

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

БЕКНАЗАРОВ ҲАСАН СОЙИБНАЗАРОВИЧ

**ЯНГИ ОЛИГОМЕР АНТИОКСИДАНТ ВА КОРРОЗИЯ
ИНГИБИТОРЛАРИНИ МАҲАЛЛИЙ ХОМ АШЁЛАРДАН ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИ**

**02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги
материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент шаҳри – 2016 йил

Докторлик диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата докторской диссертации
Contents of the abstract of doctoral dissertation

Бекназаров Ҳасан Сойибназарович Янги олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини маҳаллий хом-ашёлардан олиш технологияси.....	3
Бекназаров Ҳасан Сойибназарович Технология получения новых олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии на основе местного сырья	29
Beknazarov Khasan Soyibnazarovich Technology of the receiving new oligomer antioxidants and inhibitor corrosions on the bases of local raw materials	53
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	76

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
14.07.2016.Т.08.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

БЕКНАЗАРОВ ҲАСАН СОЙИБНАЗАРОВИЧ

**ЯНГИ ОЛИГОМЕР АНТИОКСИДАНТ ВА КОРРОЗИЯ
ИНГИБИТОРЛАРИНИ МАҲАЛЛИЙ ХОМ АШЁЛАРДАН ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИ**

**02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги
материаллар технологияси
(техника фанлари)**

ДОКТОРЛИК ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ

Тошкент шаҳри – 2016 йил

Докторлик диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида 28.04.2016./В2016.2.Т107 рақам билан рўйхатга олинган.

Докторлик диссертацияси Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.
Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз) Илмий кенгаш веб саҳифаси (www.tkti.uz) ва «Ziyonet» таълим ахборот тармоғида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:	Джалилов Абдулахат Турапович кимё фанлари доктори, профессор
Расмий оппонентлар:	Мухамедиев Мухтар Ганиевич кимё фанлари доктори, профессор Қодиров Тўлқин Жумаевич техника фанлари доктори, профессор Ашуrow Нигмат Рустамович техника фанлари доктори, профессор
Етакчи ташкилот:	Тошкент давлат техника университети

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги 14.07.2016.Т.08.01 рақамли Илмий кенгашнинг 2016 йил «___» _____ соат ___ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz.)

Докторлик диссертацияси билан Тошкент кимё-технология институти Ахборот ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақами билан рўйхатга олинган). (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871)244-79-20).

Диссертация автореферати 2016 йил «___» _____ куни тарқатилган.
(2016 йил «___» _____ даги №___ рақамли реестр баённомаси).

С.М. Туробжонов
Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш
раиси, т.ф.д., профессор

А.С. Ибодуллаев
Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш
илмий котиби, т.ф.д., профессор

Г. Раҳмонбердиев
Фан доктори илмий даражасини берувчи илмий кенгаш
ҳузуридаги илмий семинар раиси, к.ф.д. профессор

КИРИШ (Докторлик диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Ҳозирги вақтда жаҳоннинг кимё ва нефть-кимё саноати ривожланган мамлакатларида металллар коррозияси натижасида етказиладиган зарар ишлаб чиқариладиган металллар йиллик миқдорининг 20 фоизини ташкил қилади. Ишлаб чиқаришни янада кенгайтириш режалари ва ишлаб чиқарувчи ташкилотларнинг модернизация қилинишида ўз-ўзидан полимер материаллари ва металлларнинг хизмат қилиш доирасини ошириш муаммоси келиб чиқмоқда¹.

Республикамиз мустақилликка эришгандан кейинги йилларда қишлоқ хўжалигида, маиший хизмат ва ишлаб чиқаришда ишлатилувчи металл трубаларни коррозиядан асраш бўйича кенг қамровли тадбирлар амалга оширилиб, бу йўналишда, жумладан, сифатли ингибиторлар ишлаб чиқариш, уларни коррозияга қарши курашишда ва полимер материалларининг эксплуатацион даврини узайтиришда қўллашда муайян натижаларга эришилди.

Бугунги кунда жаҳонда ингибиторларни ишлаб чиқаришда ҳозирги кунда асосий хом ашё сифатида пиридин асослари, қуйи ва юқори молекулали бирикмаларнинг аминлари ва оксиаминлари, синтетик ёғ кислоталари, юқори молекулали спиртлар, хинолин асослари, имидазолинлар, тиомочевина ва уротропин ҳосилалари, фосфор тутган бирикмалар ҳамда синтетик каучук ишлаб чиқаришда ҳосил бўлган қўшимча маҳсулотлар, коксокимё ва нефть кимё маҳсулотлари ишлатилади. Шу мақсадда ингибитор ва антиоксидантларнинг янги турларини яратиш бўйича кўпгина илмий-тадқиқот ишлари олиб борилмоқда. Қўлланилаётган ингибиторларга бўлган талабнинг ўсиб бориши, етакчи технологияларга асосланган универсал ингибиторларни яратиш мақсадга мувофиқлигини кўрсатади. Келтирилган муаммоларни ҳал қилишда янги хомашёлар ва нанотехнологиялар асосида талаб этилган хусусиятларга эга бўлган олигомер таркибли ингибиторларни олиш технологиясини яратиш ва ишлаб чиқариш долзарб муаммолардан ҳисобланади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «Ўзбекистон Республикасининг саноатини ривожлантириш устунлари тўғрисидаги» ва 2009 йил 12 мартдаги ПҚ-1072-сон «Кимё саноати корхоналарини модернизация қилиш, техник ва технологик қайта жиҳозлаш дастури тўғрисида»ги қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимёвий технология ва нанотехнология» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

¹ Ивановский В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования // Журнал Инженерная практика. 2010. №6. –С. 4-14.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи².

Антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини синтез қилиш ва амалиётга жорий қилишга йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий тадқиқот марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, University of Arizona (США), Aston University (Англия), Slovak University of Technology (Словакия), Chonnam National University (Корея), Technical University of Lodz (Польша), Indian School of Mines (Индия), Universidade de São Paulo – USP (Бразилия), Yunnan University (Хитой), Southwest Petroleum University (Хитой), Х.М. Бербекова номли Кабардино-Балкар давлат университетида, (Россия), Қозон давлат технология университетида (Россия), Тошкент кимё-технология институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Антиоксидантлик ва ингибирлаш хусусиятларига эга бўлган махсулотлар олиш ва амалиётга қўллашга оид жаҳонда олиб борилаётган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан, қуйидаги илмий натижалар олинган: ПВХ нинг термик деструкциясида Irganox Е ишлаб чиқаришда қўлланилган (Словакия технология университети, Словакия); янги полимер антиоксидантлар олиш технологияси яратилган (Chonnam National University, Корея); 1,2,2,6,6-пентаметилпиперидин ва винилацетат асосида антиоксидантлар яратилган ва полимерларнинг фотостабилизациясида қўлланилган (Universidade de São Paulo – USP, Бразилия); триазол ҳосилалари пўлатлар учун коррозия ингибиторлари сифатида қўлланилган (Yunnan университети, Хитой); имидазолин ва унинг ҳосилалари ишлаб чиқилган ва пўлатни ингибирлашда қўлланилган (Southwest Petroleum University, Хитой); янги азот- ва фосфортутган антиоксидантлар олиш технологияси ишлаб чиқарилган (Х.М. Бербекова номли Кабардино-Балкар давлат университети, Россия); янги азот- ва фосфортутган антиоксидантлар ва коррозия ингибиторлари яратилган ва амалиётга жорий қилинган (Қозон давлат технология университети, Россия).

Дунёда полимерларнинг барқарорлигини ошириш ва металлари коррозиядан ҳимоялаш бўйича қатор, жумладан, қуйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб борилмоқда: таркибида азот-, фосфор- ва олтингугурт тутган ингибиторларнинг янги авлодини яратиш; антиоксидант ва коррозия ингибиторларини олиш усулларини такомиллаштириш; азот- ва фосфортутган бирикмаларнинг ингибирлаш хусусиятларини аниқлаш; махсус хоссага эга бўлган таркибида азот- ва фосфортутган фрагментли антиоксидант ва коррозия ингибиторларининг янги турларини олиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Дунёда антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини синтез қилиш ва яратиш ҳамда уларнинг хоссаларини ўрганиш бўйича Н.М. Эмануэл, Г.Е. Заиков, Ю.А. Шляпников, А.Т. Джалилов, О.С. Махсумова, А. Икрамов, З.А. Таджиходжаев, Х.И. Акбаров, М.Г. Мухамедиев, З.З. Мирвалиев, А.К. Микитаев, Н.А.

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи: <https://www.aston.ac.uk/>; <https://www.arizona.edu/>; <https://www.stuba.sk/>; <https://web.chonnam.ac.kr/en/>; <https://www.p.lodz.pl/ru/>; <https://www.ismdhanbad.ac.in/student/placement/>; <https://www.usp.br/>; <https://www.ynu.edu.cn/english/>; <https://en.swpu.edu.cn/>; <https://www.kbsu.ru/> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

Мукменева, Е.Н. Черезова, М.М. Мурзаканова, С.Ю. Бухаров, Kamal Afzali., Sumit Kumar., Hegazy M.A., Lin Wang ва бошқаларнинг илмий тадқиқот ишлари асосий ўрин тутди.

Антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини олиш технологиясини ривожланишидаги асосий йўналишлари азот, олтингугурт ва фосфор тутган органик бирикмалар асосидаги маҳсулотларга йўналтирилган. Бундан ташқари, мавжуд ингибиторларни кимёвий ўзгартириш орқали янги самарали алкил(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)фосфон кислотаси ва уларнинг металл комплекслари, алкил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридин, алкил[поли(этиленокси)]фосфорил хинолин тузлари асосидаги ингибиторларни олиш бўйича ишлар амалга оширилган.

Илмий ва амалий ишланмаларнинг замонавий тарзда юксалиши полимерларнинг барқарорлигини ошириш ҳамда металлларни коррозиядан ҳимоялашда ишлатиладиган янги олигомер таркибли антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини синтез қилиш ва уларни яратиш йўлидаги тадқиқотларни амалга ошириш долзарб ҳамда илмий-амалий аҳамиятга эга ҳисобланади.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг XIII №5-05 «Маҳаллий хом-ашёлар асосида янги самарали антиоксидантлар яратиш ва уларни полиэтиленнинг термик ва термооксидланиш деструкциясини тўхтатишда қўллаш» (2006 й.) ва XIII №12-06 «Маҳаллий хом-ашёлар асосида янги самарали олигомер коррозия ингибиторларини ишлаб чиқиш ва қўллаш» (2007 й.) мавзусидаги хўжалик шартномалари ҳамда “Ўзкимёсаноат” АЖ қошидаги Тошкент кимё-технология илмий тадқиқот институтининг илмий-тадқиқот ишлари режасининг А12-005 «Маҳаллий хом-ашёлар асосида янги самарали коррозия ингибиторларини олиш ва уларни қўллаш» (2015-2017 йй.) мавзусидаги амалий лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади таркибида азот, фосфор ва олтингугурт тутган олигомерлардан кўп функцияли антиоксидантлар, коррозия ингибиторлари олиш технологияларини ишлаб чиқишдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

полимерлар барқарорлигини оширувчи ҳамда металллар коррозияси жараёнидаги реакцияларда ингибирловчи сифатида иштирок этадиган таркибида бир қанча актив марказли бирикмалар олишнинг оптимал шароитларини аниқлаш;

синтез қилинган олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларининг физик-кимёвий хоссаларини ва тузилишини аниқлаш;

олинган қўшимчаларнинг полимер ва металл маҳсулотларининг физик-кимёвий ва механик хоссаларига таъсирини аниқлаш;

маҳаллий хом-ашёлар асосида таркибида азот-, олтингугурт- ва фосфор тутган фрагментли олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини олиш ва қўллаш технологияларини яратиш.

Тадқиқотнинг объекти госсипол, эпихлоргидрин, аллил бирикмалар, мочеви́на ва мела́мин аддукти, аммоний дигидроортофосфат, формалин, полиэтилентерефталатнинг деструктив маҳсулотлари, диметилтерефталат ва полиэтиленполиамин.

Тадқиқотнинг предмети госсиполнинг олигомерли ҳосилалари, полиметиленди(тио)амидофосфатлар, ди(тио)амидофосфатлар ва эпихлоргидрин олигомерлари, диметилтерефталат билан полиэтиленполиамин олигомерлари ва поликапролакта́м асосидаги композициялари.

Тадқиқот усуллари. Диссертацияда УБ-, ИҚ- ва ^1H ЯМР-спектроскопия, дифференциал термик, масс-хроматография ва элемент таҳлиллари усулларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

госсиполнинг олигомер таркибли ҳосилалари, полиметиленди(тио)-амидофосфатлар, эпихлоргидрин билан ди(тио)амидофосфатлар олигомерлари ва диметилтерефталатнинг полиэтиленполиамин билан олигомерлари асосидаги органик кимёвий қўшимчаларнинг физик-кимёвий хоссалари ва тузилиши аниқланган;

олинган N-, S- ва P-сақловчи олигомер ингибиторларининг полимер материаллар ва металл маҳсулотларининг физик-кимёвий ва механик хоссаларига таъсири аниқланган;

госсипол асосида синтез қилинган олигомерли антиоксидантларнинг эффективлиги фенол асосидаги ишлаб чиқаришда кенг қўлланиладиган антиоксидантлар билан таққосланган ва уларнинг сифат ва миқдор таъсири ва кимёвий боғлардаги фарқлари асосланган;

олинган олигомер таркибли коррозия ингибиторларининг металлларда хлорид ва сульфид кислота муҳитларидаги ингибирлаш хоссалари аниқланган;

металларни коррозиядан ҳимояловчи олигомер таркибли коррозия ингибиторларини ҳамда полимерлар барқарорлигини ошириш учун антиоксидант маҳсулотларини олиш технологиялари яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси.

госсиполнинг эпихлоргидрин ва аллилтутган бирикмалар билан олигомер таркибли антиоксидантларини олиш усули ишлаб чиқилган;

таркибида азот, олтингугурт ва фосфор сақловчи олигомер коррозия ингибиторларини олиш технологияси яратилган;

олинган олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторлари полимер композициялари ва сув айланма металл трубалар барқарорлигини ҳамда эксплуатацион хоссаларини ошириши кўрсатилган;

маҳаллий хом-ашёлар асосида олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини олиш ва уларни қўллаш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги. Синтез қилинган бирикмаларнинг тузилиши ва таркиби замонавий физик ва кимёвий усуллардан фойдаланилганлиги ва олинган натижалар ишлаб чиқариш амалиётига мослиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти маҳаллий хом-ашёлар: госсипол, мочевина, тиомочевина, аммонийортофосфат, полиэтилентерефталат диамидлари иштирокида янги олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини олиш усуллари, синтезнинг оптимал шароитлари таклифлари, антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларининг ингибирловчи хоссалари фаоллигини ошириш қонуниятлари ва янги ингибирловчи қўшимчалар олишда қўллаш билан изоҳланади.

Тадқиқотнинг амалий аҳамияти госсипол, мочевина, тиомочевина, аммонийортофосфат, полиэтилентерефталат диамидлари асосида олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторлари ишлаб чиқиш; уларни полимер материаллари барқарорлигини оширишда ва сув таъминоти тизимларида ҳамда айланма сувларда, шунингдек, полимер маҳсулотлари ишлаб чиқариш, нефть ва газ кимёси саноатларида қўллаш; қўлланилган олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини олиш ва уларни қўллаш технологияларини ишлаб чиқишга хизмат қилади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Олигомер таркибли антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини олиш ва уларни синтез қилиб олиш технологияси ва қўлланилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

антиоксидант хоссасига эга бўлган олигомер стабилизаторни олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (IAP 04208, 2010). Мазкур ихтирога патерт юқори самарага эга бўлган антиоксидант олиш имконини беради;

олигомер коррозия ингибиторини олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (IAP 03969, 2009). Мазкур ихтирога патент металллар коррозиясини олдини олиш имконини беради;

занглаш олигомер ингибиторини олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (IAP 03613, 2008). Мазкур ихтирога патент металлларни занглашдан ва юзасида тузларни йиғилишининг олдини олиш имконини беради.

Ишлаб чиқилган олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторлари «Ўзкимёсаноат» АЖ корхоналарида полимер материалларини барқарорлигини оширишда ва сув айланма системаларида коррозияга қарши жорий этилган («Ўзкимёсаноат» АЖ нинг 2016 йил 10 майдаги 05-1522/М-сон маълумотномаси). Полимер композицияларида қўлланиладиган ингредиентни олигомер антиоксидантга алмаштириш ва сув қувурларини химоя қилиш 7 % ортишига эришилган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари қуйидаги илмий-амалий анжуманларда, жумладан, «Нефть ва газни қайта ишлашнинг долзарб муаммолари» Республика илмий-техник анжуманида (Бухоро, 2009); «Ўзбекистон Республикаси мустақилик йилларида тоғ-кон металлургия соҳасида техника ва технологиянинг перспектив ривожланиши» Республика илмий-техник анжуманида (Навоий, 2011); «Полимерлар

кимёсининг замонавий муаммолари» 7 - Санкт-Петербург ёш олимлар анжуманида (Санкт-Петербург, 2011); «Тоғ-кон металлургия соҳаси замонавий техника ва технологиясининг ривожланиши» VI халқаро илмий-техник анжуманида (Навоий, 2013); «Аналитик кимёнинг долзарб муаммолари» IV Республика илмий-амалий анжуманида (Термиз, 2014); «Кимёвий технологиянинг долзарб муаммолари» Республика илмий-амалий анжуманида (Бухоро, 2014); «Innovation-2014» Халқаро илмий анжуманида (Тошкент, 2014); «Композицион материаллар олишнинг прогрессив технологиялари» Республика илмий-техник анжуманида (Тошкент, 2015); «Олигомерлар-2015» V халқаро олигомерлар кимёси ва физик-кимёси мактабининг анжуманида (Волгоград, 2015); «Полимерлар ва элементорганик бирикмалар кимёси» халқаро анжуманида (Москва, 2014); «Ташкилотларнинг импорт ўрнини босувчи маҳсулотларга ўтишда техника фанларида фундаментал ва амалий тадқиқотлар: муаммо ва ечимлар» илмий-техник анжуманида (Уфа, 2015); «Кимё фанининг долзарб муаммолари ва уни ўқитишдаги инновацион технологиялар» Республика илмий-амалий анжуманида (Тошкент, 2016) мавзуларидаги республика ва халқаро илмий конференцияларда маъруза кўринишида баён этилган ҳамда апробациядан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 37 та илмий иши чоп этилган, шулардан 3 та ихтирога патент, Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг докторлик диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 17 та мақола, жумладан, 7 таси республика ва 7 таси хорижий журналларда нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, олтита боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 200 бетни ташкил этган.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиқ берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг **«Ингибирловчи моддаларни ривожланиш перспективаси ва замонавий ҳолати ҳамда уларни олиш технологияси»** деб номланган биринчи бобида антиоксидантлар, коррозия ингибиторлари ва уларнинг композицияларини синтез қилиш ҳамда қўллаш натижасида бир қатор полимерларнинг деструктив раекциялари механизми ва термооксидланиш ва фотооксидланиш жараёнларини барқарорлаштириш, металлларни занглаш жараёнларини олдини олиш бўйича адабиётлардаги маълумотлари келтирилган. Таркибида азот-, олтингугурт- ва фосфортутган

антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини олиш усуллари, уларнинг хоссалари муҳокама қилинган. Олинган маълумотлардан хулоса қилиш мумкинки, ўрганилган антиоксидантлар ва коррозия ингибиторлари бир вақтнинг ўзида таркибида азот-, олтингугурт- ва фосфортутган маҳсулотлар ичидан излаш истиқболли йўналишлардан бири эканлиги ёритилган.

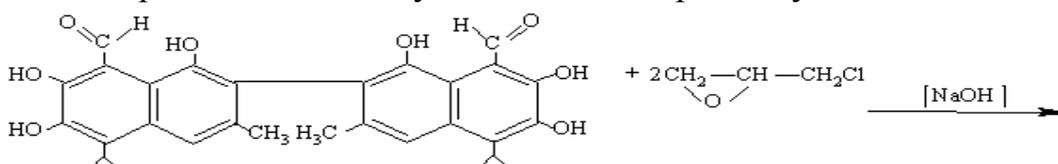
Диссертациянинг «**Олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторлари синтез қилиш технологиясини тадқиқ қилиш ва яратиш**» деб номланган иккинчи бобида, таркибида азот-, олтингугурт- ва фосфортутган антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини синтез қилишнинг кинетик қонуниятлари ва механизми ўрганилган, уларни синтез қилишдаги назарий ва экспериментал тадқиқот натижалари таҳлил қилинган. Реакция механизми ва жараённинг кинетик қонуниятлари ўзига хос хусусиятлар билан боғлиқлигига қарамай, ингибиторлар хоссалари уларни синтез қилиш усуллари билан ҳам боғлиқ эканлиги аниқланган. Юқоридагиларни назарда тутган ҳолда, шундай ингибиторлар синтез қилиш ва жорий қилиш зарурати туғилдики, улар энг минимал концентрацияда полимер материаллар ҳамда пўлат оксидланишини тўхтатиш хусусиятига эга бўлиб, уларнинг керакли физик-кимёвий ва физик-механик хоссаларини сақланиб қолишини таъминлаш хусусиятига эга бўлсин.

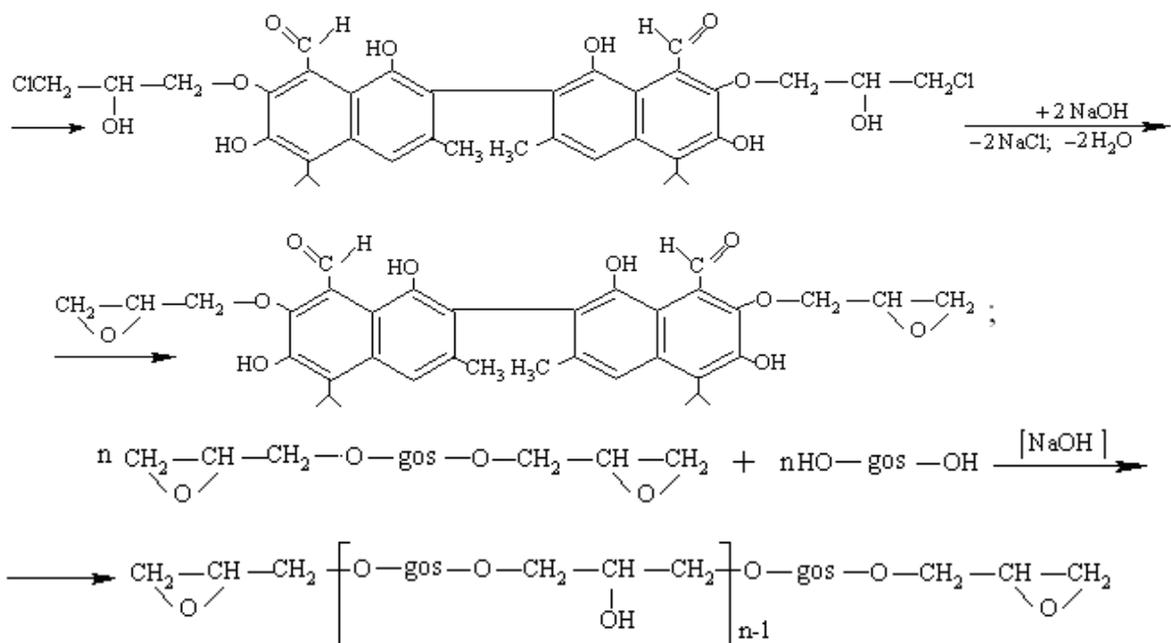
Олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларинининг ҳар хил турларини яратиш мақсадида, таркибида N-, S-, P-тутган кўпфункционали олигомер таркибли антиоксидантлар ва коррозия ингибиторлари олинган ва улар асосида ўндан ортиқ қуйидаги янги маҳсулотлар синтези амалга оширилган: госсиполнинг олигомер таркибли ҳосилалари, полиметиленди(тио)амидофосфатлар, эпихлоргидрин билан ди(тио)амидофосфатлар асосидаги олигомерлар ва диметилтерефталатнинг полиэтилен-полиамин билан олигомерлари.

Барқарорлаштирувчилар орасида госсипол ва унинг ҳосилалари асосий ўрин тутди. Улар бошқа антиоксидантлардан ўзларининг кучли самаралилиги ҳамда полимерларни термо- ва фотодеструкциядан ҳимоялаш хусусияти билан фарқ қилиб туради.

Госсиполнинг эпихлоргидрин билан таъсирлашиш реакциясини тадқиқ қилиши (ГЭХТ). Госсиполнинг эпихлоргидрин билан таъсирлашиш реакциясининг хусусиятлари ўрганилган.

Шунингдек, олигомер антиоксидант синтезини эпихлогидрин эритмасида ишқорий муҳитда олиб бордик. Реакция госсипол молекуласининг 7,7' ҳолатидаги гидроксил гуруҳларининг эпихлоргидриндаги эпоксид гуруҳлари билан ўзаро таъсирлашиши натижасида боради. Реакциянинг бориш схемасини қуйидагича тасвирлаш мумкин:





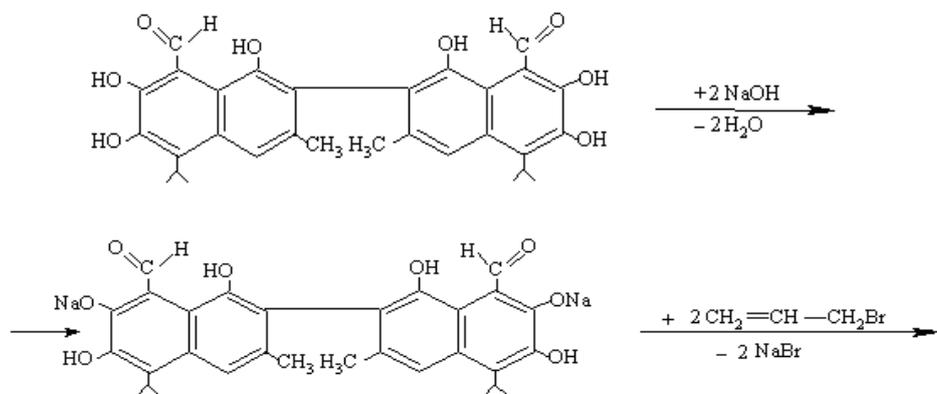
бу ерда gos — госсипол қолдиғи.

