

**МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНЕГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАН
ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ**

На правах рукописи

УДК 677.494.745.

**Насруллаев Мехрож Муродович
ИЗУЧЕНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ
ПРЕПАРАТА НИТРОДОР**

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание академической степени магистра

Специальность: Химическая технология органических веществ

**Научный руководитель,
к.т.н., проф. Р.К.Каримов**

Ташкент-2018

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	8
1.1 Синтез, свойства и технология современных фунгицидов	8
1.2 Определение фунгицидной активности нитродора, материалы и методы	17
2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	19
2.1 Исходные реагенты, сырье, полупродукты и материалы	19
2.2 Характеристика сырья, материалов, полупродуктов	20
3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ ПРОДУКТА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НИТРОЛИГНИНА С ГИДРОЛИЗНЫМ НИТРОНОМ	22
3.1 Анализ исходного сырья	22
3.2 Характеристика полученных образцов нитролигнина	27
3.2 Получение сополимера ведут в следующих условиях:	31
3.3 Физико-химическая характеристика полученных образцов сополимера нитролигнина с отходами волокна "нитрон"	32
4. ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОДОРА.	38
4.1 Химическая схема производства получение нитродора.	38
4.2 Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования	41
4.3 технологическая схема получения нитродора	44
4.4 Получение 10% Нитродора и материальный баланс.	45
4.5 Контроль производства нитродора.	52
4.6 Методы контроля исходных продуктов.	54
5. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ ПРЕПАРАТА НИТРОДОР.	57
ВЫВОДЫ	66
СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ	67

ВВЕДЕНИЕ

В стратегии действий¹ для ускоренного развития Республики Узбекистан указаны задачи «модернизация предприятий химической промышленности, технологическое и техническое переоборудование» на 2017-2021 годы диктуются в первую очередь программными целями долгосрочного развития страны, продолжения принятой стратегии, обеспечивающей стабильно высокие темпы роста экономики, мобилизации для этого имеющихся резервов и возможностей.

Формирование в стране полноценной конкурентной среды, которая, как известно, является ключевым фактором технического и технологического обновления и модернизации производства выхода на мировые рынки.

Без всякого преувеличения можно сказать, что 2018 год станет годом ввода в строй важнейших высокотехнологичных и современных объектов и мощностей в промышленности, роста и совершенствования инвестиционного процесса.

В текущем году намечено ввести в действие более 150 крупных производственных объектов общей стоимостью строительства 4,4 миллиарда долларов.

Предусматривается завершение таких проектов, как «Расширение производственных мощностей Дехканабадского завода калийных удобрений с 200 тысяч тонн до 600 тысяч тонн», Организация производства легковых автомобилей модели «Дамас» в Хорезмской области, «Завершение строительства Шнитки газопровода Узбекистан – Китай», «Дообустройство месторождений Шуртан и Алан со строительством дожимной компрессорной станции» и других [2].

Промышленность химических волокон по ассортименту, физико-механическим и другим показателям волокон способен удовлетворить потребность всех отраслей промышленности и сельского хозяйства. Задача сегодняшнего дня заключается в расширении областей применения

¹О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики. УП-4947 от 7 февраля 2017 года

существующих полимеров, в частности волокон путем улучшения их свойств и расширения ассортимента изделий из них [3].

Актуальность темы: Защита растений от вредителей и болезней была и остается одной из актуальных проблем сельскохозяйственного производства. Культурные растения постоянно находятся в условиях экологического стресса. Они страдают не только от болезней и вредителей, но и от применения химических препаратов, избытка удобрений, а также от других неблагоприятных факторов. Болезни сельскохозяйственных культур причиняют серьезный вред, значительно снижая урожай и ухудшая качество выращенной продукции, угнетая растения.

В системе защитных мероприятий сельскохозяйственных культур ведущее место занимает химический метод. Правильное применение фунгицидов хотя и обеспечивает высокий защитный эффект, но при этом вызывает загрязнение окружающей среды, накопление токсинов в плодах, а частые обработки приводят к привыканию возбудителей болезней к химическим препаратам, что требует постоянного применения новых препаратов.

Принимая во внимание насущную необходимость повышения производства главнейших сельскохозяйственных культур для удовлетворения потребностей растущего населения земного шара, потери урожая от болезней, которые можно избежать, или с которыми можно бороться, в будущем будут недопустимы.

Подобная ситуация открывает широкое поле деятельности для химиков и фитопатологов.

На данный момент в Республике имеется ряд зарегистрированных и эффективных препаратов применяющихся в борьбе с гоммозом и корневыми гнилями. Большая их часть это дорогостоящие импортные препараты. Поэтому обоснованным является создание и поставка сельскому хозяйству Республики Узбекистан новых, высокоэффективных и безопасных средств защиты растений. Среди препаратов такого рода особый интерес представляет Нитродор, созданный в ИХРВ АН РУз.

Нитродор предназначен для борьбы с болезнями, передаваемыми через почву. Оказывает минимальное воздействие на окружающую среду, не накапливается в почве, остаточные количества его в растениях не превышают установленного предела. Использоваться может путем протравливания семян и опрыскивания в течение вегетации.

Целью данной работы является разработка нового фунгицида Нитродор, в хлопководство Республики Узбекистан в качестве импорт замещающего, экологически безопасного протравителя семян на базе отходов химической промышленности.

Степень изученности проблемы. В поисках новых соединений, которые обеспечивали бы надежную борьбу с болезнями, вызываемыми фикомицетами при внесении их в почву, фирмой «Байер» были получены некоторые вещества, принадлежащие к группе ароматических азосоединений: бенкинокс и Дексон. Однако, при применении этих веществ для обработки наземных частей растений продолжительность их действия не была продолжительной из-за низкой фотостабильности. По этой причине их использование было ограничено.

Другими заслуживающими внимания открытиями, сделанными в плодотворный 75-80 летний период после открытия Мипарде, являются дотианон, полученный немецкими исследователями и который, в частности, использовался в плодоводстве, а также тетрахлоризофталонитрил - широкого спектра действия Даконил, который был синтезирован в США. Но для многолетних культур (яблоня, виноградная лоза - именно у этих культур) это соединение не признано в связи с отсутствием толерантности.

На сегодняшний день лишь небольшая часть лигнина используется в народном хозяйстве качестве топлива, наполнителя композиционных материалов, буровой промышленности и в сельском хозяйстве, а основная масса его вывозится в отвалы.

Одним из перспективных направлений использования гидролизного лигнина является сельское хозяйство. Структура лигнина, его растительное происхождение, физико - химические свойства создают предпосылки для

получения на его основе различных удобрений, оструктурирующих почву агентов, стимуляторов роста, инсектицидов, гербицидов. Высокомолекулярный характер производных лигнина обеспечивает медленную их гумификацию, что приводит к пролонгированию действия препарата. Наличие в макромолекуле лигнина реакционноспособных групп позволяет проводить направленную модификацию его свойств.

Цель исследования:

Изучения процесса модификации гидролизного нитрона с нитролигнином.

Для достижения намеченных целей были поставлены следующие задачи:

- изучение возможности получения композиции с ростостимулирующими и фунгицидными свойствам;
- влияния свойствам природы модифицирующего агента на изучении биологические испытания препарата нитродор;
- установление оптимальных параметров модификации гидролизного нитрона;
- изучение влияния препарата на рост растений.

Научная новизна работы.

- на основании исследования возможности получения водорастворимого производного гидролизного лигнина путем сополимеризации нитролигнина из гидролизных лигнинов древесных опилок и рисовой лузги с омыленным волокном "нитрон" и фунгицида нитрофунгин разработана препарат нитродор.

- исследование физико-химических характеристик и биологической активности полученных образцов сополимера показало их близость к препарату, ДАЛЬБРОН - 12 П.

- установлено, что использование фунгицида Нитродор на хлопчатнике, предпосевная обработка препаратом способствует увеличению энергии прорастания на 6,0-6,2%, всхожести до 9,1-9,3%;

- в течение вегетации на завилтованном фоне при предпосевной обработке семян препаратом Нитродор отмечалось 6,9-7,3% заболевших растений вилтом, тогда как на контрольном варианте было до 33,7% пораженных растений;

- разработан технологическая схема получения препарата нитродор.

Объект и предмет исследования. Волокнанитрон, нитрофунгин модификации сополимера гидролизной с нитролигнинным.

Методы исследования. Физико-химические методы исследования, технологические исследования в частности химический анализ, спектральный и микроскопия.

Практическая значимость работы.

- разработаны параметры новой модификации протигелнитродор.

- предложена технологическая схема получения нитродор.

Апробация работы. Основные положения магистерской диссертационной работы докладывались и обсуждались на:

Публикации. Основное содержание диссертации отражено в печатных работах, в том числе статей и тезисов докладов.

Объем и структура работы:

Работа состоит из введения, четырех глав, заключения, выводов, списка использованной литературы включающего наименования отечественных и зарубежных источников. Магистерская диссертация изложена на страницах машинописного текста, содержит таблицы рисунков.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1 Синтез, свойства и технология современных фунгицидов

Фунгициды, фунгицидные вещества (от лат. fungus — гриб и caedo — убиваю), химические вещества, способные полностью (фунгицидность) или частично (фунгистатичность) подавлять развитие возбудителей болезней с.-х. растений и используемые для борьбы с ними; одна из групп пестицидов. Фунгициды подразделяют на группы. Случайное наблюдение, сделанное почти 100 лет назад и, самое главное, его правильное толкование, стало поворотным пунктом в развитии теории фунгицидов. В 1882 г. француз Милларде из Бордо заметил, что виноград, который опрыскивали смесью сульфата меди и извести, чтобы прохожие не рвали ягод, не были поражены МИЛЬДЬЮ, вызываемой грибом *Plasmopara viticola*. Этот грибок, завезенный из Америки, впервые появился во Франции восьмью годами раньше, причинив значительный ущерб [3].

Милларде и его помощник Гайон опубликовали свои наблюдения в 1885 и 1887 годах. С тех пор бордосская жидкость применяется в качестве фунгицида и имеет большое значение по сегодняшний день.

Милларде сделал открытие, а не изобретение и по современным законам он не может иметь патента на свое открытие. Более того, открытие Милларде никоим образом не повлекло за собой дальнейших исследований, направленных на поиск других фунгицидов. До Милларде, Прево экспериментировал с сульфатом меди в 1807 г. для исследований его потенциальных возможностей как фунгицида для борьбы с возбудителем вонючей головни пшеницы. Но эта работа не имела значения для дальнейших исследований.

Лишь с 1930-х годов химическая промышленность вновь опять взяла медь, как вещество с целью использования для производства готовых к употреблению продуктов

Окись меди, также известная как красная окись меди, не является эффективным фунгицидом, тем не менее, значение соединений меди,

упомянутых мною, послужило толчком к проведению исследований фунгицидной активности и зависимости к смыву дождем от размера частиц (Хойбергер, Хорсфолл). Вопросы зависимости фунгицидной активности от размера частиц и механизм действия самого соединения, в частности, это касается и другого элемента - серы, продолжают занимать внимание фитопатологов и до настоящего времени [4,5].

Полисульфид кальция в виде известково-серной смеси, а не элементарная сера, приобрел первоначально самое большое значение. Полагают, что эту смесь начали впервые использовать в начале 19 века в Англии. Однако, в более поздний период, начиная с середины 30-х годов элементарная сера вышла на передний план и в настоящее время играет видную роль в виде смачивающегося порошка при опрыскиваниях. Даже во времена применения известково-серной смеси было признано, что сера и ее неорганические соединения обладают специфическим действием в отношении группы фитопатогенных грибов, а именно – мучнисторосых [6].

Третьим важным элементом, используемым в защите растений является ртуть. В 1910 г. немецкий фитопатолог Гвельтнер рекомендовал обработку семян зерновых культур хлоридом ртути для борьбы с фузариозом. Исследования, направленные на изыскание веществ, которые могли бы заменить это высокотоксичное и для растений соединение, привели к получению немецким бактериологом Везенбергом хлор фенольной ртути, которая в 1915 г. продавалась в виде первого синтетического протравителя семян под торговым названием Чепулун, выпускавшийся фирмой Фридриха Байера (Везенберг). Я не буду упоминать о дальнейших достижениях в области получения протравителей семян на основе ртути, содержанием последней, подобно препарату Церезан производства ИГ Фарбениндустрii и соединениям, выпускаемым другими компаниями, которые появились на рынке в 1930-х годах. Чепулун был первым фунгицидом, полученным в результате проведения химиками систематических исследований, включавших биологические лабораторные тесты, а впоследствии

производимых в больших количествах и продаваемых химической промышленностью. Ранее упомянутые мной фунгициды были открыты случайно. Систематическое исследование впервые стало возможным после разработки и публикации тест методов, которые позволили в дальнейшем обеспечить дальнейший прогресс в этой области [7].

Как упоминалось ранее, француз Преватуже в 1807 г. испытал сульфат меди на спорах головни. Этот опыт позднее был проведен со спорами многочисленных других грибов. Это широко используемый тест на прорастание спор в 1943 г. стандартизирован американским обществом фитопатологов, а затем был многократно модифицирован (более подробно см. у Хорсфолла, 1956). Тест на прорастание спор, не выявляет особенностей поведения фитопатогенных грибов на растении - хозяине. Более достоверная и надежная оценка новых соединений впервые стала возможна после замены вышеупомянутых методов *in vitro*, методами *in vivo* предполагающих включение растения - хозяина в опыт наряду с испытуемым соединением и патогеном. Например, в этой связи необходимо упомянуть о работе, сделанной Институтом Бойз Томпсон в Америке и в особенности о публикации, 1943. Конечно, я не могу перечислить здесь большое количество методов оценки, которые опубликованы в фитопатологической литературе равно как и в патентной литературе. С помощью этих методов в настоящее время стало также возможным улучшить производство химических препаратов. Но каждый фитопатолог знает, что конечное решение зависит только от полевых опытов.

В результате разработки современных методов резко сократилось количество неудачных полевых опытов.

