

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

БУХОРО МУХАНДИСЛИК – ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

Қўлёзма ҳуқуқида

УДК:665.66.038:

Саноев Азиз Салимович

**ГАЗКОНДЕНСАТ ДИЗЕЛ ЁҚИЛҒИЛАРНИНГ СИФАТИНИ
ЯХШИЛОВЧИ КЎПФУНКЦИОНАЛ КОМПОЗИЦИОН
ҚЎНДИРМАЛАРНИ ИШЛАБ ЧИҚИШ**

**Мутахассислик: 5А-321401 «Кимёвий ва нефтгазкимёвий
технологиялар»**

ДИССЕРТАЦИЯ

магистр академик даражасини олиш учун

Илмий раҳбар:

доц. С.Ф.Фозилов

Бухоро -2016 й.

Аннотация

Ишда газконденсатдан олинган дизел ёқилғиларнинг сифатини яхшиловчи кўпфункционал композицион кўндирмаларни синтез қилиш. Шунингдек уларни физик-кимёвий хоссаларини ўрганиб композицион кўндирмаларни ишлаб чиқиш технологиясини яратиш

Аннотация

Целью данной работы являлось исследование закономерностей получения многофункциональных присадок, улучшающих качество газоконденсатных дизельных топлив, и разработка безотходного, безопасного процесса их получения.

SUMMARY

The aim of this work is to identify and study of hydrocarbon waste and obtaining a low molecular weight polyethylene from industrial waste Shurtan gas and chemical complex. The study of the composition of the product obtained and the study of physical and chemical characteristics of the low molecular weight polyethylene.

МУНДАРИЖА

Кириш.....	4
------------	---

Бўлим-1. АДАБИЁТЛАР ТАҲЛИЛИ

ТУРҒУНЛАШТИРУВЧИ ҚЎНДИРМАЛАРНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ ВА СИНФЛАНИШИ

1.1. Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг умумий тавсифи ва синфланиши.....	11
1.2. Композицион қўндирмалар олиниши ва ишлатилиши.....	17

Бўлим-2. ТАЖРИБА ҚИСМИ

2.1.Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари ва уларнинг композициялари.....	25
2.2.Этиленнинг ва винилацетилен асосидаги композициялисополимерларини олиш методикаси.....	33

Бўлим-3. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИ ТАҲЛИЛИ

3.1. Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосидаги қўндирмалар.....	37
3.2. Сополимерли қўндирмаларни ишлаб чиқариш технологияси.....	50
3.3. Алкилметакрилатлар сополимерининг синтези.....	62
3.4. Полиметакрилатли қўндирмаларни ишлаб чиқариш технологияси.....	67
3.5. Дизел ёқилғилари учун композицияли қўндирмалар олиш ва уларни физик- кимёвий хоссаларини ўрганиш.....	72
3.6. Сополимерлар таркибини аниқлаш.....	75
3.7. Қўндирмаларни самарадорлигини баҳолаш.....	82
3.8. Газконденсат дизел ёқилғиларнинг сифатини яхшиловчи кўпфункционал композицион қўндирмалар олиш	91
Хулоса.....	96

Кириш

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

Республикаимиз мустақилликка эришгандан сўнг нефт ва газ саноати ҳам кескин ривож топди. Нефтни қайта ишлаш буйича қуввати йилдан йилга ошиб, ишлаб чиқараётган маҳсулотларининг анчагина қисмини дизел ёқилғилари ташкил этмоқда. Ёқилғи мустақиллигига эришган давлатимизда

соҳа мутахассисларининг галдаги асосий вазифаси ишлаб чиқарилаётган маҳсулотларнинг сифатини жаҳон стандартлари талабларига қадар яхшилаш бўлиб қолмоқда.

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

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

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

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

Дизел ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларини самара ва иқтисод жиҳатидан яхшилаш усули бўлиб турғунлаштирувчи кўндирмаларни қўллаш ҳисобланади. Турғунлаштирувчи моддалар жуда кам миқдорда (одатда 0,05 – 0,10 %) киритилганда паст ҳароратларда қотиш ҳароратининг сезиларли даражада пасайиши ва оқувчанликнинг яхшиланиши кузатилади. Бошқа

барча усуллардан фаркли ўлароқ бу йўналиш нефт ресурсларидан рационал фойдаланишни, нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг паст ҳарорали хоссаларини комплекс яхшиланишини таъминлайди.

Синтетиктурғунлаштирувчи қўндирмаларни 1931 йилдан бошлаб, биринчи хлорланган парафиннинг нафталин ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган парафлоу – маҳсулот олинган эди. Шундан кейин тезда бу турғунлаштирувчи қўндирманинг саноатда ишлаб чиқарилиши ва уни сурков мойларига ишлатилиши йўлга қўйилган; у ҳозиргача ўзининг амалий аҳамиятини сақлаб келмоқда. Мойларга турғунлаштирувчиларни қўллаш амалиётида худди шундай ўринни 1936 йилда хлорланган парафиннинг фенол билан ўзаро таъсири натижасида ҳосил бўлган маҳсулот сантопур қўндирмаси эгаллаб турибди.

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

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

яна бошқа мақсадлар учун полимерларнинг кенг қўлланишида ўз таъсирини кўрсатади [3].

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

Тез орада шу нарса маълум бўлдики мойларга турғунлаштирувчи сифатида ўзини яхши томондан кўрсатган қўндирмалар топив ва нефтга киритилганда улар самарадорсиз ёки самарадовлагини паст бўлар экан, шундай қилиб турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг ривожланиши уларни нефтлар, дизелли ва қозонхона ёқилғиларида ишлатиши йўналиши бўйича бораяпти. Қозонхона ёқилғиларининг ҳажми мойлар ишлаб чиқариш ҳажмидан бир неча марта кўп эканлигини ҳисобга олган ҳолда қўйиладиган асосий талаблардан бири бўлиб ихтиро қилинаётган қўндирмаларнинг тежамлилиги ҳисобланади.

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

Бу турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг етакчи гуруҳи билан бир қаторда полимер ва мономермолекуляр органик моддаларнинг бошқа синфлари ҳам ривожланмоқда. Ёқилғи ва мойларни ҳамда бу нефт маҳсулотларини ишлатадиган техникани такомиллаштириш, мавжуд бўлган ва янги очилаётган конлардаги нефтларнинг турли-туман таркиби турғунлаштирувчи қўндирмаларни кашф этувчиларни олдига янги вазифаларни қўяди, бунда

кашфийётчилар ҳар қайси ишлатиш соҳасининг махсус хусусиятларини ҳисобга олиши керак.

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

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

Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг ривожланиши тарихида уларнинг таъсир механизмига катта эътибор берилган. Турғунлаштирувчи қандай таъсир кўрсатиши ва нима учун бир ҳолда унинг таъсири самарали бўлса, бошқа ҳолда эса самарасиз бўлишига турғунлаштирувчи молекулаларнинг қайси қисмлари ҳисобидан у ёки бу таъсир таъминланишини аниқлаш учун тадқиқотчилар турли хил экспериментал усуллари қўўлаганлар, улар қуйидагилардан иборат: оптик микроскопия, рентген, ИҚ – спектроскопия, электрон микроскопия, диэлектрик усуллар. Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг ассортименти кенгайгани сари турғунлаштирувчиларнинг таъсир механизми бўйича экспериментал материал тўплана бошлаган ва бу материал асосида бу ҳодисанинг табиати тўғрисида кенг умумлаштиришлар қилишга имкон яратилган.

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

Мавзунинг долзарблиги. Ўзбекистон республикаси мустақилликка эришгандан сўнг нефт ва газ саноати ҳам кескин ривож топди. Ҳозирги кунда Бухоро нефтни қайта ишлаш заводи газ конденсатини қайта ишлашга мўлжалланган чет эл илғор замонавий технологиялардан бири Франция «Текнип» компанияси технологиясига асосан 70 % газоконденсат ва 30%

нефт қайта ишланади. Ишда ишлаб чиқарилаётган газконденсат дизел ёқилғиларнинг сифатини яхшиловчи кўпфункционал композицион кўндирмаларни синтез қилиш уларни физик-механик хоссаларини ўрганиш шунингдек келажакда ишлаб чиқишни йўлга қўйиш.

Ишдан мақсад: Кўндирмалар тўғрисидаги умумий маълумотларни йиғиш ва уларни қиёсий таъхлил қилиш, ҳамда кўп функционал полимер кўндирмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш. Шунингдек, газконденсат дизел ёқилғиларнинг сифатини яхшиловчи кўп функционалли кўндирмаларни олиш қонуниятларини ўрганиш ва чиқиндисиз экологик хавсиз жараённи таккомиллаштириш ва уларнинг олиниш технологиясини ишлаб чиқишдан иборатдир. Метакрил кислотаси ва полиметилакрилат полимер перепаратлари асосида дизел ёқилғилари учун кўндирмалар синтез қилиш ва уларни ишлатилиш ўрганиш.

Таdqиқотнинг асосий масалалари:

- биринчи маротаба қуйи молекулали полиэтилен билан метилакрилат ва полиметакрилатларни модификацияланган сополимерларини газоконденсатли дизел ёқилғиси муҳитида олиш усули тиклиф этилди;

- Ишлаб чиқилган кўп функционалли кўндирмалар газоконденсатли дизел ёқилғисини сирт таранглигини пасайтириб унинг дисперслигини ошириши аниқланди.

Қўйилган масалаларни ечиш усуллари.

1. Олиб борилган текширишлар натижасида маҳаллий хом ашёлар асосида кўп функционалли кўндирмалар олинди.
2. Сополимерларни олиш усуллари ишлаб чиқилган.
3. Қуйи молекулали полиэтилен ва метакрилат асосида олинган полимер кўндирмаларни олишни усуллари алоҳида илмий ва амалий аҳамиятга эга. Физик-кимёвий хоссалар бериш имкониятини яратиш.

4. Энергия тежовчи ва жиҳоз воситаларини минимумга етказиб, сополимерланишни оддий усулини ишлаб чиқиш;

Асосий ҳимояга қўйилган масалалар.

1. Кўп функционалли кўндирмаларни олиш босқичи;
2. Сополимерни ҳосил бўлиши натижасида дизел ёқилғиси лойқаланиш ҳарорати ва қотиш ҳароратини пасайиши аниқланди.
3. Бундан ташқари, таклиф этилган усул олинган суспензияни филтрлашни назарда тутиши ҳолбуки ҚМПЭ ни филтрлаш унча самарали усул эмас, зеро ушбу жараёнда филтр ғоваклари маҳсулот билан тўлиб қолади ва самарадорлиги пасайиши келтирилди.

Ишнинг амалий аҳамияти.

-олиб борилган изланишлар натижасида газоконденсатли дизел ёқилғилари сифатини яхшиловчи кўп функционалли сополимерлар олиш;

-олинган кўп функционалли кўндирмалар БНҚИЗ газоконденсатдан олинган дизел ёқилғисида қўллаш;

-бунинг учун олинган сополимерларни таркибини текшириш;

Мазуга оид чоп этилган мақолалар:Диссертация мавзусига оид 4 та илмий ишлар чоп этилган булардан: 2 та мақола ва 2та тезис.

1. Фозилов С.Ф., Нарзиева С.С., Рузиева Р.С., Хожиев Р.У., Саноев А.С. Депрессорные присадки на основе низкомолекулярного полиэтилена и изучение механизма их действия на дизельные топлива. Молодой ученый. Ежемесячный научный журнал 2015. №3. [83]. Казан, 2015. С.249-251.
2. Фозилов С.Ф., Мавлонов Б.А. Худойназарова Г.А., Саноев А.С. Изучение радикальной сополимеризации гетероциклических производных акриловых кислот со стиролом. Молодой ученый. Ежемесячный научный журнал 2016. №11. [91]. Казан, 2016. С.499-502.

3. Фозилов С.Ф., Очилов У., Саноев А., Пулатова Б.Ф. Изучение и исследование полимеризации эпихлоргидрина с бензок-сазолинонами и α -аминокислотами. «Состояние и перспективы инновационных идей и технологий в области нефтехимии» Сборник докладов. Международная научно-техническая конференция. Фергана-2015. С.337-339.
4. Фозилов С.Ф., Пулатова Б.Ф., Пулатова Б.Ф., Саноев А. Мавлонов Б.А.. Синтез гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот и применение их как депрессорных присадок для дизельных топлив «Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики». Тезисы докладов. Республиканская научная конференция. Ташкент-2015. С. 65-66.

Ишнинг ҳажми. Ушбу магистрлик диссертацияси кириш қисми, учта асосий бўлим, хулоса ва фойдаланилган адабиётлар рўйхатидан иборат бўлиб, 99 бет, 3 бўлим, 16 расм, 5 жадвал, 67 адабиётлар ташкил топган.

БЎЛИМ-1 Адабиётлар таҳлили

1.1. Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг умумий тавсифи ва синфланиши

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

1. Полимер моддалар:

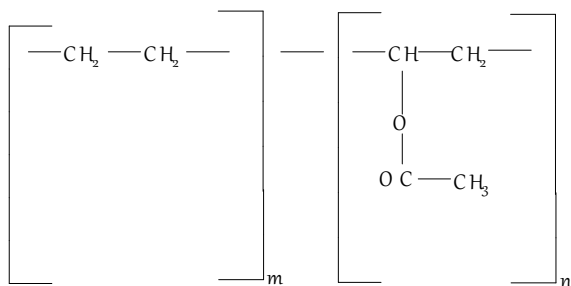
1. Қутубли мономерлар билан этиленнинг сополимерлари;
2. Полиолефинлар ва уларнинг модификациялари;
3. Алкил (мет) акрилатларнинг полимерлари;
4. Малеин ва фумар кислоталар ҳосилаларининг полимерлари;

2. Органик (полимер бўлмаган) бирикмалар:

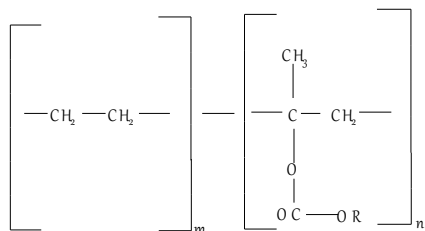
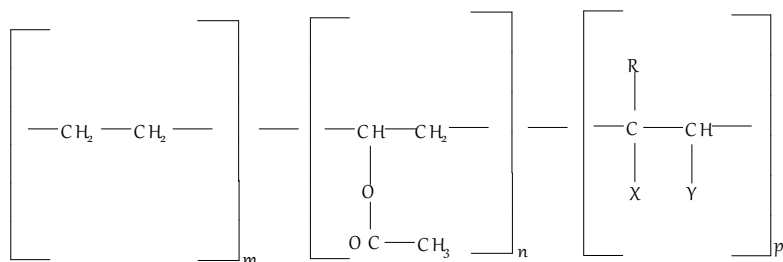
1. Алкилароматик бирикмалар;
2. Смолали – асфальтен моддалар;
3. Мураккаб эфирлар;
4. Азот сақланган бирикмалар;

Юқорида кўрсатилган синфларнинг асосий бирикмалари ва уларнинг формулалари қуйида келтирилган.

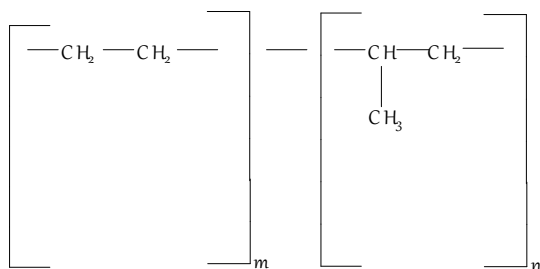
1.Қутубли мономерлар билан этиленнинг сополимерлари: этиленнинг винилацетат билан сополимерлари функционал гуруҳлар, масалан эфир, карбоксил, гидроксил, фенил ёки Н; этиленнинг алкил (мет) акрилатлар билан сополимерлари



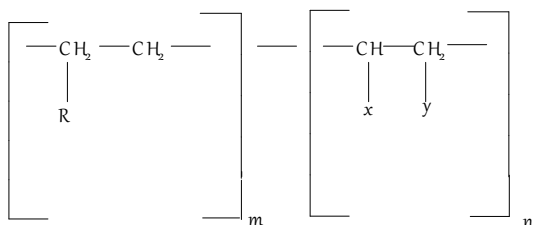
Этилен билан винилацетатни учламчи сополимери



2. Полиолефинлар ва уларнинг модификациялари; тармоқланган полиэтилен (- CH₂ - CH₂ -)_m; этиленнинг пропилен билан сополимерлари (уларнинг модификациялари).



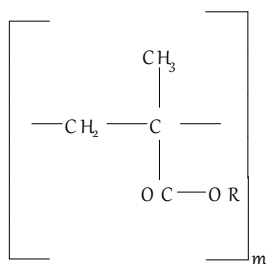
юкори олефинларнинг сополимерлари



хлорланган полиэтилен (ёки сополимер).

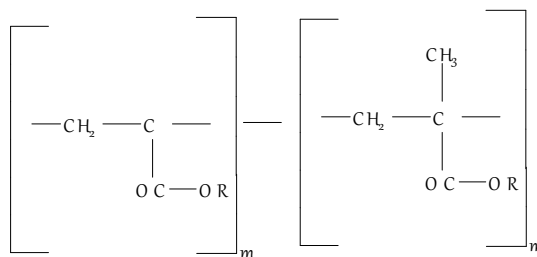


3. Алкил (мет)акрилатларнинг полимерлари; полиалкилметакрилат

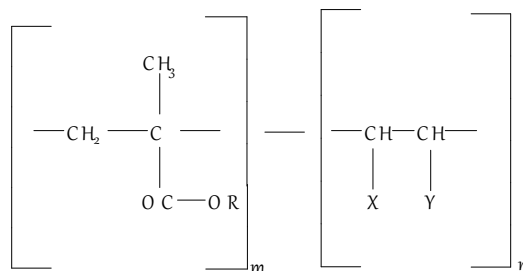


- бу ерда R – юкори алкил

алкилакрилатларни алкилметакрилат билан сополимери

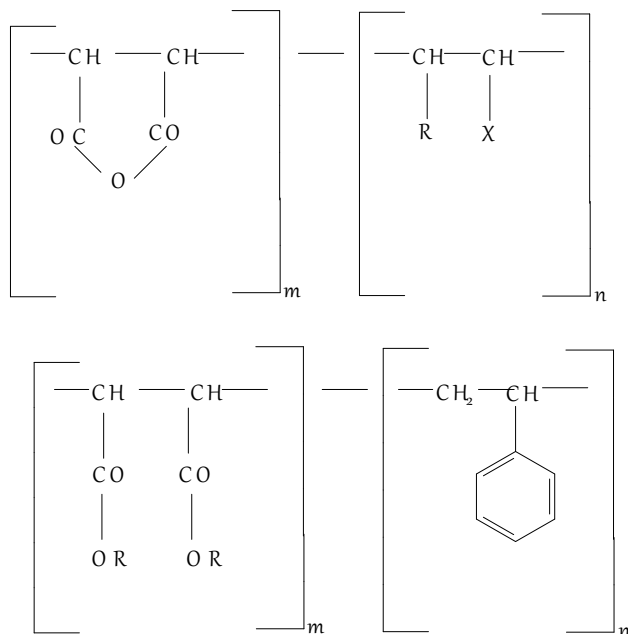


Алкил(мет)акрилатни бошқа бошқа мономерлар билан сополимери



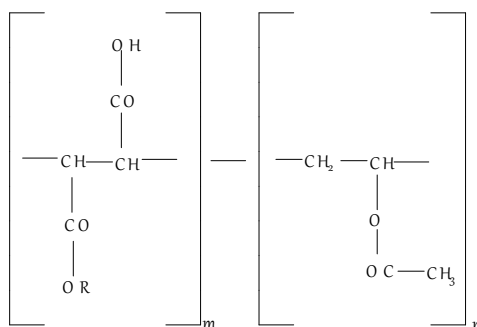
4. Малеин ва фумар кислоталар ҳосилаларининг полимерлари;

малеин ангидридининг сополимерлари (ва уларнинг модификациялари)



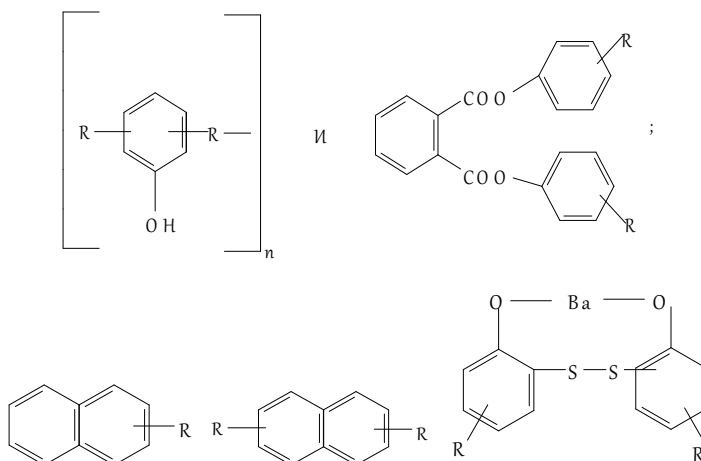
Диалкилмалеинатнинг стирол (ёки бошқа мономер) билан сополимерлари.

Диалкилфумаратни винилацетат билан ёки бошқа мономерлар билан сополимери



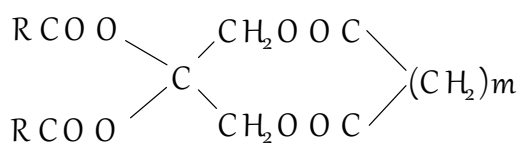
2. Органик (полимер бўлмаган) бирикмалар:

1. Алкилароматик бирикмалар; алкилнафталинлар шунингдек, куйида порафлоу, АзНИИ ва алкилфенол бирикмаларни келтирилган.

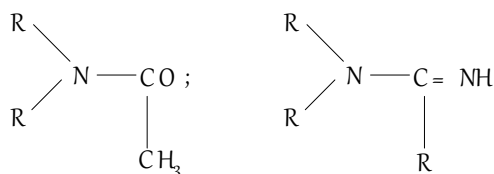


2. Смолали – асфальтен моддалар; Смолали-асфальтен моддаларнинг кимёвий тузилиши мураккаблиги ва ҳар хиллиги уларни умумий кимёвий формула билан ифодалашга имкон бермайди. Бу моддалар нефт ва нефт маҳсулотларининг энг юқори молекулали бирикмалари бўлиб, кимёвий тузилиши жиҳатидан ароматик ва нафтенароматик системаларни алкил занжирлари билан конденсацияланиб кислород, олтингугурт ва азот сақланган беш- ва олти аъзоли гетероҳалкали бирикмалар билан боғланган (асфальтенлар смолаларнинг конденсацияланиш маҳсулоти бўлиб, молекуляр массаси жиҳатидан улардан катта бўлади). Смолали – асфальтен моддалар нефтни қайта ишлашнинг оғир маҳсулотларида тўпланганлиги сабабли уларни тўғри ҳайдаладиган (масалан, гудрон), крекинг кодиклари ва оксидланган қолдиқлар (масалан, битум)га бўлинган, бу эса моддаларнинг таркиби бўйича фарқидаги умумий характерни ифодалайди.[5].

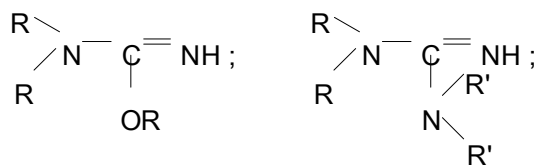
3. Мураккаб эфирлар; юқори монокарбон кислоталар ва кўп атомли спиртларнинг $\text{RCOOCH}_2\text{H}_2\text{OOCR}$ – этиленгликонатлар; $\text{RCOOCH}_2\text{CH}(\text{OOCR})\text{CH}_2\text{OOCR}$ – глицератлар; $(\text{RCOOCH}_2)_4\text{C}$ -пентаэритрит эфирлари. Дикарбон кислоталар ва юқори спиртларнинг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



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



алкилизомочевина ва алкилгуаниллар.



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

Келтирилган синфланишга кўра турли кимёвий табиатга эга бўлган моддаларнинг кенг тўплами турғунлаштирувчик хусусиятини намоён қилади. Лекин уларни турли – туманлигига қарамасдан урта умумий хоссани кўрсатиш мумкин.

-Биринчидан уларнинг ҳаммаси ҳатто ўша полимер бўлмаган кўндирмалар ҳам анча катта молекуляр масса (500 – 10000 оралиғи)га эга. Бу эса нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг паст ҳароратли хоссаларини вужудга келтирувчи оғир *n*-алканларнинг молекуляр массасидан бир неча марта ортиқдир.

-Иккинчидан, турғунлаштирувчи кўндирмаларнинг молекулаларида полиметилен занжирнинг қутбли гуруҳлари бирикмасидан иборат: этиленнинг сополимерлари қутбли гуруҳлар билан ажратилган полиэтилен фрагментларини ўзида сақлайди. Полиметакрилатли кўндирмалар эфир гуруҳлари билан боғланганларида углевод атомли 10 тадан кўп бўлган алкил гуруҳлар эгаллайди; полимер бўлмаган кўндирмаларда турли хил функционал гуруҳлар билан бир қаторда одатда юқори алкиллар ҳам мавжуд бўлади.

- Учинчидан, ҳамма моддалар, ҳатто полимер бўлмаганлари ҳам, молекуляр массаси ҳамда таркиби бўйича полидисперсдир. Бошқача қилиб айтганда, кўндирма алоҳида модда эмас балки турли хил таркиб ва молекуляр массага эга бўлган молекулаларнинг аралашмасидан иборатдир.

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

Қўлланилиш соҳасига қараб турғунлаштирувчи қўндирмалар қуйидаги қўндирмаларга бўлинади:

1. Дизел ва печларга ишлатиладиган дистеллятли ёқилғиларга қўлланиладиган қўндирмалар;
2. Мойларни депрафинлаш ва сурков мойларига (трансмиссион мотор) мойларни учун қўлланиладиган қўндирмалар;
3. Мазутлар учун ишлатиладиган қўндирмалар;
4. Нефтлар учун ишлатиладиган қўндирмалар;

Кўп ҳолларда битта қўндирмани ўзи бир неча объектлардаўз самарасини кўрсатади. Аммо ҳар қайси қўллаш соҳаси уларнинг махсус хусусиятини назарга олган ҳолда қуйиладиган талабларга максимал жавоб берадиган бир қатор турғунлаштирувчи қўндирмалар тўпламига эга [5].

