

**ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ**

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

Қўлёзма ҳуқуқида
УДК 541.64

Содиқова Машхура Идиллоевна

**ПОЛИАКРИЛАТЛАР АСОСИДА ДЕПРЕССОР
ҚЎНДИРМАЛАР ОЛИШ ТЕХНОЛОГИЯСИНИ ЯРАТИШ
ВА УЛАРНИНГ ИШЛАТИЛИШИ**

5А440401 – ноорганик кимё

Магистр
академик даражасини олиш учун ёзилган

ДИССЕРТАЦИЯ

Илмий раҳбар:
к.ф.н., доц Б.А. Мавланов

Бухоро – 2012

«ТАСДИҚЛАЙМАН»

Кафедра мудири _____

« _____ » _____ йил

БУХОРО ДАВЛАТ УНИВЕРСИТЕТИ

МАГИСТРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ БЎЙИЧА ТОПШИРИҚ

1. Кафедра _____

2. Иш мавзуси _____

3. Бажарувчи _____

4. Илмий раҳбар _____

Университетнинг _____ йил № _____ сонли _____

буйруғи асосида тасдиқланган.

5. Яқунланган ишнинг топшириш муддати _____

6. Магистрлик диссертациясини бажариш учун магистрантга берилган топшириқларнинг қисқача мазмуни ва бажариш муддати

а) _____ йил _____ октябрь

б) _____ йил _____ декабрь

в) _____ йил _____ февраль

г) _____ йил _____ апрель

д) _____ йил _____ май

7. Чизмалар миқдори _____

8. Топшириқ берилган вақт _____

9. Магистрлик диссертацияси ҳимоя қилинган кун _____

ва давлат аттестация комиссияси томонидан қўйилган баҳо _____

Магистрант имзоси _____

КИРИШ

Президент Ислам Каримов 2012 йил 17 февраль куни Тошкентдаги Симпозиумлар саройида «Юксак билимли ва интеллектуал ривожланган авлодни тарбиялаш – мамлакатни барқарор тараққий эттириш ва модернизация қилишнинг энг муҳим шarti» 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 сийсий ислоҳатларнинг биз танлаган “Ўзбек модели”- ўз тараққиёт йўлимизнинг ажралмас таркибий қисмидир. Ушбу дастур жиддий изланиш тадқиқотларнинг, жаҳондаги тарққий топган илҳор тажрибасини умумлаштиришнинг натижаси сифатида ўтмишдан мажбуран сингдирилган комунистик мафқуранинг қолип ва андозаларидан бутунлай воз кечиш, одамларнинг, биринчи навбатда, униб-ўсиб келаётган авлоднинг онгида демократик кадриятларни мустаҳкамлашга қаратилган бўлиб, қисқача айтганда, бу дастур ҳаётда ўз фикрига, ўзининг қарашлари ва қатъий гражданлик позициясига эга бўлган, ҳар томонлама етук ва мустақил фикрлайдиган шахсни шакллантиришни мақсад қилиб қўяди. ... фақат миллий ва умумбашарий кадриятлар уйғунлиги заруриятини теран англайдиган, замонавий билимларни, интеллектуал салоҳият ва илғор технологияларни эгаллайдиган инсонларгина ўз олдимизга қўйган стратегик тараққиёт мақсадларига эришиши мумкин” деб таъкидладилар.

Мавзунинг долзарблиги Ўзбекистон Республикаси мустақилликка эришгандан кейин нефт ва газ саноати соҳаси ҳам жадал суръатларда тараққий этиб, ишлаб чиқарилаётган нефт ва газ маҳсулотлари нафақат миқдор жиҳатдан кўпайтириш, балки улар асосида юқори сифатли маҳсулотлар тайёрланишни тақазо қилади.

Ҳозирги вақтда саноати ривожланган мамлакатларда ҳамма нефт маҳсулотларининг турлари фақат присадкалар (қўндирмалар) қўшиб

ишлатилади, улар нефт маҳсулотларининг эксплуатацион хоссаларини сезиларли даражада яхшилайди, ҳамда улар сарфини камайтиради ва механизмлар ишлаш ресурсларини оширади. Шу сабабли юқори самарадорликка эга бўлган депрессор қўндирмаларни маҳаллий хом ашёлар ва уларнинг чиқиндилари асосида ишлаб чиқариш технологиясини яратиш зарур.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси: Ҳозирги вақтда дизель ёқилғисини турғунлаштирувчи қушимчалар депрессорлар чет давлатлардан валюта ҳисобига олиб келинмоқда, республикамизда мавжуд булган иккиламчи хом ашёлар ёки уларнинг чиқиндилари ҳисобига дизель ёқилғисини турғунлаштирувчи депрессорлар олинса ҳам иқтисодий ҳам экологик самарадорликка эришилади. Навоий шаҳридаги “Навоийазот” ОАЖ да ишлаб чиқариладиган нитрон толаси чиқиндилари, ҳамда ГИПАН (қисман гидролизланган полиакрилонитрил), К-4 препарати асосида дизель ёқилғилари учун депрессор турғунлаштирувчилар синтез қилинди.

Шунингдек, “Шуртангаз” кимё комплекси чиқиндиси қуйи молекуляр полиэтилен ва акрилонитрил, метилметакрилат, ГИПАН ларни пайванд полимерлаб депрессор турғунлаштирувчилар олинди ва дизель ёқилғисига (0,1-0,3%,масс) қўшилганда яхши самара берди.

Диссертация ишнинг мақсади: Маҳаллий хом ашё ва уларнинг чиқиндилари асосида дизель ёқилғисини турғунлаштирувчи полифункционал қушимчаларни синтез қилиш ва уларнинг олиниш технологиясини ишлаб чиқишдан иборатдир.

Полиакрилонитрил чиқиндиларини гидролизлаш, полиакрилонитрилнинг қисман гидролизланган маҳсулоти (ГИПАН) ва К-4 полимер перепаратлари асосида дизел ёқилғилари учун кўп функционалли депрессор қўндирмалар синтез қилинади ва уларнинг олиниш ва ишлатилиш технологиялари яратилади.

Изданишнинг вазифалари: Ишнинг мақсадига қуйидаги вазифаларни ечиш билан эришилади:

- полиакрилонитрил чиқиндиси таркиби ўрганилиб, ишқорий ва

кислотали муҳитларда гидролизланади;

- гидролиз маҳсулоти эритмадан ажратилиб спиртлар метанол, этанол, изопропанол, бутанол, изоамил спирти ёрдамида этерификация қилинади;

- модификацияланган кўп функционалли полимер таркиби ва тузилиши спектроскопик усулларда ўрганилди.

- депрессор турғунлаштирувчиларнинг физикавий ва кимёвий хоссалари ўрганилади;

- дизель ёқилғисига синтез қилинган депрессор турғунлаштирувчиларни оз миқдорда қўшиб музлаш температурасини камайиши ўрганилади.

- депрессор турғунлаштирувчиларни олиниш технологияси яратилади;

- депрессор кўндирмалар қўшилган дизел ёқилғиларини физик-механик хоссалари ўрганилади.

- полиакрилатларни депрессор кўндирмалар сифатида дизел ёқилғисига қўшилганда эришилган иқтисодий самарадорлик ҳисобланади.

Изланиш объекти ва предмети; Изланиш объекти “Навоийазот” ОАЖ да ишлаб чиқариладиган нитрон толаси чиқиндилари, ҳамда ГИПАН (қисман гидролизланган полиакрилонитрил), К-4 препарати, шунингдек “Шуртангаз” кимё комплекси чиқиндиси куйи молекуляр полиэтилен ҳисобланади.

Изланиш предмети маҳаллий хом ашё асосида юқори самарали депрессор турғунлаштирувчиларни олиш йўли билан нефть маҳсулотлар сарфланиш миқдорини тежаш иборатдир.

Изланиш методлари: ИҚ-, УФ-, ЭПР- Спектроскопик усуллар, Масс-спектрометрия, вискозиметрия, оптик микроскопия, физик-кимёвий ва механикавий анализларни ўтказишда ишлатиладиган давлат синов назорат стандартларида кўрсатилган усуллар.

Ишнинг илмий янгилиги: Биринчи маратоба маҳаллий хом ашёлар асосида дизель ёқилғиси учун депрессор кўндирмалар синтез қилинди. Олинган депрессор кўндирмаларни таркиби ва тузилиши ўрганилди.

“Навоийазот” ОАЖ да ишлаб чиқариладиган нитрон толаси чиқиндилари, ҳамда ГИПАН (қисман гидролизланган полиакрилонитрил), К-4 препарати асосида депрессор қўндирмалар олиниш технологияси яратилди. Шундай қилиб, синтез қилинган депрессор қўндирмаларни текшириш натижалари шуни кўрсатдики, дизел ёқилғилари қотиш температураси камайиши SAP 110 (Англия) маълум қўндирмага нисбатан 2,8 мартоба юқоридир (-28 °С). Аниқланишича, янги депрессор қўндирмалар паст ҳароратда қотиш тавсифини яхшилайдди, шунингдек, тайёрланган дизел ёқилғисини физик - кимёвий ва технологик хоссалари Dst 9892001 стандарти талабларига тўла жавоб беради.

Изланиш натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти: Синтез қилинган депрессор қўндирмалар қўшилган дизел ёқилғилари ёнганида қолдиқ қолмаслиги, захарли эмаслиги, нефт маҳсулотларига кимёвий мойиллиги, кам учувчанлиги билан фарқ қилади. Бундан ташқари полиметилметакрилат қўндирмалар полимер қўндирмаларни бошқа турларидан тубдан фарқ қилиб полимеранологик ўзгаришлар синтезида кимёвий модификацияланишга енгил учрайди, бу ўз навбатида маҳсулотга янги бебаҳо физик-кимёвий хоссаларни беради.

I. АДАБИЁТЛАР ТАҲЛИЛИ

1.1. ДИЗЕЛЬ ЁҚИЛҒИЛАРИ УЧУН ДЕПРЕССОР ҚЎНДИРМАЛАРНИ ЯРАТИШ

Кейинги йилларда Республикада ва чет давлатларда автомобил ва трактор техникаси ривожланиши карбюраторли двигителларга нисбатан дизел двигителларга эътиёж ортишига олиб келди, бу унинг қатор имкониятлари, ёқилғини кам сарфлаши ва чиқадиган заҳарли газларни камайиши билан тавсифланади. Бу тенденция дизел ёқилғисига талаб ортишига олиб келди. Ёқилғи сифатида нефтнинг 160 дан 360 °С гача ораликда ҳайдалган фракцияси, гоҳида 20% каталитик крекинг маҳсулотлари қўшилгани ишлатилади [1].

Олдинги вақтда қишки дизел ёқилғиси сифатида маълум миқдорда нафтенли нефтларни қайта ишлаш ҳисобидан қаноатлантирилган.

Ҳозирги вақтда парафинли нефтлардан олинган дизел ёқилғисини 15-30% ни миқдорда н-алканлар ташкил этади, улар ёқилғини қолган бошқа углеводородларига нисбаттан юқори кристалланиш температурасини намоён қилади. Бу паст ҳароратда ёқилғида қаттиқ фаза ҳосил бўлишига сабаб бўлади, бу ёқилғи қуйиш масканларида, ҳамда паст ҳароратли шароитда дизелни ёқиш ва ишлашида катта қийинчилик туғдиради.

Қуйи ҳароратда дизел ёқилғиларидан фойдаланиш ва уларни қуйи ҳароратда хоссаларини яхшилаш Б.Я. Энглин [8], Э.А. Саблина ва А.А. Туриев [9], Я.Б. Черткова [10] ва бошқа [11] адабиётларда назарий ўрганилган.

Ёқилғининг қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшилайдиган мавжуд ҳамма усуллар ва қишки дизел ёқилғисини олиниши (карбомид ва

адсорбцион депарафинизацияланган, фракцион таркиби янгилаштирилган, гидроизомеризацияланган ва ҳоказо)ёқилғига махсус модда- депрессор кўндирмалар қўшишга асосланган, улар нфақат қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшилашга, балки қишки депрессор кўндирмалар ҳажми кўпайтиришга имкон беради.

Дизель ёқилғилари бўйича депрессор кўндирмаларни яратиш ишлар бошланганига 20 йилдан ошди. Бу муаммога изланувчиларнинг эътибор қаратиш аҳамият бериш мойлар учун депрессор кўндирмалар саноати ярим аср давомида мувоффақиятли ривожланишига олиб келди. [11], депрессор кўндирмалар мойни қуйилиш ҳароратини етарлича камайтиради, амалда лойқаланиш ҳароратига таъсир кўрсатмайди. Лойқаланиш ҳарорати яқин вақтларгача қишки вақтда ишлатиладиган ёқилғи учун асосий кўрсаткич ҳисобланган. Шундан сўнг аниқланадики (кўп сонли изланишлар натижаси паст ҳароратли шароитда ёқилғи учун депрессор кўндирмалар) лойқаланиш ҳарорати эмас, балки оқиш температураси, ёқилғини тортиб олиш ва филтрланиш егаравий ҳарорати қуйи ҳарорати қуйи ҳароратда ёқилғини ишлатиш масаласини ечишда муҳим ҳисобланади.

Депрессор кўндирма сақламаган дизель ёқилғиси филтрланиш ҳарорати чегараси ёки лойқаланиш ҳарорати ёзги дизель ёқилғисида 1.0-3.0 °C, қишки дизель ёқилғисида 3,0-7,0 °C га тенг. Депрессор кўндирма сақлаган дизель ёқилғиси филтрланиш ҳарорати чегараси ва лойқаланиш ҳарорати орасидаги фарқ 10,0 – 17,0 °C ни ташкил этади. Қишки даврда эксплуатация шароитида ёқилғи ҳолати лойқаланиш ҳарорати билан эмас, балки филтрлаш чегараси ҳарорати билан аниқланади. Шунинг учун ғарбий Европа давлатларида лойқаланиш ҳарорати чегараси стандартга киритилган. Бу кўрсаткч нормалари кўпчилик давлатларда фаслларга ва климатик шароитларга боғлиқ ҳолда белгиланган. Анлияда ёзда 0°C дан юқори, қишда – 9°C юқори эмас, Германияда ёзда 0°C дан қишда -12°C дан юқори эмас, Швецияда ёзда -6°C, -12°C дан юқори эмас, Россияда филтрлаш чегаравий ҳарорати ТУ 38.101889-81 га асосан, дизел

ёқилғилари учун қишки депрессор кўндирмалар кўшилганда -15°C кўп эмас, бунда лойқаланиш ҳарорати кўрсаткичи -5°C дан кўп эмас ва қуюқланиш ҳарорати -30°C дан юқори эмас эканлиги белгиланган. Шундай қилиб, дизел ёқилғиларни қишки турларга ўтказиш масаласи ечилди. Натижада филтрланиш чегаравий ҳарорати $8,0-10,0^{\circ}\text{C}$ га, қуюқланиш ҳарорати эса $15-20^{\circ}\text{C}$ га камаяди.

Дизел ёқилғисига депрессор кўндирмани танлашда бошқа талабларни ҳам ҳисобга олиш зарур. Депрессор ёқилғининг эксплуатацион хоссаларини ёмонлаштирмаслиги, хусусий ҳолда дизел ёқилғисини филтрланиш коэффиценти, атмосфера босимида БФДТ қоғоздан тайгёрланган филтр орвали ўтиш вақти нисбати биринчи ҳолатга нисбатан 10 марта кўп бўлиши лозим.[13]. Охирги талабга биноан депрессор кўндирмалари фақат қуюқланиш ва филтрланиш чегараси ҳароратини камайтириш, балки қаттиқ фаза майда кристалларини чўктирмаган ҳолда савлаши ва ёқилғини ҳажми бўйича текис тақсимлаш қобилиятига эга бўлиши керак. Кўшимча талабнинг кераклиги шундаки, қуйи ҳароратда кўндирма кўшилган ёқилғини сақлаганда у қаватларга ажралиш ва қаттиқ фаза кристаллари ҳажми пастки қисмига тўплаши мумкин.

Депрессор кўндирмали дизел ёқилғиси намунасини очиқ ҳавода кузатиш шунини кўрсатадики, қишки даврда (ҳарорат 4дан -25°C бўлганда), лойқаланиш қавати ҳажми аста секин жипслашуви ёқилғи ҳажмини 1.0-2.0% ташкил этди. [14]. Шунга боғлиқ ҳолда уни ҳраланиш қуйи ҳароратида депрессор кўндирмали дизел ёқилғиси седиментация барқарорлик кўрсаткичи қабул қилинган. Бу кўрсаткич сифатида 10°C ҳароратда 100cm^3 ҳажмли ўлчов цилиндрида ёқилғи 12 соат сақлагандан сўнг ҳўсил бўлган лойқа қават ҳажми олинган.

Ҳозирги вақтда этиленнинг поляр мономерлар билан олинган сополимерлари дизель ёқилғиларини қуйи ҳароратда турғунлаштирувчи кўндирмалар сифатида кенг қўлланилмоқда. Бундай турғунлаштирувчиларга этиленни кутбли мономерлар билан олинган

турли – туман бинар ва учламчи сополимерлари, масалан, кутбли мономер сифатида оддий ва мураккаб винил эфирлари, тўйинмаган кетонлар, тўйинмаган карбон кислоталар эфирлари ва амидлари ишлатилади. Умумий кўринишда улар ён занжирда турли функционал гуруҳи бўлган полиметилен занжиридан иборат. Айниқса этилен ва винилацетат сополимерлари ва уларнинг композициялари муҳим ўрин эгаллайди.[17]. Этилен винилацетат сополимер макромолекуласида мономер бўғинлар статистик тарқалганлиги билан тафсифланади. Улар турли молекуляр массага эга бўлиб (10^3 дан 10^8 гача) ва ҳар қандай мономерлар нисбатида физик-кимёвий ва эксплуатацион хоссаларини кенг ораликда ўзгаришини таъминлайди.

Дизель ёқилғилари учун депрессор кўндирма сифатида қўллашга таркибида 20-40% мономер бўғини сақлаган молекуляр массаси $1.5 \cdot 10^3$ - $3 \cdot 10^3$ га бўлган сополимерлар тавсия қилинган [17].

Этилен ва винилацетат сополимерлар асосидаги депрессор ёрдамида қуйи ҳароратда дизел ёқилғисини филтрланиши ва оқувчанлигини яхшилаш мақсадида дастлабки таркиб ва молекуляр массани ўзгартириб қуйидаги тавсифлар: молекуляр-массавий тақсимланиш ва макромолекула тармоқланганлиги ўрганиган.

Алоҳида таъкидлаш лозимки, сополимер ацетат ва метил гуруҳидан ташқари 100 та метилен бўғинига тўғри келадиган винилацетат бўғини таркибига кирувчи 1-15та ён занжирдаги метил гуруҳини сақлайди. Этилен ва винилацетат асосида турли таркиб ва молекуляр массага иккита сополимердан иборат композиция: молекуляр массаси $0.5-10 \cdot 10^3$, 1.0-30.0% винилацетат бўлган сополимер ва молекуляр массаси $1.2-6.0 \cdot 10^3$, 28-50 винилацетат бўлган сополимер. Муаллифларнинг фикрича, бунда биринчидан кристалланиш марказлари ҳосил бўлиши тугалланади, иккинчидан n-алканлар кристаллари ўсиши секинлашади. Биринчи сополимер ҳарорат тўйиниш ҳароратидан ортганда ёқилғида эрийди, совутилганда эса майда заррачалар ҳолида ажралади.

1.2. Юқори молекуляр депрессор қўндирмалар синтези ва уларнинг хоссалари

Турли кимёвий табиатга эга бўлган юқори молекуляр бирикмалар депрессор қўндирма хоссасини намоён қилади. Бундай бирикмаларни умумий белгиларига кўра уларни қуйидагича ажратиш мумкин:

- сезиларли (муҳим) молекуляр массага эга (500-10000), қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшилайдиган нефтдаги юқоримолекуляр н-алканлар:

- депрессор қўндирма макромолекуласи полиэтилен занжирига кутбли гуруҳлар боғланишида ҳосил бўлади:

- уларнинг ҳамма макромолекула ҳам молекуляр масса, ҳам таркиб бўйича полидисперсдир.

Дизел ёқилғиларига қўндирма сифатида кўп гуруҳлардаги бирикмаларни қамраб олувчи қатор моддаларга таклиф қилинган. [33]. Депрессор қўндирмаларга тқгишли потентларнинг(80%) кўпилиги юқори молекуляр бирикмаларга тегишлидир. Дизел ёқилғисиларига қўлланиладиган депрессор қўндирмалар ичида 100-150 мПа босимда кутбли мономерлар билан олинган этилен сополимерлари муҳим ўрин эгаллайди. [34].

Дизель ёқилғисини қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшилайдигин депрессор қўндирма этилен билан винилацетат сополимери саноат миққисеида ишлаб чиқарилади. [35].

1996 йилда тузилган Европа давлатлари иқтисодий уюшмасида 590 та EN Европа стандарти амал қилади. Стандартда турли климатик регионлар учун дизел ёқилғилари ишлаб чиқариш кўзда тутилган. Дизель ёқилғилари учун умумий талаблар: алангаланиш ҳарорати 55⁰С дан паст эмас , 10% ли қолдиқ коксланиши 0.3% дан кўп эмас,кул миқдори 0.02% дан кўп эмас, сув миқдори 200 ррт кўп эмас, механик аралашмалар 24 ррт дан кўп эмас, мис пластинка коррозияланиши 1 синф, оксидланишга барқарорлиги 25 г/м³ кўп эмас. Дизел ёқилғиларини

филтрлани чегаравий ҳарорати ва қуюлиш ҳарорати камайиши учун ВЭС- 410 депрессор қўндирмаси қўлланилди. ВЭС- 410 депрессор қўндирма этилен билан вирилацетат сополимерининг тўйинган эритмасидир.

Дизел ёқилғиси учун кўп функционалли қўндирма таклиф қилинди, у акрил ва метакрил кислота юқори эфирлари C_8-C_{24} билан этилен (90) сополимерлари; ишқорий –ер металлари сульфонатлари 10 дан кўп эмас; этилен ва – олефинлар(мол. Массаси 1000-20000) сополимерларидан ташкил топган. Кўп функционалли қўндирма ўз алкил таркибида C_3-C_{18} сақлайди [37]. Қўндирмалар АФК (кальций триалкилфенолят), “Депрессор”- фенолни хлорпарафин билан алкиллаш натижасида ҳосил бўлган модификацияланган маҳсулот ва турли молекуляр массали метакрил кислотаси эфирлари полимерлари (ПМА “Д”, Максойл“Д”, Infenium V-351). Полиметакрилатлар биринчи ишлаб чиқилган полимер қўндирмалар бўлиб улар нисбатан самарали ва кенг тарқалган, бунга сабаб қуйи ҳароратдаги тавсифи яхшилигидандир. Унинг фарқ қиладиган ўзига хослиги, депрессор хоссасидан ташқари қуюқлаштирувчи хоссани намоён этиши ва индустриал мой ва қуюқ бўлмаган мотор мойини қовушқоқ- ҳарорат хоссаларини яхшилашда ишлатилади. Қоида бўйича бу қўндирма дизел ёқилғиси (М-8Г2К, М-10Г2К)ва бензин (М-8В) учун қуюлтирилмаган мотор мойи саноатида ишлатилади.

ОАО “ВНИИ НП” дизел ёқилғиси лойқаланиш ҳароратини камайтирувчи Clariant фирмаси ишлаб чиққан. Dodiflow 4777 янги депрессор қўлланмани синовдан ўтказди. Қўндирма юқори молекуляр полмернинг углеводород эритмасини сақлайди. Қўндирма концентратцияси 0.03-0.15% орликда бўлиши тавсия қилинган. [39].

Радиацион модификацияланган алкилметакрилатлар($C_{12}-C_{18}$) нефт маҳсулотлари учун депрессор қўндирма сифатида ишлатилади. Қўрсатилган депрессор қўндирманинг олиниш усули қуйидагича алкилметакрилатлар 5120 кг дозп ютилишида ионлаштирилган нур

таъсир қилдирилади. Жараён фракцияси ($C_{21}-C_{25}$) синтетик ёғ кислотасига пептаэритрит ва фталангидрид таъсирлашув маҳсулотига дастлабки компонентлар мол нисбатлари тегишлича 2.0:1.0 (1.0-1.5; 0.1-0.2) бўлган полиэтилен полиамин билан қўшимча ҳароратда қўшилади, уларни асл шаклида ёки эритма кўринишида дизел ёқилғисига ёки керосинга қўшилади.

Кўпчилик патентларда депрессор кўндирма сифатида юқори молекуляр бирикмалар келтирилган. Айниқса этилен ва винилацетат сополимери, улар самарадорлигини оширувчи полиакрилатлар ёки уларнинг деструкция маҳсулотлари, алкилбензоллар композициялари кенг тарқалган. [42,43].

