациясини билиш зарурлиги таҳлил давомийлигини оширади, шунинг учун иккита-учта паралел аниқлашлар ўтказилганда давомийлик совунаш усулининг давомийлига тенг бўлади;

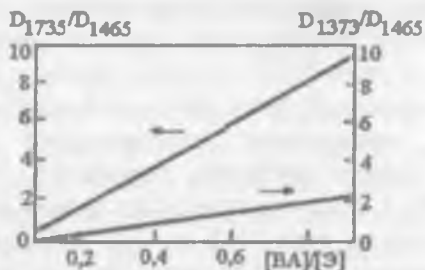
2) сополимерларнинг CCl_4 даги эритмалар концентрациясини ёки турли таркибли сополимерларнинг таҳлилдаги кювета қалинлигини танлаш зарурлиги;

3) таҳлил аниқлигинин юқори эмаслиги.

Анча аниқ натижаларни олиш ва таҳлил давомийлигини қисқартириш учун [126] да солиштириш усули танланган, унда аналитик полосалар оптик зичликлари нисбатининг винилацетат звенолари микдорининг сополимердаги этилен звенолари микдорига бўлган нисбатига боғлиқлиги қўлланилади. CH_2 – гуруҳлар учун аналитик полосалар сифатида 2920 ва 1465 cm^{-1} , ацетат гуруҳлари учун 1735 ва 1373 cm^{-1} ютилиш полосаларини қўллаш мумкин. ИҚ – спектрнинг қолган полосалари ё кучсиз, ёки бошқа полосалар билан кучли қоплаган. Таҳлил учун полосаларнинг шундай жуфтини танлаш керакки, бу жуфт 10-50 % интервалда сополимерда винилацетат звенолари микдорининг ўзгаришига энг сезгир бўлсин. Турли таркибли сополимерларнинг ИҚ – спектрлари таҳлили шуни кўрсатдики, 1377 ва 2920 cm^{-1} полосалар оптик зичликлари нисбатининг (D_{1735}/D_{2920}) $[\text{BA}]/[\text{Э}]$ дан боғлиқлиги чизикли тенглама билан яхши баён эритмайди ва шунинг учун ҳам аналитик мақсадларда қўллаб бўлмайди. $Y = a + bx$ турдаги тенглама билан D_{1735}/D_{1465} ва D_{1735}/D_{1465} нисбатларнинг $[\text{BA}]/[\text{Э}]$ дан боғлиқликлари қониқарли баён этилади ва 6.6 расмдан кўриниб турганидек иккинчи нисбат биринчисига қараганда сополимер таркибининг ўзгаришига сезгирроқдир. Шунинг учун аналитик полосалар сифатида 1735 ва 1465 cm^{-1} танланган. Ишлаб чиқилган услубиёт қуйидагилардан иборат [126].

Ўлчанган сополимерни ($0,05 \pm 0,01$ г) 5 мл CCl_4 эритадилар ва 70-75 °С да ҳаммомида 3-5 дақиқа давомида полимернинг тулиқ эришигача қиздирадилар. Ҳосил қилинган эритмани ва тоза эритувчини NaCl кюветаларига қуюдилар ва 1300-1800 cm^{-1} соҳадаги ИҚ – спектрни ёзиб оладилар. Суратга тушириш шароитлари шундай танланадики, бунда аналитик полосаларнинг ютилиш максимуми 75-80 % дан юқори бўлмаслиги керак. Натижаларни ишлаб тайёр қилиш иккита операцияни ўз ичига олади: 1735 ва 1465 cm^{-1} полосаларнинг оптик зичликларини ҳисоблаб чиқиш ва сополимерда винилацетат звенолари микдорини ҳисоблаб чиқиш.

Оптик зичликларни $D_{1735} = \lg (AC/BC)$ ва $D_{1465} = \lg (DF/EF)$ формулалар бўйича ҳисоблаб чиқадилар (AC, BC, DF ва EF ларни 5.6-расмда кўрсатилганидек санаб оладилар) [7].



Расм-5.6. Оптик зичликлар нисбатининг сополимердаги винилацетат ва этилен звеноларининг массали нисбатига қараб ўзгариши.

Бу расмда базис чизигини 1609 ва 1850 см^{-1} , 1350 ва 1500 см^{-1} спектрининг нолли чизиги нуқталарини бирлаштириш билан ўтказилади. D_{1465} ва D_{1735} ни ҳар қайси ўлчаш учун аниқлаб D_{1735}/D_{1465} нисбатини ва $(D_{1735}/D_{1465})_{\text{ур}}$ Н инг ўртача арифметик қийматини ҳисоблайдилар. Сополимердаги винилацетат звеноларининг миқдорини ($[BA]$, %) қуйидаги тенглама бўйича ҳисобланади:

$$[BA] = 2,43 + 8,39 (D_{1735}/D_{1465})_{\text{ур}} / [1,0243 + 0,0839 (D_{1735}/D_{1465})_{\text{ур}}]$$

Аниқлашнинг абсолют хатоси ўртача $1,0-1,5 \%$ ни ташкил қилади. Ўлчаб олишдан бошлаб натижа олгунча бўлган таҳлилнинг умумий давомийлиги $45-50$ дақиқани ташкил қилади.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлар таркибини аниқлашнинг бошқа усуллари ҳам маълум. Ацетат гуруҳлари миқдорини аниқлаш учун сирка кислотанинг термик ажрлиши қўлланилган. Теглишли шаронтларда бу реакция миқдорий содир бўлади ва сополимернинг таркиби термогравиметрик таҳлил, газ хроматографияси, потенциометрик титрлаш ёки абсорбцион усул ёрдамида аниқланади. Винилацетат звеноларининг миқдорини аниқлаш учун ЯМР – спектрлари ҳам қўлланилган. Аммо бу усуллар амалиётда кенг қўлланилмайди.

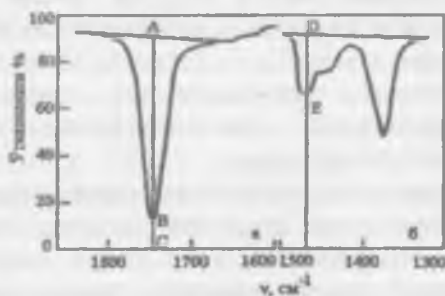
Этиленнинг винилацетат билан сополимерида асосланган турғунлаштирувчи қўндирмалар одатда сополимерларнинг углеводородли эритувчиларида бўлган $25-50 \%$ ли эритмаларидан

иборатдир. Ҳамма вақт ҳам бевосита сополимернинг таҳлилин
ўтказиб бўлмайди, чунки уни эритмадан, айниқса оғир
эритувчиларда, ажратиб чиқариш анча кейин.

Шунинг учун қўндирмалар сифатини назорат қилишнинг
асосий кўрсаткичларидан бири бўлиб улардаги боғланган
винилацетатнинг миқдори ҳисобланади. Қўндирмада
сополимернинг миқдори маълум бўлганда унинг ёрдамида
таркибни аниқлаш мумкин ва тескариси — дастлабки
сополимернинг миқдори маълум бўлганда унинг қўндирмадаги
миқдорини аниқлаш мумкин.

Турли мақсадларда ишлатиладиган сополимерли
қўндирмаларда (дизел ёқилғи, мазут ва нефтларга) боғланган
винилацетат борлигини миқдорий аниқлашни ИҚ —
спектроскопия усулари билан амалга оширилади [125,126].

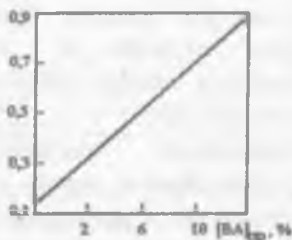
Қўндирмаларнинг эритувчилари бўлиб *n*-ксилол, ёзғи (Е)
навли дизел ёқилғиси, каталитик крекингнинг енгил газойли ва
И-12А мойи ҳисобланади. ИҚ-спектрларни суратга тушириш
учун қўндирмаларнинг CCl_4 даги эритмаларидан фойдаланади.



Расм-5.7. Этиленнинг винилацетат билан сополимерининг
 CCl_4 даги эритманинг карбонил гуруҳлари валент тебранишлари
(а) ва CH_2 -гуруҳларнинг деформацион тебранишларининг (б)
ютилиш соҳасидаги ИҚ- спектри.

Аналитик полоса сифатида винилацетат миқдорининг
ўзгаришига энг сезгир бўлган 1735 см^{-1} полоса (боғланган
винилацетатдаги $\text{C}=\text{O}$ гуруҳининг валент тебранишлари)
танланган. Кўрсатилган эритувчиларнинг ИҚ-спектрлари 1600 -
 1800 см^{-1} соҳада аниқлашнинг натижаларига таъсир этмайдиган
унча катта бўлмаган фонли ютилишга эга. 1735 см^{-1} полоса оптик

зичлигининг қўндирмалардаги боғланган винилацетатнинг миқдорига боғлиқлиги аниқланган (5.8 расм) [125], бу боғлиқлик $[BA]_{\text{пр}}=21,4 D_{1735} - 0,91$ тенглама билан ифодаланади, бу ерда D_{1735} — оптик зичлик, юқорида баён этилгани каби $\lg (AC/BC)$ бўйича аниқланади. Аниқлашнинг нисбий хатоси 3-5 % ташкил қилади, таҳлилнинг давомийлиги ≈ 1 соат.



Расм-5.8. Этиленнинг винилацетат билан сополимери асосдаги қўндирмаларда боғланган винилацетат концентрациясининг 1735 см^{-1} чизигининг оптик зичлигига таъсири.

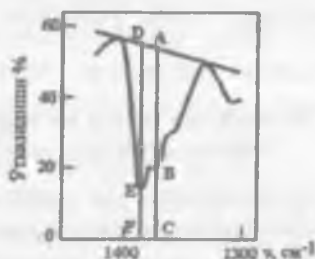
Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари макромолекуларида метил гуруҳи билан тугайдиган ён тармоқланишнинг ацетатли ва полиметиленли икки тури мавжуд.