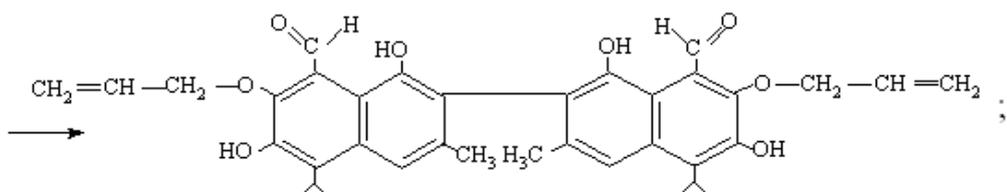
Ҳосил бўлган госсиполнинг диэпоксидли ҳосилалари реакцияга киришмай қолган госсиполнинг гидроксил гуруҳлари билан таъсирлашиши натижасида олигомер таркибли маҳсулотлар ҳосил бўлади. Госсипол билан эпихлоргидриннинг ишқорий муҳитдаги реакцияси натижасида ҳосил бўлган олигомерли маҳсулот қуйидагича тавсифга эга: бир хил таркибли жигарранг кукунсимон модда, ўртача молекуляр массаси 2500-3800 атрофида, таркибида асосий компонентнинг миқдори 99,7% ни, қўшимчалар эса 0,3% ни ташкил қилади.

Бу бирикмаларнинг тузилиши ва таркиби ИҚ-, ¹Н ЯМР-спектрлари ва элемент анализлари асосида аниқланган.

Госсиполнинг аллилгалогенидлар билан таъсирлашиши реакциясини ўрганиши. Юқоридагиларни инобатга олган ҳолда госсипол ва аллилгалогенидлар асосида олигомер антиоксидантлар синтез қилинди.

Госсиполнинг аллилгалогенидлар билан борадиган реакциясининг схемасини қуйидагича тасвирлаш мумкин (аллилбромид мисолида):

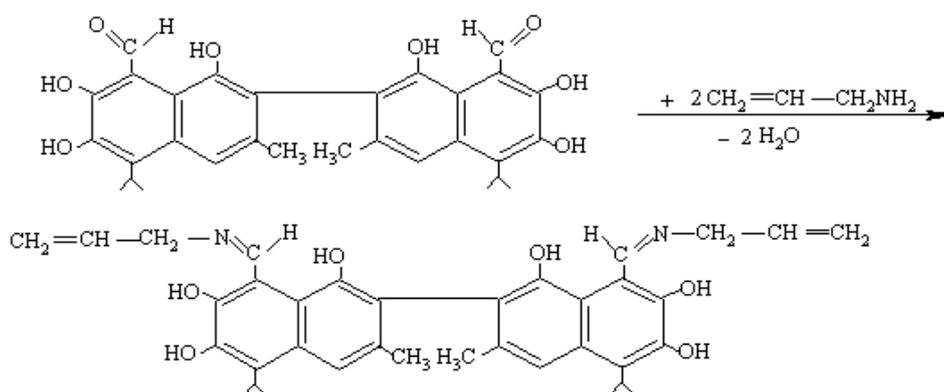




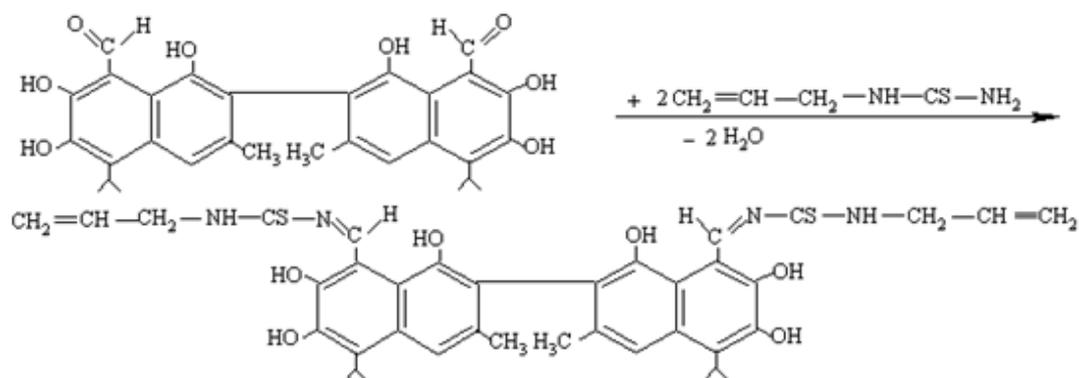
Госсипол билан аллилгалогенидлар асосида синтез қилинган ГАГ олигомерли антиоксидантининг тузилиши ИҚ-, ^1H ЯМР-спектри ва элемент анализ усуллари ёрдамида тасдиқланган.

Госсиполнинг аллиламин ва аллилтиомочевина билан таъсирлашиш реакциясини тадқиқ қилиш. Олигомер антиоксиданлар синтез қилишнинг бошқа усулларида бири бу госсиполнинг аллиламин ва аллилтиомочевина билан таъсирлашиш реакциясидир. Госсиполдаги альдегид гуруҳларининг аллил бирикмалардаги амин гуруҳлари билан таъсирлашиши натижасида Шифф асослари ҳосил бўлади.

Шифф асослари ҳосил қилиши натижасида борадиган реакция тенгламасини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Госсиполнинг аллилтиомочевина билан реакцияси қуйидагича:



Олинган олигомерларнинг (ГАА ва ГАТМ) тузилиши ИҚ-, ^1H ЯМР-спектри ва элемент анализ усуллари ёрдамида тасдиқланган.

Синтез қилинган ГАА ва ГАТМ олигомер антиоксидантларининг ҳосил бўлиш реакциясини ^1H ЯМР-спектроскопияси орқали ўрганилди, унда 11,2-11,7 м.д. ($-\text{CHO}$ гуруҳига таълуқли) сигнал йўқолиши ҳамда 7,6 ва 8,2 м.д. сигналларининг ($-\text{N}=\text{CH}$ гуруҳига таълуқли) ҳосил бўлиши билан аниқланган.

Таркибида азот-, олтингугурт- ва фосфортутган олигомер коррозия ингибиторларини олиниши. Диссертация ишида истиқболли, аммо кам ўрганилган азот-, олтингугурт- ва фосфортутган ИК-1, ИК-2, ИК-3, ИК-4, ИК-5, ИК-6, ИК-7, ИК-8, ИК-9, ИКС-АЭХГ-1 ва ИКС-АЭХГ-2 деб номланган гетерозанжирли олигомер коррозия ингибиторлари синтези кўрсатилган, улар қуйидаги кўп йўналишли хусусиятларга эга: комплекс ҳосил қилиш ва бошқа хусусиятлар.

Юқоридагиларни инобатга олган ҳолда иккиламчи поликапралактамни сирка кислотаси билан ацидолиз қилиб кейин унга мочевина (ИК-1) ва меламина (ИК-2) аддуктларини 118 °С ҳароратда таъсир эттириш йўли билан олигомер таркибли коррозия ингибиторлари синтезини амалга оширдик.

Поликапралактамнинг сирка кислота ва мочевина ҳамда меламина аддуктлари билан таъсирлашиб олигомер ҳосил қилишидаги ҳар хил технологик параметрларнинг таъсири ўрганилди.

Шу билан бирга маҳсулот ҳосил бўлиш унумига эритувчининг таъсири ҳам ўрганилди. Эритувчини кам миқдорда ишлатилганда маҳсулот унуми камайишини кўрсатади ҳамда молекуляр масса ҳам пасайиб кетишига олиб келади. Бу жараёни реакция вақтида бирадикалли актив гуруҳларнинг экранлашиши эҳтилоллиги билан тушунтириш мумкин.

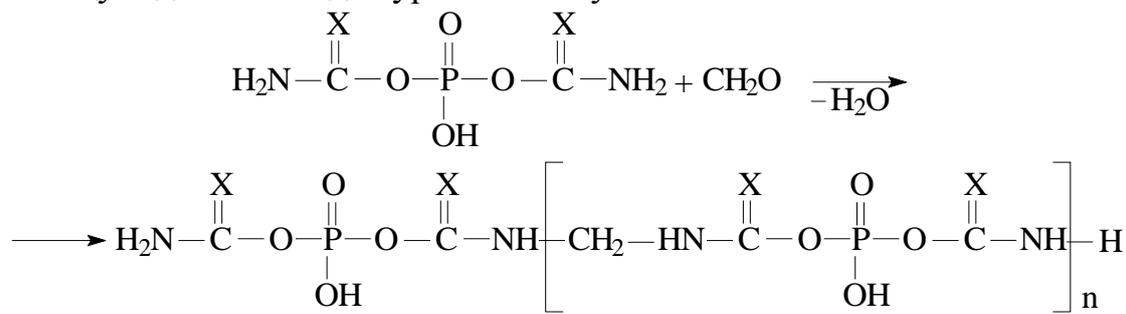
Бундан ташқари диссертация ишида меламина аддуктининг формальдегид билан таъсирлашиши натижасида (ИК-3) олигомер коррозия ингибиторини синтез қилиш жараёни ўрганилган.

Бу реакция жараёнини ҳар хил рН муҳити, ҳарорат ва ҳар хил компонентлар нисбатида ишқорий катализатор иштирокида формальдегиднинг сувли эритмаси ёки параформда (суюқланмада) олиб бордик.

Олинган маҳсулот қуйидаги хусусиятларга эга: бир хил жинсли шишасимон шаффоф кўринишда, учмайдиган, асосий компонент миқдори 99,2 %, қўшимчалари эса 0,8% ни ташкил этади. Зичлиги 1,1821 г/см³.

Кейин эса формалиннинг ди(тио)амидофосфатлар (ИК-4 ва ИК-5) билан поликонденсатланиши натижасида олигомерлар ҳосил қилиш жараёнини ўргандик. Олинган ди(тио)амидофосфатларга керакли миқдордаги формалинни қўшиб, 60°С да сувли эритмада уларнинг поликонденсатланиш жараёни амалга оширдик.

Формальдегиднинг ди(тио)амидофосфатлар билан таъсирлашиш реакциясини қуйидаги схемада кўришимиз мумкин:



бу ерда X – O ва S

Формальдегиднинг ди(тио)амидофосфатлар билан ҳосил қилган маҳсулоти куйидаги кўринишга эга: қаттиқ оқ рангли учмайдиган модда, асосий компонент миқдори 98,7 %, кўшимчалар эса 1,3 % ни ташкил қилади. Ишчи эритма ҳосил қилиш учун уни 50-55% ли эритмаси тайёрланади.

ИК-6 олигомер коррозия ингибиторини олиш учун эса формальдегиднинг сувдаги эритмасини аммоний дигидроортофосфат билан 100°C ҳароратда олиб бордик.

Формальдегид ва аммоний дигидроортофосфат таъсирлашиши натижа-сида ҳосил бўладиган коррозия ингибиторига ҳар хил технологик параметрларнинг таъсирини ўргандик.

Олинган маҳсулот куйидаги кўринишга эга: оқ рангли кукунсимон модда, асосий компонент миқдори 97,6%ни ташкил этади, кўшимчалари эса 2,4 %.

Шу билан бирга ди(тио)амидофосфатлар билан эпихлоргидрин асосида (ИКС-АЭХГ-1 ва ИКС-АЭХГ-2) олигомер коррозия ингибиторлари ҳам синтези амалга оширилган ҳамда водород сульфидли ва кабонат кислотали сувли муҳитлари учун корроия ингибитори сифатида ингибирлаш хусусияти аниқланган.

Таклиф этилаётган бирикма таркибида функциолнал алмашинган фосфор- ва азоттутган бирикмалар мавжуд бўлиб, коррозия ингибиторларига хос фойдали хусусиятларга эгадир.

Димметилтерефталат (ДМТФ) ва полиэтиленполиаминнинг (ПЭПА) поликонденсатланиш реакциясини эса массада ДМТФ : ПЭПА = 1:1 нисбатда 180-200°Cда олиб борилди.

ДМТФ нинг ПЭПА билан поликонденсатланиши натижасида молекуляр оғирлиги ўртача 3000-4000 атофида бўлган полиаминоэфирлар ҳосил бўлишига олиб келади, ҳосил бўлган полиаминоэфирларини коррозия ингибиторлари сифатида қўллаш мумкин.

Пластик чиқиндиларни кимёвий йўл билан қайта ишлаш усули, асосан, бирламчи хусусиятларини йўқотган ва қайта ишланиши қийин ПЭТ чиқиндиларини қайта ишлашга қаратилган. Бу усул кенг қамровли бўлиб, тежамлилик, узлуксиз ва атроф муҳитга зарарсиз қайта ишлаш усуллариандир. Бу усул ёрдамида ПЭТ чиқиндиларини аминолиз йўли билан деполимеризация қилиб терефтал кислотасининг диамиди олиниб улар асосида коррозия ингибиторлари композициялари олинди.

Таркибида азот- ва фосфортутган олигомерлар билан бирга улар асосидаги композициялар ҳам катта аҳамиятга эгадир. Ҳосил қилинган терефтал кислотасининг диамидлари (ПЭТ нинг диэтанолламин (ИК-8) ва триэтанолламинлар (ИК-9) билан ҳосил қилган деструктив маҳсулотлари) билан мочевина аддукти асосида композиция олинди.

Олинган композицияларнинг таркиби ва тузилиши кимёвий ва элемент анализи ҳамда ИҚ- ва УБ-спектроскопия усуллари ёрдамида аниқланган.

Диссертациянинг «Синтез қилинган олигомер антиоксидантларнинг полиэтиленни физик-кимёвий ва технологик хоссаларига таъсирини ўрганиш» деб номланган учинчи бобида, синтез қилинган олигомер

антиоксидантларнинг физик-кимёвий ва оксидланишга қарши хусусиятлари ўрганилган, ҳамда полиэтилен барқарорлигини оширишда «Ирганокс–1010» ва олигомер антиоксидантларининг самарадорлиги таққосланган.

Олигомер антиоксидантларни қўллаш муҳим техник афзалликга эга – улар антиоксидантларнинг учувчанлигини йўқолиши ва ювилиб кетмаслигини таъминлайди. Айрим пайтларда эса полимерларнинг антиоксидантлар билан киришишлигини яхшилайти.

Барча полимерлардаги каби одатдаги ҳароратларда ПЭга кислороднинг таъсири унчалик сезилмайди, лекин озгина миқдорда антиоксидантларни қўшиш унинг хизмат қилиш муддатини чексиз ошириб юборади. Аммо, қуёш ёруғлиги таъсирида полимер маҳсулотлари тез эскиради ва антиоксидантларнинг таъсири ҳам камаяди. Одатда полимерларнинг ёруғлик ва иссиқликка чидамлилигини оширишда қўидаги пигментлар: сажа, темир оксиди ва табиий стабилизаторларни қўшиш орқали яхши натижаларга эришиш мумкин. Бу стабилизаторлар полимерларни ўзининг юза қаватларисиз ҳам ёруғлик таъсиридан асрайди.

Юқорида келтирилганларни назарда тутган ҳолда синтез қилинган олигомерли антиоксидантларнинг термостабилизациялаш хусусиятларини ўргандик. Синтез қилинган ГЭХГ, ГАГ, ГАА ва ГАТМ олигомерларининг эффективлигини ҳозирги кунда кенг тарқалган термостабилизатор “Ирганокс-1010” билан таққослаш орқали баҳоланди.

1-жадвалда стабилизацияланмаган ва стабилизацияланган ПЭ намуналарининг термооксидланиш ва термик деструкция тезлиги тўғрисидаги тажриба натижалари келтирилган. 1-жадвалда келтирилган намуналарнинг деструкция тезлигини таққослаш орқали (бир хил ҳароратда) олинган натижалар бир-бирига яқин эканлигини кўришимиз мумкин. Масалан, стабилизацияланмаган ПЭда термооксидланиш деструкция тезлиги 613К, 623К ва 633К ларда қўидагиларга тенг 0,157, 0,245 ва 0,285 %/мин. бўлса, термик деструкция тезлиги эса 613К, 623К ва 633К ларда қўидагиларга тенг 0,027, 0,104 ва 0,172 %/мин. га тенг. Аммо, стабилизацияланмаган ПЭ термик деструкциясидаги активланиш энергияси термооксидланиш деструкцияси активланиш энергиясидан анча юқори эканлигини кўрсатади. Шу билан биргаликда ПЭ нинг стабилизация қилинган намуналари термик ва термооксидланиш деструкция тезлиги стабилизацияланмаган ПЭ намуналарига қараганда анча кам эканлигини келтирилган натижалардан кўриш мумкин.

Олинган натижалар асосида шуни хулоса қилиш мумкинки, қўлланилган олигомерли антиоксидантлар оксидланишга қарши кучли самарадорликни намоён қилади.

Деструкцияга учраган ПЭ маҳсулотларини таққослаш натижасида антиоксидантларнинг С—С боғлари узилиши жараёнига таъсири катта эканлиги тўғрисида хулоса қилиш мумкин. ПЭ деструкциясидаги барқарорлик критерийсининг асосий сабабчиларидан бири, бу R—In боғларининг ҳосил бўлишидир. Стабилизация қилинмаган намунанинг термик барқарорлиги кузатилганидагидек стабилизацияланган намуналарникидан кам бўлиб чиқди.

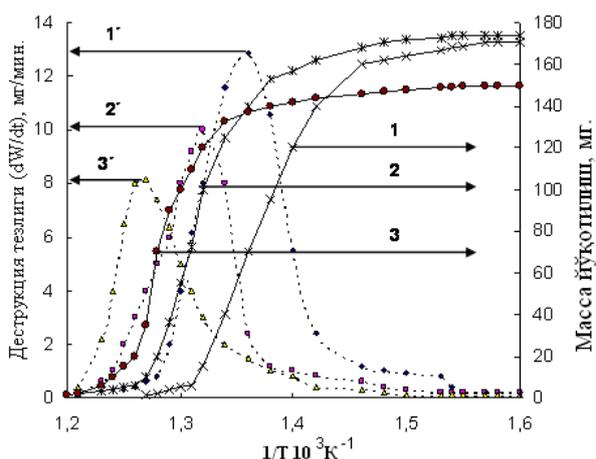
**Стабилизацияланмаган ва стабилизацияланган ПЭ ни термик
деструкция тезлигини аниқлаш натижалари**

Ҳарорат, К	Қиздирилиш вақти, мин	Учувчи моддалар миқдори, %	Деструкция тезлиги, %/мин	Активланиш энергияси, кДж/моль
Стабилизацияланмаган ПЭ				
613	360	55,7	0,157	138,5
623	360	73,4	0,245	
633	360	88,2	0,285	
ГАТМ билан стабилизацияланган ПЭ				
613	360	9,8	0,027	175,8
623	360	33,4	0,104	
633	360	52,6	0,172	
ГАГ билан стабилизацияланган ПЭ				
613	360	24,5	0,064	161,5
623	360	46,9	0,145	
633	360	77,3	0,226	
ГЭХГ билан стабилизацияланган ПЭ				
613	360	17,5	0,062	172,6
623	360	37,3	0,123	
633	360	59,4	0,208	
«Ирганокс-1010» билан стабилизацияланган ПЭ				
613	360	28,1	0,092	164,4
623	360	47,7	0,157	
633	360	69,6	0,265	

ПЭ деструкцияси натижасида мураккаб боғларнинг ҳосил бўлиши кўп сонли қуйи молекуляр модда қолдиқларининг ҳосил бўлишига олиб келади, бу жараён ПЭ намуналарини масса йўқотишида кузатилади.

ДТА маълумотлари асосида шу нарса аниқландики, композицион материаллар термооксидланиш деструкциясининг бошланғич ҳарорати стабилизацияланмаган намуналикка қараганда анча юқори ҳароратларда намоён бўлиши кузатилди. Шундай қилиб, стабилизацияланмаган ҚЗПЭ термооксидланиш деструкцияси 578 К да бошланса, стабилизацияланган ҚЗПЭ намуналарида эса 608 – 611 К оралиғида кузатилади. Шу билан биргаликда стабилизацияланган намуналардаги деструкциянинг максимал тезлиги ҳам юқорироқ ҳароратларда бориши кузатилди.

Олинган натижалар анализи (1-расм) шуни кўрсатадики, полимер маҳсулотлари таркибига 0,2 – 0,5 % миқдода стабилизаторлар киритилиши деструкция тезлигининг камайишига ва намуналарнинг исикликка чидамлилигининг ошишига олиб келади. 1-расмдан кўриниб турибдики, стабилизацияланмаган ҚЗПЭда деструкция реакциясининг максимал тезлиги 12,9 мг/мин. га тенг эканлигини кўриш мумкин. 0,2 % ли ГЭХГ олигомерли антиоксиданти билан стабилизацияланган намуналарда эса бу кўрсаткич 9,4 мг/мин. ни кўрсатса, 0,5 % ли ГЭХГ антиоксиданти тутган намуналарда деструкция реакциясининг тезлиги 7,6 мг/мин. ташкил қилади.



(1, 1') ПЭ ва унинг ГЭХГ билан композициялари (2, 2', 3, 3'). ГЭХГ антиоксиданти миқдори, % да: (2, 2')—0,2%; (3, 3')—0,5%.

1-расм. ПЭ термооксидланиш деструкциясининг ТГА (1–3) ва ДТГА (1'–3') эгри чизиклари.

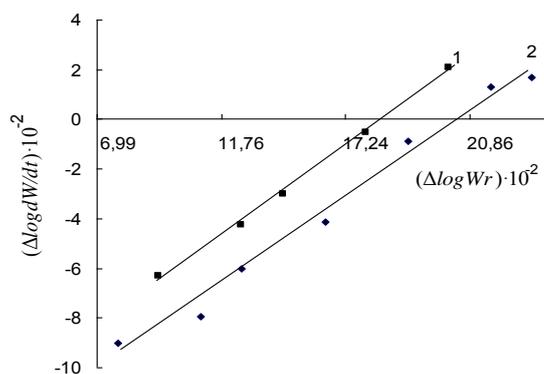
Келтирилган маълумотлар асосида шуни хулоса қилиш мумкинки, стабилизацияланган намуналарда реакция тезлиги 1,37 – 1,69 марта камайганлигини кўриш мумкин, яъни стабилизацияланган намуналарнинг иссиқликка бардошлилиги стабилизация қилинмаган намуналарникидан анча юқоридир.

2-расмда келтирилганидек, олинган бир қатор маълумотлар асосида қуйида келтирилган тенглама асосида координаталар боғлиқлигини тузиш мумкин:

$$dW/dt = (A_0/RH)e^{-E/RT}W^n.$$

Стабилизацияланмаган ва стабилизацияланган ПЭ мисолида Фримен ва Кэрролл усуллари кўллаб ТГА маълумотлари асосида стабилизацияланмаган ва стабилизацияланган намуналар деструкциясининг эффектив параметрлари ҳисобланган. 2-расмда деструкциянинг юқори ҳароратдаги босқичлари учун олинган $\Delta \log dW/dt - \Delta \log W_t$ координаталаридаги боғлиқлиги келтирилган. Деструкциянинг 30 % дан юқори босқичидаги масса йўқотишининг бурчак қиялиги тангенс бурчаги орқали топилган реакция тартибининг эффектив катталиги бирга яқин. Ордината ўқининг кесишиш нуктаси орқали топилган термодеструкция активланиш энергияси эффективлиги $E_{эфф}$, стабилизацияланмаган ПЭ учун 110,1 кЖ/моль ни ташкил этса, стабилизацияланган намуналар учун эса бу кўрсаткич 149,7 — 159,2 кЖ/моль ни ташкил этади. Бу кўрсаткичлар Мадорский томонидан изотермик анализ усулини қўллаш натижасида олинган маълумотларга тўғри келади.

Шундай қилиб, госсипол ҳосилалари билан стабилизацияланган ҚЗПЭ барча хоссаларига кўра стабилизацияланмаган ва ишлаб чиқаришда кенг қўлланиладиган “Ирганокс-1010” антиоксидантдан ҳам яхши хусусиятга эга эканлигини кўриш мумкин. ҚЗПЭ асосидаги композицион материалларни қайта ишлаш ва уларни олиш технологик жараёнларини яратиш асосида



1—1% ГЭХГ; 2—0,2% ГЭХГ

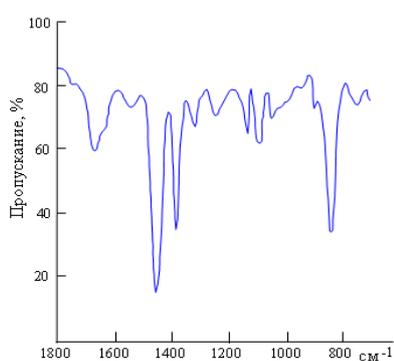
2-расм. Стабилизацияланган ПЭ учун $\Delta \log dW/dt$ нинг $\Delta \log W_t$ га боғлиқлиги.

полимер материалларининг стабилизаторлар асосида термомодификацияланиши натижасида иссиқликка бардошлилигини таъминлаш мумкин.

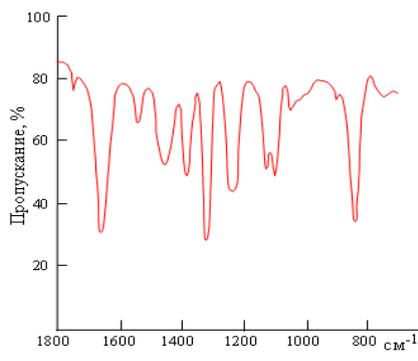
Диссертациянинг «**Олигомер антиоксидантларнинг эластомерларни физик-механик хоссаларига таъсирини ўрганиш**» деб номланган тўртинчи бобида, синтетик изопрен каучуги (СКИ-3) ва бутадиенметилстирол (СКМС-30 АРКМ-15) каучукларидан олинган резина қоришмаларида олигомер антиоксидантларнинг оксидланишга қарши хусусиятлари ўрганилган.

Таркибида госсипол асосидаги антиоксидантлар бўлган ва бўлмаган намуналарининг эскириши (140°C х 180 мин) ҳамда СКИ-3 синтетик каучугининг термооксидланиш деструкцияси жараёнига антиоксидантларнинг таъсири ИҚ-спектри ва дифференциал-термик анализ усуллари орқали ўрганилди.

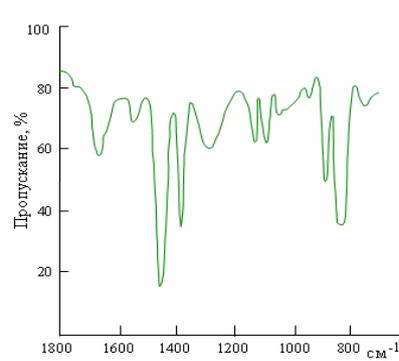
Олинган натижалар шуни кўрсатдики, госсиполдаги ўринбосарларнинг ОН-гурухга нисбатан ҳар хиллиги уларнинг самарадорлигига таъсир қилмаслиги аниқланди.



Расм 3а. СКИ-3 каучуги пленкасининг ИҚ-спектри.



