

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ИЛМий ДАРАЖА БЕРУВЧИ DSc.27.06.2017.Т.04.01. РАҚАМЛИ
ИЛМий КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ЖУРАЕВ АСРОР БАХТИЁР ЎҒЛИ

**ИККИЛАМЧИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ АЛКОГОЛИЗ
МАҲСУЛОТЛАРИ АСОСИДА ЯНГИ ПОЛИМЕРЛАРНИ ЯРАТИШ**

**02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги
материаллар технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент – 2017

Фан доктори (DSc) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора наук (DSc)
Content of the dissertation abstract of doctor of science (Doctor of Science) on
technical science

Жураев Асрор Бахтиёр ўғли

Иккиламчи полиэтилентерефталат

алкоголиз маҳсулотлари асосида

янги полимерларни яратиш..... 3

Жураев Асрор Бахтиёр ўғли

Создание новых полимеров на основе

продуктов алкоголиза

вторичного полиэтилентерефталата.....29

Juraev Asror

Creation of new polymers on the basis

of alcoholysis products

of secondary polyethyleneterephthalate.....55

Эълон қилинган ишлар рўйхати

Список опубликованных работ

List of published works.....59

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ ҲУЗУРИДАГИ
ФАН ДОКТОРИ ИЛМИЙ ДАРАЖАСИНИ БЕРУВЧИ
DSc.27.06.2017.Т.04.01. РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

ЖУРАЕВ АСРОР БАХТИЁР ЎҒЛИ

**ИККИЛАМЧИ ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТ АЛКОГОЛИЗ
МАҲСУЛОТЛАРИ АСОСИДА ЯНГИ ПОЛИМЕРЛАРНИ ЯРАТИШ**

**02.00.14 – Органик моддалар ва улар асосидаги
материаллар технологияси**

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ ДОКТОРИ (DSc)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент шаҳри – 2017 йил

Фан доктори (DSc) диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В.2017.1.DSc/T2 рақам билан рўйхатга олинган.

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (ik-kimyo.nuu.uz) ҳамда «Ziyonet» Ахборот таълим порталида (www.ziyonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий маслаҳатчи:

Магруппов Фарход Асадуллаевич
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Сайфутдинов Рамзиддин Сайфутдинович
техника фанлари доктори, профессор

Икрамов Абдувахоб
техника фанлари доктори, профессор

Мухамедиев Мухтар Ганиевич
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Тошкент Давлат техника Университети, «Фан ва тараққиёт» ДУК

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.27.06.2017.T.04.01. рақамли Илмий кенгашнинг 2017 йил «___» _____ соат _____ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент шаҳар Шайхонтоҳур тумани, А.Навоий кўч. 32. Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871)244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz.)

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

Диссертация автореферати 2017 йил «___» _____ куни тарқатилди.
(2017 йил «___» _____ даги №___ рақамли реестр баённомаси).

С.М. Туробжонов

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш раиси,
т.ф.д., профессор

А.С. Ибодуллаев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
илмий котиби, т.ф.д., профессор

Г. Рахмонбердиев

Илмий даражалар берувчи илмий кенгаш
қошидаги илмий семинар раиси, к.ф.д. профессор

КИРИШ (Фан доктори (DSc) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Бугунги кунда дунёда полиэтилентерефталат полимерини ишлаб чиқариш 37,5 млн. тоннадан 70,0 млн. тоннагача ортди. Полиэтилентерефталатнинг 30%, яъни 21,5 млн. тоннаси полимер қадоклар – бутилкалар ишлаб чиқаришда қўлланилади. Ушбу миқдордаги полимер буюмлари фойдаланилгандан сўнг шунча миқдорда полимер чиқиндиларини ҳосил бўлади. Бу борада уларни фойдали хом-ашёга айлантириш, қайта ишлаш усулларини яратишга илмий тадқиқот ишлари йўналтирилган¹.

Республикамиз мустақилликка эришгандан буён маҳаллий хом ашёлар ва полимер чиқиндиларини қайта ишлаб республикамизга керакли бўлган янги материалларни олиш, улар асосида турли шароитларда қўлланиладиган рақобатбардош янги буюмларни, тўйинмаган полиэфир ишлаб чиқариш технологияларини яратиш борасида кенг қамровли чора тадбирлар амалга оширилди. Бу борада саноат чиқиндиларини тўйинмаган полиэфирлар олиш ва улар асосида полимер композицион материаллар тайёрлаш технологияларини алоҳида таъкидлаш мумкин.

Бугунги кунда жaxon миқёсида полимер ва пластмасса чиқиндиларидан қайта ишлаб янги самарали, композицион полимер материаллар ва улар асосида буюмлар олиш устида бир қатор илмий ишлар олиб борилмоқда: полимер чиқиндилари майдалаб полимер-полимер компаундларни яратиш; фаол тўлдиргичлар билан модификациялаш технологиясини ишлаб чиқиш; поликонденсацион полимер чиқиндиларини кимёвий қайта ишлашнинг оптимал шароитлари, механизм ва қонуниятларини ишлаб чиқиш, поликонденсацион полимер чиқиндиларидан турли хоссали гидроксил сақловчи полиэфирполиоллар ҳосил бўлиш шароитлари ва улар асосида композицион материаллар ишлаб чиқариш технологиясини яратиш каби долзарб йўналишларда илмий тадқиқотлар олиб борилмоқда.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2009 йил 12 мартдаги ПҚ-1072-сон «2009-2014 йилларда Кимё саноати корхоналарини модернизация қилиш, техник ва технологик қайта жиҳозлаш дастури тўғрисида»ги, 2010 йил 15 декабрдаги ПҚ-1442-сон «2011-2015 йилларга Ўзбекистон Республикасининг саноатини ривожлантириш устувор йўналишлари тўғрисида»ги 2017 йил 6 апрелдаги Ф-4891 сон «Товарлар (ишлар, хизматлар) ҳажми ва таркибини танқидий таҳлил қилиш, импорт ўрини босадиган ишлаб чиқаришни маҳаллийлаштиришни чуқурлаштириш», 2017 йил 21 апрелдаги ПҚ-2915-сон «Ўзбекистон Республикаси экология ва атроф муҳитни муҳофаза қилиш давлат қўмитасининг чиқиндиларнинг ҳосил бўлиши, тўпланиши, сақланиши, ташилиши, утилизация қилиниши, қайта ишланиши, кўмилиши, реализациясини назорат қилиш инспекцияси фаолиятининг ҳуқуқий асослари» қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни

¹ www.ey.com/ru/ru/idustries/oil; arpet.ru.

амалга оширишга ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига боғлиқлиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII «Кимё технологиялари ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи².

Иккиламчи полиэтилентерефталатани физик-механик ва кимёвий қайта ишлаш усуллари бўйича йўналтирилган илмий изланишлар жаҳоннинг етакчи илмий тадқиқот марказлари ва олий таълим муассасалари, жумладан, University of South Florida (USA), University of California (USA), Technical University of Szczecin and Polymer Institute (Poland), Франкфурта на-Майне Университети (Германия), National Institute of Research and Department for Electrochemistry and Condensed Matter (Romania), Киото технология институти (Япония), Shanghai University (China), Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources and Department of Chemical Engineering, Yonsei University (J. Korea), SSBT's College of Engineering and Technology (India), Л.Я. Карпов номи илмий тадқиқот институти, Россия кимё технология университети; Қозон давлат технологик университети; Кабардин-балқор давлат университети (Россия), Хмельницкий миллий университетларда (Украина), Тошкент кимё-технология институтида (Ўзбекистон) олиб борилмоқда.

Иккиламчи полиэтилентерефталатани физик-механик ва кимёвий қайта ишлаш усуллари бўйича жаҳонда олиб борилган тадқиқотлар натижасида қатор, жумладан қўйидаги илмий натижалар олинган: иккиламчи полиэтилентерефталатни реакцион модификациялаш шароитлари аниқланган (ОАЖ «Пластмасса институти», Москва); кимёвий модификациялаб мустаҳкамли хоссалари яхши бўлган полиэтилентерефталат композициялар яратилган (Юқори молекулали бирикмалар кимёси институти, Москва); иккиламчи полиэтилентерефталат аминотизлаб қўпиртирилган материаллар олиш технологияси ишлаб чиқилган (Amirkabir University of Technology, Эрон); иккиламчи полиэтилентерефталатни турли спиртларда алкоғолизлаш шароитлари аниқланган (University of South Florida, АҚШ), иккиламчи полиэтилентерефталат алкоғолиз маҳсулотлари асосида умум мақсадли тўйинмаган полиэфирлар синтез шароитлари ишлаб чиқилган (Yonsei University, J. Korea).

Дунёда иккиламчи полиэтилентерефталатни кимёвий қайта ишлаб, айниқса алкоғолизлаш орқали умумий мақсадли тўйинмаган полиэфирлар олиш, уларни физик-кимёвий, технологик хоссаларини аниқлаш бўйича бир қатор, жумладан қўйидаги устувор йўналишларда тадқиқотлар олиб

² Диссертация мавзуси бўйича хорижий илмий-тадқиқотлар шарҳи: <https://www.arpet.ru/material/>; <https://www.infomine.ru/>; <https://www.mkgtu.ru/does/>; <https://scholarsresearchlibrary.com/archive.html>; <https://www.sciencedirect.com/>; <https://www.dx.doi.org/>; <https://www.ajabs.org/> ва бошқа манбалар асосида ишлаб чиқилган.

борилмоқда: иккиламчи полиэтилен-терефталатни спиртлар билан алкоғолизлаш; этиленгликол билан алкоғолизлаб бисгидроксиэтилен-терефталатнинг ҳосил бўлишига спиртнинг миқдори ва катализаторларнинг таъсири; олинган тўйинмаган полиэфирлар синтези ва структураси; тўйинмаган полиэфир асосида янги наноконпозициялар яратиш.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Иккиламчи полиэтилен-терефталатни кимёвий қайта ишлаш, айниқса улар асосида янги турдаги полимерлар олиш бўйича Y.W.Awodi, S.Achilias Dimitris, K.Nikolaidis Alexandros, R.H.Peters, M.A. Красильников, A.B. Стародубцев, Осиё давлатлари R.K. Soni, Sadeghi Gity Mir Mohamad, A.S. Goje, Wakabayashi Natsumi, Kojima Tomohary, A.B.Raheem, Adina Cata, Marinela Miclau, I.Ristic, S.Cakis, Bin Xiao, Li Ping Wang Sosuke Yosida, I.Duque-Inqunza, O.B. Студенець, И.А. Мандзюк, Г.М. Цейтлин, А.К. Микитаев, С.Е. Артёменко, С.В. Порфирьева, Kicho-Walcrak-Ewa, U.R. Vaidya, V.M. Nadkarni, V. Pimpan Younghee Lee, Eunyong Kim, Jinkyung Kim, Dookyo Jeong, Sunain Katoch, Mousa Ghaemy, K. Tahvildari, B.H. Дума, M.A.Асқаров, С.Р.Рашидова, С.С.Негматов, Т.Р.Абдурашидов, А.Т. Джалилов ва бошқалар илмий тадқиқот ишлари олиб боришган.