Метакрил кислота эфирлари полимерлари асосида янги депрессор кўндирмалар ишлаб чиқарилган ва улар физик-кимёвий хоссалари ўрганилган [44]. Натижаларни қайта ишлаш, инициаторларни танлаш ва қўшилмаларни тартибга келтириш натижасида синтез технологик тузилиш ишлаб чиқилди.

Натижалар шуни кўрсатдики, ПМА “Д-110” кўндирма кичик концентратцияда (0.2%) қўшилганда юқори депрессор хоссани намоён қилди. Муаллифлар полиалкилметакрилатлар молекуляр массаани камайтиришга ва молекуляр-массавий тақсимлананиши тор ораликда олишга мувофиқ бўладилар [45]. Манашу тавсифлар биринчи навбатда хизмат қилиш жараёнида депрессор кўндирманинг деструкция даржасини белгилайди. Шуни таъкидлаш лозимки, полимер молекуляр массаи ва полидисперслик қиймати қанчалик кичик бўлса, кўндирма ишлатилиш жараёнида механик ва термооксидланиш деструкциясига барқарор бўлади. Бу хулоса кўндирманинг механик деструкцияга барқарорлигини ўрганиш натижалари асосида тасдиқланади.

Алкилметакрилатларни 0.01-0.6 масс. % амиак иштирокида босим остида 10-60⁰С ҳароратда 20-40 кГр дозада нур таъсир қилдириб полимерлаш усули натижасида кўндирма олинди. Олинган кўндирма юқори депрессор хоссани намоён этади. [48].

Муаллифлар макромолекулани барқарорлаштириши ва депрессор ва бошқа хоссаларни бериш мақсадида сополимерларга турли тўйинмаган бирикмалар ёки аминларни таъсир қилдирдилар. Модификациялашнинг бундай усули натижасида кўп функционалли бирикмалар олинди, гоҳида улар депрессор- дисперслагувчи тавсифига эга бўлади.

Ёзги дизел ёқилғиларига ишлатиладиган депрессор қўндирмалар ичида этилен сополимерлари қатта қисмини ташкил этади, улар ёқилғини филтрлаш ҳарорати чегарасини ва қуюлиш ҳароратини камайтиради [50].

Бу сополимерлар юқори алкилметакрилатлар сополимерларидан фарқ қилиб камчиликга эга, улар дизел ёқилғисини филтрланиш коэффициентини ошириш мумкин. Бу камчиликни йўқотиш учун депрессор қўндирмалар ишлаб чиқарувчилар диспергаторли парафин билан боғлашни таклиф қилдилар, бу яхши натижа беради.

“Супер холод ” қўндирма дизел ёқилғисини паст ҳароратдаги хоссаларини яхшилаш учун таклиф қилинган. Бу қўндирмани қўллаш дастлаб ёзги турдаги, кейинроқ қишки шароитда дизел двигателларини ишончли хизмат қилиш ни таъминлади. Ҳамда дизел ёқилғисини оқшини яхшилаб қолмасдан , балки (-30)да дизел ёқилғисини қуюлиш ва филтрланиш чегаравий ҳарорати қийматини сезиларли камайишини таъминлайди. Қўндирманинг таъсир қилиш самарадорлиги маълум даражада ёқилғини кимёвий таркиби билан аниқланади. Истеъмолчини технологик вазифасига, ҳамда дастлабки хом ашё кимёвий таркиби ўзига хослигига боғлиқ бўлиб; уни ўртача 0.2% масса ёқилғи таркибига киритиш мумкин.

Таркибида 24-32% винилацетат бўғинини сақлаган, молекуляр массаи 10000-45000 бўлган углеводород эритувчиларда эрийдиган этилен винилацетат сополимери нефт ва нефт маҳсулотларига қўндирма сифатида қўлланилади. Бу қўндирма қўшимча миқдорда ($C_{10}-C_{18}$) фракцияли 1 мол юқори ёқ спиртларига 8-20 мол этилен оксидини

таъсир қилиш маҳсулотини кўйидаги компонентлар нисбатида сақлайди: Этилен-винилацетат сополимери 1-50 : 1 мол юқори ёғ спиртларига (C_{10} - C_{18} фракцияси) 8-20 мол этилен оксиди таъсирлашув маҳсулоти 0.5-1.5; 100 гача углеводород эритувчи[52].дан иборат.

Этилен ва пропилен сополимерлар асосида ДАКС-Д депрессор кўндирма ишлаб чиқилади, у ёқилғини қуюлиш ҳароратини камайтириб ёзги ёқилғига юқори самара намоён қилди.

ДАКС-Д кўндирмаси турли бирикмалар: ОП-4, Н ва Б-5 билан кўшилганда дисперслаш хоссасини намоён қилди. Турли таркибдаги композиция 0.05-0.1% масс миқдорда дизел ёқилғисига кўшилди. Ўлчаш натижалари шуни кўрсатдики ДАКС-Д билан Б-5 ни 9:1 нисбатдаги композицияси самара кўрсатди. Ўрганилган концентрацияда бу композиция паст ҳароратда тавсифни яхшилади ва КФ қийматини 3 дан кўп бўлмаган ҳолда оширди. Композицияга бошқа диспергаторлар кўшилганда гоҳида композицио оширади, гоҳида $KФ < 3$ керакли қийматга етгунча ДАКС-Д кўндирма миқдорига нисбатан ҳисоблаб диспергатор маълум миқдорда кўшилади. Шундай қилиб, 50% масс ЎП-4 композициясидан дизел ёқилғисига 0.05% кўшилганда $Kф = 3$ тенг бўлиб кўндирма самарадорлиги ДАКС-Д кўндирманикига нисбатан кам эканлиги аниқланди.

2. Экспериментал қисм

2.1. Дастлабки моддалар тавсифи

Нитрон толаси чиқиндиси Навои Азот ООО корхонаси нитрон тола ишлаб чиқариш цехи чиқиндиси, унинг таркиби (92,2:6,3:1,5) моляр нисбатдаги акрилонитрил, метилакрилат ва итакон кислотаси бўғинларидан ташкил топган [66].

ГИПАН Тоза ҳайдалган эритувчилардан фойдаланилди, уларни тозалаш усуллари маълум адабиётларда келтирилган [67-69].

Метанол (метил спирти) CH_3OH ; $M = 32,04$;

Этанол (этил спирти) $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; $M = 46,07$; рангсиз суюқлик, $\rho = 0,78513^{25}$, $n = 1,3611^{20}$, $t_{\text{суюк}} = -114,15$; $t_{\text{кайн}} = 78,39$ °C; Сувда, эфирда, хлороформда, бензол ва бошқа органик эритувчиларда эрийди.

2-пропанол (изопропил спирти) $(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$ ацетонда, диэтил эфири, этанол, бензол, сувда яхши эрийди.

3-метил-1-бутанол (изоамил спирти) $(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ рангсиз суюқлик, $\rho = 0,8120^5$, $n = 1,4053^{20}$, $t_{\text{суюк}} = -117,2$; $t_{\text{кайн}} = 132,0$ °C; Ацетонда, диэтил эфирида, этанолда яхши эрийди.

Сульфат кислота H_2SO_4 $M = 98,07$; рангсиз қовушқоқ суюқлик, $\rho = 1,8305^{20}$, $n = 1,4290^{20}$, $t_{\text{суюк}} = 10,31$; $t_{\text{кайн}} = 279,6$ °C сувда эрийди.

Хлорид кислота HCl $M = 36,46$; $\rho = 1,6390^{25}$, $t_{\text{кайн}} = 108,6$ °C, этанолда, диэтил эфир, бензолда эрийди.

N,N-диметилформамид (ДМФ; чумоли кислотаси диметиламида) $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$; $M = 73,09$; рангсиз суюқлик; $d = 0,9445^{25}_4$; $n = 1,4269^{25}$; $t_{\text{кайн}} = 153,0$ °C; Сув, этанол, эфир, ацетонда эрийди.

Диметилсульфоксид (ДМСО) $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$; $M = 78,13$; мойсимон ёки қовушқоқ суюқлик; $d = 1,1014^{25}_4$; $n = 1,4770^{25}$; $t_{\text{кайн}} = 189$ °C; Сув, этанол, эфир, ацетон, бензолда эрийди.

Ацетон (диметилкетон; 2-пропанон) CH_3COCH_3 ; $M = 58,08$; рангсиз суюқлик; $d = 0,7899^{25}_4$; $0,7908^{20}_4$; $n = 1,3588^{25}$; $t_{\text{кайн}} = 56,24$ °C. Сув, этанол, эфир, бензол, хлороформда эрийди.

2.2 Тажрибаларни бажариш методикалари

2.2.1. Дизел ёқилғисининг қуйи ҳароратдаги хоссаларини аниқлаш усуллари

Дизел ёқилғисини турғунлаштирувчи моддаларнинг самарадорлигини баҳолаш учун урта усул қўлланилади: қуюлиш ҳароратини аниқлаш, лойқаланиш ҳарорати ва филтрлаш ҳарорати чегарасини аниқлашдан иборат.

1. Қуюқланиш ҳароратини аниқлаш усули.

Дизел ёқилғисини қуюлиш ҳароратини (T_3) аниқлаш ГОСТ 20287-91 асосида амалга оширилади.

Бу методикага асосан дизел ёқилғисини ҳар 30 мм дан даражаланган узунлиги 160 мл ва диаметри 20 мм бўлган қопқоқли стандарт пробиркага солинади. Пробиркага (ТН-8) термометр бириктирилади, термометр тугунчаси солинган суюқликдан 10 мм юқорида ўрнатилади. Пробиркадаги намуна термостатда қиздирилади, сувнинг ҳарорати 60 ± 1 °С бўлиши лозим. Сўнгра пробирка ҳарорат 30 °С гача келгунча ҳавода сақланади. Сўнгра пробирка совутгичга ўрнатилиб $+15$ °С совутилади.

Совутилгандан сўнг ўрганилаётган маҳсулот фреонли криостатда совутилади. Маҳсулот совугандан сўнг қуюлиш ҳароратини аниқлаш учун пробирка криостатдан олинади ва 45 ° га қийшайтирилади ва суюқлик минск ҳолати кузатилади. Агар минск араланиб кетса пробирка яна термостатга жойлаштирилади ва қиздирилади, сўнгра қайтадан 4 °С да ҳароратда (T_3) аниқланади. Қуюлиш ҳароратига қаралади, минск доимий ўзгармаслиги кузатилади. Минск 1 ° ҳарорат ортганда ўзгаради. Бир неча параллел ўлчамлар натижасида $0,1-0,2$ °С ораликда эқанлиги аниқланади. Қўндирма қўшилган дизел ёқилғиси қуюлиш ҳарорати анологик ҳолда ўлчанади. Олдиндан дизел ёқилғисида 10 %ли депрессор қўндирма эритмаси тайёрланади.

Маълум концентрацияли депрессор қўндирма эритмаси намунаси дизел ёқилғисига аралаштирилади ва ёпиқ иситиш асбобида $40-60$ °С гача

қиздирилади, қўндирма тўлиқ эригандан сўнг, намуна хона ҳароратигача совутилади ва стандарт намуна олиб қуюлиш ҳарорати аниқланади.

2.2.2. Лойқаланиш ҳароратини аниқлаш услубиёти

Лойқаланиш ҳарорати қуйидаги тартибда ГОСТ 5066-91 бўйича аниқланади. Дизель ёқилғиси узунлиги 160 мм ва диаметри 20 мм, 30 мм ораликда ўлчов белгиси қўйилган қалпоқли стандарт пробиркага солинади. Пробиркага ТН-8 маркали термометр пробирка ўқи бўйлаб бириктирилади. Термометр тугунчаси суяқлик солинган пробирканинг пастки қисмидан 15 мм юқорига жойлаштирилади. Пробиркага симдан тайёрланган аралаштиргич жойлаштирилди. Ўрганилаётган намуна солинганган пробирка 60 °С ли сувли термостатда қиздирилади. Сўнгра ҳарорат 30 °С бўлгунча пробирка фреон билан совутадиған совутгичга жойлаштирилади. Совутиш вақтида 1 минутда 60 дан 250 гача ҳаракат тезликда аралаштиргич ёрдамида аралаштирилади, ҳар 15 секдан аралаштириб турилади. Ҳарорат 5 °С бўлгандан лойқаланиш ҳароратини кузатиш учун пробирка совутгичдан олинади, тоза дока билан артилади, этил спирт билан ҳўлланади ва электр лампа ёруғлигида ёқилғи ҳолати кузатилади ва тиниқ эталон билан солиштирилади. Агар пробиркадаги ёқилғи тиниқ шаффоф бўлса, яна қайта совутгичга қўйилади, ҳарорат ҳар градусга совуганда кузатиш қайт қилиб борилади.

Қўндирма солинган дизел ёқилғисини лойқаланиш ҳарорати олдиндан тайёрланган 10% ли депрессор қўндирма қўшилган дизель ёқилғисида анологик ҳолда ўрганилади. Маълум концентрацияли депрессор қўндирма эритмаси қўшилган дизел ёқилғиси намунаси 80 °С гача иситгичда қиздирилади, турғинлаштирувчи дизель ёқилғисида тўлиқ эригандан сўнг 30 °С гача ҳавода совутилади ва қалпоқли стандарт пробиркага солиб совутгичга қўйиб лойқаланиш ҳарорати аниқланади.

2.2.3. Филтрланиш чегаравий ҳароратини (совуқ филтлда) аниқлаш усули

Дизель ёқилғиси филтрланиш чегаравий ҳароратини аниқлашда Белгород тажриба – синов ҳароратини аниқлаш заводи томонидан ишлаб чиқарилган ярим автоматик ПАФ қурилмаси ишлатилади. Қурилма таркибига филтр, ўлчов идиши, қобуқ, уч тамонлама қаран, U- симон монометр, вакуумли насос, буферли эритма ва бошқалар киради.

Қурилманинг асосий элементи филтр ҳисобланади, у диаметри 15 ммли зангламайдиган пўлат металл симдан тайёрланган диаметри 15 ммли тўрдан иборат. Филтерга ҳажми 20 см³ бўлган даражаланган белги бириктирилган. ГОСТ 22254-92 бўйича филтрлаш чегаравий ҳарорати (T_{ϕ}) қуйидагича аниқланади: ўлчов идишига 45 см³ миқдорда ўрганилаётган ёқилғидан солинади ва тикин билан беркитилади, унга филтр ва термометр ўрнатилади. Ўлчов идиши қобуққа жойлаштирилади, сўнгра уни 85 мм чуқурликда совутиш ҳаммомига туширилади. Совутиш ҳаммоми ҳарорати $-34,0 \pm 0,5$ °C да ушлаб турилади. Ўлчаш вақтида вакуум насос ёрдамида 200 мл сув устунни босими ҳосил қилинади. Ўлчов идишидаги ҳарорат ўзгариши кузатилади, филтр вакуумга уланади, ёқилғи намунаси металл тўр ва пипетка орқали сўрилади, бир вақтни ўзида секундомер ишга туширилади, вакуум узилади, ўлчов идишига ёқилғи оқишига имкон берилади. Агар пипеткани 20 см³ белгисигача ёқилғи тўлиш вақти 60 сек дан ошса ўлчаш тўхтатилади ва бошқа тоза ёқилғи намунаси билан иш давом эттирилади. Биринчи ўлчашни (T_{ϕ}) ёқилғи лойқаланиш ҳароратидан 5 °C юқори ҳароратдан бошланади. T_{ϕ} аниқлаш намунанинг ҳарорати 1,0 °C га ўзгарганида олинади, агар пипетка белгисигача 60 сек давомида ёқилғи тўлмаса ўлчаш тўхтатилади. Совутовчи аралашмали (этанол ва қуруқ муз) термостатга 10 мл қўндирмали дизель ёқилғиси солинган пробирка жойлаштирилади. Пробиркани 90° га бурилганда эритма оқиши тўхтагандан сўнг қуюлиш нуқтаси белгиланади. Охири филтрланиш тўхташ ҳарорати қайд этилади, уни филтрлаш чегаравий ҳарорати деб қабул қилинган.

2.2.4. Депрессор қўндирмали дизель ёқилғиларни тайёрлаш усуби

Депрессор кўндирмадан 10 г электрон тарозида ўлчаб эритувчига (ДМФА) солинади ва аралаштирилган ҳолда эритилади. Ундан 100 г дизел ёқилғисига керакли концентрацияда ҳисоблаб қўшилади, сўнгра қуюлиш ҳарорати аниқланади. Синтез қилинган депрессор кўндирмаларнинг турғунлаштириш фаоллиги ГОСТ 20287-91 бўйича баҳоланади.

2.2.5. Гидролизланган полиакрилонитрилни (ГИПАН)

олиниш усули

Нитрон толаси чиқиндисини гидролизлаш сульфат кислота иштирокида тескари совутгич ва термометр ўрнатилган ҳажми 500 см³ реакцион колбада маълум методика ёрдамида амалга оширилди [74]. Колбага майдаланган нитрон толаси чиқиндисидан керакли миқдорда (10 г) солинди ва унга ҳисобланган миқдорда суюлтирилган сульфат кислота қуюла ди. Реакцион аралашма ҳарорати -15 – 20 °С гача NaCl қўшилган муз ёки суюқ азот ёрдамида совутилди. Эритмадан гидролизланган полиакрилонитрилни ажратиш сувсиз метанол ёрдамида чўктириш йўли билан амалга оширилди. Филтрланган полимерни сульфат кислотадан тозалаш учун уни совуқ метил спирти билан ювилди. Сульфат кислота қолдиғи тугаганлиги SO₄²⁻ ионларига хос сифат реакцияси ёрдамида назорат қилинди. Маҳсулот вакуум – қуритиш шкафида 10 – 15 мм.сим.уст. да қиздирмасдан қуритилди, сўнгра кальций хлорли қуритгичли эксикаторда сақланди ва майдаланди. Паст ҳароратда сульфат кислота иштирокида олинган полимер эластик сариқ-қизғиш рангли маҳсулот, сувда, кучсиз суюлтирилган китслота ва ишқорларда эрийди.

Нитрон толаси чиқиндиси сульфат кислота иштирокида 110 – 140 °С совуқ ҳароратда анологик методика бўйича амалга оширилди. Маҳсулот реакцион аралашмадан ацетон ёрдамида чўктириб ажратилди. Кислота қолдиғини йўқотиш учун полимер сув билан ювилди, сўнгра вакуум-қуритиш шкафида ва кальций хлоридли эксикаторда қуритилди. Гидролизланган полимер оқ кукунсимон кўринишга эга.

Полимерлар намуналарини таҳлил қилишнинг потенциометрик усули.

Потенциометрик титрлаш потенциометрик ўлчашлар натижасида эквивалент нуқтани аниқлашга асосланган [75,76]. Бунинг учун ўрганилаётган эритмага индикатор электрод туширилади ва эритма титрланади, титрлаш жараёнида нисбатан солиштирма электрод потенциали аниқланади. Аниқланадиган ионлар концентрацияси кўшиладиган ишчи эритманинг ҳажмига боғлиқ ҳолда ўзгаради. Дастлаб ўзгариш камроқ, сўнгра сезиларли даражада, охирида эквивалент нуқтада юқори қийматга етади. Электрод потенциали тенглама бўйича концентрацияга пропорционал ўзгаради. Потенциални ишчи эритма ҳажмига боғлиқлиги титрлаш эгричициги билан ифодаланади. Эгри чизиқдан эквивалент нуқтани аниқлаш мумкин.

Титрлаш охирида нуқтани ординатаси электрод потенциални, абциссаси- титрант ҳажмини билдиради (ифодалайди). Индикатор электрод потенциални ўлчаш учун эритмага иккинчи электрод туширилади, унинг потенциали аниқланадиган ионнинг концентратциясига боғлиқ эмас. Бу электрод солиштириш электроди деб номланиб, электрод сифатида тўйинган каломел ва хлоркумушли электродлар ишлатилади.

Анализнинг потенциометрик усулида асосан икки турдаги электродлар ишлатилади.

1.Электрон алмашувчи электродлар, фазалараро чегарада электронлар иштирокида реакция боради;

2.Менбрана ёки ионалмашинувчи ионоселектив электродлар, фазалараро чегарада ионалмашиниш реакциялари боради. [77].

Эритманинг водород ионлари концентрациясини эритманинг рН ли потенциометрик усулда аниқлаш.

Нитрон толаси чиқиндисидан синтез қилинган ГИПАН эратмасининг рН ни аниқлаш тартиби маълум методикага асосан амалга оширилди. [78].

Ўрганилаётган эритмани аниқлаш учун стакандаги эритмага тайёрланган электродлар туширилади. Асбобни пастки шкаласидаги

стрелка кўрсаткичи белгиланади ва “ ўлчов чегараси” ва “тебраниш кенглиги” переключателлар кўшилгандан сўнг асбобнинг юқори шкаласидан рН тегишли оралиққа олиб келинади. “Аралаштириш” кўшгичи яна қайтадан ”15 рН” ҳолатига олиб келинади ва рН белгиланади. Асбоб ўчирилади, электродлар эҳтиёт бўлиб сувда ювилади ва сув ёки HCl эритмасига солиб қўйилади.

Эритмадаги ишқор миқдорини потенциометрик титрлаш усулида аниқлаш

Ҳажми 100 см³ ли ўлчов колбасига анализ қилинадиган эритма солинади, белгисигача сув тўлдириб, эҳтиёт бўлиб аралаштирилади. Титрлаш ячейкасига ўлчов пипеткаси ёрдамида 10 см³ анализ қилинаётган эритмадан солиб унга 40 см³ дистилланган сув қўшилади ва электродлар туширилади, магнитли аралаштиргич ёрдамида аралаштириб, эритма стандарт HCl эритмаси билан титрланади, титрант 0.5 см³ дан кам-кам қўшилади. Ҳар бир қисм титрант қўшилгандан сўнг бу асбоб кўрсаткичига қараб рН ўзгариш натижаси ёзилади. Титрлаш рН кескин ўзгариб сўнгра ўзгармай қолгунча давом эттирилади. Аниқлаш 2-3 мартаба қайтарилади [79].

Полимер эритмалари қовушқоқлигини аниқлаш.

Полимер эритмалари қовушқоқлигини аниқлаш 25⁰С ҳароратда Убеллод копияр визкозometri маълум адабиётдаги методикага асосан амалга оширилди. Эритувчи сифатида сув ва 0.1 н ли кальций хлориднинг сувли эритмаси ишлатилди.

Полимерларни фракционирлаш 2% ли толуол эритмасидан бўлиб чўктириш усулида амалга оширилди. Ҳар бир полимер намунаси учун 5та фракция олинди. [6].

Седиментацион изланишлар мом3180 (Венгрия) аналитик улатрацентругада олиб борилди. Раторнинг айланиш тезлиги 50000

об/мин. Эритувчи сифатида толуол ишлатиди.

Инфрақизил спекрлар.(ИҚ) олиниш. Олинган маҳсулотлар ва уларнинг дастлабки моддалари МР-20 спекрометрияда ИҚ –спекрлари олинди. ИҚ-спектрлар ютилиш ёки ўтказиш (%)нинг частотаси (см^{-1} ёки тўлиқ узунлиги (икки)га боғлиқлигини ифодалайди)

Дастлабки ва синтез қилинган моддаларнинг 0.5-1.0 мг майин кукун кўринишидаги намуналарини 100 мг калий бромид кукун билан аралаштирилди, сўнгра $4.5 \cdot 10^8 \text{Па}$ босим остида махсус қурилмада сиқилади ва юпқа пластинка олинади. Суюқ реагентлар учун цилиндрик кювета ишлатилди. Кювета материали тузли пластинка, намуна сув сақламаслиги лозим. ИҚ-спекрни олиш учун модда миқдори 0.5-2.0мг бўлади, бу намунани тайёрлаш усулига боғлиқ эмас [95].

Протон магнит резонанс спектроскопияси: спектрлари 30°C ҳароратда 60,0 Гц да водород ядролари ишчи частотаси “ Вариант-6” спектрометрда қайт этилди. Намунани тайёрлаш учун 5.0-10 мг модда талаб қилинади. Қўлланиладиган эритувчи идеал ҳолатда ўтказиш хусусий электронларини тутмаслиги лозим.($\text{CD}_3\text{СОСD}_3$). Ички этанол сифатида оз миқдорда (-1%) ТХС ампулага солинади. Синтез қилинган полимерларнинг элемент анализи маълум методика асосида амалга оширилди [96].