Тридцатые годы ознаменованы поиском и открытием таких фунгицидов, как дитиокабаматы и тиурамы. Примечательно то, что этот патент, включающий тиурамы подобные тираму (ТМТД), цираму, фербаму, остались бы неизвестными для фитопатологов в течение многих лет. Их активность была установлена в опытах *in vitro* на нефитопатогенных грибах

подобных coniothricin. Методика отравленных сред была полностью принята для изучения фунгицидных и бактерицидных свойств изучаемых веществ.

Другой крупный шаг в использовании этого класса соединений был сделан Тестером, который, начиная с алкилен диамина, впервые синтезировал НАБАМ. Первые исследователи (Димонд Дорсфол, Коннетикут, США) вначале рассматривали это соединение как вещество, имеющее решающее значение. Толгуз после исследований Хойбергера, который добавил сульфат цинка известь к раствору набама появилась стабильная и длительно действующая смесь – цинеб. В ту же группу входят манеб, манкозеп и другие, представляющие интерес вещества, среди которых необходимо упомянуть пропинеб. В результате использования 1,2-пропилен диамина, было создано соединение пропинеб, которое проявило высокоадегизонные свойства. Кроме того, это вещество проявило хорошо выраженные акарицидные свойства (Леман, Грехе, Лаутеншлягер) [8 - 11].

В то время, когда полным ходом шли работы по получению фунгицидов на основе дитиокарбаматов, было сделано новое открытие Киттилсон, обнаружил, что при реакции перхлорметилмеркаптана, вещества, синтезированного еще в 1870 г. немецким химиком Ратке, с кислотными имидами, образовывались соединения, с сильным фунгицидными свойствами. В числе этих веществ был каптан, которому растения весьма толерантны; этот препарат оказался важным для борьбы с видами *Venturia* на плодовых деревьях; более стабильный фолпет, эффективный против фикомицетов; и, наконец, Каптафоп, полученный в 1962 г., обладающий широким спектром действия, но его нельзя повсеместно применять из-за кожнораздражающего действия [12].

Получение перхлорметилмеркаптана позволило начать многочисленные другие синтезы, перечисление невозможно. Однако, новые соединения с ценными свойствами были получены в результате реакций веществ, у которых атом хлора перхлорметилмеркаптана был замещен атомом фтора.

Дихлорфтор, производимый фирмой Байтера, обеспечил помимо прочих качеств, надежную борьбу с серой гнилью (*Botrytis cinerea*).

В поисках новых соединений, которые обеспечивали бы надежную борьбу с болезнями, вызываемыми фикомицетами при внесении их в почву, фирмой "Байер" были получены некоторые вещества, принадлежащие к группе ароматических азосоединений: бенкинокс и Дексон. Однако, при применении этих веществ для обработки наземных частей растений продолжительность их действия не была продолжительной из-за низкой фотостабильности. По этой причине их использование было ограничено обработкой семян и почвы.

Другими заслуживающими внимания открытиями, сделанными в плодотворный 75-80 летний период после открытия Мипарде, являются дотианон, полученный немецкими исследователями и который, в частности, использовался в плодоводстве, а также тетрахлоризифталонитрил - широкого спектра действия Даконил, который был синтезирован в США. Но для многолетних культур (яблоня, виноградная лоза - именно у этих культур) это соединение не признано в связи с отсутствием толерантности.

Лишь после получения соединений олова (гидроокись и ацетат трифенила олова), порог толерантности был преодолен.

Оловосодержащие соединения (трифенил гидроокись олова и уксуснокислая соль) синтезированы в период 1951 и 1957 гг., более эффективно [13 - 15].

Совершенно новый период в разработке фунгицидов открылся с момента синтеза бензимидазола. Первый из этой группы фунгицид известен как тиабендазол, был первоначально получен как антигельминтный препарат. Его фунгицидные свойства были установлены в 1964 г., а его системное фунгицидное действие было обнаружено в 1968 г.

Использование этого вещества в настоящее время в значительной степени ограничено превентивными мероприятиями отпоражения плодовых культур грибными болезнями (цитрусовые, бананы).

По своей эффективности фуберидазол, использовавшийся для обработки семян против *Fusarium* sp. превосходит ртутные препараты (Форбергер, Виганд). Это соединение обладает также системным действием и при обработке семян способен предотвратить поражение мучнистой росой молодых растений зерновых культур (Шуманя, 1959). Высокая сила системно-фунгицидного действия на уровне, до сих пор неизвестном, была впервые показана производными 2-алимо-бензимидазола. Беномил (Дюпон де Немур, США), который став известен, оказался обладающим широким спектром фунгицидного действия [16 - 18].

Многие фитопатологи убеждены, что благодаря синтезу этого препарата должна произойти коренная переориентация в области терапии микозов растений.

Однако, очень многие фитопатогенные грибы приобрели устойчивость к этому соединению в течение удивительно короткого времени. Дальнейшие наблюдения следовали один за другим (детали Деккер). В соответствии с самой последней информацией, устойчивость также появилась у *venturiinaequalis* и у возбудителя антракноза кофейного дерева.

Чрезвычайно серьезным является быстрое появление устойчивости *U Botrytis cinerea*, паразитирующей на винограде, т.е. приводящая к потерям, несмотря на казалось бы точное и изящное решение этой трудной проблемы (Эйхгорн). Тиомонаты, внедренные омонскими исследователями (Ниппон Сода) проявили те же свойства, что и беномил в отношении эффективности и появления устойчивых форм возбудителя. Это и не удивительно, так как оба соединения имеют одинаковый принцип действия.

Недавно прозвучало мнение о том, что имеется большой риск появления у возбудителей болезней устойчивости к системным фунгицидам. Но до сих пор это мнение не нашло подтверждения фактами. Класс фунгицидов, недавно полученный в Леверкузене под названием производных 1,2,4-тиазолов, включая в частности риадимефон (Греве, Бюхель, Фробергер) полностью эффективны против беномил-резистентной мильдью (*Erysiphe* sp.

и кроме того обладают сильным системным действием. Выдающимся свойством этого класса соединений является то, что они обладают защитным и системным действием не только в отношении аскомицетов (*Erysiphe* sp., др.), но также и в отношении базидиомицетов (*Ustilago* sp., *Rustia* sp.). Это их качество особенно видно при предпосевной обработке семян зерновых культур - они значительно превосходят оксатины, в частности, карбоксил, внедренный в США для борьбы с пыльной головней (Униройал) [19 - 21].

В столь кратком сообщении трудно представить полный обзор всех исследований, в ней, по крайней мере, показаны главнейшие успехи, достигнутые к настоящему времени.

Способы применения фунгицидов: опрыскивание и опыливание растений и почвы, протравливание семян, фумигация семян и хранилищ.

Формы препаратов - дусты, эмульсии, суспензии, смачивающиеся порошки, аэрозоли. При систематическом использовании одних и тех же фунгицидов эффективность их может снижаться вследствие образования стойких рас возбудителя. Чтобы предотвратить это явление, необходимо строго соблюдать дозы расхода препарата и чередовать применяемые фунгициды. В связи с большим значением фунгицидов для сельского хозяйства производство их непрерывно возрастает.

Токсичность фунгицидов для растительных организмов зависит от химической природы, концентрации или дозы препарата, возраста растений, анатомии и морфологии их тканей, особенности метаболизма, погодных условий и др. Обработка вегетирующих растений динитроортокрезолом или нитрофенолом, разрешенных к применению только в период покоя, значительно снижает урожайность. При завышенных по сравнению с рекомендуемыми дозах или концентрациях фунгицидов (например, масляные растворы метафоса, фталана) могут вызвать ожоги и отмирание тканей. Некоторые фунгициды загрязняют растения и их продукцию, передают им свой неприятный запах и вкус (например, производные гексахлорана). В малых дозах отдельные фунгициды стимулируют развитие

растений. Для теплокровных животных (и человека) большинство фунгицидов обладает слабой токсичностью - летальная доза (ЛД), при которой погибает 50 %, от 500 до 11000 мг на 1 кг массы. Работа с фунгицидами проводится с соблюдением правил техники безопасности, при обязательном использовании средств индивидуальной защиты (спецодежда, спецобувь, респираторы и т.п.). Большинство фунгицидов неопасны или малоопасны для насекомых, например для пчёл [22-25].

Некоторые фунгициды (хлорорганические соединения и др.) отличаются повышенной стойкостью в биологических средах, медленно разрушаются, что создаёт опасность их накопления в природных условиях, в том числе в растениях, а следовательно, в растительных продуктах (допускаемые остаточные количества в основном 0,05-2 мг в 1 кг продукта).

Вследствие своей универсальности отдельные. Фунгициды поражают также полезных микроорганизмов, насекомых, птиц, рыб и т.д., что при систематическом применении может привести к нарушению биологического равновесия в биоценозах [26-28].

Так, известно, что путем привитойсополимеризации акриловых мономера с лингосульфонатами могут быть получены продукты с ценными физико - химическими свойствами, сочетающие положительные качество как лигносульфонатов, так и гибкоцепныхполиакрилатов. Проведенные исследования показали, что привитые сополимеры могут быть также получены на основе акрилатов и нитролигнина. Установлено, что на глубину превращения мономера, степень и эффективность прививки, молекулярную массу полиакрилатных цепей и размер частиц образующихся водных дисперсии влияют природа и концентрация инициатора, мономера, рН среды и температурный режим. В целом процесс протекает в соответствии с общими закономерностями привитой сополимеризации[32 - 34].

Процесс привитой полимеризации виниловых мономеров на щелочерастворимые производные лигнина интересен тем, что при проведении его в водной среде вследствие повышения доступности

лигнинных макромолекул и полярности среды наблюдается увеличение выхода сополимеров. Образующиеся же в виде стабильных водных дисперсий или растворов продукты могут быть пригодны для непосредственного практического использования.

Пре получении привитого сополимера нитролигнина и метилакрилата в водной среде в присутствии перекиси водорода (инициатор) при 50-70 °С установлено, что соотношение метилакрилат: нитролигнин 1:2 в присутствии 2-4 % инициатора от массы нитролигнина обеспечивает достаточную глубину превращения мономера, высокую степень и эффективность прививки [35,36].

Описана также способ получения сополимера нитролигнина и нитрила акриловой кислоты, основанный на реакции дианэтилирования. Процесс проводится при нагревании до 73 °С в присутствии добавки перекиси водорода с последующим омылением щелочью.

Однако в процессе привитой сополимеризации мономеров к лигнину продукт, как правило, представляет собой смесь привитого сополимера, винилового гомополимера, немодифицированного лигнина и остаточного мономера. Последнее крайне нежелательно из-за высокой токсичности мономеров, поскольку образующиеся стабильные водные дисперсии или растворы предполагается использовать непосредственно без дальнейшей очистки [37, 38].

Кроме того, экономически более целесообразно использование для сополимеризации с нитролигнином вместо ценных мономеров отходов производства волокна "нитрон", представляющего собой тройной сополимер акрилонитрила, метилакрилата и итаконовой кислоты. Полученный путем последовательного гидролиза волокна в щелочной среде и сополимеризации с шелуховымнитролигнином водорастворимый сополимер обладает свойствами стимулятора роста хлопчатника, а также может применяться в качестве протравителя семян хлопчатника и фунгицида.

Поскольку хлопковая шелуха в настоящее время не применяется в качестве сырья для гидролиза, возникла необходимость исследования возможности получения сополимера с ценными свойствами на основе гидролизного лигнина рисовой лузги и древесных опилок [39,40].

1.2 Определение фунгицидной активности нитродора, материалы и методы

Лабораторные испытания препарата Нитродор проводились в ИХРВ АН РУз в лаборатории фитотоксикологии. Лабораторные испытания по определению оптимальных норм расхода препарата проводились согласно «Временному положению о порядке прохождения испытаний регуляторов роста и разработки рекомендации по их применению», а также, «Инсектицид, акарицид, биологик актив моддалар ва фунгицидларни синаш буйича услубий кўрсатмалар».

В лабораторных условиях изучалось действие препарата на рост, развитие бактерий Dawson (Smith) и грибов *Verticilliumdahliae*, *Fusariumoxysporum* Schrf. *Vasinfectum* Bilai, *Rhizoctoniasolani* культуры которых были выделены из пораженных растений хлопчатника сорта "С-6524". Оценка действия исследуемого препарата на антибиотическую активность проводилась методом бумажных дисков. Стерильные диски фильтровальной бумаги диаметром 7-10 мм клались на поверхность агаровой пластинки в чашках Петри, засеянной тест-организмом на среде Чапека для бактерий и актиномицетов (KCl 0,5 г, MgSO₄ 0,5 г, K₂HPO₄ 1,0 г, FeSO₄ 0,01 г, NaNO₃ 2,0 г, CaCO₃ г, глюкоза или сахароза 20 г, агар 20 г на 1 литр дистиллированной воды). Диски предварительно смачивались раствором исследуемого соединения. Чашки помещались в термостат при 26-30 °С. Результаты опытов фиксировали через 10 дней после заложения опытов. По величине стерильных зон, образующихся вокруг бумажных дисков, судили об антибиотической активности препарата. Каждый эксперимент проводился не менее чем в пяти повторностях. Эталонном служило ингибирующее

действие Вита вакса. По полученным результатам выводились средние значения (в %) по сумме всех экспериментов и их проворностям [41,42].

Ширина междурядий 90 см. Агротехника возделываемых посевов общепринятая для данного региона. Предшественник – озимая пшеница.

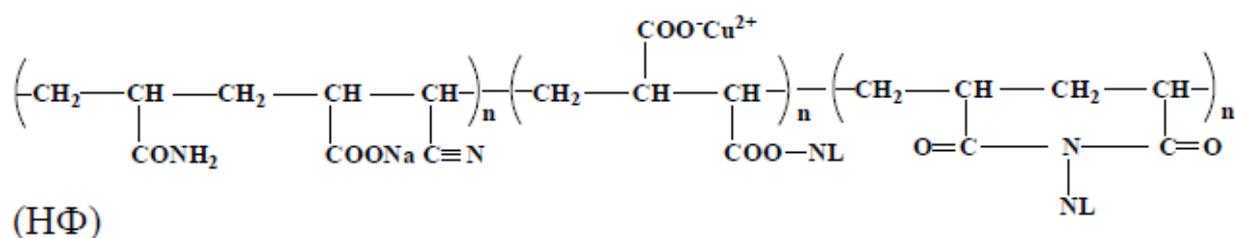
Данные фенологических учетов и урожая хлопка - сырца обрабатывались математическим методом дисперсионного анализа на компьютерной программе «dispann» с использованием критериев Тьюке и Фишера [43].

2. МЕТОДИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

2.1 Исходные реагенты, сырье, полупродукты и материалы

Нитродор - стимулятор роста и протравителя семян хлопчатника, и зерна и других сельскохозяйственных растительных культур.

Нитродор - высокомолекулярный органический сополимер. Получается сополимеризацией нитролигнина, гидролизным нитроном и нитрофунгина (НФ). Структурная формула не установлена, схематическое строение Нитродора можно изобразить следующим образом:



где NL-нитролигнин

Описание - Маслообразный продукт темно-коричневого цвета.

Растворимость - хорошо растворим в воде и малорастворим в органических растворителях.

pH 10% -ного водного раствора от 8 до 9

Плотность 20 °С 10%-ного водного раствора - не менее 1,100 г /см³

Препарат малотоксичен относится IV классу ЛД₅₀ = 3270 мг/кг для белых крыс, 3700 мг/кг для белых мышей. Не фитотоксичен.

Форма выпуска: Выпускается в виде 10 % - ного водного раствора

Упаковка. Препарат фасуют в железные бочки вместимостью 200 л по ГОСТ 21029.

Маркировка. На этикетке указывают предприятие изготовителя и его товарный знак, название препарата на латинском, русском и государственном языках.

Масса препарата, условия хранения, регистрационный номер и срок годности.

Транспортирование. В соответствии с ГОСТ 14189.

Хранение. Список Б по ГОСТ 14189.

Срок годности. Гарантийный срок хранения препарата 2 года со дня изготовления.

2.2 Характеристика сырья, материалов, полупродуктов

Требования к сырью и материалам.

Поступающее в производство сырье - гидролизный лигнин, гидролизный нитрон и нитрофунгин должны соответствовать требованиям ГОСТ, технических условий и ВФС.

Сырье необходимо хранить в складских помещениях, изолированных от основного производства, в заводской упаковке, цеховые склады сырья должны быть рассчитаны на хранение не более суточного запаса.

При хранении должен быть обеспечен удобный доступ персонала к сырью.

Характеристика сырья, материалов и полупродуктов

Таблица 1

Наименование	Обозначение или артикул	Сорт	Показатели, обязательные для проверки	Примечание
Гидролизный лигнин	ТУ 59-98-76	техн.	Содержание влаги не более 60%	стадия-1.1
Гидролизный нитрон	ТБИ 6418817121-01-2003		Содержание основного вещества не менее 15%	1.4
Нитрофунгин	По ВФС		Содержание основного вещества не менее 98 %	1.4
Серная кислота	ГОСТ 420477		Содержание о.в. 98,8 %	1.1
Азотная кислота	ГОСТ 446177		Содержание о.в. 58,58%	1.1
Гидроокись натрия	ГОСТ 432866		Содержание о.в. 99,0%	1.4
Вода	ГОСТ 287473	Питьевая		1.3

При проведении работ с сырьем должно строго соблюдаться существующие нормы санитарии, гигиены и техники безопасности.

Упаковочные материалы необходимо хранить отдельно от сырья в приспособленных для этого помещениях с учетом исключения возможности их смешения или загрязнения.

При транспортировке материалов первичной упаковки из одного помещения в другое необходимо использовать тележки, контейнеры, исключая возможность их вторичного загрязнения или смешивания.

3. РАЗРАБОТКА ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ ПРОДУКТА СОПОЛИМЕРИЗАЦИИ НИТРОЛИГНИНА С ГИДРОЛИЗНЫМ НИТРОНОМ

3.1 Анализ исходного сырья

Гидролизный лигнин рисовой лузги - отход этого производства используется для получения сельскохозяйственных препаратов: рост стимулятора растений - нитродор. Гидролизный лигнин рисовой лузги изначально загрязнен механическими примесями, дополнительно загрязняется при долгом хранении в отвалах. Устранение механическое загрязненности способствует улучшению качества и однородности получаемых препаратов. Поэтому пробы гидролизный лигнин рисовой лузги, отобранные по ГОСТ-14189-91, были фракционированы по размерам частиц и исследованы на содержание основных компонентов (табл.2).

Таблица2

Фракционный состав гидролизный лигнин рисовой лузги

Размер частиц, мм	Более 10	10-15	5-3	3-2	2-1	1-0,5	0,50,25	Менее 0-25
Выход фракций, %	6,52	5,35	5,73	6,69	7,9	14,3	23,62	29,84
Влажность, %	3,16	3,62	5,16	5,57	6,0	6,1	6,05	6,52
Зола, %	67,52	52,39	36,85	32,95	22,6	21,3	21,87	27,16

Во фракциях размером больше 2 мм содержание золы повышается, причиной этому - большое содержание каменных и глинистых веществ различных величин. Сумма фракций размером меньше 2 мм составляет больше 75 % массы гидролизный лигнин рисовой лузги, содержание золы в них можно считать приемлемым, так как зольность рисовой лузги 18 %. Определен состав лигнина и гидролизуемых веществ (табл. 3)

Таблица 3

Состав фракции гидролизный лигнин рисовой лузги

Размер, мм	2-1	1-0,5	0,5- 0,25	Менее 0,25
Содержание сульфатной золы, %	22,65	20,05	21,50	26,45
Лигнин Класона, %	41,02	42,75	43,14	38,97
Гидролизуемые вещества, %	36,40	36,0	35,36	34,58

Установлено, что для получения препарата нитродор на основе гидролизный лигнин рисовой лузги целесообразно использовать сырье с размером частиц менее 2 мм, так как в этих образцах наблюдалось высокое содержание лигнина, гидролизуемых веществ и наименьшее количество механических примесей.

Образцы гидролизных лигнинов рисовой лузги и древесных опилок, отобранные в цехе гидролиза янгиюльского биохим завода, растирали в ступке и просеивали через сито с диаметром отверстий 1 мм. Для химического анализа образцы гидролизных лигнинов промывали водой до нейтральной реакции, затем высушивали на воздухе и в сушильном шкафу при 70 °С .

Влажность и содержание лигнина комароза определяли в непромытых образцах по методикам, описанным в книге "практические работы по химии древесины и целлюлозы".

Метоксильные группы: определяли по Цейзелю-Фибику - шваппаху количественным отщеплением метоксила пре взаимодействии с йодистоводородной кислотой. Выделяющийся йодистый метил поглощают раствором брома. Выделившейся йод титруют тиосульфатом натрия.

Содержание метоксильных групп рассчитывают по формуле:

$$/OCH_3/ = \frac{a \cdot f \cdot 0.5172}{A}$$

где a – объем 0,1 н. $Na_2S_2O_7$ мл;

f - фактор к титру 0,1 н.

0,5172 - количество OCH_3 - групп, соответствующее 1 мл 0,1 н

A - навеска лигнина, мг

Общие гидроксильные группы: определяли ацетилизацией. В качестве ацетилирующего агента использовали эквимольную смесь уксусного ангидрида и пиридина. Избыток кислоты отфильтровывали 0.1 н. $NaOH$. содержание общих гидроксильных групп подсчитывали по формуле:

$$/OH_{общ}/ = \frac{(a_{\frac{b_0}{a_0}} - b) \cdot f \cdot 170}{A}$$

где A - навеска образца, мг:

a - навеска ацетилирующей смеси, мг:

a_0 - навеска ацетилирующей смеси в холостом опыте, мг:

B - обем 0.1 н. $NaOH$, израсходованны на титрование реакционной смеси после ацетилирования, мл:

B_0 - в холостом опыте, мл:

f - фактор к титру 0.1 н.

Общие кислые группы: определяли хемосорбционным методом, в снова которого лежит ионный обмен между кислыми группами анализируемого вещества и $Ba(OH)_2$. Избыток щелочи нейтрализуется соляной кислотой, и методом обратного титрования определяют содержание общих кислых групп по формуле:

$$/OH/ = \frac{(a_0 - a) \cdot f \cdot 212,5}{A}$$

где a , a_0 - объемы 0.1 н. $NaOH$, израсходованные на титрование в рабочем и холостом опытах, мл;

f - фактор к титру 0.1 н. $NaOH$:

A - навеска лигнина, мг.

Сильнокислые (карбоксильные группы) определяли хемосорбционным взаимодействием навески образца с 0,4 н. раствором ацетата кальция при этом уксусную кислоту титруют 0.05 н. NaOH. Содержание COOH-групп рассчитывали по формуле:

$$/OH/ = \frac{(a_0 - a) \cdot f \cdot 106,2}{A}$$

где a , a_0 – объемы 0.5 н. NaOH, израсходованные на титрование в рабочем и холостом опытах, мл: f - фактор к титру 0.5 н. NaOH:

A - навеска лигнина, мг.

Карбонильные группы. Определение CO - групп методом оксимирования осуществляют взаимодействием навески исследуемого образца с оксимирующей смесью триэаноламина с солянокислым гидроксиламиком. Затем реакционную смесь титруют потинциометрически 0.1 н. HCl до pH 3,3. Расчет содержания CO - групп, %:

$$/CO/ = \frac{(a_0 - a) \cdot f \cdot 2,601}{A} \cdot 100$$

где a , a_0 - объемы 0.1 н. , HCl израсходованные на титрование в рабочем и холостом опытах, мл: f - фактор к титру 0.1 н. HCl: A - навеска образца, мг.

Определенное таким образом содержание функциональных групп и элементный состав исследуемых гидролизных лигнинов следующие, %:
 Гидролизный лигнин древесных опилок - C-55,41: H-5,92:36,67: OH_{общ} 7,26: OH_{фен} 6,28: CO - 3,93: COOH - 0,66: OCH₃ - 4,20. Гидролизный лигнин рисовой лузги - C 58,22: H - 5,24: O - 36,54: OH_{общ} 8,41: OH_{фен} 6,83: CO - 4,12: COOH - 0,38: OCH₃ - 3,46.

Данные функционального анализа свидетельствуют о том, что исследуемые гидролизные лигнины имеют примерно одинаковую степень окисленности, сравнительно низкое содержание метоксильных групп. Гидролизный лигнин рисовой лузги содержит больше алифатических OH - групп, определяемых по разности между OH_{общ} и OH_{фен}. Количество реакционноспособных групп влияет на ход дальнейших химических превращений исходного сырья.

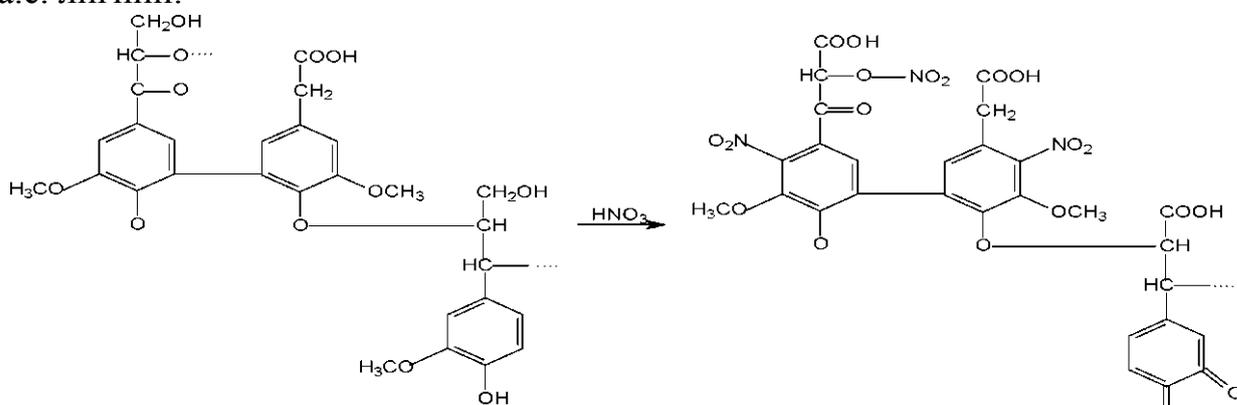
Установлено, что исследуемые гидролизные лигнины опилок и рисовой лузги содержат, соответственно, 77,8 и 69,5 лигнина комарова (для получения нитролигнина необходимо, чтобы содержание лигнина комарова было не менее 70%).

Исследуемые лигнины заметно разнятся и по содержанию зольных элементов. Так, если лигнин опилок содержит ее 5,9 %, то лигнин рисовой лузги имеет зольность свыше 30 %.

Известно, что основным компонентом зольных веществ рисовой лузги является двуокись кремния. С помощью анализа, проведенного в ИНФ, в них были обнаружены также, %: Sm $3,9 \cdot 10^{-8}$; H- $3,3 \cdot 10^{-7}$; Th- $1,7 \cdot 10^{-6}$; Cr - $2,6 \cdot 10^{-6}$; Au- $4,1 \cdot 10^{-6}$; Sc- $4,8 \cdot 10^{-7}$; Na - $7,6 \cdot 10^{-4}$; Za - $6,7 \cdot 10^{-7}$. Таким образом, можно ожидать, что нитролигнин из гидролизного лигнина рисовой лузги будет иметь низкую растворимость в растворах щелочи, обусловленную его высокой зольностью.

Получение нитролигнина из гидролизных лигнинов древесных опилок и рисовой лузги

Для получения нитролигнина по "сухому" способу использовали гидролизный лигнин различной влажности, соблюдая соотношение азотной кислоты и гидролизного лигнина, равное 0,5 : 1 в пересчете на моногидрат и а.с. лигнин.



Обработку гидролизного лигнина различной влажности вели при перемешивании 10 % - ной или 56 % - ной азотной кислотой, добавляя кислоту по каплям.

При обработке воздушно - сухого гидролизного лигнина опилок и рисовой лузги разбавленной кислотой происходило саморазогревание реакционной массы, и перемешивание вели с такой интенсивностью, чтобы температура не поднималась выше 55 °С и не опускалась ниже 40 °С. Наблюдалось также незначительное вспенивание. По истечении 3 - часов перемешивание прекращали, а образцы нитролигнина (соответственно, 1 и 3) оставили в открытой посуде для дозревания и дегазации. Выход НЛ - 1 составил 99 %, а НЛ - 3 - 98,5 % от исходного гидролизного лигнина.