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

1.2. Композицион қўндирмалар олиниши ва ишлатилиши

Автомобил ва трактор техникасининг ривожланиши дизеллар ишлатилишининг ошиши билан характерланади, чунки булар карбюраторли двигателларга қараганда бир қанча афзалликларга эга,

чунончи ёқилғини кам сарфланиши ҳамда чиқарилган газларнинг захарлиги пастлигидир. Бундай мойиллик дизел ёқилғиларга бўлган талабнинг ошишини белгилайди. Дизел ёқилғилар сифатида баъзида каталитик крекинг маҳсулотларининг 20 % гача бўлган миқдорини қўшган ҳолда 160-360 °С гача бўлган чегарада қайнаб чиқадиган оддий ҳайдалган нефт фракцияларини қўллайдилар. Илгари қишки ва арктик дизел ёқилғиларга бўлган талаб кўпроқ нафтен асосли нефтларни қайта ишлаш ҳисобига кондирилар эди.

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

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

сарфининг тезроқ ишдан чиқишига олиб келади. Бунда бензин ресурслари камаяди, бундай аралашманинг ёниб кетиш хавфи эса ошади.

Дизел ёқилғиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларни яратиш бўйича ишлар узоғи билан 20 йил олдин бошланган. Тадқиқотчиларнинг бу муаммога бундай кеч мурожаат қилиши (ярим аср давомида мойларга турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқаришнинг муваффақиятли ривожланиши билан бир қакичикда) [6,8] турғунлаштирувчилар ёқилғининг қотиш ҳароратини анча пасайтириши билан бир қакичикда, унинг лойқалиниш ҳароратига деярли таъсир қилмаслиги ҳамда айнан шу ҳарорат яқин кунларгача ёқилғини қишги мавсумда ишлатишга яроқлилигининг асосий кўрсаткичи эканлиги билан тушунтирилади. Аммо (турғунлаштирувчи қўндирмали ёқилғиларни паст ҳароратлар шароитида кўп сонли синовлардан ўтказиш натижасида) паст ҳароратларда ёқилғиларни ишлатиш масалаларини ечишда лойқаланиш ҳарорати эмас, балки оқувчанлик ҳарорати, ёқилғини ҳайдаб ўтказилиши ва филтрланишнинг охирги ҳарорати асосий эканлиги аниқлангандан кейин Россия ва чет элда дизел ёқилғиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларни синтез қилиш бўйича тадқиқотлар жудаям ривожлана бошлади.

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

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

Жадвал-2.1

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

Ёқилғи	Фракцион таркиби, °C	$t_{п}$, °C	$t_{ф}$, °C	$t_{к}$, °C	Қўллаш
--------	----------------------	--------------	--------------	--------------	--------

нави	50 %	90 %	96 %				шароити, °C
Е	≤ 280	-	≤ 360	≤ -5	-	≤ -10	≥ 0
Қ	≤ 280	-	≤ 340	≤ -25	-	≤ -35	≥ -20
				≤ -35		≤ -45	≥ -30
А	≤ 255	-	≤ 330	-	-	≤ -55	≥ -50
ДҚп	≤ 280	-	≤ 360	≤ -5	≤ -15	≤ -35	≥ -15* ≥ -20**
ОФТ	≤ 290	≤ 360	-	≤ 5	-	≤ 0	≥ 5
ЕДЭ	≤ 280	≤ 340	≤ 360	-	≤ -5	≤ -10	≥ 0
ҚДЭ	≤ 280	≤ 330	≤ 360	-	***	≤ -35	≥ 30

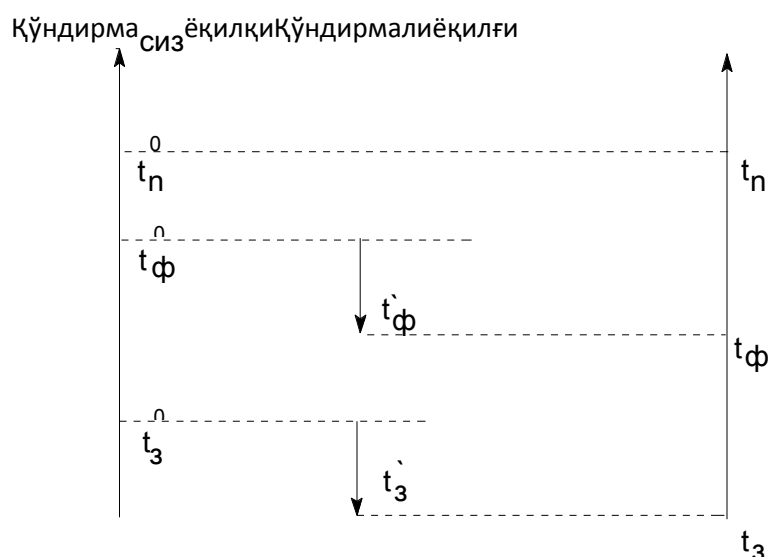
Изоҳлар. 1. Ё – ёзги; Қ – қишки мўтадил ва совуқ иқлим зоналари учун; А – арктик (ГОСТ 305 – 82); ДҚП – қишки дизел турғунлаштирувчи қўндирмали (ТУ 38.101889-81); ОФТ – оғирлашган фракцион таркибли (ТУ 38.001355-86); ЁДЭ ва ҚДЭ – ёзги ва қишки экспортли дизел ёқилгилар (ТУ 38.001162-85).

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

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

Ҳисоблашларича лойқаланиш ҳарорати паст ҳароратда ёқилгиларнинг филтрланишини, қотиш ҳарорати эса уларнинг ҳайдаб ўтказилишини характерлайди. Аммо дизелларни қиш шароитида эксплуатация қилиш ва йўл шароитларида синаш тажрибалари шуни кўрсатадики бу хоссалар ёқилгиларни паст ҳароратларда ўзини қандай тутишини бир хил характерлаб бера олмайди [6]. Дизел ёқилгиларнинг паст ҳароратли хоссаларни характерлайдиган лойқаланиш ва қотиш ҳароратларидан кўра холисроқ бўлган янги кўрсаткичларни кўп йиллик изланишлари дунёнинг кўпгина мамлакатларида тан олинган «филтрланишнинг охирги ҳарорати» кўрсаткичининг қабул қилинишига олиб келади. Филтрланишнинг охирги ҳарорати t_{ϕ} деб шундай минимал ҳароратга айтиладики, бу ҳароратда ёқилгининг берилган ҳажми стандарт филтр орқали маълум вақт оралиғида ҳайдаб ўтказалади (Россияда бу кўрсаткич 22254-76 ГОСТ бўйича

аниқланади ва чет элда қабул қилинганлардан деярли фарқ қилмайди) [9]. Дизел ёқилғиларда турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг таъсирини қуйидаги тарзда ифодалаш мумкин:



Турғунлаштирувчи қўндирмани сақламаган дизел ёқилғилар филтрланишининг охирги ҳарорати лойқаланиш ҳароратига тенг ёки ёзги навлар учун $1-3^{\circ}\text{C}$ ва қишгилари учун $3-7^{\circ}\text{C}$ га ундан пастлиги 2-жадвалда келтирилган. Турғунлаштирувчи қўндирмали ёқилғилар учун филтрланишнинг охирги ҳарорати ва лойқаланиш ҳарорати орасидаги фарқ $10-17^{\circ}\text{C}$ ни ташкил қилади. Бунда қишги мавсумдаги эксплуатацион шароитларда ёқилғиларнинг ҳатти-ҳаракатини лойқаланиш ҳарорати эмас, балки ёқилғилар филтрланишнинг охирги ҳарорати белгилайди [9].

Худди шу сабабли Ғарбий Европа мамлакатларида ёқилғи стандартларига лойқаланиш ҳарорати ўрнига филтрланишнинг охирги ҳарорати киритилган.

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

Жадвал -2

Дизел ёқилғиларнинг паст ҳароратли ҳоссалари

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

Швецияда ёзда -6 °С дан юқори эмас, қишда -20 °С дан юқори эмас. Россияда филтрланишнинг охирги ҳарорати ТУ 38.101889-81га турғунлаштирувчи қўндирмали қишги дизел ёқилғисига -15 °С дан юқори бўлмаган меъёр (норма) билан киритилган, шу билан бирга лойқаланиш ҳарорати кўрсаткичининг меъёри -5 °С (ёзги ёқилғилариники каби) юқори бўлмаган ҳолда сақланиб қолинган ва қотиш ҳароратининг меъёри -30 °С дан юқори бўлмаслиги белгиланган (1-жадвалга қелтирилган). Шундай қилиб дизел ёқилғиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлатиб ёқилғиларнинг ёзги навларини қишгиларига ўтказиш масаласи ҳал қилинди. 2-жадвалдаги маълумотлардан келиб чиққан ҳолда уларнинг филтрлашининг охирги ҳароратини камида 8-10 °С га. Қотиш ҳароратини эса 15-20 °С га пасайтириш керак.

Дизел ёқилғиларига турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқиш ва ишлатиш жараёндаги вужудга келган яна бошқа масала оғирлашган дизел ёқилғиларни ишлаб чиқариш билан боғлиқдир. Автотраккичик техникасини дизеллаштириш дизел ёқилғисига бўлган талабнинг доимий ошиб боришига олиб келади, уларнинг ресурслари эса дизел ёқилғисига оғир нефт фракцияларини қўшиш, яъни қайнаш ҳароратининг ошиши (360°C дан юқори) ҳисобига анча оширилиши мумкин. Аммо бу ҳолда ёқилғиларда юқори ҳароратда суюқланадиган *n*-алканларнинг миқдори ошади, уларнинг борлиги эса паст ҳароратларда ёқилғиларнинг двигател фильтр элементлари орқали оқувчанлигини ва фильтрланишини кескин ёмонлаштиради. Шундай қилиб, айнан паст ҳароратли хусусиятлар оғирлашган дизел ёқилғиларни кенг қўламда ишлаб чиқариш йўлида асосий тўсқин бўлиб ҳисобланади. Бу ҳолда турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг вазифаси дизел ёқилғиларнинг оғирлашиши натижасида вужудга келадиган паст ҳароратли хоссаларнинг йўқотишларини қоплашдан иборатдир.

Қарама-қарши (оғирлашишга) характердаги эга бўлган муаммо ҳам мавжуд. Реактив ёқилғига ошиб бораётган талаб Европа бозорида кичик фракцион таркибили дизел ёқилғисини ишлаб чиқаришини белгилади. Енгил фракция (керосин) оддий ҳайдалган дизел дистиллятидан ажратилади ва реактив ёқилғисига қўшилади. Бу ҳолда лойқаланиш ҳарорати ошганлиги сабабли бу ҳароратни талаб қилинган даражада сақланиши учун дистиллятдан оғир фракция (газойл)ни ҳам ажратиб оладилар ва кейинчалик уни каталитик крекинг учун хомашё сифатида ишлатадлар. Шу иккита операция натижасида дизел ёқилғисини ишлаб чиқариш ҳажмининг пасайтиши каталитик ва термик крекинг маҳсулотлари билан қопланади. Натижада дизел ёқилғисини ишлаб чиқаришининг умумий ҳажмини сақлаб қолган ҳолда унинг қайнаб чиқиш ҳароратларининг чегаралари қисқаради: 90 ва 20 ли фракцияларнинг қайнаш ҳароратлари орасидаги фарқ $100-120^{\circ}\text{C}$ дан $70-100^{\circ}\text{C}$ гача камаяди; қайнаш охирининг ва 90 % фракция ҳароратлари орасидаги фарқ $25-30^{\circ}\text{C}$ дан $20-25^{\circ}\text{C}$ гача камаяди; қайнаш охирининг

харорати 360-370 °C дан 350-360 °C гача пасаяди. Нефтни чукур кайта ишлаганда ва авиацион керосинни максимал ажратиб олганда бундай **кичик** фракцион таркибли ёкилғилар анча кенг тарқалган бўлади. Аммо дизел ёкилғисининг қайнаб чиқиш ҳароратларининг чегаралари қанча **кичик** бўлса, шунча оддий фракцион таркибли дизел ёкилғилари учун ишлатиладиган турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг самараси кам бўлади. Шунинг учун, **кичик** фракцион таркибли ёкилғиларга махсус турғунлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқиш зарурдир.

Дизел ёкилғиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларни танлашда қўндирмали ёкилғиларга қўйиладиган бошқа талабларни ҳам ҳисобга олиш керак. Турғунлаштирувчи ёкилғиларнинг эксплуатацион хоссаларни, айнан дизел ёкилғининг филтрланиш коэффицентини ёмонлашувчига олиб келмаслиги керак, бу коэффицент атмосфера босими остида **БФДТ** қоғозидан филтрланадиган ёкилғи ўнинчи улушининг филтрланиши вақтининг биринчи улушининг филтраланиш вақтига бўлган нисбати билан ифоланади [10].

Охирги талабларга биноан, дизел ёкилғиларга қўндирмалар нафақат қотиш ва филтрланиш черагасининг ҳароратларини пасайтириш, балки қаттиқ фазанинг майда кристалларини муаллақ ҳолатда ушлаб туриш ҳамда уларни ёкилғининг барча ҳажми бўйича бир текисда тақсимланишига ёрдам бериши керак. Бу қўшимча талабнинг зарурлиги қўндирмали ёкилғини паст ҳароратларда сақлаганда унинг қатламларга ажралиши ва идишни пастки қисмида қаттиқ фаза кристалларнинг тўпланиши билан белгиланган. Турғунлаштирувчи қўндирмали дизел ёкилғиларнинг намуналарини қишги мавсумда очик ҳавода (4 дан -25 °C ҳароратда) сақланишини кузатиш шуни кўрсатдики, лойқа қатлам ҳажми аста-секин камая борди ва сақланиш охирида заррачаларнинг зичланиши туфайли ёкилғи ҳажмининг 1-2 % ни ташкил қилди; лойқаланиш ва пастки (лойқаланган) қатламнинг филтрланиш чегарасининг ҳароратлари юқори қатламникига қараганда 13-14 °C га юқоридир [11]. Шу сабабли турғунлаштирувчи қўндирмали дизел

ёқилғиларнинг уларнинг лойқаланиш ҳароратидан паст бўлган ҳароратларда седиментацион барқарорлик кўрсатгичи белгиланган. Бу кўрсатгич сифатида -10°C ҳароратда 100 см^3 ҳажмли ўлчов цилиндрида 12 соат сақланиб турилгандан кейин лойқа қатламнинг ҳажми қабул қилинган.

Бўлим-2. ТАЖРИБА ҚИСМИ

2.1. Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари ва уларнинг композициялари

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

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

Шунга биноан бу мақсадга мўлжанланган сополимернинг умумий формуласидаги m ва n нинг қийматлари қуйидагича бўлади: m нинг 20-160 (асосан 40-100) ва n нинг 1-30 (одатда 4-20). 3 жадвалда этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосида турғунлаштирувчи қўндирмалар баъзи хоссалари келтирилган [12].

Жадвал- 3

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосида дизел ёқилғиларга турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг хоссалари

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

ВЭС-238	-21	-36	-49	-45	1,3
ВЭС-238	-18	-36	-39	-39	1,3
ЕСА-5920	-	-32	-40	-40	1,7
Парадин-25	-	-40	-40	-40	1,5

Этиленнинг винилацетат билан сополимери асосида олинган турғунлаштирувчилар ёрдамида паст ҳароратларда дизел ёқилғиларнинг оқувчанлигини ва филтрланишини яхшилаш мақсадида турғунлаштирувчиларнинг молекуляр массаси ва таркиби билан бир қачикда молекуляр массали тақсимланиш ва макромолекуларнинг тармоқланиши деган характеристикалар турланади. Таъкидланишича турғунлаштирувчиларда винилацетат ҳалқаларига кирувчи ацетат ва метил гуруҳларидан ташқари ҳар 100 та метилен ҳалқага охирида метил гуруҳли 1-15 ён занжирлар сақланиши зарурлиги кўрсатиб ўтилган (Пат. Европа 045342, 1983 й., пат. ГДР 160373, 1983 й. Япония заявкалири 55-46096, 1981 й.; 59-8789, 1985й.; 60-81292, 1985 й.; Буюк Британия заявкалиси, 2197878, 1988 й.).

Этиленнинг винилацетат билан ҳосил қилган иккита сополимеридан таркиб топган композициялар ишлаб чиқилган (Пат. АҚШ 3961916, 1975 й.; пат. Россия 520054, 1972 й.; пат. Европа 0113581, 1984 й.; патю ГДР 123673, 1976 й.; 160372, 1983 й.; ФРГ заявкалиси 3501384, 1986 й.). Бу иккита сополимер турли таркиб ва турли молекуляр массага эга: 1-30 % винилацетатли ва молекуляр массаси $(0.5-10) \cdot 10^3$ бўлган сополимер ҳамда 28-50 % винилацетат ва молекуляр массаси $(1.2-6.0) \cdot 10^3$ бўлган сополимердир.

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

кристалланиш марказларининг бошлангич кристаллари каби таъсир этади, шу туфайли ёқилғининг ўта совуб кетишининг олди олинади, *n*-алканларнинг меъёрий даражада кристалланиши таъминланади ва кристалларнинг ўсишини тўхтадиган агентнинг таъсири енгиллашади. Агент қотиш ҳароратини пасайтирувчи компонент бўлиб ҳисобланади. Кристалланиш марказлари бундай бошлангич кристаллари кристалланиш ҳароратидан анча юқори бўлган ҳароратда ажралиб чиқади ва филтрланишнинг охирги ҳароратига таъсир қилувчи агент бўлиб ҳисобланади. Аниқлашларича, *n*-алканлар кристалларининг ўсишини тўхтатувчи агентникига қараганда бошлангич кристалларнинг ўртача молекуляр массаси 10^3 га кўп бўлиши, винилацетатнинг миқдори эса ҳеч бўлмаганда 5 % га кам бўлиши керак. Молекуляр массаси $3 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 16 % винилацетат билан сополимеридан ва молекуляр массаси $1.8 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 38% винилацетат билан сополи-меридан 1:3 нисбатда олиб тузилган композицияларни ишлатганда энг яхши натижаларга эришилди. Яна бир ҳолни таъкидлаб ўтиш керакки бу композиция алоҳида синтез қилинган сополимерларни аралаштириб туриб тузилиши ҳамда яхлит синтез йули билан ҳам тузилиши мумкин, яъни синтез шундай ўтказиладики реакциянинг бошида сополимер ҳосил кристалланиш марказларининг бошлангич кристалларининг характеристикаларига эга бўлган сополимер, сўнгра эса ўзгартирилган шароитларда иккинчи бўлади ёки тескариси.

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

билан сополимеридан 80-50 %. Дизел ёқилғисида бундай аралашманинг концентрация 0,6 % бўлиши қотиш ва филтрланиш охири ҳароратларини 20 °C га пасайтиради. Бундан ташқари, сополимерлардан биттаси термооксидлаш деструкциясига учратилган бўлса ҳам бундай сополимерлар аралашмаси тавсия этилади. Бу ҳолда ацетат гуруҳларининг қисман ажралиб чиқиши, сополимер молекуляр массасининг ҳамда ундаги винилацетатнинг умумий миқдорининг камайиши содир бўлади.

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

Сополимерли қўндирмаларнинг турғунлаштирувчи хоссаларини яхшилаш учун суюқланиш ҳарорати 27-93 °C бўлган парафин сақлаган маҳсулотлардан ажратиб олинган гидрогенланган ароматик фракцияни ёки хлорланган парафин билан ароматик углеводороднинг гидрогенланган конденсация маҳсулотини сополимерга нисбати 1:1 дан 3:1 гача бўлган миқдорда қўшимча қилиб киритади (А.С. Россия 667153, 1979 й.). Бу ҳолда қўндирмали дизел ёқилғисининг паст ҳароратларда махсус филтрловчи элемент орқали ҳайдаб ўтказилиши яхшиланади. Синергик эффект молекуляр массаси $2 \cdot 10^3$ бўлган 38 % винилацетатли сополимерни ишлатганда ҳам ҳамда молекуляр массаси $4 \cdot 10^3$ бўлган кам миқдордаги (9%) винилацетатли сополимер қатнашганда ҳам кузатилган. Гидрогенланган маҳсулотлар сифатида гидрогенланган вакс-нафталинни ёки петролатумнинг гидрогенланган алкилароматик углеводородларини қўллайдилар. Печ ёқилғиларининг паст ҳароратли хоссаларини яхшилаш учун этиленнинг винилацетат билан сополимери ҳамда (молекуляр массаси 1200-7600, винилацетатнинг миқдори 20-42%, шу билан бирга 0.5-3.0 % ацетат гуруҳлар гидролизланган) алкилнафталин ва хлор алкан $C_{16}-C_{20}$ нинг конденсацияланиш маҳсулотининг аралмаси таклиф қилинган (Пат. ГДР 225430, 1985 й.).

Қўндирмаларнинг эксплуатацион хоссаларини яхшилаш учун этиленнинг 20-45 % винилацетат билан ҳосил қилган сополимерининг эритмасини таёрлашда 70-100 % ароматик углеводородни сақлаган эритманинг 20-50 % ароматик углеводородни сақлаган эритувчи билан нисбати 3:1 дан 1:3 гача бўлган аралашмани ишлатиш тавсия этилган. Малеин кислотанинг алкил эфиридан, асосан деметил ёки дибутил, 0,1-10 % ҳамда винилацетатнинг қўшилиши ҳам самарали экан. Охирги ҳолда полимерни синтез қилганда реакцияга киришмаган винилацетатнинг борлиги туфайли бунга осон эришилади (Пат. ГДР 143490, 1982 й.; ФРГ заявкаси 2832738, 1980 й.; 2908564, 1980й.)

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

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

Этиленнинг 25-35 % винилацетат билан сополимерларининг турғунлаштирувчи самарадорлиги уларни сополимернинг полистиролга массали нисбати 99.6:0.4-88:12 га тенг бўлган полистирол билан модификациялаганда

ошади. 200-355 °C оралиғида қайнаб чиқадиган дизел ёқилғисига модификацияланган сополимердан 0,001 % нинг киритилиши унинг қотиши ва филтрланишнинг охирги ҳароратларини -12 дан -25 °C гача ва -7 дан -17 °C гача тегишли равишда пасайишини таъминлайди. Массали нисбати 10(5-1) бўлган қуйидаги компонентларда таркиб топган қўндирма ишлаб чиқилган: 1) молекуляр массаси 5000 – 15000 бўлган этиленнинг 10-30 % винилацетат билан сополимеридан 90-99 %ни ва этиленнинг 70-90 % алкилакрилат билан сополимеридан 1-10 % сақлаган блок-сополимер; 2) молекуляр массаси 1000-5000 бўлган этиленнинг 10-25 %винилацетат билан сополимери.

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

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

Этиленнинг 25 % винилацетат билан сополимеридан, ди-N-алкенилсукцинамин кислотада ва алкилфенол сульфонати асосидаги деэмулгатордан таркиб топган композицион турғунлаштирувчи қўндирма тасвирланган. Бундай қўндирма ёқилғининг қотиш ҳароратини -9 дан -29 °C

гача, филтрланишнинг охирги ҳароратини эса -5 дан -17 °C гача пасайтиради.

n-алканлар кристалларининг бошланғич кристалл ҳосил қилувчилари бўлган этиленнинг 5-25 % винилацетат билан сополимеридан ва ингибитор бўлиб хизмат қиладиган қаҳрабо ангидриди ёки кислотасининг азот сақлаган углеводородалмашган ҳосиласида тузилган композиция ишлаб чиқилган. Айтиб ўтилишича охирги кўрсатилган моддани кристаллар ўсишининг сополимерли ингибитори билан комбинациялаб ишлатиш мумкин (Пат. Буюк Британия 1598104, 1981 й.). Алкил гуруҳлари 4 % C₁₄, 31 % C₁₆ ва 50 % C₁₈ дан таркиб топган иккиламчи диалкиламиннинг 2 моли 1 моль фтал ангидриди билан ўзаро таъсирлашиши натижасида олинадиган диалкиламмоний амидини таркибида 17 дан 36 % гача винилацетатни сақлаган ва $M_n = (2-6) \cdot 10^3$ бўлган ҳамда полиэтилен занжирининг тармоқланиш даражаси 100 та CH₂ гуруҳга 4 та дан 10 гача CH₃ гуруҳи билан сополимерларга қўшдилар. Кўрсатилган компонентларни биргаликда ишлатилиши ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссалари яхшиланишида синергик эффекти қайд этилган. Худди шундай сополимерга ёқилғида эрийдиган ва 1 тадан ортиқ C₈-C₄₀ нормал алкил ўринбосари бўлган азот сақлаган бирикмани, масалан аминларнинг тузлари ёки поликарбон кислота моноэфирли, амидларини қўшиш таклиф қилинган. Учта компонентдан таркиб топган қўндирма патентлаштирилган:

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

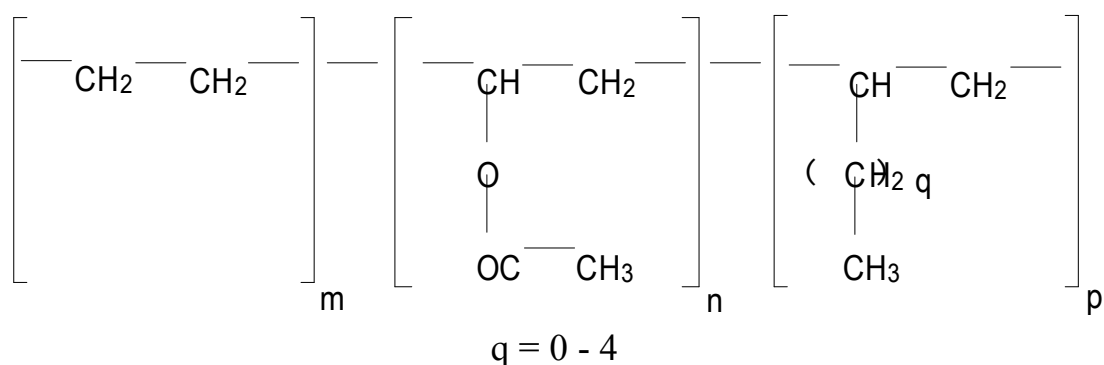
2) ёқилғидаги биринчи компонентнинг эрувчанлигини яхшилаш учун органик кислота;

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

Яхши турғунлаштирувчи хоссаларни ва *n*-алканлар кристалларининг ажралиб чиқишини самарали олдини олиш этиленнинг 27 % винилцетат ($M_n = 3,8 \cdot 10^3$ тармоқланиш даражаси 100 та CH_2 гуруҳга 2,6 CH_2 гуруҳ) ва C_{15} дан C_{20} гача алкенилларнинг маълум тақсимланиши билан алкенил қаҳрабо кислота амидидан тузилган композицияни қўллаганда эришилди. 212-354 °C оралиғида қайнаб чиқадиган ёқилғига этиленнинг 43 % винилацетат билан сополимеридан 0,005 % (молекуляр массаси 2600), этиленнинг диамин ва этилен оксиди аддуктидан 0,005 % ҳамда миристин кислотасининг додициламин тузидан 0,005 % қўшилганда ёқилғининг қотиш ҳарорати -6 дан -20 °C гача, филтрланишнинг охириги ҳарорати -2 дан -12 °C гача пасаяди [Япония заявқалари 59-8790, 1984 й.; 60-166389, 1985 й.].