3-БЎЛИМ. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАРНИ МУҲОКОМА ҚИЛИШ ДЕПРЕССОР ҚЎНДИРМАЛАРНИ СИНТЕЗИ ВА УЛАРНИНГ

ТУЗИЛИШНИ ҶРГАНИШ

Бугунги кундаги долзарб муаммолардан бири турли саноат чиқиндиларини минтақа экологик ҳолатига зарар етказмасдан яроқсизлантириш ва улар асосида янги турдаги маҳсулотларни ишлаб чиқариш ҳисобланади.

Маълумки, Навоиазот ООО да полиакрилонитрил асосида нитрон тола ишлаб чиқариш саноатида кўп миқдорда чиқиндилар ҳосил бўлади, бу чиқиндиларни гидролизлаб олинган ГИПАН ни қишлоқ хўжалигида, нефт ва газ қудикларини бурғулаш эритмаси сифатида ва бошқа турли соҳаларда кенг иглатиш мумкин.

Полиакрилонитрил асосида олинган нитрон толаси чиқиндисини ҳам кислотали, ҳам ишқорий гидролизи ўрганилди. Турли ҳароратда кислотали агентлар иштирокида гидролиз жараёни ўрганилди. Шу аниқландики, гидролиз реакцияси 110-140 °С ҳароратда 60 %-ли сульфат кислотаси иштирокида олиб борилгандан асосий маҳсулот полиакрил кислотаси ҳосил бўлди. Гидролиз натижасида ҳосил бўлган полиакрил кислотаси асосида тўйинган полиэфирлар синтез қилинди ва уларнинг физик – кимёвий хоссалари ўрганилди. Полиакрил кислотаси ва қуйи молекуляр спиртлар метанол, этанол, пропанол, изопронил спирт, изобутилспирт, изоамил спиртнинг этирификациялаш жараёни ўзига хослиги ўрганилди.

3.1. ГИПАННИ СИНТЕЗ ҚИЛИШ ВА У АСОСИДА ЭФИР ГУРУҲЛИ

ҲОСИЛАЛАРНИНГ ОЛИНИШИ

3.1.1. НИТРОН ТОЛАСИ ЧИҚИНДИСИНИ КИСЛОТАЛИ ГИДРОЛИЗ ЖАРАЁНИНИ ЎРГАНИШ

Дизел ёқилғисига кўндирма сифатида турли кимёвий моддалар: этилен ва винилацетат сополимери, тўйинмаган эфиронафталин, полиоксипропилендиамин ва мочевина ҳосилалари таклиф қилинган. Тажрибалар кўрсатишича, агар бирикма фақат оддий эфир, гидроксил ва амина гуруҳини сақлаган бўлса у депрессор кўндирма сифатида самара бермайди. Дизел ёқилғисини қуйи ҳароратдаги хоссаларини яхшилайдиган бирикма, қоида бўйича, ёқилғига нисбатан молекуляр массаси катта бўлиши, бундан ташқари бу бирикма мураккаб эфир боғини сақлаши лозим [97].

Арзон ва миқдори кўпроқ полиэфир бирикма олиш мақсадида ўрганиш объекти сифатида нитрон толаси чиқиндиси танланди. Полиакрилонитрил гидролизини ўрганиш фақат баъзи бир патент ишларда келтирилган, уларда полиакрилонитрил гидролиз жараёни полиакрил кислота ҳосил бўлгунча бориши тақидланган [98].

Нитрон толаси гидролиз жараёни фақат полимераналогик ўзгаришларнинг бир тури сифатида қизиқиш ўйғотмасдан, балки кимё саноатининг иккиламчи хом ашё манбалари асосида нефт кимёси саноати учун янги кўшилмаларни яратиш имконини беради. Шунинг учун ГИПАНнинг олиниши ҳам назарий, ҳам амалий аҳамиятга эга. Бунда кимёвий реакцияга киришаётган моддалар табиатини, кўшимча жараёнлар тавсифини, гидролиз жараёнига қўлланилаётган шароит таъсирини тушинтириш муҳимдир.

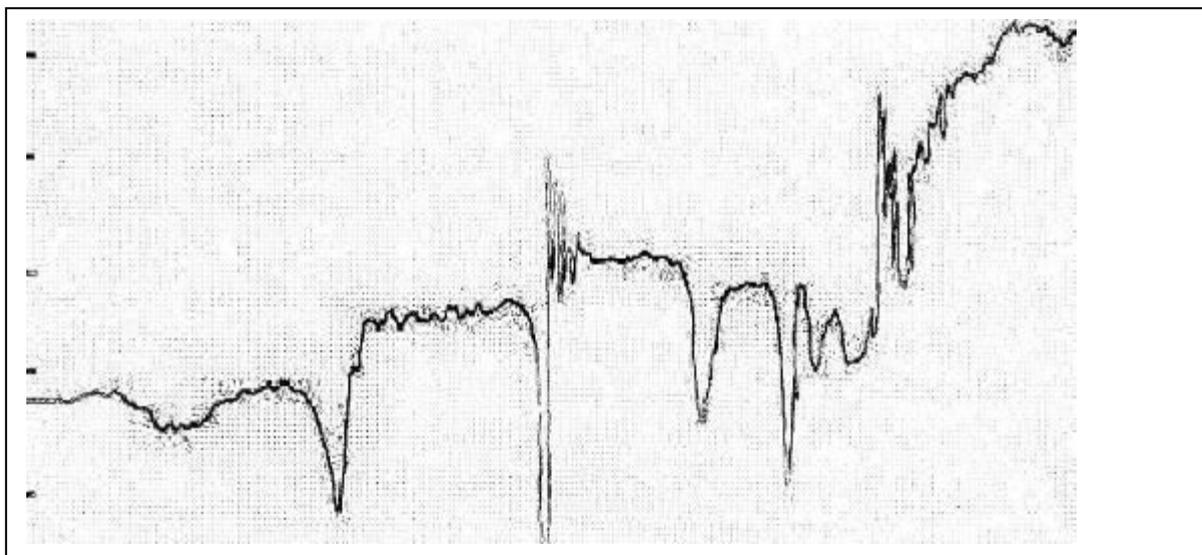
Иккиламчи материал нитрон толаси тузилиши қуйидагича: акрилонитрил, метилакрилат ва итакон кислотаси бўғинларидан ташкил топган, дастлабки компонентлар нисбати: 92,2:6,3:1,5. Нитрон толаси ва ГИПАН таркиби ИК- ва ПМР- спектрлар ёрдамида тасдиқланди.

Нитрон толаси чиқиндиси гидролиз жараёни турли концентрациядаги сульфат кислота эритмасида ўрганилди. Гидролиз

жараёни учун 75000-85000 молекуляр массали нитрон толаси чиқиндиси ишлатилди. Гидролиз реакциясининг асосий технологик кўрсаткичи ҳарорат ҳисобланади. Шундан келиб чиққан ҳолда гидролиз жараёни икки ҳароратда: $-15-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ совуқда ва $110-140\text{ }^{\circ}\text{C}$ да қиздириб икки усулда олиб борилди.

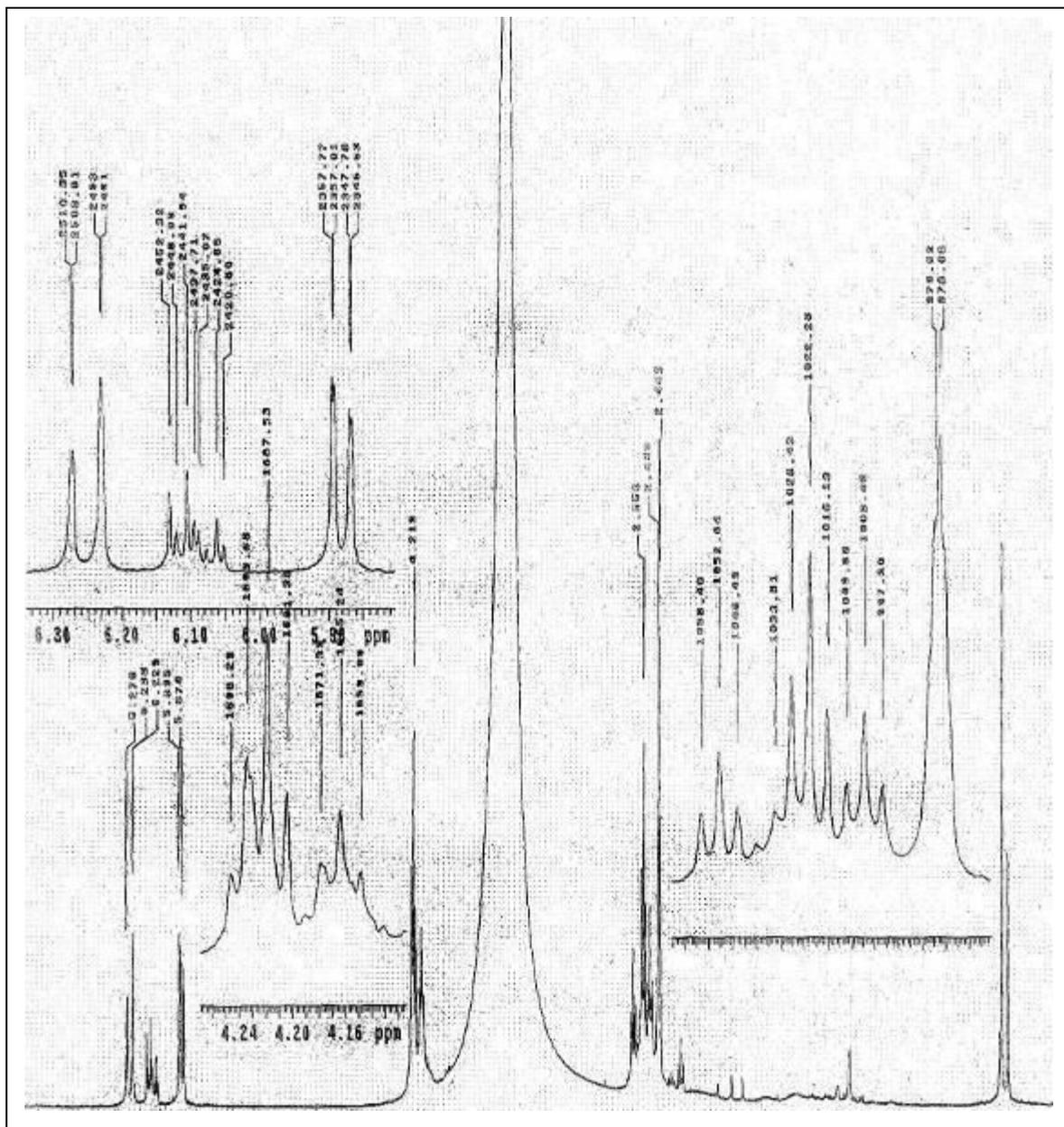
Нитрон толаси чиқиндиси эҳтиёт бўлиб иссиқ сувда ювилди ва $30-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ ҳароратда доимий оғирликка келгунча қуритилди, сўнгра тоза ҳайдалган ДМФ да эритилди. Вискозиметрик усулда келтирилган қовушқоқлик аниқланди ва график усулда характеристик қовушқоқлик қиймати топилди, Марк-Кун-Хаувинк формуласи ёрдамида молекуляр массаси аниқланди. $M = 70000-106000$ га тенг.

Нитрон тола таркибий тузилиши ИҚ- ва ПМР- спектроскопия ёрдамида тасдиқланди. Нитрон толаси ИҚ – спектрда ассоцирланган COOH гуруҳи тебраниши 1720 см^{-1} да, метилен гуруҳи $-\text{CH}_2-$ валент тебраниши ютилиш чўққилари 2930 см^{-1} , нитрил гуруҳи валент тебранишлари 2250 см^{-1} , мураккаб эфир гуруҳини ютилиш чизиқлари $1150-1250\text{ см}^{-1}$ ва валент тебранишлари $1050-1100\text{ см}^{-1}$, гидроксил гуруҳи деформацион тебранишлари 1330 см^{-1} да кузатилди (расм 1).



Расм 1. Нитрон толаси чиқиндиси ИҚ - спектри

Нитрон толаси ПМР – спектрида куйидаги резонанс частоталари: 5,8-6,3 м.х. соҳаси (C-C) гуруҳ протонларига тегишли, 2,28 м.х. COOH гуруҳи билан боғланган СН боғи протонларига, 4,2 м.х. мураккаб эфир боғи бўлган бўғиннинг CH₂ боғи протонларига, 3,5 м.х. ажралмаган сигналлар нитрил гуруҳи билан боғланган СН боғи протонларига тегишлидир (расм 2).



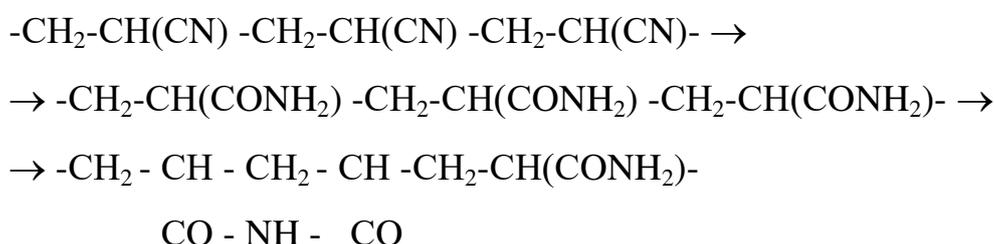
Расм 2. Нитрон толаси чикиндиси ПМР - спектри

Гидролизланган полимерни эритмадан ажратиш сувсизлантирилган ацетон ёрдамида амалга оширилди. Кислота қолдиқларини йўқотиш учун эҳтиёт бўлиб сув билан ювилди. Гидролиз маҳсулотини тозалаш учун сувли эритмадан полимер этанол ёрдамида чўктирилди, сўнгра доимий оғирликка келгунча вакуум қуритиш шкафида қуритилди.

Маълумки, агар қуйи молекуляр нитриллар гидролизи 50-98 %ли сульфат кислотаси иштирокида борса амидлар, кислота концентрацияси 50% дан кам бўлса карбон кислота ҳосил бўлади [99].

Нитрон тола чиқиндиси гидролиз жараёни $-15 - 0$ °C ҳароратда сульфат кислота иштирокида борса, кислота концентрацияси 60 дан 90 % гача ортса сувда эрийдиган, ДМФ, ДМСО да эрмайдиган юқори молекуляр маҳсулот ҳосил бўлади. Гидролиз жараёни қуйи ҳароратда 60-90% концентрацияси сульфат кислота иштирокида борганда амид ва имид бўғинли маҳсулот ҳосил бўлади.

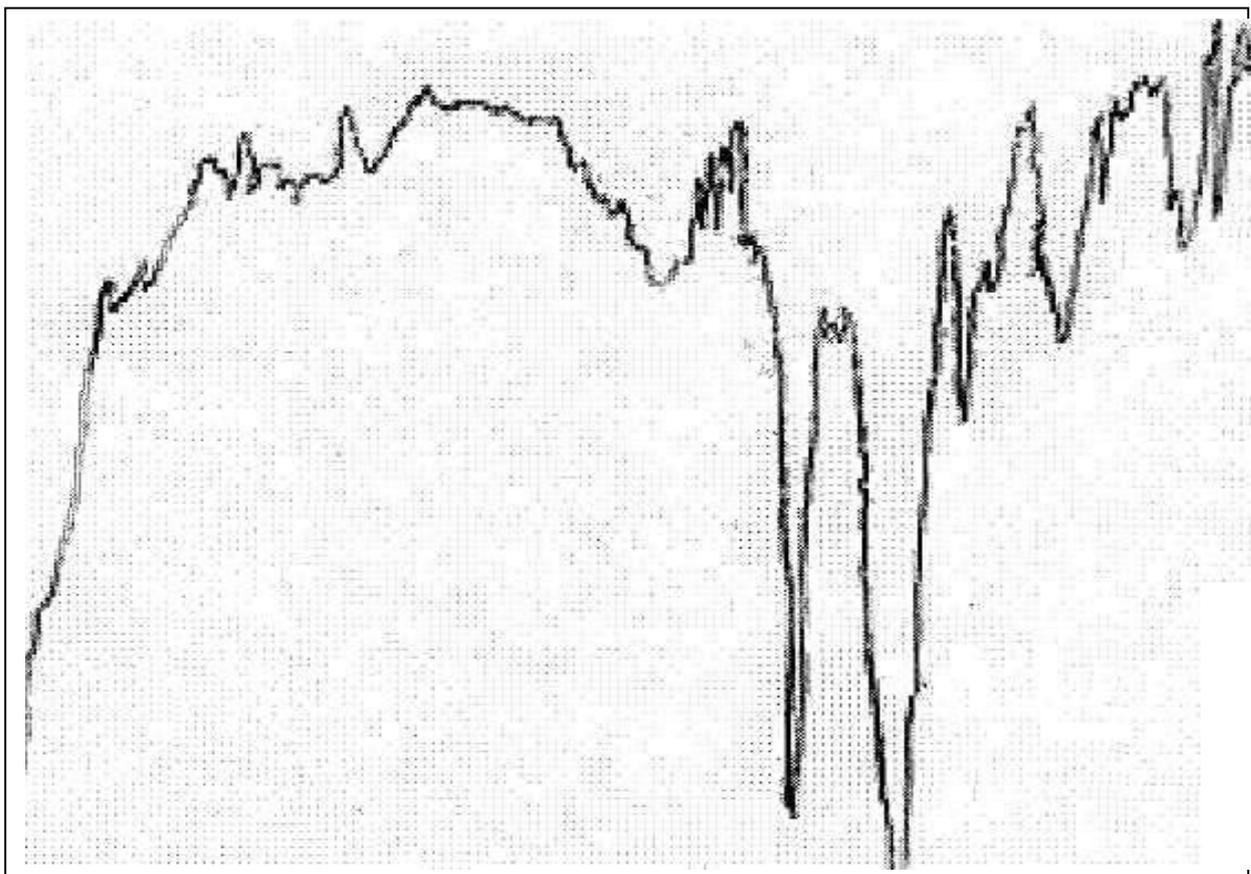
Биринчи усул бўйича реакция схемаси қуйидаги кўринишда бўлади:



Биринчи усул билан олинган маҳсулот ИҚ – спектри олинди (Расм 3), -10 °C ҳароратда гидролизланган маҳсулот ИҚ – спектрида $2800-2950 \text{ см}^{-1}$ ютилиш соҳасида СН гуруҳи валент тебраниш чизиқлари бир бирини устига тушади, 1400 см^{-1} соҳасида СН гуруҳи деформацион тебраниши ютилиш чизиқлари, $1620-1720 \text{ см}^{-1}$ соҳада карбонил гуруҳи валент тебранишлари, 3150 см^{-1} соҳада NH гуруҳи валент тебраниши чизиқлари, $1500-1600 \text{ см}^{-1}$ и 820 см^{-1}

соҳада эса NH гуруҳи деформацион тебраниши чизиқлари, 1150 см⁻¹ соҳада C-N боғи валент тебраниши, 1580 см⁻¹ соҳада NH₂ гуруҳи валент тебраниш чизиқлари кузатилди. Олинган ИҚ – спектр биринчи схемани тасдиқлайди.

Нитрон толаси гидролиз жараёни 110-140 °С ҳароратда 60% ли сульфат кислота иштирокида амалга оширилди. Ҳосил бўлган полимер ДМФ ва этанолда яхши эрийди.



Расм.3. Нитрон толаси чиқиндисининг -10°С ҳароратдаги ИҚ-спектри

Нитрон толаси асосий компоненти полиакрилонитрил ҳисобланади, 110-140 °С ҳароратда сульфат кислота иштирокида гидролиз реакцияси бориш схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин.



Продукт гидролиза при температурах 110-140°C имеет следующие характеристики: однородный порошок белого или бледно-зелёного цвета, средняя молекулярная масса 65 000, содержание основного компонента

Реакцию гидролиза ОВН которые содержит в основном 92,2 % полиакрилонитрила при температурах 110-140°C серной кислотой можно - изобразить следующей схемой:

Полученный продукт гидролиза при температурах 110-140°C имеет следующие характеристики: однородный порошок белого или бледно-зелёного цвета, средняя молекулярная масса 65 000, содержание основного компонента ПАК-99,6%.

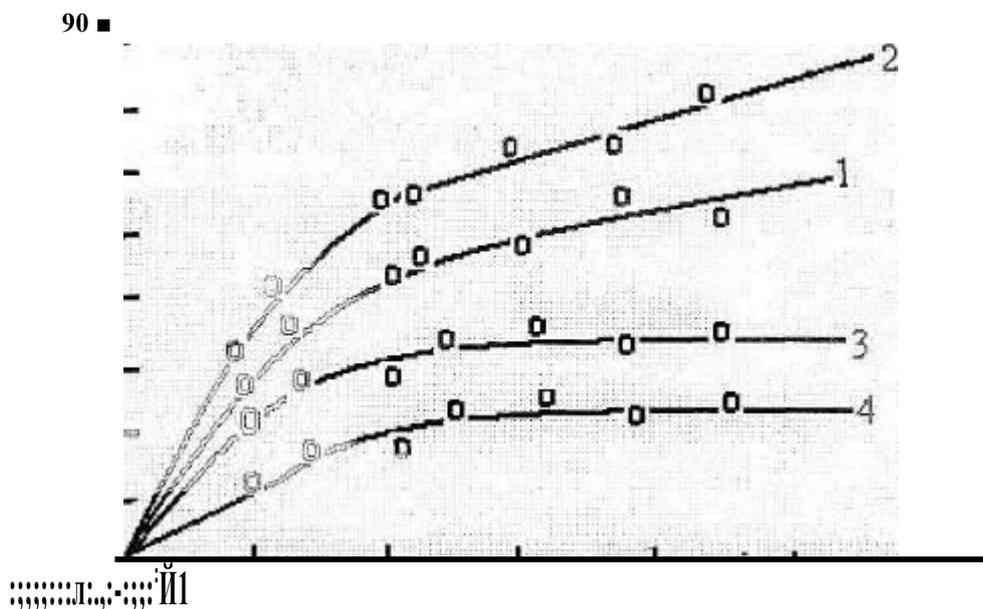


Рис.4. Зависимость выхода полиакриловой кислоты от концентрации H_2SO_4 % 1-50; 2-60; 3-70;4-80

Изучено влияние концентрации серной кислоты на степень превращения продукта гидролиза (рис.4). Из рисунка видно, что оптимальной концентрацией при гидролизе отхода из волокна нитрон является 60% водный раствор H_2SO_4 .

Строение полученной синтезированной полиакриловой кислоты подтверждено ИК и ПМР-спектральным, также элементным анализом. В ИК-спектрах синтезированной полиакриловой кислоты из отхода волокна нитрон обнаружены новые полосы в области $1710-1780\text{ см}^{-1}$ характерные валентным колебаниям $C=O$ групп (рис.5.). Деформационные колебания OH групп расположены в области $1330-1420\text{ см}^{-1}$ также и в области $2500-3300\text{ см}^{-1}$, причем эта полоса перекрывается полосами валентных колебаний $C-H$ групп. Валентные колебания нитрильных групп, которые выражены в ИК-спектрах отхода волокна нитрон в области 2240 см^{-1} отсутствуют, что доказывает образование только полиакриловой кислоты (рис.5).



Рис.5. ИК-спектр синтезированной полиакриловой кислоты на основе отхода из волокна нитрон.

Эксперименты показали, что в интервале температур 110-140°C в присутствии 60%-ной H₂SO₄ растет глубина процесса гидролиза и образуется только полиакриловая кислота.

С целью подтверждения вышесказанного предположения нами проведен эталонный синтез полиакриловой кислоты. При этом полимеризацию акриловой кислоты проводили в присутствии инициатора динитрил азо-бис-изомасляной кислоты в среде этилового спирта при 60°C в течение 5 часов. Проведено сопоставление ИК-спектров продуктов эталонного радикального синтеза и гидролизованного продукта, полученного при соотношении ОБН: H₂SO₄ = 1:3 при 120°C и продолжительности гидролиза 8 часов (рис.5,6). В ИК-спектрах эталонного продукта реакции радикальной полимеризации имеются полосы

поглощения ассоциированных гидроксильных групп в области 2500-3300 см^{-1} , метиленовых групп при 1125 см^{-1} , валентных колебаний карбоксильных групп при 1730 см^{-1} (рис.б). Наличие сходных валентных полос поглощений ИК-спектров обоих продуктов однозначно свидетельствует об образовании полиакриловой кислоты, как основного продукта процесса гидролиза отхода волокна нитрон.

ПМР-спектр синтезированной полиакриловой кислоты (рис.7) показывает резонансные широкие сигналы в области 3,5-4,2 м.д, которые относятся к протону СН группы; широкие сигналы в области 1,5-2,5 м.д относятся к протону CH_2 .