Охиргилари асосан C_1-C_4 алкиллар бўлиб сополимерларнинг қисқа занжирли тармоқланишини ташкил қилади. Бу тармоқланишнинг сони сополимерларнинг турғунлаштирувчи хоссаларига таъсир кўрсатади.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерларидаги ён алкил гуруҳлари миқдорини миқдорий аниқлаш услубиёти дастлаб сополимерни гидролизлаш йули билан ацетатли гуруҳларни чиқариб юбориб сўнгра этиленнинг винил спирти билан ҳосил қилинган сополимерининг тармоқланишини ИҚ-спектрал аниқлашдан иборат [126]. ИҚ-спектроскопия усулида 1378 см^{-1} (CH_3 — гуруҳларнинг деформацион тебранишлари) ва 1369 см^{-1} (CH_2 — гуруҳларнинг деформацион тебранишлари) полосалар оптик зичликларининг нисбатини ўлчашга асосланган.

Ўлчанган сополимерни (1,5-2,0 г) 50-60 мл ксилолда эритилади, винилацетат звеноларининг миқдорига қараб 40-60 мл 0,5 н. КОН нинг спиртдаги эритмасидан қўшилади, тескарн совутгич билан 4 соат қайнатилади ва совугандан кейин 0,5 н HCl эритмаси билан фенольфталеин иштирокида титрланади.

Эритмани ишқор ва калий хлоридларининг ортикча миқдоридан кутилиш мақсадида $pH=7$ бўлгунча иссиқ ($90-95^{\circ}C$) дистилланган сув билан ювилади. Ювилган эритмадан ксилолни ҳайдаб олинад, у билан бнрга азеотроп аралашма ҳолида сувнинг қолдиқлари ҳам чиқиб кетади. Этиленнинг винил спирти билан қолган қаттиқ сополимерини вакуумда $100^{\circ}C$ да барқарор массагача қуригилади. Олинган сополимердан ўлчаб ($0,5-0,6$ г) $NaCl$ дан деразалари бўлган бўлинадиган кюветага жойлаштирилади ва намуна суюқлангунча қиздирилади (суюқланиш ҳарорати $100-120^{\circ}C$). ИҚ – спектрни $1250-1420\text{ см}^{-1}$ соҳада суратга олинад (5.9-расм).



Расм-5.9. Этиленнинг винилацетат билан гидролизланган сополимерининг CH_3- ва CH_2- гуруҳларнинг деформацион тебранишлар соҳасидаги ИҚ-спектри

Аналитик полосаларнинг оптик зичликларини $D_{1369} = \lg (AC/BC)$ ва $D_{1378} = \lg (DF/EF)$ формулалар бўйича ҳисоблаб чиқилади. Базисли чизикни 1330 ва 1400 см^{-1} спектрининг нолли чизнги нуқталарини бериштириш билан аниқланади. AC , BC , DF ва EF катталикларни санашни 5.9-расмда кўрсатилганидек амалга оширилади. Этиленнинг винилацетат билан сополимерининг полиэтиленли фрагментларида 100 углерод атомига тўғри келадиған метил гуруҳларининг миқдорини $CH_3/100\text{ C} = 7,3 (D_{1369}/D_{1378}) - 2,4$ теңглама бўйича ҳисоблаб чиқилади.

Худди шу тарзда (фақат гидролиз босқичисиз) паст молекулали полиэтиленда метил гуруҳларининг миқдорини аниқланади [126].

Этиленнинг метил ва бутилметакрилатлар билан сополимерларининг таркибини ИҚ – спектроскопия усули билан аниқлаш эфир звеноларининг миқдори 10 дан 60% гача бўлган

сополимерлар учун 1735 ва 1465 см^{-1} полосаларнинг оптик зичликларининг нисбатини ўлчашга асосланган v [10].

Ўлчанган сополимерни $(0,1 \pm 0,02\text{ г}) 2 \pm 0,2\text{ мл CCl}_4$ да $65-70^\circ\text{C}$ да эритадилар, эритмани кюветага қалинлиги $0,1\text{ мм}$ қилиб қўйилади ва $1850-1350\text{ см}^{-1}$ соҳада спектрни олинади. Сополимерларда метил- ва бутилметакрилатлар звеноларининг миқдорини ($\%$ да) $[\text{MMA}] = 9,56 (D_{1735}/D_{1465}) + 3,7$; $[\text{БМА}] = 23,3 (D_{1735}/D_{1465}) - 17,2$ тенгламалар бўйича ҳисоблаб чиқилади.

Шундай қилиб, юқорида баён этилган сополимерлар таҳлилининг физик – кимёвий усуллари сополимерли қундирмаларнинг фаол моддаси таркиби тўғрисидаги зарур бўлган маълумотларни олиш учун кенг имкониятларни яратиб берапти.

5.3. Молекуляр масса ва молекуляр массали тақсимланишнинг аниқлаш

Полимер моддаларнинг ва айниқса сополимерларнинг молекуляр массасини аниқлаш анча мураккаб масаладир.

Уларнинг барчаси турли узунликдаги, тармоқланишдаги сополимерлар ҳолида эса турли таркибли макромолекулаларнинг аралашмасидан иборат, шу учун ўртача молекуляр масса таҳлил усулига ва молекуляр массанинг ўртача қилиниш тамойилига боғлиқ бўлади.

Ўртача ҳисобланган молекуляр масса ўртача арифметик катталиқ бўлиб, макромолекулаларнинг умумий массасининг улар сонинг нисбатига $M_n = \sum N_i M_i / N_i$ тенг. M_n қиймат ўлчашларнинг натижалари бўлиб ҳисобланади, бу ўлчашларда макромолекулалар гуруҳларининг ўлчанадиган хоссага улуши бу гуруҳдаги макромолекулалар сонига пропорционалдир; ҳар қайси макромолекуланинг бир хилдир.

Ўртача ҳисобланган қийматлар масалан молекуляр массани эбулиоскопия, криоскопия – осмометрия усуллари билан аниқлашда ҳосил бўлади. Ўртача массали молекуляр масса макромолекулалар ҳар қайси гуруҳининг улуши бу гуруҳ макромолекулаларининг массасига пропорционал бўлгандаги ўлчашларнинг натижаси бўлиб ҳисобланади, яъни

$$M_w = \sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$$

Масалан, ўртача массали қийматлар молекуляр массани ёруғликни тарқатиш ва седиментацион мувозанат усуллари билан аниқлашда ҳосил бўлади. Фақатгина монодисперсли, жуда тор молекуляр – массали тақсимланишнинг M_n ва M_w қийматлари бир-бирига тўғри келади; қолган бошқа ҳолларда $M_w > M_n$.

Полимерларнинг молекуляр массасини тез аниқлашнинг энг кўп тарқалган бевосита усули бўлиб, вискозиметрия ҳисобланади. Полимернинг суюлтирилган эритмасининг (0,1 – 0,5 % ли) характеристик қовушқоқлиги ўртача молекуляр массаси Марк-Хувникнинг эмперик тенгламаси билан боғланган: $[\eta] = KM^\alpha$ бу ерда K ва α – берилган полимер, эритувчи ва танланган ҳарорат учун константаларни ҳар қайси полимер эритувчи системаси учун ўртача молекуляр массани аниқлашнинг тўғридан-тўғри усуллари билан тажрибада аниқланади.

Фракциялаш йўли билан этилен – винилацетат сополимерларини бўлиб чўктириш усули билан сўнгра ўртача массали молекуляр масани ёруғликни тарқатиш усули билан аниқлаш натижасида қуйидаги тенгламалар белгиланган. 9 ва 15 % винилацетатни сақлаган сополимерлар учун, $[\eta] = 9,4 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,62}$ $[\eta] < 1,1$ бўлганда ва $[\eta] = 15,3 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,17}$ $[\eta] > 1,1$ бўлганда, бу ерда $[\eta]$ – 105 °С да ксилолда бўлган характеристик қовушқоқлик; 45 % винилацетатни сақлаган сополимерлар учун, $[\eta] = 11,0 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,60}$ $[\eta] < 0,6$ бўлганда ва $[\eta] = 17,9 \cdot 10^{-2} \cdot M^{0,116}$ $[\eta] > 0,6$ бўлганда, бу ерда $[\eta]$ – 30 °С да метилэтилкетондаги бўлган характеристик қовушқоқлик. [131] нинг маълумотларига кўра 27-29 % винилацетат звеноларини сақлаган ва $M_w < 53,1 \cdot 10^3$ бўлган сополимерлар учун $K = 9,7 \cdot 10^{-4}$ ва $\alpha = 0,62$ да 10 дан 40 % винилацетат звеноларини сақлаган сополимерларни фракциялаш йўли билан, бўлиб эритиш усули билан, молекуляр массани тезликли седиментация усул билан ҳамда α – бромнафталинда 110 °С да характеристик қовушқоқликни аниқлаш билан Марк-Хувинк константалари аниқлаган $K = 9,5 \cdot 10^{-4}$ ва $\alpha = 0,6$ [132].

Улар сополимерлар таркибининг барча диапозони учун ягона экан. Сополимерларнинг молекуляр массаларини ва 1,2,4 – трихлорбензолда 135 °С да характеристик қовушқоқликнинг гел – хроматографик аниқлашнинг натижалари асосида этиленнинг винилацетат билан турли таркибли сополимер ва олигомерлар учун K ва α нинг қийматлари топилган [133].

Полиэтилен ва этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг молекуляр массасини аниқлашнинг билвосита усули сифатида суюқланманинг оқувчанлик кўрсаткичини ҳам қўллайдилар (тегишли ҳарорат, сопо диаметри ва юкламада), бу кўрсаткичнинг логарифми молекуляр масса билан тескари пропорционалли боғлиқлик билан боғланган [134].