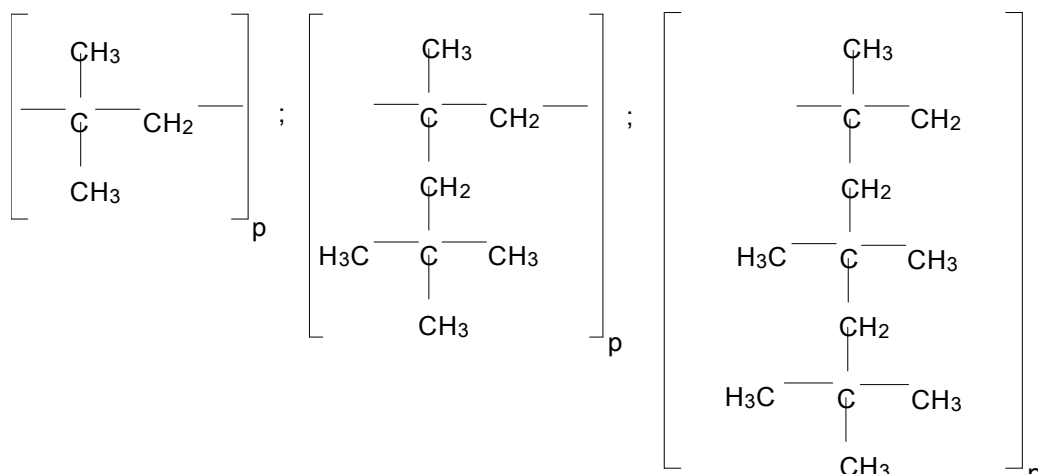
2.2. Этиленнинг ва винилацетилен асосидаги сополимерларини олиш

Шуни таъқидлаб ўтиш керакки юқорида кўриб чиқилган этиленнинг винилацетат билан бинар сополимерларини ҳам уч каррали сополимерларга киритиш мумкин, чунки улар полиэтилен занжирнинг у ёки бу жараёнда тармоқланиши билан характерланади. Буни ҳисобга олган ҳолда сополимернинг умумий формуласини қуйидагича ифодалаш мумкин:



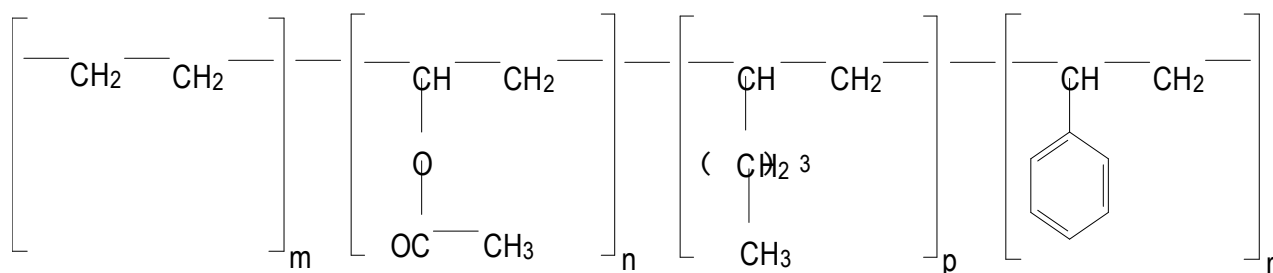
Баъзи ҳолда бундай формулани бирикмалар этилен ва винилацетатнинг сополимерланишига α -олефинлар. Масалан пропилен, бутен-1, гексен-1, тетрадецен-1ларни жалб қилиш йўли билан ҳосил қилиниши мумкин. Паст ҳароратда дистиллятли ёқилғиларнинг оқувчанлигини оширувчи қўндирма сифатида изобутен. 2,4,4- триметилпентен-1 ёки триизобутенлар қатнашган

сополимерлар олинган, бу мономерлар томонидан яратилган сополимер занжирининг фрагментлари яна ҳам кўпроқ тармоқланган бўлади:

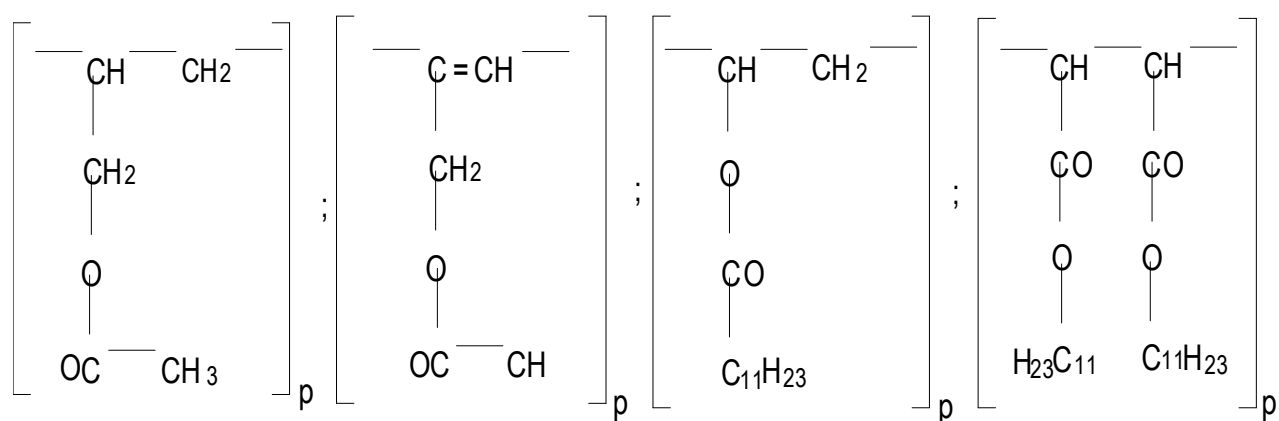


Бу эса қўндирмаларни келтирилган синаш натижаларига кўра ёқилғи филтрланиши охирги ҳароратининг анча пасайишига олиб келади [Пат. ГДР 161128, 1985 й.; Европа патенти 136698, 1985 й.; 196217, 1986 й.].

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

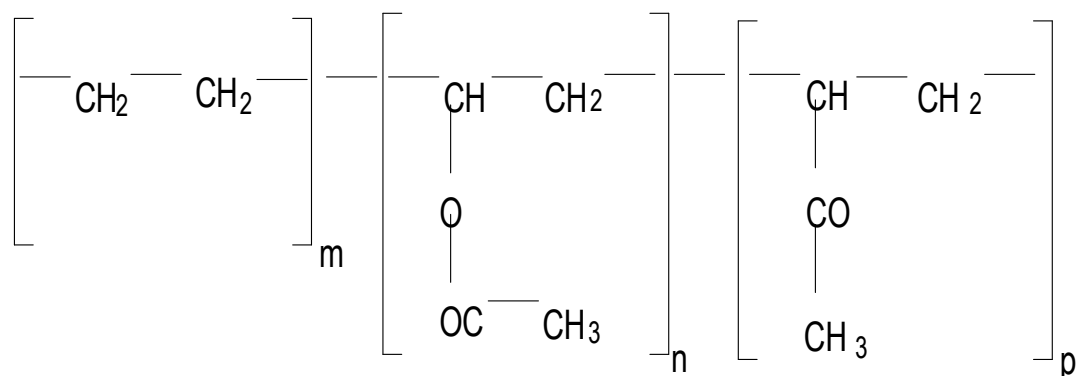


Одатдаги кўриб чиқиладиган уч каррали сополимернинг макромолекуласида ацетатли гуруҳлар билан бир қаторда жуда кам миқдорда бошқа қутблг гуруҳлар бўлган бирикмалар бўлиб ҳисобланади, шу билан бирга охирги гуруҳларнинг киритилиши уч каррали сополимерланиши билан амалга оширилади, этиленнинг винилацетат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



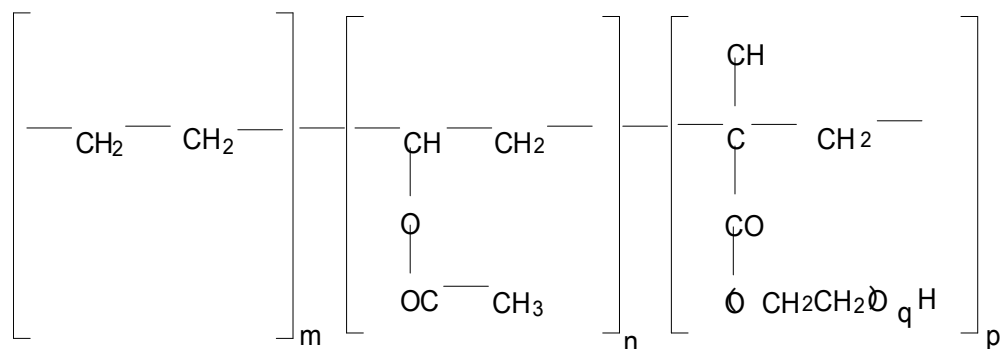
Сополимерлар таклиф қилинган [Пат. АҚШ 3565947, 1971 й.; 3642459, 1972 й.; ГДР заявкиси 3046802, 1982 й.; Япония заявкиси 58-49792, 1983 й.].

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



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

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



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

Дизел ёқилғиларнинг оқувчанлигини ва қотиш ҳароратини яхшиловчи кўндирма сифатида молекуляр массаси $2 \cdot 10^3$ бўлган этиленнинг 32 % винилацетат ва 0,1 % углерод оксиди билан ҳосил қилган уч каррали сополимери таклиф қилинган, бу ҳолда полимер занжирида сийрак битталиқ карбонил ҳалқалар (-CO-) мавжуд. Винилхлорид ёки аллилхлорид иштироки билан ҳам сополимерлар баён этилган. Таъкидлаш жоизки, уч каррали сополимерлар қаторига этиленнинг винилацетат билан хлоранган ва ёғ кислота алкил (C_3-C_{23}) аллилэфери, тўйинмаган кислоталарнинг алкил эфирлари ёки α -олефин C_3-C_{23} ни улаш билан модификацияланган сополимерлари, ҳам кириши мумкин [Пат. ГДР 149225, 1981 й.; пат. АҚШ 4127139, 1978 й.; Япония заявкалири 58-168690, 1983 й.; 59-215390, 1984 й.].

Бўлим-3. ОЛИНГАН НАТИЖАЛАР ВА УЛАРНИ ТАҲЛИЛИ

3.1. Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари асосидаги қўндирмалар

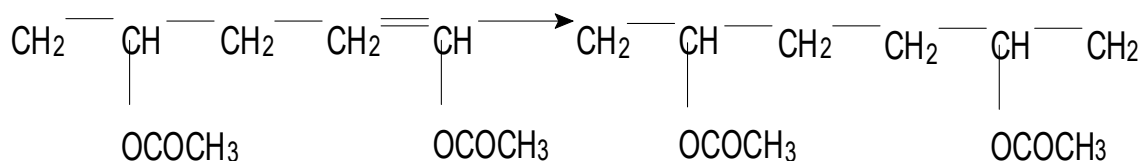
Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш этиленнинг узлуксиз полимерланиш жараёнига винилацетат жалб қилиш ҳисобига юқори босимли полиэтиленнинг хоссаларини модификациялаш усули сифатида вужудга келган. Кейинчалик турли таркибли сополимерларнинг амалдаги қиматли хоссалари намоён бўлди, бу эса уларни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

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

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланишининг кинетикаси. Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши занжирли эркин радикали статистик сополимерланиш механизми билан содир бўлади, бу механизм иницирлаш, ўсиш, олиб ўтиш ва занжирларнинг узилиши бўлган элементлар реакцияларнинг босқичларини ўз ичига олади [14].

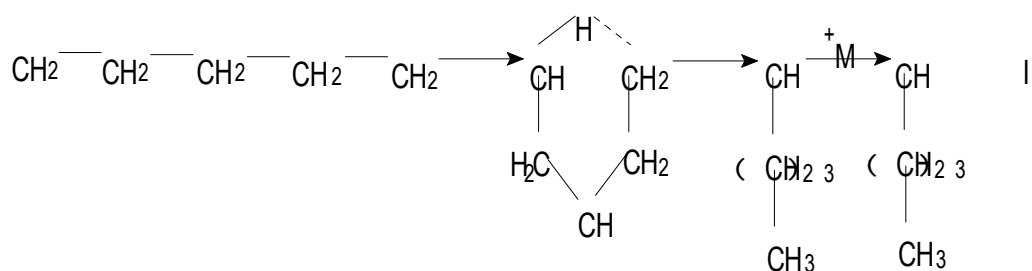
Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш механизмининг иккита хусусияти аниқланган. Биринчиси винилацетат звеноси билан тугайдиган винилацетат молекуларининг макрорадикалга аномал бирикишининг қисман содир бўлишидан иборат [15], яъни одатдагидай «боши – думи» эмас балки «боши – боши» тамойили бўйича. Винилацетат аномал бирикишининг эҳтимоллиги сополимерларда этилен звеноларининг 10 дан 43 % гача бўлган миқдорда ошиши билан 5 дан 13 % гача ошади, бунини муаллифлар этилен звеноси билан тугайдиган макрорадикалга винилацетат бирикишининг катта мойиллиги билан тушунтирадilar. Бундай аномал

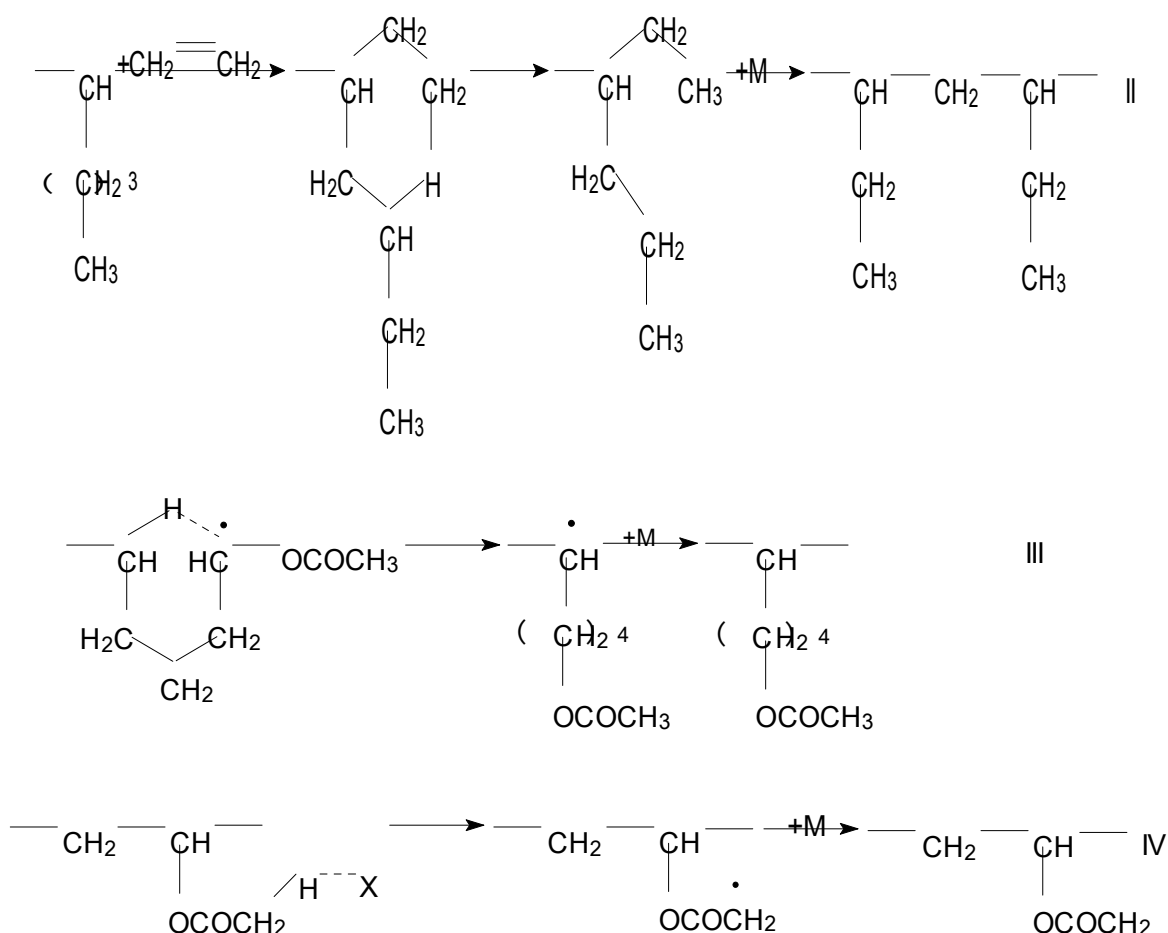
бирикишда винилацетат звенолари иккита мителен гурухлари билан ажратилган бўлади:



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

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





Биринчи иккита реакция – ички молекуляр занжирни етказиб бериш реакциялари, юқори босим остида амлга ошади. Полиэтиленда ҳосил бўлаётган ён занжирлар одатда бутил ёки этил гуруҳларидир. Келтирилган орилик алкилли радикалларнинг 1,5 – қайта гуруҳланиш реакциялари модели системаларда тармоқланиш ҳосил бўлишни ўрганишларнинг натижалари билан тасдиқланган. Винацетат III ва IV реакцияларда қатнашади, аммо 80-150⁰С ҳароратда синтез қилинган сополимерларнинг структуралари тўғрисидаги маълумотларга биноан, бу реакциялар жуда кам даражада содир бўлади ва I ҳам II реакциялар асосий бўлади, айниқса 125-150⁰С диапазонда тармоқланиш реакцияларининг анча тезлашини аниқланган.

Фараз қилиш мумкинки, сополимерларни ишлаб чиқаришда қўлланиладиган анча юқори ҳароратларда 250⁰С гача бу реакцияларнинг

улуши шу жумладан винилацетатнинг қатнашиши билан ҳам бундан ҳам юқори бўлади.

Винилацетатнинг миқдори 30 % гача бўлганда бутилли тармоқланишлар бошқаларидан кўпроқ бўлади, аммо кейинчалик винилацетатнинг миқдори оширилса уларнинг сони пентилли ва бундан узун тармоқланишларнинг сонига деярли тенг бўлади [17]. Юқори босим остида сополимерлаш билан олинган этиленнинг 2-12 % (моль) винилацетат билан сополимерларининг ЯМРи маълумотларига кўра винилацетат звеноларининг мураккаб эфирли гуруҳлари ўрнида узун занжирли тармоқланишлар аниқланган [18], эҳтимол бу ацетатли гуруҳларнинг иштироки билан борадиган молекулалараро занжирни етказиб бериш реакциясининг натижаси бўлса керак. Сополимерларда этилли, бутилли ва бошқа ён гуруҳлар идентификацияланган [19]. Этилли тармоқланишларнинг сони сополимернинг таркибига боғлиқ бўлмаган ҳолда асосий занжирдаги 1000 углерод атомига 4 та тўғри келади. Ундан узунроқ бўлган тармоқланишларнинг миқдори винилацетат звеноларининг миқдори ошиши билан камаяди, бутилли занжирларнинг сони эса винилацетат звеноларининг миқдори 25 % дан кўп бўлса бошқа тармоқланишларнинг сонидан юқори бўлади. [20] ишда юқори босимли саноат усули билан олинадиган этиленнинг винилацетат билан сополимерларида кам миқдорда (1 % гача) сақлаган паст молекулали (олигомер) маҳсулотларнинг ҳосил бўлиши реакция механизми таклиф қилган. Бу маҳсулотлар гел – хроматография ва таҳлилининг бошқа усуллари ёрдамида ажратиб олинган ва идентификацияланган. Сополимерларидан ажратиб олинган олигомерларнинг кўпгина қисми (90 % га яқин) полиэтиленнинг паст молекулярли фракциясидан таркиб топган бирикма бўлиб ҳисобланади.

Демак, этиленнинг винилацетат билан сополимерланишда олигомерларнинг ҳосил бўлиши асосан этиленнинг иштирокидаги реакциялар бўйича амалга ошади. Биринчи ва иккинчи мономер звенолари билан тугайдиган иккита макрорадикалларига иккита мономер молекулалари

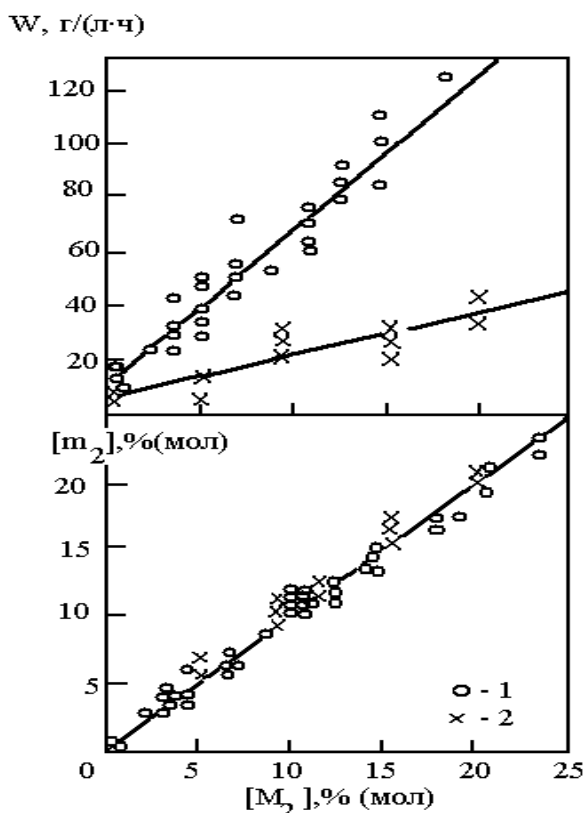
бирикадиган моделдан келиб чиққан ҳолда сополимерларнинг таркиби занжир ўсишининг тўртта элементар реакциялари билан олдиндан белгиланади. Кўпгина ҳолларда сополимерланиш учун сополимер ва сополимер ҳосил қилинган мономерлар реакцион аралашмаси таркибларининг фарқ қилиши характерлидир. Бу мономерларга тўғри келадиган ўсиб бораётган макрорадикаллар ҳар қайси мономерга нисбатан турли реакцион қобилиятига эга эканлиги билан белгиланган. Иккита мономернинг сополимерланишга мойиллиги $r_2 = k_{p22}/k_{p21}$ катталиклар билан ифодаланади, улар мономерларнинг нисбий фаолликлари деб аталади (k_{p11} ва k_{p12} – мономер 1 звеноси билан тугайдиган 1 ва 2 мономер молекулаларига тегишли равишда макрорадикалнинг бирикиши реакциялари тезликларининг константалари; k_{p22} ва k_{p21} – мономер 2 звеноси билан тугайдиган 2 ва 1 мономер молекулаларига тегишли равишда макрорадикалнинг бирикиши реакциялари тезликларининг константалари). Сополимер таркибининг мономерли аралашманинг реакцион таркибига боғлиқлиги қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$[m_1]/[m_2] = [M_1]/[M_2] - [r_1[M_1] + M_2]/[r_2[M_2] + M_1],$$

бу ерда $[m_1]$ ва $[m_2]$ – сополимерда мономер звеноларининг миқдори; $[M_1]$ ва $[M_2]$ – реакцион аралашмада мономерларнинг миқдори.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш константасини аниқлашга жуда кўп ишлар бағишланган [21]. Босим 10 МПА дан юқори ва ҳарорат 100 °С дан юқори бўлган шароитда этиленнинг винилацетат билан сополимерланишнинг константалари бирга тенг, яъни мономерларнинг барча нисбатларида сополимерларнинг таркиби мономерли аралашманинг реакцион таркибига тенгдир (1-расм). Бу жараённинг афзалликлари бўлиб сополимерланишда мономерларнинг бир меъёردа сарфи ва реакция нақадар чуқур боришига қарамасдан композицион бир жинсли сополимерларнинг ҳосил бўлиши ҳисобланади. Бундай сополимер макромолекулада мономер звеноларининг типик статистик тақсимланиши билан характерланади.

40МПа босимда этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши куйидаги константалар билан характерланади: 70 °С да r_1 (этилен)=0,77 ва



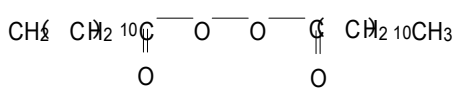
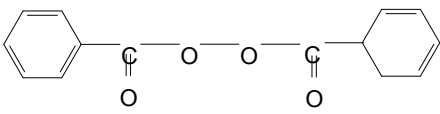
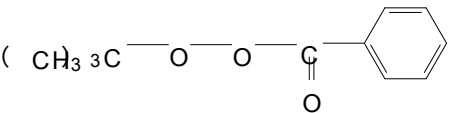
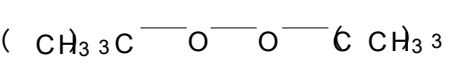
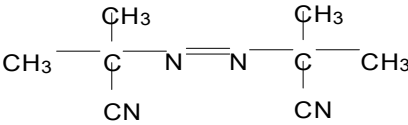
Расм-1. Мономер аралашмаси таркибининг этилен билан винилацетат сополимери таркибига ва 100 МПа босимда сополимерланиш тезлигига таъсири: $[M_2]$ - дастлабки мономер аралашмасида винилацетатни миқдори, $[m_2]$ - сополимерда винилацетатни миқдори; О-140 °С да ди-трет-бутилпероксид; Х- 75°С да дилауроилпероксид.