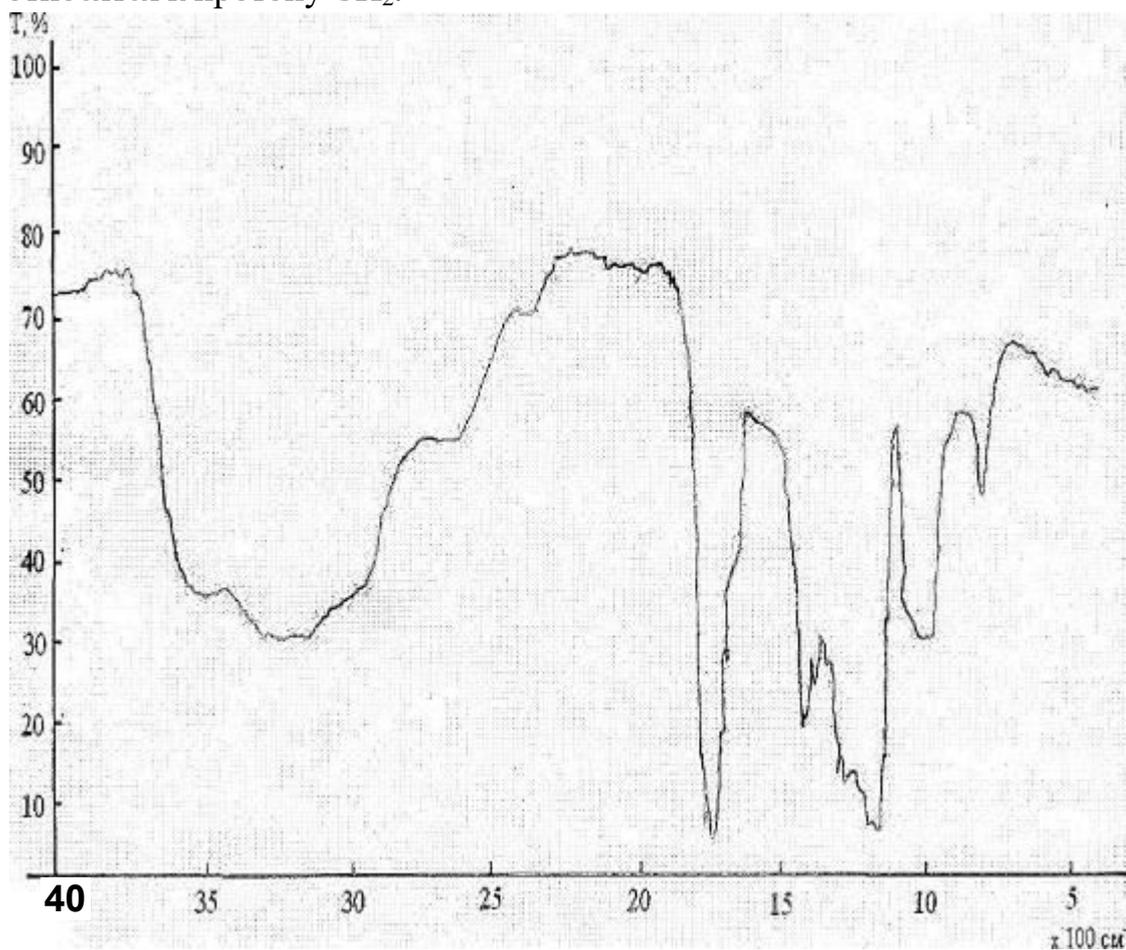


Рис.6. ИК-спектр полиакриловой кислоты, синтезированной реакцией радикальной полимеризации

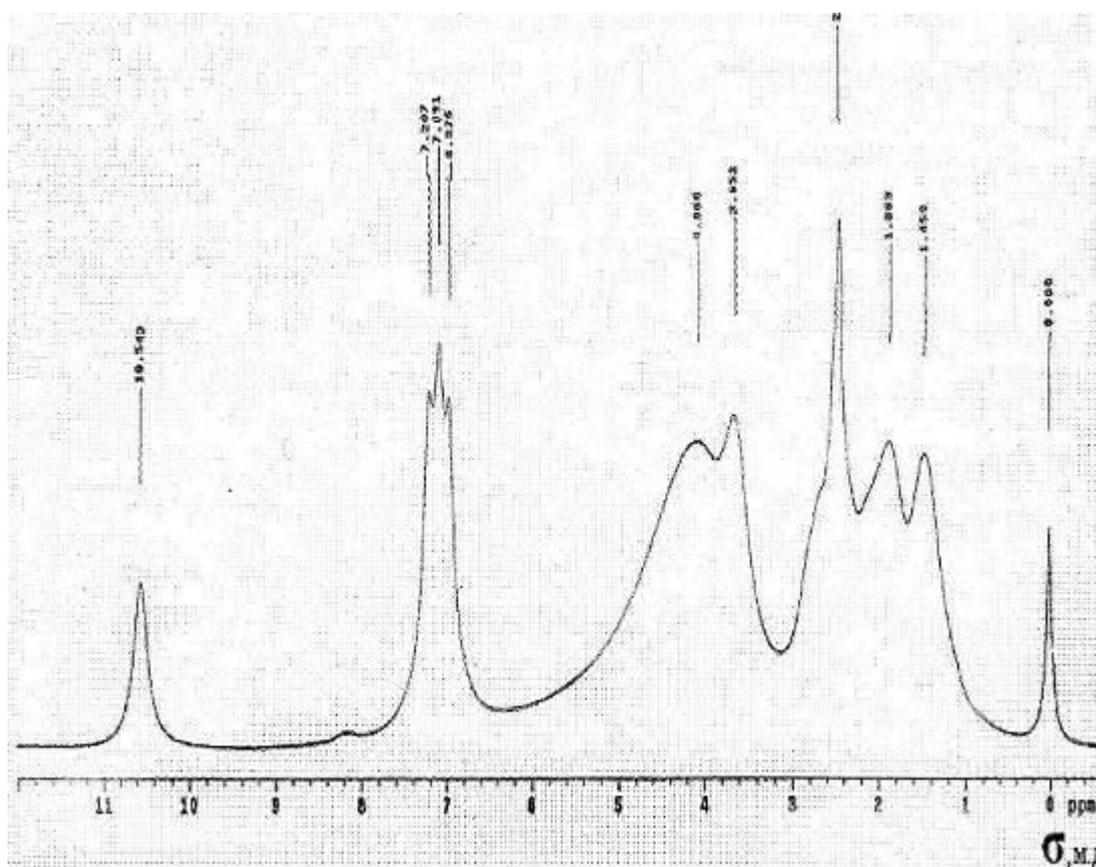


Рис.7. ПМР-спектр синтезированной полиакриловой кислоты В ПМР-спектре эталонной ПАК обнаружены резонансные широкие сигналы в области 3,06-3,67 м.д, которые относятся к протону СН группы; широкие сигналы СН₂-групп в области 1,976-2,05 м.д.

Результаты элементного анализа синтезированной полиакриловой кислоты на основе отхода волокна нитрон найдено, %: С-49,7; Н-6,0; О-44,3; вычислено (%): С-50,0; Н-5,56; О-44,4.

Изучено влияние различных факторов на процесс гидролиза: концентрации серной кислоты, температуры и времени проведения реакции. Концентрацию кислота варьировали в пределах 65-95%. Результаты влияние концентрации серной кислоты при минус 10°С показывают, что по мере понижения концентрации кислоты число карбоксильных групп в полимере увеличивается. Кислотное число полимера достигает величины 144-224 (табл. 1.).

Таблица

Результаты гидролиза отхода волокна нитрон, температура реакции -10°C						
Условия реакции гидролиза II	СО «	S . Э ■	о	м о	Содержание функциональных единиц в продуктах	100
9	4	10,08	144	0,493		
0	4	9,96	149	0,468		
8	4	9,12	160	0,501		
0	5	7,12	224	0,362	66,	
8	5	8,25	210	0,452		
0					15,	18,5
7					1	18,0
0					15,	20,5
6					3	30,0
0					3,8	28,0
5					4	66,7
0					Х	
					3	
					75,	
					7	
					67,	
					0	
					70,	
					3	

Исследование реакции гидролиза отхода волокна в присутствии 60%-й серной кислоты показало, что с повышением температуры реакции от ПО до 130°C происходит увеличение кислотного числа от 722 до 734 мгКОН/г. Увеличение кислотного числа реакционного продукта с повышением температуры показывает, что макромолекулы полимера содержат карбоксильные группы. Содержание азота до реакции гидролиза равен 10,08 %, а после реакции гидролиза при температуре 130°C содержание азота равен нулю (табл.2.).

Результаты гидролиза ОВН 60%-ной серной кислотой Таблица*
2

Условия гидролиза		Содержание азота после гидролиза (в %)
Температура (в °С)	Время реакции, час	
ПО	12	15
120	10	8
130	10	0
140	12	3.

Результаты, исследования реакции гидролиза отхода волокна нитрон в присутствии 60%-ной H_2SO_4 показало, что с повышением температуры от 110° до $130^\circ C$ происходит увеличение кислотного числа от 710 до 730 мгКОН/г. Получение данные показывают, что с повышением температуры до $130^\circ C$ растет глубина процесса гидролиза. Увеличение кислотного числа реакционного продукта с повышением температуры показывает, что макромолекула полимера содержит карбоксильные группы (рис.8.).

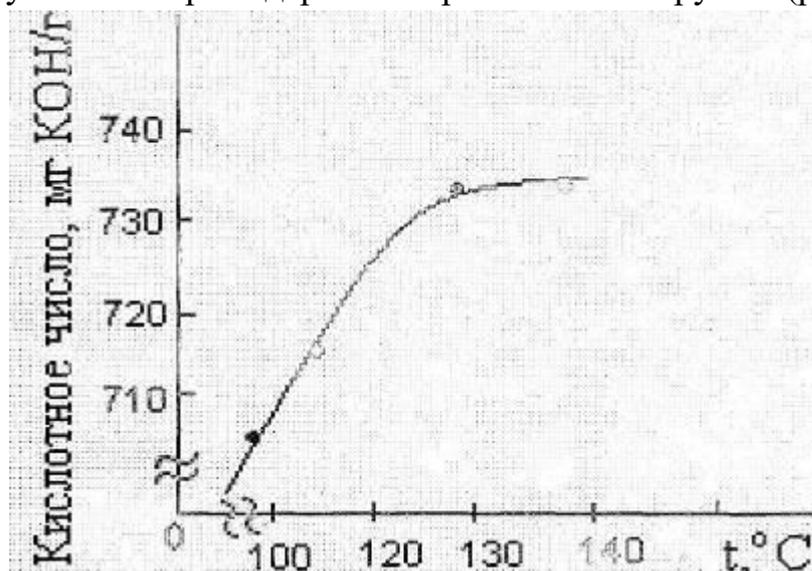


Рис.8. Зависимость кислотного числа продукта гидролиза отхода волокна нитрон от температуры

Таким образом, полученные результаты данной работы показывают, что в процессе гидролиза отхода волокна нитрон при температурах 110-130°C в присутствии 60%-ной серной кислоты образуется полиакриловая кислота.

3.1.2. ИЗУЧЕНИЕ НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВ СИНТЕЗИРОВАННОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

В данном разделе представлены результаты некоторых основных свойств полиакриловой кислоты: вязкостные и полиэлектролитные. Вязкость растворов полиэлектролитов сильно отличается от вязкости растворов неионизирующихся полимеров. Наличие ионизируемых групп сильно сказывается на вязкости растворов, где резко появляются межмолекулярные взаимодействия, а также взаимодействия между соседними функциональными группами [1]. Например, при разбавленных растворах полиэлектролитов возникают отталкивающие силы между одноименно заряженными функциональными группами, вследствие которого с уменьшением концентрации раствора наблюдается резкое увеличение вязкости раствора. При этом наблюдается отклонение от прямолинейной зависимости $\eta_{\text{Пуд}}/cH^{\wedge}C$). Это явление, называемое, "аномальной" вязкостью, вызвано так называемым полиэлектролитным набуханием, т.е. увеличение объема и соответственно линейных размеров макромолекулярных клубков происходит из-за увеличения электростатического отталкивания одноименно заряженных звеньев цепи. На рис. 9 приведена зависимость приведенной вязкости водного раствора синтезированной ПАК от концентрации полимера.

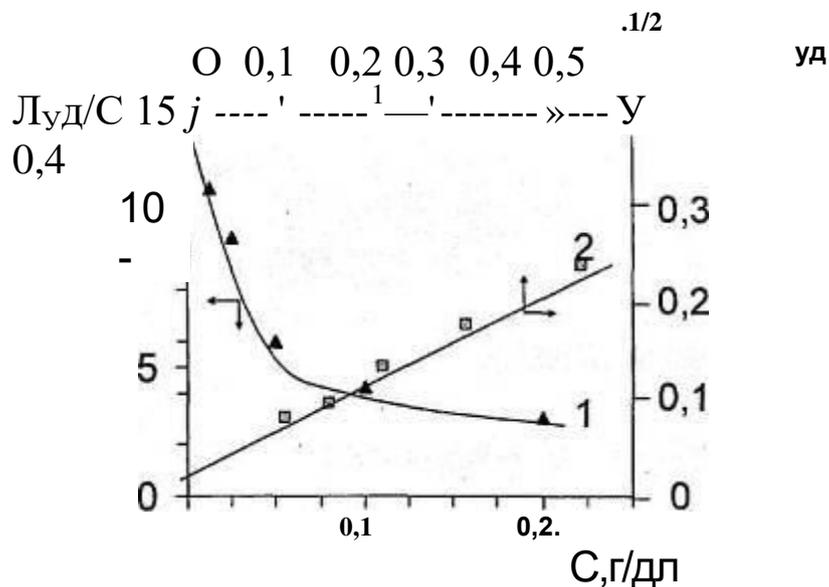


Рис.9. Зависимость приведенной вязкости водного раствора синтезированной ПАК (1) от концентрации полимера в преобразованной форме по уравнению Фуосса (2) Как видно из рис. 9. при разбавлении водного раствора синтезированной ПАК приведенная вязкость растворов резко возрастает. Это обусловлено тем, что при больших концентрациях полимера в растворе полиэлектролитные свойства проявляются более слабо. Так как, полиакриловая кислота является слабой поликислотой, при разбавлении их водных растворов происходит разрушение подвижных ассоциатов, и при дальнейшем разбавлении раствора синтезированной ПАК вследствие усиления ионизации карбоксильных групп в полимере увеличивается размер макромолекулы, которая приводит к разворачиванию полимерных цепей и приведенная вязкость возрастает. Для обработки данных вискозиметрических измерений водных растворов полиэлектролитов используется уравнение Фуосса [1]:

$$\frac{\eta_{sp}}{C} = \frac{L}{A} + \frac{J}{A} j^* \Pi^{TM}$$

В координатах этого уравнения происходит выпрямление кривых зависимости приведенной вязкости от концентрации (рис. 10, кривая 2.).

Известно, что типичный полиэлектролит в водном растворе в присутствии определенной концентрации нейтральной соли обладает свойствами нейтрального полимера. Добавление низкомолекулярных, нейтральных солей к водным растворам полиэлектролита резко изменяет его гидродинамические свойства. Действие солей на вязкость раствора полиэлектролита истолковывается как сворачивание макромолекул, вызванное уменьшением электростатического отталкивания между одинаковыми зарядами на цепи полимера. На рис. 10 приведена изменение вязкости раствора СПАК при добавлении нейтральной соли (NaCl). Из рисунка видно, что добавление NaCl к раствору СПАК снижает вязкость раствора (рис.11). Это явление обусловлено тем, что низкомолекулярные ионы экранируют функциональные группы и затрудняют их ионизацию.

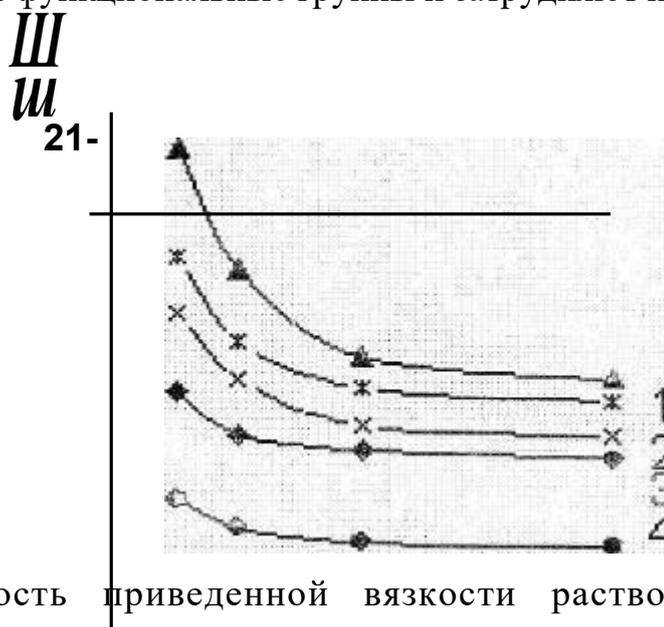


Рис.Ю.Зависимость приведенной вязкости растворов СПАК от концентрации нейтральной соли 1,2,3,4, 5 концентрация NaCl, соответственно, 0,01; 0,05; 0,1; 0,3; 0,5 н

Полиэлектролитное набухание в цепи полимера можно также устранить в растворителях с относительно низкой диэлектрической проницаемостью, в которых электролитическая диссоциация практически полностью подавлена. Для определения молекулярной массы полиакриловой кислоты вискозиметрическим методом в качестве растворителя используется 1,4-диоксан [3]. Поэтому нами для определения молекулярной массы синтезированной полиакриловой кислоты, полученной гидролизом отхода волокна нитрон применили вискозиметрический метод, в качестве растворителя было использован 1,4-диоксан. На рис.11 приведена зависимость приведенной вязкости растворов синтезированной ПАК от концентрации ПАК в 1,4-диоксане.

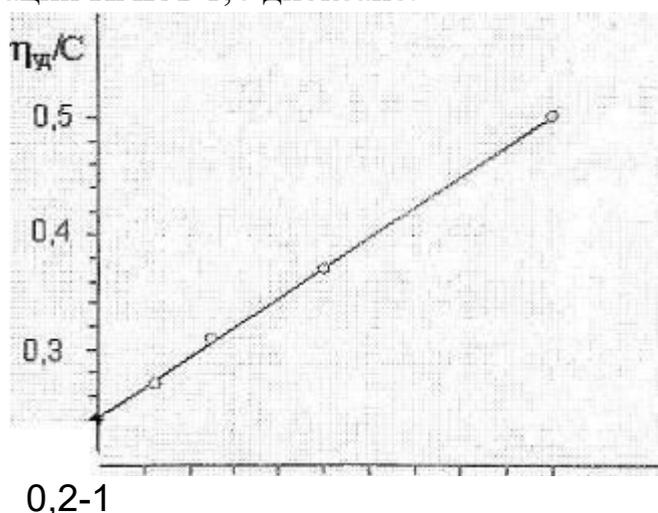


Рис.12. Зависимость приведенной вязкости растворов синтезированной ПАК в 1,4-диоксане

Как видно из рис.11, в 1,4-диоксане зависимость $\eta_{уд}/C$ от $f(C)$ для ПАК представляет собой прямую линию, что характерно для полимерных не электролитов. Отсутствие аномального хода кривой представляет возможность определить молекулярную массу синтезированной ПАК вискозиметрическим методом по уравнению Марка-куна-Хаувинка:

по которому определяется молекулярная масса полиакриловой кислоты вискозиметрическим методом в 1,4-диоксане. Рассчитанное по данному уравнению молекулярная масса синтезированной полиакриловой кислоты, равно к 61000. Это значение показывает, что данное уравнение можно использовать для определения молекулярной массы полиакриловой кислоты полученной гидролизом отхода из волокна нитрон.

Потенциометрическое титрование является прямым методом, характеризующим ионное равновесие в растворах полиэлектролитов. К тому же оно позволяет количественно идентифицировать строение звена полимера. В связи с этим проведены потенциометрические исследования растворов синтезированной ПАК.

Титрование водного раствора СПАК проводили в термостатированной ячейке на приборе «Иономер 130» со стеклянными и хлорсеребряными электродами, при температуре 25 С. Чувствительность прибора $\sim 0,01$ рН, в работе погрешность не превышала $\pm 0,05$ рН. При титровании использовали растворы полимера с концентрацией 0,015 н. На рис. 12 приведена кривая потенциометрического титрования 0,015 н раствора ПАК 0,1 н раствором NaOH.

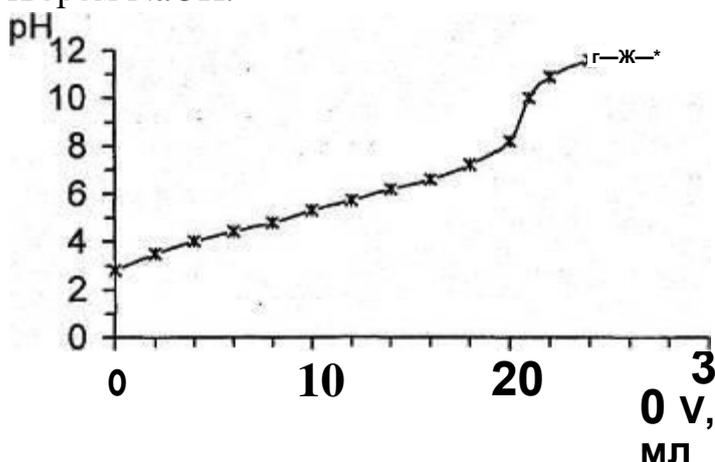


Рис.12. Кривые потенциометрического титрования синтезированной ПАК раствором NaOH

Как видно из рис. 12. что, на кривой титрования раствора СПАК раствором щелочи наблюдается явный скачок, свидетельствующий о наличии кислотных групп в составе продукта. Расчеты проведенные на основании кривых титрования показывают, что значение эквивалента функциональных групп равно теоретически вычисленному, что практически соответствует молекулярной массе звена ПАК и служит дополнительным доказательством в идентификации ее структуры. Для определения кислотности функциональной группы ПАК, проведена обработка результатов титрования в координатах уравнения Гендерсона-Хассельбаха:

$$pK = pH - \frac{1 - a}{A_{pK}(a)},$$

где $A_{pK}(a)$ - дополнительная энергия, необходима для удаления протона из электромагнитного поля продиссоциированных карбоксильных групп.

На основе полученных данных нами построен график зависимости pK_a от a (рис.13), которая позволяет определить кажущееся значение pK_a для СПАК.



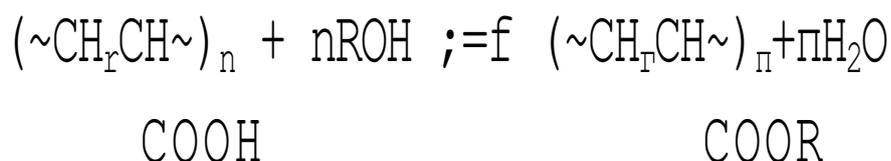
Рис.14. Кривые потенциометрического титрования синтезированного ПАК в координатах уравнения Гендерсона-Хассельбаха

Как видно из рис.13, значение pK полимера возрастает с увеличением значения a , что характерно при титровании полимерных электролитов.

Значение $pK=4,5$ полученное экстраполяцией значений a на нулевое значение, показывает, что по своей кислотности ПАК, полученная гидролизом отхода волокна нитрон близка к справочным данным полиакриловой кислоты (pK полиакриловой кислоты 4,4) [100].

3.2. СИНТЕЗ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ СИНТЕЗИРОВАННОЙ ПОЛИАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ

Особое место среди высокомолекулярных депрессантов занимают полиэфиры, которые в отличие от других классов депрессантов эти вещества являются более эффективными. В связи с этими соображениями нами синтезированы полиэфиры на основе полученной полиакриловой кислоты с этанолом, 2-пропанолом, 2-метил-1-бутанолом, 2-пропен-1-олом, 2-пропин-1-олами в присутствии кислотных катализаторов. Реакция этерификации протекает по бимолекулярному механизму с разрывом ацил кислородной связи, и сопровождается атакой протонированной ПАК молекулами вышеперечисленных спиртов с образованием воды и высокомолекулярных сложных эфиров. Общую схему реакций можно представить в следующем виде:



где; R-C₂H₅; -C₃H₇; -C₅H₁₁; -C₃H₅; -C₃H₃

При этом образуются соответствующие полиэтил-, полиизопреспил-, полиизоамилакрилаты, полиаллил- и полипропаргил- соответственно. Строение указанных полиэфирных соединений, подтверждено ИК- и ПМР-спектральным анализом.

В ИК-спектрах полиэфира синтезированного на основе ПАК с этанолом обнаружены новые полосы поглощения в области 1250 см⁻¹

относящиеся к валентным колебаниям С-О-С связи, валентные колебания карбонильной группы, имеющие сопряжение с двойной связью наблюдаются в области 1640 см^{-1} , полосы поглощения CH_3 групп при 2900 см^{-1} и отсутствуют широкий спектр карбоксильных групп в области 3600 см^{-1} отсутствуют (рис.14.а).