Иккиламчи полиэтилен-терефталатни турли амин сакловчи бирикмалар билан аминолизлаб кўпиртирилган материаллар олиш технологиялари яратилган бўлиб, бунда ишлатиладиган бирикмаларнинг жараёнга таъсири аниқланган. Кўп функционалли спиртлар билан қисман алкоғолиз жараёнлари ўрганилган ва ҳосил бўлган маҳсулотларни кўпиртирилган материаллар олишда қўллаш имконияти кўрсатилган. Алкоғолиз маҳсулотлари асосида тўйинмаган полиэфирни олиниши ўрганилган бўлиб, ҳосил бўлган полиэфир хоссаларига иккиламчи ва бирламчи полиэфирнинг миқдори таъсири аниқланган. Турли спиртларни улар асосида олинган тўйинмаган полиэфирларга таъсири аниқланган. Спиртлар аралашмаси асосида олинган тўйинмаган полиэфирларни композицион материалларга яроқлилиги текширилган.

Шу билан бирга иккиламчи полиэтилен-терефталатни алкоғолизлаб, улар асосида умум ва махсус мақсадли тўйинмаган полиэфир катронларини олиш куйидаги босқичларни ўз ичига олади: иккиламчи полиэтилен-терефталат диэтиленгликол билан алкоғолизлаш шароити ва механизмини ўрганиш; алкоғолизлаш жараёнини олдиндан бошқариш мақсадида жараённи математик моделини тузиш ва аниқлаш; тўйинмаган полиэфирларнинг физик-кимёвий, технологик ва эксплуатацион хоссаларига алкоғолиз маҳсулотларининг табиати, таркибининг таъсирини ўрганиш; оптимал қотиш шароитларини аниқлаш; яратилган полиэфирларнинг қўллаш соҳаларини кенгайтириш мақсадида махсус хоссали тўйинмаган полиэфирлар технологияси ишлаб чиқиш. Шундай қилиб, иккиламчи полиэтилен-терефталат асосида композицион ва шиша пластик қувурлар олиш талабларига жавоб берадиган арзон, тақчил бўлмаган тўйинмаган полиэфирлар яратиш ечимини кутаётган долзарб муаммо бўлиб, сўзсиз катта илмий-амалий аҳамиятга эга.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий тадқиқот ишлари билан боғлиқлиги.

Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институтининг илмий тадқиқот ишлари режасининг «Ф-7-11 «Юқори молекула массали терморреактив олигомерлар яратишнинг назарий асослари» (2012-2016 йй.) «Тўйинмаган полиэфир смолалар олиш технологиясини ишлаб чиқиш» (2013 йй.) ва ИОТ-2016-7-1 «Полиэтилентерефталат сакловчи маиший чиқиндиларнинг алкоголиз маҳсулотлари асосида тўйинмаган полиэфирлар ишлаб чиқариш технологияларини жорий қилиш» мавзусидаги инновацион лойиҳа доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади иккиламчи полиэтилентерефталатни алкоголизлаш шароитини аниқлаш ва улар асосида тўйинмаган полиэфирларнинг махсус маркаларини олиш технологияларини яратишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

иккиламчи полиэтилентерефталатни алкоголизлаш қонуниятларини яратиш, маҳсулотларининг физик-кимёвий хоссалари ва таркибини аниқлаш;

иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголизи маҳсулотларининг тузилишини аниқлаш;

яратилган турли алкоголиз маҳсулотлари асосида тўйинмаган полиэфирларнинг умум мақсадли ва махсус маркаларининг ҳосил бўлиш қонуниятларини ўрганиш;

тўйинмаган полиэфирларнинг тўрсимон ҳолатга ўтиш ва уларни хоссаларини аниқлаш;

иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголизи маҳсулотлари асосида умумий ва махсус хоссага эга бўлган тўйинмаган полиэфирларнинг ҳосил бўлиши технологиясини яратиш;

тўйинмаган полиэфирлар асосида композицион ва шишапластик қувурлар олиш технологияларини яратиш.

Тадқиқотнинг объекти иккиламчи полиэтилентерефталат, иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулотлари, тўйинмаган полиэфирлар, полимер-композицион ва шишапластик қувурлар.

Тадқиқотнинг предмети: иккиламчи полиэтилентерефталатнинг алкоголизлаш, тўйинмаган полиэфир синтез қилиш, композицион ва шишапластик қувурлар олиш технологияси.

Тадқиқот усуллари. Диссертация ишида кимёвий, термокимёвий, термомеханик, ИҚ- ва ПМР-спектроскопик усуллар, ҳамда математик моделлаштириш услубларидан, бундан ташқари физик-механик ва технологик хоссаларини аниқлашда стандартлаштирилган синов услубларидан фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгиллиги қуйидагилардан иборат:

алкоголиз маҳсулотларининг таркиби, структураси, функционаллиги ва молекуляр массаси иккиламчи полиэтилентерефталат:гликоль моляр нисбати билан белгиланиши ўрганилиб, иккиламчи полиэтилентерефталатнинг гликоллаш билан алкоголизлаш жараёни аниқланган;

турли факторларнинг (алкоголизлашнинг ҳарорати, давомийлиги, мономерлар нисбати) якуний маҳсулот хоссаларига таъсирини аниқлаш натижасида иккиламчи полиэтилентерефталатнинг диэтиленгликол билан алкоголиз жараёнининг реакцион муҳитда қўйи ва юқори молекуляр массали маҳсулотларнинг мавжудлиги холи учун математик модел яратилган;

турли функционалли алкоголиз маҳсулотлари асосида бир қатор тўйинмаган полиэфир олинган ва улар ҳисобига тўйинмаган полиэфирлар структурасида ароматик гуруҳларнинг ортириб, уларнинг механик хусусиятлари ошгани исботланган;

маллеин ангидридининг аввалига алкоголиз маҳсулоти таркибидаги бўш дигликоллар билан, сўнгра гидроксил сақловчи полиэфирполиоллар билан таъсирланиши аниқланганидан келиб чиққан ҳолда тўйинмаган полиэфирлар ҳосил бўлишининг жараёни ишлаб чиқилган;

иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулотлари асосида тўйинмаган полиэфирларнинг ПН-МА-02, ПН-МА-03, ПН-МА-03А каби янги маркаларини олиш технологияси яратилган.

Тадқиқотнинг амалий натижаси:

умумий ва махсус мақсадли тўйинмаган полиэфир ишлаб чиқариш учун арзон, кам тақчил хом-ашё тури – иккиламчи полиэтилентерефталат таклиф қилинди;

ПН-МА-02, ПН-МА-03 ва ПН-МА-03А маркали тўйинмаган полиэфир маркаларини олиш технологиялари яратилди;

ПН-МА-02, ПН-МА-03 и ПН-МА-03А маркали тўйинмаган полиэфирларни полимер-композицион ва шишапластик қувурлар ишлаб чиқаришда боғловчи сифатида импорт қилинаётган хом-ашё ўрнига қўлланилиши кўрсатилди;

тажриба синов натижалари шуни кўрсатди-ки, тадқиқот натижаларини қўллаш ҳар 1000 тонна тўйинмаган полиэфир учун 134587000 сўмни ташкил қилиши аниқланди.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги тахлилда замонавий физик-кимёвий тадқиқот услублари ва тўйинмаган полиэфирлар олиш технологияларини саноат шароитида чиқариш, уларни композицион ва шишапластик трубалар ишлаб чиқаришда тадбиқ қилиш билан асослангандир.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулоти таркиб ва тузилишини бошқариш, олдиндан белгиланган хоссали тўйинмаган полиэфир олиш ва улар асосида тўйинмаган полиэфирлар ишлаб чиқариш илмий асослари яратилганлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти – иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулоти ва улар асосида тўйинмаган полиэфир ишлаб чиқариш, ҳамда композицион ва шишапластик қувурлар олиш янги технологияларини яратилганлиги билан белгиланади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулотларини қайта ишлаш асосида:

иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулотини поликонденсациялаш асосида тўйинмаган полиэфирларни олиш усулига Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (№IAP 04103, 2010). Илмий тадқиқот натижасида яратилган усул полимер композицион материаллар олишга имкон беради;

иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулотини қисман қўллаш орқали қоғоз композициясини олишга Ўзбекистон Республикаси Интеллектуал мулк агентлигининг ихтирога патенти олинган (№IAP 04622, 2012). Илмий тадқиқот натижасида алкоголиз маҳсулоти қоғознинг мустаҳкамлигини ошириш имконини беради;

ишлаб чиқарилган тўйинмаган полиэфирларга корхона стандарти (KSt 64-05755737-164:2017) ишлаб чиқилган ва АЖ «Uzkabel» қўшма корхонаси томонидан тасдиқланган. Корхона стандарти импорт ҳисобига четдан кириб келаётган полиэфир смолалари ўрнига иккиламчи полиэтилентерефталат асосида олинган полиэфирни ишлатиш имконини беради;

ишлаб чиқарилган ПН-МА-03, ПН-МА-03, ПН-МА-03А маркали тўйинмаган полиэфирлар композицион ва шипапластик кувурлар ишлаб чиқарилишида татбиқ қилинган («Ўзэлтехсаноат» акциядорлик жамиятининг 2017 йил 30 январдаги 04-136-сон маълумотномаси). Натижада корхонада четдан импорт эвазига олиб келинаётган тўйинмаган полиэфир қатронини ишлаб чиқарилган қатрон билан алмаштиришга эришилади.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Тадқиқот натижалари маъруза кўринишида халқаро ва республика илмий-техник анжуманларда, жумладан «Фан, таълим, ишлаб чиқиш экологик муаммоларини ечиш» номли 3-халқаро илмий-техник анжуманда (Уфа шаҳри, 2006 й.); Санкт-Петербургда ўтказилган «Полимерларни замонавий мауммолари» номли ёш олимлар анжуманида (Санкт-Петербург, 2007 й.); Кимёвий технология бўйича академик Н.М.Жаворонковнинг 100 йиллиги муносабати билан ўтказилган анжуманда (Москва, 2007 й.); кимё-технология бўйича Марказий Осиё минтақаси бўйича ўтказилган Халқаро анжуманда (Москва, 2012 й.); «21 асрда фан ва таълим алоқаларини такомиллаштириш ва юқори малакали кадрлар тайёрлашнинг долзарб муаммолари» мавзусидаги халқаро илмий-техник анжуманда (Шимкент, 2006 й.); акад. С.Юнусовга бағишланган илмий-амалий семинарда (Тошкент, 2004 й.); «Полимерлар кимёси ва физикасининг долзарб муаммолари» илмий-амалий анжуманда (Тошкент, 2006 й.); «Нефт-газ соҳасида фан, таълим ва ишлаб чиқариш интеграциясининг долзарб муаммолари» номли Республика илмий-амалий анжуманда (Тошкент, 2006 й.); «Маҳаллий хом-ашё ва маҳсулотлар замонавий технологиялари» илмий-техник анжуманда (Тошкент, 2007 й.); «Яшил кимё мустаҳкам ривожланиш истиқболи» 1-Республика анжумани (Самарқанд, 2012 й.); «Нефтни қайта ишлаш, нефт кимёси ва экологияда каталитик жараёнлар» Халқаро анжуманда (Тошкент, 2013 й.); «Иқтисодиёт тармоқлари инновацион ривожланишида полимерлар бўйича фан ва