$r_2=1,02$; 130 °С да $r_1=0,97$ ва $r_2=1,02$. [22] ишнинг муалифлари реакцияни 3,5 МПа босим остида ва 62 °С ҳароратда ўтказганда сополимерланишнинг бошқача константаларини олдилар: этилен учун – 0,74 дан 0,92 гача; винилацетат учун 1,50 дан 1,13 гача. Муаллифлар буни водород боғларнинг ҳосил бўлиши ёки винилацетатнинг карбонил гуруҳи ва эритувчи (учл-бутанол, изопропанол, диметилформамид, бензол) орасида дипол – диполли ўзаро таъсири билан тушунтирадилар, бу хол винил гуруҳида электрон зичлиғни камайшини келтириб чиқаради ва винилацетатнинг реакцион қобилятининг пасайишига олиб келади.

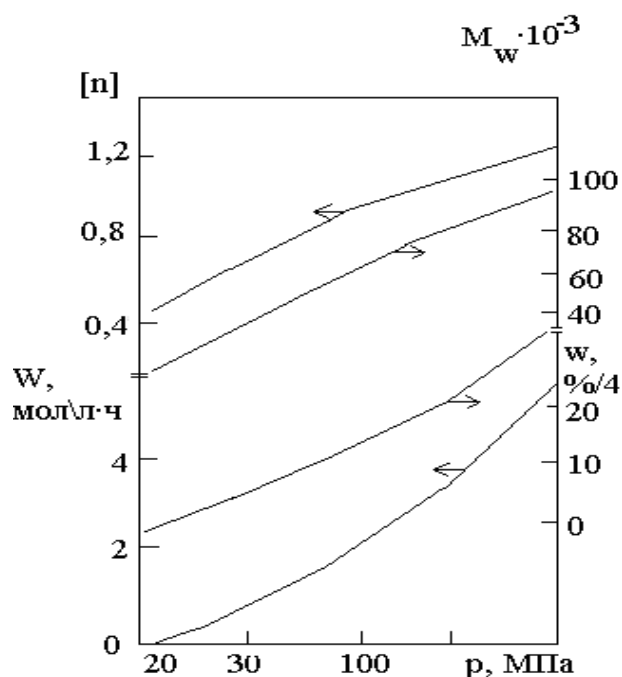
Реакция тезлигининг мономерлар нисбатига боғлиқлигини текширишда мономер нисбатининг барча диапазонида реакция аралашмада винилацетатнинг концентрацияси ошиши билан (бензол эритмасида 40 мПа босимда) сополимерланиш умумий тезлигининг бир тарзда (монотон) ўсиши аниқланган. Мономерлар нисбатининг турланишида сополимерланиш тезлигининг бундай характердаги ўзгариши бошқа шароитларда ҳам кузатилади, хусусан 100 мПа босимда массада сополимерланишда (4-расмга қаранг). Модомики бунда сополимерланишнинг иккала константаси бирга тенг, винилацетат концентрациясининг ошиши билан реакция тезлигининг ошиши винилацетат звеноси билан тугайдиган макрорадикал этиленли макрорадикалга қараганда фаолроқ эканлиги билан тушунтирилади. Этиленнинг винилацетат билан сополимерланишида инициатор сифатида асосан органик пероксидлар ва азобирикмалар қўлланилади. Улардан энг кўп тарқалганлари 4- жадвалда келтирилган [23].

Жадвал-4

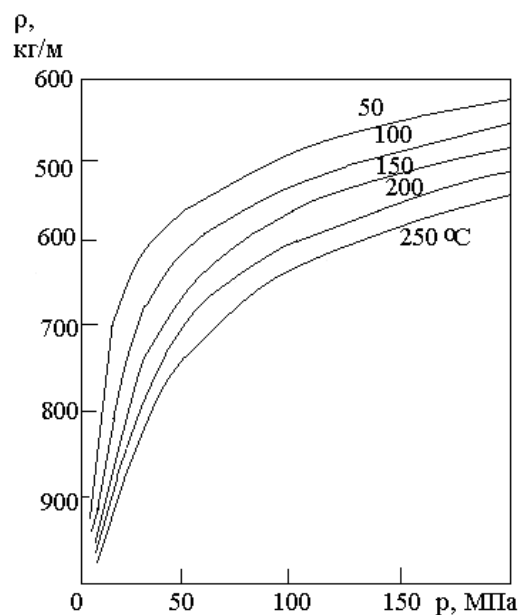
Радикалли полимерланиш инициаторларининг характеристикаси

Номи	Формула	Молекул яр массаси	Фаол кислород сони, %	Ярим емрилиш харорати, °С	
				1 соат	2 мин
Дилауриол пероксид		398	4,0	79	116
Дибензоил- пероксид		242	6,6	91	130
трет-Бутил- пероксибензоат		194	8,2	126	169
Ди-трет-бутил- пероксид		146	10,9	148	193
Динитрил азоизомой кислоталар		164	-	-	118

4- жадвалда келтирилган инициаторлар турли парчаланиш кинетикасига эга, бу эса сополимерланиш танлаб олинган ҳарорати ва давомийлигига биноан оптимал инициаторни танлашга имкон беради. Бу ҳолда сополимерланишнинг берилган ҳароратидаги тўлиқ парчаланиш даври реакция давомийлиги билан деярли тўғри келадиган инициатор оптимал инициатор бўлиб ҳисобланади.



Расм-2. Ди-учламчи – бутилпероксид иштироқида 140°C ҳароратда этиленнинг 28 % винилацетат билан сополимерланишнинг тезлиги w га ва даражасига босимнинг таъсири: $[\eta]$ – сополимернинг ксилол эритмасида 85°C да характеристик қовушқоқлиги; M_w – вискозиметрик усул билан аниқланган.



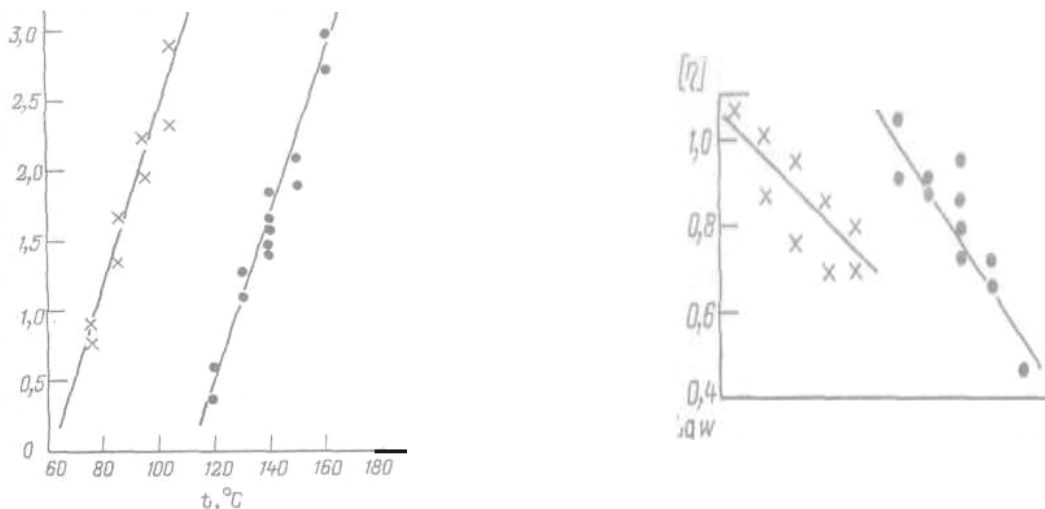
Расм-3. Босимнинг этиленнинг зичлигига турли ҳароратларда таъсири (эгри чизиқлардаги рақамлар).

Масалан, $\approx 100^{\circ}\text{C}$ ҳароратда ошадиган ва реакция давомийлиги 2-3 соат бўлган сополимерланишнинг даврий жараёни учун азоизомой кислотанинг динитрили, дилауроил- ва дибензоилпероксидлар, $200-220^{\circ}\text{C}$ ҳароратда ва реакция давомийлиги 1-2 дақиқа бўлган узлуксиз жараён учун учламчи – бутилпероксибензоат ва ди-учламчи – бутилпероксидлар оптимал бўлиб ҳисобланади.

Юқори босим ва ҳароратда этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши ҳолида инициатор сифатида кислородни ишлатиш мумкин, у реакциянинг экстремал шароитларида сополимерланишни бевосита инициирлайдиган пероксидли аралашмаларни ҳосил қилади. Масалан, кислород билан инициирланган этиленнинг винилацетат билан сополимерланишда босим 110-190 МПа ва ҳарорат $200-240^{\circ}\text{C}$ диапазонида реакциянинг давомийлиги 1 дақиқа бўлганда сополимернинг чиқиши (α , %) ҳарорат (t , $^{\circ}\text{C}$), босим (p , МПа), винилацетатнинг концентрацияси ($[\text{BA}]$, %) ва кислороднинг концентрацияси ($[\text{O}_2]$, %) билан қуйидаги империк тенглама билан боғлиқдир:

$$\alpha = -41,3 + 0,081 \cdot t + 0,21 \cdot p + 0,26 \cdot [\text{BA}] + 0,038 \cdot 10^{-4} [\text{O}_2].$$

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш жараёнларида босимнинг роли жуда каттадир. 2 расмдан кўриниб тургидек этиленнинг 28 % винилацетат билан сополимерланишда босимни 30 дан 160 МПа гача ошириш массасининг анча ошишига олиб келади.



Расм-4. Турли инициаторлар иштирокида 100 МПа босимда этиленнинг 28 % винилацетат билан сополимерланишнинг тезлиги w ва даражасига жарён ҳарорати t нинг таъсири: $[\eta] - 85^{\circ}\text{C}$ да ксилол эритмасида сополимернинг характеристик қовушқоқлиги; X – дилауроилпероксид, 0,01 % (моль); ди-учламчи – бутилпероксид, 0,003 % (моль).

Босим эффекти мономерлар концентрацияси ошиши ва сополимерланиш тезлигининг умумий константаси эффектларидан тузилган. Булардан биринчиси – концентрацион эффект – 30-40 МПа гача бўлган босимда намоён бўлади. Модомики этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши одатда газ фаза содир бўлганлиги учун босимни ҳосил қилиш реакция системасида C_2H_4 етарли концентрацияда бўлиши учун керакдир (3 расм) [24].

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

Жараён ҳарорати оширилганда сополимерланиш тезлигининг қонуни ошиши ва сополимерлар молекуляр массасининг пасайиши кузатилади (4 расм).

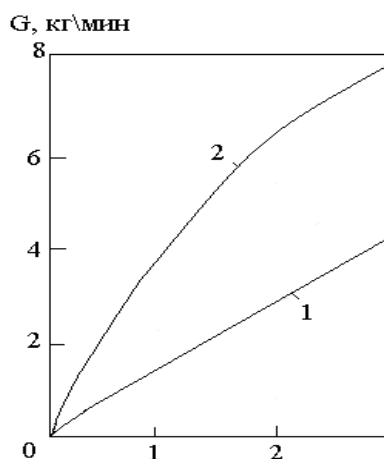
Сополимерланишнинг ҳароратли боғлиқлиги фаолланиш энергияси ва термик парчаланишнинг кинетикаси билан фарқ қиладиган қўлланиладиган инициаторлар билан чамбарчас боғлиқ. Бу этиленнинг 28 % винилацетат билан «паст ҳароратли» ва «юқори ҳароратли» инициаторлар – дилауроилпероксид ва ди-учламчи-бутилпероксид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

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

Этиленнинг винилацетат билан эритмада сополимерланишда (одатда 50 МПа гача бўлган босимда) жараён кинетикаси қўлланиладиган эритувчининг табиатига анча боғлиқ бўлади. Бу ҳолда жараённинг кинетик схемасида элементар реакцияларга эритувчи орқали занжирни етказиб бериш константаларининг тезлиги ва даражаси турлича ўзгаради. Тўйинган углеводородлар (циклогексан, гексан, гептан) занжирни етказиб беришнинг юқори константаларига эга ва фаол алкил радикаллари

ҳосил қиладилар, бу эса жараённинг юқори тезлигини сақлаб қолган ҳолда молекуляр массаси паст бўлган сополимерга олиб келади. Толуол ҳам занжирни етказиб беришнинг катта константасига эга, аммо фаоллиги кам бўлган бензил радикалини ҳосил қилади ва сополимерланиш тезлигини сусайтиради.

Бензол занжирни етказишнинг паст константасига эга, аммо инициатор радикаллари билан фаол бўлмаган комплексларни бериши мумкин, уларнинг ҳосил бўлиши эса жараён тезлигининг пасайишига ва юқори молекуляр сополимерга олиб келади. Бензолнинг ўсиб бораётган макрорадикаллар билан реакция қобилияти камроқ бўлган комплексларнинг ҳосил бўлиш имкони ҳам бор. 5-расмда этиленнинг бензол ва циклогексан муҳитида сополимерланиш кинетикаси келтирилган; циклогексан сополимерларнинг максимал чиқишини таъминлайди.



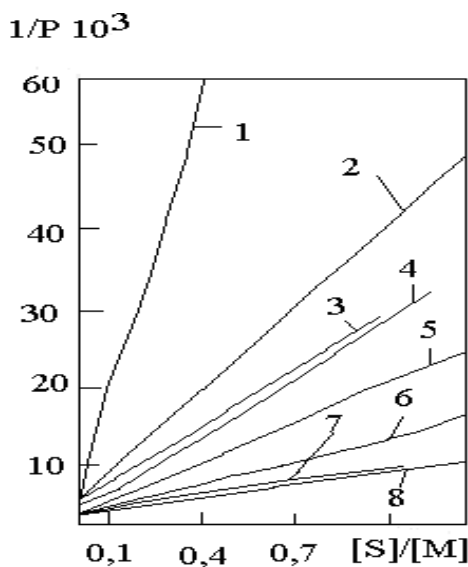
Расм-5. Бензол (1) ва циклогексан (2) эритмасида этиленнинг винилацетат билан сополимерланишининг кинетикаси: τ – реакция давомийлиги; G – сополимер чиқиши

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланишнинг кинетикаси турли эритувчиларнинг: учламчи бутанол, изопропанол, ацетон, диметилформаид ва бензол муҳитида солиштирувчи текширишлари ўтказилган.

Сополимерланиш тезлиги барча ҳолларда юқорида кўрсатилган винилацетатнинг концентрациясига боғлиқлик характери сақлаб қолган

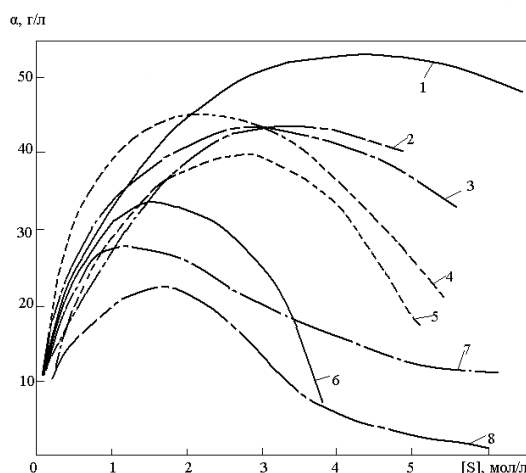
холда эритувчининг табиати ўзгариш билан тубдан ўзгаради, хусусан бензол→ ацетон→ демильформаид→ изопропанол→ учламчи бутанол. Мономерларнинг нисбати бир хил бўлганда сополимерланиш даражаси жараён тезлиги билан симбат равишда эритувчиларнинг диметилформаид→ изопропанол→учламчи бутанол қаторида ошади.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

Турли эритувчиларнинг этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш даражасига таъсири ҳақида 6-расм хулоса чиқаришга имкон беради,



Расм-4.6. Реакционаралашмада эритувчилар нисбий концентрациясининг этиленнинг винилацетат билан сополимерланиш даражаси p га таъсири: $[S]$ ва $[M]$ – эритувчи ва мономернинг молли концентрациялари (босим 25 МПа, ҳарорат 110 °С, дилауроилпероксид); 1 – метилэтилкетон; 2- изопропанол; 3 – этилцеллозольв; 4 – толуол; 5 – диоксан; 6 – циклогексан; 7 – этилацетат; 8 – гептан.

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



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

Бунда эритувчининг табиати ва концентрацияси реакцион системанинг ва унин концентрацияси реакцион системанинг фазали ҳолатига катта таъсир кўрсатади, яъни реакцион система сополимер ҳосил бўлиши билан кўпгина ҳолларда гомофазалидан гетерофазалига ўтади. Гетерофазали сополимерланишда занжирнинг ўсиши бир вақтнинг ўзида иккала фазада ҳамда улар орасидаги ажралиш чегарасида ўсиши мумкин бўлганлиги сабали ҳосил бўладиган сополимерлар молекуляр – массали тақсимланиши ва композицион бир жинсли эмаслиги бўйича фарқ қилади. Эритувчилар концентрацияси ошиб бориши сари 25 МПа босимда сополимерланиш тезлиги ўзгаришнинг анча мураккаб бўлган сурати шу билан белгиланади.

3.2. Сополимерли қўндирмаларни ишлаб чиқариш

технологияси

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

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

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

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

Даврий жараён. Аралаштириб турувчи қурилмали реакторга эритувчи ва винилацетатни соладилар, реактордаги аралашманинг ҳароратини талаб қилинган ҳароратгача оширадилар (одатда 70-150 °С оралиғида) ва босимни этилен ёрдамида реакцияга зарур бўлган босимгача етказадилар (10-30 МПа диапазонда). Сўнгра реакторга узлуксиз ёки даврий равишда 1-5 соат давомида эритувчи ҳолида инициаторни ва қўшимча миқдорда винилацетатни етказиб турадилар. Шу билан бирга вақтнинг ўзида босим тушиб борган сари реакторга реакциянинг бутун даври давомида барқарор босимни сақлаб туришини таъминлайдиган этиленнинг қўшимча миқдорини киритиладилар. Тургандан сўнг реакцион аралашмани реактордан сепараторга бўшатидалар, унда ҳосил бўлган сополимерни реакцияга киришмаган этилен ва винилацетат ҳамда реакция эритувчисидан ажратиб оладилар, ундан сўнг сополимерни танланган эритувчида берилган концентрацияда эритадилар, шундай қилиб товарли қўндирмани ҳосил қиладилар.

Бу технология доирасида сополимерли турғунлаштирувчи қўндирмаларни олишнинг турли усуллари таклиф қилинган [Пат. АҚШ 3627838, 1971 йил; 3981850, 1976 йил; 4160450, 1979 йил; 4230811, 1980 йил; 4354011, 1982 йил; ГФР заявкаси 2437490, 1976 йил; Япония заявкаси 58-

15509, 1983 йил]. Реакциянинг эритувчиси сифатида циклогексан, бензол, толуол, ксилол, гексан, гептан ва бошқа органик (асосан углеводородли) эритувчиларни қўллайдилар. Сополимерланишни иницирлаш учун одатда дилауроилпероксид, дибензоилпероксид ва учламчи – бутилперокситбензоат каби пероксидли бирикмаларни ҳамда азоизомой кислотанинг динитрилларини қўллайдилар. Керакли молекуляр массали сополимерларнинг олинишига босим, ҳарорат, эритувчининг табиати ва концентрациясини ўзгартириш билан эришилади. Масалан, дизел ёқилғиси филтрланишининг охириги ҳароратининг максимал пасайишини таъминлайдиган этиленнинг 26,5 % винилацетат билан сополимери 27 МПа босимда ва 130 °С ҳароратда циклогексан муҳитида учламчи – бутилпербензоат иштирокида ҳосил бўлади, қотиш ҳароратига нисбатан максимал эффектни намоён қилувчи 42 % винилацетатли сополимер худди шу муҳитда, аммо 30 МПа босим ва 150 °С ҳароратда ҳосил бўлади [41].

Баъзи ҳолларда реакция системасига молекуляр массани меъёрлаштирувчиларнинг, масалан 0,5-4,0 % ацетальдегид ёки углерод тетрахлорид ва меркаптанларни, хусусан додецилмеркаптанларни киритадилар.

Филтрланишнинг оғириги ҳароратини пасайтиришда юқори самарадорликни қотиш ҳароратини самарали пасайтиришини ўзида мужассам қилган дизел ёқилғиларга сополимерли қўндирмаларни олиш мақсадида этиленнинг винилацетат билан сополимерланишини 100-50 % учламчи – бутанол ва 0-50 % алифатик углеводород (гептан, октан, изооктан) ёки тўйинган карбон кислота эфири билан аралашмасида ўтказадилар. Занжирни етказиб беришнинг паст константасига эга бўлган учламчи-бутанолда синтезини ўтказиш нисбатан паст босимни қўллаш имкониятини таъминлайди. Бу ҳолда молекуляр массанинг меъёрлаштирувчиси сифатида ацетальдегидни қўллайдилар.

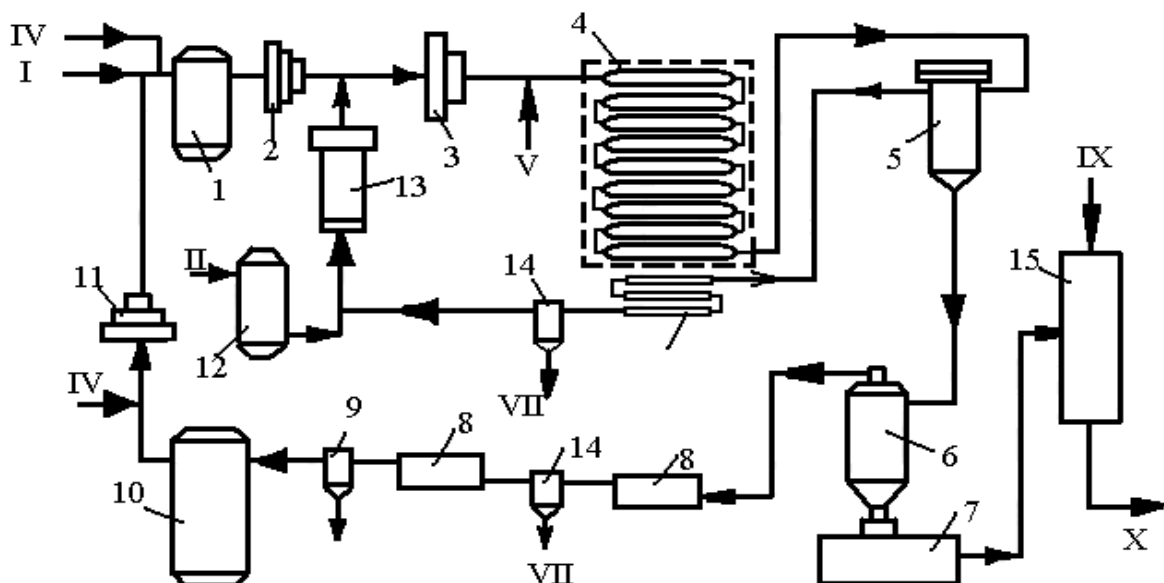
Мазутларга ВЭС-408 сополимерли турғунлаштирувчи қўндирманинг синтезини аралаштириб турувчи қурилма билан жиҳозланган автоклавли реакторли даврий ишлайдиган қўрилмада амалга оширидилар [26].

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланишини босим 20 дан 30 МПа гача ва ҳарорат 80 дан 120 °С гача бўлганда циклогексан муҳитида дилауроилпероксид иштирокида амалга оширилади. Синтез тугагандан кейин реакцион массани сепараторга сополимерни дегазлантириш ҳамда циклогексан ва реакцияга киришмаган винилацетатни бирламчи ажратиш учун юкланади, сўнгра эса циклогексан ва винилацетат қолдиқларини кейинчалик ҳайдаш учун маҳсулот қабул қилгичига етказиб берилади. Циклогексан муҳитида дилауроилпероксид иштирокида мазутларга сополимерли турғунлаштирувчи синтезининг қуйидаги параметрлари тавсия этилади: босим 25 МПа, ҳарорат 100 °С реакция давомийлиги 2,5 соат, циклогексанинг концентрацияси 1,5 -1,8 моль/л; бунда винилацетат бўйича конверсия 40-50 % ни ташкил қилади. сополимерни (винилацетат звеноларининг миқдори 32-34 %) мазутга Ғарбий Сибир нефтларидан каталитик крекинг газойлдаги 30 %-ли эритмаси ҳолида киритдиладар; сополимернинг концентрацияси 0,01 % бўлганда мазутнинг қотиш ҳарорати депрессияси 29°С ни ташкил қилади.

Узлуксиз жараён.Технологик схемаси бўйича бу жараён юқори босимли полиэтиленни ишлаб чиқаришнинг схемасига ўхшайди. Бу ҳол полиэтиленни ишлаб чиқариш учун мавжуд бўлган қурилма ва ускуналарни саноатда амалга ошириш учун қўллаш мумкинлигини белгилайди. Бу технология бўйича ҳозирги вақтда турли вазифали этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг кўпгина навлари ишлаб чиқилади [28]. Сополимерли қўндирмаларни олишнинг принципаал технологик схемаси 4.13- расмда ифода этилган [29].

Дастлабки этилен 1-2 МПа босим остида 10-40 °С ҳароратда ресивер 1га келиб тушади, у ерда у паст ҳароратли қайтиб келадиган газ ҳамда инициатор сифатида қўлланиладиган кислород билан аралашади. Махсус қурилма бир меъёрда аралаштириш, кислородни этилен билан қатъий улушланган етказилишини таъминлайди. Газли аралашма биринчи каскад 2 нинг компрессори билан сиқилади, сўнгра идиш 12 дан винилацетат

киритилган юқори босимли қайтиб келадиган этилен – винилацетатли аралашманинг оқими билан қўшилади.