Во время обработки воздушно - сухого гидролизного лигнина древесных опилок и рисовой лузги 56 % - ной азотной кислотой даже при интенсивном перемешивании наблюдалось сильное саморазогревание реакционной смеси вплоть до 75 °С, сопровождающееся бурным выделением окислов азота, которое продолжалось в течение 1 час. По истечении 6 час реакционную смесь поместили в открытую посуду для дозревания и дегазации. Выход НЛ - 2 и НЛ - 4 составил 103 и 110 % от исходного гидролизного лигнина опилок и рисовой лузги, соответственно.

3.2 Характеристика полученных образцов нитролигнина

Воздушно - сухие нитролигнины имели влажность 20 – 25 %, насыпную плотность 0,30 - 0,32 г/см³, плотность 0,55 - 0,58 г/см³, гранулометрический состав(содержание частиц, %): размерами более 5 мм 5 - 7: от 5 до 1 40 - 45: от 1 до 0,25мм 35 - 40: менее 0,25 мм 10 - 12.

Элементный анализ НЛ 1-4, полученных из гидролизных лигнинов древесных опилок и рисовой лузги, проведенный согласно описанным выше полумикрметодам, показал содержание, % :

Таблица 4

Элементный анализ НЛ 1-4

№	С	Н	N	О
НЛ - 1	46,42	6,32	5,10	42,16

НЛ - 2	44,87	6,40	4,85	43,88
НЛ - 3	43,63	6,12	4,30	45,95
НЛ - 4	43,38	6,0	3,95	46,67

Сопоставление полученных данных показывает, что независимо от условий проведения реакции в гидролизный лигнин опилок вводится больше азота, чем в лигнин рисовой лузги. При обработке концентрированной кислотой в лигнине сильнее идут окислительные деструктивные процессы, о чем свидетельствует меньшее содержание С, Н и большее - О. потери азота в этом случае также выше для обоих видов гидролизного лигнина.

Проведена реакция нитрования гидролизного лигнина рисовой лузги с раствором меланжа в соотношении 1:10 при различных временных факторах, при температуре 93 - 96 °С. С увеличением времени реакции, окраски продуктов становилась более интенсивной. Нитролигнины растворимы в разбавленных водных щелочах за счет увеличения карбоксильных групп, образующихся при окислении. Также наблюдалось заметное уменьшение выхода нитролигнина и зольности за счет перехода микро- и макроэлементов в раствор. Содержание общего азота достигло в продуктах нитрования от 1.35 до 1.48 %, тогда как в гидролизного лигнина рисовой лузги составляет 0,24 %. Это связано тем, что при действии на гидролизного лигнина рисовой лузги азотной кислотой, группы CO_2 замещают водород бензолного ядра макромолекулы лигнина. Показатель общей растворимости получен суммированием гидролизованной части гидролизного лигнина рисовой лузги при окислительном нитровании и растворимой части образцов при взаимодействии с 4 % NaOH.

Характеристика гидролизного лигнина рисовой лузги и его продуктов нитрования

Таблица 5

Показатели	Исходной гидролизного лигнина рисовой лузги	Нитропроизводные гидролизного лигнина рисовой лузги		
		Время реакции, час		
		3	6	12
Выход, %	100	66	62	63
Зольность, %	25,2	29,3	28,0	27,5
Микро- и макроэлементы от массы золы, %	8,95	7,36	3,68	1,77
Азот по Кельдаю, %	0,24	1,48	1,36	1,35
Растворимость в 4 % NaOH	9,80	50,20	48,96	47,92
Общая растворимость от исходного гидролизного лигнина рисовой лузги	9,80	67,1	68,4	67,2

Установлена, что оптимальным условием для получения максимально растворимого гидролизного лигнина рисовой лузги является 6 часовое нитрование.

Для определения содержания функциональных групп в полученных нитролигнинах были использованы методики, предложенные Г.Ф Закисом в цитированной монографии для модифицированных лигнинов. Оно составило:

Таблица 6

№	OCH ₃	Обще кислые	ОН _{фен}	COOH	CO	ОН _{общ}
НЛ - 1	2,68	8,40	3,06	5,34	6,40	4,29
НЛ - 2	0,27	8,77	4,09	4,68	7,26	5,46

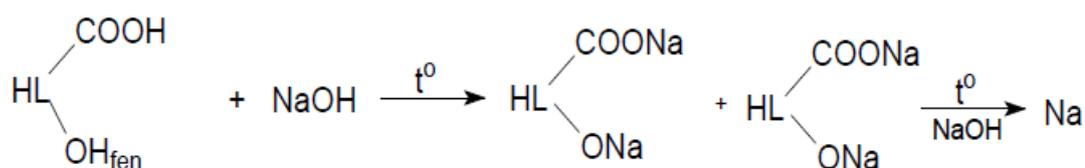
Сополимеризацию омыленного волокна вели с растворенным в разбавленной щелочи нитролигнином, либо добавляя к реакционной смеси сухой нитролигнин порциями.

Растворение нитролигнина в щелочи можно представить следующей схемой:

Сополимеризация:

Омыленный.

"нитрон"



3.2 Получение сополимера ведут в следующих условиях:

В трегорлую колбу емкостью 3 л помещают 100 г предварительно измельченных (до размеров 2-3 см) отходов волокна "нитрон" и заливают 860 мл (900 г) 4,5 % - ного водного раствора едкого натра. Процесс набухания волокна проводят при перемешивании в течение 2 - х час, при температуре 70 °С. Затем раствор нагревают до кипения и ведут омыление набухшего волокна вор нагревают до кипения и ведут омыление набухшего волокна в течение 1 час, до обесцвечивания раствора.

Одновременно приготавливают раствор нитролигнина. 100 г нитролигнина помещают в 2-х горлу колбу емкостью 2 л, снабженную обратным холодильником, заливают 860 мл (900 г) 4,5 %-ного раствора едкого натра. Растворение ведут в течение 2-х час, при 95 °С при перемешивании.

Затем горячий раствор нитролигнина добавляют к омыленному волокну. На этой же стедии вводят инициатор - надсерноокислый - калий - в количестве 0,1 % от массы нитролигнина. Сополимеризацию ведут пре интенсивном перемешивании в течение 2,5 час, при температуре кипения

раствора. Охлажденный продукт представляет собой 10 % - ной раствор сополимера в воде.

Согласно описанной схеме были получены 16 образцов сополимере из исследованных ранее нитролигнинов из гидролизных лигнинов древесных опилок и рисовой лузги как в присутствии инициатора, так и без него, с использованием предварительно растворенного или сухого нитролигнина, а также образец из нитролигнина хлопковой шелухе (для сравнения).

Полученные образцы очищали диализом против дистиллированной воды в течение 20 суток и высушивали упариванием в вакууме на роторном испарителе и затем в сушильном шкафу при 70 °С. Недализуемая часть составила 78 - 80 %.

3.3 Физико-химическая характеристика полученных образцов сополимера нитролигнина с отходами волокна "нитрон"

Анализировали образцы сополимера, полученные в результате реакции нитролигнинов с омыленным волокном "нитрон" непосредственно после реакции, в виде 10 %-ных растворов, а также после высушивания досуха, повторного растворения, после очистки диализом.

Так, плотность 10 %-ных водных растворов полученных сополимеров составила 1,25 - 1,28 г/см (для образца из лигнина хлопковой шелухи 1,28 г/см³).

Степень прививки определяли исчерпывающей экстракцией высушенного продукта реакции толуолом в аппарате сокслета в течение 60 час, согласно методике, описанной в работе (Л.В. Розенберг А.А. Берлин, Р. В. Видгерт. Привитые сополимеры на основе лигносульфоната. Гидролизная и лесохим, пром-сты, - 1972. - 5.С.16 - 17).

Определенная таким образом степень прививки составила 82 - 87 % для исследуемых образцов и 78 % для образца из лигнина хлопковой шелухи.

В ИК - спектрах исследуемых сополимеров, снятых в виде таблеток с KBr - 20 наблюдаются полосы поглощения ароматических ядер (1600 - 1630

см⁻¹), гидроксильных групп, включенных в водородную связь (3150 - 3500 см⁻¹), вторичной амидной связи (1595 см⁻¹), простых эфирных связей (1120 и 1230 см.

Следует отметить лучшую разреженность спектров диализованных образцов по сравнению с неочищенными.

Кинематическую вязкость исследуемых образцов сополимеров определяли с помощью вискозиметра ВКП - 2, имеющего $K = 0,9728 \text{ мм}^2/\text{с}^2$, диаметр капилляра 1,77 мм. Температура термостата поддерживалась равной 25 °С. Кинематическую вязкость вычисляли по формуле:

$$V = \frac{g}{9,807} \cdot T \cdot K$$

где V - кинематическая вязкость, мм /с:

K - постоянная вискозиметра, мм /с :

T - время истечения исследуемого раствора через капилляр:

g - ускорение свободного падения (для широты Ташкента равно 9,8008 мм/с²):

Для диализованных образцов сополимера кинематическая вязкость составила 143 - 181 мм /с, для образца из нитролигнина шелухи - 185 мм²/с. Неочищенные образцы благодаря наличию в них значительных (до 20 %) количеств низкомолекулярных веществ имели более низкие значения - от 72 до 103 мм²/с.

Определение относительной вязкости разбавленных растворов полученных сополимеров позволило расчетным путем установить зависимость приведенной вязкости диализованных и недиализованных образцов от концентрации:

Зависимость приведенной вязкости
диализованных и недиализованных образцов

Образец	С. г/дл	T_{x3} , сек	$V_{отн} = \frac{t_x}{t_0}$	$V_{отн} = V_{y\delta} - I$	$V_{прив} = \frac{V_{y\delta}}{C}$
1	0,4	726	5,2685	4,2685	10,67
	0,27	575	4,1727	3,1727	11,75
	0,20	498	3,6154	2,6154	13,08
	0,16	446	3,2402	2,2402	14,00
	0,10	364	2,6430	1,6430	16,43
	0,05	271	1,9724	0,9724	19,44
1Д	0,4	1020	7,4020	6,4020	16,00
	0,27	806	5,8534	4,8534	17,98
	0,20	688	4,9927	3,9927	19,96
	0,16	616	4,4702	3,4702	21,69
	0,10	488	3,5414	2,5414	25,41
	0,05	352	2,5544	1,5544	31,09
2	0,4	547	3,9688	2,9688	7,42
	0,27	455	3,3019	2,3019	8,52
	0,20	398	2,8882	1,8882	9,44
	0,16	358	2,5980	1,5980	9,99
	0,10	303	2,1988	1,1988	11,99
	0,05	238	1,7271	0,7271	14,54
2Д	0,4	912	6,6183	5,6183	14,05
	0,27	730	5,2975	4,2975	15,92
	0,20	621	4,4065	3,4065	17,53
	0,16	544	3,9478	2,9478	18,42
	0,10	428	3,1060	2,1060	21,06
	0,05	302	2,1959	1,1959	23,92
3	0,4	475	3,4456	2,4456	6,11
	0,27	390	2,8909	1,8909	6,78
	0,20	343	2,4898	1,4898	7,45
	0,16	312	2,2612	1,2612	7,88
	0,10	257	1,8665	0,8665	8,66
	0,05	196	1,4238	0,4238	8,48
3Д	0,4	800	5,8055	4,8055	12,01

	0,27	630	4,5718	3,5718	13,2289
	0,20	535	3,8853	2,8853	14,43
	0,16	470	3,4107	2,4107	15,07
	0,10	360	2,6125	1,6125	16,13
	0,05	266	1,9303	0,9303	18,60
13	0,4	574	4,1640	3,1640	7,91
	0,27	482	3,4978	2,4978	9,25
	0,20	425	3,0871	2,0871	10,44
	0,16	390	2,8302	1,8302	11,43
	0,10	330	2,3948	1,3948	13,95
	0,05	263	1,9115	0,9115	18,23
13Д	0,4	933	6,7692	5,7692	1,42
	0,27	758	5,5007	4,5007	16,67
	0,20	654	4,7460	3,7460	18,73
	0,16	588	4,2670	3,2670	20,42
	0,10	472	3,4252	2,4252	24,25
	0,05	336	2,4383	1,4383	28,77
15	0,2	106	2,8495	1,8495	9,25
	0,1	83	2,2366	1,2366	12,37
	0,05	64	1,7312	0,7312	14,62
	0,025	52	1,4086	0,4086	16,344
15Д	0,2	192	5,1613	4,1613	20,81
	0,1	136	3,6694	2,6694	26,69
	0,05	92,9	2,4973	1,4973	29,95
	0,025	63	1,7043	0,7043	30,17

Температуре определения составляла 25 °С, $T_0=137,8$ сек. Характер изменения приведенной вязкости с концентрацией (рис.1 и 2) имеет вид, типичный для поведения полиэлектролитов: к которым следует отнести и изучаемый сополимер. Диализованные

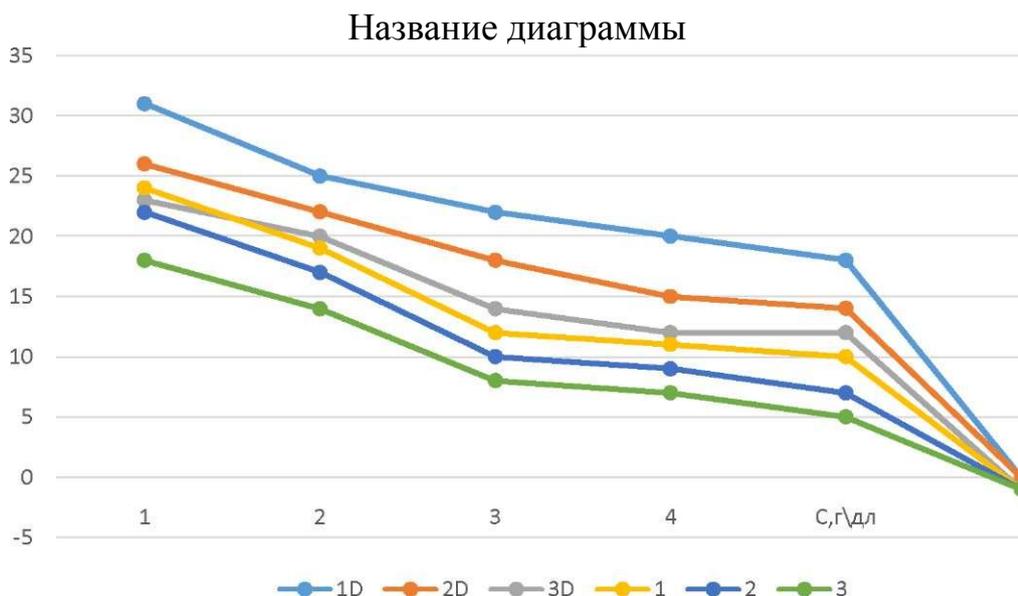


Рис. 1. Зависимость приведенной вязкости растворов сополимера от концентрации (до диализа 1 - 3: после диализа 1д-3д).