Этиленнинг винилацетат билан нисбат паст молекулалаи сополимерлари учун ($M_n < 10^4$) ўртача ҳисобланган молекуляр массани криоскопия [22] ва бугли осмометрия [126] усуллари билан аниқланади. Булардан биринчиси нафталиннинг кристалланиш ҳароратининг пасайишига асосланган: параллел аниқлашлар орасидаги фарқ 10 % (нисб.) ташкил қилади. Бугли осмометрия усулида эритувчи сифатида толуолни, калибрланидиган стандарт сифатида тристеарин ($C_{57}H_{110}O_6$) ни қўлланилади.

Полимер моддаларнинг молекуляр- массали тақсимланишини текшириш учун фракциялашнинг турли усуларини фойдаланилади. Охирги йилларда гел ичига кириб ўтувчи ёки эксклюзив хромотагарфия усулини кенг қўлланиляпти, бу усул олдинги усулларни деярли тўлиқ сиқиб чиқарди.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари ва улар асосидаги турғунлаштирувчи қўндирмалар учун бу услубиётнинг ишланмаси [135] ишларда баён этилган. Услубиётни ишлаб чиқишда асосий масалалардан бири бўлиб ажратиш учун шароитни танлаш ва таҳлилнинг минимал давомийлигига керакли рухсат берилган қобилятини олишга имкон берадиган колонкаларни танлаш ҳисобланади. Яна битта бошқа муҳим масала бу эритувчини танлашдир. У сополимерга нисбатан термодинамик "яхши" бўлиши, юқори эритувчилик қобилятига эга бўлиши ва қўлланиладиган детекторнинг анча юқори сезгирлигини таъминлаши керак. Дастлаб текширишлар учун толуолни ($n_D^{20} = 1,496$) 60-80 °C да ва оқимнинг стандарт тезлиги 1 мл/дақиқа бўлган қўллаганлар, аммо детекторнинг сезгирлиги (дифференциал рефрактометр) етарли эмас экан. Кейинчалик толуол тетралин ($n_D^{20} = 1,540$) билан 75 °C да алмаштирилди, бу детектор сигналинин икки мартадан кўпрокга оширишга имкон берди.

Ажратиш колонкаларини танлашда криоскопия ва бугли осмометрия усуллари билан аниқланган сополимерларнинг ўртача ҳисоблаб чиқилган молекуляр массаларининг қийматларидан келиб чиққанлар. Бир қатор ҳолларда сополимерлар кенг молекуляр — массали тақсимланишга эга ва анча миқдорда юқори молекуляр фракцияларни сақлайдилар. Бу хроматографик системанинг селектив ажратишининг талаб қилинадиган диапазонини анча оширади. У ёки бу колонканинг яроқлигини баҳолашни ва колонка тўпламининг калибрланишини "Waters" фирмасининг полистиролли стандартлари бўйича ўтказганлар. Экспериментлар натижасида $50,3 \cdot 10^2$, $3 \cdot 10^3$ ва $3 \cdot 10^4$ нм колонкаларнинг тўплами таклиф қилинган. Уларда тўғри чизикга яқин бўлган IgM нинг молекуляр массаларнинг $2,5 \cdot 10^3$ дан $1 \cdot 10^6$ гача бўлган диапазонда элюирлайдиган ҳажмдан калибрланган боғлиқлиги олинган.

Паст молекулали соҳа учун калибрланган эгри чизикни тузиш айниқса қийиндир. $M < 2,5 \cdot 10^3$ билан стандартларнинг йўқлигитуфайли маълумотларни изохлашни дастлаб молекуляр массаси 170 дан 450 гача бўлган $C_{12}-C_{32}$ *n*-алканлар бўйича ўтказилади. Бу маълум даражадаги хатони келтириб чиқарди, чунки улар учун калибрланган боғлиқлик полистиролли стандартлар бўйича тузилган боғлиқликга қараганда абсцисса ўқига нисбатан кичикроқ бурчак остида жойлашган. Таҳлил аниқлигини ошириш стиролнинг махсус синтез қилинган димер, тример ва тетрамерини қўллаш йўли билан эришилган, бу эса полистиролли стандартлар бўйича $2 \cdot 10^2$ дан $2 \cdot 10^6$ гача бўлган молекуляр массалар диапазонида калибрлашни ўтказишга имкон берди. Шунини таъкидлаш лозим, бу калибрланган боғлиқ бўйича сополимерлари хроматография қилиш натижаларини изохлаш сополимер молекуляр массаларининг ҳақиқий қийматларида эмас балки полистирол молекуляр массаларининг терминаларида амалга оширилади, бу эса турли намуналарнинг молекуляр-массали тақсимланишининг тўғри қиёсий баҳоланишини ўтказишга имкон беради. Ишлаб чиқилган усул сополимерлар ва улар асосдаги қўндирмаларни олиш жараёнининг аналитик назоратини таъминлайди.

Полиметакрилатли қўндирмалар учун полимер молекуляр массасини аниқлашнинг анча оддий бўлган полиметакрилатнинг

обдон тозалашини ва вақтининг кўп сарфини талаб қилмайдиган вискозиметрик усул тавсия қилинган. Молекуляр массани $[\eta] = 2,95 \cdot 10^{-3} \cdot M^{0,52}$ тенглама бўйича ҳисоблайдилар, бу ерда $[\eta]$ полиметакрилатнинг бензолдаги эритмасининг характеристик коэффициенти. Солиштириш учун газли осмометрия ва збулиоскопия усуллари қўлланилади.

5.4. Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг самарадорлигини баҳолаш

Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг самарадорлигини баҳолаш учун умумий усул бўлиб қўндирманинг танлаган қисмини (дозасини) киритганда эришиладиган нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг қотиш ҳароратининг пасайишини аниқлаш ҳисобланади (ГОСТ 20287-74). У ҳарорат пасайганда нефт маҳсулотларининг ҳаракатчанлиги йўқолишини кўз билан кўриб қайд қилишга асосланган. Бунда (турғунлаштирувчилар самарадорлигини баҳолаш усуларида бўлгани каби) таҳлил қилинаётган муҳитда қўндирма фаол моддасининг тўлиқ эришини ва бир меъёрга тақсимланишини таъминлаш керак. Қўндирманинг фаол моддасини одатда дастлаб туғри келадиган эритувчида (нефт маҳсулотида ёки нефтнинг ўзида) суюлтирадилар ва киритгандан кейин қўлланиладиган муҳитда обдон аралаштирадилар.

Нефт маҳсулотларининг қотиш ҳароратини аниқлаш учун аниқ натижаларни олишга имкон берадиган турли физикавий усуллар ҳам таклиф қилинган [136, 137]. Потенциал усул [136] кристалл ҳосил бўлишнинг индикатори сифатида нефт маҳсулотлари совутилганда каттик ва суюқ фазанинг ажралиш чегарасида структура ҳосил бўлиш ва каттик фазанинг ўсишида вужудга келадиган потенциалга асосланган.

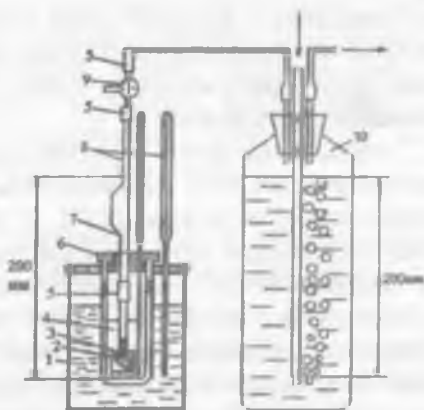
Нефт маҳсулотини (1 см^3) электр датчикли кварцли баллонга қўядилар, уни ҳарорат блокига жойлаштирадилар, датчикни регистратсия занжирига киритадилар, унга радикал совутишини улайдилар (ташки электроддан ичкига) ва совутиш жараёнида электр сигналнинг (потенциал айримаси) ҳароратга боғлиқлигининг эгри чизиқларини ёзиб оладилар. Бу эгри чизиқлар бўйича кристалланишнинг максимуми бўйича қотиш

хароратини аниқланади. Бу усул билан аниқланган турли нефт маҳсулотлари ва газоконденсатнинг қотиш ҳароратлари стандарт усулнинг маълумотларига нисбатан юқори ҳароратлар соҳасига 3-5 °C га силжигани кузатишган.

Нефт маҳсулотларининг лойқаланиш ва қотиш ҳароратларини аниқлаш учун дифференциал – термик таҳлилни қўллаш имконияти кўрсатилган [137]. У бу кўрсаткичлар ва пайдо бўлиш ҳароратлари ҳамда *n*-алканларнинг кристалланиш жараёнини ифодалайдиган пик максимуми орасида боғланиш борлигига асосланган. Қотиш ҳарорати билан бир каторда турғунлаштирувчи кўндирмаларнинг ҳар қайси ишлатилиш соҳалари учун нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг паст ҳароратли хоссаларининг кўрсаткичлари мавжуд бўлиб, бу кўрсаткичлар кўндирмали нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг эксплуатация шароитида ўзини тутишини анча тўлиқ акс эттиради. Дизел ёқилгилар учун бу филтрланишнинг охириги ҳарорати, ҳайдаб ўтказилувчанлиги, седиментацион барқарорлик кўрсаткичлари, мой ва нефтлар учун паст ҳароратларида реологик кўрсаткичлар ва бошқалар. ГОСТ 22254-76 бўйича қабул қилинган дизел ёқилгиларнинг филтрланишнинг охириги ҳароратини аниқлаш усули 5.10-расмда кўрсатилган асбобда амалга оширилади.

Асбобнинг асосий тугуни бўлиб диаметри 22,3 мм бўлган металл корпус ҳисобланади, бу корпусда катталиги 40 мкм бўлган квадрат ячейкали диаметри 17 мм бўлган филтрлайдиган тўр қисиб олинади. Филтр корпуси маълум баландликда белгиси бўлган пипетка билан боғланади ва текширилаётган ёқилгили пробиркага туширилади. Усул ёқилгини аста-секин совутиш, Целсий бўйича ҳар бир радусга пасайганда доимий 1,94 КПа вакуумда ёқилгини филтр орқали даврий равишда сўрилиши ва ёқилги улуши 60 с вақт ичида филтрдан ўтмай қолиш ҳароратини қайд қилишдан иборатдир.