Расм-8. Юқори босимда этиленнинг винилацетат билан сополимерларинг ва улар асосдаги қўндирмалар олиниш схемаси: 1, 10- ресиверлар; 2, 3- биринчи ва иккинчи каскад компрессорлари; 4- найли реактор; 5, 6, 8, 14 - ажратгичлар; 7- экструдер; 8 -совутгич; 11- компрессор; 12- винилацетат идиши ; 13- устун (колонна); 15-смисител; I- этилен; II- винилацетат; III-қайтиб келадиган винилацетат; IV- модификатор; V- инициатор; VI – кислород; VII – паст миолекулали сополимер; VIII – сополимер; IX – эритувчи; X – турғунлаштирувчи қўндирма.

Ҳосил бўлган ишчи аралашма иккинчи каскад 3 нинг компрессорида 140-150 МПа босимгача сиқилади ва реактор 4га юборилади. Сополимерланишни пероксидли инициаторлар билан инициирлашда бевосита реактор олдида реакцион аралашмага инициаторнинг нейтрал эритувчидаги эритмаси киритилади [30].

Реактор 4 да (берилган ҳолда найли турдаги) реакцион аралашма аввал реакциянинг бошланиш ҳароратигача қиздирилади, (одатда 170-190 °С гача), сўнгра сополимерланиш содир бўлади, унинг натижасида ҳарорат 200-250 °С

гача кўтарилади. Реактор кўйилагида керакли ҳароратни сақлаб туриш учун иссиқлик ташувчи – қиздирилган сув айланиб туради (циркуляцияланади). Мономерларнинг конверсияси 10-20 % ташкил қилади. Ҳосил бўлган сополимер реакцияга киришмаган мономерлар билан реактор охирида ўрнатилган дросселлайдиган вентил орқали оралик босимли ажратгич 5 га келиб тушади, у ерда 14-20 МПа босимда ва 180-230 °С ҳароратда мономернинг асосий миқдори сополимернинг суюқланмасидан ажратиб олинади. сополимер суюқланмаси ажратгичнинг патида паст босимли ажратгич 6 га келиб тушади, бу ажратгичда 0,1-0,5 МПа босимда ва 180-230 °С ҳароратда сополимердан реакцияга киришмаган мономерлар кўимча равишда ажратиб чиқарилади.

Оралик ва паст босимли ажратгичларда ажратиб чиқарилган реакцияга киришмаган мономерларнинг аралашмалари жараёнда қуйидаги ҳолда айланади (циркуляцияланади). Этилен-винилацетатли аралашма оралик босимли ажратгич 5 нинг юқорисидан совутгич ва сепараторлар системасидан ўтиб аралашмадаги эриган паст молекулали сополимердан ажратиблиб иккинчи каскад компрессорнинг сўрилишига келиб тушади. Паст босимли ажратгичнинг юқорисидан мономерли аралашма кўп поғонали совутишга юборилади, бунда аввал паст молекулали сополимер сўнгга эса конденсацияланган винилацетат ажралиб чиқади. Бундай йўл билан тозаланган этилен жуда кам миқдордаги винилацетат билан ресивер 10 га келиб тушади, ундан сўнг газ ҳолдаги модификатор билан аралаштирилгандан кейин (уни қўллаган ҳолда) бустерли компрессор 11 билан сиқилади ва биринчи каскад компрессорнинг сўрилишига юборилади.

Сополимер суюқламаси паст босимли ажратгич бнинг пастки қисмдан экструдер 7 га келиб тушади, ундан аралаштирич 15 га транспортировка қилинади. Бу ерда ҳарорат 100 °С атрофида бўлганда келиб тушаётган эритувчининг улушланган миқдорида сополимернинг эриши содир бўлади, бунинг натижасида эса товарли сополимерли қўндирма ҳосил бўлади.

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

Ички диаметри 10 мм бўлган автоклавда этиленнинг ўз – ўзидан парчаланиши 49 МПа босим остида 470 °С да амалга ошади, босимни 370 МПа гача оширилиши ҳароратни 360 °С гача пасайтиради, кислороднинг киритилиши этиленнинг парчалишини инициирлайди: концентрацияси 0,07 % бўлганда парчаланиш ҳарорати 15 °С га пасаяди. Босим 500 МПа гача бўлган диапазонда винилацетатдан 10 % қўшилиши парчаланиш ҳароратини 50 °С га пасайтиради [31].

Этиленнинг винилацетат билан сополимерланиши этиленнинг юқори босим остида полимерланиши каби икки турдаги реакторларда – найли ва автоклавлида – амалга оширилади [32, 33]. Найли реактор юқори босимли кетма-кет уланган қатор найлардан иборат бўлиб бу найлар иссиқлик ташувчи учун кўйлақларга эга. курилманинг унумдорлигига қараб

найларнинг ички диаметри 30 дан 60 мм гача, реакторнинг узунлиги бир неча юздан минг ва ундан кўп метргача бўлади, таъсир этиш тамойилига қараб найли реактор сиқиб чиқариш реактори бўлиб ҳисобланади, бу реакторда сополимерланиш доимо ўзгариб турадиган ҳарорат, босим, инициатор ва ҳосил бўладиган сополимернинг концентрациясида содир бўлади. иссиқлик реактор девори орқали ва реакция аралашмани иситиш ҳисобига чиқариб юборилади.

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

Найли реакторда сополимерлаш учун этиленнинг винилацетат билан таркиби ва молекуляр массаси бир жинсли бўлган сополимерларини олишга имкон берадиган жараёни меъёрлаштириш усули ишлаб чиқилган [А.с. СССР 359250, 1973 й.; 463681, 1975 й]. Реакторнинг узунлиги бўйлаб ҳарорат етказиб берилаётган инициатор миқдорининг ўзгариши ҳисобига меъёрлаштирилади. Реакция аралашмада мономерларнинг доимий нисбатини сақлаб туриш учун винилацетатни етказиб бериш системасида хроматограф ўрнатилган. Сополимерланиш жараёнида иккинчи каскад

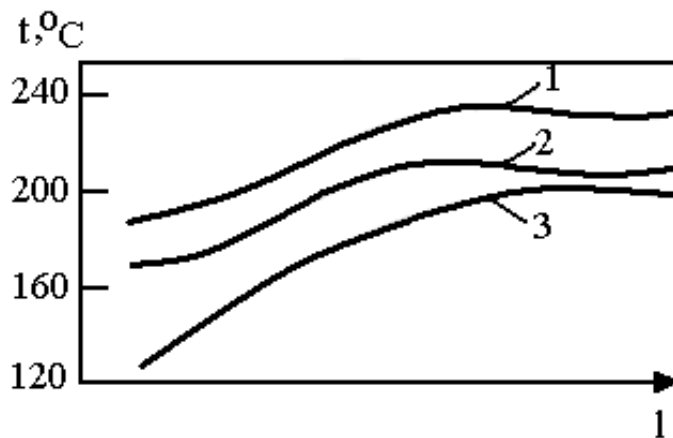
компрессорига ютилиш учун келиб тушадиган этилен-винилацетатли аралашманинг узлуксиз хроматографик таҳлили ўтказилади ва ундан винилацетат миқдори автоматик равишда тузатиб турилади.

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

Занжирнинг етказиб берувчиси сифатида пропилен ва α -олефинлар қўлланганда сополимерларнинг нафақат молекуляр массаси балки тармоқланиш ҳам ўзгаради, бу эса улар асосида олинадиган қўндирмаларнинг турғунлаштирувчи самарадорлиги ошишига ёрдам беради. Бу ҳолда ҳосил бўладиган маҳсулотлар уч каррали сополимерлар бўлиб ҳисобланади, чунки α – олефинлар ҳам занжир узатувчиси ҳам сомономер каби қатнашади. Шунини таъкидлаш керакки этиленнинг фақат пропилен билан радикалли сополимерланиш этиленнинг винилацетат сополимерига қараганда ёмонроқ турғунлаштирувчик хоссаларига эга бўлган этилен-пропилен сополимерларининг ҳосил бўлишига олиб келади [35]. Юқори босим

технологияси билан неф ва ёқилғиларга турғунлаштирувчи сифатида ишлатиш учун мўлжалланган этилен ва винилацетат асосида масалан, N – винилпирролидон иштирокида бошқа уч каррали сополимерларни ҳам оладилар [36].

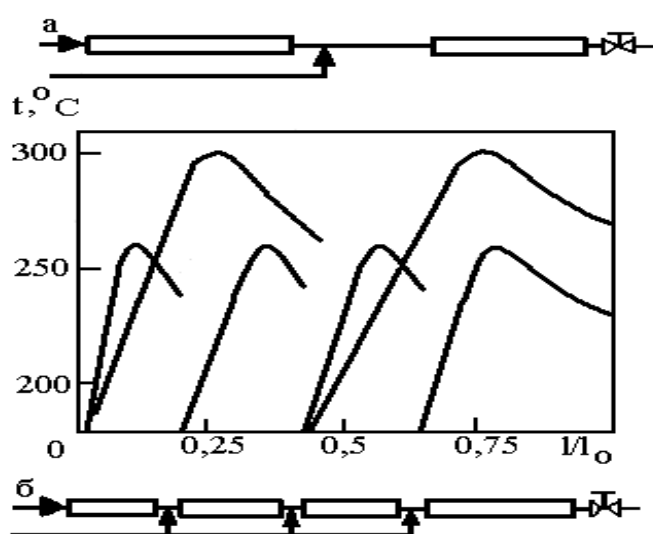
Юқори босимли найли реакторда этиленнинг винилацетат билан сополимерланишининг узлуксиз жараёнини ишлаб чиқиш [37, 38] ларда ёритилган. Тадқиқотлар лаборатория синов ва саноат қурилмаларида ўтказилган. Барча технологик тартибларда олинган сополимерларнинг таркиби етказиб берилаётган реакция аралашманинг таркибига деярли баравардир. Винилацетат концентрациясининг ошиши билан сополимернинг чиқиши анча ошади. Сополимерланишнинг найли реактор узунлиги бўйича ҳарорат тартиби (режимли) 9-расмда ифодаланган. Кислород билан инициирланган сополимерланиш жараёни учламчи – бутилпероксибензоат иштирокидагига қараганда найли реакторнинг бутун узунлиги бўйича анча юқорироқ ҳароратда амалга ошади.



Расм-9. Узунлиги l бўлган найли реакторда 150 МПа босимла этиленнинг 27 % винилацетат билан сополимерланиш жараёнининг ҳарорат билан сополимерланиш жараёнининг ҳарорат тартиби (режими): 1, 2 – концентрацияси 0,007 ва 0,004 % бўлган кислород билан инициирлаш; 3 – концентрацияси 0,006 % бўлган пероксибензоат билан инициирлаш.

Бунда инициатор концентрациясининг оширилиши реакция ҳароратининг ошишига олиб келади.

Сополимер чиқишини камайтирмасдан сополимерланишнинг максимал ҳароратини пасайтириш найли реактор узунлиги бўйлаб бир неча марта совуқ газни киритиш орқали амалга оширилади, бу реактор ҳарорат профилининг бир хил бўлишига олиб келади [40]. Жараённинг ишлаб чиқилган кинетик ва гидродинамик моделлари ёрдамида шу нарсани аниқландики совуқ газнинг киритилиш сонига қараб ўзгармас конверсияда реакциянинг максимал ҳарорати бутун реактор бўйлаб пасайиши мумкин. 10-расмда [41] найли реактор узунлиги бўйлаб мономер аралашмани битта ва учта қўшимча киритишларнинг вариантлари ифодаланган.



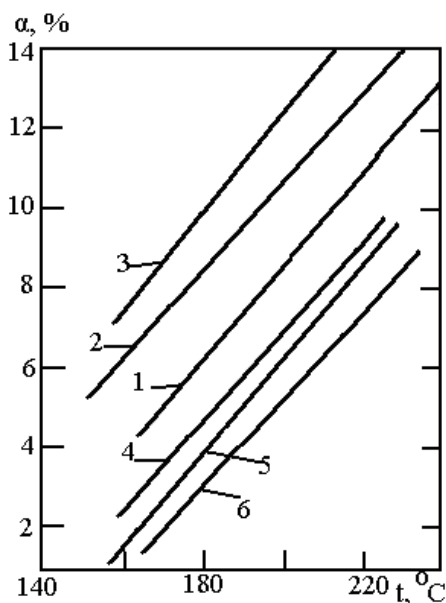
Расм-10. Реактор узунлиги бўйича совуқ газни турли сонли киритиш жойлари бўлган найли реакторнинг ҳароратли профили: l_0 - найли реакторнинг узунлиги; l - реакторнинг бошланишидан ўчланган масофа; а - битта қўшимча киритиш жойи; б- учта қўшимча киритиш жойи.

Дизел ёқилғиларга самарали турғунлаштирувчи бўлган этиленнинг винилацетат билан сополимери найли реакторда 10-30 МПа босимда ва 220-250 °С ҳароратда эритувчи ёки занжир етказиб берувчиси бўлмаганда узлуксиз сополимерланиш йўли билан олиниши ҳам мумкин [42]. Молекуляр массанинг керакли пасайишига бу ҳолда пастроқ босим ва юқори ҳароратнинг уйғунлашуви туфайли эришилади. Аммо бундай шароитларда синтез қилинган полимерлар молекуляр массаси 10^7 дан юқори бўлган

фракцияни ўзида сақлайди, бу эса кўндирмали дизел ёкиларнинг филтрланиш коэффициентларини анча ёмонлаштиради [43].

Аралаштирувчи қурилмали (аралаштиргичнинг айланиш тезлиги 1500 мин⁻¹) автоклави реакторда 30 дан 180 МПа гача босимда инициатор сифатида ди-учламчи – бутилпероксид иштирокида этиленнинг винилацетат билан узлуксиз сополимерланиш жараёни ўрганилган [44]. Винилацетат концентрациясининг таъсири бўйича маълумотлар найли реактордаги сополимерланишда олинган натажалардан деярли фарқ қилмайди.

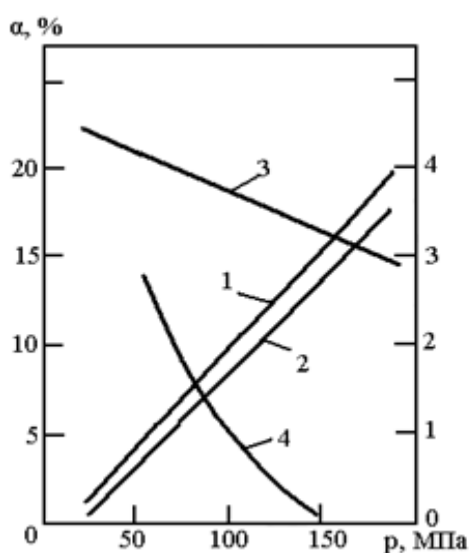
Реакция инициатор жуда тез парчаланиш шароитида амалга ошишига қаралмасдан реакторда ҳароратнинг 160 дан 230 °С гача ошиши жараён тезлиги ва сополимер суюқланмасининг оқувчанлик даражаси логарифмининг чизикли ошишини келтириб чиқаради (11- расм).



Расм-11. Ҳароратнинг мономерларнинг айланиш даражасига α (1-3) ва сополимерлар (4-6) суюқламаси оқувчанлигининг кўрсаткичига ($\lg$ ПТР) мономерли аралашмадаги винилацетатнинг концентрацияси 30 % (1, 4), 37% (2, 5) ва 43 % (3, 6) бўлганда таъсири.

Реакцион аралашмада винилацетат концентрацияси 43 % гача оширилганда сополимернинг чиқишига ҳарорат таъсирининг характери ўзгармайди. Аралаштиргичли реакторда узлуксиз сополимерланиш жараёнинг ҳароратли боғлиқлик маълумотлари бўйича винилацетатнинг 20-

43 % концентрация интервалида ва босим 60-180 МПа бўлганда ҳисобланган умумий фаолланиш энергияси 20-40 КДж/мольни ташкил қилади. Умумий фаолланиш энергиясининг бундаги кичик қиймати (классик шароитларда радикал полимерланиш учун одатдаги 60-100 КДж/моль дан фарқ қиладиган) сополимерланишни юкори ҳарорат ва реакция давомийлиги кам бўлган шундай уйғунлашувида олиб борилиши билан белгиланадаки бу ҳолда инициаторнинг тез сарфланиши ва реакцион системада тугаши туфайли унинг парчаланишдаги фаолланиш энергиясининг асосий роли деярли чиқарилади. 12- расмга биноан этиленнинг 30 % винилацетат билан сополимерланишнинг 30-182 МПа диапазондаги босимга боғлиқлиги чизикли характерга эга ва худди шу шароитда этилен гомополимерланиш тезлигининг босимга боғлиқлигига ўхшайди.



Расм-12. босимнинг мономерлар айланиш даражаси α ва этиленнинг 30 % винилацетат (1, 3). Ҳамда полиэтилен (2, 4) билан сополимери суюқанмасининг оқувчанлик даражаси ($\lg ПТР$) ага таъсири. Ҳарорат 230 °С, реакцион соҳада бўлиш вақти 80-140с (1, 3) ва 140-350 с (2, 4).

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

диапазонда сополимер-ланишнинг узлуксиз жараёни инициатор бўйича хисобланган тезликнинг макрокинетик тартиби 0,4 га тенг эклиги билан характерланади [45].

3.3. Алкилметакрилатлар сополимерининг синтези

Алкилметакрилатларнинг гомополимерланишида эришилмайдиган хоссаларни полиметакрилатли қўндирмаларга бириш учун алкилметакрилатли сополимерларнинг синтездан фойдаланадилар. Бунда нафақат мойларга балки ёқилғи ва нефтларга ҳам самарали турғунлаштирувчи қўндирмаларни олишига ҳамда мойлар полиметакрилатли қўндирмаларига полифункционалли хоссаларни беришига ҳаракат қиладилар.

Алкилметакрилатлар радикалли полимерланишига мойил бўлган мономерлар билан осон сополимерланади. Сополимерларнинг синтези алкилметакрилатларнинг гомополимерланиши ўтказиладиган шароитда ўтказилади. Олдинги бўлимда баён этилган алкилметакрилатларнинг гомополимерланиш қонуниятлари алкилметакрилатларнинг миқдори одатда кўпроқ бўлган шароитда ўтказиладиган уларнинг сополимерланиши учун ҳам ҳақиқий бўлади. Аммо сополимерланишнинг кинетик схемаси қўшимча чап-ростли ўсиш узатиш ва занжирни узиш элементар реакциялари билан мураккаблашади. Полиметакрилатарга хос бўлган қуюқлаштирувчи ва турғунлаштирувчи хоссалардан ташқари эскиришга қарши, тирналишга қарши, антикоррозион ва бошқа хоссаларга эга бўлган алкилметакрилатлар асосида мойлар учун сополимерли қўндирмалар синтез қилинган [46]. C_{12} - C_{16} спиртлар метакрилатлари ва аллил спиртининг сополимерланиши алкилметакрилатларнинг одатдаги полимерланиш шароитларида дибензоилпероксид шароитида амалга оширилади [46]. Молекулада бўлган реакцион қобилиятли гидроксил гуруҳларни сақлаган олинган сополимерлар уч валентли фосфорланади, сўнгра эса сополимерга органик эритувчи муҳитида иситиб туриб кукун ҳолидаги олтингугурт билан ишлов берилади. Фосфорлайдиган реагент сифатида гексаэтилтриамидофосфат қўлланилади.

Реакциянинг бориши ИҚ-спектроскопия усули билан Р-ОН гуруҳланишлар соҳасида ютиш полосасининг йўқолиши билан назорат қилинади, ютиш полосасининг йўқолиши реакциянинг тугаши тўғрисида далолат беради.

Синтез қилинган модификацияланган сополимерли қўндирмаларнинг макромоле-куласида 5,0-6,2 % фосфор, 3,5-8,5 % азот ва 2,0-7,4 % олтингугурт бор. Бу қўндирмаларни синаш натижалари шуни кўрсатдики улар турғунлаштирувчи хоссалари жиҳатидан ПМА-Д даражасида бўлади, аммо эскиришга қарши, тирналишга қарши ва антикоррозион хоссалари бўйича ундан юқори туради.

Худди шу мақсадга эришиш учун сульфобирикмалар билан модификацияланган алкилметакрилат ва диэтиламиноэтилметакрилатдан сополимер синтез қилинган. 5:1 мольли нисбатда олинган юқорида келтирилган мономерларнинг сополимерланиши гептан муҳитида ғунурланиш таъсирида ўтказилади. Сополимер спиртбензоли аралашмада (1:1) эрийди ва изобутанолдаги сульфэтиллаурат билан нейтраланади. Реакция охири потенциометрик усул билан аниқланади. Синтез қилинган модификацияланган сополимер алкилметакрилат ва диэтиламиноэтилметакрилат звеносини 5:15 молли нисбатда ҳамда 1,1 % азот ва 2,6 % олтингугуртни сақлайди. Ҳосил қилинган қўндирма ПМА-Д қўндирмага ва модификацияланмаган сополимерга нисбатан мойларда юқорироқ турғунлаштирувчи самарадорликни кўрсатиб антиоксидловчи ювувчи – диспергилайдиган ва **солубилирлайдиган** хоссаларга эга бўлади.

Мойлар учун турғунлаштирувчини [Пат. ПНР 140924, 1987й.] 0,10-15 % метилметакрилат ва 85,0-99,9 % алкил ($C_6 - C_{22}$) метакрилатлардан таркиб топган 75,0-99,8 % алкилметакрилатларнинг метилметакрилатнинг стиролга массали нисбати 1 дан кам бўлган 0,2-2,5 % стирол билан вазелинли мой муҳитида 77-80 °C да азоизомой кислота динитрили иштирокида 6-10 соат давомида сополимерланиши билан оладилар. Ҳосил бўладиган сополимернинг молекуляр массаси $(50-90) \cdot 10^3$ га тенг.

Турғунлаштирувчи ва қуюқлаштирувчи хоссалар билан бир қаторда юқори термостойковчилик барқарорликка эга бўлган алкилметакрилатларнинг азот-ёки кислород сақлаган мономерлар билан сополимерларнинг синтези қуйидагича амалга оширилади. Алкилли ўринбосарда 7 дан 20 гача углерод атоми сақлаган алкилметакрилатларнинг аралашмасини толуолда 85-95 °C гача иситадилар, инициатор (дибензоилпероксид)ни киритадилар ва улуш билан мономерлардан бирини – 2-метил-5-винилпиридинни, винилпиридинни, полиэтиленгликолметакрилат ёки тетрагидро фурилметакрилатни қўшадилар.

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

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

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

Юқори парафинли нефтларнинг қовушқоқлигини пасайтирадиган турғунлаштирувчи қўндирмани тегишли равишда массали нисбати 2:1 дан 5:1 гача бўлган C_{11} - C_{29} алкилли ўринбосарларни сақлаган алкилакрилат ва алкилметакрилатларнинг сополимерланиши билан оладилар [47]. Синтезни енгил индустриал мой муҳитида $95-110^{\circ}C$ ҳароратда ва атмосфера босими остида пероксидли инициаторлар, хусусан 1 % (мономерлар массасидан) дилауроилпероксид иштирокида ўтказадилар; реакциянинг давомийлиги 1-5 с ташкил қилади. Олинган сополимернинг молекуляр массаси $(5-9) \cdot 10^3$ га тенг. Аниқлашларича, бундай вазифадаги қўндирмалар учун C_{20} - C_{26} таркибли нормал тузилишли юқори ёғ спиртлар зарур. Шу билан бирга дастлабки эфирларни олиш учун спиртларнинг кислоталар билан тўғридан-тўғри этерификацияланиши афзалроқдир. Ҳисобланишларича тўғридан-тўғри этерификация-ланишнинг афзалликлари бўлиб жараёни спирт ва кислоталарнинг $1:1,03 \div 1,08$ дан юқори бўлмаган деярли стехиометрик нисбатларда (перее́терификациялаш учун спирт ва қуйи эфирларнинг нисбати 1:5 дан кам бўлмаслиги керак) ўтказиш мумкинлиги ҳамда олинадиган эфирларни тозалашнинг нисбати осонлиги ҳисобланади. Дастлабки кислоталарнинг қабул қилинган нисбатларда бираллашиб этерификация-ланиши ҳам мумкин, бу ҳолда биргалашиб этерификацияланиш шароитида эфирларнинг чиқиши ўртача 5-7 % га ошади; агар мустақил этерификацияланишда акрил кислота эфирларининг чиқиши 90-92 % ни ташкил қилса, метакрил кислота эфирларнинг чиқиши эса 80 % дан юқори бўлмайди. Биргалашиб этерификацияланишда эфирларнинг умумий чиқишининг ошишини қуйидагича тушунтириш мумкин: метакрил

кислотанинг этерификацияси ортиқча миқдордаги анча кучли бўлган акрил кислота иштирокида чуқурроқ боради, яъни акрил кислота каталитик функцияларни ҳам намаён қилади.

Дизел ёқилғилар учун турғунлаштирувчи қўндирмалар сифатида мўлжалланган алкилметакрилат (C_{12} - C_{16} ва C_{16} - C_{20}) ларнинг винилацетат билан сополимерлари синтез қилинган [48]. Сополимерланиш органик эритувчи эритмасида 60 дан 120 $^{\circ}C$ гача бўлган ҳароратда инициатор – азоизомой кислота динитрили иштирокида амалга оширилади. Индивидуал алкилметакрилат (метил-, бутил-, ва бошқалар) нинг винилацетат билан сополимерланиш константалари ўзаро жуда катта фарқ қилади: алкилметакрилат учун $r_1 \gg 1$, винилацетат учун $r_2 \ll 1$. н-Бутилметакрилат – винилацетат мономерлар системаси учун 60 $^{\circ}C$ ҳароратда $r_1=28,8$ ва $r_2=0,023$ [49]. Ҳисоблаш мумкинки мономерлар нисбий фаолликларидаги бундай тартиб юқори алкилметакрилатлар аралашмаларининг винилацетат билан сополимерланишда ҳам сақланиб қолинади. Бу шуни кўрсатадики метакрилатли ёки винилацетатли звено билан тугайдиган сополимерланиш жараёнида ҳосил бўладиган макрорадикаллар винилацетатга қараганда алкилметакрилатлар молекулаларини анча тезроқ бириктириб олади. Демак сополимерда винилацетат звеноларининг миқдори мономерлар аралашмасидаги унинг миқдордан ҳамма вақт қамроқ бўлади.