таълимнинг роли» Республика анжуманида (Тошкент, 2015 й.); «Кимё-технология ва озиқ-овқат саноати корхоналари ишлаб чиқариш технологияларини такомиллаштиришда инновацион ғоялар» Республика техник анжуманда (Наманган, 2016 й.); «Композицион ва наноконпозицион материалларни ривожланиш истикболлари» илмий-техник анжуманда (Тошкент, 2016 й.); «Кимё, нефт кимёси ва озиқ-овқат саноатида инновацион технологияларни долзарб муаммолари» Республика анжуманида (Тошкент, 2016 й.); Институт микёсида ҳар йили ўтказиладиган профессор-ўқитувчилар илмий анжуманларида (2004, 2005, 2006, 2007, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017 й.й.) апробациядан ўтказилди.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 41 та илмий ишлар чоп этилган бўлиб, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий Аттестация Комиссияси томонидан докторлик диссертацияларининг асосий илмий натижаларини чоп этилиши тавсия қилинган илмий нашрларда 15 та мақола, жумладан 2 таси патент, 9 та Республика ва 6 та чет эл журналларда нашр қилинган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, тўртта боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертация ҳажми 194 бетни ташкил қилади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

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

Диссертациянинг **«Полиэтилентерефталат (маиший) чиқиндиларини замонавий қайта ишлаш ҳолатлари»** деб номланган **биринчи бобида** адабий шарҳдан иборат бўлиб, бунда ҳозирда дунёда иккиламчи полиэтилентерефталатни (ИПЭТ) қўлланилишининг замонавий аҳволи ва истикболлари келтирилган. ИПЭТнинг физик-механик, кимёвий қайта ишлашнинг усуллари батафсил тахлили келтирилган.

Адабий шарҳ тахлили кўрсатдики, поликонденсация полимерларининг кўп турларини ишлаб чиқариш мавжуд давлатларда ИПЭТни физик-механик қайта ишлаш усули бир мунча истикболли ҳисобланади. ИПЭТни кимёвий қайта ишлаш бўйича адабиётларнинг танқидий тахлили шуни кўрсатдики, ИПЭТ қўллашнинг энг истикболли йўналишларидан бири алкоголиз маҳсулотлари асосида тўйинмаган полиэфирлар ишлаб чиқаришдир. Бу тадқиқотларимизнинг мақсад ва вазифаларини аниқлаб олишда асос бўлди.

Диссертациянинг **«Иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголизлаш қонуниятлари»** деб номланган **иккинчи боби** ИПЭТ алкоголиз қонуниятларини ўрганишга, тўйинмаган полиэфирлар, улар

асосида шишапластик ва композицион қувурлар олишга қаратилган.

ИПЭТ алкоголиз жараёни турли табиатли ва функционалли спиртлар иштирокида, катализатор таъсирида боради. Бунда реакция йўналишига ва якуний маҳсулот ҳоссаларига кўпгина омиллар таъсир кўрсатади.

Биз томондан илк бор ИПЭТни диэтиленгликол (ДЭГ) билан алкоголиз жараёнининг ажралаётган этиленгликол (ЭГ) ва алкоголиз учун олинган ортиқча ДЭГларни реакцион массада мавжудлик ҳолати учун математик модели яратилди. Алкоголиз маҳсулотини физик-кимёвий ҳоссаларига таъсир қилувчи технологик факторлар сифатида қуйидагилар танланди: жараён давомийлиги, бошланғич маҳсулотлар нисбати, алкоголиз ҳарорати. Якуний алкоголиз маҳсулоти кўрсаткичлари сифатида эса гидроксил, кислота, эфир сонлари ва молекуляр масса қабул қилинди.

Тўлиқ факторли тадқиқот ёрдамида жараён шаклланишида 4 жавоб юзали функциясининг математик кўриниши топилди. Бунда y_1 – гидроксил сони (N_{OH}), y_2 – эфир сони (N_E), y_3 – кислота сони (N_H), y_4 – ўртача сонли молекуляр масса (M_{cp}) лар 1-жадвалда келтирилган шароитлар асосида (1) тенглама кўринишига келтирилди. Ўрганилаётган объектнинг математик моделлаш ТФЭ-2³ тадқиқот режаси усулига кўра олиб борилди.

Бошида тажриба натижаларининг қайтарувчанлиги баҳоланди. Шу мақсадда уч маротаба параллел тажрибалар ўтказилди, натижалар ижобий бўлди. Ундан сўнг ТФЭ-2³ тажриба режаси матричасини туздик.

1-Жадвал

Тажриба ўтказиш шароити

| Кўрсаткичлар | Таббий ва кодланган ҳолда белгилаш | Ўлчов бирлиги | Ўзгартириш даражаси | | | Ўзгариш хади |
|---|------------------------------------|---------------|---------------------|--------|-------|--------------|
| | | | Пастки | Асосий | Юқори | |
| ИПЭТни бир элементар занжирига нисбатан ДЭГ миқдори | m | моль | 0,7 | 2,35 | 4 | 1,65 |
| | x_1 | - | -1 | 0 | +1 | 1 |
| Алкоголиз давомийлиги | ф | соат | 3 | 9 | 15 | 6 |
| | x_2 | - | -1 | 0 | +1 | 1 |
| Алкоголиз ҳарорати | t | °C | 180 | 200 | 220 | 20 |
| | x_3 | - | -1 | 0 | +1 | 1 |

Тажрибани режалаштириш матричаси асосида регрессия коэффицентлари ҳисобланди.

Изланган математик моделлар (1) тенгламалар кўринишини олди:

$$\begin{aligned}
 y_1 &= 13,89 + 6,24x_1 + 0,64x_2 + 0,71x_3 \\
 y_2 &= 278,5 - 101,75x_1 - 30,5x_3 + 27,75x_{13} \\
 y_3 &= 4,51 + 1,36x_1 + 0,39x_3 \\
 y_4 &= 357,38 - 70,38x_1 - 55,13x_2 - 59,13x_3
 \end{aligned}
 \tag{1}$$

Сўнгра тажриба хатолиги ҳисобланди ва Стъудент мезони бўйича регрессия коэффицентларининг аҳамиятлилиги аниқланди. Бунда тажрибалар сони $N=8$ ва параллел тажрибалар сони $k=3$ га тенг.

Коэффициентларнинг аҳамиятлиги аниқлангандан сўнг дисперсиянинг адекватлиги (айнан бир ҳил) ҳисобланди. Фишер мезонини аниқлаш мақсадида қайтарилиш дисперсияси ҳисобланди.

Фишер мезонини (F) критик қийматини топиш учун Excel даги (=FРАСПОБР (маънолик даражаси; $f_{1ад}$; $f_{2а}$)) формуласидан фойдаландик. Ушбу катталикни ҳисоблашда ишончлилик даражаси $q=0,05$ ва коэффициентларни $f_{1ад} = N-B$ и $f_{2ад} = k-1 = 2$ деб оламиз.

2-Жадвал

Математик моделни адекватлигини ҳисоблаш натижалари

| Адекватлик ҳисоблаш параметрлари | У ₁ | У ₂ | У ₃ | У ₄ |
|--|----------------|----------------|----------------|----------------|
| Дисперсия адекватлиги (S^2_i) | -0,748 | 977,25 | 0,026 | 1366 |
| Такрорланиш дисперсияси ($S^2_{так i}$) | 0,0864 | 85,174 | 0,0262 | 80,838 |
| Фишер критериясининг ҳисобланган қиймати (F_p) | -8,654 | 11,474 | 0,991 | 16,898 |
| Фишер критериясининг критик қиймати (F) | 19,247 | 19,247 | 19,296 | 19,247 |

$F_p < F$ шартнинг бажарилиши, математик модел ИПЭТни ДЭГ билан алкоголизлаш жараёнини адекват ифодаланишини билдиради.

Алкоголизлаш жараёнининг математик моделининг аниқлигини ва натижаларини ИПЭТ ва ДЭГдан иборат реал системада қайтарилувчанлигини баҳолаш учун экспериментлар серияси ўтказилди. Шу билан бирга алкоголиз маҳсулотларининг физик-кимёвий хоссаларига алкоголизлаш ҳароратининг, ИПЭТ:ДЭГ нисбатининг, реакциянинг давомийлигининг таъсирини аниқлаш мақсадида тажрибалар серияси ўтказилди. Олинган экспериментал натижалар математик модель асосида ҳисоблаб топилган қийматлар билан солиштирилди.

ИПЭТни ДЭГ билан алкоголизлаш жараёни 180°C дан бошланади. Ҳарорат 180°C дан 200°C гача кўтарилганда (ИПЭТ:ДЭГ=1:0.72 эл.занжир моль/моль, давомийлиги – 180 мин) гидроксил гуруҳлар концентрациясини 6,5 дан 7,8% гача, кислота сонини 3,0 дан 3,3 мгКОН/г гача ортиши, эфир сонини 440 дан 381 мгКОН/г гача, ўртача молекуляр масса қийматини 550 дан 450 гача камайиши содир бўлди. Реакцион масса ҳароратини 220 ва 240°C га кўтарилиши гидроксил гуруҳларининг концентрациясини 8,9% гача, кислота сонини 4,3 мгКОН/г гача ортишига, эфир сонини 272 мгКОН/г, ўртача сон молекуляр массани 362 гача камайишига олиб келади. Келтирилган маълумотлар шуни кўрсатдики, ҳароратни кўтарилиши билан деструкция жараёнларининг чуқурлашиши содир бўлади. Шуни айтиб ўтиш керакки, ҳароратни 220°C дан оширилиши алкоголиз маҳсулотлари физик-кимёвий хоссаларини сезиларли ўзгаришига олиб келмади. Шунинг учун кейинги тадқиқотларимиз 220°C ҳароратда олиб борилди.

ИПЭТ алкоголиз маҳсулотларининг (ИПЭТАМ) физик-кимёвий хоссаларига таъсир қилувчи асосий параметрлардан бири алкоголиз учун

олинган деструкцияловчи агент – ДЭГ микдоридир.

ИПЭТни қисман ва тўлиқ алкоголизлаш учун ИПЭТнинг ҳар бир моль эл.занжирига тўғри келувчи ДЭГ концентрациясини $0,72 \div 4,0$ моль оралиғида ўзгарттирдик.