Бу усул чет элда қабул қилинган усулардан деярли фарқ қилмайди: JP - 309 (Англия), HF/07-042 (Франция), NBNT - 52118 (Белгия), SIS - 155122 (Швеция), DIN 51428 (ГФР, Швейцария, ГДР), C 1154 (Австрия), INTA -150261 (Испания).



Расм-5.10. Дизел ёқилгилар филтрланишининг охири ҳароратини аниқлаш учун асбоб: 1-совутувчи суюқлиқли ҳаммом; 2 - филтрлайдиган латунли тур; 3- филтр корпуси; 4 - ёқилги намунаси; 5 - резина най; 6- пўстлоғли тиқин; 7- шиша шпетка; 8- паст даражали термометр; 9- уч йўлли жўмрак; 10- дошмий вакуумли идиш.

Филтрланишининг охирги ҳароратини ГОСТ2254-76 ва JP-309 бўйича ўз мамлакатимизнинг ва чет эл қурилмаларида аниқлаш натижаларини солиштириш шуни кўрсатдики, филтр корпусининг диаметрида (22, ва 20 мм) ва филтрлайдиган турнинг диаметрида (17 ва 15 мм) баъзи фарқлар бўлишига қарамасдан улар деярли бир хилдир. Ячейкаларнинг ўлчами бир хил бўлган филтрлайдиган турни ишлатганда қурилмаларнинг конструктив фарқлари текшириш натижаларига таъсир кўрсатмайди [138].

Турғунлаштирувчи қўндирмали дизел ёқилгиларнинг паст ҳароратли хоссаларини баҳолашнинг янги усуларини ишлаб чиқишда паст ҳарорат шароитларда лабораторияда аниқланган натижаланинг дизел двигателли автомобилларни эксплуатация қилиш натижалари орасидаги муносабат муҳим аҳамиятга эга.

Лаборатория асбобда филтр ғоваклари ўлчамларининг (20 дан 150 мкм гача) ёқилгилар филтрланишининг охирги ҳароратининг дизел ёқилгилари ишлаш қобилиятининг тўғри келишига таъсирини ўрганиш шуни кўрсатадики, лаборатория ва эксплуатацион текширишлар натижаларининг энг яхши

муносабати асбобда ғоваклари ўлчами 40-59 мкм бўлган филтрларини ишлатганда кузатилади [8, 21].

Турғунлаштирувчи қўндирмали дизел ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларини баҳолашнинг лаборатория усуллари билан бир қаторда уларни махсус стендли қурилмаларда текшириш усуллари мавжуд. Бу қурилмалар дизеллар ёки уларнинг алоҳида агрегат ва туғунлари озикланиш тизимининг паст ҳароратлар шароитидаги ишни қайта тиклайди [8, 139].

Бундай текширишлар техникани эксплуатация қилишнинг реал шароитларга анча яқин бўлган шароитларни яратишга ва қўндирмали ёқилғиларнинг ўзини тутишига кўп соили омилларнинг таъсирини мукаммал ўрганишига имкон беради.

Аниқ мақсадларига қараб текширишлар қурилмаларининг конструкцияси бўйича ҳам, услубиёти бўйича ҳам фарқ қилади. Масалан, паст ҳароратларда дизел ёқилғи филтрланишини баҳолаш учун мўлжалланган айланиб турувчи қурилмада ёқилғи филтрловчи элемент орқали узлуксиз совутиб туриб ҳайдаб ўтказилади; филтрнинг тикилиб қолиш ҳарорати тўғрисида филтрда босим ўзгаришнинг кескин ўсиши бўйича хулоса чиқарилади. Худди шундай қурилмада амалга ошириладиган бошқа бир усулда дизел ёқилғиларнинг ҳайдаб ўтказилиши филтрдаги босимнинг ўзгариши 60 КПа бўлган критик нуқтага етадиган ҳарорат бўйича баҳоланади.

Стендли текширишлар учун умумий бўлиб текшириш жараёнида ёқилғининг аста-секин ва узлуксиз совуши ҳисобланади. Бунда текширишни ўтказиш давомийлиги қисқаради, аммо ёқилғининг совуш тезлиги реал тезликдан анча юқори бўлади. Ёқилғини ишлатишнинг реал шароитларига анча яқин бўлган текшириш усуларида, у аввал системада берилган ҳароратгача совутилади, сўнгра ёқилғи насоси ёқилади ва унинг ҳайдаб ўтказилиши бошланади; текшириш донмий ҳароратда ўтказилади. Агар филтрлар тикилмаган ёки кам тикилса, система иситилади ва текшириш яна кам такрорланади, аммо пастроқ ҳароратда. Ёқилғининг ҳайдаб ўтказилишининг баҳолаш критерияси озикланиш системасининг конструктив хусусиятлари билан белгиланиб, бу системанинг иши стендли шароитларда қайта тикланади. Баҳолаш кўрсаткичлардаги катта хилма-хиллик шу ердан: филтрларда мумкин бўлган охириги босим ва

босимнинг ўзгариши, ёқилғи охирги минимал сарфи, фильтрларнинг тўлиқ тикилиши ва ёқилғини етказиб беришни тўхтатиш ва бошқалар [8].

Кенг тарқалган В-2 дизел ёқилғисининг озикланиш системаси ишининг хусусиятларини паст ҳароратлар шароитида текшириш мақсадида А.А. Гуреев ходимлари билан [8] моторсиз қурилмани яратади. Бу қурилма совутгич камерада иборат бўлиб, унда тўлиқ ўлчамли тугунлар ва двигателнинг озикланиш системаси агрегатлари ҳамда ёқилғили бак жойлаштирилган. Камерадаги ҳарорат қуруқ музни ҳаво оқими билан пуфлаш ва камера ҳажмида совуқ ҳавонинг циркуляцияси ҳисобига пасаяди.

Текшириш услубиёти салт айланишларда двигателни иситиш режимида озикланиш системасининг ишини қайта тиклайди. Баҳолаш кўрсаткичи бўлиб ёқилғининг шундай ҳарорати ҳисобланадиги, бу ҳароратда насос 20 дақиқа айлангандан кейин берилган режимда двигателнинг ишлаши учун 0,4 л/минут тенг бўлган миқдорда ёқилғининг берилиши таъминланмайдиги. Дизел ёқилғиларнинг текшириши натижалари асосида шундай хулоса қилинганки, паст ҳароратлар шароитида озикланиш системасининг энг критик соҳаси бўлиб, ёқилғининг ҳосил бўладиган *n*-алкан кристаллари билан тиклайдиган дағал тозалаш филтрли ёқилғини ҳайдовчи насоснинг сурилиш чизиги ҳисобланади.

Турғунлаштирувчи қўндирмали дизел ёқилғиларнинг стендли текшириш натижалари таҳлили дизеллар озикланиш системасининг конструктив хусусиятларининг кишкни шароитларда уларнинг иш қобилиятига сезиларли таъсири тўғрисида далолат беради. Бу ВЭС – 238 турғунлаштирувчи дизел ёқилғиларни текширишда яққол намоён бўлди, унда В-2 ёқилғи системаси ЯМЗ-740 системага қараганда [139] анча паст ҳароратларда (8-25 °С га) иш қобилиятига эга бўлган. Шунинг учун турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг самарадорлигини баҳолаш учун қўндирмали ёқилғиларнинг эксплуатацион текширишлари ҳам ўтказилади.

АҚШ ва Ғарбий Европа мамлакатларида дизелли двигателли автомобилларнинг кишкни йўл текширишларини бир неча марта ўтказадилар, бунда асосийси шундаки ёзги дизел ёқилғиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларни киритиш билан лойқаланиш

юқори ҳароратларига қарамасдан ёқилгини паст ҳароратлар шароитида ишлатиш мумкинлигини кўрсатишдир. Текширишларни ўтказиш услубиёти қуйидагилардан иборат.

Автомобилларга кўндирмали ёқилғи гаражларда ёқилгининг лойқаланиш ҳароратидан юқори бўлган ҳароратларда қўйилади ва сўнгра улар очик турар жойларда 16 соат давомида сақланадилар. Ишга туширилгандан кейин двигател салт айланишларда 30 дақиқа давомида иситилади ва автомобил трассага чиқади. Текшириш вақтида ёқилғи системасининг барча нуқталарида бўлган ҳарорат ва босимни тўхтовсиз қайд қиладилар. Агар двигателни ишга тушириб бўлмаса, иситиш даврида у тўхтаб қолса ёки тулик юкламада қувватини йўқотса натижа салбий бўлади. Текшириш натижаларига двигателларнинг озикланиш системаси конструктив хусусиятлари катта таъсир кўрсатади. Олинган маълумотларга кўра кўндирмали дизел ёқилғиларнинг эксплуатацион имкониятларини филтрланишнинг охириги ҳарорати анча объектив баҳолайди [8].

Турғунлаштирувчи кўндирмаларнинг паст ҳароратларда нефт ва нефт маҳсулотларининг реологик хоссаларига таъсир этиш самарадорлигини баҳолаш капиляр ёки ротацион вискозиметрларда реометрик текширишлар йўли билан амалга оширилади. Баъзи ҳолларда саноат натижаларига яқин бўлган натижаларни олиш учун текширишларни махсус узатувчи қувурлари бўлган стендларда ўтказиладилар. Нефтлар (ҳамда мазутлар) нинг ротацион вискозиметр “Реотест - 2”да реометрик текширишларини ўтказиш услубиёти қуйидагилардан иборат [140,141,142].

Нефт намунасини 50-60 °C гача киздирадилар, турғунлаштирувчи кўндирмани киритадилар, аралаштирадилар ва сўнгра доимий тезлик билан (масалан, 10 ёки 20 °C/с атроф муҳит ҳароратигача совутадилар). Бундай тарзда тайёрланган нефт намунасини вискозиметрнинг ўлчов цилиндрига қўйиб, берилган ҳароратгача совутадилар ва 30 дақиқа сақлаб турадилар.