Расм 3б. СКИ-3 каучугининг антиоксидантсиз эскириш ИҚ-спектри.



Расм 3в. ГЭХГ тутган СКИ-3 каучуги ИҚ-спектри.

Келтирилган маълумотлардан шуни кўриш мумкинки, СКИ-3 каучугини УБ-нурлар ёрдамида нурланишга учратилганда (3б расм) нурланишга учрамаган (3а расм) намунага нисбатан уларда $1740\text{-}1630\text{ см}^{-1}$, $1320\text{-}1100\text{ см}^{-1}$ ютилиш соҳаларида интенсивлик ошишини кўриш мумкин, бу эса маҳсулотнинг оксидланганлигини кўрсатади. ГЭХГ тутган намуналар нурланишга учратилганда эса (3в расм) юқоридаги ютилиш соҳалари жуда паст эканлигини кўриш мумкин, бу эса ГЭХГ нинг термооксидланиш жараёнларини тўхтатаётганидан далолатдир.

Оксидланган каучук намунасида (3б расм) $1470\text{-}1290\text{ см}^{-1}$, $900\text{-}690\text{ см}^{-1}$, $1310\text{-}1280\text{ см}^{-1}$, 1420 , $1385\text{-}1370\text{ см}^{-1}$ ($-\text{CH}-$), ($-\text{HC}=\text{CH}-$), ($-\text{CH}_3$) гуруҳларининг ютилиш соҳалари интенсивлиги пасайганлиги намоён бўлган, бу эса СКИ-3 каучуги асосий занжирларининг оксидланганлигини кўрсатади.

ГЭХГ қўшилган намуналарда эса бу ютилиш соҳалари ошганлигини кўриш мумкин, бунда каучукдаги карбозанжирли структуранинг сақланиб қолганлигидан далолат беради.

Олинган маълумотлар шуни кўрсатадики, ГЭХГ олигомер антиоксиданти тутган намуналарда термооксидланиш жараёнларининг

интенсивлиги стабилланмаган намуналарга нисбатан пасайганлигини кўриш мумкин, бу эса эластомер структураси молекуляр массасининг жуда яхши сақланиб қолганлигини кўрсатади.

СКИ-3 каучугининг госсипол асосидаги олигомер антиоксидантлар тутган намуналарининг эскиришдаги реологик хоссалари ўрганилганда Ирганокс-1010 антиоксиданти билан бир хил даражада ҳимоя қилиши аниқланган. Барқарорлаштириш эффекти ГЭХГ ва ГАТМ олигомер антиоксидантлари тутган намуналарда юқори эканлиги намоён бўлган.

СКМС-30 АРКМ-15 каучуги умумий ишлатилувчи каучуклар гуруҳига мансуб бўлиб, улар шина ишлаб чиқариш, оёқ кийимлари учун резинотехник маҳсулотлар олиш ва кабель ишлаб чиқариш корхоналарида кенг миқёсда қўлланилади.

2-жадвал

СКМС-30-АРКМ-15 каучуги вулканизатларининг физик-механик хоссаларига госсипол асосидаги олигомер антиоксидантларнинг таъсири ва уларнинг термооксидлангандан кейинги ўзгаришлари

Кўрсаткич	Антиоксидант				
	Ирганокс-1010	ГЭХГ	ГАГ	ГАА	ГАТМ
Чўзилишдаги нисбий мустаҳкамлик (f_p), МПа	22,3	22,6	22,4	22,1	22,7
Узилишдаги нисбий чўзилиш (ϵ), %	670	680	700	650	660
Термооксидланишдан кейинги кўрсаткич ўзгаришлари, (70°Сx24 ч.)					
Δf_p , %	-2,6	-2,2	-2,4	-2,3	-2,1
$\Delta \epsilon$, %	-3,1	-3,0	-2,9	-3,2	-3,0
Термооксидланишдан кейинги кўрсаткич ўзгаришлари, (70°Сx72 ч.)					
Δf_p , %	-18,7	-18,4	-17,9	-18,2	-18,6
$\Delta \epsilon$, %	-4,6	-4,7	-4,6	-4,8	-4,5
Сиқилишдаги қолдиқ деформация (СКД), % (100°С, 24 ч, 20% сжатия)	34	32	33	30	31

2-жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриниб турибдики, чўзилишдаги шартли мустаҳкамлик кўрсаткичининг ўзгариши, 70°Сx72 с. режимдаги эскиришдан кейинги барқарорлик эффекти намуналарда қуйидаги ГЭХГ (-18,4%), ГАГ (-17,9%), ГАА (-18,2), ГАТМ (-18,6) ва Ирганокс-1010 (-18,7%) кўрсаткичи намоён этди.

СКМС-30 АРКМ-15 каучуги намуналарига госсипол асосидаги олигомер антиоксидантлар киритилганда уларнинг иссиқликка бардошлиги ва елимланиш хусусиятларининг ортганлиги аниқланган. Бу самара госсипол асосидаги олигомер антиоксидантлар молекулалари тузилиши билан асосланади (госсипол асосидаги антиоксидантлар гидрофил (нафтол қисми) ва липофил хоссаларини (изопреноидли қолдиқ) намоён қилади), бу эса ҳар қандай юза билан ўхшаш бўлишлигини англатади.

Шундай қилиб, госсипол асосидаги олигомер антиоксидантлар резина қоришмалари таркибида бифункционал қўшимчалар ролини бажариши, яъни эластомер композицияларида антиоксидантлик таъсирини ва елимланишини кучайтириши аниқланган.

Диссертациянинг «**Олигомер коррозия ингибиторлари иштирокида пўлатни коррозиядан ҳимоялашнинг асосий қонуниятлари**» деб номланган бешинчи бобида, олигомер коррозия ингибиторлари иш-тирокида пўлатни коррозиядан ҳимоялашнинг асосий қонуниятлари келтирилган.

Ўрганилаётган коррозион агрессив муҳит сифатида 30 дан 270 г/л концентрацияли минералаштирилган NaCl нинг сувдаги эритмаси олинган. Сувли фазанинг рН муҳити 3 дан 6 гача бўлган ораликда ўзгартирилган. Бунинг учун сувли фаза системасининг кислоталилиги $2,50 \pm 0,50$ г/л водород сульфид концентрацияси билан бойитилган. Коррозион муҳит таркибидан эриган кислород ажратиб олинмаган. Экспериментларда муҳит ҳарорати $20 \pm 3^\circ\text{C}$ ни ташкил қилди. Ҳар бир экспериментнинг давомийлиги 6 соатни ташкил этган. Аниқланаётган таркибнинг ингибирлашдаги ҳимоя самарадорлигини гравиметрик усул билан баҳоланган. Намуналардаги умумий коррозия тезлиги пўлатнинг Ст3 маркали $45 \times 15 \times 2$ мм тоза юзаси V 1,6 металл пластинкасида аниқланган. Ҳар бир коррозия тезлиги қиймати 9 та контрол пўлат намуналарда олиниб ўртача тезлиги ҳисобланган.

Олигомер коррозия ингибиторлари шундай моддаларки, улар металл юзасини коррозиядан ҳимоялаш хусусиятига эга. Олигомер коррозия ингибиторларининг металлларни ҳимоялаш механизми, улар металл юзасида жуда юпка пленкалар ҳосил қилиши натижасида намоён бўлади.

3 ва 4 жадвалларда ҳар хил муҳитда олинган тажриба натижалари келтирилган. 3 ва 4 жадвалдан кўриниб турибдики ҳар хил концентрацияларда ва минерализацияларда ҳам ингибиторларнинг ингибирлаш хусусиятлари сақланиб қолмоқда.

Ингибиторларнинг таъсирлашишдан кейинги самарадорлиги 5-жадвалда келтирилган. Барча ўрганилаётган диапазон параметрларида ингибиторларнинг ўртача ҳимоялаш самарадорлиги 15-25 % ни ташкил этган. Бу ҳимоялаш ИК-4 да 5% да кузатилмоқда, максимал ҳимоя самараси ИК-5 коррозия ингибиторида 10-20 % да кузатилмоқда, бунинг агрессив электродда ингибиторнинг диспергир-ланишини яхшилиниши билан ҳамда ингибитор намуналарнинг металл юзаларида ҳимоя қатлами ҳосил қилиши енгиллашиши билан тушунтириш мумкин. Ингибитор концентрациясининг 25 % гача оширилиши (ИК-6) ҳимоя самарадорлигини камайтиради, яъни коррозия ингибиторлари диспергирлаш хусусияти билан бир вақтда эритувчи вазифасини бажариб металл юзасидаги ҳимоя қатламини концентрациясининг камайишига олиб келади.

ИК-3 ва ИК-5 коррозия ингибиторларнинг ҳимоялаш хусусиятлари бўйича минерализацияси кам бўлган электролитлардагига қараганда кучли минерализацияланган муҳитларда ҳам ҳимоялаш самарадорлиги юқорилигини кўрсатган.

**pH=6 мухитида олигомер коррозия ингибиторларининг химоялаш
хоссаларини таққослаш**

Ингибитор	Концентрация, мг/л	Умумий коррозиянинг химоялаш самарадорлиги, %, куйидаги минералл тутган намуналарда, мг/л		
		30	100	270
1	2	3	4	5
ИК-1	250	88	86	82
	150	85	82	78
	50	75	72	70
ИК-2	250	92	92	90
	150	90	90	88
	50	82	80	78
ИК-3	250	98	98	98
	150	98	98	98
	50	95	95	92
ИК-4	250	98	98	98
	150	98	98	95
	50	95	95	90
ИК-5	250	98	98	98
	150	98	98	98
	50	95	95	95
ИК-6	250	90	90	90
	150	87	88	85
	50	82	80	78
ИК-7	250	98	97	96
	150	97	96	95
	50	98	97	96
ИК-8	250	99	98	95
	150	98	98	94
	50	97	96	93
ИК-9	250	98	97	95
	150	97	98	95
	50	98	94	93
NALCO	250	98	95	90
	150	98	95	88
	50	95	92	75

5-жадвалдан кўриниб турибдики ИК-1 ва ИК-5 коррозия ингибиторларида ҳар хил pH муҳитларда ҳамда 6-24 соатда олинган натижаларда қарийб бир хил кўрсаткичга эга эканлигини кўриш мумкин, ИК-1 ва ИК-2 ингибиторларида кейинчалик бу ҳолат пасайиб боради. ИК-3 ва ИК-5 ингибиторларида эса бу ҳолат сақланиб қолганлиги аниқланган.

ИК-3 ва ИК-5 коррозия ингибиторларнинг химоялаш хусусиятлари бўйича минерализацияси кам бўлган электролитлардагига қараганда кучли минерализацияланган муҳитларда ҳам химоялаш самарадорлиги юқорилигини кўрсатган. 5-жадвалдан кўриниб турибдики ИК-1 ва ИК-5 коррозия ингибиторларида ҳар хил pH муҳитларда ҳамда 6-24 соатда олинган натижаларда қарийб бир хил кўрсаткичга эга эканлигини кўриш мумкин, ИК-1 ва

ИК-2 ингибиторларида кейинчалик бу ҳолат пасайиб боради. ИК-3 ва ИК-5 ингибиторларида эса бу ҳолат сақланиб қолганлиги аниқланган.

4 жадвал

рН=3 муҳитида олигомер коррозия ингибиторларининг ҳимоялаш хоссаларини таққослаш

Ингибитор	Концентрация, мг/л	Умумий коррозиянинг ҳимоялаш самарадорлиги, %, куйидаги минералл тутган намуналарда, мг/л		
		30	100	270
ИК-1	250	83	82	80
	150	80	80	76
	50	72	70	68
ИК-2	250	90	90	88
	150	87	85	84
	50	78	76	70
ИК-3	250	96	96	95
	150	96	94	92
	50	92	92	90
ИК-4	250	95	95	95
	150	95	95	94
	50	92	92	90
ИК-5	250	95	95	95
	150	94	94	93
	50	92	92	91
ИК-6	250	93	92	89
	150	92	91	87
	50	89	90	86
ИК-7	250	96	95	93
	150	95	94	92
	50	93	92	91
ИК-8	250	95	94	92
	150	94	93	90
	50	91	90	87
ИК-9	250	96	95	93
	150	96	94	92
	50	94	91	89
NALCO	250	96	95	92
	150	95	94	90
	50	93	92	88

Олинган натижаларни (3-5 жадваллар) таққослаб шундай хулосага келиш мумкинки, ингибиторларнинг ҳимоя қатлами ҳосил қилиши ҳар хил эканлиги билан тушунтириш мумкин: биринчи ҳолатда ҳимоя қатлами агрессив муҳитда пайдо бўлади, иккинчи ҳолатда эса механик усулда бориб юқори ҳимоялаш даражасига эга бўлади. Бу ҳолат ишлаб чиқаришда ишлатиладиган NALCO ва ИК-1, ИК-2 ингибиторларида кўзатилади.

ИК-6 коррозия ингибиторида юқорида айтилгандек ортикча эритувчи миқдори бўлиб, металл намуналари юзасида ҳимоялаш самарадорлиги унча юқори бўлмайди, шу билан бирга ингибитор ҳимоя қатламдан электролитга ўтиш десорбцияси худди шундай бўлади.

**Агрессив муҳитда олигомер коррозия ингибиторларининг
химоялаш самарадорлигини баҳолаш**

Ингибитор	Ингибиторнинг таъсирлашишдан кейинги самарадолиги, %, агрессив муҳитда, соат.				
	6	24	96	120	240
1	2	3	4	5	6
pH=6					
ИК-1	96	90	82	76	62
ИК-2	98	90	86	78	75
ИК-3	98	95	94	86	82
ИК-4	98	94	90	84	80
ИК-5	98	95	91	83	79
ИК-6	92	88	85	72	65
ИК-7	97	91	88	85	73
ИК-8	95	89	86	79	76
ИК-9	96	92	89	82	77
NALCO	97	92	88	80	72
pH=3					
ИК-1	94	90	80	72	58
ИК-2	96	88	82	76	70
ИК-3	96	94	90	84	80
ИК-4	97	94	90	82	80
ИК-5	96	93	89	81	76
ИК-6	91	85	76	69	62
ИК-7	95	91	87	79	69
ИК-8	96	89	85	77	65
ИК-9	97	93	86	76	66
NALCO	96	92	83	71	63

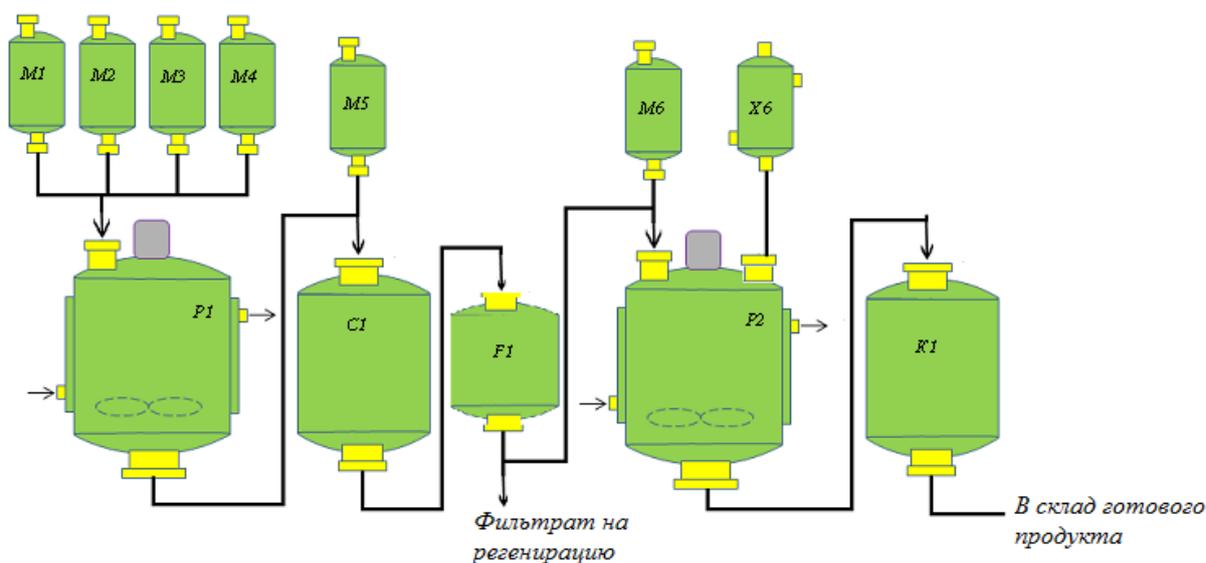
Шундай қилиб, лаборатория тажрибалари натижалари шуни кўрсатадики, олигомер коррозия ингибиторлари эритмаларининг сувдаги химоялаш хоссалари пўлатни химоя қилишда нейтрал ва кислотали муҳитларда ҳам коррозиядан самарали химоялашини кўрсатган. Уларнинг химоялаш даражаси концентрациянинг оширилиши билан pH 3,0 дан 6,0 гача бўлган муҳитларда ўртача 93-99 % ни ташкил этган.

Диссертациянинг «**Олигомер антиоксидантлар, коррозия ингибиторлари ва улар асосида композицион материаллар олиш технологияси**» деб номланган олтинчи бобида, синтез қилинган олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторлари полимерларнинг бақарорлигини оширишда ва металлларни занглашдан химоялашда ишлатилади.

Яратилган янги олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини ишлаб чиқаришнинг технологик жараёнлари қуйидаги босқичлардан иборат: маҳсулотни тайёрлаш, поликонденсация, ҳосил бўлган маҳсулотни ажратиш, қуритиш, майдалаш ва тайёр бўлган маҳсулотни қадоқлаш.

Полимер материаллари ва металллар учун ингибирловчи моддалар ва композициялар ишлаб чиқариш технологик жараёнларини бошқа ингибирловчи қўшимчалар ишлаб чиқарадиган технологик линиясини ўзгартирмасдан ишлаб чиқариш мумкин.

Госсипол ва эпихлоргидрин асосида олигомер антиоксиданти олишнинг технологик схемаси. Госсипол ва эпихлоргидрин асосида олигомер антиоксиданти олишнинг технологик схемаси 4 расмда келтирилган. Пўлатдан ишланган истиш қурилмасига ва қайтар совитгичга эга бўлган реакторга *P1* этил спирти ва госсипол солиниб улар тўлиқ эриб кетгунча яхшилаб аралаштирилади. Кейин эса керакли микдордаги ортофосфор кислотаси ёки ишқор солинади ва 30°C ҳароратгача қиздирилиб, аралаштириб турилган ҳолда унга эпихлоргидрин секинлик билан қўшиб борилади. Реакция тугаши учун ҳароратни 50°C гача кўтарилади ва бир соат давомида ушлаб турилади.

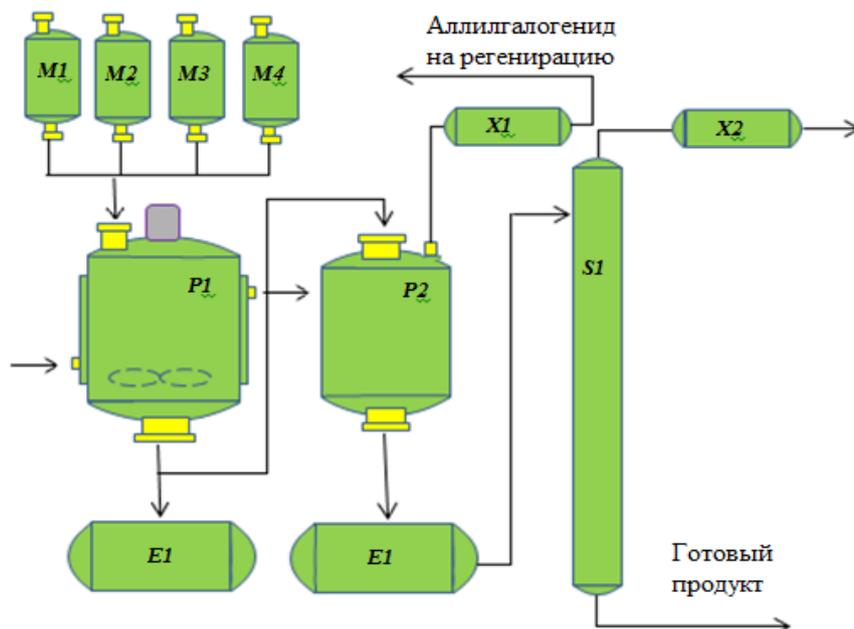


M1-M6 -ўлчов идишлари; *P1*-реактор; *C1*-ажратиш учун аппарат; *F1*-фильтр; *P2*-тозалаш учун аппарат; *X6*-совитгич; *K1*- кристаллизация учун аппарат.

Рис. 4. Госсипол ва эпихлоргидрин асосида олигомер антиоксидант олишнинг технологик схемаси.

Кейин эса унга сув қўшилади ва секинлик билан ҳарорат 15°C гача совитилади. Ҳосил бўлган суспензия ажратиш аппаратида ўтказилиб *C1* филтрланиб, этил спирти ва сув билан ювилади ва сиқилиб тзалашга берилади. Реакцияга киришмай қолган бошланғич маҳсулотлар қиздирилиб спирт билан сув аралашмасида тозалаб ювилади. Филтарни эса $15-20^{\circ}\text{C}$ гача совитилиб ҳосил бўлган кристалл чўкмани филтрлаб қуритиш учун жўнатилади ва қадоқланади.

Госсиполнинг аллилгалогенидлар билан таъсирлашиши натижасида олигомерли антиоксидантларни олишнинг технологик схемаси. Госсиполнинг аллилгалогенидлар билан таъсирлашиши натижасида олигомерли антиоксидантларни олишнинг технологик схемаси 5-расмда келтирилган. Реакторга *P1* (аралаштиргичли ва қопламали эмалланган пўлат аппарат) госсипол кукуни, натрий ёки калий гидроксидининг эритмаси қўшиб солинади. Солинган аралашма аралаштирилади, қиздирилади ва ўлчов идишидан *M1* аллилгалогенид қўшилади. Реакция $60-70^{\circ}\text{C}$ да олиб борилади.



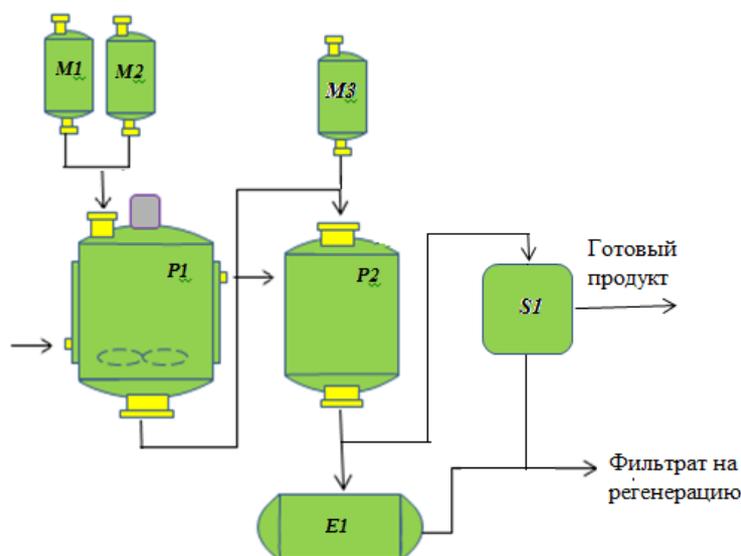
M1-M4- бошланғич махсулотлар учун сифим; *P1*-алкиллаш реактори; *E1*-йиғгичлар; *P2*-ортиқча аллилгалогенидни хайдаш аппарати; *X1* и *X2*-совитгичлар; *S1*-бўғлатгич (қуритгич).

5-расм. Госсипол билан аллилгалогенидлар асосида олигомерли антиоксидантларни олишнинг технологик схемаси.

Реакция тугаши билан, госсипол билан аллилгалогенид ўзаро таъсирлашиши натижасида ҳосил бўлган минерал тузнинг эриши учун унга сув қўшилади, аралаштирилади ва тиндирилади. Чўкма тинганидан кейин сувда эриган тузли сув қатлами ажратилади. Органик қатламни нейтраллаш учун унга оз миқдорда хлорид кислотаси қўшилади ва ортиқча аллилгалогенидни хайдаш учун *P2* аппаратга ўтказилади. Хайдаш, реакторга сувли пар юбориш орқали амалга оширилади: хайдалаётган аллилгалогенид қайта ишлатиш учун ўлчов идишига *M1* юборилади. Ҳосил бўлган махсулот совитилиб оралиқ сифимли идишга ўтказилади ва у ердан қуритиш аппаратига *S1* юборилади. Ҳосил бўлган махсулот унуми 92-96% ни ташкил қилади.

Олигомер коррозия ингибиторини олишнинг технологик схемаси. Олигомер коррозия ингибиторини олишнинг принципиаль технологик схемаси 6 расмда (формалин ва мочевина аддукти мисолида) келтирилган. Реакторга *P1* (аралаштиргич, истгич ва қайтарма совитгич билан жиҳозланган вертикал цилиндрсимон аппарат) ўлчов идишларидан *M1* ва *M2* керакли миқдордаги формалин ва мочевина аддукти солинади.

Реакторга солинган моддалар аралаштириб турилган ҳолда 80-90°C ҳароратда 6 соат давомида қиздирилади. Кейин эса реакцион масса 20-25°C ҳароратгача совитилиб, филтрлаш учун *P2* га жўнатилади. Реакцион массага этил спирти қўшиб реакцияга киришган масса чўктирилади. Чўктирилган масса *S1* ҳажмли идишга юборилади ва яна бир маротаба ювилиб қолган чўкма қуритилади ҳамда кадоқлашга юборилади. Махсулот унуми 85-89% ни ташкил этади.



M1-M3- ўлчов идишлари; *P1*-реактор; *P2*-фильтр; *E1*-хажмли идиш; *S1*-кристаллизатор.

Рис. 6. Олигомер коррозия ингибиторини олишнинг принципиал технологик схемаси.

ХУЛОСАЛАР

1. Госсиполнинг эпихлоргидрин ва аллилтутган бирикмалар билан реагентларининг ҳар хил шароит ва нисбатларда олигомер антиоксидантлар олиш усуллари тавсия этилди.

2. Таркибида N-, S-, P-тутган полифункционал олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторлари тавсия қилинди ва улар асосида госсиполнинг олигомерли ҳосилалари, полиметиленди(тио)амидофосфатлар, эпихлоргидрин билан ди(тио)амидофосфатлар асосидаги олигомерлар, диметилтерефталат билан полиэтиленполиамин олигомерлари олинди.

3. ИҚ-спектри, масс-хроматография, дифференциал-термик ва бошқа анализ усуллари асосида олигомер антиоксидантларнинг полиэтилен деструкциясида ингибирлаш активлиги ўрганилиб, улар полимерларнинг термооксидланишини тўхтатишини ва самарадорлиги бўйича амалиётда қўлланиладиган «Ирганокс-1010» ўрнига тавсия қилинди.