ДЭГ микдорини юқорида келтирилган ораликда ўзгартирилганда гидроксил гуруҳлар концентрацияси 8,7% дан 20,8% гача, кислота сони 3,6 дан 6,1 мгКОН/г гача ортиши, эфир сони 348 дан 170 мгКОН/г гача, суюқланиш ҳарорати 232 дан то суюқ ҳолатгача, ўртача сон молекуляр масса 394 дан 254 гача камайиши кузатилди.

Эътиборли фактлардан бири шундаки, алкоголиз давомийлиги 900 мин. гача ортганда, тажрибаларнинг хатолик чегарасида, реакцион массадаги гидроксил гуруҳларнинг концентрацияси ўзгармади. Масалан, ИПЭТ:ДЭГ=1:0,72 эл.занжир моль/моль нисбат учун тизимдаги гидроксил гуруҳлар микдори 8,7-9,2% оралиғида қолади.

ДЭГнинг микдори 1,8 молга ИПЭТнинг 1 моль эл.занжирига нисбатан ортиши билан гидроксил гуруҳларининг ўзгариш қонуниятларида ўзгариш кузатилмади, фақат тизимдаги гидроксил гуруҳлар концентрацияси 14,5 дан 14,9% га ортди. ДЭГ:ИПЭТ моль нисбатини 4:1 га моль/моль эл.занжирга ортиши гидроксил гуруҳлар микдорини 21,0-21,2% гача кўтарилишига олиб келди.

Алкоголиз бу деструктив жараёнدير. Шу сабабли реакция маҳсулотлари паст молекулали олигомерлардан иборат. Шунинг учун ДЭГ микдорини ИПЭТнинг 1 моль эл.занжирига нисбатан 0,72 дан 4,0 молга ортиши билан, ўртача сон молекуляр масса 434 дан 310 гача (ДЭГни микдори 0,7 моль бўлганда) ва 300 дан 170 гача (ДЭГ ни микдори 4 моль) камайганлиги кузатилади.

Шуниси эътиборлики, ДЭГнинг микдори, ИПЭТнинг тўла парачаланишга етарли бўлганда ўртача сон молекуляр масса (M_n) камайиши маълум бир қийматдан сўнг ўзгармай қолди. Бу шундан далолат берадики, алкоголиз мумкин бўлган энг кичик тизим, яъни бис(2-гидроксиэтокси)терефталат ҳосил бўлиши билан тамом бўлади.

Келтирилган маълумотлар шундан далолат берадики, жараён давомийлигининг ўзгариши билан деструкцияловчи агентнинг турли микдорларида алкоголизнинг умумий қонуниятлари ўзгармаяпти. Умумийлик шундаки, оз микдорда диол қўшилишининг ўзи, алкоголиз маҳсулотларининг молекуляр массасини, суюқланиш ҳароратини кескин камайишига олиб келган ҳолда тизим ҳоссаларининг ўзгаришида чегаравий қийматлар мавжудлигидир.

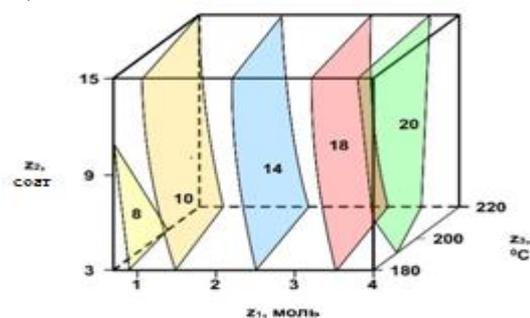
Олиб борилган ҳисоблар ва тадқиқотлар шуни кўрсатадики, математик модел ва экспериментлар натижасида олинган қийматлар ўртасидаги фарқ 5% ошмайди (3-Жадвал). 3-Жадвалда келтирилган натижалар олинган моделни амалий мослигини тасдиқлайди.

Ўрганилаётган моделнинг ҳоссаларини олдиндан айтиш жадвали

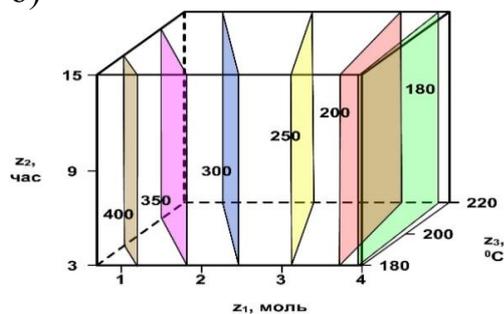
| Параметрлар | Белгиланиши | Тажриба натижалари | | | | | | | |
|-------------------------------------|-------------|--------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Чиқиш омилларини таббий белги | z_1 | 0,7 | 2 | 3 | 0,7 | 0,7 | 4,0 | 3,5 | 0,7 |
| | z_2 | 3 | 6 | 6 | 3 | 10 | 10 | 6 | 3 |
| | z_3 | 190 | 220 | 220 | 210 | 220 | 220 | 220 | 200 |
| Математик модел бўйича кўрсаткичи | y_1 | 7,5 | 13,9 | 17,7 | 8,3 | 9,2 | 21,6 | 19,6 | 7,9 |
| | y_2 | 409 | 264 | 219 | 351 | 321 | 173 | 196 | 380 |
| | y_3 | 3 | 4,71 | 5,5 | 3,44 | 3,6 | 6,35 | 5,94 | 3,2 |
| | y_4 | 512 | 340 | 297 | 453 | 359 | 218 | 276 | 482 |
| Лаборатория тадқиқотлари натижалари | y_1 | 7,8 | 14,6 | 18,3 | 8,4 | 8,8 | 20,9 | 19,8 | 8,1 |
| | y_2 | 410 | 252 | 209 | 362 | 328 | 172 | 192 | 382 |
| | y_3 | 3,1 | 4,85 | 5,4 | 3,6 | 3,7 | 6,65 | 5,8 | 3,35 |
| | y_4 | 505 | 326 | 286 | 447 | 358 | 212 | 270 | 476 |
| Чеклани, % | y_1 | -4 | -5 | -3,4 | -1,2 | 4,3 | 3,2 | -1 | -2,5 |
| | y_2 | -0,2 | 4,5 | 4,6 | -3,1 | -2,2 | 0,6 | 2 | -0,5 |
| | y_3 | -3,3 | -3 | 1,8 | -4,7 | -2,8 | -4,7 | 2,4 | -4,7 |
| | y_4 | 1,4 | 4,1 | 3,7 | 1,3 | 0,3 | 2,8 | 2,2 | 1,2 |

(1) тенгламалар асосида куб-сплайн кўринишидаги чиқиш сиртининг изопараметрик диаграммаси қурилди (расм. 1).

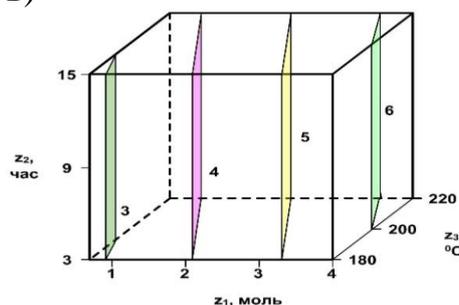
а)



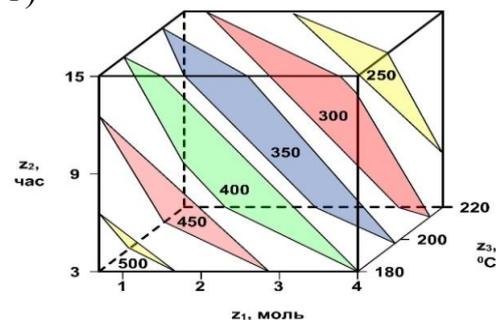
б)



в)



г)



Расм. 1. Иккиламчи полиэтилентерфталатнинг диэтиленгликол билан алкоголиз маҳсулотларининг гидроксил сони (а), эфир сони (б), кислота сони (в) ва молекуляр масса (г) чиқиш сиртининг изопараметрик диаграммаси.

Шу билан бир қаторда бизнинг тадқиқотларимиз натижасига кўра алкоголиз натижасида ҳосил бўлган гидроксилсақловчи полиэфирполиолларнинг таркиби, тузилиши ва бинобарин хоссалари алкоголизлашни олиб бориш шароитига боғлиқ.

Шу сабабли ИПЭТАМнинг таркиби ва тузилишини фракциялаш, ҳамда паст молекулали гликолларни вакуум остида ҳайдаш йўли билан ўрганилди. Алкоголиз жараёнида ҳосил бўлган гидроксилсақловчи полиэфирполиолларнинг тизимини ўрганиш учун паст молекулали диоллар ва олигомерлар ИПЭТАМ:сув=1:2.5 мас.к/мас.к. нисбатида олинган ҳарорати $90\pm 2^\circ\text{C}$ бўлган қайноқ сув билан ювиб ажратиб олинди. Алкоголиз маҳсулотларининг эриган қисми иссиқ ҳолда эрмаган қисмидан филтрлаб ажратилди. Эрмаган қисми $60-65^\circ\text{C}$ ҳароратда абсолют қуруқ ҳолигача вакуум остида қуритилди.

Бунда алкоголизлаш давомийлиги 120 дан 900 минутгача ортганда ювилган алкоголиз маҳсулотларида гидроксил гуруҳлар миқдори 8,0% гача ортди, кислота сони 1,4 мгКОН/г гача, эфир сони 370 мгКОН/г гача, суюқланиш ҳарорати 103°C гача ва молекуляр масса 545 гача камайди.

Алкоголизлаш учун олинган ДЭГнинг миқдори ортиши билан сувда эрувчан фракцияларнинг миқдорининг ортиши кузатилди. Масалан, ИПЭТ:ДЭГ нисбати 1:0,72, 1:1,8, 1:4 моль эл.занжир/молга ўзгарганда қайноқ сувда эрмаган фракция миқдори 93,96% дан 1,57% гача камаяди. Бу шуни кўрсатадики, қайноқ сув билан ювиш жараёнида асосан ИПЭТ таркибидаги қуйи молекуляр бирикмалар ювилиб чиқаяпти. Шунинг учун алкоголизлаш жараёнида ҳосил бўлаётган гидроксилсақловчи полиэфирполиолларнинг таркиби ва структурасини тўла ўрганиш учун уларни таркибидаги қуйи ҳароратда қайновчи гликолларни вакуумда (80-40 мм.сим.уст.) $110-145^\circ\text{C}$ оралиғида ҳайдаб олинди.