Мувозанатли реологик эгри чизикларини (силжиш кучланишининг силжиш тезлигига боғлиқлиги) тузиш учун эгри оқишнинг тўғри чизикли соҳасини олишга ва силжиш кучланишининг охирини t_0 ҳамда энг кичик хатоли динамик қовушқоқлик μ ни аниқлашга имкон берадиган силжиш

тезлигининг қийматларини танлайдилар. Текширилаётган намунанинг деформациясини силжиш тезлигининг энг кичик қийматидан бошлайдилар (масалан, 9 с^{-1}) кейинчалик қабул қилинган диапазонда уни эн катта қийматгача оширилади.

Юкори ковушқокли нефт ва нефт махсулотларини ҳайдаб ўтказилишини яхшилаш учун мулжаланган турғунлаштирувчи қўндирмаларни стендли (тажриба - саноат) текширишларини узатувчи қувурлари бўлган стендларда амалга оширилади [141, 143]. Текширишнинг моҳияти, олдиндан қўндирма билан ишланган турли узунлик ва диаметрли узатувчи қувурлар орқали ҳайдалишидан иборат, бунда (турли ҳароратлар шароитида) босимнинг бошланғич градиентини, барқарор режимга эришилганда эса нефтнинг сарфи ва босимнинг ўзгаришини қайд қиладилар. Босимнинг бошланғич градиентига ҳайдаб ўтказишнинг бошида ёки тўхташ вақтида ҳосил бўлган парафинли гелнинг барқарорлигини характерловчи силжишнинг статистик (бошланғич) кучланиши τ_6 тўғри келади:

$$\tau_6 = \Delta p_H r / 2l,$$

бу ерда Δp_H – босимнинг бошланғич градиенти; r ва l – узатувчи қувурнинг радиуси ва узунлиги.

Оқимнинг ламинар режими шароитида кучланиш τ ва силжиш тезлиги γ ни қуйидаги формула бўйича ҳисобланади:

$$\tau = \Delta p r / 2l, \gamma = 4Q / \pi r^3,$$

бу ерда Δp – ўлчанадиган соҳада босимнинг ўзгариши; Q – нефт сарфи.

Нефтда парафин қатламларининг ҳосил бўлишини пасайтиришда турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг самарадорлигини аниқлаш нефтга туширилган ўзак (стержень) орқали совутувчи агентни ҳайдаб ўтиш сўнгра эса қўндирма иштирокида ва усиз ўзакда чўкган асфалт смолапарафинли моддаларнинг миқдорини гравиметрик аниқлашдан иборат.

Парафин қатламлари ҳосил бўлишнинг ингибиторлаш самарадорлиги қўндирманинг маълум концентрациясида қатлам ҳосил бўлишининг камайиши билан (%) ифодаланади.

ХУЛОСА

Турғунлаштирувчи кўндирмалар учун дастлабки моддалар бўлган куйи молекулали полиэтилен тўғрисида маълумотлар қиёсий таҳлил этилди.

Турли табиатли турғунлаштирувчи кўндирмаларни олишнинг кимёси ва технологияси тўғрисида фикр мулохазалар кенг баён этилди.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш жараёни кинетикаси ва хоссаларини тулиқ таҳлили кенг юритилган.

(Мет)акрил кислотаси гетероҳалқали эфирлари радикал полимерланиш кинетикаси ўрганилди улар асосида гетероҳалқали бирикмаларнинг гидроксиметил ҳосиласи билан этерификациялаб полиэфирлар синтез қилинди.

Этерификациялаш жараёнига турли омиллар: катализатор концентрацияси ва табиати, жараёни давомийлиги, дастлабки компонентлар нисбати таъсири ўрганилди. Олинган маҳсулотларининг хоссалари потенциометрия, ИҚ- ва ПМР – спектроскопия ёрдамида ўрганилди. Дизел ёқилгисига ҚМПЭ-АГИПАН чокланган сополимери қўшилганда, дизел ёқилгисининг куйи ҳароратдаги хоссалари қотиш ҳарорати 0,001 % (масс.) -13 °С, 0,01 % (масс.) -16 °С, 0,1 % (масс.) - 18 °С, тегишлича ўзгариши кузатилди.

Олинган натижалар асосида дизел ёқилгилари учун кўп функционалли полимер турғунлаштирувчи кўндирмалар олиш технологиясини ишлаб чиқиш технологияси таклиф этилди.

Синтез қилинган полиметакрилатларнинг дизел ёқилгиларини куйи ҳароратдаги хоссаларга таъсири ўрганилди.

Тажиба натижалари шуни кўрсатдики, депрессор кўндирмалар ёзги дизел ёқилгилари қуюлиш ҳарорати (10-17 °С) ни 20-27 °С гача пасайтирди, бу ушбу турғунлаштирувчилар қўшиладиган дизел ёқилгиларни Республикамиз минтақасида ишлатиш мумкин эканлигини кўрсатади.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. Ўзбекистон Республикаси Президенти Ислон Каримовнинг 2011 йилнинг асосий якунлари ва 2012 йилда Ўзбекистонни ижтимоий-иқтисодий ривожлантиришнинг устувор йўналишларига бағишланган Вазирлар Маҳкамасининг мажлисидаги маърузаси. Ҳалқ сўзи. 2012 йил 20 январь. №14 (5434), 1-3 бет.

2. Президент Ислон Каримовнинг “Юксак билимли ва интеллектуал ривожланган авлодни тарбиялаш – мамлакатни барқарор тараққий эттириш ва модернизация қилишнинг энг муҳим шарти” мавзусидаги ҳалқаро конференциянинг очилиш маросимидаги нутқи. Ҳалқ сўзи. 2012 йил 18 февраль. №35 (5455). 1-2 бет.

3. Хвостенко Н.Н. Разработка низкотемпературных дизельных топлив с депрессорными присадками.: Автореф. дис. канд. тех. наук. -Москва, 1998.-20 с.

4. Шлаковская Г.Е., Лейтман М.И., Дуэтов Ф.И. Сополимеры этилена, получаемые при высоком давлении. -М.: НИИТЭХИМ, 1986. -33с.

5. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к моторным топливам. М.: Химия, 1977. 256 с.

6. Энглин Б.А. Применение жидких топлив при низких температурах. М.: Химия, 1980. 207 с.

7. Чертков Я.Б. Мокичиные топлива. Новосибирск: Наука, 1987. 208 с.

8. Гуреев А.А., Лебедев С.Р., Кузьмина И.А., Назаров А.В. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1980. 54 с.

9. Митусова Т.М., Веретенникова Т.Н., Прибыткова Н.М.//Химия и технология топлив и масел. 1984. № 5. С. 22-23.

10. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и применение. Справочное издание. Под ред. В.М.Школьников. М.: Химия, 1989. 432 с.

11. Веретенникова Т.Н., Митусова Т.Н., Энглин Б.А., Прибыткова Я.М. Химия и технология топлив и масел. 1988. № 9. С. 29-31.

12. Николаева В.Г. и др.Тр. ВНИИ НП. 1977. Вып. 20. С. 146-152.

13. Тертерян Р.А., Башкатова С.Т. Депрессорные присадки к дизельным топливам. М.: ЦНИИТЭ нефтехим, 1987. 66 с.

14. ОhtaеТ.е.а.Сумитомо кагаку. 1982. № 2. С. 75-92.
15. Иванов В.И., Тертерян Р.А., Лившиц С.Д. Химия и технология топлив и масел. 1983. № 8. С. 40-41.
16. Иванов В.И., Храпов В.С., Душечкин А.П., Шапкина Я.Я. Химия и технология топлив и масел. 1981. №11. С. 41-42.
17. Иванов В.И., Шапкина В.Л., Дадыко В.А., Душечкин А.П. Химия технология топлив и масел. 1984. № 8. С. 30-32.
18. Шапкина Л.Н., Тертерян Р.А., Башкатова С.Т., Метленкова С.А. Химия и технология топлив и масел. 1989. № 12. С. 15-16.
19. Любимова С.Л. и др. Нефтепереработка и нефтехимия (М.). 1973. № 10. С. 59-61.
20. Лыщенко Л.З. и др. Нефтепереработка и нефтехимия (М.) 1977. № 11. С.7-9.
21. Веретенникова Т.Н., Николаева В.Г., Энглин Б.А. Химия и технология топлив и масел. 1978. № 11. С. 17-20.
22. Ряснянская А.Я. и др. Нефтепереработка и нефтехимия (М.). 1973. № 10. С. 69-71.
23. Иванов В.И., Краснянская Г.Г., Октябрьский Ф.В., Ермакова Я.В. Химия и технология топлив и масел. 1984. № 10. С. 12-14.
24. Тертерян Р.А., Иванов В.И., Филиппов А.А., Лившиц С.Д. Нефтехимия. 1983. Т. 23. № 2. С. 272-275.
25. Душечкин А.П., Иванов В.И., Тертерян Р.А., Лившиц С.Д. Разветвленные сополимеры этилена с винилацетатом в качестве депрессорных присадок к дизельным топливам. ВНИИ по переработке нефти. М., 1989. 9 с. Деп. в ЦНИИТЭнефтехим. 16.05.89. № 143-нх 89.
26. Новикова В.Ф., Побойский О.Э., Бейко С.А., Лопатенко С.К. Сб. "Исследование эксплуатационных свойств авиационных горючесмазочных материалов" (Киев) 1984. С. 53—56.
27. Энглин Б.А., Митусова Т.Н., Веретенникова Т.Н., Азев В.С. Химия и технология топлив и масел. 1986. № 5. С. 2-4.
28. Алексеев Г. и др. Нефтехимия. 1986. Т. 20. № 1. С. 3-5.
29. Тертерян Р.А. Итоги науки и техники. Химия и технология высокомолекулярных соединений. ВИНТИ. 1986. Т. 21. С. 96-158.
30. Сеидов Н.М., Кулиев Р.Ш., Абасов А.И., Мустафаев А.М. Полиолефины. Получение, модификация, переработка и применение. Тр. ВНИИолефин. М., ЦНИИТЭнефтехим. 1981. № 5. С. 31-40.
31. Веселовская Е.В. и др. Соплимеры этилена. Л.: Химия. 1983. 222 с.