4. Стабилизацияланмаган ва стабилизацияланган ҚЗПЭ ни ҳар хил босимдаги молекуляр кислородни ютиш кинетикаси ўрганилиб, пероксид ва гидропероксидлар ҳосил бўлишига қарамай олигомерли антиоксидантлар полимер композицияларида деструкция жараёнини тўхтатиш имконини беради.

5. Госсипол асосидаги олигомер антиоксидантлар СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 резина қоришмаларида антиоксидантлик хосаларини намоён қилиши натижасида Ирганокс-1010 антиоксиданти ўрнига ишлатишга тавсия қилинди.

6. Олигомер стабилизаторларнинг аралашмалари СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 каучукларига қўшилганда, уларнинг аралашмаларида синергизм

ходисаси кузатилиб индивидуал стабилизатор самарадорлигидан 2,4-3 маротаба баланд бўлиши билан изоҳланади.

7. Олиб борилган тажрибалар асосида олигомер коррозия ингибиторларининг ингибирлаш қобилиятини баҳолаш ўрганилганда, уларнинг коррозиядан ҳимоялаш самарадорлиги 98-99% эканлиги кўрсатилиб, минераллаштирилган муҳитда ИК-4 ва ИК-5 ингибиторлари, кислотали муҳитда эса ИК-3 ингибиторларини ишлатишга тавсия этилди.

8. Изланишлар натижасида олигомер антиоксидантлар ва коррозия ингибиторларини олиш технологияси таклиф этилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ 14.07.2016.Т.08.01 ПРИ ТАШКЕНТСКОМ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ ПО
ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНОЙ СТЕПЕНИ ДОКТОРА НАУК**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

БЕКНАЗАРОВ ХАСАН СОЙИБНАЗАРОВИЧ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ОЛИГОМЕРНЫХ
АНТИОКСИДАНТОВ И ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ НА ОСНОВЕ
МЕСТНОГО СЫРЬЯ**

02.00.14–Технология органических веществ и материалы на их основе
(технические науки)

АВТОРЕФЕРАТ ДОКТОРСКОЙ ДИССЕРТАЦИИ

Ташкент-2016 год

Тема докторской диссертации зарегистрировано под номером 28.04.2016./В2016.2.Т107 в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан.

Докторская диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский) размещен на веб-странице по адресу tkti.uz и информационно-образовательном портале ZIYONET по адресу www.ziyonet.uz

Научный консультант:

Джалилов Абдулахат Турапович
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Мухамедиев Мухтар Ганиевич
доктор химических наук, профессор

Кодиров Тулкин Жумаевич
доктор технических наук, профессор

Ашуров Нигмат Рустамович
доктор технических наук, профессор

Ведущая организация:

Ташкентский государственный технический университет

Защита диссертации состоится «__» _____ 2016 г. в «__» часов на заседании научного совета 14.07.2016.Т.08.01 при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-21; факс: (99871) 244-79-17; e-mail: tkti_info@edu.uz

Докторская диссертация зарегистрирована в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института за № ____, с которой можно ознакомиться в ИРЦ (100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871)244-79-21).

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2016 года.

(протокол рассылки № _____ от «__» _____ 2016 г.).

С.М.Туробжонов

Председатель научного совета по присуждению
ученой степени доктора наук, д.т.н., профессор

А.С. Ибодуллаев

Ученый секретарь научного совета по присуждению
ученой степени доктора наук, д.т.н., профессор

Г. Рахмонбердиев

Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению ученой степени доктора
наук, д.х.н. профессор

Введение (аннотация докторской диссертации)

Актуальность и востребованность темы диссертации. В настоящее время в странах мира с развитой химической и нефте-химической промышленностью ущерб, наносимый в результате коррозии металлов составляет 20 процентов от годового производства металлов. При крупном планировании расширения их производства и модернизации производственных организаций, возникает проблема увеличения срока службы полимерных и металлических изделий¹.

После приобретения независимости нашей Республики по направлению развития производства различной новой продукции химической промышленности были осуществлены широко охватываемые мероприятия по защите металлических труб от коррозии в сельском хозяйстве, в бытовой и производственной сферах, а именно, производства качественных ингибиторов, которые служат в определенной степени увеличению срока службы полимерных и металлических изделий.

В настоящее время в мире основным сырьем для производства ингибиторов являются пиридиновые основания, низкомолекулярные и высокомолекулярные амины и оксиамины, жирные синтетические кислоты, высокомолекулярные спирты, хинолиновые основания, имидазолины, производные тиомочевины, уротропина, фосфорсодержащие соединения, а также побочные продукты производства синтетических каучуков, коксохимического и нефтехимического производства. В нашей стране ведутся систематические научные исследования по созданию новых типов ингибиторов. В связи с возрастающей потребностью в применяемых ингибиторах, целесообразность создания производства, применительно к новым сырьевым ресурсам, базирующегося на передовой технологии, приобретает исключительно важное значение. В ходе решения данной задачи возникла необходимость в синтезе олигомерных ингибиторов, обладающих совокупностью ценных и полезных свойств, разработке нанотехнологии получения олигомерных ингибиторов с применением новых сырьевых ресурсов, в качестве сырьевой базы.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в постановлении Президента Республики Узбекистан № 1442 от 15 декабря 2010 года «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан» и № 1072 от 12 марта 2009 года «О программе мер по реализации важнейших проектов по модернизации, техническому и технологическому перевооружению производства», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологии Республики VII. «Химическая технология и нанотехнология».

¹ Ивановский В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования // Журнал Инженерная практика. 2010. №6. –С. 4-14.

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации².

Научные исследования, направленные на получение и внедрение новых органических химических добавок, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе University of Arizona (США), Aston University (Англия), Slovak University of Technology (Словакия), Chonnam National University (Корея), Technical University of Lodz (Польша), Indian School of Mines (Индия), Universidade de São Paulo – USP (Бразилия), Yunnan University (Китай), Southwest Petroleum University (Китай), Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, (Россия), Казанский государственный технологический университет (Россия), Национальный университет Узбекистана (Узбекистан), Ташкентский химико-технологический институт (Узбекистан).

В результате исследований, проведенных в мире по получению новых органических добавок, получены ряд научных результатов, в том числе: применен в производстве Irganox E при термической деструкции ПВХ (Технологический университет Словакии, Словакия), разработаны новые полимерные антиоксиданты (Chonnam National University, Южная Корея), разработаны антиоксиданты на основе 1,2,2,6,6-пентаметилпиперидина и винилацетата и применены при фотостабилизации полимеров (Universidade de São Paulo – USP), применены триазольные производные для сталей как ингибиторы коррозии (университет Yunnan, Китай), разработаны и применены новые имидазолины и его производные при ингибировании стали (Southwest Petroleum University, Китай), произведено технологии получения новых азот- и фосфорсодержащих антиоксидантов (Кабардино-Балкарский государственный университет им. Х.М. Бербекова, Россия), разработаны и внедрены новые азот- и фосфорсодержащие антиоксиданты и ингибиторы коррозии (Казанский государственный технологический университет, Россия).

В мире по стабилизации полимеров и защите металлов, ведутся научно-исследовательские работы по перспективным направлениям стабилизации полимеров и защите металлов от коррозии по синтезу и исследованию ингибиторов нового поколения, совершенствованию способов получения антиоксидантов и ингибиторов коррозии, определению ингибирующих способностей азот- и фосфорсодержащих соединений, получению новых поколений антиоксидантов и ингибиторов коррозии, сочетающие в своей структуре одновременно азот- и фосфорсодержащие фрагменты и имеющие специфические свойства.

Степень изученности проблемы. В мире научные исследования по стабилизации полимеров и защите металлов органическими добавками были посвящены работы Н.М. Эмануэля, Г.Е. Заикова, Ю.А. Шляпникова, А.Т. Джалилова, О.С. Махсумовой, А. Икрамова, З.А. Таджиходжаева, Х.И.

² Обзор по теме диссертации разработано на основе зарубежных: <https://www.aston.ac.uk/>; <https://www.arizona.edu/>; <https://www.stuba.sk/>; <https://web.chonnam.ac.kr/en/>; <https://www.p.lodz.pl/ru/>; <https://www.ismdhanbad.ac.in/student/placement/>; <https://www.usp.br/>; <https://www.ynu.edu.cn/english/>; <https://en.swpu.edu.cn/>; <https://www.kbsu.ru/> и других источников.

Акбарова, М.Г. Мухамедиева, З.З. Мирвалиева, А.К. Микитаева, Н.А. Мукменевова, Е.Н. Черезова, М.М. Мурзаканова, С.Ю. Бухарова, Kamal Afzali., Sumit Kumar., М.А. Негазы, Lin Wang и др.

Развитие исследований технологии по получению антиоксидантов и ингибиторов коррозии направлено на основе органических соединений, содержащих азот, сера и фосфор. Кроме этого, ведутся научные исследования по получению новых эффективных N-, P- и S-содержащих элементоорганических антиоксидантов и ингибиторов коррозии, таких как алкил(3,5-ди-*трет*-бутил-4-гидроксифенил)фосфоновых кислот и их металлокомплексы, алкил[поли(этиленокси)]фосфорил пиридиновых, алкил[поли-(этиленокси)]-фосфорил хинолиновых солей.

На современном этапе развития научных работ и практических разработок в области стабилизации полимеров становится все очевиднее, что использование ингибиторов является эффективным и имеет широкие перспективы в плане разработки и получения новых олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в соответствии с планом научно-исследовательских работ Ташкентского химико-технологического института в рамках хоздоговора х/д № 5/05 с Шуртанским газо-химическим комплексом и является составной частью темы «Создание новых эффективных антиоксидантов на основе местного сырья и их использование для предотвращения термической и термоокислительной деструкции полиэтилена» (2006 г.) и х/д № 12/06 «Разработка и применение новых эффективных олигомерных ингибиторов коррозии на основе местного сырья» (2007 г.), а также ГУП Ташкентского научно-исследовательского института химической технологии по гранту А12-005 «Создание и применение новых эффективных ингибиторов коррозии из местного сырья». (2015-2017годы).

Целью исследования является разработка технологии получения азот, фосфор и серосодержащих полифункциональных олигомерных антиоксидантов для полимерных материалов и ингибиторов коррозии для защиты металлов.

Задачи исследования:

определение серии соединений различных классов, имеющих несколько центров, которые способны участвовать в реакциях, ответственных за стабилизацию полимеров и ингибирование коррозии металлов;

определение строения и физико-химических свойств олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии;

определение влияния полученной добавки на физико-химические и механические свойства полимерных и металлических изделий;

разработка и внедрение технологии получения олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии, сочетающих в себе азот-, серо- и фосфорсодержащих фрагментов на базе местного сырья.

Объектами исследования являются госсипол, эпихлоргидрин, аллильные соединения, аддукты мочевины и меламина, дигидроортофосфат аммония, формалин, продукты деструкции полиэтилентерефталата, диметилтерефталат и полиэтиленполиамин.

Предметом исследования являются олигомерные производные госсипола, полиметиленди(тио)амидофосфаты, олигомеры эпихлоргидрина и ди(тио)амидофосфатов, олигомеры диметилтерефталата с полиэтиленполиамином и олигомерные композиции на основе поликапролактама.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы УФ-, ИК- и ЯМР¹H-спектроскопии, проведены дифференциально-термические, масс-хроматографические и элементный анализы.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

определено строение, физико-химические свойства синтезированных органических химических добавок на основе олигомерных производных госсипола, полиметиленди(тио)амидофосфатов, олигомеров на основе эпихлоргидрина с ди(тио)амидофосфатами и олигомеров диметилтерефталата с полиэтиленполиамином;

определено влияние полученных ингибирующих добавок на основе N-, S- и P-содержащих олигомеров на физико-химические и механические свойства полимерных материалов и металлических изделий;

обосновано в определении изменения химических связей синтезированных олигомерных антиоксидантов на основе госсипола с антиоксидантами класса пространственно-затрудненных фенолов и установлены качественные и количественные различия в механизме их действия;

определены ингибирующие свойства разработанных олигомерных ингибиторов коррозии для защиты металлов от соляной, сероводородной и кислотной коррозии;

разработана технология получения новых олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии и прогнозирования ингибирующих свойств антиоксидантов для полимеров и ингибиторов коррозии при ингибировании коррозии металлов.

Практические результаты исследования.

разработаны способы получения олигомерного антиоксиданта на основе госсипола с эпихлоргидрином и аллильными соединениями;

разработаны технологии получения азот-, серо- и фосфорсодержащих олигомерных ингибиторов коррозии;

показана эффективность олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии при стабилизации и увеличении срока службы полимерных композиций и водооборотных металлических систем;

разработаны технологии получения и применения олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии из местных сырьевых ресурсов.

Достоверность результатов исследований обосновывается тем, что при идентификации полученных соединений были использованы современные физические и химические методы, полученные результаты объясняются в соответствии с практическим производством.

Научная и практическая значимость результатов исследований.

Научная значимость результатов исследований определяется выявлением способов получения с применением местного сырья новых олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии из госсипола, мочевины, тиомочевины, ортофосфата аммония и диамидов терефталевой кислоты, предложены оптимальные условия синтеза, выявлена закономерность повышения ингибирующей активности антиоксидантов и ингибиторов коррозии, что может быть использовано при получении новых ингибирующих добавок.

Практическая значимость результатов исследования заключается в разработке олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии на основе госсипола, мочевины, тиомочевины, ортофосфата аммония и диамидов терефталевой кислоты; применении их в промышленности полимерных изделий и в системах водоснабжения, в оборотных водах, а также в нефте- и газо-химической промышленности; разработка технологии получения новых олигомерных антиоксидантов, ингибиторов коррозии и технологии их применения.

Внедрение результатов исследования. На основе результатов исследований, по получению олигомерных антиоксидантов, ингибиторов коррозии и технологии производства ингибиторов:

способ получения олигомерного стабилизатора, обладающего свойствами антиоксиданта защищен патентом Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан на изобретение (IAP 04208, 2010). Данное патент на изобретение даёт возможность получить высокоэффективный антиоксидант, который предотвращает окисление полимеров;

способ получения олигомерного ингибитора коррозии защищен патентом Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан изобретение (IAP 03969, 2009). Данное патент на изобретение даёт возможность ингибировать коррозию металлов в водной, солевой и кислых средах;

способ получения олигомерного ингибитора коррозии защищен патентом Агентства по интеллектуальной собственности Республики Узбекистан изобретение (IAP 03613, 2008). Данное патент на изобретение даёт возможность ингибировать коррозию металлов и солеотложения минеральных солей;

разработанные технологии получения олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии внедрены на предприятиях АК «Узкимёсаноат» (справка АК «Узкимёсаноат» №05-1522/М от 10.05.2016 г.). Экономический эффект от замены всех перечисленных ингредиентов полимерных и эластомерных композиций за счет олигомеров и защита водооборотных труб от коррозии превышает 7 %.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования изложены в виде лекции и прошли апробацию на международных и республиканских, научно-практических конференциях, в том числе, «Актуальные проблемы

переработки нефти и газа Узбекистана» Республиканская научно-техническая конференция (Бухара, 2009), «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан» Республиканская научно-техническая конференция (Навоий, 2011), «Современные проблемы науки о полимерах» 7-ая Санкт-Петербургская конференция молодых учёных (Санкт-Петербург, 2011), «Современные техники и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» VI ая международная научно-техническая конференция (Навои, 2013), «Актуальные проблемы аналитической химии» IV ая Республиканская научно-практическая конференция (Термез, 2014), «Актуальные проблемы химической технологии» Республиканская научно-практическая конференция (Бухара, 2014), «INNOVATION-2014» международная научная конференция (Ташкент, 2014), «Прогрессивные технологии получения композиционных материалов» Республиканская научно-техническая конференция (Ташкент, 2015), V международная конференция школы по химии и физикохимии олигомеров (Волгоград, 2015), «Химия элементоорганических соединений и полимеров» международная конференция (Москва, 2014), «Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения» научно-техническая конференция (Уфа, 2015), «Актуальные проблемы химической науки и инновационные технологии её обучения» Республиканская научно-практическая конференция (Ташкент, 2016).

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 37 научных работ. Из них 3 патента, 14 научных статей, в том числе 7 в республиканских и 7 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей Аттестационной Комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объем диссертации. Структура диссертации состоит из введения, шести глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации состоит из 200 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуется объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе «**Современное состояние и перспективы развития ингибирующих веществ и технологии их получения**» изложены имеющиеся в литературе данные по синтезу и изучению стабилизации полимеров при термоокислительной и фотоокислительной деструкции и механизмы реакции деструкции ряда полимеров, обоснованы наиболее приемлемые для достиже-

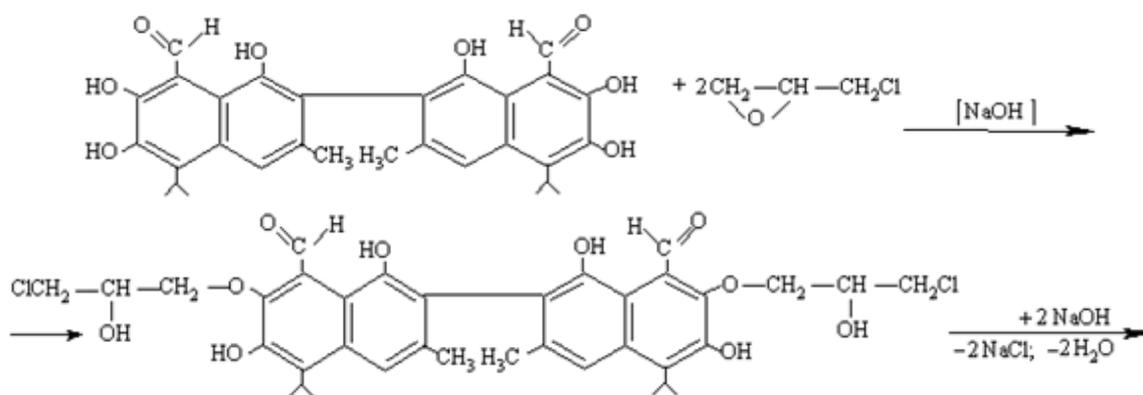
ния цели методы, основанные на применении антиоксидантов и ингибиторов коррозии и их композиций. Систематизированы и в критическом аспекте рассмотрены литературные данные по синтезу и исследованию физико-химических свойств, а также ингибирующих свойств антиоксидантов и ингибиторов коррозии.

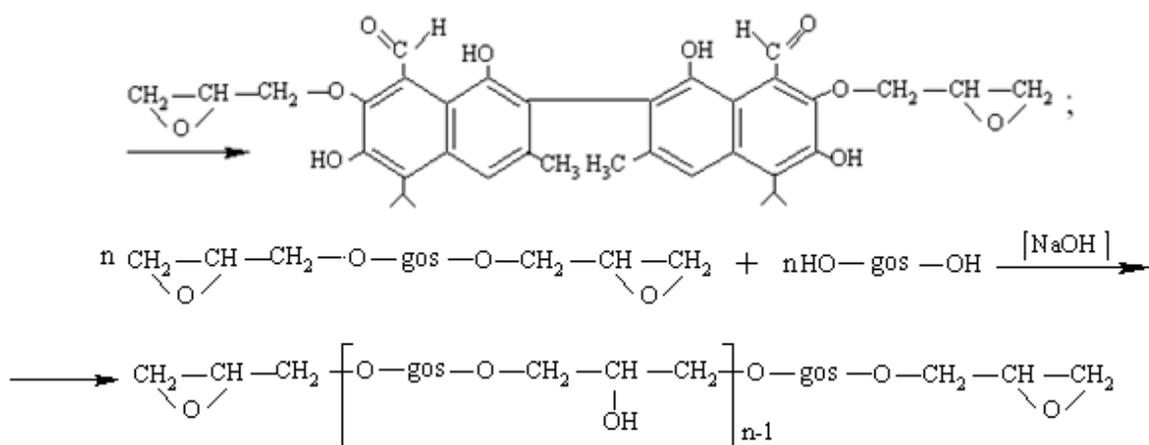
Во второй главе диссертации «**Разработка и исследование технологии синтеза олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии**» проанализированы результаты теоретических и экспериментальных исследований, в частности, изучения механизма и кинетических закономерностей синтеза азот-, серо- и фосфорсодержащих антиоксидантов, и ингибиторов коррозии. Отмечено, что свойства ингибиторов определяются методом их синтеза, поскольку они связаны с особенностями кинетических закономерностей процесса и механизмом реакции. В связи с этим возникла необходимость синтеза и применения таких ингибиторов, которые при минимальных концентрациях могли бы обеспечить полимерным материалам и сталям требуемые физико-химические и физико-механические свойства.

С целью изучения возможности расширения ассортимента различных олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии исследованы процессы синтеза полифункциональных N-, S-, P- содержащих ингибиторов, на основе которых впервые осуществлен синтез более десяти новых продуктов: олигомерных производных госсипола, полиметилнди(тио)амидофосфаты, олигомеры на основе эпихлоргидрина с ди(тио)амидофосфатами и олигомеры диметилтерефталата с полиэтиленполиамином.

Особое место среди стабилизаторов занимают госсипол и его производные. В отличие от других антиоксидантов эти соединения являются более сильными и защищают полимер от термо- и фотодеструкции.

Исследование реакции взаимодействия госсипола с эпихлоргидрином (ГЭХГ). Изучены особенности реакций взаимодействия госсипола с эпихлоргидрином. Синтез олигомерного антиоксиданта на основе госсипола с ЭХГ осуществляли в водном растворе в присутствии щелочи. Реакция сопровождается взаимодействием гидроксильных групп госсипола в положении 7,7' с эпоксидными группами эпихлоргидрина. Схему реакции можно представить следующим образом:





где gos — остаток госсипола.

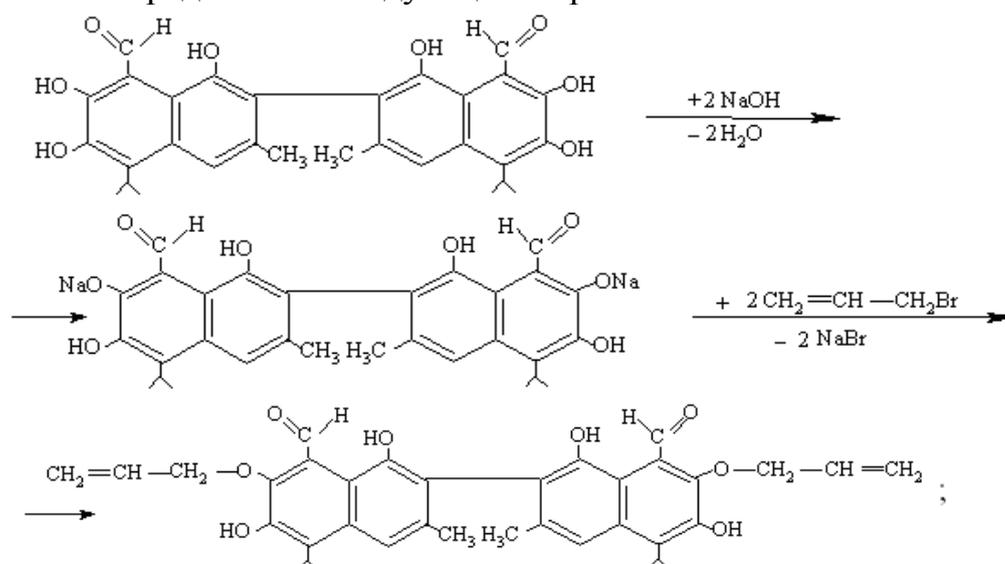
Из приведенной схемы видно, что диэпоксидные производные госсипола и такое же количество госсипола может взаимодействовать с образованием олигомеров на их основе.

Олигомерный продукт взаимодействия госсипола с ЭХГ, полученный в щелочной среде, имеет следующие характеристики: однородный порошок коричневого цвета, средняя молекулярная масса 2500-3800, не летучий, содержание основного компонента 99,7%.

Строение этого соединения подтверждено ИК, ЯМР¹H спектральным и элементным анализом.

Изучение реакции взаимодействия госсипола с аллилгалогенидами. Нами синтезированы олигомерные антиоксиданты на основе госсипола и аллилгалогенидов.

Схему реакции госсипола и аллилгалогенидов (на примере аллилбромида) можно представить следующим образом:

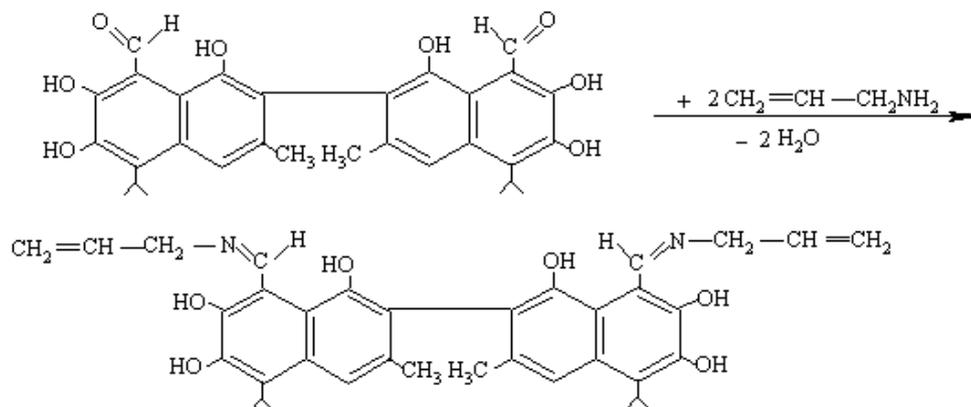


Строение олигомерных антиоксидантов ГАГ, синтезированных на основе аллилгалогенидов, подтверждено ИК, ЯМР¹H спектральным и элементным анализом.

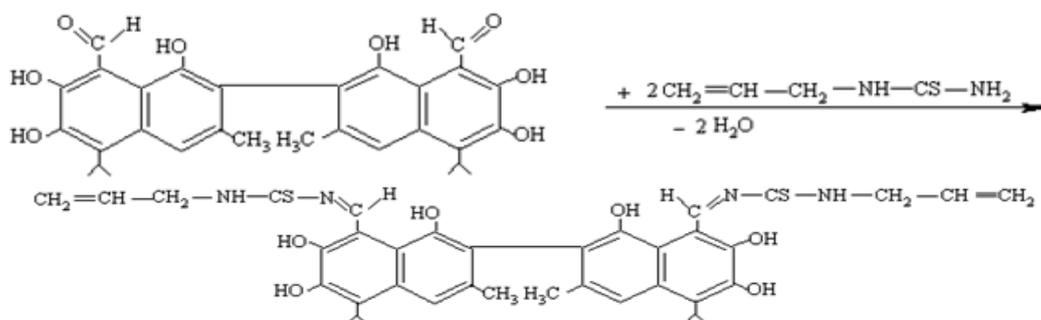
Изучение реакции взаимодействия госсипола с аллиламином и аллилтаиомочевинной. Одним из способов синтеза олигомерных антиоксидантов яв-

ляются реакции взаимодействия госсипола с аллиламином и аллилтиомочевинной. При взаимодействии альдегидных групп госсипола с аминными группами аллильных соединений образуются основания Шиффа.