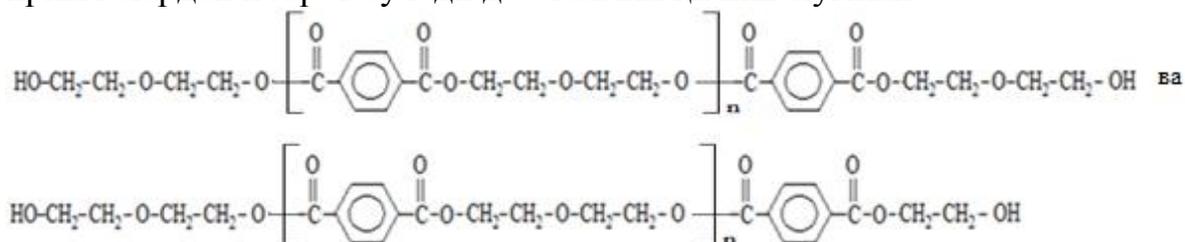
Бунда ИПЭТ:ДЭГ=1:0,7 моль эл.звено/моль нисбатда олинган алкоголиз маҳсулотларида қуйи молекуляр ҳайдалувчан бирикмалар миқдори кам бўлгани учун 1,0:1,8 ва 1,0:4,0 нисбатларда олинган алкоголиз маҳсулотлари ўрганилди. Бунда алкоголиз учун олинган ДЭГ миқдори ИПЭТнинг 1 моль эл.занжирига нисбатан 1,8 дан 4,0 молгача ортганда ҳайдалмайдиган қолдиқ миқдори 77,0 дан 52,8% гача камаяди. Мос равишда ҳайдашдан кейин қолган олигомерларнинг молекуляр массаси 375 дан 310 гача камайиб, улардаги гидроксил гуруҳлар концентрацияси 9,3 дан 10,3% гача ортди. Ҳайдашдан кейин қолган маҳсулотларнинг агрегат ҳолати енгил суюқланадиган бирикмалардан (алкоголизлаш вақти 8 соатгача) суюқ моддалар ҳолигача ўзгарди (алкоголизлаш вақти 8 соатдан юқори).

Алкоголизлаш давомийлигини узайиши билан ҳосил бўлган макромолекула бўлақларида гидроксил гуруҳлар концентрациясининг ортиши кузатилади. Бу ўз навбатида тадқиқ қилинган шароитларда молекуляр масса ортишига олиб келувчи поликонденсация реакциясини истисно қилишга имкон беради.

Юқорида келтирилган экспериментал натижалар асосида, ИПЭТ:ДЭГ=1:1 моль эл.занжир/ моль қиймати 1 дан катта бўлганда (ДЭГ

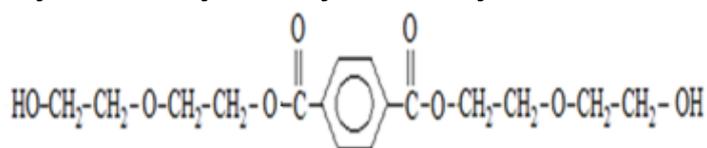
миқдори стехиометриктан кам) алкоголиз маҳсулотлари асосан нисбатан юқори молекуляр массали полиэфирполиоллар ва бу нисбат 1 дан кичик бўлганда (ДЭГ миқдори стехиометриктан катта) куйи массали полиэфирполиоллар, этиленгликол, диэтиленгликоллар аралашмасидан иборат бўлади деган хулосага келиш мумкин.

Демак ИПЭТ алкоголиз маҳсулотлари куйидаги структурага эга бўлган бирикмалардан иборат бўлади деб тахмин қилиш мумкин:



Бу ерда n- ИПЭТ:ДЭГ нисбатига боғлиқ ва ДЭГни миқдори камайиши билан унинг қиймати ортади.

Бундан ташқари алкоголиз маҳсулоти таркибида эркин этиленгликол ва диэтиленгликолларнинг нисбати ўзгарувчандир. Алкоголиз учун олинган ДЭГ миқдорининг ортиши билан якуний аралашмада ЭГ миқдори камаяди. Алкоголизлашнинг якуний маҳсулоти куйидаги тузилишидаги



бис(2-гидроксиэтокси)терефталатдир (БГЭТФ).

Келтирилган ИПЭТнинг алкоголиз механизми ва ҳосил бўлган бирикмаларнинг структурасини тўғрилиги ИҚ-ва ПМР-спектроскопия усуллари билан тадқиқот қилиш натижасида ўз тасдиғини топди.

Ювиб тозаланмаган ИПЭТ:ДЭГларни нисбати 1:0,72 моль эл.занжир/моль олингандаги алкоголиз маҳсулотининг ИҚ спектрларида 3419cm^{-1} да гидроксил гуруҳларнинг, 2967cm^{-1} да метилен гуруҳларнинг, $1715, 1270\text{cm}^{-1}$ да карбонил, мураккаб эфир гуруҳларнинг, 1132cm^{-1} да икки ўриндошли ароматик ҳалқа, $1578, 1506, 715\text{cm}^{-1}$ да ароматик ҳалқа, $1129, 1075\text{cm}^{-1}$ да ацетат гуруҳларининг, 1020cm^{-1} да бирламчи гидроксил гуруҳларнинг ютилиш спектр чизиқлари мавжуд. $2967, 1471, 1455, 1373, 1344, 974, 873\text{cm}^{-1}$ ўтказиш спектр чизиқларининг борлиги алкоголиз маҳсулотининг аморф-кристалл тизимга эга эканлигидан далолат беради.

Ювиб тозаланган алкоголиз маҳсулотларининг ИҚ спектрларида гидроксил, метилен гуруҳларининг ўтказиш чизиқлари тезкор (интенсив)лигининг камайиши, $1715, 1270\text{cm}^{-1}$ даги мураккаб эфир гуруҳларнинг ўтказиш спектр чизиқларининг торайиши ва кичрайиши кузатилади. Ювилган ва ювилмаган алкоголиз маҳсулотлари ИҚ-спектрларидаги бу ўзгаришлар ювилиш жараёнида алкоголиз маҳсулотлари таркибидаги эрувчан куйи молекуляр массали олигомерлар, ЭГ ва ДЭГларни

чиқариб юборилишидан далолат беради.

Ювилган алкоголиз маҳсулотларининг ИҚ спектрларида –С-О-С- гуруҳларига хос ўзказиш спектр чизиғининг бўлиши, деструкцияловчи агент ДЭГ ни яқуний маҳсулот таркибига киришидан далолат беради.

ИПЭТ:ДЭГ нисбати 1:1,8; 1:4 моль эл.занжир/молларда олинган алкоголиз маҳсулотларини ИҚ-спектрларида ҳам шунга ўхшаш ўзгаришлар кузатилади.

Ювилмаган алкоголиз маҳсулотларининг ПМР-спектрида 3,38 м.д. да гликолни (ЭГдаги) $\text{СН}_2\text{-О-}$ гуруҳининг протонларининг, 3,5 м.д. ва 4,5 м.д. да ДЭГдаги $\text{-СН}_2\text{-О-}$ гуруҳининг протонлари, 4,3 м.д. да макрозанжир бўлакларига ЭГ, 4,8 м.д. да гидроксил гуруҳининг протонлари, 7,8 м.д. диэтиленгликол қолдиқли занжирдаги ароматик ҳалқа – мураккаб эфир гуруҳчали қолдиқ – диэтиленгликол қолдиғи, 7,9 м.д. да этиленгликол қолдиқли занжирдаги ароматик ҳалқа – мураккаб эфир гуруҳчали қолдиқ – диэтиленгликол қолдиғи, 8,05 м.д. этиленгликол қолдиқли – мураккаб эфир гуруҳчали қолдиқ – этиленгликол қолдиқларининг протонлари мавжудлиги аниқланди. Ювилгандан сўнг ПМР-спектрларда 3,3 м.д. ва 3,45 м.д. да ЭГ га тегишли $\text{-СН}_2\text{-О-}$ протон сигналларини йўқолиши, 3,45 м.д. даги гликолларга (ЭГ ва ДЭГ) таълуқли протонларнинг жадаллашуви камайиб, уларни кучсиз сигналлар (3,5 м.д. га) томонига силжиши, 4,3 м.д. ва 4,5 м.д. да макрозанжирдаги ДЭГ бўлакларига таълуқли протонларлар 4,4 м.д. протон сигналлар кўринишида янада жадал ҳолатда намоён бўлиши кузатилди.

ДЭГни кўп миқдорида БГЭТФ ҳосил бўлишини бу моддани ЭГ ва терефтал кислотасидан қарши синтез йўли билан синтез қилиб тасдиқланди. БГЭТФ ва қарши синтез маҳсулотларининг ИҚ- ва ПМР-спектрларининг бир бирига тўла мос келиши юқорида айтилган мулоҳазаларни тасдиқлайди.

Шундай қилиб, ИПЭТ ни ДЭГ билан алкоголизлаш жараёни ҳар томонлама ўрганилиб, тизимли тадқиқ қилиш натижасида гидроксил гуруҳини сақловчи мураккаб олигоэфирларнинг хилма-хиллиги синтез қилинди.

Жараённинг технологик шароитларини ўзгартириш йўли билан уларнинг физик-кимёвий хоссаларини ростлаш имкони кўрсатилди. Бу хоссалари олдиндан белгиланган гидроксил гуруҳи сақловчи олигоэфирлар синтез қилиш имконини беради. Бинобарин алкоголиз маҳсулотларининг молекуляр массасини, таркибини ўзгартириш йўли билан у ёки бу полимерларнинг, масалан аввалдан хоссалари белгиланган тўйинмаган полиэфирларни синтез қилиш истиқболларини очиб беради. Ҳақиқатдан ҳам ИПЭТАМ (иккиламчи ПЭТ алкоголиз маҳсулотлари)нинг молекуляр массаси ва таркиби улар асосида олинган тўйинмаган полиэфирларнинг физик-кимёвий хоссаларига сезиларли таъсир кўрсатади.

Алкоголиз маҳсулотлари асосида тўйинмаган полиэфирлар синтез қилишнинг умумий жиҳатларидан бири, бу ИПЭТ алкоголизлаш давомийлигининг ортиши билан ИПЭТ қолдиқларидан иборат занжир бўлагининг узунлигини қисқариши ҳисобига тўйинмаган полиэфирлар таркибида мураккаб эфир гуруҳлари миқдори камайиб, қўшбоғларнинг

концентрациясининг ортишидир.

4-Жадвал

Алкоголиз маҳсулоти олишнинг технологик шароитларини улар асосида олинган тўйинмаган полиэфирларнинг физик-кимёвий ҳоссаларига таъсири

| Кўрсаткичлар ТПФ* | Алкоголиз маҳсулоти олинган нисбат, эл.занжир моль/моль | | | | | | | | |
|----------------------------|---|------|------|----------------|------|------|--------------|------|------|
| | ИПЭТ:ДЭГ=1:0,72 | | | ИПЭТ:ДЭГ=1:1,8 | | | ИПЭТ:ДЭГ=1:4 | | |
| | Давомийлик, соат | | | | | | | | |
| | 3 | 6 | 15 | 3 | 6 | 15 | 3 | 6 | 15 |
| Гидроксил сони, мгКОН/г | 24,0 | 24,0 | 28,8 | 32,0 | 35,0 | 35,6 | 47,7 | 48,2 | 48,5 |
| Кислота сони, мгКОН/г | 23,2 | 22,5 | 21,8 | 35,0 | 32,0 | 32,2 | 43,5 | 42,4 | 42,0 |
| Эфир сони, мгКОН/г | 543 | 510 | 467 | 542 | 509 | 493 | 560 | 540 | 535 |
| Ўртача сон молекуляр масса | 2435 | 2350 | 1390 | 1600 | 1600 | 1580 | 1260 | 1160 | 1150 |
| Бром сони, г/100г | 7,7 | 6,7 | 11,3 | 9,8 | 9,8 | 10,0 | 9,29 | 13,6 | 13,7 |

*Изоҳ: Тўйинмаган полиэфир олиш шароитлари: ҳарорати – 220°C; давомийлиги – 1,5 соат.