32. Okada T., Hashimoto K., Ikushige T. Nippon kagaku kaishi. J. Chem. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1980. № 1. P. 74-78.
33. Wagner T., Schueider H. Plaste und Kautsch. 1982. Bd. 29. № 11. S. 637-640.
34. Grenier-Loustalot M.F. Eur. Polym. J. 1985. V. 21. № 4. P. 361-369.
35. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1987. 262 с.
36. Этилен. Физико-химические свойства. Под ред. С.А. Миллера. М.: Химия, 1977. 167 с.
37. Иванов В.И. и др. Химия и технология топлив и масел. 1984. № 4. С. 12-14.
38. Шлаковская Г.Б., Лейтман М.И., Дунтов Ф.И. Сополимеры этилена, получаемые при высоком давлении. М.: НИИТЭХИМ, 1986. 33 с.
39. Luft G., Neumann R. Chem. -Ind. -Techn. 1978. Bd. 50. № 8. S. 620-622.
40. Поляков А.В. и др. Полиэтилен высокого давления. Л.: Химия, 1988. 198 с.
41. Payer W. Angew. makromol. Chem. 1987. Bd. 155. S. 117-127.
42. Тертерян Р.А., Шаров А.Г., Левин А.А. Пластмассы. 1989. № 7. С. 18-21.
43. Дунтов Ф.И. и др. Пластмассы. 1972. № 1. С. 19-20; Дунтов Ф.И., Гебауер М. Пластмассы. 1979. № 8. С. 7-9.
44. Bucko H., Nitzsche R., Horst O. Plaste und Kautsch. 1983. Bd. 30. № 6. S. 302-305.
45. Тертерян Р.А., Иванов В.И., Шаров Д.Г. Пластмассы. 1983. № 8. С. 7-8.
46. Платэ Н.А., Шибаев В.П. Гребнеобразные полимеры и жидкие кристаллы. М.: Химия. 1980. 303 с.
47. Ивченко А.М., Назмеев Ю.Г. Химия и технология переработки нефти и газа (Казань). 1982. С. 57-58.
48. Боруш Т.М., Новикова З.С., Прищепко А.А. Присадки к смазочным маслам. М.: 1981. С. 30-33.
49. Хэм Д. Сополимеризация: Пер. с англ. Под ред. В.А. Кабанова. М.: Химия, 1971. 288 с.
50. Башкатова С.Т. и др. Всес. конф. "Радикальная полимеризация". Май, 1989. Тез. докл., Горький. 1989. С. 38.

51. Потоловский Л.А. и др. Химия и технология топлив и масел. 1973. № 12. С. 10-14.

52. Танчук Ю.В. Нефтепереработка и нефтехимия (Киев). 1984. № 27. С. 23-26.

53. Рашидова С.Ш. Перспективы развития науки и технологии полимеров в Республике Узбекистан на пороге XXI века. ИХФП АН РУ // Сбор. науч. трудов, посвященный 20-летию со дня организации института. -Т.-1999.-С. 6-15.

54. Особенности радикальной полимеризации N,α-бензоксазолтионметилметакрилата / Бешимов Б.М., Мавлонов Б.А., Яриев О.М., Мустафаев Х.М; Бух. Технол. Ин-т. -Бухара, 1992, -10С.- библиогр.: 4 назв. - Рус. -Деп. в УзНИИТИ. -№ 1662-Уз.

55. Синтез и исследование радикальной полимеризации бенз-тиазолтионметилметакрилата./ Бешимов Б.М., Яриев О.М., Джалилов А.Т., Мавлонов Б.А.// Изв ВУЗов. Химия и химическая технология - 1988. - Т. 31. вып. 1. - С. 89 - 92.

56. 6- Cl -2-оксо, 3-бензоксазолтионметилметакрилатнинг олиниши ва радикалли полимерланиши / Аскарлов М.А., Ёриев О.М., Назаров И.И., Мавлонов Б.А.//Узбекистон Респуб. Фанлар академияси маърузалари. -1992. -№1.С.32-34.

57. Синтез и исследование радикальной полимеризации 6-бромбензоксазолтил-метилметакрилата./ Мустафоев Х.М., Яриев О.М., Мавлонов Б.А., Кодиров Т.Дж.// Узб.хим.журнал. -1994.-№2. -С 45-48.

58. Мавлонов Б.А., Назаров И.И. Синтез и исследование полимеризации и сополимеризации мономеров стабилизирующими звеньями.// Тез.докл. Рес. науч.прак.конф. молодых ученых и специалистов «Совершенствование и управление производством-технологическими процессами и оборудованием в региональных межотраслевых комплексах» -Т.: -1989. -Ч.2. -С.84.

59. 1-бензотриазолтилметилметакрилатнинг олиниши ва радикал полимерланиши./ Равшанов К.А., Мавлонов Б.А., Ёриев О.М. и др.// Узбекистон Рес.ФА маърузалари - 1995. -№910. -С.46-48.

60. Гиндин А.М., Абкин А.Д., Медведев С.С. О механизме местной полимеризации бутадиена с винилцианидом и метилвинилцианидом под влиянием перекиси бензоила //ЖФХ.-1947.-т.21.- вып.2.-С.1269-127.

61. Пудов В.С., Бучаченко А.Л. Радиальные реакции деструкции и стабилизации твердых полимеров // Усп. химии –1970.-т.39.- №1.-с.-130-157.

62. Карапетян З.А., Смирнов Б.Р. «Об эффекте растворителя в радикальной полимеризации» // Высокомолек.соед. –1987.-А.29.- №10. –С.2102-2107.

63. Гладышев Г.П., Попов В.А. Радикальная полимеризация при глубоких степенях превращения. М.: Наука.-1974.-С.244.

64. Гладышев Г.П., Гибов К.М. Полимеризация при глубоких степенях превращения и методы её исследования. Алма-Ата.-1968.- С.144.

65. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. // -М.: Химия. -1966.

66. Синтез и исследование радикальной полимеризации бензтиазолтионметилакрилата./ Бешимов Б.М., Яриев О.М., Джалилов А.Т., Мавлонов Б.А. // Изв. ВУЗов. Химия и хим.технол. –1988.- Т.31.вып.1.-С.89-92.

67. Кинетическая модель радикальной сополимеризации/ Литвиненко Г.И., Брун Е.Н., Каминский В.А.,Иванов В.А.// Высокомолек.соед.-1992.-т.34.№9.-с.22-33.

68. Мавлонов Б.А. Назаров.И.И. Синтез и исследование полимеризации и сополимеризации мономеров со стабилизирующими звеньями.//Тез.докл. Рес.науч.прак.конф. молодых ученых и специалистов «Совершенствование и управление производством-технологическими процессами и оборудованием в региональных межотраслевых комплексах» -Т.: -1989. –Ч.2. –С.84.

69. 6-бром, 2-оксо-3-бензоксазоллиметилметакрилат ва метилметакрилатнинг қўш полимерланишини ўрганиш/ Мустафоев Х.М., Ёриев О.М., Кодиров Т.Ж., Мавлонов Б.А. // Узбекистон Республикаси ФА маърузалари. –1994. -№5.

70. Мавлонов Б.А., Худойназарова Г.А., Казаков А.С. Стирол ва бензоксазолтионилметилакрилат асосида сополимерлар синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини ўрганиш // Бухоро Давлат университети илмий ахборотлари. -2000. -№1.-С.69-73.

71. Copolymerization comparing the behavior of monomers in copolymerization of styrene and methylmetacrylate / Mayo F.R., Lewis F.M. , J.Amer. chemson.-1944. –Vol.66. –P.596.-Англ.

72. Чернобай А.В. Модернизированная схема расчета параметров сополимеризации.// Изв ВУЗов. Химия и хим.технология.-1982.-Т.30.-№7.-с.868-872

73. Хем Д. Соплимеризация.-М.: Химия.-1971. -506с.

74. Саутин С.Н., Лавров Н.А., Пунин А.Е. Методы расчета относительных активностей мономеров при сополимеризации.-Ленинград.-1986.-70с.

75. Майо Г. Образования статических сополимеров./Химия и технология полимеров.-М.:Мир.-1967.-№5.-с.3-25.

76. Глущенко И.Н. Универсальный метод расчета констант сополимеризации/ ЛТИ им Ленсовета.-Л.-1975.-17с.

77. Об определении истинных величин относительных активностей мономеров в радикальной сополимеризации./ Ю.Д.Семчиков, В.В.Изволениский, Л.А. Смирнова. и др./Высокомолек.соед.-1993.-т.35.№5.-с.495-498.

78. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров.-М.:Химия,-1978.-336с.

79. Езриелев А.И., Брохина Э.Л., Роскин Е.С. Аналитический метод вычисления констант сополимеризации./ Высокомолек.соед.-1969.А.11.-№8.-с.1670-1680.

80. Гиндин А.М., Абкин А.Д., Медведев С.С. Некоторые вопросы бинарной сополимеризации.// ДАН СССР. -1947.-т.56.-№2.-С.177-182.

81. Коршак В.В. Разнозвенность полимеров.-М.: Наук.-1977.-С.197.

82. Исследования конверсионно – композиционной неоднородности сополимеров на основе гетероциклических эфиров метакриловых кислот /Мавлонов Б.А., Хайдаров А.А., Худойназарова Г.А., Идиева Л.Б./Бухоро университети илмий ахборотлари.-2001.-№2-3.-С.38-41.

83. Грасси Н. Химия процессов деструкции полимеров. -М.: Ин.лит.- 1959.- 164с.

84. Зденберг Р. Инфракрасная спектроскопия высокополимеров. -М.: Мир.- 1966. -210 с.

85. Химическая энциклопедия.Т.1.-М.: Советская энциклопедия.1988.-с.71-72.