Уравнение реакции, протекающей на первой стадии, с образованием основания Шиффа, можно представить следующим образом:



Реакция госсипола с аллилтиомочевинной:



Строение этих соединений подтверждено ИК, ЯМР¹Н спектральным и элементным анализом.

В ЯМР¹Н спектрах олигомерных антиоксидантов ГАА и ГАТМ о прохождении реакции определяли по исчезновению сигналов при 11,2-11,7 м.д. (соответствующие –СНО группе) и появлению новых сигналов при 7,6 и 8,2 м.д. (принадлежащие –N=СН группе).

Получение азот-, серо- и фосфорсодержащих олигомерных ингибиторов коррозии.

В работе предложены перспективные, но малоизученные азот- и фосфорсодержащие олигомерные ингибиторы коррозии ИК-1, ИК-2, ИК-3, ИК-4, ИК-5, ИК-6, ИК-7, ИК-8, ИК-9, ИКС-АЭХГ-1 и ИКС-АЭХГ-2 содержащие в своем составе азот- и фосфорсодержащие гетероцепные фрагменты, которые обуславливают многообразие практически значимых свойств: способность к комплексообразованию и другие свойства.

На основе выше приведенных данных нами был проведен синтез олигомерного ингибитора коррозии на основе вторичного поликапролактама путем ацидолиза уксусной кислотой и аддуктом мочевины (ИК-1) и меламина (ИК-2) при температуре 118°С.

Были изучены различные технологические параметры способа получения взаимодействия поликапролактама с аддуктом мочевины и меламина. На

2), установлена их высокая эффективность, как ингибиторов коррозии, в углекислоте и сероводороде содержащихся в водных средах.

Предложенная схема синтеза позволяет конструировать функционально-замещенные фосфор- азот содержащие соединения, с предполагаемым комплексом полезных свойств ингибиторов коррозии, путем фрагментирования молекулы по основным функциональным группам (азот и фосфорсодержащих) и длинноцепочным гетероцепным радикалам при донорных атомах.

Поликонденсацию диметилтерефталата (ДМТФ) с ПЭПА (ИК-7) проводили в массе, при соотношении ДМТФ : ПЭПА = 1:1 и 180-200°C.

Поликонденсация ДМТФ с ПЭПА приводит к образованию полиаминоэфиров (ПАЭ) с молекулярным весом 3000 – 4000, которые обладают ингибирующим действием на коррозию металлов.

Переработка пластиковых отходов химическим способом, в основном, направлена на использование ПЭТ-отходов потребления, потерявших первичные свойства и трудных для переработки материальными способами. Метод охватывает наиболее распространенное направление, экономичный, непрерывный и безопасный для окружающей среды способ переработки отходов ПЭТ – деполимеризацию отходов ПЭТ аминолизом до диамидов терефталевой кислоты для получения композиций ингибиторов коррозии.

Наряду с азот- и фосфорсодержащими олигомерами большое практическое значение имеют композиции (на основе продуктов деструкции полиэтилентерефталата с диэтаноломином (ИК-8) и триэтаноломином (ИК-9)), амидов терефталевой кислоты, получаемые композиции амидов терефталевой кислоты с аддуктом мочевины. По своим физико-механическим свойствам полученные композиции имеют много общего с другими олигомерными ингибиторами коррозии.

Строение и состав всех вышеприведенных полученных олигомерных ингибиторов коррозии подтверждены данными элементного и химического анализа, а также УФ- и ИК-спектроскопии.

В третьей главе **«Изучение влияние синтезированных антиоксидантов на физико-химических и технологических свойств полиэтилена»** изучены физико-химические и антиокислительные свойства синтезированных олигомерных антиоксидантов и приведены сравнительные оценки эффективности антиоксидантов на основе олигомерных производных госсипола и «Ирганокс–1010» при стабилизации полиэтилена.

Добавка олигомерных антиоксидантов в полимеры имеет важное техническое преимущество – она обеспечивает нелетучесть и невымываемость антиоксидантов, повышает их совместимость с полимером.

Как и в случае других полимеров, влияние кислорода на ПЭ при обычных температурах незначительно, но добавка небольших количеств антиокислителей неограниченно увеличивает срок его службы. Однако, на солнечном свете старение происходит быстро, т.е. применяемые в настоящее время многие антиокислители оказываются крайне малоэффективными. Наибольший успех в отношении повышения термо- и светостойкости ПЭ достигался при введении в него таких пигментов, как сажа, оксид железа и при-

родные стабилизаторы, которые изолируют от света всю массу полимера, за исключением поверхностных слоев.

В связи с этим исследовали термостабилизирующие свойства синтезированных олигомерных антиоксидантов. Эффективность соединений ГЭХГ, ГАГ, и ГАТМ оценивали в сравнении с таким известным термостабилизатором, как «Ирганокс–1010» (тетраэфир β -(3,5-ди-третбутил—4-оксифенил)пропионовой кислоты и пентаэритрита).

В таблице 1 приведены соответствующие данные по скоростям термоокислительной и термической деструкции исходного и стабилизированного ПЭНП. Сравнивая приведенные данные, мы видим, что они отличаются друг от друга для всех антиоксидантов (при соответствующих температурах).

Таблица 1

Результаты определения скорости термической деструкции исходного и стабилизированного ПЭНП

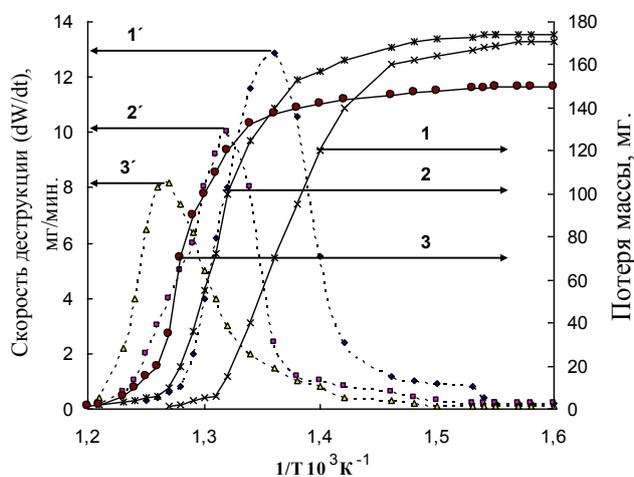
Температура, К	Длительность нагрева, мин	Количество летучих веществ, %	Скорость деструкции, %/мин	Энергия активация, кДж/моль
Нестабилизированный ПЭНП				
613	360	55,7	0,157	138,5
623	360	73,4	0,245	
633	360	88,2	0,285	
Стабилизированный ПЭНП с ГАТМ				
613	360	9,8	0,027	175,8
623	360	33,4	0,104	
633	360	52,6	0,172	
Стабилизированный ПЭНП с ГАГ				
613	360	24,5	0,064	161,5
623	360	46,9	0,145	
633	360	77,3	0,226	
Стабилизированный ПЭНП с ГЭХГ.				
613	360	17,5	0,062	172,6
623	360	37,3	0,123	
633	360	59,4	0,208	
Стабилизированный ПЭНП с «Ирганокс-1010»				
613	360	28,1	0,092	164,4
623	360	47,7	0,157	
633	360	69,6	0,265	

Например, скорость термоокислительной деструкции исходного ПЭНП при 613, 623 и 633 К равна соответственно 0,16, 0,25 и 0,29 %/мин., а скорость термической деструкции исходного ПЭНП при 613, 623 и 633 К равна соответственно 0,03, 0,10 и 0,17 %/мин. Однако, энергия активации термической деструкции исходного ПЭНП выше, чем для термоокислительной. При этом у стабилизированных образцов скорость термоокислительной и термической деструкции несколько ниже, чем у исходного образца.

Полученные данные позволяют сделать вывод, что использованные олигомерные антиоксиданты обладают сильным антиокислительным эффектом. Сравнение продуктов распада ПЭНП позволило сделать вывод о влия-

нии антиоксидантов на процесс разрыва С—С связи. Основным критерием устойчивости последней может служить количество образовавшейся R—In связи при деструкции ПЭНП. Термическая устойчивость нестабилизированного образца, как и следовало ожидать, оказалась ниже, чем у стабилизированных образцов. Наличие образовавшихся сложных связей при глубокой деструкции ПЭНП приводит в данном случае к образованию большого числа низкомолекулярных осколков, что отражается на потерях массы.

По данным ДТА также установлено, что температура начала термоокислительной деструкции композиционных материалов смещается в область более высоких температур по сравнению с нестабилизированным ПЭНП. Так, термоокислительная деструкция нестабилизированного ПЭНП начинается при 578К, а стабилизированного ПЭНП – при 610 К. Максимальная скорость деструкции стабилизированных образцов также смещается в область более высоких температур.



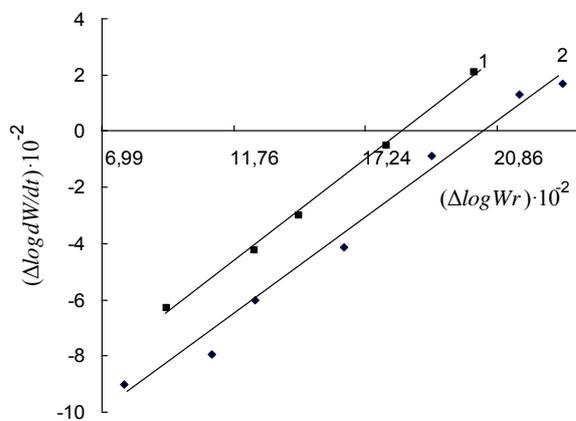
(1, 1) ПЭНП и его композиций с ГЭХГ (2, 2, 3, 3). Содержание антиоксиданта ГЭХГ, %: (2, 2)—0,2%; (3, 3)—0,5%.

Рисунок 1. Кривые ТГА (1–3) ДТГА и (1–3) термоокислительной деструкции ПЭНП

Анализ полученных данных (рис. 1) показал, что при введении 0,2–0,5% стабилизаторов скорость деструкции уменьшается, а термостабильность образцов повышается. На рис. 1 видно, что у нестабилизированного ПЭНП максимальная скорость потери массы, при деструкции, составляет 12,9 мг/мин. В стабилизированных образцах, при содержании 0,2% олигомерного антиоксиданта, максимальная скорость реакции составляет 9,4 мг/мин, а при содержании 0,5%-антиоксиданта (ГЭХГ) она снижается до 7,6 мг/мин. Из приведенных данных можно сделать вывод, что у стабилизированных образцов скорость реакции разложения в 1,37 – 1,69 раза ниже по сравнению с исходным полимером, т.е. термостабильность стабилизированных образцов повышается, чем у нестабилизированного ПЭНП.

Как показано на рис. 2, полученный ряд значений позволяет построить зависимость в координатах уравнения

$$dW/dt = (A_0/RH)e^{-E/RT}W^n$$



1—0,2% ГЭХГ; 2—1% ГЭХГ

Рисунок 2. Зависимость $A \log dW_r/dt$ от $A \log W_r$ для стабилизированного ПЭНП.

Расчет эффективных параметров деструкции исходного и стабилизированных образцов по данным ТГА по методу Фримена и Кэрола представлен на примере исходного и стабилизированного ПЭНП. На рис. 2 приведены зависимости, полученные для высокотемпературных стадий деструкции, в координатах $\Delta \log dW/dt - \Delta \log W_r$. При степени превращения выше 30% величина эффективного порядка реакции n , найденная по тангенсу угла наклона, близка к единице, а эффективная энергия активации термодеструкции $E_{\text{эфф.}}$, найденная по отрезку, отсекаемому прямой на оси ординат, составляет для исходного ПЭНП 110,1 кДж/моль, а для стабилизированных образцов в пределах от 149,7 до 159,1 кДж/моль. Эти значения находятся в хорошем соответствии с данными, опубликованными Мадорским, который использовал изотермический метод анализа.

Таким образом, образцы ПЭНП, стабилизированные олигомерными производными госсипола превосходят по своим свойствам как нестабилизированный, так и образец, стабилизированный промышленным стабилизатором «Ирганокс-1010». Термостабилизирующее действие стабилизатора, обеспечивающее повышение термостабильности полимера, было положено в основу разработки технологических процессов получения и переработки композиционных материалов на основе ПЭНП.

В четвертой главе диссертации «**Исследование влияние олигомерных антиоксидантов на физико-механические свойства эластомеров**» исследованы ингибирующие свойства олигомерных антиоксидантов в составе резиновых смесей на основе синтетического изопренового каучука (СКИ-3) и бутадиен-метилстирольного каучука (СКМС-30 АРКМ-15).

Исследование влияния антиоксидантов на процесс термоокислительной деструкции синтетического каучука СКИ-3 изучали методами ИК спектроскопии и дифференциально-термического анализа (ДТА). На рисунках 3а, б, в представлены ИК спектры пленок каучука СКИ-3, содержащие и не содержащие олигомерного антиоксиданта на основе госсипола, до и после старения (140°C x 180 мин).

По результатам исследования было установлено, что различие в расположении госсипольных заместителей по отношению к ОН-группе практически не влияет на их антирадикальную активность.

Из приведенных данных видно, что на ИК спектре излученного каучука (рисунок 3б) относительно исходного образца каучука (рисунок 3а) возрастает интенсивность полос поглощения в областях 1740-1630 см^{-1} , 1320-1100 см^{-1} соответствующих карбонильной, альдегидной и кетонной группам, что предполагает присутствие в образце продуктов реакций окисления. На ИК спектре излученного образца каучука, содержащего ГЭХГ (рисунок 3в), интенсивность указанных полос поглощения более низкая, что свидетельствует об ингибировании термоокислительных процессов в его присутствии.

В спектре окисленного каучука (рисунок 3б) наблюдается снижение интенсивности полос поглощения в областях 1470-1290 см^{-1} , 900-690 см^{-1} , 1310-1280 см^{-1} , 1420, 1385-1370 см^{-1} соответствующих группам ($-\text{CH}-$), ($-\text{HC}=\text{CH}-$), ($-\text{CH}_3$) относительно исходного образца каучука, указывает на де-

струкцию основных цепей каучука СКИ-3. В ИК спектре окисленного образца каучука, содержащего ГЭХГ (рисунок 3в), интенсивность данных полос поглощения увеличивается, что соответствует большему сохранению карбоцепной структуры каучука в присутствии олигомерного антиоксиданта ГЭХГ.

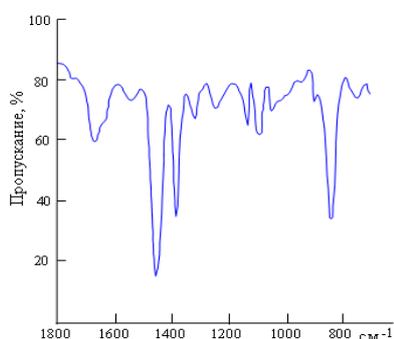


Рисунок 3а. ИК-спектр пленки каучука СКИ-3.

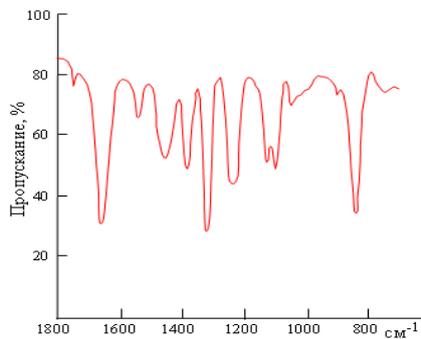


Рисунок 3б. ИК-спектр пленки каучука СКИ-3 после старения без антиоксиданта.

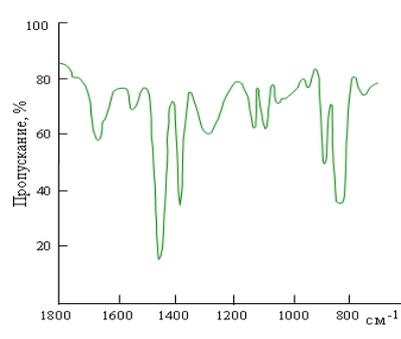


Рисунок 3в. ИК-спектр пленки каучука СКИ-3, содержащей ГЭХГ, после старения.

Из приведенных данных видно, что в присутствии олигомерного антиоксиданта ГЭХГ наблюдается снижение интенсивности протекания термоокислительных процессов, относительно образца, не содержащего антиоксиданта, что способствует лучшему сохранению молекулярной структуры эластомера.

Из представленных данных видно, что по результатам изменения реологических свойств каучука СКИ-3 после старения олигомерные антиоксиданты на основе госсипола обеспечивают их сохранение на уровне антиоксиданта Ирганокс-1010. Наилучший стабилизирующий эффект наблюдается у образцов, стабилизированных олигомерными антиоксидантами ГЭХГ и ГАТМ. СКМС-30 АРКМ-15 является представителем группы каучуков общего назначения. Бутадиен-метилстирольный каучук активно используется в шинной промышленности и производстве резинотехнических изделий для обувной и кабельной промышленности.

Из приведенных данных в таблице 2 видно, что по изменению показателя условной прочности при растяжении, наибольший стабилизирующий эффект после старения в режиме 70°Сx72 ч. показали образцы с ГЭХГ (-18,4%), ГАГ (-17,9%), ГАА (-18,2), ГАТМ (-18,6) и Ирганокс-1010 (-18,7%).

При введении олигомерных антиоксидантов на основе госсипола в образцы смеси на основе СКМС-30-АРКМ-15 наблюдалось повышение их термостойкости и клейкости. Этот эффект может быть следствием особенностей строения молекул олигомерных антиоксидантов на основе госсипола (антиоксиданты на основе госсипола сочетают в себе как гидрофильные (нафтольная часть), так и липофильные свойства (изопреноидный остаток)), что приводит к сродству с любой другой поверхностью.

Таким образом, нами впервые показано, что олигомерные антиоксиданты на основе госсипола в составе резиновых смесей на основе каучуков общего назначения могут выполнять роль бифункциональной добавки, соче-

тающей действие антиоксиданта и усилителя клейкости эластомерных композиций.

Таблица 2

Влияние олигомерных антиоксидантов на основе госсипола на физико-механические свойства вулканизатов на основе каучука СКМС-30-АРКМ-15 и их изменение после термоокислительного старения

Показатель	Антиоксидант				
	Ирганокс-1010	ГЭХГ	ГАГ	ГАА	ГАТМ
Условная прочность при растяжении (f_p), МПа	22,3	22,6	22,4	22,1	22,7
Относительное удлинение при разрыве (ϵ), %	670	680	700	650	660
Изменение показателей после термоокислительного старения, (70°Сх24 ч.)					
Δf_p , %	-2,6	-2,2	-2,4	-2,3	-2,1
$\Delta \epsilon$, %	-3,1	-3,0	-2,9	-3,2	-3,0
Изменение показателей после термоокислительного старения, (70°Сх72 ч.)					
Δf_p , %	-18,7	-18,4	-17,9	-18,2	-18,6
$\Delta \epsilon$, %	-4,6	-4,7	-4,6	-4,8	-4,5
Остаточная деформация сжатия (ОДС), % (100°С, 24 ч, 20% сжатия)	34	32	33	30	31

В пятой главе диссертации «**Результаты исследований основных закономерностей защиты стали олигомерными ингибиторами коррозии**» приведены результаты исследований основных закономерностей защиты стали олигомерными ингибиторами коррозии.

В качестве коррозионно-агрессивной испытываемой среды использована вода, минерализация от 30 до 270 г/л NaCl. Кислотность водной фазы изменялась в пределах значений pH от 3 до 6. При этом система насыщалась сероводородом до концентрации в водной фазе $2,50 \pm 0,50$ г/л. Кислород из коррозионной среды не удалялся. Температура среды в экспериментах составляла 20 ± 3 °С. Продолжительность каждого эксперимента составляла 6 часов. Оценку эффективности защитного действия ингибирующих составов от общей коррозии осуществляли гравиметрическим методом.

Скорость общей коррозии определялась по образцам металла в виде пластин из стали марки Ст3 размером $45 \times 15 \times 2$ мм с чистотой поверхности V 1,6. Каждое значение величины скорости коррозии рассчитывалось по результатам испытаний не менее 9 контрольных стальных образцов.

Олигомерные ингибиторы коррозии представляют собой вещества, защищающие металлические поверхности от коррозии. Механизм антикоррозионного воздействия олигомерных ингибиторов коррозии на металлы, прежде всего на сталь, состоит в создании на поверхности металла очень тонкой пленки, предохраняющей металл от коррозии.

Результаты испытаний и их оценка приведены в таблице 3 и 4. Из данных таблиц 3 и 4 видно, что во всех минерализованных концентрациях ингибиторы не теряют свой защитный эффект.

Таблица 3

Сравнительные оценки защитных свойств олигомерных ингибиторов коррозии при pH=6

Ингибитор	Концентрация, мг/л	Защитная эффективность от общей коррозии, %, при минерализации, мг/л		
		30	100	270
1	2	3	4	5
ИК-1	250	88	86	82
	150	85	82	78
	50	75	72	70
ИК-2	250	92	92	90
	150	90	90	88
	50	82	80	78
ИК-3	250	98	98	98
	150	98	98	98
	50	95	95	92
ИК-4	250	98	98	98
	150	98	98	95
	50	95	95	90
ИК-5	250	98	98	98
	150	98	98	98
	50	95	95	95
ИК-6	250	90	90	90
	150	87	88	85
	50	82	80	78
ИК-7	250	98	97	96
	150	97	96	95
	50	98	97	96
ИК-8	250	99	98	95
	150	98	98	94
	50	97	96	93
ИК-9	250	98	97	95
	150	97	98	95
	50	98	94	93
NALCO	250	98	95	90
	150	98	95	88
	50	95	92	75

В таблице 5 приведены данные по эффекту последствия ингибиторов. Защитное действие ингибитора коррозии не превышает 15-25% во всем диапазоне варьируемых параметров испытаний.

Из таблицы 5 следует, что добавление ингибитора коррозии повышает эффективность ингибирующих составов. Причем это действие начинается уже с 5% содержания ИК-4, максимальный защитный эффект наблюдается у ингибитора коррозии ИК-5 с 10-20% , что можно объяснить улучшением диспергирования ингибиторов в агрессивном электролите и облегчением формирования защитной пленки ингибитора из него на поверхности образцов. При увеличении содержания ингибитора коррозии до 25% (ИК-6) защитное действие снижается, т.е. ингибиторы коррозии, наряду с диспергирующими свойствами уже проявляет свойство растворителя - приводит к

снижению концентрации активного компонента.

Таблица 4

Сравнительные оценки защитных свойств олигомерных ингибиторов коррозии при pH=3

Ингибитор	Концентрация, мг/л	Защитная эффективность от общей коррозии, %, при минерализации, мг/л		
		30	100	270
ИК-1	250	83	82	80
	150	80	80	76
	50	72	70	68
ИК-2	250	90	90	88
	150	87	85	84
	50	78	76	70
ИК-3	250	96	96	95
	150	96	94	92
	50	92	92	90
ИК-4	250	95	95	95
	150	95	95	94
	50	92	92	90
ИК-5	250	95	95	95
	150	94	94	93
	50	92	92	91
ИК-6	250	93	92	89
	150	92	91	87
	50	89	90	86
ИК-7	250	96	95	93
	150	95	94	92
	50	93	92	91
ИК-8	250	95	94	92
	150	94	93	90
	50	91	90	87
ИК-9	250	96	95	93
	150	96	94	92
	50	94	91	89
NALCO	250	96	95	92
	150	95	94	90
	50	93	92	88

По защитным свойствам ингибиторы коррозии ИК-3, ИК-5 не уступают при низкой минерализации электролита и превосходят его по защитному действию в сильноминерализованных средах.

Из таблицы 5 следует, что эффект последействия ИК-1, ИК-5 при экспозиции 6-24 часа практически одинаков, однако при увеличении экспозиции эффективность последействия ингибитора коррозии ИК-1, ИК-2 и ингибитора существенно снижается, а ингибиторы коррозии ИК-3, ИК-5 по-прежнему остаются на достаточно высоком уровне.

Разница в защитном эффекте ингибиторов между таблицами 3, 4 и 5 при одинаковой продолжительности экспозиции объясняется разными условиями формирования защитных пленок: в первом случае пленка формируется

из агрессивной среды, а во втором - механическим способом, что дает некоторое повышение защитного действия. Это хорошо видно на примере образцов ИК-1, ИК-2 и ингибитора NALCO.

Таблица 5

Сравнительные оценки защитных свойств олигомерных ингибиторов коррозии в агрессивной среде

Ингибитор	Эффективность последствия ингибиторов,%, при экспозиции в агрессивной среде, час.				
	6	24	96	120	240
1	2	3	4	5	6
pH=6					
ИК-1	96	90	82	76	62
ИК-2	98	90	86	78	75
ИК-3	98	95	94	86	82
ИК-4	98	94	90	84	80
ИК-5	98	95	91	83	79
ИК-6	92	88	85	72	65
ИК-7	97	91	88	85	73
ИК-8	95	89	86	79	76
ИК-9	96	92	89	82	77
NALCO	97	92	88	80	72
pH=3					
ИК-1	94	90	80	72	58
ИК-2	96	88	82	76	70
ИК-3	96	94	90	84	80
ИК-4	97	94	90	82	80
ИК-5	96	93	89	81	76
ИК-6	91	85	76	69	62
ИК-7	95	91	87	79	69
ИК-8	96	89	85	77	65
ИК-9	97	93	86	76	66
NALCO	96	92	83	71	63

В ингибиторе коррозии ИК-6, как выше сказано, присутствует избыточное количество растворителя, следствием чего является как формирование недостаточно эффективной пленки на металле образцов, так и десорбция ингибитора из пленки в электролит.