Бунда ҳосил бўлган тўйинмаган полиэфирларнинг ўртача сон молекуляр массасининг камайиши макромолекулаларнинг кўшбоғ билан тўйинишидан далолат беради. Бу ДЭГнинг моллар миқдорини ортиши билан алкоголизланган ИПЭТАМ макромолекула парчалари ўлчамларининг кичрайиши билан боғлиқдир (M_n 394 дан 245 гача камаяди).

Тўйинмаган полиэфирларнинг физик-кимёвий ҳоссаларининг шундай ўзгаришини ИПЭТни алкоголизлаш вақтини 15 соатгача узайтирилганида кузатиш мумкин.

5-Жадвал

ИПЭТ алкоголиз маҳсулотларининг физик-кимёвий ҳоссалари

| Алкоголиз маҳсулотининг номи | Гидроксил сони, мгКОН/г | Кислота сони, мгКОН/г | Эфир сони, мгКОН/г | Суюқла-ниш ҳарорати, °C | Ўртача сон молекуляр масса (криоскопия бўйича) |
|------------------------------|-------------------------|-----------------------|--------------------|-------------------------|--|
| Маҳсулот-107 | 283,5 | 3,8 | 365 | 108 | 380-420 |
| Маҳсулот-118 | 478,5 | 4,6 | 262 | 81 | 300-320 |
| Маҳсулот-140 | 686,4 | 6,7 | 173 | Қовушқоқ суюқлик | 230-250 |

Олиб борилган тадқиқотлар натижасида тўйинмаган полиэфир олиш учун ҳарорат 220°, давомийлик 6 соат, ИПЭТ:ДЭГ=1:0,72, 1:1,8, 1:4,0

эл.занжир моль/моль шароитларида олинган ИПЭТАМларни асос қилиб олинди. Бу олигомерларга шартли равишда Маҳсулот-107, Маҳсулот-118 ва Маҳсулот-140 деб ном берилди. Уларнинг асосий физик-кимёвий кўрсаткичлари 5 жадвалда келтирилган.

Кўйилган якуний мақсад ва ўтказилган адабий манбалар шархидан келиб чиқиб кейинги тадқиқотлар алкоғолиз маҳсулотларидан тўйинмаган полиэфирлар синтез қилиш шароитларини оптималлаштиришга қаратилди.

Маҳсулот-107ни малеин ангидриди (МА) билан таъсирланиш давомийлигини 2 соатгача ўзгартирилганда якуний маҳсулотнинг гидроксил сони 225 дан 12,5 мгКОН/г, кислота сони 225 дан 11,2 мгКОН/г гача камайиши, эфир сонини 293 дан 523 мгКОН/г, ўртача сон молекуляр массани 250 дан 4700 гача ортиши кузатилди. Бунда реакциянинг қуйи молекулали маҳсулоти сувнинг миқдори 8,6 млн.ни ташкил қилди. Шунини айтиб ўтиш жоизки, жараённинг ўрталарига келиб карбоксил гуруҳларнинг сарфи гидроксил гуруҳларниқидан тезроқ содир бўлиши кузатилди. Бу тизимда турли реакцион фаолликка эга бўлган гидроксил гуруҳлар мавжудлигига ишора қилади.

Поликонденсациялашнинг блок механизмида малеин ангидрид реакцион фаоллиги юқориқроқ бўлган қуйи молекуляр массали диоллар (ЭГ ва ДЭГ) билан нордон эфирлар ҳосил қилади ва улар жараённинг қуйироқ босқичида фаоллиги камроқ бўлган полиэфирполиоллар билан таъсирлашишади. Бу механизмда охир оқибатда функционал гуруҳларнинг эквивалент сарфи кузатилади.

Маҳсулот-118 ва маҳсулот-140лар билан малеин ангидридининг поликонденсацияланиш ҳолида ҳам тўйинмаган полиэфирларнинг ҳоссаларини ўзгариши шу тарзда кузатилади.

Маҳсулот-107, Маҳсулот-118, Маҳсулот-140 қаторида улар асосидаги тўйинмаган полиэфирларда занжир учларидаги функционал гуруҳлар, мураккаб эфир гуруҳларининг концентрацияси ортади, ўртача сон молекуляр масса камаяди. 2 соат конденсация қилинганда сўнг қуйидаги ҳоссали тўйинмаган полиэфирлар ҳосил бўлди:

Маҳсулот-107 асосида: M_n -4700, гидроксил сони 12,5 мгКОН/г, кислота сони 12,5 мгКОН/г, эфир сони – 523 мгКОН/г;

Маҳсулот-118 асосида: M_n -3300, гидроксил сони 17,0 мгКОН/г, кислота сони 17,5 мгКОН/г, эфир сони – 558 мгКОН/г;

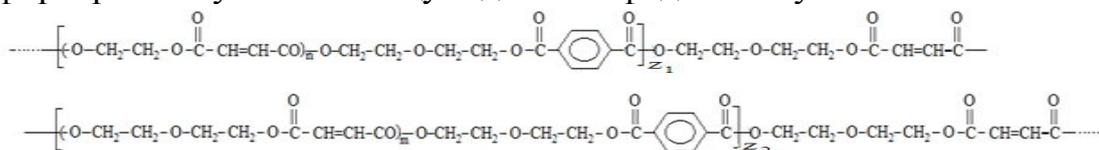
Маҳсулот-140 асосида: M_n -2600, гидроксил сони 21,1 мгКОН/г, кислота сони 21,2 мгКОН/г, эфир сони – 570 мгКОН/г.

Келтирилганларга асосланиб, синтез шароитига қараб кенг ҳоссали полиэфирлар олиш мумкин деган ҳулоса қилиш мумкин. Бу қўйилган вазифаларга қараб, тўйинмаган полиэфирларнинг хилма хиллигини яратиш имконини беради.

Дастлабки моддаларнинг молекуляр нисбати тўйинмаган полиэфирларнинг физик-кимёвий ҳоссаларига сезиларли таъсир кўсатади. Шунини айтиб ўтиш керакки, ИПЭТАМ:малеин ангидрид (МА) стехиометрик нисбатида олинганда тўйинмаган полиэфирларнинг молекуляр массаси, эфир

сони каби кўрсаткичлари максимумдан, ажралиб чиққан сув миқдори минимумдан ўтади. Бунда бу кўрсаткичларнинг қийматлари Маҳсулот-107 дан Маҳсулот-140 асосидаги тўйинмаган полиэфирларга ўтганда ўзгаради.

Олиб борилган тадқиқотлар асосида синтез қилинган тўйинмаган полиэфирларнинг тузилишини кўйидагича ифодалаш мумкин:



Тўйинмаган полиэфирларнинг тузилиши кимёвий таҳлил усуллари билан ташқари ИҚ- ва ПМР-спектроскопия усуллари билан ҳам аниқланди.

ИПЭТ асосида тўйинмаган полиэфирлар яратиш тадқиқотлари натижаси бўйича шуни айтиб ўтиш мумкинки, уларнинг физик-кимёвий хоссаларини белгилаб берувчи асосий кўрсаткич – бу ИПЭТАМнинг молекуляр массаси ва унинг таркибидаги эркин ЭГ ва ДЭГ дир. ИПЭТАМ молекуляр массасининг камайиши билан тўйинмаган полиэфир таркиби кўш боғлар билан бойиши кўрсатилди.

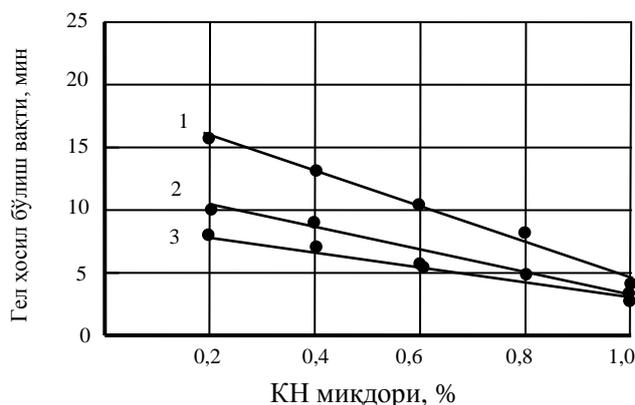
Кейинги тадқиқотлар тўйинмаган полиэфирларнинг тўрсимон полимерларга ўтиш шароитларини ўрганишга йўналтирилди. Бунда сомономер қотирувчи сифатида тўйинмаган полиэфирлар учун анъанавий қотирувчи бўлган стиролдан фойдаландик. Қотирувчи тизим сифатида метилэтилкетон пероксид ва кобальт нафтенати ишлатилди. Қотириш жараёни гель ҳосил бўлиш вақти, гель-фракция чиқиши, термомеханик таҳлил усуллари билан, ҳамда қотирилган намуналарнинг физик-механик хоссаларини аниқлаш йўли билан назорат қилинди. Дастлабки тадқиқотлар тўйинмаган полиэфирларнинг 60-%ли эритмасида олиб борилди.

Кобальт нафтенатининг стиролдаги 1%ли эритмасининг миқдори 0,2 дан 1,0% гача ортиши (расм 2) Маҳсулот-107 асосидаги тўйинмаган полиэфирнинг гель ҳосил бўлиш вақтини 16,0 дан 4,0 мин.га, Маҳсулот-118 асосидаги тўйинмаган полиэфирнинг гель ҳосил бўлиш вақтини 10,0 дан 3,0 мин.га, Маҳсулот-140 асосидаги тўйинмаган полиэфирнинг гель ҳосил бўлиш вақтини 8,5 дан 3,0 мин.га қисқартирди.

Маҳсулот-107, Маҳсулот-118, Маҳсулот-140лардан олинган тўйинмаган полиэфирлар қаторида гель ҳосил бўлиш вақти камаяди, яъни тўрсимон полимер ҳосил бўлиш жараёни тезлашади. Бу ўз навбатида Маҳсулот-107 асосида олинган тўйинмаган полиэфирдан, Маҳсулот-118 ва Маҳсулот-140лар асосидаги тўйинмаган полиэфирлар таркибидаги кўш боғлар концентрациясининг ортиши билан боғлиқдир.