86. Худойназарова Г.А., Мавлонов Б.А., Ёриев О.М., Амонов М.Р., Музаффаров Д.Ч. Стиролларнинг сополимерлари. Ўзбекистон

Республикаси дастлабки патенти №6037.1999. Расмий ахборотнома-1999. -№4.-б.44.

87. Мавлянов Х.Н., Мавлонов Б.А., Яриев О.М., Курбанбаева Т.К. Химическая модификация гомо- и сополимеров N-фталимидометил-(мет)акрилата и их антибактериальные свойства.// Сбор.науч.трудов ест.наук. -Бухара. Изд.БузГу.-1997.-вып.1.-С.179-184.

88. Фозилов С.Ф., Ахмедова О.Б., Мавлонов Ш.Б., Сайдахмедов Ш.М., Хамидов Б.Н. Синтез и исследование свойств депрессорных присадок на основе гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот. *Ўзбекистон нефт ва газ журналі*. 2010. № 4. 41– 42 б.

89. Fosilov S.F., Mavlonov B.A., G'aybullayev S.A., Xamidov B.N. *Neft va gaz mahsulotlarining fizik-kimyoviy tahlili* Toshkent- «ILM ZIYO», 2010. 232 b

90. Fozilov S.F., Ahmedova O.B. Mavlonov SH.B., Saidaxmedov SH.M., Hamidov B.N. Mahalliy chiqindilar asosida dizel yoqilgilari uchun depressor prisadkalar olish texnolo-giyasni yaranish. *Kimyova kimyo texnologiyasi jurnali* 2011 yil № 1. 46–48 b.

91. Фозилов С.Ф., Бахрамов Х.К, Саидахмедов Ш.М., Хамидов Б.Н., Мирзабеков Б.А., Мавланов Б.А. Куйи молекуляр полиэтилен ва метакрил кислотаси асосида пайванд сополимерли дизел ёқилгисини тургунлаштирувчи қўшилмалар олиш технологиясини яратиш. *Ўзбекистон нефт ва газ журналі*. 2011. № 4. 44– 46 б.

92. С.Ф. Фозилов, Ш.Б. Мавланов, О.Б. Ахмедова, Б.Н. Хамидов Таркибида гетероҳалқа саклаган бирикмалар билан эпихлоргидрин асосида депрессор қўндирмалар синтез қилиш ва уларни хоссаларини ўрганиш. *Ўзбекистон кимё журналі*. 2011. № 2. 57-59 б.

93. Фозилов С.Ф., Атауллаев Ш.Н., Расулов У., Бахромов Х., Хамидов Б.Н., Диниева Д.Н. Дизел ёқилгилари учун полиэтилен чиқиндисидан депрессор қўндирмалар олиш технологиясини яратиш. Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами. Республиканская научно-практическая конференция. Карши-2011. С.178-181.

94. Ахмедова О.Б., Фозилов С.Ф., Атауллаев Ш.Н., Хамидов Б.Н., Гайбуллаев С.С. Поли(мет)акрилатлар асосида дизел ёқилгилари учун депрессор присадкалар олиш. «Зеленая химия»- в интересах устойчивого развития материалы I республиканской кон-

ференции с международным участием. 26-28 марта 2012 г. Самарканд-2012. С. 241-242.

95. Фозилов С.Ф, Сайдахмедов Ш.М, Хамидов Б.Н, Атауллаев Ш.Н, Мавлонов. Ш.Б. Дизел ёқилғиси учун маҳаллий чикиндилар асосида депрессор присадкалар олиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш Сборник трудов. Республиканской научно-технической конференции. Актуальные проблемы переработки нефти и газа Узбекистана Ташкент-2012. С.164-166.

96. Фозилов С.Ф, Мавлонов Б.А, Хамидов Б.Н, Савриев Ш.Ш. Паст молекулали полиэтиленни гетероҳалқали бирикмалар билан олинган полимерларини қўлланилишини ўрганиш. Кимё ва озиқ-овқат саноатлари ҳамда нефт-газ қайта ишлашнинг инновацион технологияларини долзарб муаммолари илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Ташкент-2012. 175-176 б.

97. Фозилов С.Ф, Мавлонов Ш.Б., Хамидов Б.Н., Ахмедова О.Б. Гетероҳалқали депрессор присадкаларни олиш ва уларни хоссаларини ўрганиш. Ўзбекистонда ёқилғи-минерал хом ашёларини кимёвий йўл билан комплекс қайта ишлаш ютуқлари ва истикболлари» Республика илмий-техника анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент-2013.59-60 б.

98. Фозилов С.Ф., Мавланов Б.А, Фармонов Х , Бахрамов Х.К. Қўйи молекулали полиэтилен ва метилметакрилат асосида чокланган сополимерни олиш ва уларни этерификациялаш. «Юқори технологияларга асосланган техник ва технологик жараёнларни моделлаштиришнинг замонавий муаммолари» Республика илмий-амалий анжуманининг материаллари. Бухоро-2013. 569-570 б.

99. Fozilov S.F., B.A. Mavlonov., U. Bekov., B. Hamidov. Synthesises heterocyclic airwaves polymethacrylic acids and study of the influence upon low temperature characteristic of diesel gas.Актуальные проблемы химической технологии. Материалы республиканской научно-практической конференции Бухара-2014С.49-52.

100. Фозилов С.Ф., Ахмедова О.Б, Султонов Ғ.Н., Хамидов Б.Н. Полимер чикиндиларидан дизел ёқилғилари учун депрессор қўндирма синтез қилиш. Актуальные проблемы химической технологии. Материалы республиканской научно-практической конференции. Бухара-2014. С.167-169.

101. С.Ф. Фозилов, Ш.М. Садахмедов, О.Б. Ахмедова, Б.Н. Хамидов, Б.А. Мавланов. Способ получения полимерной присадки на основе гетероциклических эфиров метакриловой кислоты. Ўзбе-

кислон композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали. 2012. №1. 42-44. 6.

102. С.Ф. Фозилов, Ш.М. Садахмедов Б.Н. Хамидов, М.А. Аскарлов. Махаллий чикиндилар асосида дизел ёкилгилари учун депрессор кундирмалар олиш ва уларни хоссаларини ўрганиш. Фанлар Академияси маърузалари. 2012. № 1,25-27. 6.

103. Фозилов С.Ф., Б.А. Мавланов, Х.К. Бахронов, М.Содиқова, Ш.Н. Атауллаев. Синтез полиметакрилатных гетероциклических соединений и изучение их депрессорных свойств. Научный вестник Бухарского Государственного университета. 2012/2(46). 16-20. 6.

104. Фозилов С.Ф. Механизм действия депрессорной присадки в дизельных топливах на основе низкомолекулярного полиэтилена. Ўзбекистон нефть ва газ журнали. 2012. № 3. 70-71 6.

105. Фозилов С.Ф., Сайдахмедов Ш.М., Хамидов Б.Н. Технология получения полиметакрилатных депрессорных присадок улучшающих низкотемпературные свойства дизельных топлив. Химия и химическая технология научно-технический журнал. 2012. №2. С. 39-41.

106. Фозилов С.Ф. Сайдахмедов Ш.М., Мавлонов. Б.А, Хамидов Б.Н. Получение привитых сополимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена и гипана и их применение в качестве депрессорных присадок для дизельных топлив. Химия и химическая технология научно-технический журнал. 2012. № 3. С. 46-49.

107. С.Ф. Фозилов, Б.А. Мавлонов, О.Б. Ахмедова. Получение полиметакрилатных гетероциклических композиционных соединений и изучение их депрессорных свойств. Ўзбекистон композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали. 2012. №2. 39-42.

108. Фозилов С.Ф. Атауллаев Ш.Н, Бахронов Х. Синтез многофункциональных полимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена и частично гидролизованного полиакрило-нитрила и изучение их депрессорных свойств. Молодой ученый ежемесячный научный журнал. 2012. №12, [47]. Том-1, Москва, 2012. С.153-155

109. Фозилов С.Ф. Хамидов Б.Н., Мавланов Б.А. Гипан ва куйи молекулали полиэтилен асосида сополимерлар олиш ҳамда уларни депрессор присадкалар сифатида қўллаш. Ўзбекистон нефть ва газ журнали. 2012. № 4. 38- 39 6.

110. Фозилов С.Ф. Синтез гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот и их применение в качестве депрессорных при-

садок к дизельным топливам. Ўзбекистон композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали. 2012. №4. 8-11. б.

111. Сайдахмедов Ш.М., Фозилов С.Ф., Мавлонов Б.А., Атауллаев Ш.Н., Садуллаев Ш.А. Синтез гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот изучение влияния на низкотемпературные свойства дизельных топлив. Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов №3 (81). Курск- 2013 г.С.171-173.

112. Фозилов С.Ф., Султонов Г.Н., Атауллаев Ш.Н., Фармонов Х.Ф., Мавлонов Б.А., Садуллаев Ш.А. Исследование депрессорных присадок к дизельным топливам полученных на основе гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот. Молодой ученый ежемесячный научный журнал 2012. №5, [52]. Том-1, Москва, 2013. С.176-178.

113. Фозилов С.Ф. Ишлаб чиқариш чиқиндисини полиэтиленни қайта ишлаш ва уни дизел ёқилғиси учун депрессор присадка сифатида қўллаш. Ўзбекистон нефт ва газ журнали. 2013. № 2. 64–66 б.

114. Фозилов С.Ф., Таджижўжаев З.А., Бахромов Ҳ.Қ., Ҳамидов Б.Н., Мавлонов Б. Қуйи молекулали полиэтилен асосида турғунлаштирувчи қўндирмалар олиш ва уларнинг хоссаларини ўрганиш. Научный вестник Бухарского Государственного университета. 2013/2(50). 7-11. б.

115. Фозилов С.Ф. Дизел ёқилғилари учун қўп функционалли полимер депрессор қўндирмалар олиш технологиясини ишлаб чиқиш. Ўзбекистон нефт ва газ журнали. 2013. № 4. 50– 51 б.