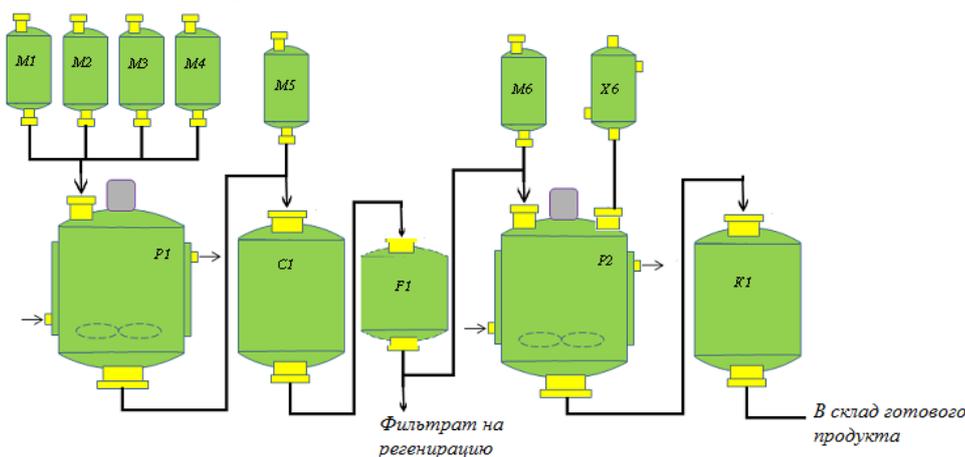
Таким образом, результаты лабораторных исследований антикоррозионных свойств водных растворов олигомерных ингибиторов коррозии показывают, что синтезированные олигомерные ингибиторы коррозии способны эффективно тормозить коррозию стали в нейтральной, солёной и кислой коррозионной среде. Защитный эффект увеличивается при повышении концентрации ингибитора 93-99% при pH от 3,0 до 6,0.

В шестой главе диссертации приведена «Технология получения олигомерных антиоксидантов, ингибиторов коррозии и композиционных материалов на их основе».

Технологический процесс производства разработанных новых олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии состоит из следующих стадий: подготовка сырья, поликонденсация, отделение полученного вещества,

сушка, дробление и упаковка готового продукта. Технологический процесс производства ингибирующих веществ и композиций для полимерных материалов и металлов можно наладить на базе производства других ингибирующих добавок без изменения технологий. Организация такого вида производства на предприятии где образуется отход, позволяет решить актуальные вопросы охраны окружающей среды и организации малоотходной технологии.

Принципиальная технологическая схема получения олигомерного антиоксиданта взаимодействием госсипола с эпихлоргидрином. Технологическая схема получения олигомерного антиоксиданта взаимодействием госсипола с эпихлоргидрином представлена на рис. 4.

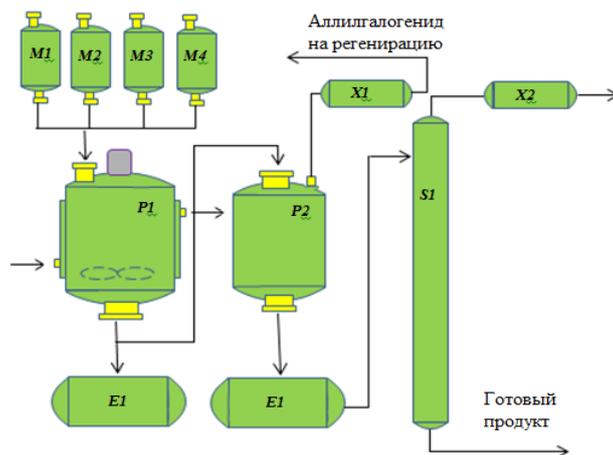


M1-M6 - мерники; *P1*-реактор; *C1*-аппарат для выделения; *F1*-фильтр; *P2*-аппарат для очистки; *X6*-холодильник; *K1*- аппарат для кристаллизации.

Рис. 4. Технологическая схема получения олигомерного антиоксиданта госсипола с эпихлоргидрином

В реактор *P1* из нержавеющей стали с мешалкой, рубашкой и обратным холодильником загружают этиловый спирт, госсипол и перемешивают до полного растворения. Затем загружают щелочь или фосфорную кислоту 1 % от массы госсипола, нагревают до 30°C и при интенсивном перемешивании постепенно приливают эпихлоргидрин. Для завершения реакции поднимают температуру до 50°C и выдерживают 1 ч, а затем добавляют воду и медленно охлаждают до 15°C. Образовавшуюся суспензию отфильтровывают, осадок промывают этиловым спиртом и водой, отжимают и передают на очистку. Растворение и очистное фильтрование ведут, растворяя технический продукт в водном этиловом спирте, нагревая раствор до кипения и фильтруя горячий раствор через друк-фильтр. Фильтрат принимают в емкость с мешалкой и рубашкой и медленно охлаждают до 15–20°C. Выпавший осадок кристаллического продукта отфильтровывают и передают на сушку и упаковывают.

Технологическая схема получения олигомерного антиоксиданта взаимодействием госсипола с аллилгалогенидами. Технологическая схема получения олигомерного антиоксиданта взаимодействием госсипола с аллилгалогенидами представлена на рис. 5.



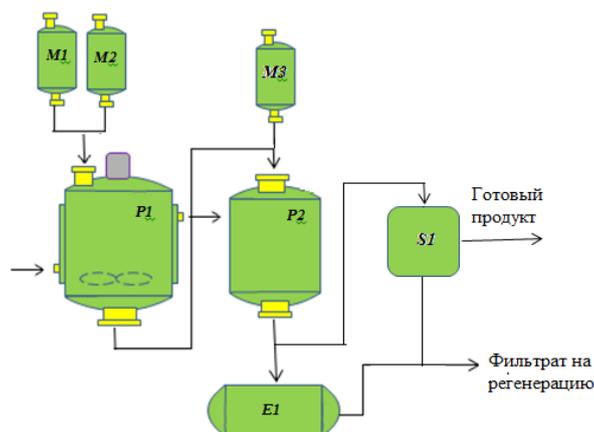
M1-M4- мерники; *P1*-реактор алкилирования; *E1*-сборник; *P2*-аппарат для отгонки избытка аллилгалогенида; *X1* и *X2*-холодильники; *S1*-испаритель (сушилка)

Рис. 5. Технологическая схема получения олигомерных антиоксидантов на основе госсипола с аллилгалогенидами.

В реактор *P1* (стальной эмалированный аппарат с мешалкой и рубашкой) загружают порошок госсипола, раствор едкого натра или калия. Смесь перемешивают, нагревают и добавляют из мерника *M1* аллилгалогенид. Реакцию ведут при температуре 60 – 70°C.

По окончании реакции добавляют воду для растворения минеральных солей, образующихся при взаимодействии госсипола с аллилгалогенидом, перемешивают и после отстаивания отделяют водно-солевой слой.

Технологическая схема получения олигомерного ингибитора коррозии. Технологическая схема получения олигомерного ингибитора коррозии (на примере формалина с аддуктом мочевины) представлена на рис. 6.



M1-M3- мерники; *P1*-реактор; *P2*-фильтр; *E1*-емкость; *S1*-кристаллизатор.

Рис. 6. Технологическая схема получения олигомерного ингибитора коррозии.

В реактор *P1* (вертикальный цилиндрический аппарат с мешалкой, рубашкой и обратным холодильником) загружают из мерника *M1* и *M2* формалин и аддукта мочевины. Содержимое реактора нагревают до 80-90°C и перемешивают в течении 6 часов. Затем реакцию массу охлаждают до 20-25 °C и передают на друк-фильтр *P2*. Реакционную массу осаждает этиловым

спиртом. Осажденную массу передают на емкость *S1* и еще раз промывают этиловым спиртом, фильтрат отправляют на регенерацию, а остаток передают на сушку. Выход целевого продукта составляют 85-89%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Предложены методы получения антиоксидантов на основе госсипола с эпихлоргидрином и аллильными соединениями при различных условиях и соотношениях реагентов.
2. Предложены олигомерные антиоксиданты и ингибиторы коррозии в качестве полифункциональных N-, S-, P- содержащих соединений, на основе которых получены новые ингибиторы: олигомерные производные госсипола, полиметиленди(тио)амидофосфаты, олигомеры на основе эпихлоргидрина с ди(тио)амидофосфатами и олигомеры диметилтерефталата с полиэтиленполиамином.
3. С использованием ИК спектроскопии, масс-хроматографии, дифференциально-термического анализа и т.д. изучена структура и ингибирующая активность синтезированных олигомеров в реакциях деструкции ПЭ. Выявлено, что синтезированные олигомеры на основе госсипола предотвращают термоокислительное старение полимеров и практически превосходят по эффективности используемый в промышленности антиоксидант «Ирганокс-1010».
4. Исследована кинетика поглощения кислорода исходным и стабилизированным ПЭНП при различных давлениях молекулярного кислорода. Установлено, что наряду с реакциями ингибирования процесса окисления полимера, олигомерный антиоксидант приводит к торможению процесса деструкции полимерной композиции.
5. Предложенные олигомерные антиоксиданты на основе госсипола проявляют антиоксидантную активность в резиновых смесях, на основе СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15, и по эффективности стабилизирующего действия сравнимы с действием антиоксиданта Ирганокс-1010.
6. Показано, что введение смесей олигомерных стабилизаторов приводит к значительному увеличению термостабильности каучука СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15, причем наблюдаемый эффект синергизма в 2,4-3 раза превосходит сумму эффектов индивидуальных стабилизаторов.
7. На основе проведенных исследований по сравнительной оценке ингибирующей способности исследуемых олигомерных ингибиторов коррозии установлено, что наилучшими защитными свойствами обладают олигомерные ингибиторы коррозии, показавшие степень защиты от коррозии 98-99%, в солевой среде - олигомерный ингибитор коррозии ИК-4 и ИК-5, а в кислой среде - ингибитор коррозии на основе ИК-3.
8. Предложены технологии получения олигомерных антиоксидантов и ингибиторов коррозии.

**SCIENTIFIC COUNCIL 14.07.2016.T.08.01 ON AWARD
OF SCIENTIFIC DEGREE OF DOCTOR OF SCIENCES
AT THE TASHKENT CHEMICAL TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT CHEMICAL TECHNOLOGICAL INSTITUTE

BEKNAZAROV KHASAN SOIBNAZAROVICH

**TECHNOLOGY OF THE RECEIVING NEW OLIGOMER
ANTIOXIDANTS AND INHIBITOR CORROSIONS ON THE BASES OF
LOCAL RAW MATERIALS**

**02.00.14 – Technology of organic substances
and materials on their basis
(technical science)**

ABSTRACT OF DOCTORAL DISSERTATION

Tashkent -2016

The subject of doctoral dissertation is registered at the Supreme Attestation Commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan in number 28.04.2016./B2016.2.T107.

The doctoral dissertation has been done at the Tashkent Chemical Technological Institute.

The abstract of the dissertation in three (Uzbek, Russian, English) languages is placed on the website of the Scientific Council (www.tcti.uz) and the website of the Information-Educational Portal "ZiyoNet" (www.ziynet.uz)

Scientific Consultant:

Djalilov Abdulakhat Turapovich

Dr. Sc. in chemistry, Professor

Official Opponents:

Mukhamediyev Mukhtar Ganiyevich

Dr. Sc. in chemistry, Professor

Qodirov Tulqin Jumayevich

Dr. Sc. in techniques, Professor

Ashurov Nigmat Rustamovich

Dr. Sc. in techniques, Professor

Leading organization:

Tashkent state technical university

The defence of the dissertation will be held at ____ on "____" _____ 2016 at the meeting of the Scientific Council 14.07.2016.T.08.01 at Tashkent Chemical Technological Institute. (Address: A. Navoi str., 32, Tashkent, 100011, Tel.: +998-71-244-79-20, Fax: +998-71-244-79-17, e-mail: info_tkti@edu.uz. Conference hall of the Tashkent Chemical Technological Institute).

The doctoral dissertation has been registered at the Information Resource Centre of the Tashkent Chemical Technological Institute under No ____ (Address: Navoi str., 32, Tashkent, 100011, Administrative Building of the Tashkent Chemical Technological Institute, Tel.: +998-71-244-79-20.)

The abstract of the dissertation is distributed on "____" _____ 2016
Protocol at the register No _____ dated "____" _____ 2016.

S.M.Turobjonov

Chairman of scientific council on award of scientific degree
of doctor of sciences, Dr. Sc. in techniques, Professor

A.S.Ibodullaev

Scientific secretary of scientific council on award of scientific
degree of doctor of sciences, Dr. Sc. in techniques, Professor

G.Rakhmonberdiyev

Chairman of the scientific seminar under scientific council
on award of scientific degree of doctor of sciences,
Dr. Sc. in chemistry, Professor

INTRODUCTION (Annotation of doctoral dissertation)

Topicality and relevance of the theme of the dissertation. Nowadays, in the countries of the world with developed chemical and oil-chemical industry loss as a result of corrossions metal forms is distributed 20 percentage of annual production metal. Under large planning the expansion their production and modernizations production organization, appears the problem of the increase lifetime polymeric and metallic product¹.

For independence years of our Republic toward development of production of different new products in chemical industry broadly covered actions on the protection of metal from corrossion in agricultures, home services and production spheres, in this direction, as follows, production qualitative inhibitors, which serves in determined degree to increase lifetime polymeric and metallic products have been implemented. It is possible to note the applicable and designed inhibitors at the process of the corrossion, as well as antioxidants for the protection of polymeric products.

These days, in the world the pyridinic, low-molecular and high-molecular amines and oxyamines, fatty syntetic acids, high-molecular alcohols, the basis of the quinoline, imidazolines, derived thiourea, urotropin, phosphorus-containing compounds, as well as by-products production of syntetic rubber, coke-chemical and petrochemical products are used as main raw materials for the production of inhibitors. For this purpose, in our country systematic scientific studies are making on the creation of new types of inhibitor and antioxidants. In connection with increasing need to applicable inhibitor, it appears practicability of the creation of universal inhibitors based on advanced technology. During the solution of this task there is a need of development and obtaining inhibitors using local raw material resources as a source of raw materials in the synthesis of oligomer inhibitors having set of valuable and useful characteristic.

This dissertation research in determined degree serves for performing the tasks, provided in resolution of the President of the Republic Uzbekistan number 1442 on December 15, 2010 "About priority of the development of industry of the Republic of Uzbekistan" and number 1072 on March 12, 2009 "About the program of the measures on realization the major project on the modernization, technical and technological re-equipment of production", as well as in other normative legal documents accepted in this sphere.

Relevant research priority areas of science and developing technology of the Republic. This research has been performed in conformity with priority direction of the progress of science and technologies of the Republic VII. "Chemical technology and nanotechnology".

Review of international scientific research on the topic of the dissertation². The Scientific research, directed on obtaining and introducing the new or-

¹ Ивановский В.Н. Теоретические основы процесса коррозии нефтепромыслового оборудования // Журнал Инженерная практика. 2010. №6. –С. 4-14.

² Review of foreign scientific research by the theme of the dissertation was made on the base: <https://www.aston.ac.uk/>; <https://www.arizona.edu/>; <https://www.stuba.sk/>; <https://web.chonnam.ac.kr/en/>; <https://www.p.lodz.pl/ru/>; <https://www.ismdhanbad.ac.in/student/placement/>; <https://www.usp.br/>; <https://www.ynu.edu.cn/english/>; <https://en.swpu.edu.cn/>; <https://www.kbsu.ru> and other issues.

ganic chemical additives, are being carried out in leader scientific centers and high educational institutions of the world, including University of Arizona (USA), Aston University (England), Slovak University of Technology (Slovakia), Chonnam National University (the Korea), Technical University of Lodz (the Poland), Indian School of Mines (India), Universidade de Sro Paulo - USP (Brasilia), Yunnan University (the China), Southwest Petroleum University (the China), Kabardino-Balkar state University named by H.M. Berbekova, (Rosssiya), Kazan state technological University (Russia), National University of Uzbekistan (Uzbekistan), Tashkent chemical technological institute (Uzbekistan).

As a result of researches, conducted in the world on obtaining new organic additives, a series of scientific results have been gained, including: kinetic efficiency of Irganox E under thermal destruction PVC has been studied (the Technological University to Slovakia, Slovakia), new polymeric antioxidants (Chonnam National University, South Korea) have been synthesized, antioxidants based on 1,2,2,6,6-pentametilpiperidyne and vinyl-acetic have been synthesized and studied at photo stabilization of polymer (Universidade de Sro Paulo - USP), triazole derivatives have been applied as inhibitors of corrosions for steel (the university Yunnan, China), new nitrogen and phosphorus-containing antioxidants have been synthesized (Kabardino-Balkar state University named after H.M. Berbekova, Russia), new imidazolines and its derivatives under inhibition of steels have been synthesized and studied, new nitrogen- and phosphorus containing antioxidants and inhibitors of corrosions have been synthesized and studied (Kazan state technological university, Russia).

In the world on the stabilization of polymers and protection of metals, some research works on the perspective directions of stabilization of polymers and protection of metals against corrosion and on synthesis and research of inhibitors of new generation, improvement of ways of obtaining antioxidants and inhibitors of corrosion, definition the inhibiting abilities of nitrogen - and phosphorus-containing bonds, obtaining new generations of antioxidants and inhibitors of corrosion, combining in the structure at the same time both nitrogen - phosphorus-containing fragments and the having specific properties are being conducted.

Degree of the problem studying. Researches on the development of stabilizations of polymer and protection metal organic additive have been fulfilled by N.M. Emanuel, G.E. Zaikov, Yu.A. Shlyapnikov, A.T. Djalilov, O.S. Makhsumova, A. Ikramov, Z.A. Tadjikhodjayev, H.I. Akbarov, M.G. Mukhamdiyev, Z.Z. Mirvaliyev, A.K. Mikitaev, N.A. Mukmeneva, E.N. Cherezov, M.M. Murzakanov, Kamal Afzali, Sumit Kumar., M.A. Hegazy, Lin Wang, S.Yu. Bukharov.

The main directions on the development of the research on the technologies of obtaining antioxidants and inhibitor of corrosions directed on the base of the organic compound, containing nitrogen, sulphur and phosphorus. Except this, scientific researches are obtaining new efficient N-, P- and S-containing element organic antioxidants and inhibitor of corrosions such as alkil(3,5-di-butyl-4-hydroxyfenyl) phosphorile, acids and their metal complexes, phosphoryl quinolinic salts.

On modern stage of the development scientific base and practical developments all considerably become in the field of stabilizations polymer that used inhibitors are efficient and have a broad prospect in plan of the development and take new oligomer antioxidants and inhibitor of corrossions.

Relation of dissertation subject with the plans of scientific research institutes and higher educational institutions: dissertational research has been carried out in corresponding plan scientifically-pursuing works of applied projects Tashkent chemical-technological institute within economic contract e/c No. 5/05 with the Shurtan gas-chemical complex and development and application “new effective the oligomer of inhibitors of corrossion on the basis of local raw materials” and e/c No. 12/06 “Creation of New Effective Antioxidants on the basis of Local Raw Materials and Their Use for Prevention of Thermal and Thermooxidizing Destruction of Polyethylene” and state unitary enterprise of the Tashkent research institution of chemical technology for A12-005 grant “Creation and use of new effective inhibitors of corrossion from local raw materials” is a component of the subject. (2015-2017years).

The aim of the research is to develop technologies of obtaining nitrogen, phosphorus and sulphur-containing multifunctional oligomer antioxidants for polymeric material and inhibitor to corrossions for protection metal from corrossion.

The objective of the research work:

definition of series of bonds of various classes having several centers which are capable to participate in the reactions responsible for stabilization of polymers and corrossion inhibition of metals;

definition of thr structure and physical and chemical properties of oligomer antioxidants and inhibitors to corrossion;

definition of influence of the taken additive on physical and chemical and mechanical properties of polymeric and metal products;

development and deployment of technology of obtaining oligomer antioxidants and inhibitors of corrossion combining nitrogen - sulfur - and phosphorus-containing fragments on the bases of local raw materials.

The object of the research work is gossypol, epichlorohydrin, allelic compounds, adducts of urea and melamine, ammonium dihydroortho-phosphate, formalin, polyethyleneterephthalate destruction products, dimethyl terephthalate and polyethylenepolyamine.

The subject of the research work oligomer derivatives of gossypol, polymethylenedi(thio)amidophosphates, oligomer of epichlorohydrin and di(thio)amidophosphates, oligomer of dimethyl terephthalate about polyethylenepolyamine and oligomer compositions on the basis of a polycaprolactam.

Methods of the research. Physical and chemical properties and chemical structure of the oligomer antioxidants and inhibitors of corrossion are investigated by the methods UV-, IR - and NMR¹H spectroscopy; carried out differential-thermal, mass chromatograph also element analyses.

The scientific novelty of the research is as follows:

the structure and physical and chemical properties of the synthesized organic chemical additives based on the oligomer of derivatives of gossypol, a polymeth-

ylenedi(thio)amidophosphates, oligomer on the basis of epichlorohydrin with di(thio)amidophosphates and oligomer of dimethyl terephthalate with polyethylenepolyamine is defined;

it is defined influences of the received inhibiting additives on the basis of N-, S-and the P-containing oligomer on physical and chemical and mechanical properties of polymeric materials and metal products;

are defined efficiency of the antioxidants synthesized the oligomer on the basis of gossypol with antioxidants of a class of the spatial complicated Phenolums and qualitative and quantitative differences are installed in the mechanism of their action;

the inhibiting properties of the corrosion inhibitors developed the oligomer for protection of metals against the hydrochloric, hydrosulphuric and acid corrosion are defined;

the technology of taking new oligomer antioxidants and inhibitors of corrosion and forecasting of the inhibiting properties of antioxidants is developed for polymers and inhibitors of corrosion at inhibition of corrosion of metals.

Practical results of research are as follows:

developed methods for producing oligomeric antioxidant based on gossypol with epichlorohydrin and allyl compounds;

developed methods for producing nitrogen, sulfur- and phosphorus-containing oligomeric corrosion inhibitors;

it is shown the efficiency of the oligomeric antioxidants and corrosion inhibitors in the stabilization and increase the service life of polymer composites and metal water circulation systems;

developed technology for the production and application of the oligomeric antioxidants and corrosion inhibitors from local raw materials.

The reliability of the results. Based on the fact that the identification of the resulting compounds modern methods was used UV, IR, NMR spectroscopy, mass-chromatograph, differential thermal analysis and other research methods.

Theoretical and practical significance of research results. The theoretical significance of the research results is contributed by identifying a method for producing new oligomeric antioxidants and corrosion inhibitors of gossypol, a urea, a thiourea, orthophosphate, ammonium and diamides of terephthalic acid, offered optimal conditions for the synthesis, revealed a pattern increasing the inhibitory activity of antioxidants and corrosion inhibitors that may be life used in the preparation of the new inhibiting additives.

The practical significance of results of research is to develop new oligomer antioxidants and corrosion inhibitors based on gossypol, urea, thiourea, ammonium orthophosphate and diamides of terephthalic acid; their application in the industry of polymer products in water supply systems, circulating water, as well as oil and gas and chemical industries; development of new technology for the oligomeric antioxidants and corrosion inhibitors and technology of their use.

Implementation of the research results. Based on the results of research on the production of the oligomer antioxidants and corrosion inhibitors and inhibitors of production technology there have been obtained:

method of preparing of oligomer stabilizer having antioxidant properties protected by the patent for Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan on the invention (IAP 04208, 2010). The method makes it possible to obtain a highly efficient antioxidant that prevents oxidation of polymers;

method of preparing an oligomeric corrosion inhibitor patented by Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan on the invention (IAP 03969, 2009). The method makes it possible to inhibit the corrosion of metals in the water, salt and acidic mediums;

method of preparing an oligomer corrosion inhibitor patented by Intellectual Property Agency of the Republic of Uzbekistan on the invention (IAP 03613, 2008). The method makes it possible to inhibit metal corrosion and scaling of mineral salts;

The technology of the oligomeric antioxidants and corrosion inhibitors are introduced at the enterprises of JSC "Uzkimyosanoat" (reference JSK "Uzkimyosanoat" №05-1522/M on 05/10/2016, concerning the implementation of the developed oligomers). There have been achieved: the economic effect of the replacement of all the listed ingredients of polymer and elastomer compositions by oligomeric antioxidant and the protection of water tubes is higher for 7 %.

Approbation of the research results. The main content of the dissertation has been discussed in the following international and national scientific and practical conferences: «Actual problems of oil and gas processing of Uzbekistan» Republican Scientific-Technical Conference (Bukhara, 2009), «Prospects for the development of engineering and technology and achievement of the mining industry in the years of independence of the Republic of Uzbekistan» Republican scientific-technical Conference (Navoi, 2011), «Modern problems of polymer science» 7th St. Petersburg Conference of young scientists (St. Petersburg, 2011), «Modern technology and the technology of mining and metallurgical industry and their development» VIth international scientific-technical Conference (Navoi, 2013), «Actual problems of analytical chemistry» IV of th Republican scientific-practical conference (Termez, 2014), «Actual problems of chemical technology» Republican scientific and Practical Conference (Bukhara, 2014), «INNOVATION-2014» international conference (Tashkent, 2014), «Advanced technology of composition materials» Republican scientific-technical Conference (Tashkent, 2015), the V international Conference on school of chemistry and physical chemistry of oligomer (Volgograd, 2015) «Chemistry of organometallic compounds and polymers» international conference (Moscow, 2014), «Fundamental and applied research in technical sciences in the conditions of transition to import substitution: problems and solutions» scientific Conference (Ufa, 2015) , «Actual problems of chemical science and innovation technology of its teaching» Republican scientific and practical Conference (Tashkent, 2016).

Publication of the research results. According to the thesis topic 37 scientific papers have been published, three of them are 3 patents. 7 scientific articles have been published in the scientific journals recommended for publication of basic scientific results of doctoral dissertations by Supreme attestation commission of the Republic of Uzbekistan and 7 in the international journals.

The structure and volume of the thesis. The dissertation consists of an introduction; six chapters, conclusion, references and appendices. The size of the research is 200 pages.

THE MAIN CONTENT OF THE RESEARCH

In the introduction of the dissertation, the topicality and relevance of the research are substantiated, the aim and objectives of the research, its object and subject are formulated, its conformity with the priorities of development of science and technology of the Republic of Uzbekistan is shown, the scientific novelty and practical results of the study are described, the theoretical and practical significance of the obtained results are revealed, a list of introducing the research results into practice, published works and information on the structure of the dissertation are provided.

The first chapter of the dissertation «**Current state and prospects of development of inhibitory substances and technologies of their production**» the literature data on the synthesis and stabilization of polymers with thermo-oxidative and photo-oxidative degradation and reaction mechanisms of destruction of a number of polymers are described, the most appropriate to achieve the objective methods based on the use of anti-oxidants and corrosion inhibitors and their compositions are proved. On the synthesis and study of physicochemical properties and inhibitory properties of antioxidants and corrosion inhibitors the literature data has been classified systematically and in critically aspect.