В ИК-спектрах полиэфира на основе ПАК с АС обнаружены новые полосы поглощения в области 1150 см^{-1} относящиеся к валентным колебаниям С-О-С связи, валентные колебания карбонильной группы, имеющие сопряжение с двойной связью находятся в области 2640 см^{-1} , полосы поглощения С=С групп при 3050 см^{-1} и широкий спектр карбоксильных групп в области 3600 см^{-1} отсутствуют, (рис.14 в).

В ИК-спектрах полиэфира на основе ПАК с ПС обнаружены новые полосы поглощения в области 1150 см^{-1} относящиеся к валентным колебаниям С-О-С связи, валентные колебания карбонильной группы, имеющие сопряжение с тройной связью в области 1040 см^{-1} , полосы поглощения С=С групп при 2130 см^{-1} и отсутствие широкого спектра карбоксильной группы в области 3600 см^{-1} , (рис. 14.6).

ПМР спектр полиэтилакрилата показывает, что сигналы от протонов этильного фрагмента регистрируются при 1,02 м.д. в виде триплета, которые отнесены к протонами CH_3 группа, а квадратдуплетные сигналы при 3,40 м.д. относятся к двум протонами CH_2 -группы (рис .16). Обычно от протонов этильного радикала наблюдается два сигнала в виде триплета и квадруплета с интегральной интенсивностью 3:2. Протоны винильной группы полимерной акриловой кислоты - CH -фрагмента наблюдаются при 2,72.м.д (рис.15).

ПМР спектр полиаллилакрилата (рис. 16) показывает, что сигналы протонов аллильного фрагмента наблюдаются при 8 3,00-3,90 м.д. в виде синглета, которые относятся к протонам CH винильной группы, а квадратдуплетные сигналы при 5,2 м.д. относятся к двум протонами CH_2 -

группы. От протонов аллильного радикала наблюдается два сигнала в виде синглета и квадруплета с интегральной интенсивностью 1:2. Протоны -CH₂- фрагмента винильной группы наблюдаются при 2,72 м.д. ^1H-спектр полипропаргилакрилата (рис.17.) показывает, что сигналы протонов пропаргильного фрагмента регистрируются при 3,20 м.д. в виде синглета, которые относятся к протонам -C=CH ацетенильных групп, протоны -CH₂- фрагмента наблюдаются при 2,72 м.д.

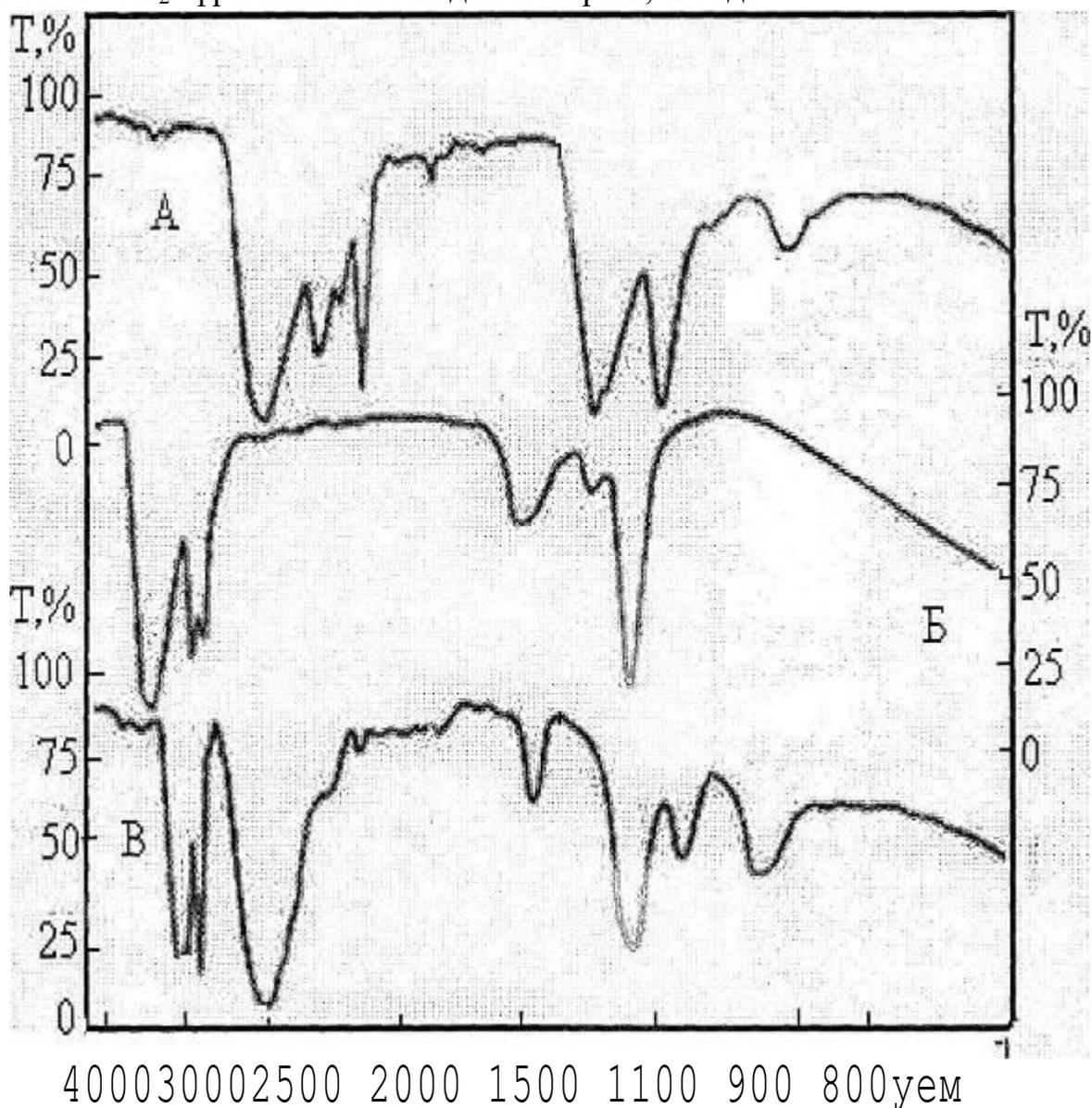
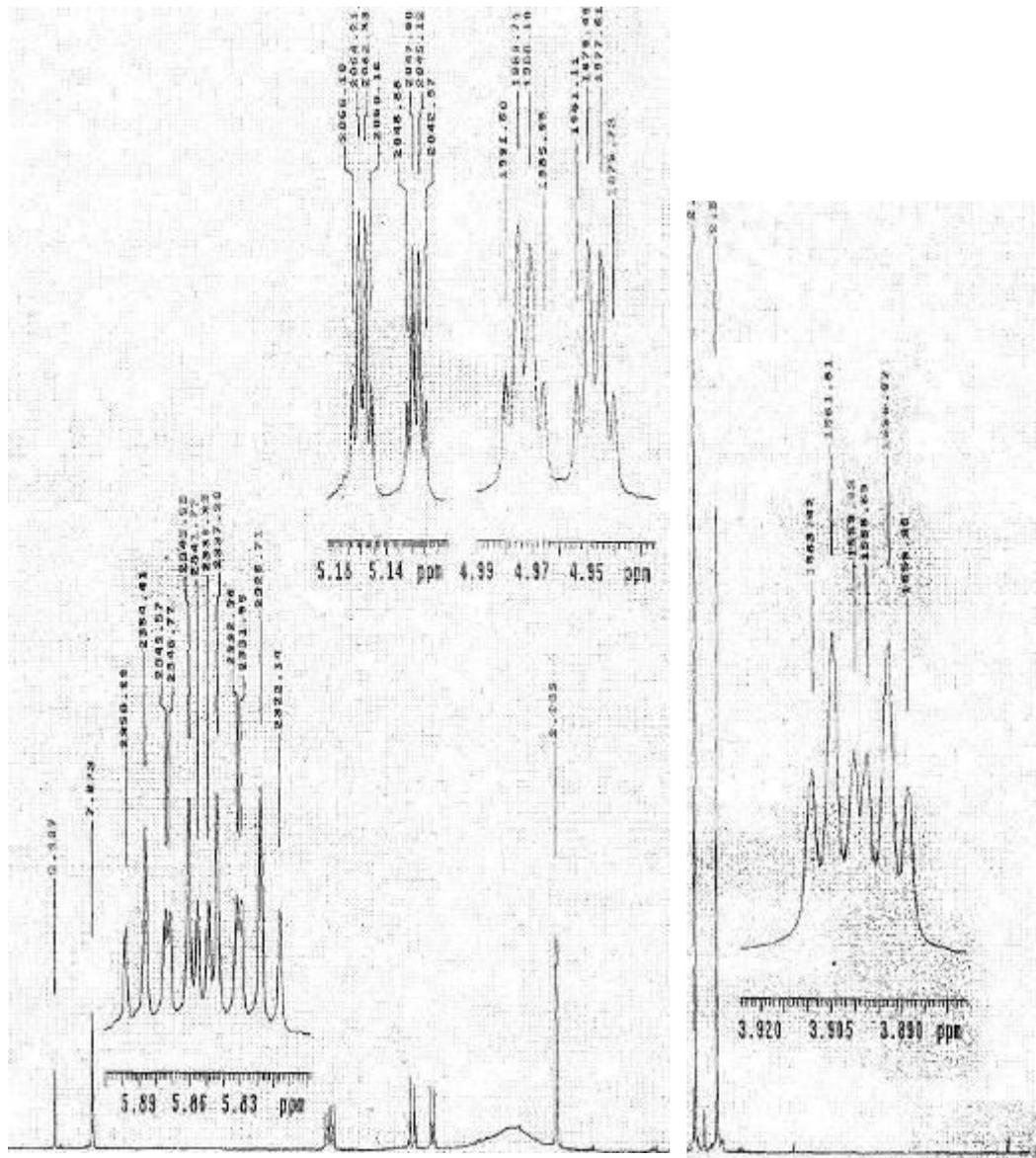


Рис.14. ИК-спектр полиэфигов А-полиэтилакрилат; Б-полипропаргилакрилат; В-полиаллилакрилат



—Г—П—Г—П—Г—
 Рис. 15. ПМР-спектр полиэтилакрилата
 63

3.44 3,40
ppm

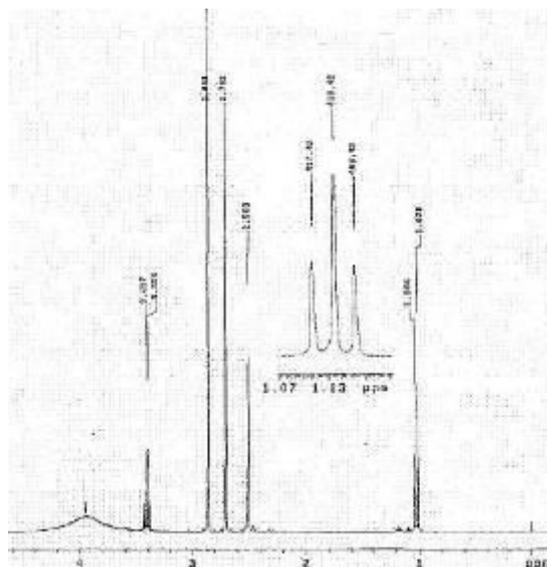


Рис.16. ПМР-спектр полиаллилакрилата

1.3.9v8Г:рпИ: | LY ::ЭЛ172 3.162! ppm

Рис.17. ПМР-спектр нолипропаргилакрилата

64

Экспериментально определенный , элементный анализ синтезированных полиэфиров практически совпадает с теоретически рассчитанным (табл 3.4.)

Таблица 3

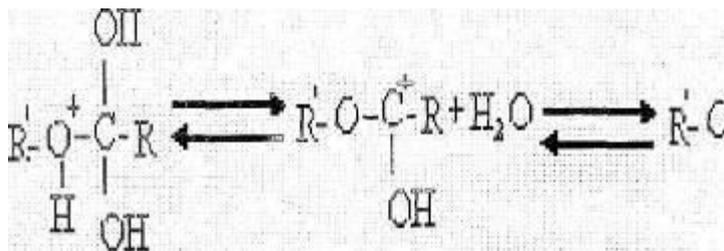
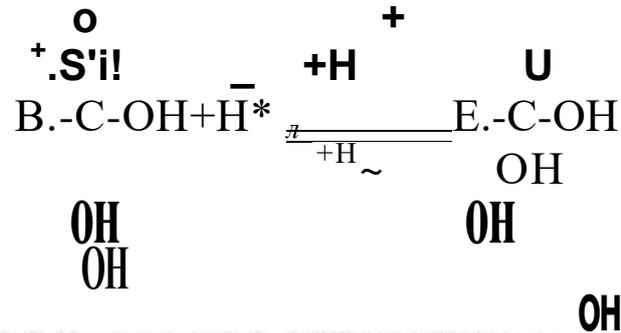
Элементный состав полиэфиров

Наименование полиэфира	Вычислено, %		Найдено, %	
	С	Н	С	Н
ПЭА	60,0	8,0	58,5	7,8
ПИПА	63,1	8,7	63,0	8,5
ПИАА	67,6	9,8	67,2	9,5
ПААК	64,2	7,1	63,9"	7,0
ППА	65,4	5,4	65,0	5,2

Анализ результатов ИК-, ПМР- спектров и элементного анализа показывают, что структура синтезированных полиэфиров соответствует выше предложенной структуре ПЭА, полипропилакрилат, полиизоамилакрилат ПААК и ППА.

Исследуя реакцию конденсации Н.Н. Меншуткин доказал, что скорость реакции не зависит от длины цепи жирной кислоты или спирта, а определяется молярной концентрацией гидроксильных и карбоксильных групп [101]. Так как полиэфиры любой степени полимеризации являются по существу, кислотами или спиртами с различной длиной макромолекулы, следует ожидать, что в реакции этерификации будет соблюдаться та же закономерность и скорость реакции зависит от концентрации свободных функциональных групп. Из-за того, что на каждом этапе реакции участвуют две функциональные группы то данный процесс должен подчиняться кинетическому уравнению второго порядка, только в том случае, если этерификация проводится в присутствии катализатора.

Для ускорения процесса применяли катализаторы, которые катализируют типичные реакции этерификации, такие как H₂SO₄ и HCl, При реакции полиэтерификации функция сильных кислот состоит в том, что они активируют группу COOH за счет предварительной протонизации:



Известно, что когда на каждом этапе полиэтерификации участвуют две функциональные группы, то процесс подчиняется кинетическому уравнению второго порядка. Если концентрации каждого типа функциональной группы одна и та же, кинетическое уравнение имеет следующий вид:

dt

После интегрирования уравнение пре.обретает следующий вид:

$$= kt + \text{const}$$

Когда концентрация реагирующих веществ пропорциональна общему числу их молекул N , через время t можно записать

$$1/N = K't + \text{const}$$

Заменяя N его значением из выражения $N_0 = N_x$, можно получить

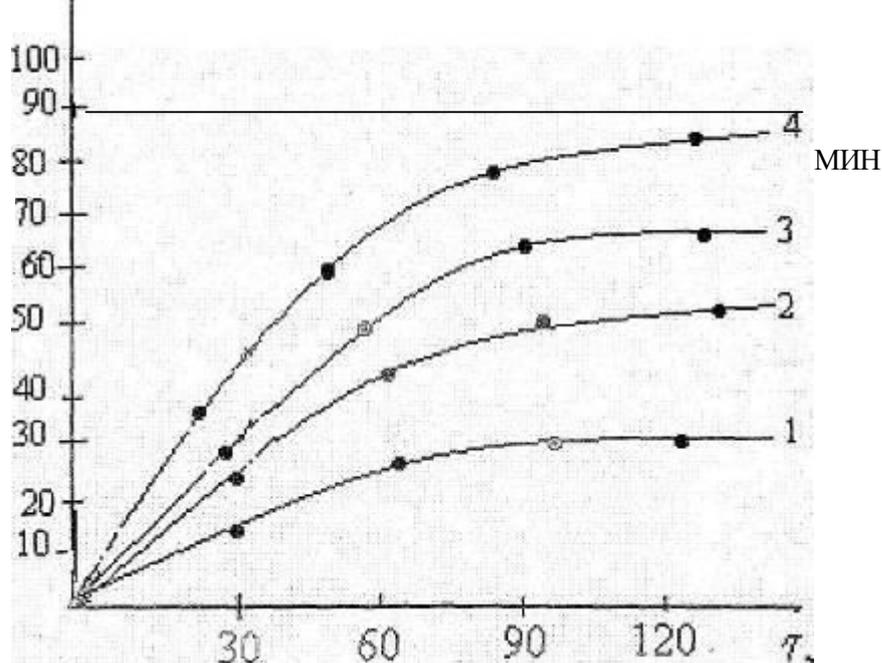
прямолинейную зависимость средней степени полиэтерификации x от времени:

$$x / N_0 = K^8 H - \text{const}$$

Для определения оптимальных условий процесса этерификации изучено влияние различных технологических факторов: природк, и концентрации применяемых катализаторов, соотношения исходных реагентов и температуры.

Реакцию этерификации полиакриловой кислоты с этиловым спиртом проводилось в присутствии в интервале температур 50-80°C в в диметилформамидный растворе. С повышением концентрации этилового спирта и температуры вязкость продукта реакции существенно изменяется. Результаты изучения кинетики этерификации при взаимодействии ПАК с этиловым спиртом в присутствии 1%-ной, H₂SO₄ происходит, интенсивное образование сложных эфиров с выделением H₂O. Экспериментальные исследования показывают, что с повышением температуры выход продукта реакции этерификации увеличивается (рис 19). [102]

Рис.



19. Зависимость степени этерификации ПАК с этиловым спиртом от температуры, °C: 1-50; 2-60; 3-70; 4-80

Полиэтилакрилат каучукоподобный продукт, хорошо растворяется в бензоле, ацетоне, ССЦ при обычных температурах устойчив к действию воды, разбавленных растворов HCl , H_2SO_4 и NaOH .

Непрерывным условием нормального протекания реакций этерификации является большой избыток одного из реагирующих компонентов. В связи с этим изучено влияние соотношения реагирующих компонентов на ход реакции (табл 3.5). Исследовано влияние соотношения исходных реагентов в температуре система превращения полиэфира на основе этилового спирта. Установлено, что при исследовании процесса в присутствии увеличивается количество спирта соотношение исходных реагентов вязкость полиэфира уменьшается, температура полиэфира соответственно увеличивается. Например, с участием соотношение исходных реагентов 1:1 степень превращения ПЭА составляет 20°C , а вязкость полиэфира 4,3. Аналогичная зависимость наблюдается также в температуре 40°C , который

в этом случае составляет соотношение исходных реагентов 1:2 соответственно вязкость полиэфира 2,0. С увеличением количество применяемых спиртов в интервале 1:1-1:3 ПЭА вязкость уменьшения. Во всех изученных интервалах соотношение количество спирта наиболее активен 1:3. Увеличение температуре в 50°C результаты показали, что с увеличением количество спирта в соотношении исходных реагентов до 1:3 ПЭА значение вязкость достигает до 0,9.

Таблица 4

Зависимость приведенной вязкости синтезированных полиэфиров от соотношения реагентов

Температура, °С	Мольное соотношение: ПАК-.ЭС	
50	1:1	4,3
	1:3	4,2
	1:5	3,7
	2:1	3,9
60	1:1	3,3
	1:3	3Д
	1:5	2,9
	2:1	3,0
70	1:1	2,1
	1:3	2,0
	1:5	1,8
	2:1	2,5
80	1:1	1,1
	1:3	1,0
	1:5	0,9
	2:1	1,3

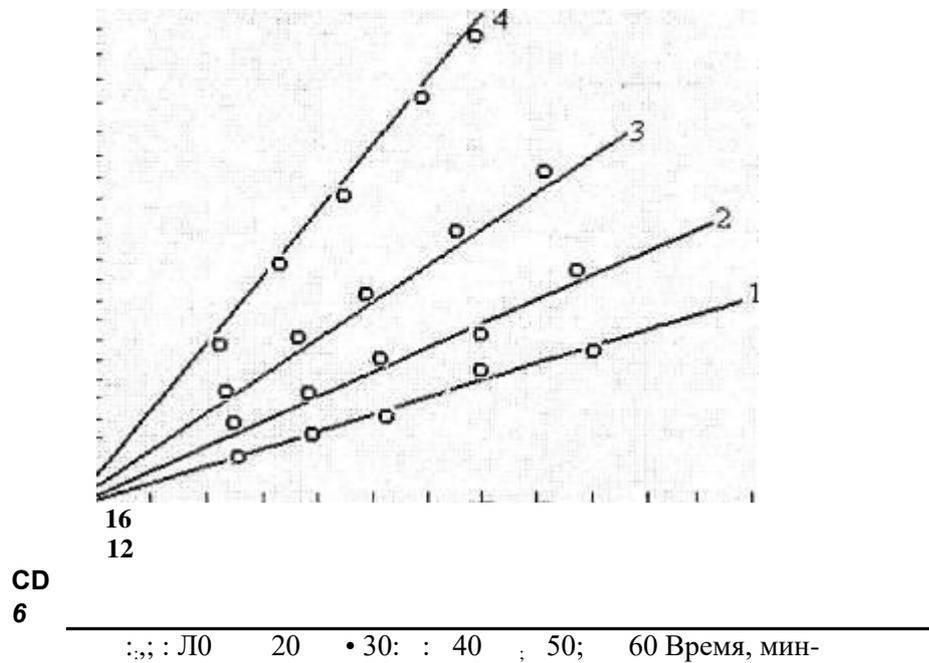
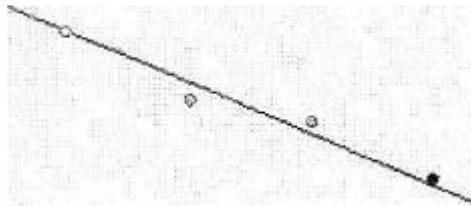


Рис.20. Зависимость степени полиэтерификации ПАК с этиловым спиртом от времени реакции при различных температурах, °С: 50, 60, 70, 80

5,2

Рис.21. Зависимость \lg скорости реакции от температуры для полиэтерификации ПАК с этиловым спиртом



Из рис.21, видно, что прямолинейной зависимости логарифма скорости реакции от обратной величины температуры, соблюдается уравнение Аррениуса и найденное значение энергии активации реакции равна 42,28 кДж/моль.

70

Для определения оптимальных условий процесса, изучено влияние* - различных факторов: температуры, природы и концентрации применяемых катализаторов (HCl и H_2SO_4) на реакцию этерификацию. Среды использованных катализаторов при 60°C наиболее активным является H_2SO_4 (табл3.6).

Серная кислота (точнее - ионы водорода, образующиеся при ее диссоциации) каталитически ускоряют процесс, а кроме того, являясь водоотнимающим средством, она способствует более полному протеканию реакции [103].

Таблица 6

Влияние природы и концентрации катализатора на степень превращения ПААК и ППА

Температура, °C	Катализатор	Количество катализатора, % (от массы спирта)	Выход продукта, %	
			ПААК	ППА
40	HCl	1	41,7	53,8
		2	43,4	55,4
		3	46,8	59,7
		4	43,2	56,3
50		1	46,5	62,8
		2	51,7	64,7
		3	55,8	66,9
		4	53,5	65,3
60		1	66,6	71,7
		2	69,8	72,5
		3	70,3	76,8
		4	69,6	74,9
70		1	61,5	68,7
		2	62,3	70,5
		3	65,8	73,4
		4	63,2	71,5
40	H_2SO_4	1	51,9	63,4
		2	53,5	65,6
		3	57,9	68,9
		4	54,3	66,8
50		1	57,6	73,9

	H ₂ SO ₄	2	62,9	75,9
		3	67,2	78,0
		4	64,7	76,5
		1	77,8	82,8
60	H ₂ SO ₄	2	80,9	83,6
		3	81,4	87,9
		4 •	80,7	86,0
		1	72,6	79,8
70	H ₂ SO ₄	2	73,4	81,6
		3	76,9	84,5
		4	74,3	82,6
		1	77,8	82,8

Исследовано влияние природы и концентрации катализатора на степень превращения полиэфиров на основе аллилового и пропаргиловых спиртов. Установлено, что при исследовании процесса в присутствии катализаторов HCl, H₂SO₄ в количестве 1% от массы спиртов выход полиэфиров соответственно увеличивается. Например, с участием HCl степень превращения ПААК составляет 41,7 %, а в присутствии H₂SO₄-51,9%. Аналогичная зависимость наблюдается также по выходу ППА, который в этом случае составляет 53,8 и 63,4%. С увеличением концентрации применяемых катализаторов в интервале 1-3% наблюдается увеличение степени превращения ПААК и ППА. Во всех изученных интервалах концентраций катализаторов наиболее активен H₂SO₄. Исходя из этого в его присутствии исследовано влияние концентрации катализатора на реакцию этерификации (в интервале до 4% от массы спирта). Результаты показали, что с увеличением концентрации H₂SO₄ до 2%, степень превращения ПААК повышается и при этом его максимальное значение достигает до 80,9%. В случае процесса этерификация пропаргилового спирта степень превращения ППА, также проходит через максимум. Максимальное значение степени превращения составляет 87,9% при 3-% концентрации H₂SO₄. В обоих случаях

дальнейшее повышение концентрации катализатора приводит к снижению степени превращения соответствующих полиэфиров.