116. Фозилов С.Ф., Мавлонов Б.А., Атауллаев Ш.Н. Механизм действия гетероциклических диспергирующих присадок в топливной дисперсной системе. Химия и химическая технология научно-технический журнал. 2013. № 4. С. 62-64.

117. Фозилов С. Ф., Мавлонов Б.А., Ҳамидов Б.Н., академик Аскарлов М.А. Получение депрессорных присадок к дизельным топливам, синтезом гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот и их применение. Фанлар Академияси маърузалари. 2014. №1,63-66. б.

118. Фозилов С.Ф. Получение депрессорных присадок на основе низкомолекулярного полиэтилена и изучение механизма их действия на дизельные топлива. Ўзбекистон кимё журнали. 2013. № 6. 36-39 б.

119. Фозилов С.Ф., Рузиева К.Э., Атауллаев Ш.Н., Худойберганов А. А. Синтези исследование полиметакрилатных гетероциклических высокомолекулярных соединений в качестве депрессорных присадок. Молодой ученый ежемесячный научный журнал. 2013. №10, [57]. Казань 2013. С.176-178.

120. Фозилов С.Ф., Мавлонов Б.А., Адизова Н. З. Абдулов Р.З. Изучение депрессорных свойств многофункциональных полимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена и частичного гидролизованного полиакрилонитрила. Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов. 2014 №2 (92). Курск- 2014 С.301-303.

121. Fozilov S.F., Bobokhon A.Mavlonov. Ataulaev SH. Adizova N. Sharipova N. Development of Technology for Depressor Additives for Diesel Production from Polymer Wastes. Young Scientist USA 2014.35-45.

122. Елагин А.Л., Левин А.А., Иванов В.И., Ициксон Л.Б. Химия и технология топлив и масел. 1986. № 2. С. 42-43.

123. Филиппов А.А., Павловская Н.Г., Ициксон Л.Б. Химия и технология топлив и масел. 1987. №3. С. 40-41.

124. Ициксон Л.Б., Филиппов А.А., Тертерян Р.А. Тез. докл. IV Всес. симпозиума помолек. жидк. хроматографии. Алма-Ата. ИФХ АН СССР. 1987. С. 208.

125. Левин А.А., Муромцева Г.Л., Ициксон Л.Б., Иванов В.И. Химия и технология топлив и масел. 1982. № 10. С. 32-33.

126. Бушуева Т.А., Власенков Л.А., Попова Л.В., Радченко К.А. Методы анализа, исслед. и испыт. нефтей и нефтепродуктов (нестанд. методики). Тр. ВНИИ НП. М., 1984. Ч. 1. С. 85-86

127. Фиалко М.М., Урман Д.Г., Мишина Т.Ю., Лупанова Н.А. Присадки к смазочным маслам. М., 1981. С. 135-137; Те же, Химия и технол. топлив и масел. 1983. № 3. С. 35-36.

128. Елагин А.Л., Иванов В.И., Левин А.А., Башкатова С.Т. Химия и технол. топлив и масел. 1983. № 9. С. 35-36.

129. Методы анализа, исслед. и испыт. нефтей и нефтепродуктов (нестанд. методики). Тр. ВНИИ НП. М., 1984. Ч. II. С. 285-288; 288-291.

130. Сирюк А.Г., Булгакова Р. А. Высокомолекулярные соединения. 1977. Т. 519. № 2. С. 152-155.

131. Echagri J., Iruin J., Gusman G., Ansorena J. Makromol. Chem. 1979. V. 180. № 11. P. 2749-2751.

132. Беляев В.М., Будтов В.П., Дуптов Ф.И., Брауер Б. Пластмассы. 1979. № 8. С. 25-26.

133. Brauer E., Wiegler H., Geyer U., Mische W. Plast. und Kautsch. 1977. Bd. 24. № 9. S. 630-635

134. Иванов В.И., Шаров А.Г., Душечкин А.М., Шапкина Л.Я. Химия и технология топлив и масел. 1983. № 2. С. 29-30.

135. Ищиксон Л.Б., Невзгодин А.А., Тертерян Р.А., Монастырский Я.Я. Тез. докл. Всес. конф. по прим. хроматографии в нефтепереработке и нефтехимии. Уфа, 1977. С. 45—50

136. Куприн В.А., Ольхов П.Л., Тимаев Р.И. Химия и технология топлив и масел. 1982. № 3. С. 38-40.

137. Abou E.J., Naga H.H., Salem A.E., Abd E.J. J. Therm. Anal. 1986. V.31. № 1.

138. Митусова Т.М., Веретенникова Т.Н., Прибыткова Н.М. Химия и технология топлив и масел. 1984. № 5. С. 22-23.

139. Гуреев А.А., Серегин Е.П., Азев В.С. Квалификационные методы испытания нефтяных топлив. М.: Химия, 1984. 114 с.

140. Сазонов О.Б., Сковородников Ю.А., Скрипников Ю.В. Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. 1975. № 11. С. 3-5.

141. Зверева Т.В., Челинцев С.Н., Яковлев Е.М. Моделирование трубопроводного транспорта нефтехимических производств. М.: Химия, 1987. 175 с.

142. Челинцев С.Я. Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. 1979. № 5. С. 3-4.

143. Сазонов О.В., Сковородников Ю.А., Скрипников Ю.В. Транспорт и хранение нефти и нефтепродуктов. 1975. № 12. С. 3-5.

МУНДАРИЖА

Кириш.....	3
------------	---

БЎЛИМ-1

ТУРҒУНЛАШТИРУВЧИ ҚЎНДИРМАЛАРНИНГ УМУМҲЙ ТАВСИФИ ВА СИНФЛАНИШИ

1.1. Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг умумий тавсифи ва синфланиши.....	8
--	---

БЎЛИМ-2

ДИЗЕЛ ЁҚИЛҒИЛАРГА ТУРҒУНЛАШТИРУВЧИ ҚЎНДИРМАЛАР

2.1. Қўндирмаларнинг кимёвий табиати.....	21
2.2. Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари ва уларнинг композициялари.....	23
2.3. Этиленнинг ва винилацетилен асосидаги уч қаррали сополимерлари.....	29
2.4. Этиленнинг бошқа қутбли мономерлар билан сополимерлари.....	32

БЎЛИМ-3

ТУРҒУНЛАШТИРУВЧИ ҚЎНДИРМАЛАРНИ ОЛТИИШ

3.1. Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосидаги қўндирмалар.....	38
3.2. Сополимерларнинг молекуляр характеристикаларига синтез шароитларининг таъсири.....	50
3.3. Сополимерли қўндирмаларни ишлаб чиқариш технологияси.....	54
3.4. Алкилметакрилатлар полимерлари асосида қўндир- малар.....	66
3.5. Алкилметакрилатлар сополимерининг синтези.....	72
3.6. Полиметакрилатли қўндирмаларни ишлаб чиқариш.....	76

БЎЛИМ-4
ПОЛИМЕТАКРИЛАТЛИ ГЕТЕРОХАЛҚАЛИ ПОЛИМЕР
ВА СОПОЛИМЕРЛАР СИНТЕЗИ, УЛАРНИ
ТУРГУНЛАШТИРУВЧИ ҚУНДИРМА СИФАТИДА
ҚўЛАШ

4.1. Полиметакрилатлар синтези ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш.....	83
4.2. (Мет)акрил кислотаси гетерохалқали эфирлари радикал полимерланиш кинетикасини ўрганиш.....	91
4.3. (Мет)акрил кислотаси гетерохалқал эфирларининг турли винил мономерлар билан сополимерланиши.....	110
4.4. Дизел ёқилғилари учун маҳаллий чиқиндилардан турғунлаштирувчи қўндирмалар олиш ва уларни физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш.....	136
4.5. Ишлаб чиқариш чиқиндиси полиэтиленни қайта ишлаш ва уни дизел ёқилғиси учун турғунлаштирувчи қўндирма сифатида қўллаш.....	139
4.6. Гипан ва қуйи молекулали полиэтилен асосида сополимерлар олиш ҳамда уларни турғунлаштирувчи қўндирмалар сифатида қўллаш.....	143

БЎЛИМ-5
ТУРГУНЛАШТИРУВЧИ ҚУНДИРМАЛАРНИ
ТАҲЛИЛИ УСУЛЛАРИ

5.1. Қўндирмада фаол модда миқдорини аниқлаш.....	152
5.2. Сополимерлар таркибини аниқлаш.....	159
5.3. Молекуляр масса ва молекуляр массали тақсимланишни аниқлаш.....	166
5.4. Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг самарадорлигини баҳолаш.....	170
Хулоса.....	177
Фойдаланилган адабиётлар рўйхати	178

Илмий нашр

С.Ф.Фозилов

**Дизел ёқилгилари учун
турғунлаштирувчи қўндирмалар**

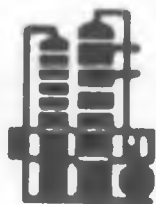
Муҳаррир: Дилшод Ражабов
Техник муҳаррир: М.Раҳмонов
Мусахҳих: Н.Эгамкулова

“Tugon zamin ziyo” нашриёти

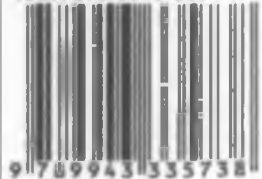
Лицензия: АИ №171. 2010 йил 11 июнда берилган.
Тошкент ш. Юнусобод-14. 27/35.

2014 йилнинг 04 октябрида теришга берилди. 2014 йилнинг 10 ноябрида босишга рухсат этилди. Бичими 60x84 1/16. Ҳажми 12 шартли босма тобок. 11,16 ҳисоб нашриёт босма тобоғи. Офсет қоғозига офсет усулида чоп этилди. Адади 100. нусха. 65-сонли буюртма.

“Standart-poligraf” босмахонасида чоп этилди.
Манзил: Бухоро шаҳри, Навоий шох қўчаси. 6-уй



ISBN 978-0943-335-73-8



9 780943 335738