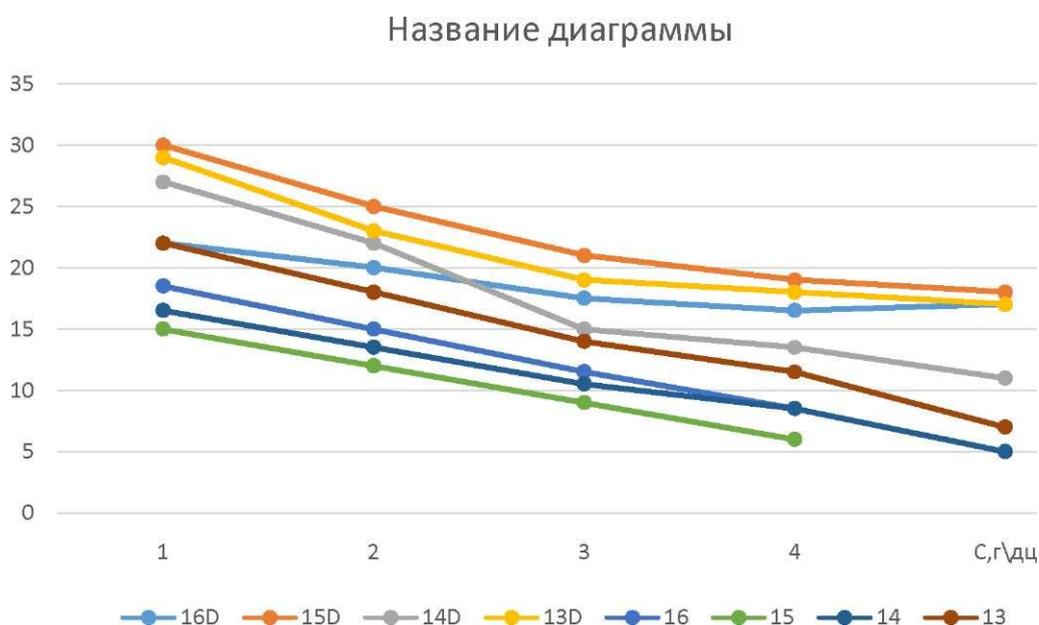


Рис.2. Зависимость приведенной вязкости растворов сополимера от концентрации (до диализа 13 - 16: после диализа 13D – 16D).

Образцы, как и при определении кинематической вязкости, сказались во всех случаях более вязкими по сравнению с неочищенными сополимерами. Спектр мутности раствора полимера позволяет судить о размерах надмолекулярных частиц в растворе. Ниже приведены результаты измерения оптической

плотности (D) диализованного и неочищенного раствора сополимера
концентрацией 0,2 дц.

Таблица 8

A, Нм	lg a	Образец			
		ВЛ 10		ВЛ 10 диализованный	
		D	lgD	D	lgD
400	2,60	1,930	0,29	1,940	0,29
417	2,62	1,795	0,25	1,780	0,25
436,5	2,64	1,55	0,19	1,548	0,19
457,1	2,66	1,266	0,12	1,297	0,11
478,7	2,68	0,982	1,99	1,044	0,02
501,2	2,70	0,754	1,88	0,831	1,92
525	2,72	0,574	1,76	0,655	1,82
549,5	2,74	0,442	1,64	0,516	1,71
575	2,76	0,345	1,54	0,405	1,61
602,5	2,78	0,272	1,42	0,322	1,51
631	2,80	0,219	1,34	0,259	1,41

Анализ кривых зависимости lgD от lg свидетельствует о том, что в исследуемых растворах присутствуют частицы молекулярного размера и они представляют собой истинные растворы, поскольку tg угла наклона кривой составляет 5,65 и 5,05 а по расчетам для растворов с частицами молекулярного размера он имеет значения 4,0 и более (рис.3).

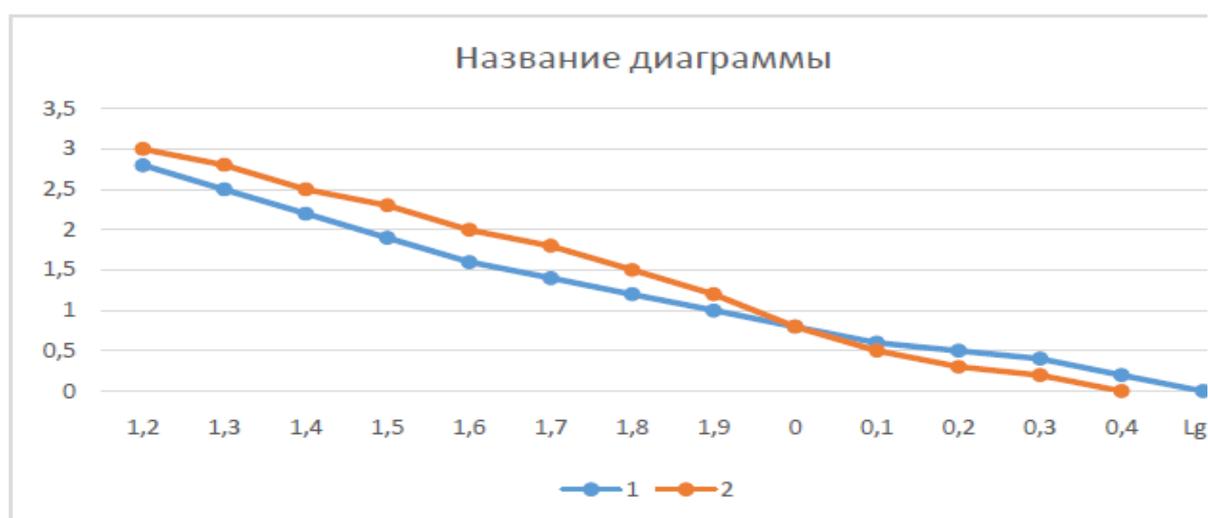


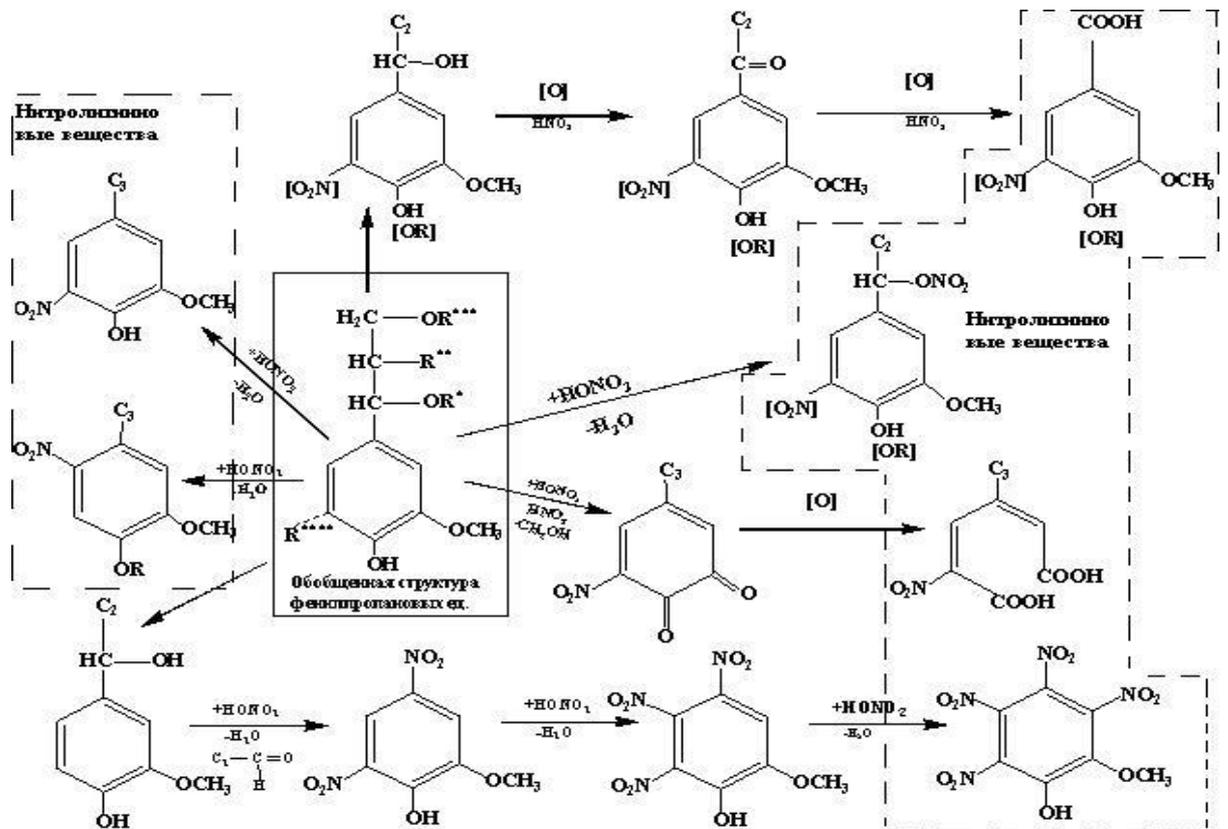
Рис. 3. Спектр мутности 0,2 г/дц растворов сополимеров нитролигнина с ВОЛОКНОМ

4. ИССЛЕДОВАНИЕ СПОСОБА ПОЛУЧЕНИЯ НИТРОДОРА.

4.1 Химическая схема производства получение нитродора.

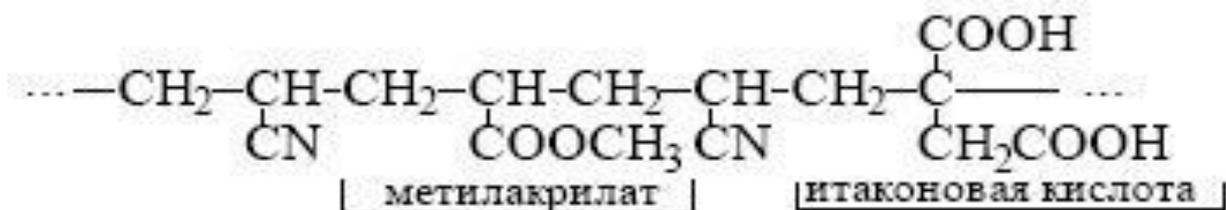
Процессе нитровании гидролизного лигнина можно получить нитролигнин. В химических реакциях протекающих при взаимодействии лигнина с азотной кислотой, можно заметить две различные направления: интенсивная с реакцией замещения нитро групп в бензольное кольцо и медленная с окислительными реакциями приводящие к деструкции лигнина с получением растворимых в щелочи продуктов.

Схема направления процессов нитрования лигнина.

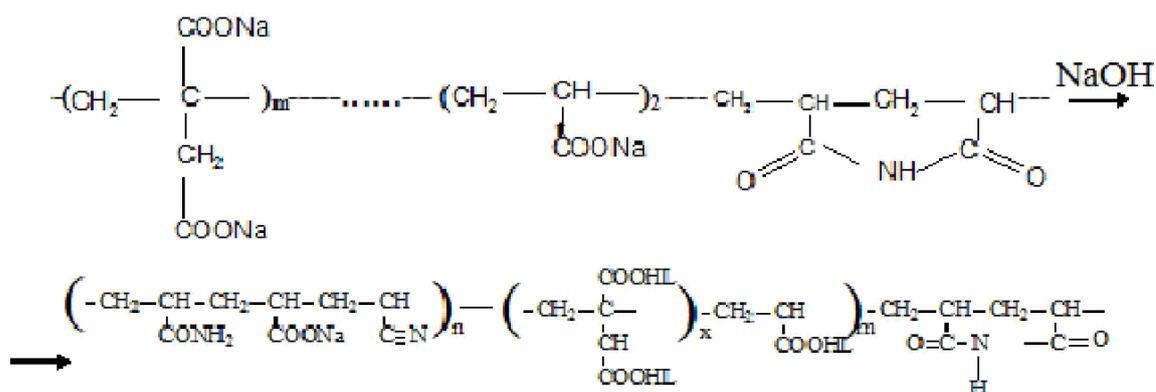
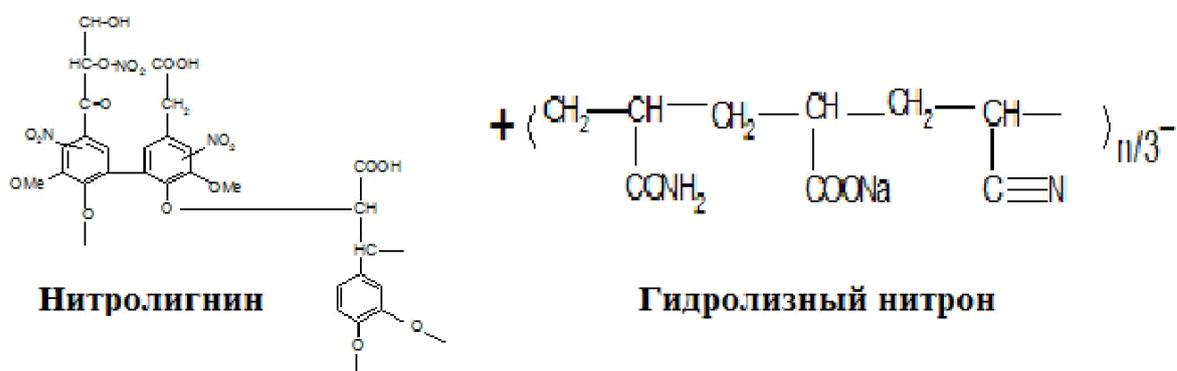


Нитролигнин (продукты нитрования лигнина - NL)
сополимеризуются с гидролизным нитроном

Строение макромолекулы нитрона схематично можно представить следующим образом:



Этот полимер включает 92% звеньев акрилонитрила, 6,3% - метилакрилата и 1,7% - итаконовой кислоты. [Физико химия полимеров Иванова 2003] С водой при неполном гидролизе в щелочной среде образует амид акриловой кислоты, при полном гидролизе - акриловую кислоту и натриевые соли акриловых кислот .