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

3.4. Полиметакрилатли қўндирмаларни ишлаб чиқариш технологияси

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

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

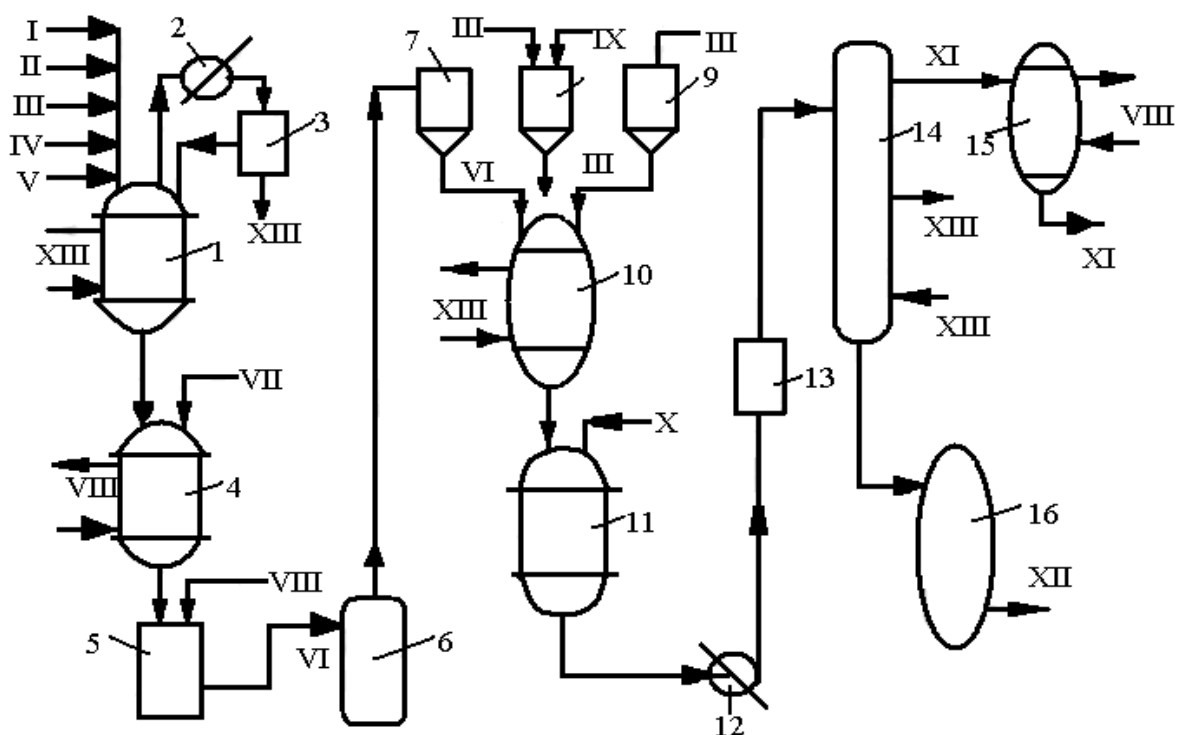
Дастлабки юқори эфирларни акрил ёки метакрил кислоталарни юқори ёғ спиртлар билан этерификациялаб ёки шу кислота қуйи алкил эфирларини, масалан метилметакрилатни қайта этерификациялаб олиш мумкин.

Алкилметакрилатларнинг синтези учун қуйидагилардан фойдаланадилар:

- 1) ўсимлик хомашёси (кокос мойи)ни қайта ишлаганда олинадиган юқори алифатик спиртларнинг аралашмалари;
- 2) синтетик ёғ кислоталарнинг метил эфирларини каталитик гидрогенлаб ҳосил қилинадиган асосан нормал тузулишли C_7-C_{12} ва $C_{12}-C_{16}$ бирламчи спиртларнинг аралашмалари;
- 3) саноат миқёсида «Алфол» қурилмасида (алюмоорганик синтез) ишлаб чиқариладиган жуфт сонли (≥ 12) углерод атомларига эга бўлган синтетик спиртларнинг аралашмалари.

ПМА-Д турғунлаштирувчи қўндирмани ишлаб чиқаришнинг принципиал технологик схемаси 13- расмда ифодаланган [50].

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



Расм-13. Мойлар учун ПМА-Д полиметакрилатли турғунлаштирувчи қўндирмани ишлаб чиқариш схемаси:

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

Этерификациялаш атмосфера босими остида, реакцион аралашмани иситиб ва узлуксиз аралаштириб туриб амалга оширилади. Эфиризат ўлчагич 6 га келиб тушади, у ердан азотнинг босими остида йиғгич 7 га йўналтиради сўнгра эса ўз оқими билан полимеризатор 10 га келиб тушади. Ўлчагич 9 дан полимеризаторга эритувчи: мономернинг 2:1 массали нисбатдан келиб чиққан ҳолда толуолнинг қўшимча миқдори етказиб берилади. Эритма иситиш полимеризатор кўйлагини сув буғи билан қиздириш орқали амалга ошади; керакли ҳарората етгандан кейин бўғ етказиб беришги тўхтатадилар ва полимеризатор 10 га инициатор ўлчагичи 8 дан дибензоилпероксиднинг толуолдаги эритмасини (мономерга ҳисоблаганда 0,15 % миқдорда) аста секин киритатадилар. Алкилметакрилатнинг полимерланишида ажралиб

чиқаётган исиқликни чиқариб юбориш ва белгиланган ҳарорат режимини (тартибини) (100°C) сақлаб туриш полимеризатор кўйлагига етказиб бертлаётган сув ёрдамида совутиш билан амалга оширилади. Полимерланишнинг давомийлиги 5 с га етади.

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

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

Полиметакрилатли кўндирмаларни метилметакрилат асосида (метакрил кислота ўрнига) уни қайта этерификациялаш йўли билан олиш кўйидаги афзалликларга эга: метилметакрилат арзон, қурилманининг коррозиясини келтириб чиқармайди, ташишига қулай, сабаби унинг қотиш ҳарорати -48°C (метакрил кислотаники эса -16°C). Метилметакрилатни юқори спиртларнинг аралашмалари билан лаборатория ва пилот қурилмаларида даврий ва узлуксиз қайта этерификациялашни ўтказилган. Даврий қайта этерификациялашда реакторга метилметакрилат, $\text{C}_{12}\text{-C}_{16}$ спиртлар, катализатор (сульфат кислота) ва ингибитор (гидрохинон)ни юқлайдилар ва аралашмани аралаштириб туриб иситадилар. Ҳарорт $98\text{-}102^{\circ}\text{C}$ га етганда метанол – метилметакрилат азеотроп аралашмасининг ажралиши бошланади, бу аралашма шиша насадкали устун (колонна) га юборилади. Азеотроп

аралашманинг бир қиси устунни суғориш учун қайтиб келади, қолган қисми эса қабул қилгичда қолади. Метанол азеотроп аралашмадан сув билан экстракцияланади, ажратиб чиқарилган метилметакрилат қуритишдан сўнг яна қайта этерификацияланишда ишлатилади. Ҳосил бўлаётган алкилметакрилатлар миқдорининг ошиши ва дастлабки компонентларнинг миқдори пасайиши сари реактордаги ҳароратни синтезнинг охирида 120-125 °C гача кўтарадилар. Ҳосил бўлган эфиризатни ҳайдаб оладилар ва NaOH нинг 3 % ли сувли эритмаси билан нейтраллашдан сўнг полимерланишга ярайдиган алкилметакрилатни ҳосил қиладилар.

Алкилметакрилатнинг максимал чиқишини (94,5 %) таъминлайдиган даврий қайта этерификациялашнинг оптимал шароитлари қуйидагилардир: метилметакрилат: спиртлар молли нисбати 3:1 ва реакциянинг давомийлиги 3 соат. Бу шароитларда метилметакрилатнинг C₁₂-C₁₆ спиртларнинг аралашмаси билан пилот қурилмасида қайта этерификациялаш ўтказилган. Бу қурилманинг реактори (ишчи ҳажми 7,5 л) пропеллер туридаги аралаштирувчи қурилма, буғли кўйлак ва ректификацион устун (колонна) билан таъминланган. Алкилметакрилатнинг максимал чиқиши (96 %) 2 соатда олинган, бу пилот реакторида лаборатория реакторига нисбатан яхши аралаштирилиш билан тушунтирилади.

Метилметакрилатнинг узлуксиз қайта этерификацияланиши иккита (ёки учта) кетма-кет жойлашган реакторлардан тузилган лаборатория ва пилот қурилмаларида ўтказилган. Алкилметакрилатнинг максимал чиқишни (95-96 %) таъминлайдиган синтезнинг оптимал шароитлари қуйидагилардир: ҳарорат 120-125 °C, метилметакрилат:спирт C₁₂-C₁₆ ларнинг нисбати 3:1, катализатор сульфат кислота, реакция давомийлиги 2 с.

Изобутенни оксидловчи аммонолизи натижасида олинадиган метакрилонитрил асосида полиметакрилатли қўндирмалр синтези ҳам иқтисодий жиҳатдан қулай бўлиб ҳисобланади. Бундай синтез қуйидагича амалга оширилади [52]. Аралаштирувчи қурилма ва совутгич билан жиҳозланган реакторга эквимол миқдорида метакрилонитрил, сульфат

кислота ва 0,1 % миқдорда гидрохинон (полимерланишинингибиторлаш учун) юклайдилар. Аралашмани 100 °C ҳароратда 30 дақиқа давомида аралаштириб турадилар, бунинг натижасида метакриламид сульфати ҳосил бўлади.

Метакриламид сульфатга эквимол миқдорида C₁₂-C₁₆ (ёки C₇-C₁₂) юқори спиртларни қушиб ҳароратни 170 °C гача оширадилар ва шу ҳароратда 3 соат давомида аралаштириб турадилар. Реакция тугагандан кейин юқори органик қатлам – хом эфирни нейтрллаб, ювадилар, куритадилар ва сўнгра одатдаги усул билан толуол муҳитида полимерлайдилар. Ҳосил қилинаётган полимерметакрилатли қўндирмалар мойга киритилганда турғунлаштирувчи ва қуюқлаштирувчи эффектни таъминлайдилар.

Акрил ва метакрил кислоталар аралмасининг этерификациясини масалан 3:1 нисбатда C₂₀-C₂₆ юқори ёғ спиртлар билан толуол муҳитида (50 % гача) реакцион сувни азеотроп ҳайдаш билан аппарат 2 да аралаштириб туриб 100-115 °C да 3-4 соат давомида ўтказадилар. Этерификациялаш жараёни реакцион аралашма кислота сонининг 5-6 мг КОН/г гача пасайишини бўйича назорат қилинади. Реакцион сувни толуол билан азеотроп аралашма ҳолида ҳайдаш реакцияга киришаётган кислота ва спиртларнинг нисбати стехиометрик нисбат (1,03+1,08:1) га яқин бўлган нисбатда этерификацияни ўтказишга имкон беради. Катализатор сифатида толуолсульфо кислота ёки минерал кислоталар реакцияга киришаётган компонентларнинг йиғидисидан 1 % ни ташкил қилган миқдорда ишлатилади. Тўйинмаган кислоталар ёки уларнинг ҳосил бўлаётган эфирлари полимеризацияланишини олдини олиш учун реакцион системага полимерланиш ингибиторларини масалан, гидрохинонни кислоталар миқдорининг йиғиндисидан 0,5 % дан кам бўлмаган концентрацияда киритадилар.

Мономерни этерификациялаш катализатордан, полимерланиш ингибиторидан ва реакцияга киришмаган кислоталардан тозалаш учун

этерификациялашдан кейин реакцион аралашмани аппарат 3 да ишқор ёки соданинг кучсиз (1-2 %) ли эритмалари билан ювадилар, бунинг натижасида сувда эрийдиган тузлар ҳосил бўлади. Сўнгра сепаратор 4 да сополимерланиш реактори 5 га юбориладиган эфирларнинг толуолли эритмаси ва сувли катлам ажратилади.

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

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

3.5. Дизел ёқилғилари учун композицияли қўндирмалар олиш ва уларни физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш

Ҳозирги вақтда саноати ривожланган мамлакатларда ҳамма нефт маҳсулотларининг турлари фақат қўндирмалар қўшиб ишлатилади, улар нефт маҳсулотларининг эксплуатацион хоссаларини сезиларли даражада яхшилайдди, ҳамда улар сарфини камайтиради ва механизмлар ишлаш ресурсларини оширади. Шу сабабли юқори самарадорликка эга бўлган турғунлаштирувчи қўндирмаларни маҳаллий чиқиндилар асосида ишлаб чиқариш технологиясини яратиш зарурияти туғилмоқда [53-55].

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

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

Қуйи молекуляр полиэтилен ва метилметакрилатни чокланган маҳсулотини гидроксиметилбензоксазолтион билан этирефикациялаб турғунлаштирувчи қўндирмалар синтез қилинди. “Шўртангаз” чиқиндиси полиэтиленни сода эритмасида қайнатиб тозаланди. Сўнгра қуйи молекуляр полиэтилен углерод (IV)-хлоридда эритилди, унга динитрилазоизомой кислотаси инциатори солиб 80 °C гача қиздиргандан сўнг метилметакрилат солинди ва 5 соат давомида аралаштирилди.

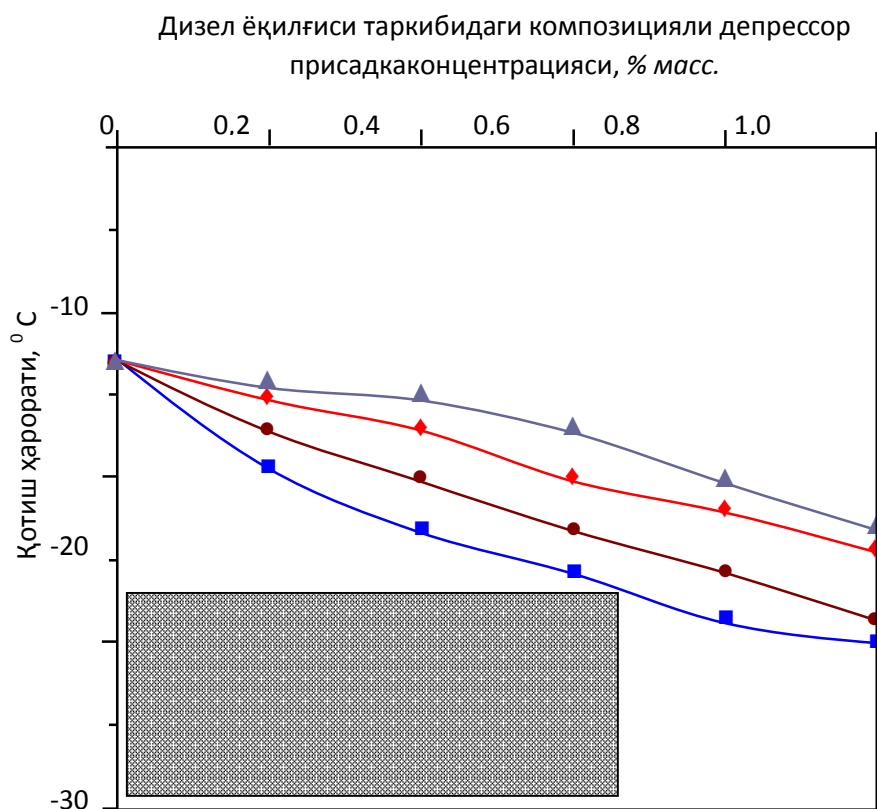
Жадвал-5

Полиэтилен ва полиметилметакрилат асосида олинган турғунлаштирувчи қўндирмалар қўшилган дизел ёқилғиларини физик-механик хоссалари

Кўрсаткичлар	Дизел ёқилғиси Dts 989: 20 01	ПБОО	ПБОТ	ПБТО	ПБТТ
Цетан сони	45	53	55	56	58
Фракцион таркиби: 50% дан юқори бўлмаган хароратда ҳайдалади ⁰ C 96% ли ҳайдалади ⁰ C	280 360	259 355	258 354	256 356	255 356
Кинематик қовушқоқлиги 20 ⁰ C: кВ.мм/с (сСТ) да	3,0-6,0	4,6	4,3	4,2	4,0
Музлашхарорати ⁰ C данюқори бўлмаган	-10	-24	-26	-27	-29
Хираланиш харорати ⁰ C ўртача климатик зонада юқори бўлмаган	-5,0	-8	-10	-12	-13
Ёқилғида олтингугуртни масса улуши : % юқори бўлмаслиги керак	0,2	0,13	0,14	0, 16	0,32

Сувда эрийдиган кислотава ишқорларни миқдори	мавжуд эмас				
100 см ³ ёқилғида мавжуд смолани концентрацияси мг	40	34	29	28	27
100 см ³ ёқилғида кислоталиги КОН мг	5,0	мавжуд эмас			
Йод сони 100 г ёқилғида	6,0	4,2	4,0	3,8	3,6
Кулланиш, % да	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001
Коксланиши	0,02	0,016	0,014	0,012	0,010
Фильтрланиш коэффиценти	3,0	2,1	1,7	1,5	1,4
Механик аралашмалар миқдори	мавжуд эмас				
Сувнинг миқдори, % масс.					
Зичлиги 20 °С: кг/м ³ , да	860	841	836	831	827

Дизел ёқилғисининг қотиш ҳароратини ундаги композицион турғунлаштирувчи қўндирмалар билан боғлиқлиги графиги.



Ҳосил бўлган этанол ёрдамида чўктирилди, уни фильтрлагандан сўнг доимий оғирликка келгунча 60 °С ҳароратда вакуум қуритиш шкафида қуритилади.

Ишлаб чиқарилган усулда полиметилметакрилат асосида олинган кўндирма (ПМП) дизел ёқилғиларини қотиш ҳароратини пасайтириш учун ишлатилади ва технологик қурилмаларда ва узатиш турубаларида юқори молекуляр бирикмалар қолдиқларини ҳосил бўлишини олдини олади. [56-60].

Шундай қилиб, ПЭММАБОТ асосида синтез қилинган турғунлаштирувчи кўндирмаларни (кўндирма) текшириш натижалари шуни, кўрсатдики дизел ёқилғилари қотиш ҳарорати камайиши SAP 110 (Англия) маълум кўндирмага нисбатан 2,8 мартоба юқоридир (-28°C). Аниқланишича, янги турғунлаштирувчи кўндирмалар (кўндирма) паст ҳароратда қотиш тавсифини яхшилайти, шунингдек, тайёрланган дизел ёқилғисини физик- кимёвий ва технологик хоссалари Dst 9892001 стандарти талабларига тўла жавоб беради.

3.6. Сополимерлар таркибини аниқлаш

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

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари мисолида улардаги характерли ацетат гуруҳи борлиги туфайли бу сополимерларнинг таркибини аниқлашнинг кўп сонли турли – туман усуллар қўлланилиши мумкин [61]. Улардан энг оддийси эфир гуруҳларининг совунланиш усулидир.

Ўлчанган сополимер (0,3-0,7 г), 20 мл эритувчи (бензол, толуол ёки ксилол) ва 0,2 н КОН нинг спиртдаги эритмасидан 60 мл ни 1 соат давомида тескари совутгич билан кайнатадилар. Параллел равишда назорат тажрибисини сополимерсиз ўтказадилар. Совутилган эритмаларни 0,2 н HCl нинг спиртдаги эритмаси билан фенольфталеин иштирокида титрлайдилар. Сополимердаги винилацетат звеноларининг миқдорини ($[\text{BA}]_{\text{сп}}, \%$) қуйидаги формула билан ҳисоблайдилар:

$$[BA]_{\text{сп}} = 1,72 (A - B)/C$$

бу ерда А ва В-назорат тажрибасида ва ўлчанган сополимер билан тажрибасида тегишли равишда титрлашга кетган 0,2 н НСІ нинг сарфи, мл; С – ўлчанган сополимер, г. 87 °С ҳароратда этанол – ксилол аралашмасида ацетатли гуруҳлар 78 ва 68 °С ҳароратларда этанол – толуол ва этанол – бензол аралмаларига қараганда (1 соат давомида) тезроқ совунланади (45 дақиқада). Бу усул билан сополимерлар таркибини аниқлаш натижаларини сополимерлар элемент таҳлили асосида олинган натижалар билан солиштириш бу иккита усулнинг қониқарли келишувини кўрсатди.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерларининг таркибини аниқлашнинг ИҚ – спектрофотометрик усуллариининг турли вариантларини кенг қўллайдилар [61], бу анча юқори аниқликнинг тез бажариладиган таҳлил билан уйғунлашуви билан тушунтирилади. Сополимерларнинг ИҚ – спектрларини ҳам қаттиқ ҳолда ҳам эритмада парда ёки қоплама ҳолида суратга туширадилар. Вариантни танлаш ҳар қайси алоҳида ҳолда сополимернинг агрегат ҳолатига қараб танланади. 0 – 35 % интервалдаги винилацетатнинг миқдорини аниқлаш учун қалинлиги 20 – 100 мкм бўлган тефлонли пардалар орасига 110-140 °С ҳароратда прессланган сополимерларнинг намуналари спетрларини суратга туширилган. 18-75 % винилацетатни сақлаган сополимерлар таҳлилини бензол ёки ацетондаги эритмаларини NaCl деразаларига суркаганда ҳосил бўлган сополимер пардаларида амалга оширилган. Дизел ёқилғиларга, мазутлар ва нефтларга қўлланиладиган таркибида 25 дан 45 % гача винилацетатни сақлаган нисбатдан молекулали сополимерларни эритмада таҳлил қилиш мақсадга мувофиқ бўлади, чунки кўп ҳолларда улар прессланмайди. NaCl ёки KBr деразаларига суркалган пардаларни таҳлил қилганда натижаларнинг қайта тикланиши юқори эмас. Эритмани тайёрлашда эритувчи сифатида CCl₄ ни қўллайдилар [61].

Этиленнинг винилацетат билан сополимери таркибини аниқлашнинг ИҚ-спектроскопия ёрдамида аниқлаш услубиёти аналитик ютилиш

полосаларини танлаш бўйича ҳам фарқ қилади. Масалан, 28 – 55 % винилацетат звеноларини сақлаган сополимерларнинг таҳлили учун 3460 ва 2678 см^{-1} ютилиш полосаларини қўллайдилар. Сополимерда винилацетат звеноларининг миқдорини 1735 см^{-1} полосанинг ютилиш коэффиценти бўйича аниқлайдилар (карбонил гуруҳининг ютилиш коэффиценти).

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

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

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

3) таҳлил аниқлигинин юқори эмаслиги.

Анча аниқ натижаларни олиш ва таҳлил давомийлигини қисқартириш учун [62] да солиштириш усули танланган, унда аналитик полосалар оптик зичликлари нисбатининг винилацетат звенолари миқдорининг сополимердаги этилен звенолари миқдorigа бўлган нисбатига боғлиқлиги қўлланилади. CH_2 – гуруҳлар учун аналитик полосалар сифатида 2920 ва 1465 см^{-1} , ацетат гуруҳлари учун 1735 ва 1373 см^{-1} ютилиш полосаларини қўллаш мумкин. ИҚ – спектрнинг қолган полосалари ё кучсиз, ёки бошқа полосалар билан кучли қоплаган. Таҳлил учун полосаларнинг шундай жуфтини танлаш керраки, бу жуфт 10-50 % интервалда сополимерда

винилацетат звенолари миқдорининг ўзгаришига энг сезгир бўлсин. Турли таркибли сополимерлар-нинг ИҚ – спектрлари таҳлили шуни кўрсатдики 1377 ва 2920 см^{-1} полосалар оптик зичликлари нисбатининг (D_{1735}/D_{2920}) $[\text{BA}]/[\text{Э}]$ дан боғлиқлиги чизиқли тенглама билан яхши баён эритмайди ва шунинг учун ҳам аналитик мақсадларда қўллаб бўлмайди. $Y = a + bx$ турдаги тенглама билан D_{1735}/D_{1465} ва D_{1735}/D_{1465} нисбатларнинг $[\text{BA}]/[\text{Э}]$ дан боғлиқликлари қониқарли баён этилади ва 6.6 расмдан кўриниб турганидек иккинчи нисбат биринчисига қараганда сополимер таркибининг ўзгаришига сезгирроқдир. Шунинг учун аналитик полосалар сифатида 1735 ва 1465 см^{-1} танланган. Ишлаб чиқилган услубиёт қуйидагилардан иборат [62].

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

Оптик зичликларни $D_{1735} = \lg (AC/BC)$ ва $D_{1465} = \lg (DF/EF)$ формулалар бўйича ҳисоблаб чиқадиладар [7]. D_{1465} ва D_{1735} ни ҳар қайси ўлчаш учун аниқлаб D_{1735}/D_{1465} нисбатини ва $(D_{1735}/D_{1465})_{\text{ўр}}$. Нинг ўртача арифметик қийматини ҳисоблайдилар. Сополимердаги винилацетат звеноларининг миқдорини ($[\text{BA}]$, %) қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблайдилар:

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

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

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлар таркибини аниқлашнинг бошқа усуллари ҳам маълум. Ацетат гуруҳлари миқдорини аниқлаш учун

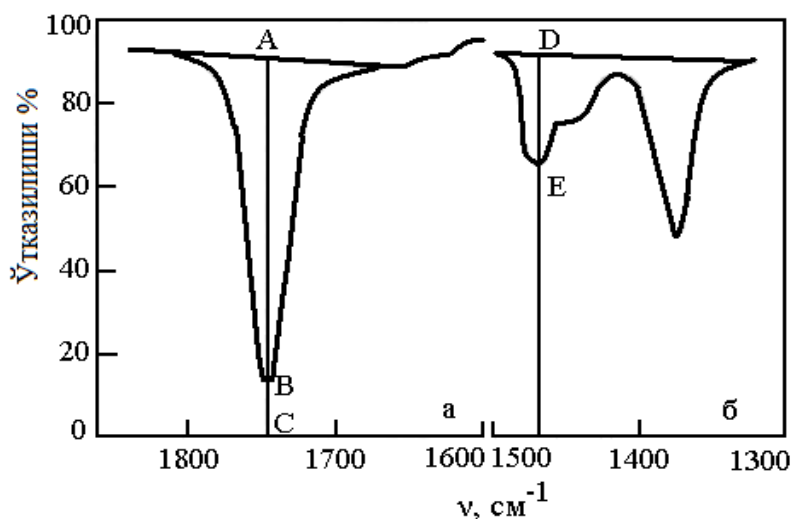
сирка кислотанинг термик ажралиши қўлланилган. Тегишли шароитларда бу реакция миқдорий содир бўлади ва сополимернинг таркиби термогравиметрик таҳлил, газ хроматографияси, потенциометрик титрлаш ёки абсорбцион усул ёрдамида аниқланади. Винацетат звенолариининг миқдорини аниқлаш учун ЯМР – спектрлари ҳам қўлланилган. Аммо бу усуллар амалиётда кенг қўлланилмайди.