Следует отметить, что в присутствии 1% HCl, полиэфиры указанных спиртов не образуются. Образование ПААК и ППА наиболее высоки при температуре 60°C по сравнению с 40° и 50°C, соответственно выход полиэфиров при температуре 60°C достигает до 77,8-81,9 и 82,8-87,9 %, а при температуре 40°C 51,9-57,9; 63,4-68,9% и при температуре 50°C 57,6-61,2; 73,9-78,0%. Причем для синтеза ПААК и ППА 2%-ная концентрация H₂SO₄.

Исследовано влияние мольного соотношения исходных реагентов на выход пропаргилового эфира при гомогенно-каталитической реакции полиакриловой кислоты с пропаргиловым спиртом в присутствии катализатора серной и соляной кислот (табл 3.7).

Результаты показывают, что мольное соотношение исходных реагентов существенно влияет на выход пропаргилового эфира полиакриловой кислоты. В присутствии использованных катализаторов, когда мольное соотношение кислоты больше, чем спирта, пропаргиловый эфир образуется с низким выходом, а когда наоборот, наблюдается наиболее высокий выход продукта.

Таблица 8

Влияние мольного соотношения полиакриловой кислоты и пропаргилового спирта на выход полученного эфира на их основе; t=60°C

Мольное соотношение, синтезированная полиакриловая кислота: пропаргиловый спирт	Степень превращения полиэфира, %
Катализатор H ₂ SO ₄	
3:1	11,2
2:1	24,5
1:1	38,6

1:2	54,3
1:3	56,2
1:4	62,7
1:5	65,4
1:6	61,3
Катализатор HCl	
3:1	6,3
1,5:1	10,4
1:1	35,8
1:2	45,0
1:2,5	51,0
1:4	61,3
1:5	62,8
1:6	60,7

При использовании катализатора H₂SO₄ при мольном соотношении реагентов 3:1 выход составляет 63%. С увеличением мольного соотношения полиакриловая кислота: пропаргиловый спирт до 1:4 образование пропаргилового эфира полиакриловой кислоты существенно увеличивается и составляет 61,3%. Дальнейшее увеличение мольного соотношения пропаргилового спирта практически не влияет на выход продукта. Аналогичная зависимость также наблюдается при использовании катализатора HCl. Например, в его присутствии при мольном соотношении полиакриловая кислота: пропаргиловый спирт 3,5:1 и 1,5:4 степень превращения пропаргилового эфира соответственно составляет 11,2 и 62,7%. Таким образом, для синтеза пропаргилового эфира полиакриловой кислоты наиболее эффективным катализатором являются

соляная и серная кислоты. Оптимальным мольным соотношением полиакриловая кислота: пропаргиловый спирт является 1:5.

Как известно, органические соединения, имеющие в составе двойные и тройные связи, в результате разрыва этих связей, повышают свою способность легко, входит в реакции присоединения.

Реакция этерификации считается обратимой реакцией, сдвиг равновесия реакции в правую сторону связан со многими причинами. По этой причине, на течение реакции влияют, например количество реагентов, входящих в реакцию, влияние температуры. •

В результате экспериментов было установлено, что образование продуктов реакции этерификации зависит от количества реагентов, участвующих в реакции [104].

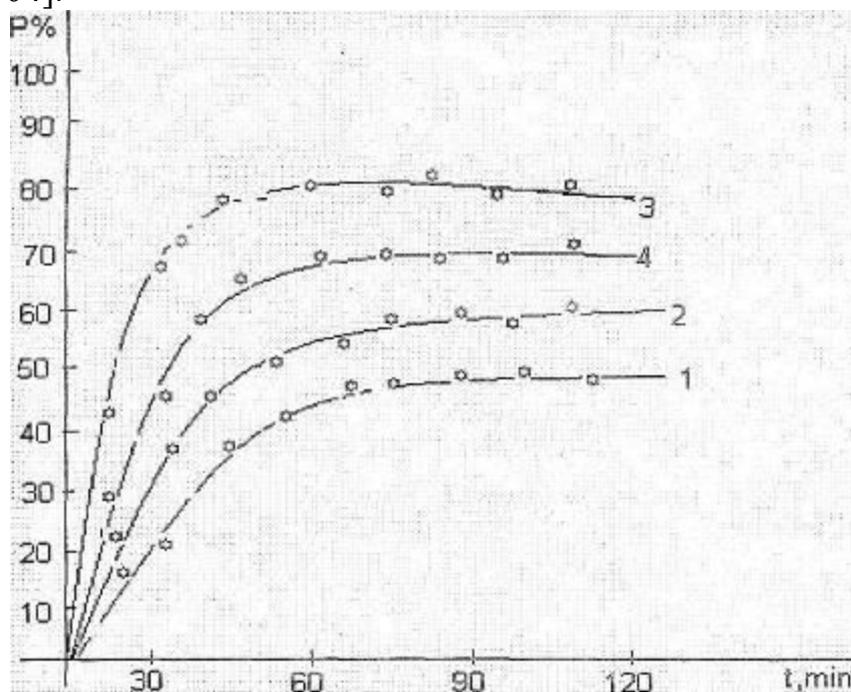
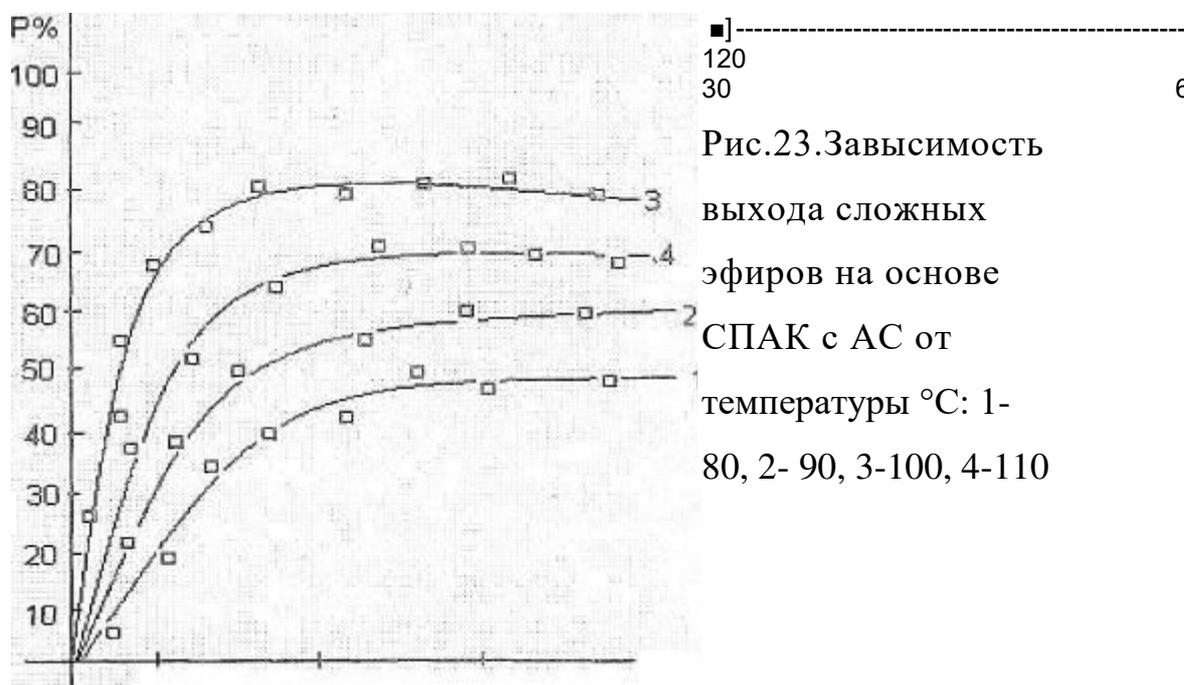


Рис.22.Зависимость выхода полиэфиров от соотношения синтезированной полиакриловой кислоты и соответствующих спиртов^!-СПАКГ Аллиловый спирт=1:3; 2- СПАК: Аллиловый спирт=1:5; 3-СПАК: Аллиловый спирт= 1:7; 4- СПАК:Аллиловый спирт=1:9

Как видно из рис.22, с увеличением содержания спирта в реакционной среде увеличивается выход полиэфирной продукции. Во времени 60 мин при мольном соотношении реагентов 1:3 выход составляет 35%. С увеличением мольного соотношения синтезированная полиакриловая кислота: аллиловый спирт до 1:7 образование алилового эфира полиакриловой кислоты существенно увеличивается и составляет 78,0%. Дальнейшее увеличение мольного соотношения аллилового спирта практически не влияет на выход продукта. Аналогичная зависимость также наблюдается во времени 120 мин при мольном соотношении синтезированная полиакриловая кислота: аллиловый спирт 1:5 степень превращения алилового эфира соответственно составляет 55%. Таким образом, для синтеза алилового эфира оптимальным мольным соотношением синтезированная полиакриловая кислота: аллиловый спирт является 1:7.



Как видно, с увеличением температуры скорость процесса этерификации увеличивается и при температуре 50°C за 40 мин выход продукта реакции при 81% проходит через максимум (рис.23.).

Исследовано влияние температуры на степень превращения полиэфира на основе аллилового спирта. Установлено, что при исследовании процесса в присутствии от температуры 80°C выход полиэфира соответственно увеличивается. Например, во времени 90 мин в температуре 90°C степень превращения ПААК составляет 53,0 %, Аналогичная зависимость в температуре 90°C наблюдается также по выходу ПААК, который в этом случае составляет 78,6%. С увеличением температуры интервале 80-100 °С наблюдается увеличение степени превращения ПААК. Во всех изученных интервалах оптимальная температура 100 °С. Результаты показали, что с увеличением температуры до 100 °С, степень превращения ПААК повышается и при этом его максимальное значение достигает до 81%. В случае процесса этерификация аллилового спирта степень превращения ПААК, также проходит через максимум. Таким образом, при исследовании процесса этерификации аллилового и пропаргилового спиртов с синтезированной полиакриловой кислотой выявлены оптимальные условия проведения процесса в зависимости от температуры, а также природы и количества применяемых катализаторов. Среды использованных катализаторов систем наиболее активным при 60°C является H₂SO₄ [104].

Найденное значение энергии активации при этерификации СПАК с аллиловым спиртом равно 32,9 кДж/моль (рис.24.).

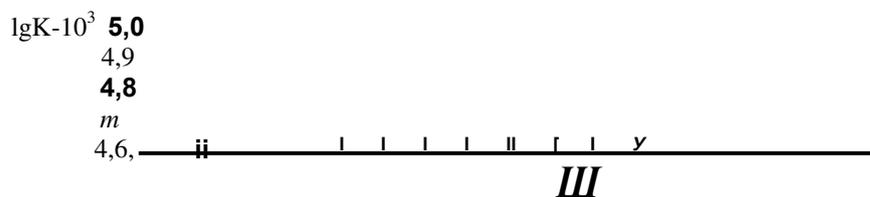


Рис.24. Зависимость \lg скорости реакции u температуры для полиэтерификации СПАК с аллиловым спиртом

Далее изучена реакция этерификации полиакриловой кислоты с пропаргиловым спиртом в присутствии катализатора НО. Процесс проводили при температурах 50, 60, 70, 80°C и продолжительности опытов 0,5; 1,0; 1,5 и 2,0 часов (рис.25).

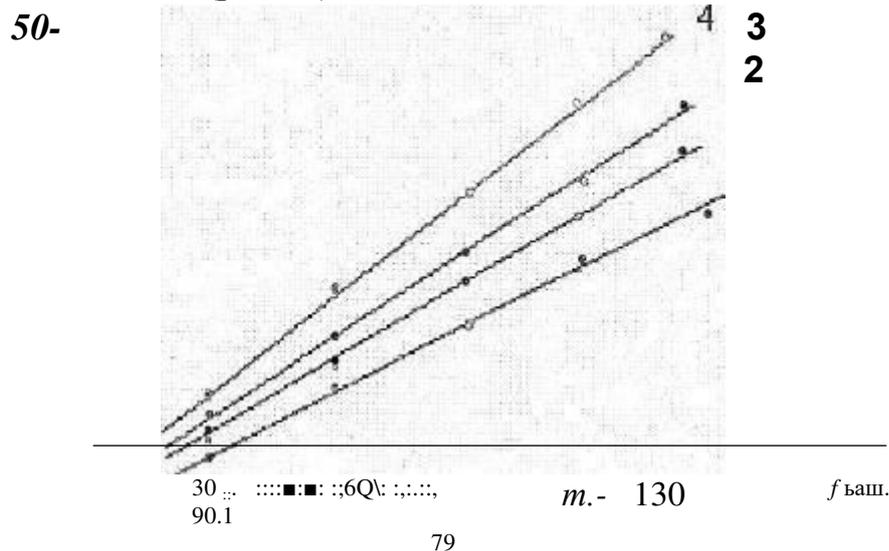


Рис.25. Зависимость выхода пропаргилового эфира полиакриловый кислоты* от продолжительности реакции при температуры °С: 1-50; 2-60; 3-70; 4-80

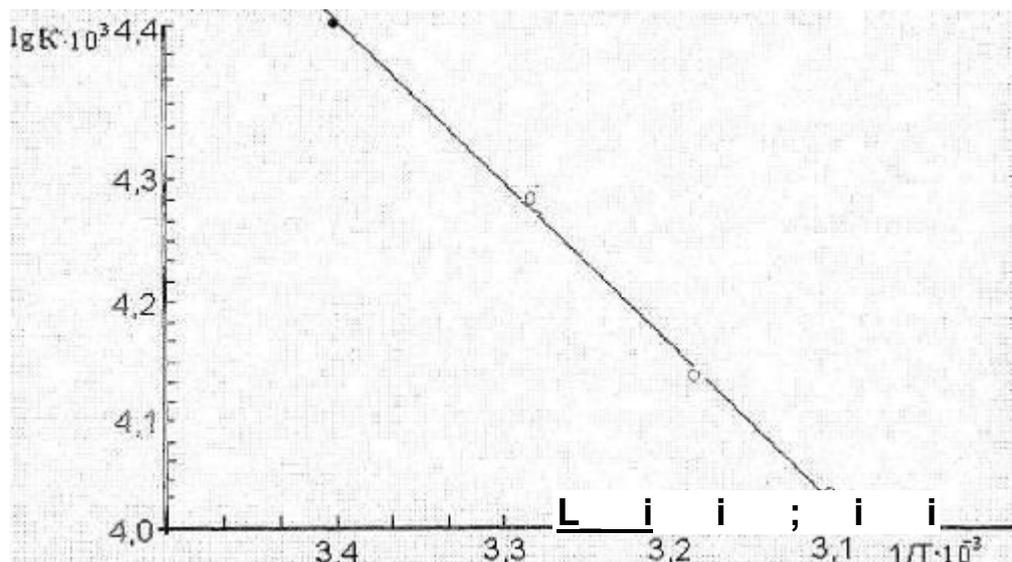


Рис.26. Зависимость \lg скорости реакции от температуры для полиэтерификации СПАК с пропаргиловым спиртом

Найденное графическим способом энергия активация реакции этерификации СПАК с пропаргиловым спиртом равна 21,5 кДж/моль (рис.26.).

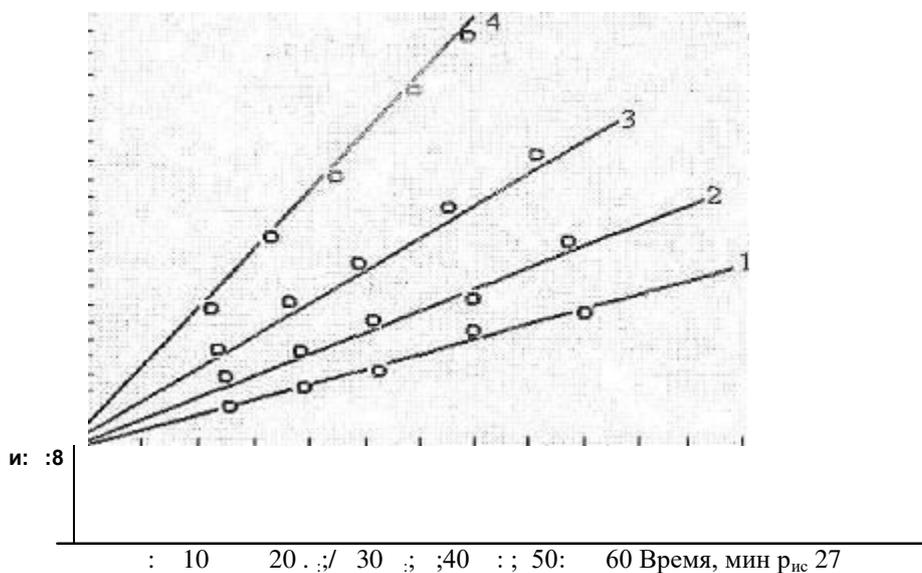
Таблица 6

Температура, °С	Катализатор	Количество катализатора, % (от массы спирта)	Выход продукта, %	
			ПИПА	ПИАА
100		1	30,1	43,2
		2	32,3	45,4
		3	36,7	49,7
		4	33,1	46,3
120		1	36,5	52,8
		2	41,7	54,7
		3	45,8	56,9
		4	43,5	55,3

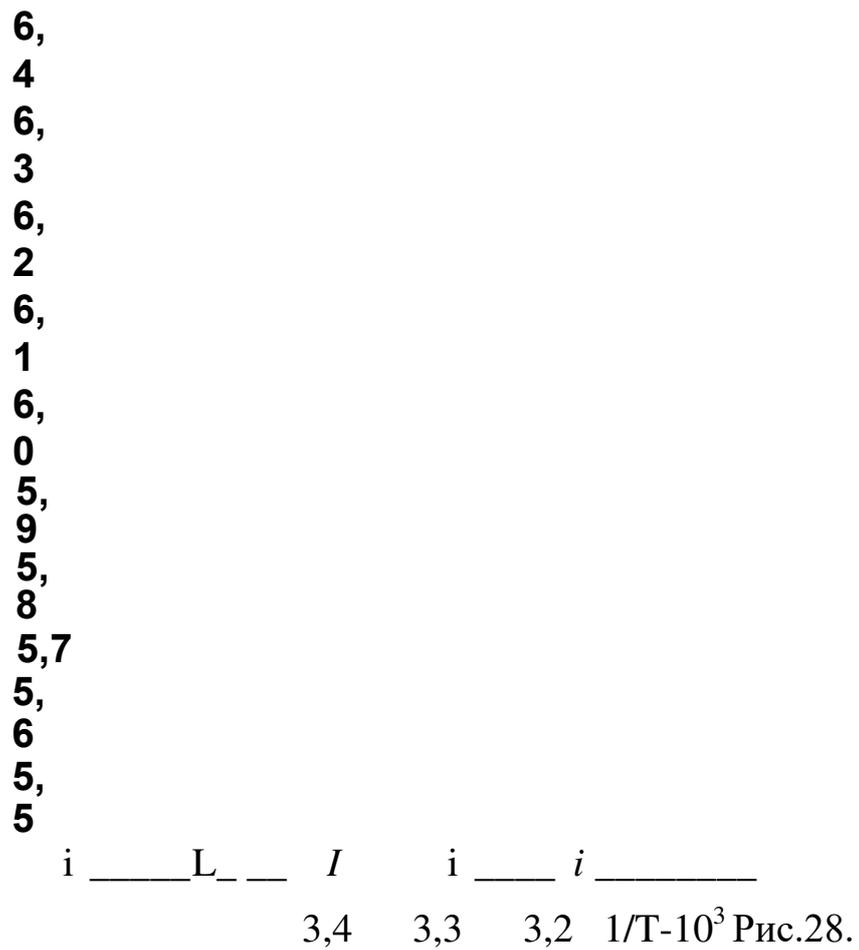
ПО	HCl	1	56,6	61,7
		2	59,8	62,5
		3	60,3	63,4
		4	59,6	64,9
130	HCl	1	51,5	58,7
		2	52,3	60,5
		3	55,8	66,8
		4	53,2	61,5
100	H ₂ SO ₄	1	41,2	53,4
		2	43,4	55,6
		3	47,8	58,9
		4	44,2	56,8
ПО	H ₂ SO ₄	1	47,6	63,9
		2	52,8	65,9
		3	56,9	68,0
		4	54,6	66,5
120	H ₂ SO ₄	1	67,7	72,8
		2	к 70,9	73,6
		3	71,4	77,9
		4	70,7	76,0
130	H ₂ SO ₄	1	62,6	69,8
		2	63,4	71,6
		3	66,9	74,5
		4	64,3	72,6

12

i



Зависимость степени полиэтерификации ПАК с изопропиловым спиртом от времени реакции при различных температурах, °С: 100, ПО, 120, 130



Зависимость I_g скорости реакции от температуры для полиэтерификации ПАК с изопропиловым спиртом Из рис.28, видно, что прямолинейной зависимости логарифма скорости реакции от обратной величины температуры, соблюдается уравнение Аррениуса и найденное значение энергии активации реакции равна 51,5 кДж/моль.

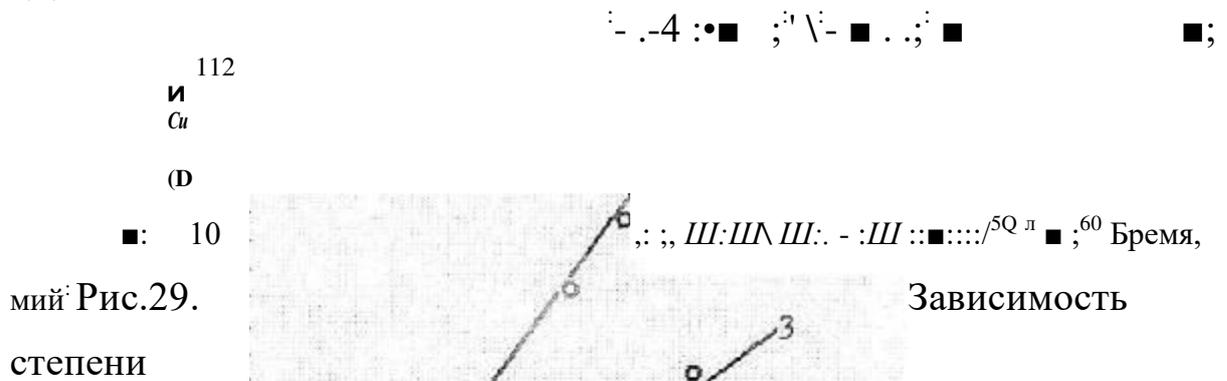


Рис.29. Зависимость степени

полиэтерификации ПАК с изоамиловым спиртом от времени реакции
при различных температурах, °С: 100, 110, 120, 130

82

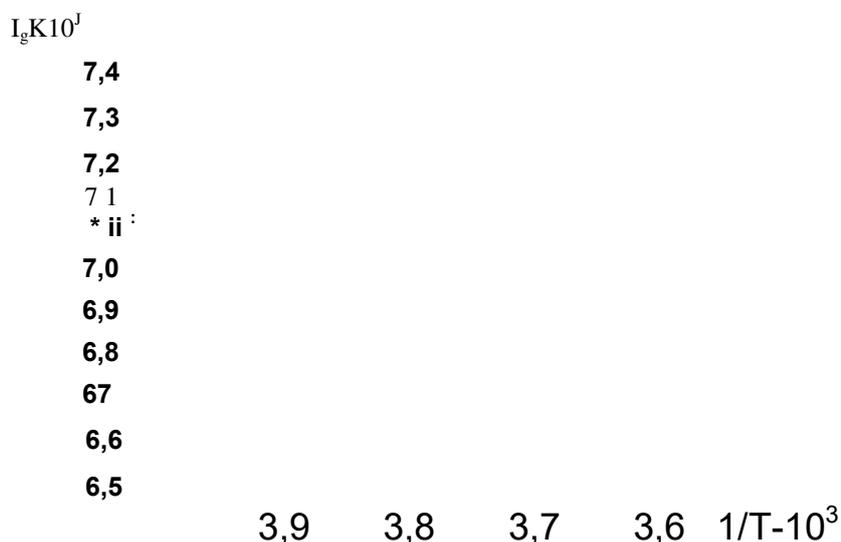


Рис.30. Зависимость $\lg k$ скорости реакции от температуры для полиэтерификации ПАК с изоамиловым спиртом

Из рис.30, видно, что прямолинейной зависимости логарифма скорости реакции от обратной величины температуры, соблюдается уравнение Аррениуса и найденное значение энергии активации реакции равна 62,8 кДж/моль.