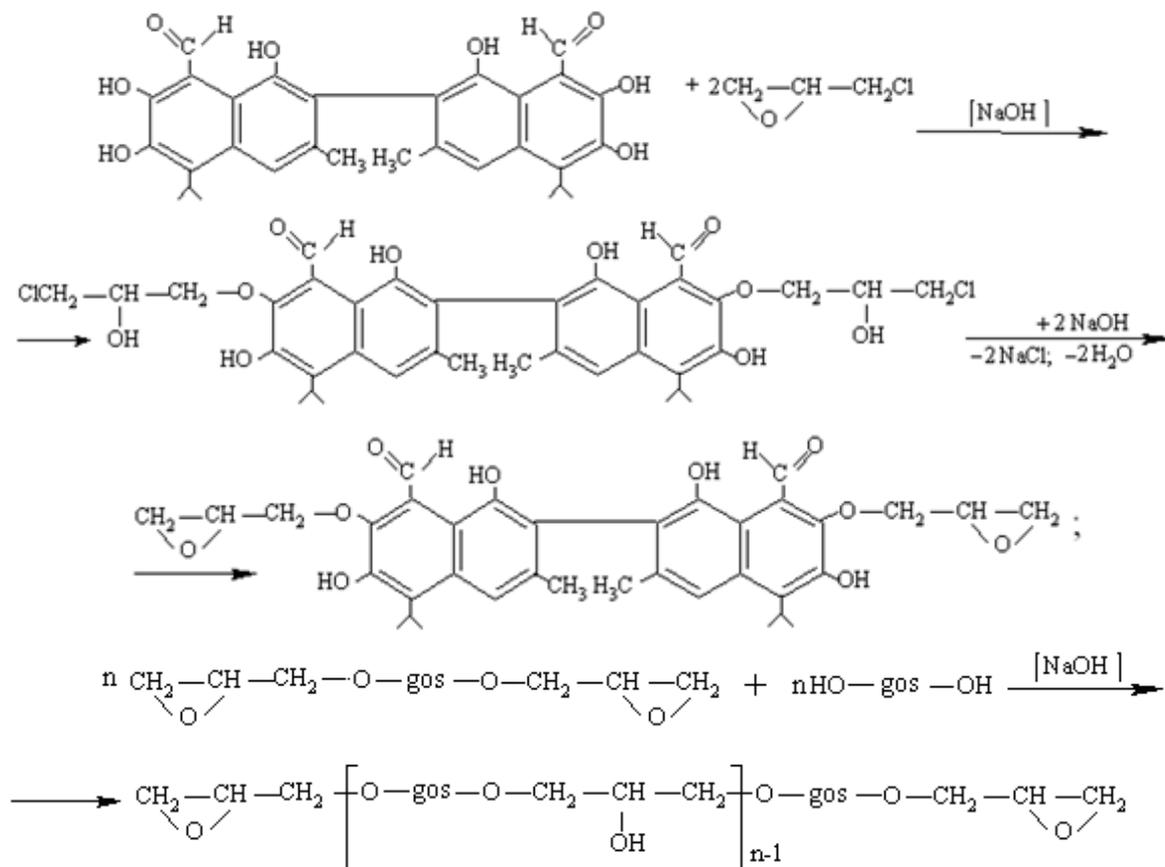
In the second chapter named «**Development and research of synthesis technology of oligomer antioxidants and corrosion inhibitors**» the results of theoretical and experimental studies are analyzed, particularly the study of the mechanism and kinetics of the synthesis of nitrogen, phosphorus and sera- antioxidants and corrosion inhibitors. It is noted that the properties of inhibitors are determined by their synthesis, as they relate to the peculiarities of the kinetics of the process and mechanism of the reaction. In this regard, there was originated a need of synthesis and the use of such inhibitors which at minimum concentrations could provide polymeric materials and steels required for physical, chemical and physico-mechanical properties.

In order to study the possibility of expanding the range of different oligomeric antioxidants and corrosion inhibitors, the processes of synthesis polyfunctional N-, S-, P- containing inhibitors, on the basis of which for the first time the synthesis of more than a dozen of new products have been investigated: oligomer derivatives of gossypol, polymethylendi(thio)amidophosphates, oligomers based on epichlorohydrin with di(thio)amidophosphate dimethyl terephthalate and oligomers with polyethylene polyamine.

Gossypol and its derivatives occupy a special place among the stabilizers. Unlike other antioxidants, these compounds are more potent and protect the polymer from thermal and photodestruction.

Investigation of the reaction of gossypol with epichlorohydrin (GECG). The features of the interaction of gossypol reaction with epichlorohydrin. Synthesis of oligomeric antioxidant based on gossypol with ECG has been performed in an

aqueous solution in the presence of alkali. The reaction is accompanied by reaction of the hydroxyl groups with gossypol epoxy groups with epichlorohydrin in position 7,7'. The reaction scheme can be presented as follows:



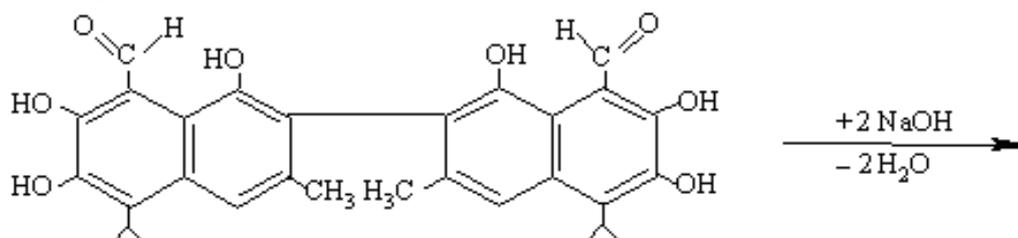
where gos - the residue of gossypol.

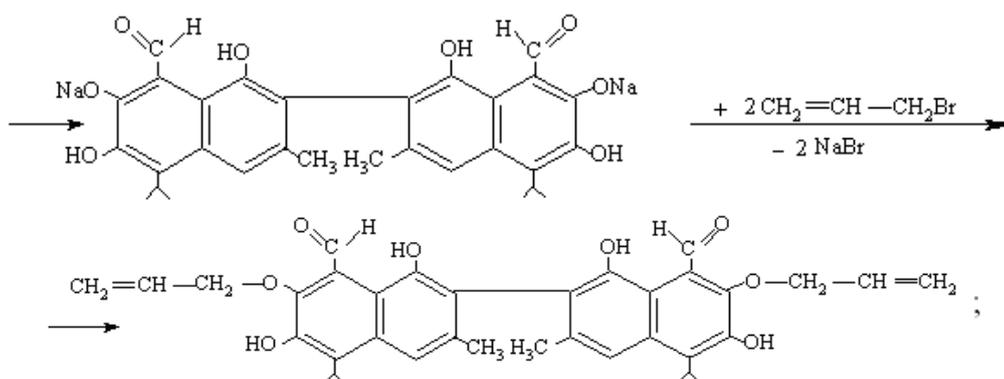
The scheme shows that gossypol and diepoxide derivatives of the same amount of gossypol can be reacted to form oligomers thereof. The oligomer product generated by the reaction of gossypol with the ECG in alkaline medium has the following characteristics: homogeneous brown powder, average molecular weight is 2500-3800, are not volatile, the content of the main component is 99.7%.

The structure of the compound is confirmed by IR, ^1H NMR spectral and elemental analysis.

Studying the interaction reaction of alkyl halides with gossypol. We synthesized oligomeric antioxidants based on gossypol and allyl halogens.

The reaction scheme of gossypol and allyl halogens (allyl bromide for example) can be presented as follows:

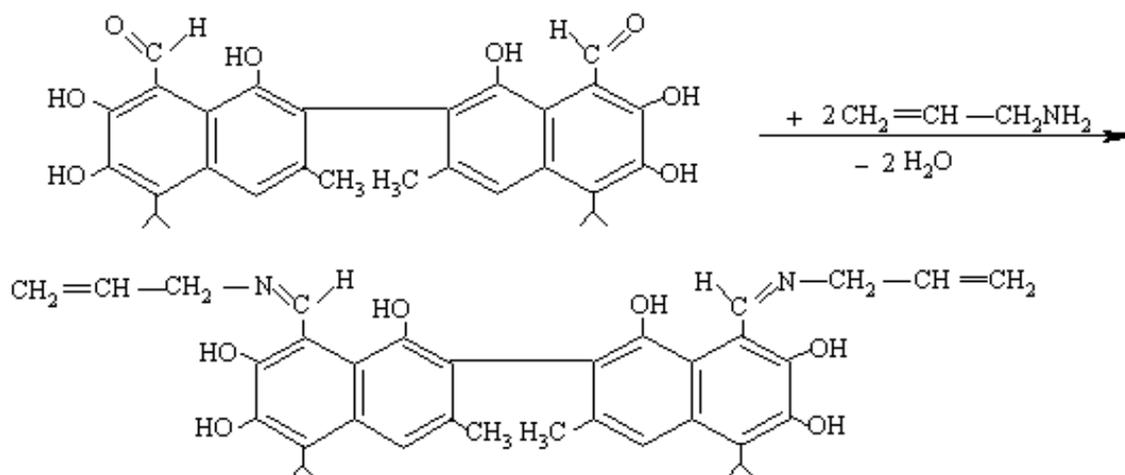




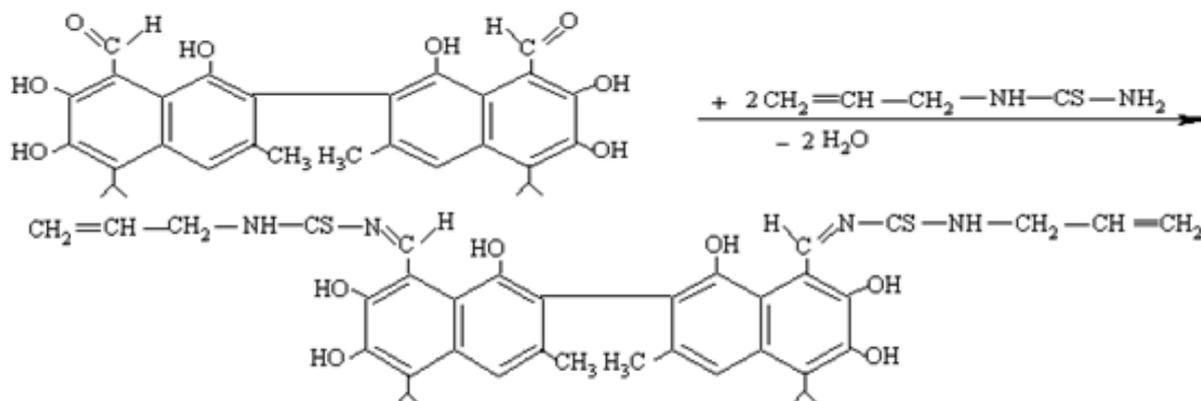
The structure of the oligomer antioxidants GAH synthesized based on allyl halogens has been confirmed by IR, ^1H NMR spectral and elemental analysis.

Studying the interaction reaction of gossypol with allylamine and allyl thiourea. One method of synthesis of the oligomer antioxidant is the reaction of gossypol with allylamine and allylthiourea. In the reaction of aldehyde groups with gossypol compounds allyl amine groups Schiff bases are generated.

The equation of the reaction occurring in the first step to generated a Schiff base, can be presented as follows:



Reaction of gossypol with allyl thiourea:



The structure of these compounds (GAA and GATU) was confirmed by IR, ^1H NMR spectrum and elemental analysis.

With the help of ^1H NMR spectrum the passage reaction of the oligomer antioxidants GAA and GATM was determined by the disappearance of the signals at

component-98.7%, impurities - 1.3%. To obtain a working solution the composition has been diluted to 50-55%.

To obtain oligomer inhibitor of corrosion IC-6 the solution of formaldehyde in an aqueous with ammonium monobasic-phosphate has been performed at 100°C.

The influence of different technological parameters on corrosion inhibitors generated as a result of the interaction of formaldehyde with ammonium monobasic-phosphate has been investigated.

The resulting reaction product has the following characteristics: white powder, non-volatile, the amount of main component - 97.6%, impurities - 2.4%.

The individual model compounds based on di (thio) amidophosphate with epichlorohydrin (ICS-AECH-1 and ICS-AECH-2) have been obtained, their high effectiveness has been determined, as corrosion inhibitors in carbon dioxide and hydrogen sulfide contained in the aqueous mediums.

The offered scheme for the synthesis allows to design functionally-substituted nitrogen-containing phosphorus compounds, with the offered complex of useful properties of corrosion inhibitors, by fragmenting the molecules on the main functional groups (nitrogen and phosphorus) and long-chain hetero radicals with donor atoms.

Polycondensation of dimethyl terephthalate (DMTP) with PEPA (IC-7) has been carried out at a ratio of DMTP: PEPA = 1:1 and 180-200°C in mass.

Polycondensation of DMTP: PEPA leads to the generation of polyamine esters (PAE) with a molecular weight of 3000 - 4000, which have an inhibitory effect on the corrosion of metals.

Recycling plastic waste by chemical means, mainly directed to the use of PET waste consumption lost primary properties and difficult for material processing techniques. The method covers the most common direction, economical, continuous and environmentally safe method. By this method recycling PET - depolymerization of waste PET through aminolysis diamides of terephthalic acid have been obtained and compositions of corrosion inhibitors have been obtained.

Along with the nitrogen- and phosphorus-containing oligomers the composition (based on the degradation products of diethanolamine (IC-8) and threethanolamine (IC-9)) amides of terephthalic acid, terephthalic acid composition have high practical value, obtained amide adduct with urea. According to its physical and mechanical properties of the obtained compositions have a lot in common with other oligomer corrosion inhibitors.

The structure and composition of the above obtained oligomer corrosion inhibitors have been confirmed by elemental chemical analysis, IR- and UV- spectroscopies.

In the third chapter of the dissertation named «**Study of the influence of synthesized antioxidants on the physicochemical and technological properties of polyethylene**» the physicochemical and antioxidant properties of the synthesized oligomer antioxidants have been investigated and a comparative assessment of the effectiveness of antioxidants based on oligomer derivatives of gossypol and «Irganox-1010» in the stabilization of polyethylene has been proved.

Additive of oligomer antioxidants in polymers has the important technical advantage - it provides non-volatility and leachability of antioxidants increases their compatibility with the polymer.

As in the case of other polymers, the influence of oxygen on PE slightly at ordinary temperatures, but the addition of small amounts of antioxidants unlimitedly increases its service life. However, in the sunlight aging occurs rapidly, i.e. currently applied in many antioxidants are extremely inefficient. The greatest success in regard to increasing the thermal and photostability of PE is achieved when pigments such as carbon black, iron oxide, and natural stabilizers, which isolate the light weight of the whole polymer, except for the surface layers are inserted.

Therefore, thermostabilizing properties of synthesized oligomer antioxidants have been investigated. Efficiency of compounds GECH, GAH, GATU is evaluated in comparison with a known thermal stabilizer such as «Irganox 1010» (tetraether in β -(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl) propionic acid, and pentaerythritol).

Table 1 shows the relevant data for the velocity and thermal oxidative and thermal degradation of initial and stabilized LDPE. Comparing these data, we see that they differ from each other for all the antioxidants (at appropriate temperatures).

Table 1

The results of the rate of thermal degradation of the initial and stabilized LDPE

Temperature, K	The time of heating, min	The amount of volatile substance, %	The rate of degradation, %/min	The energy of activation, kJ/mol
Non-stabilized LDPE				
613	360	55,7	0,157	138,5
623	360	73,4	0,245	
633	360	88,2	0,285	
Stabilized LDPE with GATU				
613	360	9,8	0,027	175,8
623	360	33,4	0,104	
633	360	52,6	0,172	
Stabilized LDPE with GAG				
613	360	24,5	0,064	161,5
623	360	46,9	0,145	
633	360	77,3	0,226	
Stabilized LDPE with GECH				
613	360	17,5	0,062	172,6
623	360	37,3	0,123	
633	360	59,4	0,208	
Stabilized LDPE with "Irganox 1010"				
613	360	28,1	0,092	164,4
623	360	47,7	0,157	
633	360	69,6	0,265	

For example, parent thermooxidative destruction rate non-stabilized LDPE at 613C, 623C and 633C is respectively 0.16, 0.25 and 0.29%/min., and the rate of

thermal degradation of the initial LDPE at 613, 623 and 633, respectively, equal to 0.03 K 0.10 and 0.17% / min. However, the activation energy of thermal degradation of the original non-stabilized LDPE is higher than for thermal oxidative. Thus at stabilized samples thermooxidative and thermal degradation rate is slightly lower than at the initial sample.

The findings suggest that the used oligomer antioxidants have a strong antioxidant effect.

Comparison of the decay products of LDPE it is possible to conclude on the influence of antioxidants on the rupture process of the C-C bond. The main criterion for the stability of the latter may serve as the amount of the generation of R-In bonds with the destruction of LDPE. Thermal stability of the non-stabilized specimen, as might be expected, is lower than that of the stabilized samples. The presence of the formation of complex bonds with the deep degradation of LDPE leads in this case to the formation of a large number of low molecular weight fragments, which affects the weight loss.

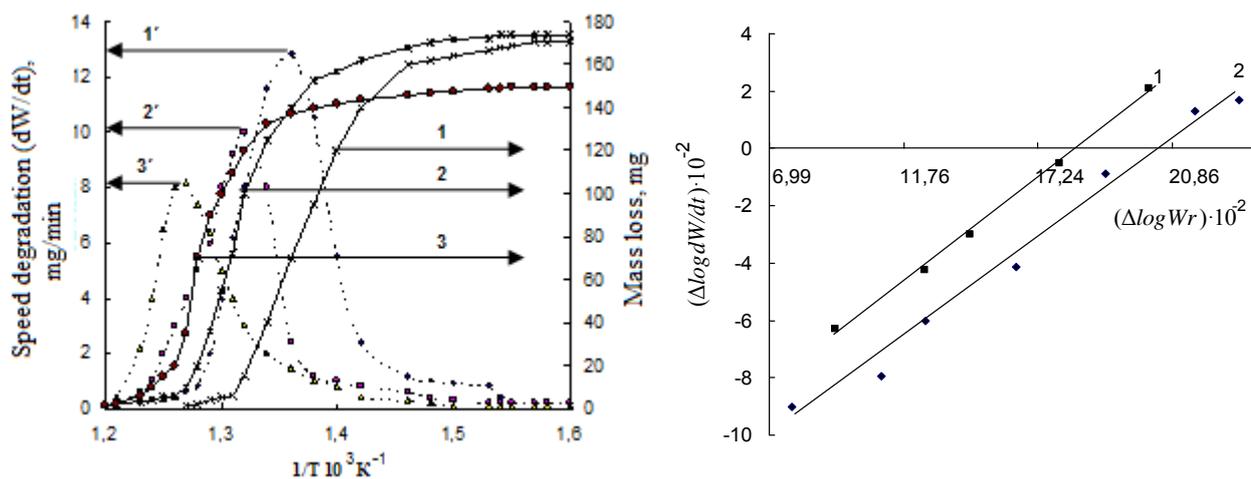
By DTA data it has also determined that the temperature of onset of thermooxidative degradation composites is shifted to higher temperatures as compared to the unstabilised LDPE. Thus, thermo-oxidative degradation of an non-stabilized LDPE starts at 578C and stabilized LDPE - at 610 C. Also the occurrence of the maximum speed of degradation of stabilized samples at higher temperatures has been observed.

Analysis of the data (Fig. 1) showed that the introduction of 0.2-0.5% stabilizer degradation rate decreases and increases thermal stability of the samples. Fig. 1 shows that at the unstabilised LDPE maximum rate of destruction is 12.9 mg/min. At the stabilized samples with oligomer antioxidants of 0.2% GECH the maximum reaction rate is 9.4 mg/min, while the 0.5% -antioxidant (GEHG) it is reduced to 7.6 mg/min. It can be concluded from the above data that samples stabilized decomposition reaction rate is lower for 1.37 - 1.69 times in comparing with the original polymer, i.e. thermal stability of stabilized samples is much higher than non-stabilized LDPE.

As shown in Fig. 2, on the bases of gained data it can be plotted dependence of coordinates on the following equation

$$dW/dt = (A_0/RH)e^{-E/RT}W^n$$

Calculation of the effective parameters of the destruction of the initial and the stabilized samples according to the TGA data using Carol and Freeman methods has been made. The dependence in the coordinates $\Delta \log dW/dt - \Delta \log W_r$ obtained for the high-temperature destruction is presented in figure 2. At a conversion of above 30%, the effective order reaction n found on tangent, inclination of angle, and the effective activation energy of thermal degradation E_{eff} , found on the intercept straight line on the y-axis is 110.1 kJ/mol for the initial LDPE and for stabilized samples is 149.7 to 159.1 kJ/mol in the range. These values are in good agreement with data published by Madorskiy who used an isothermal method of analysis.



(1, 1^r) LDPE and its compositions GECH (2, 2^r, 3, 3^r). The content of the antioxidant GECH, %: (2, 2^r)—0,2%; (3, 3^r)—0,5%.

Figure 1. Curves TGA (1-3) and DTGA (1'-3') thermo-oxidative degradation of LDPE

1—0,2% GECH; 2—1% GECH

Figure 2. Dependence of $\Delta \log dW/dt$ on $\Delta \log Wr$ for stabilized LDPE.

It can be observed that samples of LDPE stabilized oligomer gossypol derivatives are superior in their properties than industrial antioxidant «Irganox-1010». Thermally stabilizing action of the stabilizer, ensuring higher thermal stability of the polymer, was on the bases of the development of technological processes for obtaining and processing of composite materials based on LDPE.

In the fourth chapter of dissertation named «Study of the influence of oligomer antioxidants on the physical and mechanical properties of elastomers» the oxidative properties of oligomeric antioxidant composition in rubber mixtures based on synthetic isoprene rubber (SCI-3) and methyl styrene butadiene rubber (SCMS-30 ARCM-15) have been investigated.

Investigation of the influence of antioxidants on the process of thermal oxidative destruction of synthetic rubber SCI-3 has been studied by IR -spectroscopy and differential thermal analysis (DTA). Figures 3a,b,c shows the IR- spectra of films of rubber SCI-3, with and without an antioxidant based on oligomer gossypol, before and after aging (140°Cx180 min).

According to the study, it has been determined that the difference substituents in gossypol towards the OH group has almost no influence on their antiradical activity.

The above data show that the emitted IR-spectrum of rubber (Figure 3b) relative to the initial sample of rubber (Figure 3a) the intensity of the absorption bands in the regions of 1740-1630 cm⁻¹, 1320-1100 cm⁻¹ increases corresponding to the carbonyl, aldehyde and ketone groups, that the occurrence of oxidation reactions in a sample of products. In the IR-spectrum of the radiation rubber sample containing GECH (Figure 3c), the intensity of these absorption bands is lower, indicating that the inhibition of thermal-oxidative processes in its presence.

In the spectrum of the oxidized rubber (Figure 3b), it is observed a decrease in the intensity of the absorption bands in the region 1470-1290 cm⁻¹, 900-690 cm⁻¹, 1310-1280 cm⁻¹, 1420, 1385-1370 cm⁻¹ corresponding to the groups (-CH-), (-

HC = CH-), (-CH₃) relative to the initial rubber sample, and it indicates destruction of the main chains of rubber SKI-3. In the IR spectrum of oxidized rubber sample containing GECH (Figure 3c), the intensity of the given absorption bands increases, which corresponds to a greater conservation of rubber carbochain structure in the presence of oligomer antioxidant GECH.

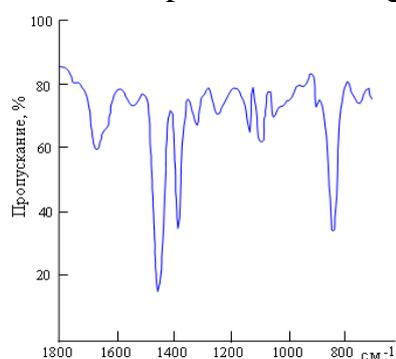


Figure 3a. IR-spectrum of rubber film SCI-3.

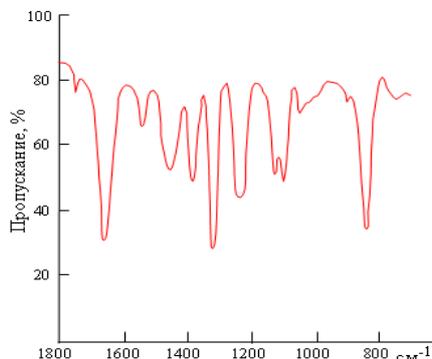


Figure 3b. IR-spectrum of rubber film SCI-3 after aging with antioxidant.

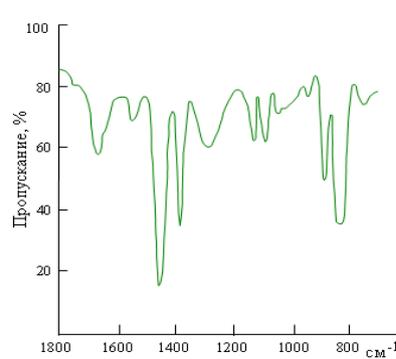


Figure 3c. IR-spectrum of rubber film SCI-3 containing GECH after aging.

The data show that in the presence of an oligomer antioxidant GECH it is observed a decrease in flow rate of thermal-oxidative processes, relative to the sample containing no antioxidant, which contributes to the conservation of the molecular structure of the elastomer.

The presented data show that as a result of changes in the rheological properties of rubber SCI-3 after aging oligomer antioxidants based on gossypol ensure their conservation is at the same level of antioxidant Irganox-1010. The best stabilizing effect is observed in samples of stabilized oligomer antioxidants GECH and GATU.

SKMS-30 ARKM-15 is a representative group of rubbers in general-purpose. Butadiene-methylstyrene rubber is widely used in the tire industry and the manufacture of rubber products for the footwear and cable industry.

It is visible on the data in Table 2 that the change of index of Tensile strength, the greatest stabilizing effect after aging mode 70°Cx72 hours showed samples GECH (-18.4%), GAG (-17.9%), GAA (-18.2) GATU (-18.6) and Irganox 1010 (-18.7%).

When oligomeric antioxidants on the basis of gossypol are inserted in rubber samples of SKMS-30 ARKM-15, it has been determined an increase in their heat resistance and adhesiveness. This effect may be due to the structural features of molecules based on oligomer antioxidants based on gossypol (antioxidants based on gossypol combines both hydrophilic (naphthol part) and lipophilic properties (isoprenoid residue)), resulting in the affinity with any other surface.

Thus, we have shown for the first time that the oligomer antioxidants on the basis of gossypol in the composition of rubber compounds based on general-purpose rubbers can act as bifunctional additives fitting an antioxidant effect and enhancing adhesiveness of elastomer compositions.