Шуни айтиш керакки, икки сутка давомида қотирилган тўйинмаган полиэфирларда гель-фракция чиқиши 84% (Маҳсулот-107 асосидаги қатрон) ва 91,5% (Маҳсулот-140 асосидаги қатрон) га тенг. Қотириш давомийлиги 30 суткага оширилганда гель-фракциянинг чиқиши Маҳсулот-107, Маҳсулот-118, Маҳсулот-140 асосидаги тўйинмаган полиэфирлар учун мос равишда 90,0, 93,0, 96,0 % га ўсди. Келтирилган маълумотлар ИПЭТ ни алкоголизлаш

жараёнини бошқариш ҳисобига тўйинмаган полиэфирларнинг қотиш жараёнини ростлаш имкониятлари туғилишидан далолат беради.



Расм. 2 Тўйинмаган полиэфирлар гел ҳосил бўлиш вақтининг кобальт нафтенати эритмасининг концентрациясига боғлиқлик графиги (ГОСТ 22181-91 асосида). Тўйинмаган полиэфирлар синтез қилинган: 1-маҳсулот 107; 2-маҳсулот 118; 3-маҳсулот 140 асосида. МЭКП миқдори – 1,5%; ТПЭ синтез қилиш шароити: ҳарорат – 220°C, давомийлиги – 1,5 соат.

Хона ҳароратида қотирилган тўйинмаган полиэфирларнинг чокланиш зичлигини термомеханик усулида ўрганилди. Маҳсулот-107 асосида олинган тўйинмаган полиэфирлардан икки сутка давомида қотириб олинган намуналар 40-70°C да юмшай бошлайдилар ва юқори эластикликни намоён қиладилар. Тезлатгич кобальт нафтенатнинг концентрациясига қараб 80-180°C ҳарорат оралиғида тўйинмаган полиэфирларнинг чокланиш даражаси ортади. Бу намуналарнинг нисбий деформацияланишини камайишига сабаб бўлади. Ҳарорат 200°Cдан бошлаб намуналарда деформацияланиш йўқолади. Қотириш учун олинган кобальт нафтенатнинг концентрацияси ортиши билан тўйинмаган полиэфирнинг чокланиш ҳолатига ўтиш ҳарорати пасаяди, юқори эластик плато йўқолади. Қотиш давомийлиги 8 суткага узайтирилганда чокланиш даражаси ортади, физик ҳолатлардаги деформация қийматлари камаяди. Аниқланган қонуниятлар Маҳсулот-118, Маҳсулот-140 асосидаги полиэфирлар учун ҳам характерлидир.

Шундай қилиб ИПЭТАМ нинг молекуляр массасини, функционалиги, ОН:СООН нисбатларини бошқариш билан макромолекуласи таркибидаги кўш боғлар сони турлича бўлган тўйинмаган полиэфирлар синтез қилиш имкони пайдо бўлди. Бу ўз навбатида тўйинмаган полиэфирларнинг чокланиш тезлиги ва зичлигини керакли йўналишда ростлаш имконини беради.

Олиб борилган тадқиқотлар, хоссалари 6 жадвалда келтирилган умумий мақсадли учун тўйинмаган полиэфирлар ишлаб чиқиш имконини берди.

6-жадвалдан кўриниб турибдики, ИПЭТАМлари асосида ишлаб чиқилган тўйинмаган полиэфирлар иссиққа бардошлилиги, қаттиқлиги ва эгилишга мустаҳкамлиги каби кўрсаткичлари бўйича саноатда умумий мақсадлар учун қўлланиладиган ПН-1, ПН-3, ПН-15 маркали тўйинмаган

полиэфирлардан яхшидир. Бунга сабаб ИПЭТ асосидаги тўйинмаган полиэфирлар таркибида ароматик ҳалқаларнинг мавжудлигидир.

6-Жадвал

Синтез қилинган ва саноатда қўлланиладиган умумий мақсадлар учун мўлжалланган тўйинмаган полиэфирларнинг физик-механик ҳоссалари

| Кўрсаткичлар | Асосида синтез қилинган | | | Саноат намуналари | | |
|--|-------------------------|-----------------|--------------------------------------|-------------------|-----------|-----------|
| | Маҳсулот 107 | Маҳсулот 118 | Маҳсулот 140 | ПН-1 | ПН-3 | ПН-15 |
| Зичлик, кг/м ³ | 1220-1280 | 1230-1283 | 1210-1346 | 1210-1250 | 1220-1250 | 1110-1300 |
| Эгилишдаги узилиш кучланиши, МПа | 202-235 | 142-197 | 161-213 | 70-100 | 70-100 | 80-100 |
| Зарбий ковушқоқлик, кДж/м ² | 5,8-6,5 | 6,2-6,9 | 4,6-5,4 | 6-12 | 7-11 | 7-11 |
| Вика бўйича иссиққа бардошлилик, °С | 175- >200 | 175- >200 | 160/5*- 195/5* 200/1 дан юқори | 85-120 | 170-190 | 130-140 |
| Бринелл бўйича қаттиқлик, МПа | 168-179,2 | 185-205 | 187-218 | 120-180 | 120-170 | 160-200 |

* Вика бўйича иссиққа бардошлилик 175/1 – бу, 1 кгс кучланишида иссиққа бардошлилик 175°Сга тенг; 160/5 – бу, 5 кгс кучланишида иссиққа бардошлилик 160°Сга тенг. Ушбу намуналарни иссиққа бардошлилик кўрсаткичи 5 кгс кучланишда аниқланган, чунки 1 кгс кучланишда аниқланганда намуналар 200°С ва ундан ортиқ ҳароратда деформацияга учрамайди

Тўйинмаган полиэфирларнинг тузилиши ва ҳоссаларини ўзгартириш имкониятлари уларнинг қўлланилиш соҳаларини кенгайтириш имконини берди. Шу билан қўллашнинг ҳар бир соҳаси учун маълум ҳоссалар мажмуига эга бўлган тўйинмаган полиэфирлар маркаларини ишлаб чиқиш зарурлиги белгилаб берилди.

Диссертациянинг «**Полимер-композицион ва шишапластик қувурлар учун тўйинмаган полиэфирлар ишлаб чиқариш ва тадқиқи**» деб номланган учинчи бобида иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулотлари асосида полимер-композицион ва шишапластик қувурлар ишлаб чиқариш учун яроқли тўйинмаган полиэфир ишлаб чиқариш рецептурасини тузиш, саноатда миқёсида олиш ва қўллаш натижалари келтирилган.

Ўзбекистон Республикасида МЧЖ «Asia pipe plast» да (собик «ХОБАС ТАПО» ҚК) узоқ масофага ичимлик сувини етказиб бериш учун кварц куми билан тўлдирилган тўйинмаган полиэфирлар асосида полимер қувурлар ишлаб чиқарилади. Ишлаб чиқаришнинг асосий хом-ашёларидан бўлган тўйинмаган полиэфирлар бу корхонага импорт йўли билан олиб кирилади. Ишлаб чиқарилаётган қувурларнинг бир қисми четга экспорт қилинади.

Бу қувурларнинг каркаси сифатида «Body» маркали қатрон ишлатилади. Биз «Body» қатронининг ўрнига унга ҳоссалари бўйича ўхшаш

тўйинмаган полиэфирни ИПЭТ асосида олиш бўйича тажрибалар олиб бордик. ИПЭТАМ асосида «Body» катронига кўйилган талабларга мос келувчи турли хоссали тўйинмаган полиэфирлар олинди. Аммо бу тўйинмаган полиэфир асосида олинган қувурларнинг эластиклик модулининг қиймати «Body» катрони асосидаги қувурларникидан кичик чикди. Шу сабабли тўйинмаган полиэфирлар таркибига алифатик гуруҳлар киритиш зарурияти туғилди. Бу мақсадда тўйинмаган полиэфирлар олиш рецептурасига ЭГ ва пропиленгликол (ПГ) киритилди. Натижада оз миқдорда кўшилган бу диоллар ИПЭТАМ асосидаги тўйинмаган полиэфирларнинг деярли барча кўрсаткичларини яхшиланишига олиб келди. Лаборатория шароитида «Body» катрони талабларига мос келувчи тўйинмаган полиэфир синтез қилиш шароитлари аниқланди. Бу тўйинмаган полиэфир ишлаб чиқаришга технологик регламент ишлаб чиқилди ва унга асосан АЖ «UZKABEL» ҚҚда ярим саноат жиҳозида ПН-МА-02 маркасини олган тўйинмаган полиэфирнинг тажриба партияси ишлаб чиқилди. Олинган тўйинмаган полиэфир МЧЖ «Asia pipe plast» ҚҚга полимер-композицион қувурлар ишлаб чиқишга яроқлилигини баҳолаш учун берилди (7-жадвал).

7-Жадвал

МЧЖ «Asia pipe plast» ҚҚ да ПН-МА-02 маркали тўйинмаган полиэфирнинг синов натижалари

| № | Синов кўрсаткичлари | Тўйинмаган полиэфир | | | |
|------------------------------------|---|--|---|--|---|
| | | «Body» катронига сифат сертификати кўрсаткичлари | «Body» катронининг лаборатория шароитида аниқланган кўрсаткичлари | Лабораторияда синтез қилинган ПН-МА-02 катронининг кўрсаткичлари | ПН-МА-02 катронининг тажриба партиясининг кўрсаткичлари |
| 1 | Брукфильд бўйича ковушқоқлик, 23°C, МПа·с | 180-250 | 212 | 213 | 202 |
| 2 | Кислота сони, мгКОН/г | 17-22 | 19 | 21 | 18,2 |
| 3 | Гель ҳосил бўлиш вақти, мин. | 7-12 | 11 | 10 | 12 |
| 4 | Қизишнинг максимал ҳарорати, °С | 150-190 | 158 | 162 | 171 |
| 5 | Қизиш вақтининг давомийлиги, мин. | 15-30 | 27 | 27 | 30 |
| Қувурлар ҳалқасининг кўрсаткичлари | | | | | |
| 6 | Ҳалқа каттикли, МПа | Нормаланма йди | 0,788 | 0,869 | 0,931 |
| 7 | Эластиклик модули, МПа | ≥3000 | 3186 | 3124 | 3089 |
| 8 | Узилишдаги чўзилиш | ≥3,5 | 4,8 | 5,2 | 5,2 |

7-жадвалдан кўринадики, ИПЭТАМ асосидаги тўйинмаган полиэфирлар технологик ва эксплуатацион хоссалари бўйича полимер-композицион қувурлар ишлаб чиқариш талабларига жавоб беради.