Этиленнинг винацетат билан сополимерида асосланган турғунлаштирувчи қўндирмалар одатда сополимерларнинг углеводородли эритувчиларида бўлган 25-50 % ли эритмалардан иборатдир. Ҳамма вақт ҳам бевосита сополимернинг таҳлилини ўтказиб бўлмайди, чунки уни эритмадан, айниқса оғир эритувчиларда, ажратиб чиқариш анча кейин.

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

Турли мақсадларда ишлатиладиган сополимерли қўндирмаларда (дизел ёқилғи, мазут ва нефтларга) боғланган винацетат борлигини миқдорий аниқлашни ИҚ – спектроскопия усулари билан амалга оширадилар [62].

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



Расм-14. Этиленнинг винилацетат билан сополимерининг CCl_4 даги эритманинг карбонил гуруҳлари валент тебранишлари (а) ва CH_2 - гуруҳларнинг деформацион тебранишларининг (б) ютилиш соҳасидаги ИҚ-спектри.

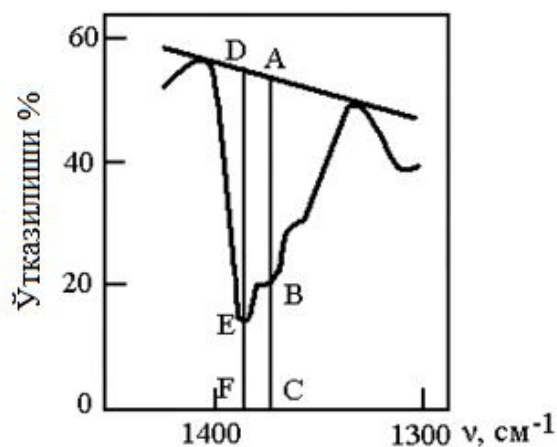
Аналитик полоса сифатида винилацетат миқдорининг ўзгаришига энг сезгир бўлган 1735 см^{-1} полоса (боғланган винилацетатдаги $\text{C}=\text{O}$ гуруҳининг валент тебранишлари) танланган. Кўрсатилган эритувчиларнинг ИҚ-спектрлари $1600\text{--}1800\text{ см}^{-1}$ соҳада аниқлашнинг натижаларига таъсир этмайдиган унча катта бўлмаган фонли ютилишга эга. 1735 см^{-1} полоса оптик зичлигининг қўндирмалардаги боғланган винилацетатнинг миқдорига боғлиқлиги аниқланган [62], бу боғлиқлик $[\text{BA}]_{\text{np}} = 21,4 D_{1735} - 0,91$ тенглама билан ифодаланади, бу ерда D_{1735} – оптик зичлик, юқорида баён этилгани каби $\lg (\text{AC/BC})$ бўйича аниқланади.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерлари макромолекуларида метил гуруҳи билан тугайдиган ён тармоқланишнинг ацетатли ва полиметиленли икки тури мавжуд. Охиргилари асосан $\text{C}_1 - \text{C}_4$ алкиллар бўлиб сополимерларнинг қисқа занжирли тармоқланишини ташкил қилади. Бу тармоқланишнинг сони сополимерларнинг турғунлаштирувчи хоссаларига таъсир кўрсатади.

Этиленнинг винилацетат билан сополимерларидаги ён алкил гуруҳлари миқдорини миқдорий аниқлаш услубиёти дастлаб сополимерни

гидролизлаш йули билан ацетатли гуруҳларни чиқариб юбориб сўнгра этиленнинг винил спирти билан ҳосил қилинган сополимерининг тармоқланишини ИҚ – спектрал аниқлашдан иборат [62]. ИҚ-спектроскопия усулида 1378 см^{-1} (CH_3 – гуруҳларнинг деформацион тебранишлари) ва 1369 см^{-1} (CH_2 – гуруҳларнинг деформацион тебранишлари) полосалар оптик зичликларининг нисбатини ўлчашга асосланган.

Ўлчанган сополимерни (1,5-2,0 г) 50-60 мл ксилолда эритилади, винулацетат звеноларининг миқдорига қараб 40-60 мл 0,5 н. КОН нинг спиртдаги эритмасидан қўшилади, тескари совутгич билан 4 соат қайнатилади ва совугандан кейин 0,5 н HCl эритмаси билан фенольфтаlein иштирокида титрланади. Эритмани ишқор ва калий хлоридларининг ортиқча миқдоридан қутилиш мақсадида $\text{pH} = 7$ бўлгунча иссиқ ($90-95\text{ }^{\circ}\text{C}$) дистилланган сув билан ювилади. Ювилган эритмадан ксилолни ҳайдаб олинади, у билан бирга азеотроп аралашма ҳолида сувнинг қолдиқлари ҳам чиқиб кетади. Этиленнинг винил спирти билан қолган қаттиқ сополимерини вакуумда $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ да барқарор массагача қурилади. Олинган сополимердан ўлчаб (0,5-0,6 г) NaCl дан деразалари бўлган бўлинадиган кюветага жойлаштирилади ва намуна суюқлангунча қиздирилади (суюқланиш ҳарорати $100-120\text{ }^{\circ}\text{C}$). ИҚ – спектрни $1250-1420\text{ см}^{-1}$ соҳада суратга олинади (15-расм).



*Расм-15. Этиленнинг винилацетат билан гидролизланган
сополимерининг CH_3 – ва CH_2 -гуруҳларнинг деформацион тебранишлар
соҳасидаги ИҚ -спектри*

Аналитик полосаларнинг оптик зичликларини $D_{1369} = \lg (AC/BC)$ ва $D_{1378} = \lg (DF/EF)$ формулалар бўйича ҳисоблаб чиқилади. Базисли чизиқни 1330 ва 1400 см^{-1} спектрининг нолли чизиғи нуқталарини бериктириш билан аниқланади. AC, BC, DF ва EF катталикларни санашни 6.9-расмда кўрсатилганидек амалга оширилади. Этиленнинг винилацетат билан сополимерининг полиэтиленли фрагментларида 100 углерод атомига тўғри келадиган метил гуруҳларининг миқдорини $\text{CH}_3/100 \text{ C} = 7,3 (D_{1369}/D_{1378}) - 2,4$ тенглама бўйича ҳисоблаб чиқилади.

Худди шу тарзда (фақат гидролиз босқичисиз) паст молекулали полиэтиленда метил гуруҳларининг миқдорини аниқланади [62].

Этиленнинг метил – ва бутилметакрилатлар билан сополимерларининг таркибини ИҚ – спектроскопия усули билан аниқлаш эфир звеноларининг миқдори 10 дан 60 % гача бўлган сополимерлар учун 1735 ва 1465 см^{-1} полосаларнинг оптик зичликларининг нисбатини ўлчашга асосланган [10].

Ўлчанган сополимерни ($0,1 \pm 0,02$ г) $2 \pm 0,2$ мл CCl_4 да 65-70 $^{\circ}\text{C}$ да эритадилар, эритмани кюветага қалинлиги 0,1 мм қилиб қўйилади ва 1850-1350 см^{-1} соҳада спектрни олинади. Сополимерларда метил- ва бутилметакрилатлар звеноларининг миқдорини (% да) $[\text{MMA}] = 9,56 (D_{1735}/D_{1465}) + 3,7$; $[\text{BMA}] = 23,3 (D_{1735}/D_{1465}) - 17,2$ тенгламалар бўйича ҳисоблаб чиқилади.

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

3.7. Қўндирмаларни қўндирмаларни самарадорлигини баҳолаш

Турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг самарадорлигини баҳолаш учун умумий усул бўлиб қўндирманинг танлаган қисмини (дозасини) киритганда

эришиладиган нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг қотиш ҳароратининг пасайишини аниқлаш ҳисобланади (ГОСТ 20287-74). У ҳарорат пасайганда нефт маҳсулотларининг ҳаракатчанлиги йўқолишини кўз билан кўриб қайд қилишга асосланган. Бунда (турғунлаштирувчилар самарадорлигини баҳолаш усуларида бўлгани каби) таҳлил қилинаётган муҳитда қўндирма фаол моддасининг тўлиқ эришини ва бир меъёردа тақсимланишини таъминлаш керак. Қўндирманинг фаол моддасини одатда дастлаб тўғри келадиغان эритувчида (нефт маҳсулотида ёки нефтнинг ўзида) суюлтирадилар ва киритгандан кейин қўлланиладиган муҳитда обдон аралаштирадилар.

Нефт маҳсулотларининг қотиш ҳароратини аниқлаш учун аниқ натижаларни олишга имкон берадиган турли физикавий усуллар ҳам таклиф қилинган [63, 64]. Потенциал усул [63] кристалл ҳосил бўлишнинг индикатори сифатида нефт маҳсулотлари совутилганда қаттиқ ва суюқ фазанинг ажралиш чегарасида структура ҳосил бўлиш ва қаттиқ фазанинг ўсишида вужудга келадиغان потенциалга асосланган.

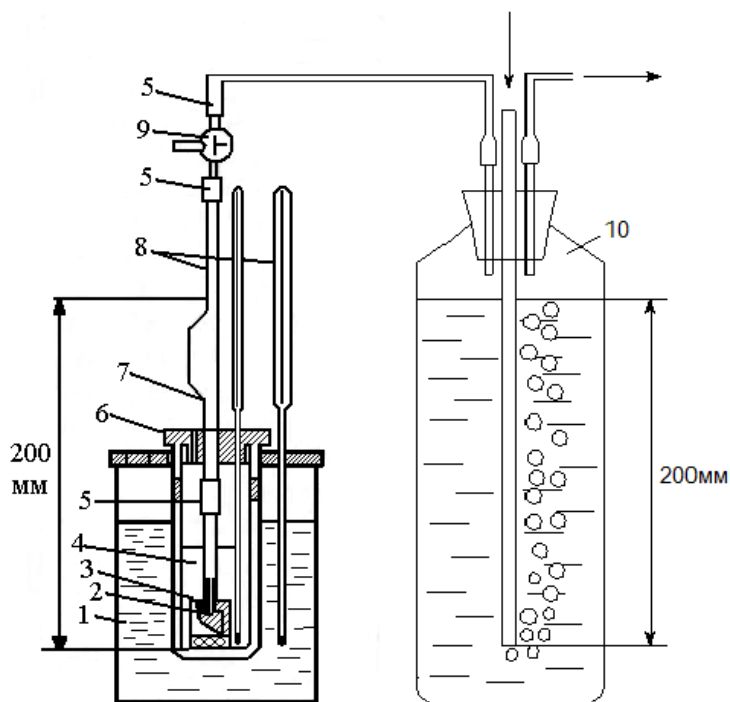
Нефт маҳсулотини (1 см^3) электр датчикли кварцли баллонга қуядирлар, уни ҳарорат блокига жойлаштирадилар, датчикни регистрация занжирига киритадилар, унга радикал совутишини улайдилар (ташқи электроддан ичкига) ва совутиш жараёнида электр сигналнинг (потенциал айримаси) ҳароратга боғлиқлигининг эгри чизиқларини ёзиб оладилар. Бу эгри чизиқлар бўйича кристалланишнинг максимуми бўйича қотиш ҳароратини аниқланади. Бу усул билан аниқланган турли нефт маҳсулотлари ва газоконденсатнинг қотиш ҳароратлари стандарт усулнинг маълумотларига нисбатан юқори ҳароратлар соҳасига $3-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ га силжигани кузатилган.

Нефт маҳсулотларининг лойқаланиш ва қотиш ҳароратларини аниқлаш учун дифференциал – термик таҳлилни қўллаш имконияти кўрсатилган [64]. У бу кўрсаткичлар ва пайдо бўлиш ҳароратлари ҳамда *n*-алканларнинг кристалланиш жараёнини ифодалайдиган пик максимуми орасида боғланиш борлигига асосланган. Қотиш ҳарорати билан бир қаторда турғунлаштирувчи

кўндирмаларнинг ҳар қайси ишлатилиш соҳалари учун нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг паст ҳароратли хоссаларининг кўрсаткичлари мавжуд бўлиб, бу кўрсаткичлар кўндирмали нефт маҳсулотлари ва нефтларнинг эксплуатация шароитида ўзини тутишини анча тўлиқ акс эттиради. Дизел ёқилғилар учун бу фильтрланишнинг охирги ҳарорати, ҳайдаб ўтказилувчанлиги, седиментацион барқарорлик кўрсаткичлари, мой ва нефтлар учун паст ҳароратларида реологик кўрсаткичлар ва бошқалар. ГОСТ 22254-76 бўйича қабул қилинган дизел ёқилғиларнинг фильтрланишнинг охирги ҳароратини аниқлаш усули 6.10-расмда кўрстилган асбобда амалга оширилади.

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

Бу усул чет элда қабул қилинган усулардан деярли фарқ қилмайди: JP - 309 (Англия), HF/07-042 (Франция), NBNT - 52118 (Белгия), SIS - 155122 (Швеция), DIN 51428 (ГФР, Швейцария, ГДР), C 1154 (Австрия), INTA - 150261 (Испания). Фильтрланишнинг охирги ҳароратини ГОСТ2254-76 ва JP-309 бўйича ўз



Расм-16. Дизел ёқилгилар филтрланишининг охири ҳароратини аниқлаш учун асбоб: 1 -совутувчи суюқлиқли ҳаммом; 2 - филтрлайдиган латунли тўр; 3- филтр корпуси; 4 - ёқилги намунаси; 5 - резина най; 6- пўстлогли тиқин; 7- шиша тупетка; 8- паст даражали термометр; 9- уч йўлли жўмрак; 10- доимий вакуумли идиш.

мамлакатимизнинг ва чет эл қурилмаларида аниқлаш натижаларини солиштириш шуни кўрсатдики филтр корпусининг диаметрида (22, ва 20 мм) ва филтрлайдиган тўрнинг диаметрида (17 ва 15 мм) баъзи фарқлар бўлишига қарамасдан улар деярли бир хилдир. Ячейкаларнинг ўлчами бир хил бўлган филтрлайдиган турни ишлатганда қурилмаларнинг конструктив фарқлари текшириш натижаларига таъсир кўрсатмайди [65].

Турғунлаштирувчи кўндирмали дизел ёқилгиларнинг паст ҳароратли хоссаларини баҳолашнинг янги усуларини ишлаб чиқишда паст ҳарорат шароитларда лабораторияда аниқланган натижаланинг дизел двигателли автомобилларни эксплуатация қилиш натижалари орасидаги муносабат муҳим аҳамиятга эга. Лаборатория асбобда филтр ғоваклари ўлчамларининг (20 дан 150 мкм гача) ёқилгилар филтрланишининг охириги ҳароратининг дизел ёқилгилари ишлаш қобилятининг тўғри келишига

таъсирини ўрганиш шуни кўрсатадики лаборатория ва эксплуатацион текширишлар натижаларининг энг яхши муносабати асбобда ғовақлари ўлчами 40-59 мкм бўлган фильтрларини ишлатганда кузатилади.

Турғунлаштирувчи қўндирмали дизел ёқилғиларнинг паст ҳароратли хоссаларини баҳолашнинг лабаратория усуллари билан бир қаторда уларни махсус стендли қурилмаларда текшириш усуллари мавжуд. Бу қурилмалар дизеллар ёки уларнинг алоҳида агрегат ва тугунлари озикланиш тизимининг паст ҳароратлар шароитидаги ишни қайта тиклайди. Бундай текширишлар техникани эксплуатация қилишнинг реал шароитларга анча яқин бўлган шароитларни яратишга ва қўндирмали ёқилғиларнинг ўзини тутишига кўп сонли омилларнинг таъсирини мукаммал ўрганишига имкон беради. Аник мақсадларига қараб текширишлар қурилмаларнинг конструкцияси бўйича ҳам, услубиёти бўйича ҳам фарқ қилади. Масалан, паст ҳароратларда дизел ёқилғи филтрланишини баҳолаш учун мўлжалланган айланиб турувчи қурилмада ёқилғи филтрловчи элемент орқали узлуксиз совутиб туриб ҳайдаб ўтказилади; филтрнинг тикилиб қолиш ҳарорати тўғрисида филтрда босим ўзгаришнинг кескин ўсиши бўйича хулоса чиқарадилар. Худди шундай қурилмада амалга ошириладиган бошқа бир усулда дизел ёқилғиларнинг ҳайдаб ўтказилиши филтрдаги босимнинг ўзгариши 60 КПа бўлган критик нуқтага етадиган ҳарорат бўйича баҳоланади.

Стендли текширишлар учун умумий бўлиб текшириш жараёнида ёқилғининг аста-секин ва узлуксиз совуши ҳисобланади. Бунда текширишни ўтказиш давомийлиги қисқаради, аммо ёқилғининг совуш тезлиги реал тезликдан анча юқори бўлади. Ёқилғини ишлатишнинг реал шароитларига анча яқин бўлган текшириш усуларида, у аввал системада берилган ҳароратгача совуталади, сўнгра ёқилғи насоси ёқилади ва унинг ҳайдаб ўтказалиши бошланади; текшириш доимий ҳароратда ўтказилади. Агар филтрлар тикилмаган ёки кам тикилса, система иситилаи ва текшириш яна кам такрорланади, аммо пастроқ ҳароратда. Ёқилғининг ҳайдаб ўтказилишининг баҳолаш критерияси озикланиш системасининг конструктив

хусусиятлари билан белгиланиб, бу системанинг иши стендли шароитларга қайта тикланади. Баҳолаш кўрсаткичлардаги катта хилма-хиллик шу ердан : филтрларда мумкин бўлган охириги босим ва босимнинг ўзгариши, ёқилғи охириги минимал сарфи, филтрларнинг тўлиқ тикилиши ва ёқилғини етказиб беришни тўхтатиш ва бошқалар [8].

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

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

Турғунлаштирувчи кўндирмали дизел ёқилғиларнинг стендли текшириш натижалари таҳлили дизеллар озикланиш системасининг конструктив хуссиятларининг қишги шароитларда уларнинг иш қобилятига сезиларли таъсири тўғрисида далолат беради. Бу ВЭС – 238 турғунлаштирувчи дизел ёқилғиларни текширишда яққол намоён бўлди, унда В-2 ёқилғи системаси ЯМЗ-740 системага қараганда [66] анча паст ҳароратларда ($8-25^{\circ}\text{C}$ га) иш қобилятига эга бўлган. Шунинг учун

турғунлаштирувчи присадкларнинг самарадорлигини баҳолаш учун кўндирмали ёқилғиларнинг эксплуатацион текширишлари ҳам ўтказилади.

АҚШ ва Ғарбий Европа мамлакатларида дизелли двигателли автомобилларнинг қишги йўл текширишларини бир неча марта ўтказаладилар, бунда асосийсиси шундаки ёзги дизел ёқилғиларга турғунлаштирувчи кўндирмаларни киритиш билан лойқаланиш юқори ҳароратларига қарамасдан ёқилғини паст ҳароратлар шароитида ишлатиш мумкинлигини кўрсатишдир. Текширишларни ўтказиш услубиёти қуйдагилардан иборат.

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

Турғунлаштирувчи кўндирмаларнинг паст ҳароратларда нефт ва нефт маҳсулотларининг реологик хоссаларига таъсир этиш самарадорлигини баҳолаш капилляр ёки ротацион искозиметрларда реометрик текширишлар йўли билан амалга оширилади. Баъзи ҳолларда саноат натижаларига яқин бўлган натижаларни олиш учун текширишларни махсус узатувчи қувурлари бўлган стендларда ўтказиладилар. Нефтлар (ҳамда мазутлар) нинг ротацион вискозиметр “Реотест - 2”да реометрик текширишларини ўтказиш услубиёти қуйдагилардан иборат [67].

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

Мувозанатли реологик эгри чизиқларини (силжиш кучланишининг силжиш тезлигига боғлиқлиги) тузиш учун эгри оқишнинг тўғри чизиқли соҳасини олишга ва силжиш кучланишнинг охирини τ_0 ҳамда энг кичик хатоли динамик қовушқоқлик μ ни аниқлашга имкон берадиган силжиш тезлигининг қийматларини танлайдилар. Текширилаётган пробанинг деформациясини силжиш тезлигининг энг кичик қийматидан бошлайдилар (масалан, 9 с^{-1}) кейинчалик қабул қилинан диапазонда уни эн катта қийматгача ошириладилар.

Юқори қовушқоқли нефт ва нефтмахсулотларини ҳайдаб ўтказилишини яхшилаш учун мўлжалланган турғунлаштирувчи кўндирмаларни стендли (тажриба - саноат) текширишларини узатувчи қувурлари бўлган стендларда амалга оширилади [68]. Текширишнинг моҳияти олдиндан кўндирма билан ишланган турли узунлик ва диаметрли узатувчи қувурлар орқали ҳайдалишидан иборат, бунда (турли ҳароратлар шароитида) босимнинг бошланғич градиентини, барқарор режимга эришилганда эса нефтнинг сарфи ва босимнинг ўзгаришини қайд қиладилар. Босимнинг бошланғич градиентига ҳайдаб ўтказишнинг бошида ёки тўхташ вақтида ҳосил бўлган парафинли гелнинг барқарорлигини характерловчи силжишнинг статистик (бошланғич) кучланиши τ_0 тўғри келади:

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

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

Оқимнинг ламинар режими шароитида кучланиш τ ва силжиш тезлиги $\dot{\gamma}$ ни қуйидаги формула бўйича ҳисоблайдилар:

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

бу ерда $\Delta \rho$ – ўлчанадиган сохада босимнинг ўзгариши; Q – нефт сарфи.

Нефтда парафин қатламларининг ҳосил бўлишини пасайтиришда турғунлаштирувчи қўндирмаларнинг самарадорлигини аниқлаш нефтга туширилган ўзак (стержень) орқали совутувчи агентни хайдаб ўтиш сўнгра эса қўндирма иштирокида ва усиз ўзакда чўкган асфалт смолапарафинли моддаларнинг миқдорини гравиметрик аниқлашдан иборат. Парафин қатламлари ҳосил бўлишининг ингибиторлаш самарадолиги қўндирманинг маълум концентрациясида қатлам ҳосил бўлишининг камайиши билан (%) ифодаланади.

3.8. Газконденсат дизел ёқилғиларнинг сифатини яхшиловчи қўпфункционал композицион қўндирмалар олиш

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

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

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

Дизел ёқилғисини сўрилишини яхшилашдиган турунлаштирувчи қўндирмалар XX асрнинг 60-йилларида яратила бошланди. Кейинги ўн

йилликда ўртача дистилят қотиш ҳароратини камайтирадиган турли молекулали массали мураккаб эфир гуруҳига эга бўлган самарали полимер қўндирмалар ишлаб чиқилди. Уларнинг ичида юқори босимда олинадиган этилен винилацетат сополимери, акрилатлар ва метакрилатлар сополимерлари муҳим ўрин эгаллайди. Бу қўндирмалар ўрта дистилят ва олди ёқилғиларга мўлжалланган.

Ҳозирги вақтда нефт ва нефт маҳсулотларига турунлаштирувчи қўндирмалар сифатида юқори молекулали бирикмалар кенг ишлатилмода.

Кўп функционалли полимер қўндирмаларни олиниши долзарб йўналиши бўлиб, бу алоҳида турдаги синтез қўшимча харажатларини ва композицияли қўндирмалар сонини камайтиришга олиб келади.

Турунлаштирувчи қўндирмалар дизел ёқилғисига киритиш унинг лойаланиш ҳароратидан озгина юқори ҳароратда амалга оширилади, уни олинган шаклда ёки эритма кўринишида дизел ёқилғисига киритилади.

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

Маҳаллий хом ашёлар асосида овушолик тавсифи яхшиланган турунлаштирувчи қўндирмаларни ишлаб чиқиш долзарб муаммолардан бири ҳисобланади. Шундан келиб чиққан ҳолда самарали турунлаштирувчи қўндирмалар яратиш олинадиган нефт маҳсулотлари иқтисодий самарадорлигини сифат кўрсаткичини яхшилайти. [1-2].

Шўртангаз кимё мажмуаси ишга туширилиши ва полиэтилен ишлаб чиқаришни йўлга қўйилиши Республикамизда полимерлар ассотиментини кўпайтириш имкониятини берди. Шўртангаз кимё мажмуасида Циглер-Натта катализаторларидан фойдаланиб этилен ва бутен-1 мономерларни циклогексанон эритмасида сополимерлаш жараёнида қўшимча маҳсулот сифатида қуйи молекулали полиэтилен чиқиндиси ҳосил бўлади. Унинг ҳажми йилига ўртача 1,5-2,0 минг тоннани ташкил этади. Ушбу чиқинди

таркибида 5 дан - 40 % гача қуйи молекулали полиэтилен мавжудлиги аниланган.

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

Синтез қилинган янги полимер турунлаштирувчи қўндирмаларни дизел ёқилғиларига қўшилганда уларнинг хоссаларини яхшиланганлиги кузатилди ва у қуйидаги жадвалда келтирилган.