4.2 Аппаратурная схема производства и спецификация оборудования

Ведомость спецификаций оборудования, контрольно-измерительных и регулирующих приборов.

Таблица 9.

Наименование	Кол-во Ед.	Материал рабочей зоны, способы защиты	Техническая характеристика	Регистрационный номер
1	2	3	4	5
Реактор Р-1	1	Ст/эм.	Вертикальный, цилиндрический с рубашкой, с нижним сливом, вместимостью - 1200 л, мешалка якорная, частота вращения - 75 об/мин. Изготовитель: Электродвигатель. Г. Фастов з-д Красный Октябрь», Россия	Всё оборудование не подвержено ГОСТ-надзору
Весы	1	Сборн.	РП-150МГ, ТУ 25-06. 1307-76, переносные, платформные, металлические. Указательный прибор коромысло лекального типа. Диапазон измерений 7,5-150,0 кг. Допустимая погрешность в интервалах взвешивания от 7,5 до 30 кг + 25 гр. От 30 до 150,0 кг+0,1% (от действительного значения массы груза на платформе). Габаритные размеры 500х515х1300 мм. Изготовитель: г.Орехово-Зуево, завод "Прибордеталь"	
Т -3 Теплообменник	1	н/ст	Вертикальный, трубчатый, одноходовой. Высота 19300 мм, диаметр 400 мм поверхность теплообмена 5 м, охлаждение водой. Изготовитель: г. Москва, з-д "Технолог"	

Термометр КП 2	1	Стекло	Термометр, ртутный ГОСТ 2823 – 73, Диапазон измерений 0 – 150 ⁰ С, Цена деления 1 ⁰ С, Изготовитель: г. Клин, Термометровый завод	
Мерник М – 3,6	2	Стекло	Вертикальный, цилиндрический с нижним сливом, ёмкость 80 л. Указатель уровня трубчатый вентильного типа. Цена деления 10 л.	
Бункер для гидролизно го лигнина и нитрона Б-4,7	1	н/ст	Вертикальный, цилиндрический. Крышка и днище сферические. Вместимость 20л. Нестандартное оборудование.	
Бункер для Медного купороса Б-	1	н/стю	Вертикальный, цилиндрический. Крышка и днище сферические. Вместимость 20л. Нестандартное оборудование	
Мерник для щелочного раствора		н/ст	Вертикальный, цилиндрический. Крышка и днище сферические. Вместимость 20л. Нестандартное оборудование.	
Сборник для готового продукта Сб-8	1	Ст.	Бочки железные вместимость 200 л. ГОСТ 17. 366 - 80 Е	

Получение 10% нитродора

Количество израсходованных и полученных веществ на стадиях.

1.Израсходовано на стадии (суммарно)

Таблица 10.

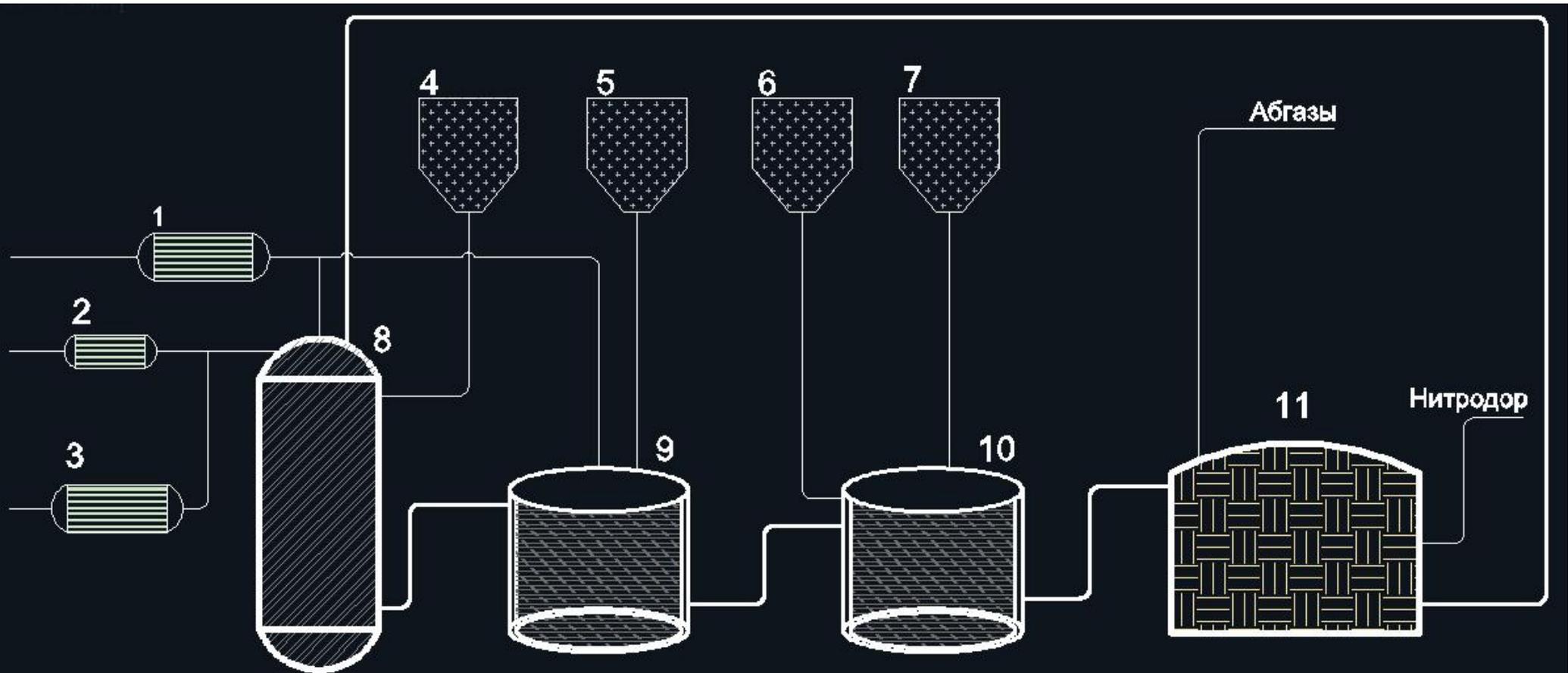
Наименование сырья и материалов	Содержание основного вещества, %	З а г р у ж е н о			
		Масса, кг		Объем, л	К-во, шт
		Техническая	исчисления основного вещества		
1	2	3	4	5	6
А. ПОЛУПРОДУКТЫ					
1. Гидролизный итнин	80	42	33,6	-	
Б. СЫРЬЕ					
1. Гидролизный нитрон	15	291	32,16	-	
2. Нитрофунгин	98	1	1	-	
2. Серная кислота	98	4,12	0,46	2,25	
3. Азотная кислота	58,48	34,1	3,77	25	
4. Едкий натр	98,58	33,5	3,7	-	
5. Вода		500	55,27	500	
ИТОГО:		906,7		527,25	

Получено на стадии (суммарно).

Таблица 11.

Наименование полупродуктов, отходов, потерь.	Содержание основного вещества, %	П о л у ч е н о			
		Масса, кг		Объем, л	К-во, шт
		Техническая	В 100% Исчисления основного вещества		
1	2	3	4	5	6
Б. ПОЛУПРОДУКТЫ					
НИТРОДОР	10	822,49		-	
В. ОТХОДЫ.					
Твердые остатки Невступившиеся на реакцию нитрон		47,14		-	
Г. ПОТЕРИ					
Абгазы		37,09		-	
ИТОГО:			906,72		

4.3 технологическая схема получения нитродора



**1,2,3,-мерник; 4,5,6,7-бункер; 8- реактор;
9,10-резервуар с мешалкой; 11-сборник.**

4.4 Получение 10% Нитродора и материальный баланс.

Получения нитролигнина. В реактор-1, снабженный мешалкой, обратным холодильником, паровым нагревом заливают из мерников М – 1,2,3 250 л воду, 25 л азотную и 2,25 л серную кислоту, соответственно, и при перемешивании загружают из бункера Б-4 42 кг высушенный гидролизный лигнин.

Нагревание реакционной массы.

Затем при перемешивании Р-9 и температуре 35 °С проводят процесс нитрование гидролизного лигнина в течение 4 часов. После чего реакционную массу охлаждают.

Растворение НЛ. Из мерника М-1 заливают 250 л воду и включают мешалку Р-10 и из бункера Б-5 загружают 33,5 кг Натрий гидроокис. Температура реакционной массы поднимается до 50 °С, перемешивают в течение 1 часа до растворения нитролигнина.

Сополимеризация нитролигнина с гидролизным нитроном.

Затем из бункера Б-6 загружают 291 кг гидролизного нитрона и при перемешивании и нагревании до температуры 110 °С. Продолжительность процесса сополимеризации НЛ с нитроном 4 часа. После чего из бункера Б -7 загружают 1 кг нитрофунгина и продолжают перемешивание до 30 мин.

Охлаждение и выгрузка конечного продукта. После окончания процесса реакционную массу охлаждают до комнатной температуры, доводят рН раствора до 7-8 серной кислотой и выгружают 904,2 кг 10% Нитродор на Сб-11 и отправляют на стадию Твердые остатки не вступившиеся в реакцию на стадию

Материальный баланс.

на 1 тонну готового продукта

Таблица 16.

Израсходовано		Получено	
Наименование сырья и полупродуктов	Значение кг	Наименование готового продукта, отходов, потерь	Значение кг
1	2	3	4
1. Гидролизный лигнин	46,42	10% Нитродор	906,90
2. Азотная кислота	37,69	<i>Отходы и потери</i>	
3. Серная кислота	4,55	Твердые остатки	52,10
4. Едкий натр	37,02	Абгазы	41,00
5. Гидролизный нитрон	321,64		
6. Нитрофунгин	1		
7. Вода	550,68		
ИТОГО:	1000		1000

Неполадки в работе и способы их ликвидации

Таблица 13

Неполадки	Возможные причины возникновения неполадок	Действия персонала и способы устранения неполадок
1	2	3
1.Отсутствие Электро энергии	Отключение электроэнергии Повреждение проводки	Довести до сведения мастера Вызвать электрика
2. Бурное выделение окислов азота 3. Низкий выход продукта	Неисправность Герметичности оборудования Нарушение соотношения сырья и материалов	Довести до сведения мастера Вызвать механика Соблюдение норм технологического режима
4.Вспенивание реакционной смеси	Повышение температуры реакционной смеси	Следить за температурой процесса сополимеризации
5. Низкое качество готового продукта	Нарушение норм технологического режима	Соблюдение норм технологического режима

Фасовка и упаковка нитродора

Количество израсходованных и полученных веществ на стадии Израсходовано на
стадии (суммарно)

Таблица 14.

Наименование полупродуктов отходов, потерь.	Содержание основного вещества, %	З а г р у ж е н о			
		Масса, кг		Объем , л	К-во, шт
		Техни- ческая	исчисления основного вещества		
1	2	3	4	5	6
А. ПОЛУПРОДУКТ					
1.Нитродор (нерасфасован- ный)	Не менее 10	904,72	-	861,64	-
ИТОГО:			906,7	861,64	

Получено на стадии (суммарно)

Таблица 15.

Наименование полупродуктов отходов, потерь.	Содержание основного вещества, %	З а г р у ж е н о			
		Масса, кг		Объем , л	К-во, шт
		Техни- ческая	исчисления основного вещества		
1	2	3	4	5	6
А. ПОЛУПРОДУКТ					
А.Готовый продукт	10	901,37	99,63		
Б. Потери		3,35	0,37		
ИТОГО:			904,72		

1.1. Фасовка.

Нитродор 10%-ный водный раствор фасуют в железные бочки по ГОСТ 17366 или ГОСТ 21029 в вместимостью от 200 до 1000 литров или

упаковывают в соответствии с требованиями ГОСТ 14189 в пластмассовые бутылки вместимостью от 0,5 л до 1,5 л, канистры пластмассовые вместимостью от 5 до 20 л или в другую тару по согласованию с потребителем.

Фактическая масса фасовки может отличаться от номинальной, обозначенной в маркировке с допустимым отрицательным отклонением по O'zDSt 8.022.

Тару заполняют по объему не более чем на 93%. Бутылки упаковывают в ящики из гофрированного картона по ГОСТ 13841 или термоусадочную пленку по ГОСТ 25951.

1.2. Упаковка

Нитродор 10% упаковывают в соответствии с требованиями ГОСТ 14189 в железные бочки вместимостью 200 л или другую коррозионностойкую тару. В бочки наклеивают этикетки утвержденного образца из бумаги этикеточной по ГОСТ 7625-55. Сверху крышки обертывают пергаментной бумагой по ГОСТ 1341-84.

Фасовку и упаковку продукта осуществляют в присутствии представителя ОТК завода.

Маркировка производится по ГОСТ 14189. Потребительская маркировка наносится на каждое тарное место при помощи печатных машин, трафарета или наклейкой бумажных этикеток и должна содержать: наименование предприятия – изготовителя, адрес предприятияизготовителя, наименование продукта, номер партии, массу-нетто, дата изготовления, краткую инструкцию по применению (допускается инструкцию по применению прилагать к каждой потребительской упаковке, при этом на этикетке делается надпись «Инструкция по применению прилагается», гарантийный срок хранения годности.

Маркировка транспортной тары в соответствии с ГОСТ 14192.

Транспортирование и хранение. В соответствии с ГОСТ 14189. Хранить в соответствующей упаковке в помещениях специально предназначенных для хранения химических средств защиты растений, при температуре от 0°C до плюс 35°C.