Table 2

Influence of oligomer antioxidants on the basis of gossypol on the physical and mechanical properties of the vulcanizates based on rubberSKMS-30 ARKM-15 and their change after thermooxidative aging

Index	Antioxidant				
	Irganox-1010	GECH	GAH	GAA	GATU
Conditional durability at tensile (f_p), MPa	22,3	22,6	22,4	22,1	22,7
Relative lengthening at a gap (ϵ), %	670	680	700	650	660
Changes after thermooxidative aging (70 °C x 24 hours.)					
Δf_p , %	-2,6	-2,2	-2,4	-2,3	-2,1
$\Delta \epsilon$, %	-3,1	-3,0	-2,9	-3,2	-3,0
Changes after thermooxidative aging (70°C x 72 h.)					
Δf_p , %	-18,7	-18,4	-17,9	-18,2	-18,6
$\Delta \epsilon$, %	-4,6	-4,7	-4,6	-4,8	-4,5
Residual deformation of compression (RDC), % (100°C, 24 h, 20% compression)	34	32	33	30	31

In the fifth chapter of dissertation named «**Basic laws of corrosion prevention of steel at the presence of oligomer corrosion inhibitors**» the results of studies of basic laws of corrosion prevention of steel at the presence of oligomer corrosion inhibitors.

As studying corrosion-aggressive medium the solution of mineralized NaCl from 30 to 270 g/l concentration has been used. The acidity of the aqueous phase was varied within the range of 3 to 6 pH. The system has been saturated with hydrogen sulfide concentration in the aqueous phase of 2.50 ± 0.50 g/l. Solute oxygen has not been removed from the corrosive environment. Temperature of medium in the experiments was $20 \pm 3^\circ\text{C}$. The duration of each experiment was 6 hours. Evaluation of the effectiveness of the protective action of the inhibitory compounds of the general corrosion has been performed by gravimetric method.

General corrosion rate has been determined on samples in the form of metal plates of steel St3 size of $45 \times 15 \times 2$ mm with a surface roughness V 1,6. Each value of the corrosion rate has been calculated from the results of the tests at least 9 test steel samples.

Oligomeric corrosion inhibitors are substances that protect the metal surfaces from corrosion. The mechanism of anti-corrosive effects of oligomeric corrosion inhibitors for metals, especially steel, is to create on the surface of the metal very thin film, which protects the metal from corrosion.

The test results and evaluation are in tables 3 and 4. From the data of tables 3 and 4 show that, inhibition properties of inhibitors are kept in different concentrations and mineralization. The protective effect of the corrosion inhibitor does not exceed 15-25% in the whole range of variable test parameters.

Table 3

Comparative evaluation of the protective properties of oligomeric corrosion inhibitors at pH = 6

Inhibitor	Concentration, mg/l	The protective efficacy of the total corrosion% mineralization in mg/l		
		30	100	270
1	2	3	4	5
IC-1	250	88	86	82
	150	85	82	78
	50	75	72	70
IC-2	250	92	92	90
	150	90	90	88
	50	82	80	78
IC -3	250	98	98	98
	150	98	98	98
	50	95	95	92
IC -4	250	98	98	98
	150	98	98	95
	50	95	95	90
IC -5	250	98	98	98
	150	98	98	98
	50	95	95	95
IC -6	250	90	90	90
	150	87	88	85
	50	82	80	78
IC -7	250	98	97	96
	150	97	96	95
	50	98	97	96
IC -8	250	99	98	95
	150	98	98	94
	50	97	96	93
IC -9	250	98	97	95
	150	97	98	95
	50	98	94	93
NALCO	250	98	95	90
	150	98	95	88
	50	95	92	75

Table 5 shows that the addition of a corrosion inhibitor increases the effectiveness of inhibitory compounds. Moreover, this effect already starts with a 5% content of the IR-4, the maximum protective effect is observed in a corrosion inhibitor IK-5 10-20%, which can be explained by improved dispersion inhibitors in an aggressive electrolyte, and a protective film forming relief inhibitor thereof on the sample surface. By increasing the content of corrosion inhibitor to 25% (IC-6) reduced protective effect, i.e. corrosion inhibitors along with dispersant properties already exhibits the property of a solvent - reduces the concentration of active ingredient.

According to the protective properties of corrosion inhibitors IC-3 and IC -5 it has been shown that the effectivity of protective effects in highly saline mediums is higher than in the low salinity of the electrolytes.

It is visible in table 5 that the gained results of IC-1, IC-5 in corrosion inhibitors in different pH mediums and at 6-24 hours' exposure are practically same, but with increasing exposure efficiency aftereffect corrosion inhibitor IK-1 and IK-2 inhibitor is significantly reduced, and corrosion inhibitors IK-3, IK-5 remain at a high level.

Table 4

Comparative evaluation of the protective properties of oligomeric corrosion inhibitors at pH = 3

Inhibitor	Concentration, mg/l	The protective efficacy of the total corrosion% mineralization in mg/l		
		30	100	270
IC-1	250	83	82	80
	150	80	80	76
	50	72	70	68
IC -2	250	90	90	88
	150	87	85	84
	50	78	76	70
IC-3	250	96	96	95
	150	96	94	92
	50	92	92	90
IC-4	250	95	95	95
	150	95	95	94
	50	92	92	90
IC-5	250	95	95	95
	150	94	94	93
	50	92	92	91
IC-6	250	93	92	89
	150	92	91	87
	50	89	90	86
IC-7	250	96	95	93
	150	95	94	92
	50	93	92	91
IC-8	250	95	94	92
	150	94	93	90
	50	91	90	87
IC-9	250	96	95	93
	150	96	94	92
	50	94	91	89
NALCO	250	96	95	92
	150	95	94	90
	50	93	92	88

It can be explained concluding the results in tables 3, 4 and 5 that the protective effect of inhibitors is different: in the first case, protection film is formed in

the aggressive medium, and in the second one - mechanically, which gives some increase in the protective action. This is well observed by the samples IK-1, IK-2 and inhibitor NALCO.

The corrosion inhibitor IK-6 as mentioned above, an excessive amount of solvent is present, resulting in the formation of insufficiently effective as a film on the metal patterns and desorption of inhibitor into the electrolyte film.

Table 5

Comparative evaluation of the protective properties of oligomeric corrosion inhibitors in the aggressive medium

Inhibitor	The efficiency of the aftereffect of inhibitors%, while exposure in aggressive medium, hour.				
	6	24	96	120	240
1	2	3	4	5	6
pH=6					
IC-1	96	90	82	76	62
IC-2	98	90	86	78	75
IC-3	98	95	94	86	82
IC-4	98	94	90	84	80
IC-5	98	95	91	83	79
IC-6	92	88	85	72	65
IC-7	97	91	88	85	73
IC-8	95	89	86	79	76
IC-9	96	92	89	82	77
NALCO	97	92	88	80	72
pH=3					
IC-1	94	90	80	72	58
IC-2	96	88	82	76	70
IC-3	96	94	90	84	80
IC-4	97	94	90	82	80
IC-5	96	93	89	81	76
IC-6	91	85	76	69	62
IC-7	95	91	87	79	69
IC-8	96	89	85	77	65
IC-9	97	93	86	76	66
NALCO	96	92	83	71	63

Thus, laboratory findings of anticorrosive properties of aqueous solutions of oligomeric corrosion inhibitors show that the synthesized oligomer corrosion inhibitors can effectively decelerate the corrosion of steel in neutral, acidic and salt corrosive mediums. The protective effect increases with the concentration of 93-99% inhibitor at pH 3.0 to 6.0.

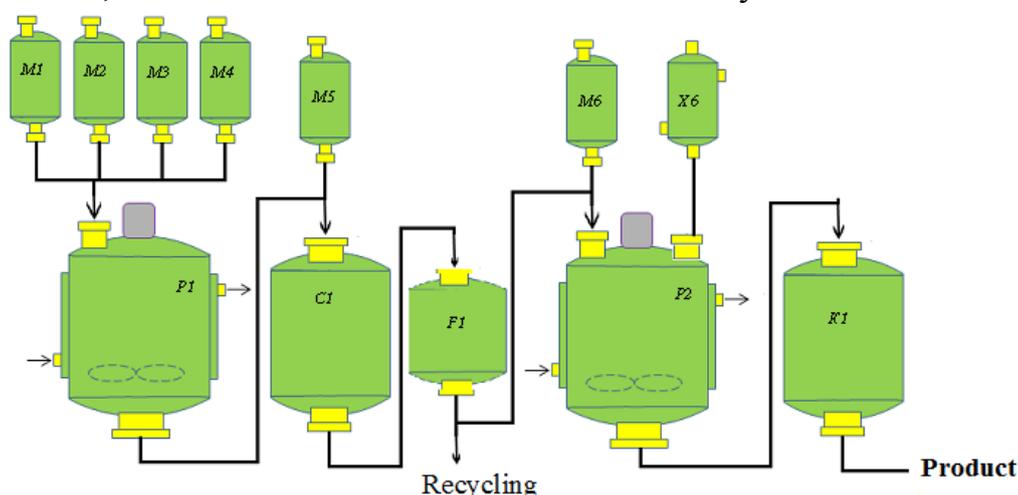
In the sixth chapter of the dissertation shows the «**Technology of the oligomeric antioxidants, corrosion inhibitors, and composite materials on their basis**».

New developed manufacturing process of oligomeric antioxidants and corrosion inhibitors consists of the following steps: preparation of raw materials, polycondensation, separating the obtained substance, drying, crushing and packing the finished product.

The technological process of inhibiting substances and compositions for polymer materials and metals can be arranged based on the production of other inhibiting additive technologies without changing. The organization of this type of production at the plant where the waste is produced, can solve urgent issues of environmental protection and the organization of low-waste technology.

Technological scheme of obtaining oligomeric antioxidant on the bases of the reaction of gossypol with epichlorohydrin. Technological scheme of obtaining oligomeric antioxidant by the interaction of gossypol with epichlorohydrin is presented in fig. 4.

Ethyl alcohol, gossypol are placed into the reactor *P1* possessing stainless heating device with stirrer, jacket made of steel & reflux condenser and they are stirred until dissolved. Then alkali or phosphoric acid 1% by weight of gossypol are loaded and they are heated to 30°C and epichlorohydrin is poured gradually under vigorous stirring. To complete the reaction temperature is raised to 50°C and kept for 1 hour, and then water is added and cooled slowly to 15°C.



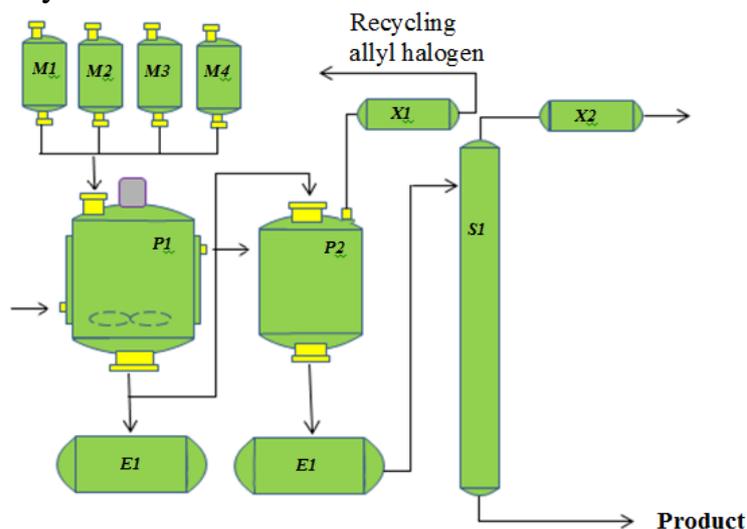
M1-M6- dosimeters; P1-reactor; C1-unit for separation; F1-filter; P2-machine for purifying; X6-refrigerator; K1- apparatus for crystallization.

Fig. 4. Technological scheme of obtaining oligomeric antioxidant on the bases of gossypol and epichlorohydrin.

The generated suspension is filtered, washed with ethanol and water then it is expressed and transferred to the purification. Nonreactive primary materials are heated and washed in the mixture of alcohol and water. The filtrate is taken in a container with a stirrer and a jacket and cooled slowly to 15-20°C. The precipitate is filtered off and the crystalline product is transferred to drying and packaging.

Technological scheme of obtaining oligomeric antioxidant by the basis of reaction of gossypol with allyl halogens. Technological scheme of obtaining oligomeric antioxidant by the basis of reaction of gossypol with allyl halogens is shown in fig. 5. Gossypol powder, the solution of sodium hydroxide or potassium hydroxide are loaded into the reactor R1 (enameled steel apparatus with a stirrer and a jacket). The mixture is stirred, heated and allyl halogen is added with the measuring device M1. The reaction is conducted at a temperature of 60 – 70°C.

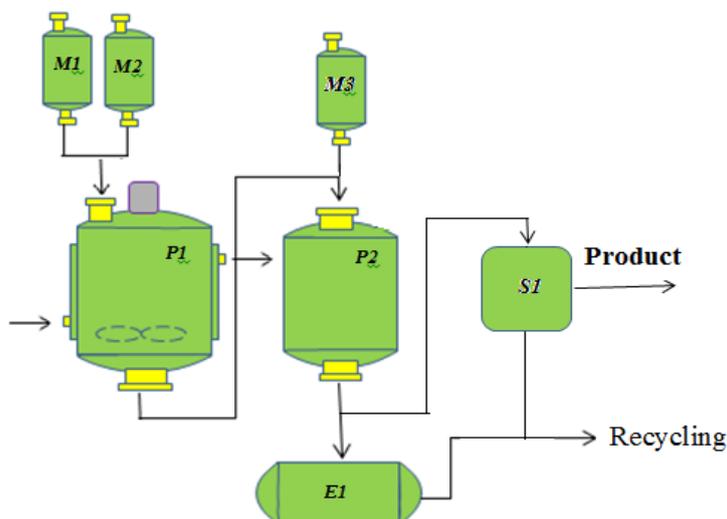
After the reaction, water is added to dissolve the inorganic salts formed by the reaction of allyl halogen with gossypol, and it is stirred and separated after settling aqueous salt layer.



M1-M4- capacitor for the primary materials; P1-alkylation reactor; E1-collectors; P2-apparatus for distillation of excess allyl halogen; X1 and X2 -coolers; S1- evaporator (dryer)

Fig. 5. Technological scheme of obtaining oligomeric antioxidants on the bases of gossypol with allyl halogens.

Technological scheme of the oligomeric corrosion inhibitor. Flow chart producing oligomeric corrosion inhibitor (for example, an adduct of urea with formalin) is shown in Fig. 6.



M1-M3- dosimeters; P1-reactor; P2-filter; E1- capacity; S1-crystallizer.

Fig. 6. Principle technological scheme of obtaining oligomer corrosion inhibitor.

The adduct of urea and formalin are loaded into the reactor R1 (vertical cylindrical vessel with a stirrer, a reflux condenser and a jacket) was charged from the measuring device M1 and M2. The reactor content is heated to 80-90°C and stirred for 6 hours. The reactor mass is cooled to 20-25°C and transferred to the filter P2. The reaction mass is precipitated with ethyl alcohol. The precipitated mass

is transmitted to the S1 vessel and rewashed with ethanol, the filtrate is delivered to the regeneration, and the residue is transferred to drying. The yield of the product make up 85-89%.

CONCLUSION

1. Methods of obtaining antioxidants on the basis of gossypol with epichlorohydrin and allyl compounds under different conditions and proportions of reagents.
2. Polyfunctional oligomer antioxidants and corrosion inhibitors containing N-, S-, P- have been recommended and oligomer derivatives of gossypol, polymethylenedi(thio)amidophosphate, oligomers obtained on the bases of epichlorohydrin with di(thio)amidophosphate and oligomers obtained on the bases of dimethylterephthalate with polyethylene polyamine.
3. By using IR-spectroscopy, mass-chromatography, differential thermal analysis, etc. the structure and the inhibitory activity of the synthesized oligomers in the reactions of PE degradation has been studied. It has been revealed that the synthesized oligomers based on gossypol prevent thermo-oxidative aging of polymers and they have been recommended in exchange of «Irganox 1010» used in the industry on its efficiency.
4. Oxygen uptake kinetics and stable source of LDPE has been investigated at various pressures of molecular oxygen. It has been established that in addition to inhibiting the reactions of the polymer oxidation process, oligomer antioxidant leads to the deceleration of the process of degradation of the polymer composition.
5. As a result of oligomer antioxidants SKI-3 and SKMS-30 ARKM-15 based on gossypol representing antioxidant activity in rubber mixtures they have been recommended for use in exchange of antioxidant «Irganox 1010».
6. It has been shown that the introduction of mixtures of oligomeric stabilizers in the SKI-3 and SKMS-30 ARKM-15 rubbers leads to a significant increase in the thermal stability, and observed a synergistic effect is higher for 2.4-3 times than the sum of the individual effects of stabilizers.
7. When the inhibitory evolution of oligomer corrosion inhibitors was studied on the bases of conducted experiments, having exposed that their anticorrosion efficiency is 98-99%, the use of IC-4 and IC-5 inhibitors in the saline medium and IC-3 inhibitors in the acid medium has been recommended.
8. Process technology of oligomer antioxidants and corrosion inhibitors has been recommended.

Эълон қилинган ишлар рўйхати
Список опубликованных работ
List of published works

I бўлим (I часть; I part)

1. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Синергические смеси термостабилизаторов-антиоксидантов для каучука СКИ-3 и СКМС-30 АРКМ-15 // Журнал «Химия и химическая технология». –Ташкент. 2016. – №2. –С. 40-44. (02.00.00; №3)
2. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Защита стали от коррозии олигомерными ингибиторами и их композициями // Журнал «Химия и химическая технология». –Ташкент. 2015. -№1. –С. 50-52. (02.00.00; №3)
3. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Синтез олигомерных производных госсипола и изучение их антиокислительных свойств // Журнал «Пластические массы». -2015. -№1/2. –С. 27-31. (02.00.00; №5)
4. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Останов У.Ю., Эркаев А.М. Ингибирование коррозии углеродистой стали олигомерными ингибиторами коррозии в различных средах // Журнал «Пластические массы». -2013. -№ 8. -С. 36-39. (02.00.00; №5)
5. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Останов У.Ю. Кинетика термоокислительной деструкции полиэтилена, стабилизированного производными госсипола в изотермических и дифференциально-термогравиметрических условиях // Журнал «Пластические массы». -2013. -№ 7. -С. 37-41. (02.00.00; №5)
6. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Останов У.Ю., Асамов М.К. Кинетические закономерности и механизмы высокотемпературного окисления, ингибированного ПЭ // Журнал «Пластические массы». -2012. -№ 9. -С. 10-14. (02.00.00; №5)
7. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Сравнительная оценка эффективности антиоксидантов на основе олигомерных производных госсипола и «Ирганокс-1010» при стабилизации полиэтилена // Журнал «Композиционные материалы». -2013. -№2. –С. 69-73. (02.00.00; №4)
8. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение антикоррозионных свойств новых олигомерных ингибиторов коррозии // Журнал «Композиционные материалы». -2014. -№3. –С. 20-24. (02.00.00; №4)
9. Жураев Т.Т., Джалилов А.Т., Бекназаров Х.С., Акбаров Х.И., Исследование олигомерных ингибиторов коррозии // Журнал «Пластические массы». -2008. –№4. –С. 35-36. (02.00.00; №5)
10. Останов У.Ю., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Деструкция полиэтилена, стабилизированного новыми производными госсипола при ингибированном окислении // Журнал «Химия и химическая технология». –Ташкент. 2009. –№1. –С. 40-42. (02.00.00; №3)
11. Бекназаров Х.С., Останов У.Ю., Джалилов А.Т., Асамов М.К. Изучение окисления ингибированного полиэтилена стабилизированными новыми производными госсипола // Журнал «Композиционные материалы». –Ташкент. –2009. –№2. –С. 37-39. (02.00.00; №4)

12. Останов У.Ю., Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение методом ДТА и ТГА термостабильности полиэтилена, стабилизированного производными госсипола // Журнал Пластические массы. -2010. -№8. –С. 27-29. (02.00.00; №5)

13. Джалилов А.Т., Бекназаров Х.С., Жураев Т.Т., Султанов А.С., Ибрагимов А.А., Останов У.Ю. Способ получения олигомерного стабилизатора, обладающего свойствами антиоксиданта // Патент РУз. № IAP 04208. – Ташкент. Патентный бюллетень Узбекистана. –31.08.2010. –№8.

14. Джалилов А.Т., Бекназаров Х.С., Жураев Т.Т., Султанов А.С., Акбаров Х.И. Способ получения олигомерного ингибитора коррозии // Патент РУз. № IAP 03969. –Ташкент. Патентный бюллетень Узбекистана. – 31.07.2009. –№7.

15. Максумова А.С., Джалилов А.Т., Бекназаров Х.С., Жураев Т.Т., Султанов А.С., Способ получения олигомерного ингибитора коррозии // Патент РУз. №IAP 03613. –Ташкент. Патентный бюллетень Узбекистана. – 31.03.2008. –№3.

II бўлим (II часть; II part)

16. Beknazarov H.S. Synthesis of oligomeric antioxidants and research of kinetics of thermooxidizing destruction initial and stabilized samples of PE the DTA and TGA methods // Journal “European applied sciences”. –Germany. -№2. 2013. –P. 67-71. (02.00.00; №4)

17. Бекназаров Х.С. Исследование антикоррозионных свойств олигомерного ингибитора ИКС-АЭХГ-1 // Журнал «Известия Волгоградского государственного технического университета». -2015. -№7. –С. 47-50.

18. Бекназаров Х.С., Эркаев А.М., Джалилов А.Т. Ингибирование коррозии углеродистой стали олигомерными ингибиторами коррозии в различных средах // Региональная центрально-азиатская международная конференция по химической технологии. Ташкент. 2012. –С. 268-270.

19. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение ингибирующих свойств новых ингибиторов коррозии АФ-1 и АФ-2 // VI международная научно-техническая конференция «Современные техника и технологии горно-металлургической отрасли и пути их развития» г. Навои, Узбекистан. 2013. – С. 408.

20. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Пармонова С.А. Қораев Ш. Изучение физико-механических свойств олигомерных производных госсипола и «ирганокс– 1010» при стабилизации полиэтилена // IV республика илмий-амалий анжумани «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» Термиз, I-қисм. 2014. –Б. 312-313.

21. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Ибодуллоева М.И., Қораев Ш. Влияние соотношения реагентов на синтез олигомерного антиоксиданта реакцией взаимодействия госсипола с аллиламином // IV республика илмий-амалий анжумани «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» Термиз, I-қисм. 2014. –Б. 314-315.

22. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Определение энергии активации синтезированного олигомерного антиоксиданта при стабилизации полити-

лена // IV республика илмий-амалий анжумани «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» Термиз, II-қисм. 2014. –Б. 57-59.

23. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. ИК-спектроскопический анализ олигомерных производных госсипола // IV республика илмий-амалий анжумани «Аналитик кимё фанининг долзарб муаммолари» Термиз, II-қисм. 2014. –Б. 59-61.

24. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Исследование основных закономерностей защиты стали олигомерными ингибиторами коррозии // Материалы республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии» Бухара. 2014. –С. 53-55.

25. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Изучение реакции госсипола с аллилгалогенидами // Материалы республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы химической технологии» Бухара. 2014. –С. 157-158.

26. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Исследование ингибирующих свойств новых олигомерных ингибиторов ИКС-АЭХГ-1 и ИКС-АЭХГ-2 // «Композицион материаллар ва улардан махсулотлар олишнинг прогрессив технологиялари» Республика илмий-техникавий конференцияси материаллари, Тошкент, 2015, ГУП «Фан ва тараққиёт». –С. 137-139.

27. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Синтез и исследование олигомерного ингибитора коррозии ИКС-АЭХГ-1 // Сборник тезисов докладов V международной конференции школы по химии и физикохимии олигомеров, Волгоград, 01-06 июня 2015 г. –С. 35.

28. Бекназаров Х.С. Изучение синергизма при стабилизации каучука СКИ-3 новыми олигомерными антиоксидантами // Республиканская научно-практическая конференция «Актуальные проблемы химической науки и инновационные технологии её обучения», –Ташкент. –2016.–С. 205.

29. Beknazarov H.S., Djalilov A.T. IR-spectroscopic research of high-temperature oxidation of inhibited polyethylene // International scientific conference “Chemistry of organoelement compounds and polymers 2014” –Moscow. – 2014. –P. 67.

30. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т. Защита стали от коррозии олигомерными ингибиторами коррозии // Всероссийская научно-техническая конференция с международным участием «Фундаментальные и прикладные исследования в технических науках в условиях перехода предприятий на импортозамещение: проблемы и пути решения» -Уфа. -2015. 71-72.

31. Бекназаров Х.С. Олигомерные ингибиторы коррозии в промышленном водоснабжении // International scientific conference «INNOVATION-2014» -Tashkent. -2014. –P. 317-318.

32. Бекназаров Х.С., Каршиев М.Т. Изучение кинетики старения полиэтилена при УФ-облучении // Международная научно-техническая конференция «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности». Ташкент. -2016. –С. 31-32.

33. Бекназаров Х.С., Останов У.Ю., Джалилов А.Т. Влияние на термостабильность полиэтилена азот- и фосфорсодержащих олигомерных антиоксидантов на основе производных госсипола // Сборник трудов республиканской научно-технической конференции «Технологии переработки местного сырья и продуктов». –Ташкент. –2009. –С. 67-68.

34. Бекназаров Х.С., Останов У.Ю., Джалилов А.Т. Кинетика термоокислительной деструкции полиэтилена, стабилизированного производными госсипола в изотермических условиях // Республиканская научно-техническая конференция «Актуальные проблемы переработки нефти и газа Узбекистана». –Бухара. –2009. –С. 89-91.

35. Бекназаров Х.С., Джалилов А.Т., Хайдаров Н.Х., Парманова С.А. Изучение кинетики термоокислительной деструкции полиэтилена, стабилизированного производными госсипола в изотермических и дифференциально-термогравиметрических условиях // «Перспективы развития техники и технологии и достижения горно-металлургической отрасли за годы независимости Республики Узбекистан». –Навои. –2011. –С. 272-273.

36. Бекназаров Х.С. Олигомерные ингибиторы коррозии в промышленных водооборотных системах // Международная научная конференция «Innovation-2016», Ташкент. 2016. –С. 83-84.

37. Beknazarov H.S. Studying of oxidizing properties of rubber mixes stabilized by oligomer antioxidants // XVI International Scientific Conference «High-Tech in Chemical Engineering – 2016» with elements of school of young scientists, Moscow October 10–15, 2016. –P. 206.

Автореферат ТКТИ журнали таҳририяида таҳрир қилинди.

Бичими 60x84^{1/16}. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 5,25. Адади 100. Буюртма №____.
Баҳоси келишилган нархда.

«ЎзР Фанлар академиясининг Асосий кутубхонаси» босмахонасида чоп этилган.
Босмахона манзили: 100170, Тошкент шаҳри., Зиёлилар кўчаси, 13-уй.