При изучении влияния температуры на скорость этерификации установлено, что с увеличением температуры скорость реакции повышается. Найденное графическим способом значение энергии активации реакции этерификации равно (кДж/моль): для ПАК:ЭС=42,28; ПАК:ИПО51,5; ПАК:ИАС=62,8; ПАК:АО32,9; ПАК:ППС=21,5, где ЭС=этиловый спирт; ИПС=изопропиловый спирт; ИАС=изоамиловый спирт; АОаллиловый спирт; ППС=пропаргиловый спирт.

Таким образом, комплексным исследованием кислотного гидролиза отхода волокна нитрон, изучением процесса получения полиэфиров на основе синтезированной ПАК с различными спиртами выявлении оптимальные условия их синтеза. Проведенные исследования позволяют

разработать совместную технологическую схему гидролиза отхода волокна нитрон и производстве на их основе полиэфира (рис.31).

Технологический процесс производства полиэфира на основе продукта гидролиза отхода волокна нитрон состоит из следующих 2-х стадий: А. Лопасной реактор (1) снабженный с нагревательной индукционной рубашкой и обратным холодильником (3), через загрузочный люк загружаем вторичный измельченный отход волокна нитрон (ОВН). После этого через мерник (1) загружаем H_2SO_4 необходимой концентрации при комнатной температуре ($18\pm 0,5$)°С. Холодильник (3) подключаем в положение обратно. После добавления H_2SO_4 включается мешалка и нагрев. При постоянном перемешивании доводим температуру до $130\pm 0,5$ °С и выдерживается при этой температуре в течение 6 часов. Затем в змивик реактора подается холодная вода для понижения температуры реакционной массы до 30°С при постоянном перемешивании.

Б. К полученному продукту гидролиза ОВН не останавливая мешалку реактора добавляется через люк рассчитанное количество необходимого спирта, холодильник переключается в положение «прямо» и реакционную массу нагревают до 60°С в течение 20 мин и поддерживается заданная температура в течение 40 мин. Выделяющуюся поликонденсационную воду и непрореагировавшие мономеры отводятся в приемник 5. После полной отгонки поликонденсационной воды, реакционную массу охлаждаем до комнатной температуры и сушили в вакуум сушильном шкафу до постоянной массы. Далее сухой полиэфирной продукт направляется в дробильную машину и затем на упаковку.

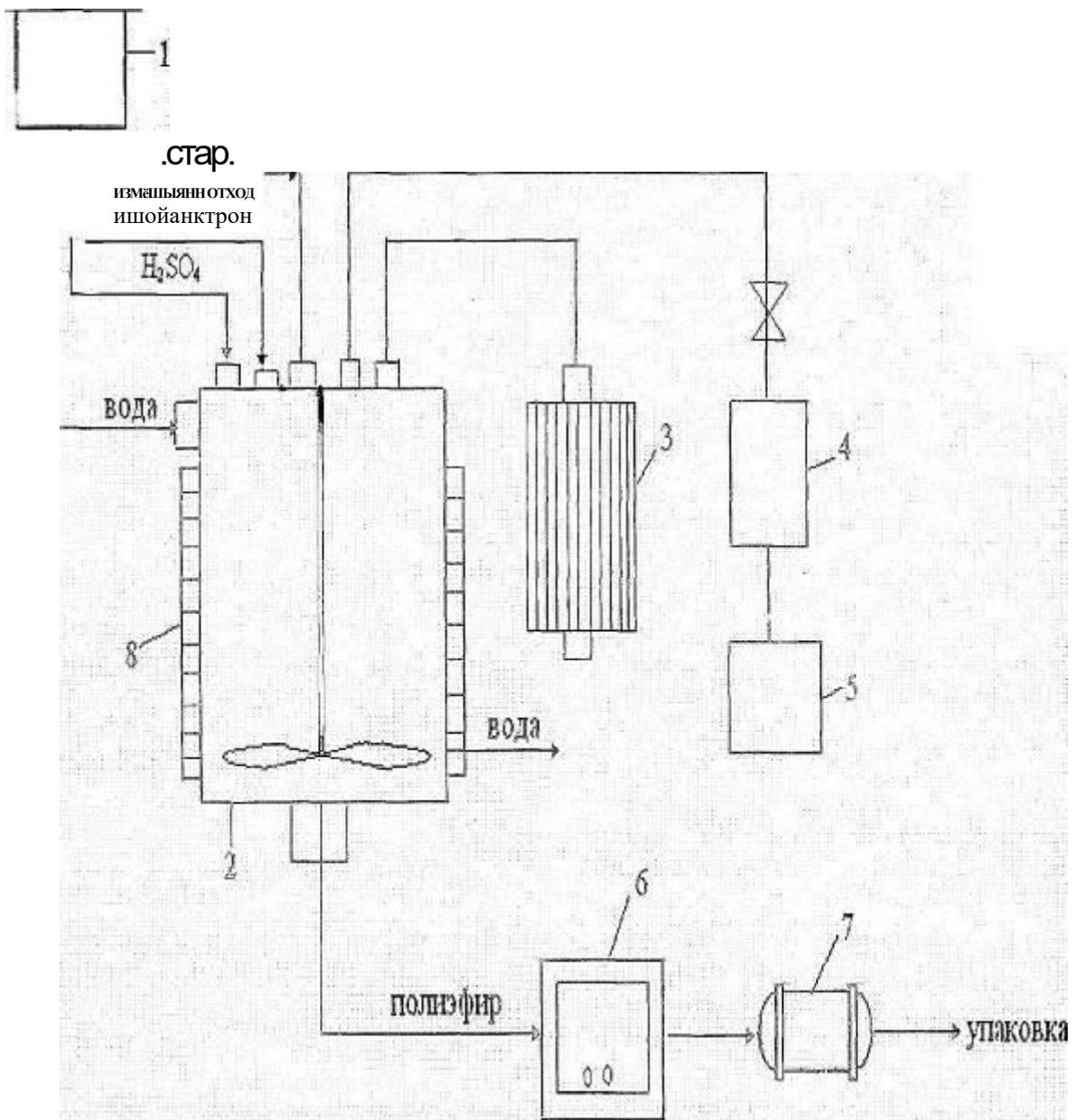


Рис.31. Технологическая схема гидролиза отхода волокна нитрон и производства на их основе полиэфиров. 1-мерник; 2-лопасная мешалка; 3-холодильник; 4-водоотделитель; 5-приёмник; 6-вакуум сушильная камера; 7-измельчитель; 8-нагревательная индукционная рубашка

3.2.1. ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРОВ ПОЛИЭФИРОВ

Молекулярные массы и степень полидисперсности относятся к основным характеристикам высокомолекулярных соединений, так как физические и химические свойства полимеров находятся в прямой зависимости от размера их молекул, построенных по определенному типу. Поэтому, определение молекулярной массы и полидисперсности полимеров имеет важное практическое значение. Молекулярные массы новых полимеров определяются с помощью абсолютных методов. Среди абсолютных методов исследования полимеров в настоящее время широкое применение получил седиментационный анализ или метод аналитического ультрацентрифугирования [1-5]. Существует два основных подхода к определению молекулярной массы полимеров на ультрацентрифугах: в первом случае измеряется скорость седиментации макромолекул в растворе (скоростная седиментация), в другом - перераспределение молекул при равновесии (равновесная седиментация). Первая, скоростная седиментация - наиболее простой и доступный метод седиментационного анализа полимеров. Преимуществом этого метода является высокая чувствительность получаемых в опыте параметров к степени неоднородности полимера по молекулярным массам, при этом можно получить количественные данные о степени полидисперсности, рассчитать константу седиментации и молекулярную массу макромолекул, связанных с конформационными изменениями формы. Определение молекулярной массы полимеров во многих случаях недостаточна для оценки полной молекулярной характеристики полимеров. Для решения данной задачи обычно проводится препаративное фракционирование полимеров, т.е. полимер разделяется на множество узких фракций, для которых определяются свойства, структура и молекулярно-массовое распределение (ММР). Поэтому для определения молекулярной массы, а также для оценки

молекулярно-массовых характеристик синтезированных в работе полиэфиров была проведена их фракционирование методом дробного осаждения [5-6]. Сущность данного метода сводится к выделению более высокомолекулярной части образца из раствора при нарушении термодинамического равновесия путем ступенчатого изменения состава растворителя добавлением осадителя. Для разделения образцов полиэфиров на фракции были приготовлены 2 % растворы ПЭА, ПИПА и ПИАА в толуоле и добавлением определенного количества осадителя - ацетона в растворы полимеров каждый образец был разделен на 5 фракций. Полученные фракции полимеров были высушены в вакууме до постоянной массы и определены массовые доли каждой фракции в образце полимера. В таблице 9 приведены массовые доли фракций выделенных методом дробного осаждения.

Измерение вязкости разбавленных растворов полимеров наиболее часто употребляется для определения молекулярной массы и размеров линейных полимеров [7]. При определении молекулярной массы полимеров методом скоростной седиментации требуется комбинирование характеристической вязкости и константы седиментации. Поэтому в работе были определены характеристические вязкости ($[\eta]$) фракций полиэфиров в растворе толуола. Вязкость растворов полимеров измеряли с помощью капиллярного вискозиметра с висязчим уровнем типа Уббелюде. На рис 32 приведена зависимости η_{sp}/C от C для фракций ПЭА в толуоле.

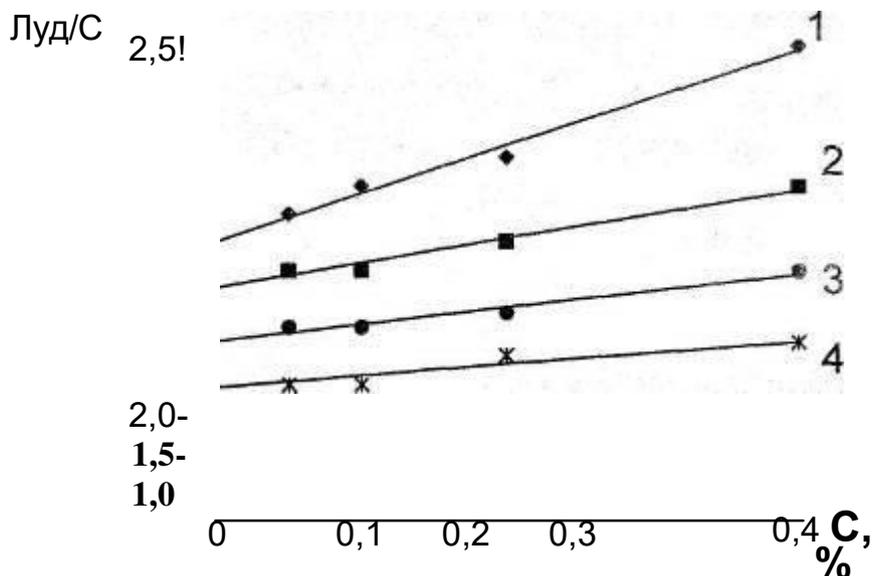


Рис.32. Зависимость η_{sp}/c от C для фракций ПЭА; 1, 2, 3, 4, 5-соответствуют номерам фракций. $T=25^\circ\text{C}$

Значения характеристических вязкостей $[\eta]$ растворов полученные экстраполяцией зависимости η_{sp}/c от C к нулевой концентрации растворов фракций ПЭА, ПИПА и ПИАА приведены в таблице 9.

Таблица 9

Значения массовых долей фракций и их характеристической вязкости для ПЭА, ПИПА и ПИАА

№ фрак.	ПЭА		ПИПА		ПИАА	
	Масс доля фрак. %	$[\eta]$ дл/г	Масс доля фрак. %	дл/г	Масс доля фрак. %	$[\eta]$ дл/г
1	8,10	1,80	10,60	1,95	6,50	2,1
2	20,40	1,66	18,70	1,76	21,60	1,79
3	37,60	1,46	35,40	1,58	32,50	1,52
4	22,30	1,32	30,20	1,36	27,10	1,30
5	11,60	1,08	5,10	1,10	12,30	1,05

Седиментационные исследования фракций полимеров проводили на аналитической ультрацентрифуге MOM 3180 (Венгрия) с использованием одно- и двух- секторных кювет, с высотой вкладыша 12 мм, при 298К. Скорость вращения ротора составил 50000 об/мин. Для определения коэффициента седиментации (S) готовили растворы полимеров с концентрацией 0,15; 0,20; 0,25 и 0,30 г/дл и определяли скорость смещения границы между чистым растворителем и раствором полимера (пика градиента кривой) в зависимости от времени t. Коэффициент седиментации S определяли по уравнению [2]:

$$S = \frac{\ln(X_2/X_1)}{\omega^2(t_2 - t_1)}$$

где, X_1 и X_2 "положения" границ седиментации соответственно в моменты времени t_1 и t_2 , ω^2 -угловая скорость.

При центрифугировании растворов полимера смещение границы седиментации (X) имело прямолинейный характер от времени центрифугирования (t). Это показывает, что при заданной скорости вращения ротора (50000 об/мин) эффектов искажающих получаемых данных не наблюдаются. На рис. 33 приведена зависимость смещение границы седиментации X от времени центрифугирования t раствора ПЭА.

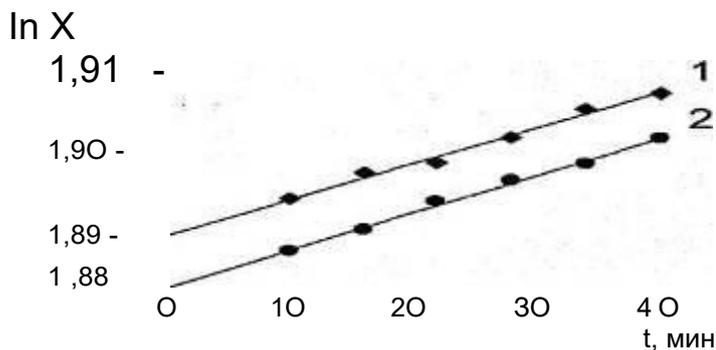


Рис.33. Зависимость $\ln X$ от времени центрифугирования t; 1 и 2 концентрация полимера в растворе 0,25 и 0,20 г/дл соответственно

На основании полученных данных, экстраполяцией значений коэффициента седиментации к бесконечному разбавлению были рассчитаны коэффициент седиментации (S) для каждой фракции полимеров. На рис. 34 показана концентрационная зависимость величины uL для исследованных фракций ПЭА.

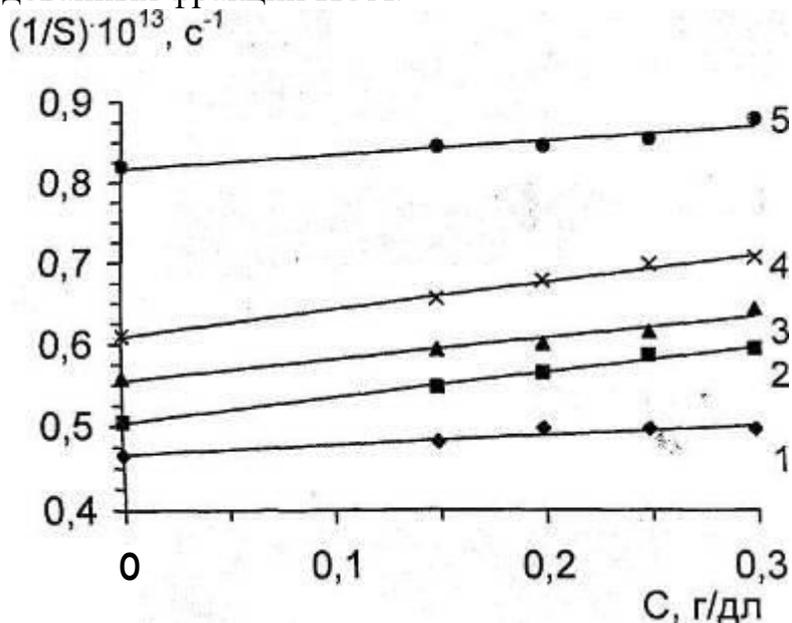


Рис.34. Зависимость константы седиментации фракций ПЭА в толуоле от концентрации раствора полимера; 1, 2, 3, 4, 5-соответствуют номерам фракций. $T=25^{\circ}\text{C}$

Из рис.34, видно, что зависимость $1/S$ от C может быть представлена

линейным уравнением вида:

$$\frac{1}{S} = \frac{1}{S_0} (1 + k_s C)$$

Поэтому значение константы седиментации (S_0) для изученных фракций получали линейной экстраполяцией $1/S$ к бесконечному разбавлению. Значения констант седиментации определенные для фракций ПЭА, ПИПА и ПИАА в толуоле приведены в таблице 10.

Значения констант седиментации и молекулярной массы для фракций ПЭА, ПИПА и ПИАА в толуоле

№ фракц.	ПЭА		ПИПА		ПИАА	
	$S_o \cdot 10^{13}$	$M \cdot 10^4$	$S_o \cdot 10^{13}$	$M_{S7} \cdot 10^4$	$S_o \cdot 10^{13}$	$M \cdot 10^4$
1	2,15	10,42	2,00	9,16	2,18	9,82
2	1,98	8,82	1,95	8,02	1,78	7,85
3	1,79	7,14	1,82	6,85	1,70	5,91
4	1,64	5,91	1,44	4,51	1,44	4,16
5	1,22	3,44	1,15	2,97	1,20	2,81

Комбинация данных седиментационных и вискозиметрических измерений, как известно, позволяет рассчитать* значения молекулярной массы (M), пользуясь соотношением Флори-Манделькерна [1,2]:

где: L^{\wedge} -число Авогадро; η_0 -вязкость растворителя; ρ -плотность растворителя; o -удельный парциальный объём полимера; $[\eta]$ -его характеристическая вязкость в данном растворителе; S_o -константа седиментации; Φ и P -параметры, зависящие от гидродинамических взаимодействий звеньев. Отношение Φ^{13}/P практически постоянно для линейных полимеров и обычно принимается равным $2,5 \cdot 10^{16}$ [1-3]. Полученные значения среднегидродинамических молекулярных масс M_{STI} для всех фракций ПЭА, ПИПА и ПИАА представлены в таблице 3. Эти данные были использованы для определения констант K и a уравнения Марка-Куна-Хаувинка. На рис. 35. исходя из данных таблицы 2, в логарифмическом масштабе приведена зависимость характеристической вязкости от молекулярной массы ПЭА в толуоле.



Рис. 35. Зависимость $[rj]$ фракций ПЭА от молекулярной массы
 Как видно из рис. 35., в исследованной области молекулярных масс

точки удовлетворительно следуют линейной зависимости. На рис. 36 и 37 приведены зависимости характеристических вязкостей и коэффициентов седиментации от молекулярной массы для ПИПА и ПИАА в толуоле.

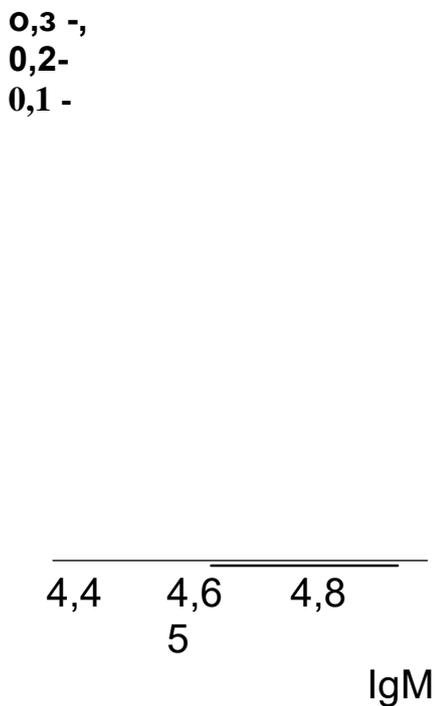


Рис.36. Зависимость $[rj]$ фракций ПИПА от молекулярной массы

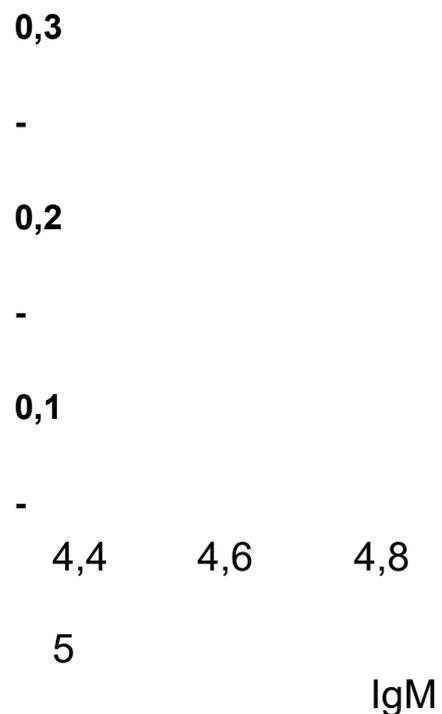


Рис.37. Зависимость $[rj]$ фракций ПИАА от молекулярной массы

По графику $\lg[r] \sim \lg M$ можно рассчитать константы в эмпирическом уравнении:
 где K и a - постоянные для ряда полимергомологов в определенном растворителе.

Для исследуемых полимеров методом наименьших квадратов рассчитаны значения K и a в толуоле которые имеют следующий вид:

$$\text{для ПЭА: } [\eta] = 0,764 \cdot K \cdot M^{-0,51}$$

$$\text{для ПИПА: } M = 1,530 \cdot 10^4 \cdot M^{0,53}$$

$$\text{для ПИАА: } \eta = 2,534 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,56}$$

Как известно, что высокомолекулярные соединения, как природные, так и синтетические содержат набор макромолекул разной длины, разделения которых по массам представляет большую трудность вследствие малой разности в физических свойствах полимергомологов. Фракционирование образца полимера позволяет решить эту задачу, при этом, образец разделяется на несколько фракций с различными молекулярными массами и определенными весовыми содержаниями. В этом случае распределение по молекулярным массам внутри этого образца полимера можно представить графически, в виде весовой интегральной кривой распределения, т.е. кривой зависимости суммарной весовой доли всех фракций от их молекулярной массы. Так как, для качественного сравнения ММР разных полимеров интегральные кривые мало наглядны, во многих случаях используют другой способ графического изображения ММР - в виде дифференциальных кривых массового распределения. Дифференциальные кривые массового распределения получают дифференцированием интегральных кривых. Одним из самых распространенных методов построения кривых ММР является метод Шульца [4], в котором интегральную кривую распределения получают

путем проведения кривой через точки на графике зависимости молекулярной массы от кумулятивной массовой доли,

На основании полученных данных по фракционированию растворов и используя их найденные средние молекулярные массы для ПЭА, ПИПА и ПИАА построены интегральные и дифференциальные кривые ММР. На рис. 34 приведена интегральная и дифференциальная кривые ММР ПЭА.

1 ; 0

■

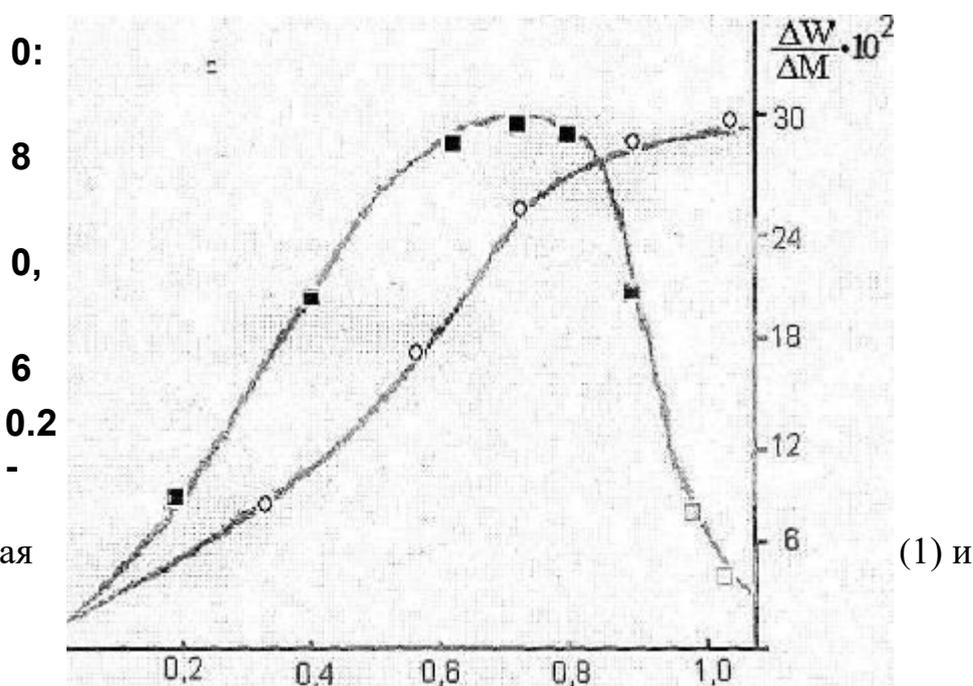


Рис. 38.
Интегральная

(1) и

дифференциальная (2) кривые ММР ПЭА.