Перечень важнейших контрольных точек производства

Таблица 16

Наименован стадий, места измерения параметров или отбора проб.	Наименов. Объекта контроля	Контролируем ый параметр	Регламентиро ванн ый норматив	Методы и средства контроля	Режим работы по АСУТП	Кто производит контроль и в каком документе ре- гистрируютс я результаты
1	2	3	4	5	6	7
1.Получение 10% Нитродора	Гидролизный лигнин	влажность	Не менее 60%	Весовой		Аппаратчик
	Гидролизный нитрон	содержание основного вещества	15%	физический		Химик в журнале
Сушка	Температура сушки	Температуа	100 ⁰ С	Термометр	-	Аппаратчик
	Гидролизный лигнин	Влажность	Не менее 60%	Весовой		Химик ОТК
	Процесс нитрования гидролизного лигнина	температура время	35-40 ⁰ С 4 ч.	термометр часы		Аппаратчик
	Растворение НЛ	растворимость	Соотношение	физический		Химик в журнале

	Процесс сополимеризации нитролигнина с гидролизным нитроном	соотношение исходных реагентов температура	С соответствие ТУ 110 ⁰ С	- Термометр		Мастер в загрузочном журнале и операционных листах
1.1. Фасовка	Нитродор	Содержание основного вещества	10%	физико-химический		Химик ОТК, аналитический паспорт
		Выход готов продукции	90-95%	физический		Химик ОТК, аналитический паспорт
1.2. Упаковка	Нитродор	Содержание основного вещества	10%	физико-химический		Химик ОТК, аналитический паспорт
		Выход готов продукции	90-95%	физический		ОТК, технолог Операционные листы, журнал

4.5 Контроль производства нитродора.

В таблице 18 приведены важнейшие контрольные параметры, соблюдение которых обеспечивает правильность ведения технологического процесса. Первичный контроль осуществляется работницей, ответственной за данную операцию и мастером, ответственным за ведение технологического процесса.

Вторичный контроль за качеством сырья и готовой продукции периодически осуществляется отделом технического контроля.

Образцы каждой серии готового продукта в окончательной упаковке хранятся в рекомендованных условиях в течении одного года после окончания срока годности готового продукта но не менее трех лет. Образцы активных исходных веществ хранятся в течении одного года. Вспомогательные вещества (кроме растворителей, газов и воды) хранятся минимально три года.

Полученное предприятием сырье анализируется отделом технического контроля по всем показателям в соответствии с НТД, если сырье соответствует нормативным требованиям, ОТК выдает аналитический лист, что дает право цеху использовать данное сырье в производстве.

Данные анализа регистрируются в «Журнале регистрации сводных результатов анализа».

Технологическая серия определяется количеством однородного готового продукта изготовленного за один производственный цикл при постоянных условиях.

Технолог осуществляет проверку соблюдения технологического режима согласно утвержденного регламента. Результаты проверки фиксируются в журнале.

Контроль за работой контрольно-измерительных приборов осуществляется работниками отдела КиП и автоматики.

Проверка КиП заключается в обследовании состояния и работоспособности эксплуатируемых контрольно-измерительных приборов. При этом проверяют: наличие на приборе клейма или пломбы с оттиском государственного поверителя.

Необходимо также контролировать условия хранения и складирования сырья и готовой продукции.

Концентрация вредных веществ в воздухе рабочей зоны не должна превышать ПДК.

Микробиологический контроль воздуха производственных помещений аппаратуры, оборудования, коммуникаций, технологической одежды, персонала сырья и готовой продукции производит микробиологическая лаборатория. Периодичность контроля в соответствии с графиком.

При обнаружении отклонений от режимов и норм технологического процесса должны быть выявлены причины и приняты меры по их ликвидации

4.6 Методы контроля исходных продуктов.

Для контрольной проверки качества препарата и его соответствия требованиям технических условий применяют методы анализа, указанные ниже.

Определение внешнего вида – визуально, помещая раствор в пробирку.

Определение количества азота производится методом Кельдаля – по ГОСТ 20661.1.

Реактивы, приборы и посуда:

- Сульфат калия ГОСТ 41456
- Медь сернокислая 5-водная ГОСТ 4204
- Кислота серная концентрированная ГОСТ 4204
- Кислота борная ГОСТ 9656
- Натр едкий (натрия гидроксид) ГОСТ 4328
- Соляная кислота ГОСТ 3118
- Метиловый красный ТУ 6-09-5169
- Метиленовый голубой ТУ 6-09-29
- Коническая колба емк. 200 мл ГОСТ 25336
- Грушевидная колба ГОСТ 25336
- Воронка ГОСТ 23932
- Холодильник прямой ГОСТ 23932
- Количественное определение азота.

Прибор для определения азота состоит из парообразователя с предохранительной трубкой, сменных грушевидных колб около 12 см, воронки для ввода щелочи с зажимом или краном, брызгоуловителя, прямого холодильника, сменных конических колб – приемников.

В колбу помещают точную навеску вещества, эквивалентную 0,014 – 0,035 г азота, прибавляют 1 г растертой смеси сульфата калия и сульфата меди, взятых в отношении 10:1, и 7 мл концентрированной серной кислоты. Колбу устанавливают наклонно под углом 45° , закрывают стеклянной воронкой и кипятят содержимое до получения светло-зеленого раствора. После этого, кипячение продолжают ещё 30 мин.

По охлаждении в колбу осторожно приливают при перемешивании 20 мл воды, вновь охлаждают и присоединяют колбу к прибору. В парообразователь наливают воду, подкисленную серной кислотой по метиловому красному. Для обеспечения равномерного кипения воды в парообразователь помещают стеклянные шарики. В приемник перед началом отгонки наливают 20 мл раствор борной кислоты и прибавляют 5 капель смешанного индикатора. Нижний конец внутренней трубки холодильника должен быть опущен в раствор борной кислоты.

После сборки прибора, в холодильник пускают воду и доводят до кипения воду в парообразователе. Затем в колбу из воронки, через кран или зажим медленно прибавляют 40 мл 30% раствора едкого натра, следя за тем, чтобы раствор в колбе энергично перемешивался током пара. Для обеспечения большой герметичности прибора, в воронке следует оставлять некоторый избыток 30% раствора едкого натра. Собирают 100 мл отгона. Во время отгонки колбу нагревают так, чтобы объём жидкости в ней оставался постоянным.

По окончании отгонки опускают приемки, трубку холодильника выводят из жидкости, промывают снаружи водой, продолжая подачу пара в колбу в течении 1-2 мин. Промывную воду собирают в тот же приемник. После этого прекращают нагревание парообразователя и немедленно отсоединяют колбу от прибора.

Отгон титруют раствором хлористоводородной кислоты (0,1 моль/л) до перехода окраски индикатора из зеленой в красно – фиолетовую. Параллельно проводят контрольный опыт. 1 мл раствора хлористоводородной кислоты (0,1 моль л) соответствует 0,001401 г азота.

Примечание:

1. Приготовление смешанного индикатора. 100 мл 0,1 спиртового раствора метилового красного смешивают с 50 мл 0,1 спиртового раствора метиленового синего.

2. В случае применения прибора, в котором для соединения отдельных частей используются резиновые трубки и пробирки, перед её первым употреблением должна быть перекипячена в 10 мин примерно в 1

н раствора едкого натра и тщательно промыванием водой.

Определение плотности проводят денсиметром стеклянным общего назначения для определения малых количеств жидкостей легче и тяжелее по ТУ 25-11-1.3.

Определение вязкости проводят капиллярным вискозиметром Освальда ВПЖ-2 по ГОСТ 10528.

рН 10% водного раствора Нитродора определяют потенциометрическим методом, а также универсальной индикаторной бумагой.

Количество сухих веществ определяют методом упаривание

5. БИОЛОГИЧЕСКИЕ ИСПЫТАНИЯ

ПРЕПАРАТА НИТРОДОР.

Полевые опыты. В 2013 году были заложены полевые испытания препарата Нитродор на хлопчатнике на опытных полях Института хлопководства (Кибрайский район Ташкентской области) на естественном вилтовом фоне – по следующей схеме:

1. Контроль б/о;
2. Эталон Бронотак 6,0 кг/т.с.;
3. Эталон Дорилин 6,0 л/т.с.;
4. Нитродор 5,0 (0,1%) л/т.с.;
5. Нитродор 5,0 (0,2%) л/т.с.;
6. Нитродор 5,0 (0,2%) л/т.с + Нитродор 1,0 (0,2%) л/га.

На полях Института селекции и семеноводства на естественном вилтовом фоне по следующей схеме:

1. Контроль б/о;
2. Эталон Бронотак 6,0 кг/т.с.;
3. Эталон Дорилин 6,0 л/т.с.;
4. Нитродор 5,0 (0,1%) л/т.с.;
5. Нитродор 5,0 (0,2%) л/т.с.

Проведенные учеты и наблюдения в 2013 году показали, что в полевом опыте по энергии прорастания и всхожести семена хлопчатника, обработанные перед посевом препаратом Нитродор, не уступают эталонным препаратам по этим показателям. Так, энергия прорастания в вариантах с использованием препарата Нитродор в Кибрайском районе Ташкентской области на опытных полях Института хлопководства составила 65,1-65,3%, всхожесть 90,3-90,5%, в эталонном варианте с применением препарата Бронотак энергия прорастания составила 64,9%, а всхожесть 86,9%, тогда как в контрольном варианте эти

показатели составили 59,1% и 81,2% соответственно. Также в опытных вариантах

отмечается опережение растений в росте и накоплении зеленой массы (табл.№16).

Влияние препарата Нитродор на энергию прорастания, всхожесть и рост хлопчатника (Кибрайский район, опытные поля Института хлопководства – 2013г).

Таблица 17.

Варианты опыта	Норма расхода препарата, л/т.с., кг/т.с.	Энергия прорастания на 7-й день, %	Всхожесть на 14-й день, %	Высота растения на 21-й день, см	Кол-во настоящих листьев на 21-й день, шт.
Контроль	б/о	59,1	81,2	7,5	2,6
Бронотак	6,0	64,9	86,9	8,8	3,1
Дорилин	6,0	61,7	83,5	7,9	3,0
Нитродор	5,0 (0,1%)	65,1	90,3	9,1	3,1
Нитродор	5,0 (0,2%)	65,3	90,5	9,3	3,2

Также было показано, что энергия прорастания в вариантах с использованием препарата Нитродор в Кибрайском районе Ташкентской области на опытных полях Института селекции и семеноводства составила 66,3-66,8%, всхожесть 91,3-91,7%, в эталонном варианте с применением репарата Бронотак энергия прорастания составила

65,7%, а всхожесть 87,1%, тогда как в контрольном варианте эти показатели составили 60,3% и 82,4% соответственно. Также в опытных

вариантах отмечается опережение растений в росте и накоплении зеленой массы .

Влияние препарата Нитродор на энергию прорастания, всхожесть и рост хлопчатника (Кибрайский район, опытные поля Института селекции и семеноводства – 2013г).

Таблица 18

Варианты опыта	Норма расхода препарата, л/т.с., кг/т.с.	Энергия прорастания на 7-й день, %	Всхожесть на 14-й день, %	Высота растения на 21-й день, см	Кол-во настоящих листьев на 21-й день, шт.
Контроль	б/о	60,3	82,4	7,9	2,7
Бронотак	6,0	65,7	87,1	8,9	3,0
Дорилин	6,0	62,9	83,7	8,2	3,0
Нитродор	5,0 (0,1%)	66,3	91,3	9,0	3,1
Нитродор	5,0 (0,2%)	66,8	91,7	9,5	3,2

Проведенные учеты заболеваемости растений хлопчатника вилтом гоммозом и корневыми гнилями в 2013 году показали, что на опытных участках были отмечены единичные случаи заболевания семядольной формой гоммоза и корневыми гнилями (табл. 21). В течение вегетации на завилтованном фоне отмечалось снижение заболевших растений хлопчатника вилтом. Так к 1 августа на контрольном варианте на опытных полях Института хлопководства отмечалось до 33,7% пораженных вилтом растений хлопчатника, на полях Института селекции и семеноводства до 25,3%, тогда как в опытных вариантах этот показатель составлял не более 6,9-7,3% и 6,5-7,0%. При опрыскивании опытных растений препаратом в течение вегетации

количество больных растений составляло 6,5%. Поражение растений гоммозом в опытных вариантах на 1 июня на опытных полях Института хлопководства составило 5,5-6,5%, тогда, как в контрольном варианте 9,7%. На полях Института селекции и семеноводства этот показатель составил 4,5-4,9%.

В полевых условиях (вилтовый фон). Влияние препарата Нитродор на поражаемость хлопчатника фитопатогенными

Таблица 19

Вариант	Норма расхода л/т.с.	Вилт, %			Корневая гниль, %			Гоммоз, %		
		1,06	1,07	1,08	1,06	1,07	1,08	1,06	1,07	1,08
Опытные поля Института хлопководства										
Контроль	б/о	12,0	23,5	33,7	3,5	-	-	9,7	2,3	-
Бронотак	6,0	11,5	20,9	31,6	1,9	-	-	-	-	-
Дорилин	6,0	12,1	22,7	33,5	1,3	-	-	7,5	1,5	-
Нитродор	5,0 (0,1%)	2,0	3,9	7,3	-	-	-	5,6	-	-
Нитродор	5,0 (0,2%)	1,8	3,5	6,9	-	-	-	5,5	-	-
Опытные поля Института селекции и семеноводства										
Контроль	б/о	9,7	17,9	25,3	-	-	-	7,1	1,5	-
Бронотак	6,0	9,0	16,8	25,1	-	-	-	-	-	-
Дорилин	6,0	9,5	18,0	26,3	-	-	-	6,7	0,5	-
Нитродор	5,0 (0,1%)	2,5	4,7	7,0	-	-	-	4,9	-	-
Нитродор	5,0 (0,2%)	1,9	4,3	6,5	-	-	-	4,5	-	-

Фенологические учеты и наблюдения на протяжении вегетационного периода показали, что при предпосевном увлажнении семян хлопчатника препаратом Нитродор уменьшается процент заболевших растений вилтом и корневыми гнилями, а также препарат оказывает стимулирующее действие на рост, развитие растений хлопчатника. Из таблицы №22 видно, что на опытных полях Института хлопководства однократная обработка препаратом способствует

увеличению набора полноценных коробочек на 3,7-4,2 шт/растпо отношению к контролю на завилтованном фоне, а также увеличению высоты главного стебля.