Жадвал

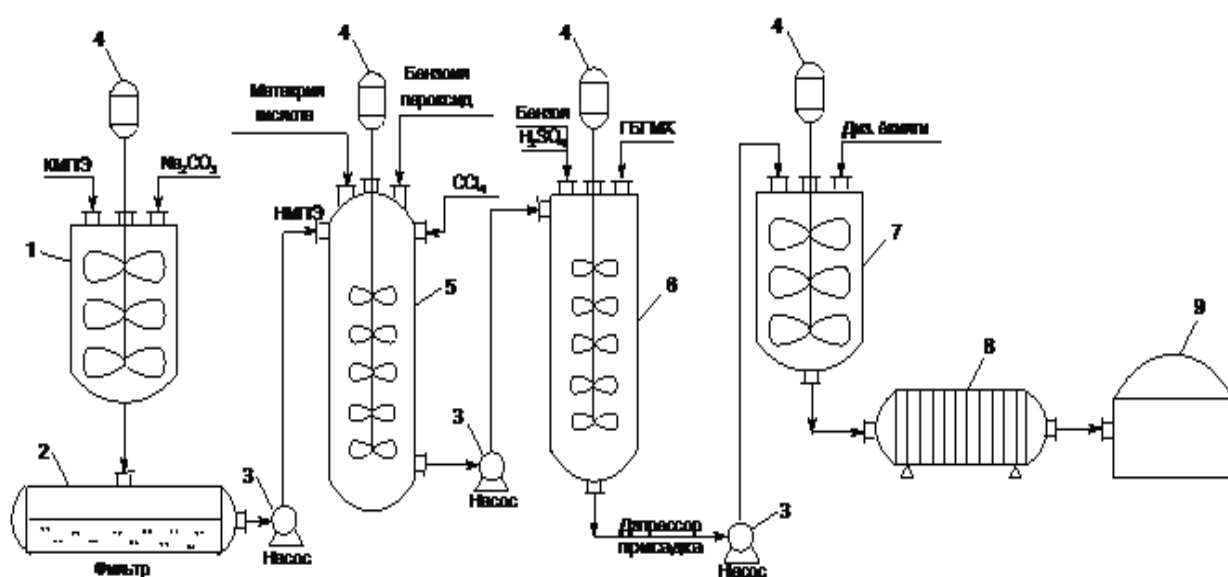
Қуйи молекуляр полиэтилен ва полиметакрилатлар асосида олинган турунлаштирувчи қўндирмалар қўшилган дизел ёқилғиларини физик-механик хоссалари

Кўрсаткичлар	Дизел ёқилғиси Dts 989: 20 01	ҚМПЭ- ПБОО	ҚМПЭ- ПБОТ	ҚМПЭ- ПБТО	ҚМПЭ- ПБТТ
1	2	3	4	5	6
Цетан сони	45	52	53	55	57
Фракцион таркиби:50% дан юқори бўлмаган ҳароратда хайдалади ⁰ С 96% ли хайда- лади ⁰ С	280	257	255	253	251
	360	352	351	352	353
Кинематик қовушқоқлиги 20 ⁰ С: кВ.мм/с (сСТ) да	3,0-6,0	4,4	4,2	4,0	3,8
1	2	3	4	5	6
Музлашҳарорати ⁰ С данюқори бўлмаган	-10	-22	-24	-26	-27
Хираланиш ҳарорати ⁰ С ўртача климатик зонада юқори бўлмаган	-5,0	-7,0	-9,0	-10	-12
Ёқилғида олтингугуртни масса улуши : % юқори бўлмаслиги керак	0,20	0,14	0,18	0, 24	0,34
Сувда эрийдиган кислотава ишқорларни миқдори	мавжуд эмас				

100 см ³ ёқилғида мавжуд смолани концентрацияси мг	40	32	28	26	25
100 см ³ ёқилғида кислоталиги КОН мг	5,0	мавжуд эмас			
Йод сони 100 г ёқилғида	6,0	4,4	4,2	4,0	3,8
Кулланиш, % да	0,01	0,001	0,001	0,001	0,001
Коксланиши	0,02	0,015	0,013	0,011	0,009
Фильтрланиш коэффициенти	3,0	2,0	1,6	1,4	1,3
Механик аралашмалар миқдори	мавжуд эмас				
Сувнинг миқдори, % масс.					
Зичлиги 20 °С: кг/м ³ , да	860	839	833	829	825

Синтез қилинган турунлаштирувчи қўндирмалар дизел ёқилғиларини қотиш ҳароратини сезиларли даражада пасайтиради, шунингдек, модификацияланган дизел ёқилғисининг физик - кимёвий ва технологик хоссалари давлат стандарти талабларига тўла жавоб беради.

Қуйи молекуляр полиетилен ва метакрил кислотаси пайванд полимерини гетероҳалали бирикмалар гидроксиметил ҳосилалари таъсирида этерификациялаш натижасида турунлаштирувчи қўндирмаларни олиш технологик схемаси келтирилган.



*Қўйи молекулали полиэтилен ва метакрил кислотаси асосида
турунлаштирувчи пайванд сополимерларини олиш технологик схемаси:
1-тозоловчи қурилма, 2-фильтр, 3-насос, 4-аралаштиргич, 5-пайванд сополимер
олиш реактори, 6-этерефикатор, 7-араштирувчи урилма, 8-фильтр қурутгич,
9-йигич.*

Юқорида келтирилган технологик схема асосида олинган турунлаштирувчи қўндирма дизел ёқилғиларини музлаш ҳароратини пасайтириш учун ишлатилади ва технологик қурилмаларда ва узатиш турубаларида юқори молекуляр бирикмалар қолдиқларини ҳосил бўлишини олдини олади. Ишлаб чиқарилган усулда полиметилметакрилат асосида олинган қўндирма (ПМП) дизел ёқилғиларини қотиш ҳароратини пасайтириш учун ишлатилади ва технологик қурилмаларда ва узатиш турубаларида юқори молекуляр бирикмалар қолдиқларини ҳосил бўлишини олдини олади.

Шунингдек, қўйи молекуляр полиэтиленнинг алкилланган ГИПАНдан ташқари яна метилметакрилат ҳамда полиметилметакрилат билан чокланган сополимерлари олинди.

Синтез қилинган пайванд сополимерлар концентратсияларда (0,001-0,1 %) Бухоро нефтни қайта ишлаш заводида ишлаб чиқарилаётган дизел ёқилғиларига қўшилганда дизел ёқилғиси музлаш ҳароратини -35°C га пасайиштириши кузатилди.

Шундай қилиб, синтез қилинган турунлаштирувчи қўндирмаларни текшириш натижалари шуни, кўрсатдики дизел ёқилғилари қотиш ҳарорати камайиши САП 110 (Англия) қўндирмасига нисбатан 2,7 мартоба юқоридир (-27°C) [4]. Аниқланишича, янги турунлаштирувчи қўндирмалар паст ҳароратда қотиш тавсифини яхшилайдди, шунингдек, тайёрланган дизел ёқилғисини физик- кимёвий ва технологик хоссалари ДТС 9892001 стандарти талабларига тўла жавоб беради.

ХУЛОСА

1. Қўндирмалар тўғрисидаги умумий маълумотларни йиғиш ва уларни қиёсий таҳлил қилиш, ҳамда кўп функционал полимер қўндирмаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганилди.

2. Турли табиатли қўндирмаларни олишнинг кимёси ва технологияси тўғрисида фикр мулоҳазалар кенг баён этилди.

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

4. Газконденсатдизел ёқилғиларнинг сифатини яхшиловчи кўп функционалли қўндирмаларни олиш қонуниятларини ўрганиш ва чиқиндисиз экологик хавсиз жараёни таккомиллаштириш ва уларнинг олиниш технологиясини ишлаб чиқишдан иборатдир.

5. Метакрил кислотаси ва полиметилакрилат полимер перепаратлари асосида дизел ёқилғилари учун қўндирмалар синтез қилиш ва уларни ишлатилиш ўрганиш. Олинган маҳсулотларининг хоссалари потенциометрия, ИҚ- ва ПМР – спектроскопия ёрдамида ўрганилди.

6. Олинган натижалар асосида дизел ёқилғилари учун кўп функционалли полимер қўндирмалар олиш технологиясини ишлаб чиқиш технологияси таклиф этилди.

7. Синтез қилинган полиметакрилатларнинг кўп функционалли полимер қўндирмалар дизел ёқилғиларини қуйи ҳароратдаги хоссаларга таъсири ўрганилди. Тажриба натижалари шуни кўрсатдики, депрессор қўндирмалар ёзги дизел ёқилғилари қуюлиш ҳарорати (10-17 °C) ни 20-27 °C гача пасайтирди, бу ушбу кўп функционалли қўндирмалар қўшилаган дизел ёқилғиларни Республикамиз минтақасида ишлатиш мумкин эканлигини кўрсатади.

Фойдаланилган адабиётлар рўйхати

1. Ўзбекистон Республикаси президенти Ислом Каримовнинг 2011 йилнинг асосий яқунлари ва 2012 йилда Ўзбекистонни ижтимоий-иқтисодий ривожлантиришнинг устувор йўналишларига бағишланган вазирлар маҳкамасининг мажлисидаги маърузаси. Ҳалқ сўзи. 2012 йил 20 январь. №14 (5434), 1-3 бет.
2. Президент Ислом Каримовнинг “Юқсак билимли ва интеллектуал ривожланган авлодни тарбиялаш – мамлакатни барқарор тараққий эттириш ва модернизация қилишнинг энг муҳим шарти” мавзусидаги халқаро конференциянинг очилиш маросимидаги нутқи. Ҳалқ сўзи. 2012 йил 18 февраль. №35 (5455). 1-2 бет.
3. Хвостенко Н.Н. Разработка низкозастывающих дизельных топлив с турбулентизирующими киндирмами.: Автореф. дис. канд. тех. наук. - Москва, 1998.-20 с.
4. Шлаковская Г.Е., Лейтман М.И., Дуэтов Ф.И. Сополимеры этилена, получаемые при высоком давлении. -М.: НИИТЭХИМ, 1986. -33с.
5. Саблина З.А., Гуреев А.А. Присадки к мокичичным топливам. М.: Химия, 1977. 256 с.
6. Энглин Б.А. Применение жидких топлив при низких температурах. М.: Химия, 1980. 207 с.
7. Чертков Я.Б. Мокичичные топлива. Новосибирск: Наука, 1987. 208 с.
8. Гуреев А.А., Лебедев СР., Кузьмина И.А., Назаров А.В. Улучшение низкотемпературных свойств дизельных топлив. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1980. 54 с.
9. Митусова Т.М., Веретенникова Т.Н., Прибыткова Н.М.//Химия и технология Топлив и масел. 1984. № 5. С. 22-23.
10. Топлива, смазочные материалы, технические жидкости. Ассортимент и

- применение. Справочное издание. Под ред. В.М.Школьников. М.: Химия, 1989. 432 с.
- 11.Веретенникова Т.Н., Митусова Т.Н., Энглин Б.А., Прибыткова Я.М.Химия и технология топлив и масел. 1988. № 9. С. 29-31.
 12. Тертерян Р.А., Башкатова С.Т.Турғунлаштирувчинные присадки к дизельным топливам. М.: ЦНИИТЭнефтехим, 1987. 66 с.
 13. Иванов В.И., Тертерян Р.А., Лившиц С.Д.Химия и технология топлив и масел. 1983. № 8. С. 40-41.
 14. Бирюкова Т.Н., Лебедев В.Н., Юречко В.В., Вишнякова Г.Я. Влияние функциональных групп в диалкиламинах на ихтурғунлаштирувчиную активность в топливах. Московский институт нефтехимической и газовой промышленности. М., 1978. 5 с. Деп. в ЦНИИТЭИнефтехим 29.08.1978. № 11д-518.
 15. Душечкин А.П., Иванов В.И., Тертерян Р.А., Лившиц С.Д. Разветвленные сополимеры этилена с винилацетатом в качестве турғунлаштирувчинныхприсадок к дизельным топливам. ВНИИ по переработке нефти. М., 1989. 9 с. Деп. в ЦНИИТЭнефтехим. 16.05.89. № 143-нх 89.
 - 16.Новикова В.Ф., Побойский О.Э., Бейко С.А., Лопатенко С.К. Сб. "Исследование эксплуатационных свойств авиационных горючесмазочных материалов" (Киев) 1984. С. 53—56.
 - 17.Тертерян Р.А. и др. Материалы симпозиума стран – членов СЭВ «Совершенствование технологии производства присадок». Киев: Наукова думка, 1976. С. 188-194.
 18. Николова В., Продер И., Карпатов А., Минков Д. Исследования в области химии и технологии продуктов переработки горючих ископаемых. Л., 1982. С. 130-135.
 - 19.
 20. Веселовская Е.В. и др. Сополимеры этилена. Л.: Химия. 1983. 222 с.

22. Энглин Б.А. и др. Докл. II международного симпозиума "Исследование механизма действия присадок". Галле (ГДР). 1976. С. 392-407.
23. Гришин А.П., Ребиндер П.А., Александрова Э.А, Маркина З.Я. Доклад АН СССР. 1970. Т. 194. № 4. С. 850-853.
24. Куприн В.А., Ольхов Я.Л. Химическая технология переработки нефти и газа (Казань). 1982. С. 42-44.
25. Казакова Л.П., Крейн С.Э. Физико-химические основы производства нефтяных масел. М.: Химия, 1978. 319 с.
26. Сеидов Н.М., Кулиев Р.Ш., Абасов А.И., Мустафаев А.М. Полиолефины. Получение, модификация, переработка и применение. Тр. ВНИИОлефин. М., ЦНИИТЭнефтехим. 1981. № 5. С. 31-40.
27. Иванчев С.С. Радикальная полимеризация. Л.: Химия, 1987. 262 с.
28. Мавлонов Б.А. Назаров И.И. Синтез и исследование полимеризации и сополимеризации мономеров со стабилизирующими звеньями. // Тез. докл. Рес. науч. прак. конф. молодых ученых и специалистов «Совершенствование и управление производством-технологическими процессами и оборудованием в региональных межотраслевых комплексах» - Т.: -1989. - Ч.2. - С.84.
29. 6-бром, 2-оксо-3-бензоксазолилметилметакрилат ва метилметакрилатнинг куш полимерланишини урганиш/ Мустафоев Х.М., Ёриев О.М., Кодиров Т.Ж., Мавлонов Б.А. // Узбекистон Республикаси ФА маърузалари. -1994. -№5.
30. Мавлонов Б.А., Худойназарова Г.А., Казаков А.С. Стирол ва бензоксазолтионилметилакрилат асосида сополимерлар синтез қилиш ва уларнинг хоссаларини урганиш // Бухоро Давлат университети илмий ахборотлари. -2000. -№1.-С.69-73.
31. Об определении истинных величин относительных активностей мономеров в радикальной сополимеризации./ Ю.Д.Семчиков, В.В.Изволенский, Л.А. Смирнова. и др.//Высокомолек.соед.-1993.-т.35.№5.-с.495-498.

32. Кучанов С.И. Методы кинетических расчетов в химии полимеров. - М.: Химия, -1978. -336с.
33. Исследования конверсионно – композиционной неоднородности сополимеров на основе гетероциклических эфиров метакриловых кислот /Мавлонов Б.А., Хайдаров А.А., Худойназарова Г.А., Идиева Л.Б.//Бухоро университети илмий ахборотлари. -2001. -№2-3. -С.38-41.
34. Худойназарова Г.А., Мавлонов Б.А., Ёриев О.М., Амонов М.Р., Музаффаров Д.Ч. Стиролларнинг сополимерлари. Ўзбекистон Республикаси давлат патенти №6037.1999. Расмий ахборотнома-1999. -№4. -б.44.
35. Мавлянов Х.Н., Мавлонов Б.А., Яриев О.М., Курбанбаева Т.К. Химическая модификация гомо- и сополимеров N-фталимидометил-(мет)акрилата и их антибактериальные свойства.// Сбор. науч. трудов ест. наук. –Бухара. Изд. БуЗГУ. -1997. -вып.1. -С.179-184.
36. Фозилов С.Ф., Ахмедова О.Б., Мавлонов Ш.Б., Сайдахмедов Ш.М., Хамидов Б.Н. Синтез и исследование свойств депрессорных присадок на основе гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот. Ўзбекистон нефть ва газ журналі. 2010. № 4. 41– 42 б.
37. Fosilov S.F., Mavlonov B.A., G'aybullayev S.A., Xamidov B.N Neft va gaz mahsulotlarining fizik-kimyoviy tahlili» Toshkent- «ILM ZIYO», 2010. 232 b
38. Fozilov S.F., Ahmedova O.B. Mavlonov SH.B., Saidaxmedov SH.M., Hamidov B.N. Mahalliy chiqindilar asosida dizel yoqilgilari uchun depressor prisadkalar olish texnologiyasini yaranish. Kimyo va kimyo texnologiyasi jurnali 2011 yil № 1. 46-48 b.
39. Фозилов С.Ф., Бахрамов Х.К., Саидахмедов Ш.М., Хамидов Б.Н., Мирзабеков Б.А., Мавланов Б.А. Қуйи молекуляр полиэтилен ва метакрил кислотаси асосида пайванд сополимерли дизел ёқилғисини турғунлаштирувчи қўшилмалар олиш технологиясини яратиш. Ўзбекистон нефть ва газ журналі. 2011. № 4. 44– 46 б.
40. С.Ф. Фозилов, Ш.Б. Мавланов, О.Б. Ахмедова, Б.Н. Хамидов Таркибида гетероҳалқа сақлаган бирикмалар билан эпихлоргидрин асосида депрессор

кўндирмалар синтез қилиш ва уларни хоссаларини ўрганиш. Ўзбекистон кимё журнали. 2011. № 2. 57-59 б.

41. Фозилов С.Ф., Атауллаев Ш.Н., Расулов У., Бахромов Х., Хамидов Б.Н., Диниева Д.Н. Дизел ёқилғилари учун полиэтилен чиқиндисидан депрессор кўндирмалар олиш технологиясини яратиш. Актуальные проблемы очистки нефти и газа от примесей различными физико-химическими методами. Республиканская научно-практическая конференция. Карши-2011. С.178-181.

42. Ахмедова О.Б., Фозилов С.Ф., Атауллаев Ш.Н., Хамидов Б.Н., Гайбуллаев С.С. Поли(мет)акрилатлар асосида дизел ёқилғилари учун депрессор кўндирмалар олиш. «Зеленая химия»- в интересах устойчивого развития материалы I республиканской конференции с международным участием. 26-28 марта 2012 г. Самарканд-2012. С. 241-242.

43. Фозилов С.Ф., Сайдахмедов Ш.М., Хамидов Б.Н., Атауллаев Ш.Н., Мавлонов Ш.Б. Дизел ёқилғиси учун маҳаллий чиқиндилар асосида депрессор кўндирмалар олиш ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш Сборник трудов Республиканской научно-технической конференции. Актуальные проблемы переработки нефти и газа Узбекистана Ташкент-2012. С.164-166.

44. Фозилов С.Ф., Мавлонов Б.А., Хамидов Б.Н., Савриев Ш.Ш. Паст молекулали полиэтиленни гетероҳалқали бирикмалар билан олинган полимерларини қўлланилишини ўрганиш. Кимё ва озик-овқат саноатлари ҳамда нефт-газ қайта ишлашнинг инновацион технологияларини долзарб муаммолари илмий-техникавий анжуманининг мақолалар тўплами. Ташкент-2012. 175-176 б.

45. Фозилов С.Ф., Мавлонов Ш.Б., Хамидов Б.Н., Ахмедова О.Б. Гетероҳалқали депрессор кўндирмаларни олиш ва уларни хоссаларини ўрганиш. Ўзбекистонда ёқилғи-минерал хом ашёларини кимёвий йўл билан комплекс қайта ишлаш ютуқлари ва истиқболлари» Республика илмий-техника анжуманининг мақолалар тўплами. Тошкент-2013. 59-60 б.

46. Фозилов С.Ф., Мавланов Б.А, Фармонов Х , Бахрамов Х.К. Қуйи молекулали полиэтилен ва метилметакрилат асосида чокланган сополимерни олиш ва уларни этерификациялаш. «Юқори технологияларга асосланган техник ва технологик жараёнларни моделлаштиришнинг замонавий муаммолари» Республика илмий-амалий анжуманнинг материаллари Бухоро-2013. 569-570 б.
47. Fozilov S.F., B.A. Mavlonov., U. Bekov., B. Hamidov. Syntheses heterocyclic airwaves polymethacrylic acids and study of the influence upon low temperature characteristic of diesel gas.Актуальные проблемы химической технологии. Материалы республиканской научно-практической конференции Бухара-2014 С.49-52.
48. Фозилов С.Ф., Ахмедова О.Б, Султонов Ғ.Н., Ҳамидов Б.Н. Полимер чиқиндиларидан дизел ёқилғилари учун депрессор қўндирма синтез қилиш. Актуальные проблемы химической технологии. Материалы республиканской научно-практической конференции Бухара-2014 С.167-169.
49. С.Ф. Фозилов, Ш.М. Саидахмедов, О.Б. Ахмедова, Б.Н. Хамидов, Б.А. Мавланов Способ получения полимерной присадки на основе гетероциклических эфиров метакриловой кислоты. Ўзбекистон композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали. 2012. №1. 42-44. б.
50. С.Ф. Фозилов, Ш.М. Саидахмедов Б.Н. Хамидов, М.А. Асқаров Маҳаллий чиқиндилар асосида дизел ёқилғилари учун депрессор қўндирмалар олиш ва уларни хоссаларини ўрганиш Фанлар Академияси маърузалари. 2012. № 1, 25-27. б.
51. Фозилов С.Ф, Б.А. Мавланов, Х.К. Бахронов, М.Содиқова, Ш.Н. Атауллаев. Синтез полиметакрилатных гетероциклических соединений и изучение их депрессорных свойств. Научный вестник Бухарского Государственного университета. 2012/2(46). 16-20. б.
- 52 Фозилов С.Ф. Механизм действия депрессорной присадки в дизельных топливах на основе низкомолекулярного полиэтилена.Ўзбекистон нефть ва газ журнали. 2012. № 3. 70– 71 б.

53. Фозилов С.Ф., Сайдахмедов Ш.М., Хамидов Б.Н. Технология получения полиметакрилатных депрессорных присадок улучшающих низкотемпературные свойства дизельных топлив. Химия и химическая технология научно-технический журнал. 2012. №2. С. 39-41.
54. Фозилов С.Ф., Сайдахмедов Ш.М., Мавлонов. Б.А., Хамидов Б.Н. Получение привитых сополимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена и гипана и их применение в качестве депрессорных присадок для дизельных топлив. Химия и химическая технология научно-технический журнал. 2012. № 3. С. 46-49.
55. Фозилов С.Ф., Б.А. Мавлонов, О.Б. Ахмедова. Получение полиметакрилатных гетероциклических композиционных соединений и изучение их депрессорных свойств. Ўзбекистон композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали. 2012. №2. 39-42.
56. Фозилов С.Ф., Атауллаев Ш.Н., Бахромов Х. Синтез многофункциональных полимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена и частично гидролизованного полиакрилонитрила и изучение их депрессорных свойств. Молодой ученый ежемесячный научный журнал 2012. №12, [47]. Том-1, Москва, 2012. С.153-155
57. Фозилов С.Ф., Хамидов Б.Н., Мавланов Б.А. Гипан ва куйи молекулали полиэтилен асосида сополимерлар олиш ҳамда уларни депрессор кўндирмалар сифатида қўллаш. Ўзбекистон нефт ва газ журнали. 2012. № 4. 38– 39 б.
58. Фозилов С.Ф. Синтез гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот и их применение в качестве депрессорных присадок к дизельным топливам. Ўзбекистон композицион материаллар илмий-техникавий ва амалий журнали. 2012. №4. 8-11. б.
59. Сайдахмедов Ш.М., Фозилов С.Ф., Мавлонов Б.А., Атауллаев Ш.Н., Садуллаев Ш.А. Синтез гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот и изучение влияния на низкотемпературные свойства дизельных

топлив. Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов №3 (81).
Курск- 2013 г. С.171-173.

60. Фозилов С.Ф., Султонов Г.Н., Атауллаев Ш.Н., Фармонов Х.Ф., Мавлонов Б.А., Садуллаев Ш.А. Исследование депрессорных присадок к дизельным топливам полученных на основе гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот. Молодой ученый ежемесячный научный журнал 2012. №5, [52]. Том-1, Москва, 2013. С.176-178.

61. Фозилов С.Ф. Ишлаб чиқариш чиқиндисини полиэтиленни қайта ишлаш ва уни дизел ёқилғисини учун депрессор қўндирма сифатида қўллаш. Ўзбекистон нефт ва газ журнали. 2013. № 2. 64– 66 б.

62. Фозилов С.Ф., Таджигўжаев З.А., Бахромов Ҳ.Қ., Ҳамидов Б.Н., Мавлонов Б. Қуйи молекулали полиэтилен асосида турғунлаштирувчи қўндирмалар олиш ва уларнинг хоссаларини ўрганиш. Научный вестник Бухарского Государственного университета. 2013/2(50). 7-11. б.

63. Фозилов С.Ф. Дизел ёқилғилари учун кўп функционалли полимер депрессор қўндирмалар олиш технологиясини ишлаб чиқиш. Ўзбекистон нефт ва газ журнали. 2013. № 4. 50– 51 б.

64. Фозилов С.Ф., Мавлонов Б.А., Атауллаев Ш.Н. Механизм действия гетероциклических диспергирующих присадок в топливной дисперсной системе. Химия и химическая технология научно-технический журнал. 2013. № 4. С. 62-64.

65. Фозилов С. Ф., Мавлонов Б.А., Хамидов Б.Н., академик Аскарлов М.А. Получение депрессорных присадок к дизельным топливам, синтезом гетероциклических эфиров полиметакриловых кислот и их применение. Фанлар Академияси маърузалари. 2014. №1, 63-66. б.

66. Фозилов С.Ф. Получение депрессорных присадок на основе низкомолекулярного полиэтилена и изучение механизма их действия на дизельные топлива. Ўзбекистон кимё журнали. 2013. № 6. 36-39 б.

67. Фозилов С.Ф., Рузиева К.Э., Атауллаев Ш.Н., Худойбергенов А. А. Синтези исследование полиметакрилатных гетероциклических высокомолекулярных

соединений в качестве депрессорных присадок. Молодой ученый ежемесячный научный журнал 2013. №10, [57]. Казан 2013. С.176-178.

68.Фозилов С.Ф., Мавлонов Б.А.Адизова Н. З. Абдулов Р. З. Изучение депрессорных свойств многофункциональных полимеров на основе низкомолекулярного полиэтилена и частичного гидролизованного полиакрилонитрила. Журнал научных публикаций аспирантов и докторантов 2014 №2 (92). Курск- 2014 С.301-303.