Как видно из представленных данных кривые зависимости от молекулярной массы, т.е. ММР для ПЭА имеет унимодальный характер. Средняя молекулярная масса нефракционированного ПЭА определенного по уравнению Марка-Куна-Хаувина составил 70500. На рис.39 и 40 приведены интегральные и дифференциальные кривые ММР для ПИПА и ПИАА.

Интегральные (1,2) и дифференциальные (3,4) кривые ММР для ПИПА и ПИАА. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые ММР ПИПА.

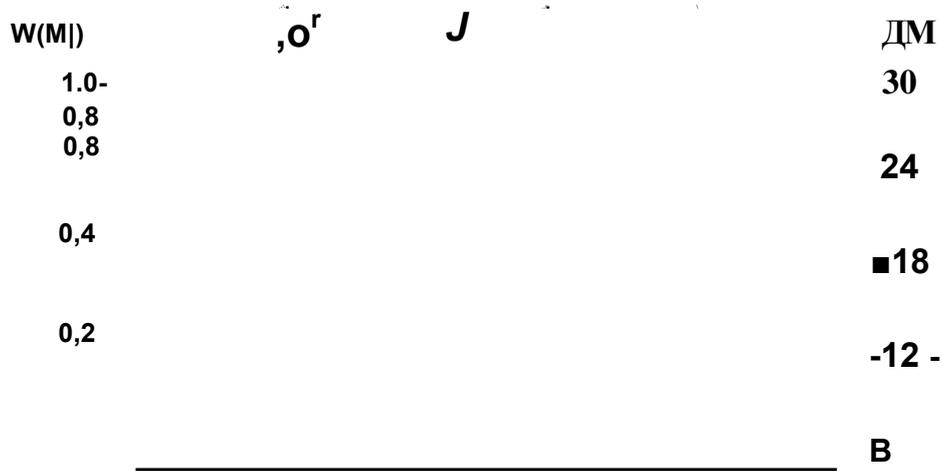
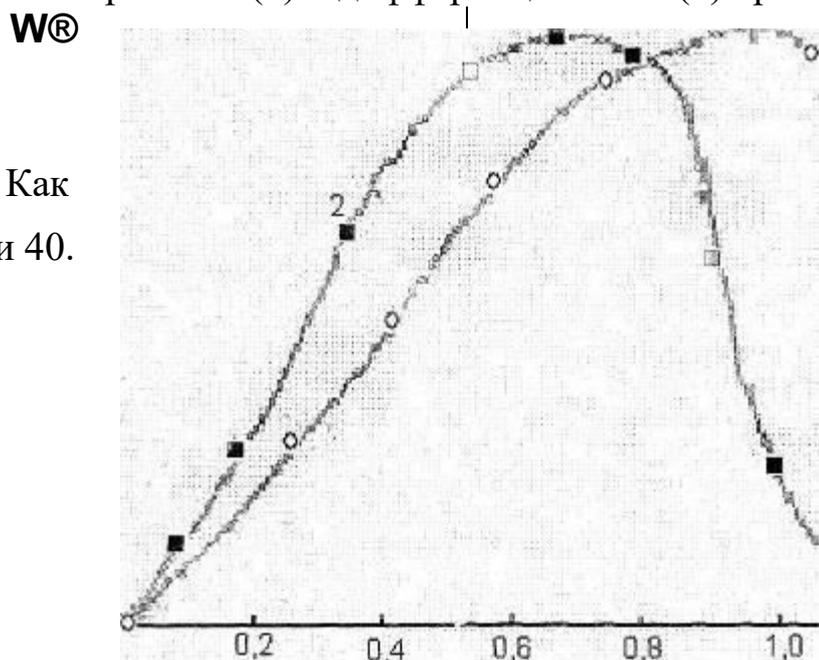


Рис.39. Интегральная (1) и дифференциальная (2) кривые ММР ПИАА.



30:
-24:
-6
ВИДНО, ИЗ

Рис.40. Как
рис.39 и 40.

дифференциальные кривые для ПИПА и ПИАА также имеют унимодальный характер. Средние молекулярные масса

ПИПА и ПИАА определенные ' по Хаувина равны к 71250 и 75402 соответственно.

исследованием растворов ПЭА, ПИПА и ПИАА в [етодом вискозиметрии и седиментации определены **зависимости** [ту от молекулярной массы полимера. Методом наименьших квадратов рассчитаны значения K_d и a в уравнении Марка-Куна-Хаувинка для исследованных полимеров, которая позволяет по значению характеристической вязкости раствора рассчитать среднюю молекулярную массу полимера. Построением ММР и расчетом показателя полидисперсности показано, что полученные полимеры имеют узкую ММР.

3.3. ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ДИЗЕЙНОГО ТОПЛИВО И СИНТЕЗИРОВАННЫХ ПОЛИЭФИРОВ

Объектами исследования в данной работе служили дизельное топливо Бухарского нефтеперерабатывающего заводе. Были анализированы летние марки этих товарных дизельных топлив.

Одно из важнейших требований к качеству дизельного топлива- легкая прокачиваемость при различных температурах окружающей среды. Это качество определяется плотностью и вязкостью топлива. Плотность и вязкость исследованных дизельных топлив приведены в табл 3.8. Как видно этой таблицы плотность дизельных топлив 90% выше, чем 10%. По кинематической вязкости при 20°C дизельное топливо соответствует требованиям 305-85, так как вязкость летних марок должна быть в диапазоне 3-6 мм /с. Вязкость и плотность определяют процессы испарения и смесеобразования в дизеле. Низкая плотность и вязкость обеспечивают

лучшее распыливания топлива, что улучшает .. сгорание. С повышением плотности и вязкости растет диаметр капель, ухудшается полное их сгорание, увеличивается удельный расход топлива, растет

дымность продуктов сгорания. Слишком низкая вязкость топлива ведет к повышенному износу плунжерных пар форсунок, слишком высокая ухудшает фильтрацию топлива и затрудняет работу топливных насосов.

Таблица 11

Исследование физико-химические свойства дизельного топлива
Бухарский НПЗ

Дизельное топливо по фракционному составу:	Плотность, г/см ³	Кинематическая вязкость при 20°С, мм ² /с	Динамическая вязкость при 20°С, мПа·с
10	0,818	5,12	3,67
50	0,826	5,57 -	4,21
90	0,845	6,18	5,32

Оптимальная вязкость дизельного топлива с точки зрения распыливания и прокачиваемости должна быть 3-6 мм²/с при 20°С. Поскольку для приборов системы питания дизельное топливо служит одновременно смазывающей жидкостью, то использование топлива с вязкостью меньше указанных значений недопустимо. В противном случае возрастает износ плунжерных пар, а также снижается коэффициент подачи топлива в камеру сгорания из-за увеличения утечек топлива через зазоры прецизионных пар. При росте вязкости с 3 до 8 мм²/с коэффициент подачи топлива повышается на 15-16%.

При повышении вязкости дизельное топливо хуже проходит через топливные фильтры, что способствует снижению подачи топлива и падению мощности. Распыливание топлива ухудшается с повышением вязкости за счет образования крупных капель, хотя глубина их проникновения в среду сжатого воздуха увеличивается.

Физико-химические характеристики нефтепродуктов зависят от их углеводородного состава, поэтому определен состав дизельных топлив методом ИК-спектроскопического анализа.

В ИК-спектрах дизельных топлив летних марок имеются характерные полосы поглощения в областях 1377, 1467, 2850-2960 см^{-1} , которые свидетельствуют о преобладании в составе топлив насыщенных парафинистых соединений с группами CH , CH_2 и CH_3 . В спектре также имеется интенсивная полоса поглощения при 721 см^{-1} , принадлежащая группам CH_2 длинных неразветвленных парафинистых цепочек (рис.41).

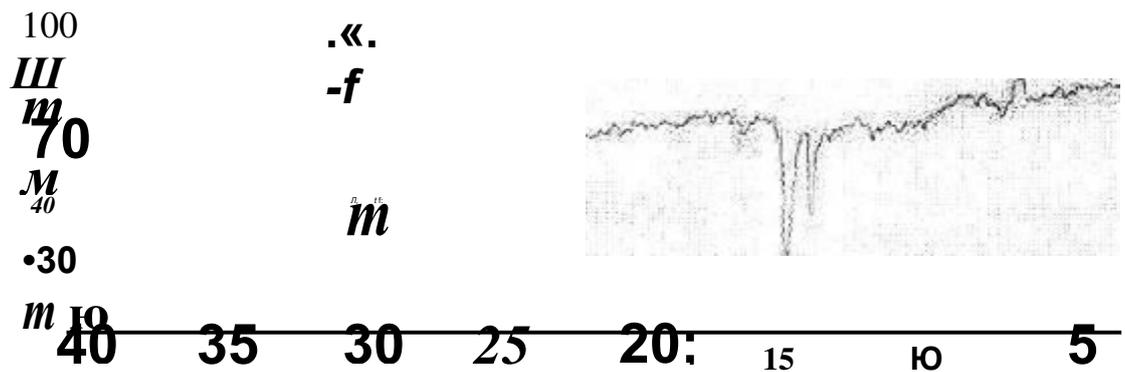


Рис.41. ИК-спектра дизельного топлива Бухарский НПЗ

Таким образом, результаты ИК-спектроскопического анализа свидетельствуют о том, что в составе дизельного топлива Бухарского НПЗ имеются насыщенные парафинистые соединения, что объясняется низкой плотностью и вязкостью данного дизельного топлива.

В настоящее время в состав дизельных топлив вводятся различные низкомолекулярные депрессанты. С целью улучшения эксплуатационных

показателей дизельных топлив в их состав вводятся специальные присадки-депрессанты. В последнее время для дизельных топлив применяются полиэфирные депрессанты, что объясняется с их ряд достоинствами, как рациональный расход депрессанта, отсутствие миграции, летучести, вротевания и токсического действия.

Среди большого числа высокомолекулярных депрессорных присадок существенное место занимают полиэфирные, благодаря широкому диапазону свойств, позволяющих снизить температуру застывания высозастывающих нефтепродуктов. Важными эксплуатационными характеристиками дизельного топлива являются его низкотемпературные свойства, характеризующие подвижность топлива при отрицательной температуре. В дизельном топливе содержатся растворенные парафиновые углеводороды, которые при понижении температуры кристаллизуются. Низкотемпературные свойства оцениваются по значениям температуры помутнения и застывания [106].

Синтезированные полиэфирные полиэтилакрилат (ПЭА), полиизопрпилакрилат (ПИПА), полиизоамилакрилат (ПИАА), полиаллилакрилат (ПААК), полипропаргилакрилат (ППА) на основе синтезированной полиакриловой кислоты растворяют в диметилформамиде для приготовления растворов различной концентрации (от 0,001 до 0,1 %мас) и добавляют в базовое дизельное топливо [107].

Исследовано влияние природы синтезированных депрессорных присадок на температуру застывания дизельного топлива. Сравнение полученных данных с депрессорной активностью известной присадки SAPiio (Великобритания) показало, что указанные депрессорные присадки по-разному влияют на температуру застывания , дизельного топлива (табл.12).

синтезированных депрессорных присадок на температуру
застывания дизельного топлива

Присадка	Концентрация, % масс.	Температура застывания, °С
ПЭА	0,1	-17 -
	0,01	19 -
	0,001	14
ПИПА	0,1	-21
	0,01	-26
	0,001	-17
ПИАА	0,1	" -23 -
	0,01	27
	0,001	-18
ПААК	0,1	-18
	0,01	-21
	1	-15
ППА	0,1	-21
	0,01	-25
	1	-18
SAP по (эталон)	0,1	-20
	0,01	-22
	1	-17

Видно, что полиэтилакрилат понижает температуру застывания дизельного топлива на 9°С, полиизопропилакрилат на 16 °С, полиизоамилакрилат на 17 °С, а полиаллилакрилат с концентрацией 0,01% до 21°С, т.е. на 11°С, полипропаргилакрилат с концентрацией 0,01% до 25 °С, т.е. на 15°С. Оценка депрессорных свойств синтезированных

полиэфирных соединений ■ на основе ПАК показала, что депрессорная • активность растёт с увеличением углеводородного радикала.

Результатами исследований установлено, что если этиловый эфир ПАК при концентрации 0,1% масс снижает температуру застывания дизельного топлива до -17°C , то ее изопропиловый эфир при концентрации 0,1-0,001% масс снижает ее до -21°C и -17°C , а полиэфир на основе изоамилового спирта при этих концентрациях снижает до $-23-18^{\circ}\text{C}$.

Оценка депрессорной активности синтезированных эфирных соединений на основе синтезированной полиакриловой кислоты показала, что депрессорная активность растёт с увеличением неопределённости соединений. Так, если этиловый эфир полиакриловой кислоты при концентрации 0,1% масс снижает температуру застывания дизельного топлива до -17°C , то аллиловый эфир полиакриловой кислоты при концентрации 0,1-0,01% масс до -18°C и -21°C снижает соответственно.

В дизельных топливах, полученных из парафинистых нефтей, содержатся значительное количество н-алканов (15-30%), обладающих более высокой температурой кристаллизации, чем все остальные углеводороды топлива. Это является причиной образования в топливах при низких температурах твердой фазы (парафиноотложений), что вызывает большие осложнения при заправке, пуске и работе дизелей в условиях низких температур [109].

Для определения низкотемпературных свойств дизельного топлива, проведены ряд исследований. Низкотемпературные свойства дизельного топлива которые относятся к основным параметрам являются одним из важнейших показателей для оценки его температуру застывания (T_3), температуру помутнения (T_n) и предельной температуры фильтруемости (T_f). Также низкотемпературные свойства, дизельного топлива характеризуются подвижностью топлива при отрицательной температуре. Температура помутнения - это температура, при которой меняется фазовый

состав топлива, так как наряду с жидкой фазой появляется твердая. При этой температуре топливо в условиях испытания начинает мутнеть. При помутнении дизельное топливо не теряет текучести. Размеры кристаллов таковы, что они проходят через элементы фильтров тонкой очистки, образуя на них тонкую парафинистую пленку. Нарушение подачи топлива из-за его помутнения возможно при пуске и прогреве дизеля. Для обеспечения нормальной эксплуатации двигателя необходимо, чтобы температура помутнения дизельного топлива была ниже температуры окружающего воздуха. При понижении температуры растущие кристаллы парафиновых углеводородов образуют пространственную решетку, внутри ячеек, которой находятся жидкие углеводороды топлива. При температуре застывания топлива кристаллическая структура настолько упрочняется, что топливо теряет текучесть и приобретает студнеобразный вид. Для обеспечения нормальной работы дизельного двигателя необходимо, чтобы температура застывания топлива была на 8-12°C ниже температуры окружающего воздуха. Для определения низкотемпературных свойства дизельное топлива используются различные физические методы [ПО]. В работе использован анализ для определения температуры помутнения и застывания дизельное топливо, по указанной выше методике (табл 13).

Диметилформамидные растворы синтезированных полиэфиров полиэтилакрилата (1); полиаллилакрилата (2); полипропаргилакрилата (3); полшзопропилакрилата (4); полиизоамилакрилата (5) различной концентрации (от 0,5 до 0,1% масс) добавлены в базовое летнее дизельное топливо. Результаты испытаний показали, что добавление в дизельное топливо полиэфиров: (1) - позволило понизить температуру с -10°C до -17°C, (2)-примерно в два раза, (3) - с -12°C до -21°C. При этом лучшими

РЯТУР
Л ТТ ТРРЯ ТУРНЬМИ) и СТШЙСЮ Я МИ 1
полиизоамилакрилатных эфиров. 102

Таблица 13

Влияние природы синтезированных полиэфирных присадок на
низкотемпературных свойства дизельных топлив
1-ПЭА, 2-ПААК, 3-ППА, 4-ПИПА, 5-ПИАА

Кол-во присадки, мг	Кол-во дизтоплива, л	Температура помутнения, °С					Температура застывания, °С					Предельная температура фильтруемости, °С				
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
25	5	-5	-6	-7	-8	-8	-10	-10	-12	-13	-14	-5	-6	-6	-6	-7
20	5	-5	-6	-7	-8	-9	-10	-13	-12	-15	-16	-6	-7	-7	-8	-8
15	5	-6	-7	-6	-9	-9	-11	-14	-14	-17	-17	-7	-8	-7	-8	-9
10	5	-7	-8	-7	-9	-10	-13	-15	-16	-18	-19	-8	-8	-9	-9	-10
5	5	-5	-7	-6	-8	-10	-17	-18	-21	-21	-23	-11	-	-11	-11	-12

Вначале необходимо было установить совместимость присадок с дизельным топливом, т.е. растворимость. При исследовании экспериментов в 100 мл дизельного топлива вводились присадки в 0,1% раствора толуола (100 мг). В зависимости от природы депрессора и температуры проведения экспериментов наблюдалась различная их растворимость. С повышением температуры дизельного топлива растворимость присадок увеличивается причем, кривые растворимости имеют разные характеристики в зависимости от присадок. Синтезированные присадки хорошо растворяются в органических растворителях, таких как бензол, толуол, диметилформамид, диметилсульфоксид и др.

Влияние совместимости на фильтруемость топлив определяли коэффициентом фильтруемости (K_{ϕ}), характеризующим присутствие в топливе всех видов загрязнений. Норма на коэффициент фильтруемости позволяет ограничить содержание поверхностно-активных веществ, механических и других примесей, которые закупоривают поры бумажных фильтров и мешают работе топливной аппаратуры дизелей. В соответствии с ГОСТ 305-82 коэффициент фильтруемости не должен превышать 3.

Коэффициент фильтруемости дизельных топлив проводили по ГОСТ 19006-73 с различной концентрацией присадок ПЭА, ПИПА, ПИАА, ПААК и ППА.

Результаты опытов показали, что коэффициент фильтруемости дизельных топлив при концентрации присадки ППА 0,25% превышает предельно допустимое значение, а с присадкой ПААК-находится в пределах допустимого (табл.3.10).

Таблица 14

Влияние концентрации депрессоров ПЭА, ПИПА, ПИАА, ПААК и ППА на коэффициент фильтруемости дизельного топлива

Наименование полиэфиров	Концентрация депрессора, С, %							
	0,1	0,2	0,5	1	1,5	- 2	2,5	3
ПЭА	1,2	1,3	1,4	1,4	1,5	1,6	1,7	1,8
ПААК	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4	1,5	1,6	1,7
ППА	1,1	0,9	1,3	1,4	1,5	1,5	1,8	1,9
ПИПА	1,3	1,6	1,7	2,0	2Д	2,2	2,5	2,6
ПИАА	1,5	2,0	2,3	2,6	2,8	2,9	3,0	3,0

Из таблица 14 также видно, что при повышение концентрации депрессора ПААК коэффициент фильтруемости увеличивается и при С=3% Кф составляет 1,7 а ПЭА 1,8.

Также, в данной работе изучено влияние природы синтезированной присадки на вязкость дизельного топлива [111]. Характеристиками вязкостно-температурных свойств служат кинематическая вязкость, определяемая в капиллярных вискозиметрах, и динамическая вязкость, измеряемая при различных градиентах скорости сдвига в ротационных вискозиметрах, (табл 15)..

Влияние природы синтезированных полиэфиров на вязкостные свойства дизельного топлива

Вязкость	Синтезированные полиэфиры				
	ПЭА	ПААК	ППА	ПИПА	ПИАА
Кинематическая вязкость при 20°C, мм ² /с	5,5	4,8	4,0	4,3	4,1
Динамическая вязкость при 20°C, мПас,	4,7	4,1	3,4	3,6	3,5

Полиэфиры на основе изоамилового спирта также проявили высокую депрессорную способность, понизив температуру застывания дизельного топлива до -1°C.

Дизельное топливо с содержанием различных количеств полиэтилакрилата, полиаллилакрилата, полипропаргилакрилата, полиизопропилакрилата, полиизоамилакрилата было подвергнуто полному анализу в соответствии с требованиями действующего стандарта на дизельное топливо (табл. 16.)

Из таблицы 16. видно, что физико-химические свойства изученных дизельных топлив полностью отвечают требованиям стандарта и имеют улучшенные низкотемпературные характеристики: температуру застывания и температуру помутнения.

Таким образом, синтезированы и изучены температурные и физико-химические характеристики депрессорных присадок на основе синтезированной полиакриловой кислоты с насыщенным и ненасыщенными спиртами (адлиловый и пропаргиловый). С помощью синтезированных депрессорных присадок достигнуто снижение температуры застывания дизельного топлива в среднем на 10-17°C с доведением ее значения до минус 20-27°C, что вполне достаточно для использования дизельного топлива в регионах с умеренным климатом. Полученные результаты показывают, что с увеличением депрессорной

активности в ряду полиэфиров ПЭА₉ ПААК, ППА депрессорная активность растет с увеличением неопределенности полученных соединений [113].

Таблица 16

Физико-химические свойства дизельного синтезированных полиэс		топлива] з присутствии шров				
Наименование показателей	Норма по Dst 989:20 01 Дизельное топливо	ПЭА	ПААК	ППА	ПИПА	ПИАА
	без присадки	с присадкой				
Цетановое число	45	49	54	56	57	57
Фракционный состав: 50% перегоняется при температуре не выше °С 96% перегоняется при температуре °С	280	255	258	258	257	256
	360	353	356	354	355	355
Кинематическая вязкость при 20°С: кв. мм/с (сСТ)	3,0-6,0	5,5	4,8	4,0	4,3	4,1
Температура застывания °С не выше	-10	-17	-21	-25	-26	-27
Температура помутнения °С не выше для умеренной климатической зоны	-5	-8	-9	-10	-И	-12
Массовая доля серы в топливе: % не более	0,2	0,18	0,16	0,15	0,15	0,15
Содержание водорастворимых кислот и щелочей	отсутствует					
Концентрация фактических смол: мг на 100 см ³ топлива не более	40	37	33	28	27	27
Кислотность: мг, КОН на 100 см ³ топлива не более	5	отсутствует				
Йодное число: г йода на 100 г топлива не более	6	5,2	4,0	3,5	4,2	3,7
Зольность % не более	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001
Коксуемость: 10%-ный остаток не более	0,02	0,018	0,015	0,01	0,012	0,011
Коэффициент фильтруемости не более	3	2,6	2,0	1,5	1,4	1,4
Содержание механических примесей не более	отсутствует					
Содержание воды, % масс						
Плотность при 20°С: кг/м ³ , не более	860	845	838	830	829	828

Результаты проведенных испытаний показали, что синтезированных депрессорные присадки могут быть использованы для снижения температуры застывания летних сортов дизельных сортов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. На основе местных вторичных материальных ресурсов из волокна нитрон методом гидролиза синтезирована полиакриловая кислота. Изучением концентрации серной кислоты, температуры и продолжительности реакции гидролиза установлено, что структура и свойства продуктов реакции гидролиза зависят от концентрации серной кислоты и температуры.

2. Синтезированы сложные эфиры этерификацией продукта гидролиза полиакрилонитрила с этанолом, 2-пропанолом, 2-метил-1-бутанолом, 2-пропен-1-олом, 2-пропин-1-олом. Изучено влияние различных факторов: природы и концентрации катализатора, продолжительности процесса, соотношения исходных компонентов. С использованием таких классических методов анализа, как ИК-спектроскопия, парамагнитный резонанс, потенциометрия установлены их структуры и физико-химические свойства.

3. Вискозиметрическим способом исследованы вязкостные свойства разбавленных растворов синтезированных полиэфиров и седиментационным методом определено значение их молекулярных масс, найдены значения K и a использованием формулы Марка-Куна-Хаувинка.

4. Изучены депрессорные свойства синтезированных полиэфиров и установлено, что полученные соединения обладают различной депрессорной активностью. С помощью синтезированных полиэфиров достигнуто снижение температуры застывания летнего дизельного топлива в среднем на $10-17^{\circ}\text{C}$ доведением ее значения до минус $20-27^{\circ}\text{C}$, что

вполне допустимо для использования дизельного топлива в климатических условиях нашего региона. , .

5. Показано, что с ростом длины спиртового радикала эфира увеличивается депрессорная активность. Установлено, что депрессорная активность коррелируется с исходной температурой застывания прямогонного дизельного топлива, причем, чем ниже эта температура, тем выше степень депрессорной активности присадки.