Влияние препарата Нитродор на формирование плодозаэментов хлопчатника (Опытные поля Института хлопководства, вилтовый фон).

Таблица 20.

Варианты опыта	Норма расхода, л/т.с.	Высота гл. стебля, см	Учеты 2013 г 15.10.					Всего плодозаэментов
			Количество					
			Междуз., шт.	Симп шт.	Бутоны, шт.	Цветки, шт.	Кор., шт.	
Контроль	б/о	67,2	9,1	9,9	2,5	1,5	9,3	13,3
Бронотак	6,0	72,0	12,0	11,5	3,1	1,7	12,5	17,3
Дорилин	6,0	73,5	13,1	12,2	3,0	2,2	12,7	17,9
Нитродор	5,0 (0,1%)	72,9	13,3	12,0	3,5	2,0	13,0	18,5
Нитродор	5,0 (0,2%)	73,1	13,1	12,1	3,5	2,1	13,5	19,1
Нитродор	5,0 (0,2%)+ 1,0 (0,2%) л/га	73,4	13,0	12,3	3,4	2,2	13,4	19,0

Похожие данные были получены на опытных полях Института селекции и семеноводства. Здесь однократная обработка препаратом Нитродор способствовала увеличению набора полноценных коробочек на 3,7-4,1 шт/раст.

Влияние препарата Нитродор на формирование плодэлементов хлопчатника (Опытные поля Института хлопководства, вилтовый фон).

Таблица 21.

Варианты опыта	Норма расхода, л/т.с.	Высота гл. стебля, см	Учеты 2013 г 16.10.					Всего плодэлементов
			Количество					
			Междоуз., шт.	Симп шт.	Бутонов, шт.	Цветки, шт.	Кор., шт.	
Контроль	б/о	67,2	19,1	9,9	2,5	1,5	9,3	13,3
Бронотак	6,0	72	12	11,5	3,1	1,7	12,5	17,3
Дорилин	6,0	73,5	13,1	12,2	3	2,2	12,7	17,9
Нитродор	5,0 (0,1%)	72,9	13,3	12	3,5	2	13	18,5
Нитродор	5,0 (0,2%)	73,4	13	12,3	3,4	2,2	13,4	19

Влияние препарата Нитродор на формирование плодозлементов хлопчатника (Опытные поля Института селекции и семеноводства, вилтовый фон).

Таблица 21.

Варианты опыта	Норма расхода, л/т.с.	Высота гл. стебля, см	Учеты 2013 г 16.10.					Всего плодозлементов
			Количество					
			Междууз., шт.	Симп шт.	Бутоны, шт.	Цветки, шт.	Кор., шт.	
Контроль	б/о	70,3	10,3	9,5	3,5	1,9	10,2	15,6
Бронотак	6,0	73,5	13,1	11,5	4,0	2,3	12,3	18,6
Дорилин	6,0	75,7	13,5	11,7	4,3	2,1	12,7	19,1
Нитродор	5,0 (0,1%)	76,2	13,7	12,0	4,1	2,0	14,3	20,4
Нитродор	5,0 (0,2%)	77,3	13,5	11,5	4,2	2,2	13,9	20,3

Применение предпосевной обработки семян хлопчатника препаратом Нитродор благоприятно сказывается на росте развитии растений и способствует дополнительному сбору урожая хлопка сырца. Так, предпосевная обработка семян хлопчатника препаратом Нитродор на опытных полях Института хлопководства способствовала увеличению урожая хлопка сырца в опытных вариантах на 3,5-4,2 ц/га на завилтованном фоне (табл. №24). В среднем урожай хлопка сырца при обработке Нитродором составил 25,2-25,9 ц/га.

Влияние препарата Нитродор на урожайность хлопчатника (Опытные поля Института хлопководства, вилтовый фон).

Таблица 22.

Варианты опыта	Норма расхода, л/т.с.	Урожайность по повторностям, ц/га				Средний урожай, ц/га	Отклонение, ц/га
		I	II	III	IV		
Контроль	б/о	21,5	20,8	22,0	22,7	21,7	-
Бронотак	6,0	23,7	24,5	25,1	26,5	24,9	+3,2
Дорилин	6,0	22,7	24,3	25,3	25,3	24,4	+2,7
Нитродор	5,0 (0,1%)	25,7	26,2	26,7	25,1	25,9	+4,2
Нитродор	5,0 (0,2%)	25,3	24,0	25,4	26,3	25,2	+3,5
Нитродор	5,0 (0,2%)+						
	1,0 (0,2%) л/га	25,1	24,5	23,7	25,2	24,6	+2,9
Sd							0,81
НСР ₀₅							1,62 ц/га

На опытных полях Института селекции и семеноводства предпосевная обработка способствовала увеличению урожая хлопка сырца

в опытных вариантах на 5,5-5,6 ц/га на завилтованном фоне (табл. №25). В среднем урожай хлопка сырца при обработке Нитродором составил 28,6-28,7 ц/га.

Влияние препарата Нитродор на урожайность хлопчатника (Опытные поля Института селекции и семеноводства, вилтовый фон).

Таблица 23.

Варианты опыта	Норма расхода, л/т.с.	Урожайность по повторностям, ц/га				Средний урожай, ц/га	Отклонение, ц/га
		I	II	III	IV		
Контроль	б/о	23,1	22,2	23,5	23,9	23,1	-
Бронотак	6,0	25,5	26,3	27,0	28,1	26,7	+3,6
Дорилин	6,0	24,9	25,3	26,1	27,5	25,9	+2,8
Нитродор	5,0 (0,1%)	28,8	29,1	28,3	28,9	28,7	+5,6
Нитродор	5,0 (0,2%)	29,3	27,5	29,1	28,6	28,6	+5,5
Sd НСР ₀₅							0,63 1,85 ц/га

ВЫВОДЫ

1. На основании исследования возможности получения водорастворимого производного гидролизного лигнина путем сополимеризации нитролигнина из гидролизных лигнинов древесных опилок и рисовой лузги с омыленным волокном "нитрон" и фунгицида нитрофунгин разработан препарат нитродор.

2. Исследование физико-химических характеристик и биологической активности полученных образцов сополимера показало их близость к препарату ДАЛЬБРОН - 12П.

3. Использование фунгицида Нитродор на хлопчатнике в полевых опытах показало, что предпосевная обработка препаратом способствует увеличению энергии прорастания на 6,0-6,2%, всхожести до 9,1-9,3%.

СПИСОК ИСПОЛЬЗУЕМОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. О стратегии действий по дальнейшему развитию Республики. УП-4947 от 7 февраля 2017 года.
2. Методические указания по государственным испытаниям фунгицидов, антибиотиков и протравителей семян сельскохозяйственных культур. М.: 2005.,с 130.
3. Методические указания по испытанию химических веществ на фунгицидную активность. Черкассы. 2000., с143.
4. Умаров А.А., Кодяков А.А., Кушаева Ф.Х. и др. Разработка эффективного применения Рослина и Витавакса 200 ФФ для повышения урожайности хлопчатника и зерноколосовых. /Тез. докл. Ким Пен Хва и корейцы Узбекистана Международная Науч - практ. конфер. Ташкент: 2005. С. 86 - 92.
5. Чуб В.В. Рост и развитие растений М.: МГУ. 2003. С. 560.
6. Кариев А. А. Умаров А. А., Абдуазимов Х. А. и др. Совместное применение биополимера Рослин с протравителями семян хлопчатника // Муждунар. сов. Полимерные препаративные формы химических средств защиты растений, их применения в семеноводстве. /Тез. докл. Ташкент 6-8 ноября 1996.Ташкент: 2006. С.32
7. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. М., Лесная промышленность, 2002, с.214.
8. Солечник Н.Я. Окисление лигнина. Лесная промышленность. 2010. № 10 с.21.
9. Чуксанова А.А. и др. О действии разбавленной азотной кислоты на изолированные лигнины. Изв. АН , 2007, № 2, с.250.
10. Шорыгина Н.Н. и др. Перспективы использования гидролизного лигнин в нефтяной промышленности. Нефтехимия. 2010. №3 219-227.
11. Гидролизная и лесохимическая промышленность 2001, № 1.

12. Пакшвер А.В. и Геллер Б.Э. Химия и технология производства волокна нитрон. Госхимиздат. М.: 2000 г.
13. Евилевич А.З., Ахмина Е.И., Раскин М.Н. и др. Безотходное производство в гидролизной промышленности. Лесная промышленность. 2002. - с.83-86.
14. Лигнин и целлолигнин гидролизный ТУ 59-98-76 с изм. от 01.10.86. ГОСТ 12.1.007-76 ССБТ. Вредные вещества, общие требования безопасности.
15. Вредные вещества в промышленности - М.: Химия. - 2007.- Т.Ш. с. 88-92, 117,323.
16. Грушников О.П., Елкин В.В. Достижения и проблемы химии лигнина. Наука. - 2003. - 269 с.
17. Чудаков М.И. Промышленное использование лигнина. Издание 3- е, перераб. и исправленное. - М.: Лесная промышленность. - 2003. -200 с.
18. Коваленко Е.И., Смирнов В.А. Электрохимическое окисление и модификация лигнинов // Электрохимия. 2002. - Т. 28. - Вып. 4. - С. 600-614.
19. Шорыгина Н.Н. Современное состояние химии лигнина. В сб.: Химия древесины. I. Лигнин и его использование. Рига: Зинатне. - 2008. -С.7.
20. Коваленко Е.И. Электрохимическое окисление гидролизного лигнина и получение вулканизированных полиэпоксидов на его основе. Дис. канд. хим. наук. - Новочеркасск. - 2005. - 126 с.
21. Способ получения модифицированного лигнина. / Можейко П.Н., Сергеева В.Н., Громов В.С. и др. Опубл. в Б.И. - 2000. - №4.
22. Получение из гидролизного лигнина хинонных нитрополикарбонновых кислот стимуляторов роста растений. / М.И. Чудаков, А.Б. Антипова, А.Б. Поляк, М.Н. Раскин. - В сб.: Доклады АН. -2005. - Т.164. - №3. - С.598-601.
23. Котенко Н.П. Электрохимическая модификация лигнина в водных и неводных средах. Дис. канд. техн. наук. - Новочеркасск. - 2007. - 131с
24. Free Download Organic Chemistry (6th edition) written by Robert T. Morrison and Robert N. Boyd. 2013. – P.1283.

25. Абдуазимов Х.А., Саипов З.К., Шубин А.П. и др. Получение аммонизированного лигнина // Гидролизная и лесохимическая промышленность. 2009. - №8. - С.17-18.
26. Парфентьева Н.А. Технология получения и свойства коллактивита из древесного лигнина. Автореф. дис. канд. техн. наук. JL. - 2002. - 18с.
27. Ахшина Е.И. Состояние разработок и перспективы промышленного производства углеродных адсорбентов из гидролизного лигнина. -В сб.: Углеродные адсорбенты и их применение в промышленности. -М.: 2003. С.48-58.
28. Никифоров А.Ф., Локай О.В., Верхановский В.Г. и др. Кинетика сорбции синтетических катионных красителей гидролизным лигнином // Химия и технология воды. 2004. - Вып. 6. - №4. - С.304-307.
29. Тельшева Г.М., Скрипченко Т.Н., Панкова Р.Е. Структурные изменения лигнина при его модификации ГМДС // Химия древесины. -2007. -№4. - С.107-109.
30. Соколов О.М. Определение молекулярных масс лигнина на ультрацентрифуге и методом гель-фильтрации. Учебн. пособие. JL: 1978. - 76с.
31. Никитин В.М. Лигнин. М. - Л.: Наука. - 2001. - 316с.
32. Морехин М.Г. Лигнино минеральные хелаты, как средство для очистки и обессоливания сточных вод // Химия древесины. -2008. -№4. - С.68-71.
33. Виленчук С.Ф., Блохин В.В., Раскин М.Н. и др. К вопросу о механизме взаимодействия основной фракции продуктов окисления гидролизного лигнина азотной кислотой с ионами меди (II) в водных растворах // Химия древесины. 2002. - №1. - С.105- 106.
34. Немировский В.Д., Соколова И.В., Раскин М.Н. Исследование устойчивости комплексов модельных соединений лигнина и продуктов его модификации // Химия древесины. 2000. - №3. - С.72-76.

35. Цолова Е., Христов Ц. Возможности за получаване и използване на катионити от техначескихидролизен лигнин. Целлюлоза и хартия. - 2007. - №2. - С. 10-13.
36. Богомолов Б.Д., Прошкин Г.Ф., Домбург Г.Э. Изучение деметилирования лигнина методами термографии и ЭПР. В сб.: Химия древесины. Рига. - 2009. - Вып.4. - С.85-91.
37. Скрипченко Т.Н., Домбург Г.Э., Сергеева В.Н. К вопросу о природе парамагнетизма препаратов лигнина / Изв. АН Латв. Сер. хим. 2004.-№5.- С.574-579.
38. Закис Г.Ф. Функциональный анализ лигнинов и их производных. Рига: Зинатне. 2007. - 230с.
39. Гравитис Я.А., Столдерс И.А. Строение лигнина как полимера. I. Конформационные свойства макромолекулы лигнина // Химия древесины. 2007. - №2. - С. 10-17.
40. Ахназарова С.Л., Кафаров В.В. Методы оптимизации эксперимента в химической технологии. М.: Высшая школа. - 2005. - 328 с.
41. Гвоздев В.Н., Чупка Э.И. Исследование начального акта окисления лигнина и его модельных соединений // Химия природных соединений. 2001. - №4. - С. 92-96.
42. А.С. Способ получения модифицированного лигнина /Можейко П.Н., Сергеева В.Н., Громов В.С. и др. Опубл. в Б.И. - 2000. - №4.
43. Лигнины. Структура, свойства и реакции // Под ред. К.В. Сарканена и К.Х. Людвиг. М.: Лесная промышленность. - 1995. - 632 с.