8-Жадвал
ИПЭТАМ асосида ПН-МА-03 ва ПН-МА-03А ТПЭ маркаларини МЧЖ «МЕГА МЕВІКО» ҚҚда ишлатиладиган аналоглари билан физик-кимёвий ва физик-механик хусусиятларини солиштириш жадвали

| № | Кўрсаткичлар | 196 катронига сифат сертификати кўрсаткичлари | 196 катронини лаборатория шароитида аниқланган кўрсаткичлари | Лабораторияда синтез қилинган ПН-МА-03 катронининг кўрсаткичлари | «Uzbekel» ҚҚ да синтез қилинган ПН-МА-03 катронининг кўрсаткичлари | 196А катронига сифат сертификати кўрсаткичлари | 196А катронини лаборатория шароитида аниқланган кўрсаткичлари | Лабораторияда синтез қилинган ПН-МА-03А катронининг кўрсаткичлари | «Uzbekel» ҚҚ да синтез қилинган ПН-МА-03А катронининг кўрсаткичлари |
|---|---|---|--|--|--|--|---|---|---|
| 1 | Зичлик, кг/м ³ | 1119 | 1114 | 1122 | 1126 | 1120 | 1110 | 1118 | 1120 |
| 2 | Брукфильд бўйича ковушқоқлик, 23°С, мПа·с | 500-1000 | 898 | 910 | 920 | 250-500 | 420 | 465 | 465 |
| 3 | Курик колдик микдори, % | 68-75 | 70,2 | 70 | 69,5 | 63-68 | 68,5 | 66 | 65,5 |
| 4 | Гель хосил бўлиш вақти, мин. | 6-18 | 12 | 14 | 13,5 | 9-18 | 16 | 13 | 12,5 |
| 5 | Қизишнинг максимал харорати, °С | ≥120 | 128 | 134 | 132 | ≥130 | 137 | 138 | 137 |
| 6 | Қизиш вақтининг давомийлиги, мин. | 15-25 | 22 | 24 | 23,0 | 20-30 | 27 | 26,5 | 22,5 |
| 7 | Зарбий ковушқоқлик, кДж/м ² | Нормаланмайди | 4,7 | 4,9 | 5,02 | Нормаланмайди | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| 8 | Эгилишга бўлган мустахамлик, МПа | ≥100 | 99,5 | 101 | 103 | ≥100 | 92,5 | 102 | 99,8 |

Шунга ўхшаш тадқиқотлар МЧЖ «MEGA МEBIKO» ҚҚда ишлаб чиқарилаётган шишапластик қувурлар тайёрлашда қўлланиладиган 196, 196А маркали тўйинмаган полиэфирлар учун ҳам ИПЭТАМ асосида ўриндош қатронлар синтези бўйича олиб борилди.

Тўйинмаган полиэфирлар синтез қилиш рецептурасини, технологик факторларини, жараённинг босқиччилигини ўзгартириш ҳисобига, ҳамда синтез қилинган ва амалда қўлланилаётган тўйинмаган полиэфирлар тузилишини ИҚ-спектроскопия ёрдамида қиёсий ўрганиш натижасида ИПЭТАМ асосида тўйинмаган полиэфирларнинг иккита янги маркаси ишлаб чиқилди. Бу полиэфирларга ПН-МА-03, ПН-МА-03А маркалари берилди, уларни ишлаб чиқаришга технологик регламент ва маҳсулотга корхона стандарти ишлаб чиқилди. Бу қатронларнинг тажриба партиялари ишлаб чиқарилди (8-жадвал). Бу жадвалда қиёслаш учун МЧЖ «MEGA МEBIKO» ҚҚ да қўлланилаётган 196, 196А қатронларнинг ҳоссалари ҳам келтирилган.

8-Жадвалдан кўринадики, ишлаб чиқарилган ПН-МА-03 ва ПН-МА-03А қатронларнинг, шишапластик қувурларнинг ҳоссалари амалда қўлланилаётган шишапластик қувурларникидан қолишмайди, балки эгилишга мустаҳкамлик кўрсаткичи улардан юқоридир. Тажриба партиялар асосида ишлаб чиқарилган шишапластик қувурлар 48 соат қотирилиб, 20-25°Сда сақлангач, сувнинг 25 атм. гидростатик босимида чидаб берди.

Диссертациянинг «Технологик қисм» деб номланган тўртинчи **боби** ИПЭТАМ, ПН-МА-02, ПН-МА-03, ПН-МА-03А, композицион ва шишапластик қувурларни ишлаб чиқаришнинг технологик схемасини ишлаб чиқишга қаратилган.

ХУЛОСАЛАР

1. Иккиламчи полиэтилентерефталатни қайта ишлашнинг мақбул йўли уни кимёвий деструкциялаш, хусусан диоллар иштирокида алкоголизлаш эканлиги кўрсатилди.
2. Иккиламчи полиэтилентерефталат:гликолниги исталган нисбатида алкоголизлаш тўла кетганда якуний маҳсулот сифатида терефтал кислотасининг бисалкиленгликоллари ҳосил бўлиб, алкоголиз маҳсулотининг таркиби бисалкилентерефталатдан, турли молекуляр массали гидроксил сақловчи мураккаб полиэфирполиоллардан, эркин гликоллардан иборат бўлиши тақлиф этилди.
3. ИҚ-, ПМР-спектроскопия ва кимёвий анализ усуллари билан иккиламчи полиэтилентерефталатни гликоллар билан алкоголизлашнинг қонуниятлари ва механизми ўрганилди. Бу жараёнда этиленгликол фтал кислотасининг бисалкиленгликолларининг поликонденсацияланишининг маҳсули деган мавжуд фикрдан фарқли равишда, этиленгликол реакцион муҳитда уни макрозанжирда диэтиленгликол билан алмашилиши ҳисобига пайдо бўлиши кўрсатилди. Тўйинмаган полиэфирларнинг ҳосил бўлиши босқичма-босқич, яъни аввал этилен-, диэтиленгликолларнинг нордон

- эфирларини ҳосил бўлиши ва унинг кейинги босқичларда гидроксилсақловчи олигомер алкоголиз маҳсулотлари билан таъсирланиши аниқланди.
4. Иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулотлари асосида умумий мақсадлар учун тўйинмаган полиэфирларнинг ҳосил бўлишининг шароитлари ва қонуниятлари аниқланди. Тўйинмаган полиэфирларни тузилиши ва ҳоссаларига таъсир қилувчи омиллар ичида биринчиси бу алкоголиз маҳсулотининг молекуляр массаси, кейинги ўринларда эса унинг таркиби ва функционаллиги туриши кўрсатилди.
 5. Умум мақсадли тўйинмаган полиэфирларнинг ҳосил бўлиш қонуниятларини мақсадли қўллаб, таркибларни оптималлаштиришни олиб бориш натижасида аниқ қўлланилиш соҳалари учун тўйинмаган полиэфирларнинг махсус маркалари яратилди. Кўрсатилди, иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулотлари асосида олинган ПН-МА-02, ПН-МА-03, ПН-МА-03А маркали тўйинмаган полиэфирлар физик-кимёвий ва физик-механик ҳоссалари бўйича ўхшаш мақсадли четдан олиб келинаётган тўйинмаган полиэфирлардан қолишмайди, балки мустаҳкамлик ҳоссалари бўйича улардан устун туриши кўрсатилди.
 6. Иккиламчи полиэтилентерефталат асосида ишлаб чиқилган тўйинмаган полиэфирларнинг тузилиши саноатда қўлланилаётган четдан келтирилган «Body», 196, 196А маркали қатронларникига яқин бўлиб, тўйинмаган полиэфирларнинг макромолекуласи фтал кислота қолдиғини сақловчи занжирлар асосида қурилган. Бу ўз навбатида ишлаб чиқилган қатронларга юқори иссиқликка бардошлилик ва механик мустаҳкамликни таъминлаб берди.
 7. Тўйинмаган полиэфирларни қотиш жараёнлари экзотермик табиатга эга эканлиги ва унинг катталиги қатронлар таркибидаги алифатик гликоллар миқдорига ва алкоголиз маҳсулотининг молекуляр массасига боғлиқлиги кўрсатилди. Гликоллар миқдорини ортиши ва алкоголиз маҳсулотининг молекуляр массасини камайиши билан экзотермик самара қиймати ортиши аниқланди.
 8. Иккиламчи полиэтилентерефталатни гликоллар иштирокида алкоголизлашни систематик (тизимли) тадқиқ қилиш асосида, иккиламчи полиэтилентерефталатни диэтиленгликол билан алкоголиз жараёнининг кимёвий агент реакция муҳитида сақланиб қолган ҳоли учун математик модели ишлаб чиқилди. Модел бўйича ҳисобланган ва эксперимент натижасида олинган кўрсаткичлар ўртасидаги фарқ 5% ортмаслиги кўрсатилди.
 9. Тўйинмаган полиэфирлар ва иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз маҳсулотларини ишлаб чиқариш технологик регламентлари ва корхона стандартлари ишлаб чиқилди. Уларга асосланиб АЖ «Uzkabel» ҚК да ПН-МА-02, ПН-МА-03, ПН-МА-03А маркали тўйинмаган полиэфирларнинг синов партиялари олинди.

10. ПН-МА-02 маркали тўйинмаган полиэфир МЧЖ «Asia pipe plast» ҚҚда композицион қувурлар ишлаб чиқаришда «Body» маркали қатрон ўрнига, ПН-МА-03 ва ПН-МА-03А маркали тўйинмаган полиэфирлар МЧЖ «MEGA МЕВІКО» ҚҚда шишапластикли қувурлар ишлаб чиқаришда 196, 196А маркали қатронлар ўрнига тавсия этилди. ПН-МА-02, ПН-МА-03 ва ПН-МА-03А маркали қатронларнинг 1000 тоннасини саноатга жорий қилишдан кутилган иқтисодий самара мос равишда 12791000 ва 134587000 сўмни ташкил қилди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ
DSc.27.06.2017.Т.04.01. ПРИ ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-
ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

ЖУРАЕВ АСРОР БАХТИЁР ЎҒЛИ

**СОЗДАНИЕ НОВЫХ ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ ПРОДУКТОВ
АЛКОГОЛИЗА ВТОРИЧНОГО ПОЛИЭТИЛЕНТЕРЕФТАЛАТА**

02.00.14–Технология органических веществ и материалы на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ТЕХНИЧЕСКИХ НАУК (DSc)**

Ташкент-2017

Тема диссертации доктора наук (DSc) зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за B2017.1. DS/T2

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещён на веб-странице по адресу ik-kimyo.nuu.uz и информационно-образовательном портале «Ziynet» (www.ziynet.uz).

Научный консультант:

Магрупов Фархад Асадуллаевич
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты:

Сайфутдинов Рамзиддин Сайфутдинович
доктор технических наук, профессор

Икрамов Абдувахоб
Доктор технических наук, профессор

Мухамедиев Мухтар Ганиевич
Доктор химических наук, профессор

Ведущая организация:

Ташкентский Государственный Технический
Университет ГУП «Фан ва тараққиёт»

Защита диссертации состоится «__» _____ 2017 г. в «__» часов на заседании научного совета ДSc.27.06.2017.T.04.01. при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтахурский район, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-21; факс: (99871) 244-79-17; e-mail: tkti_info@edu.uz

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

Автореферат диссертации разослан «__» _____ 2017 года.

(протокол рассылки № _____ от «__» _____ 2017 г.).

С.М.Туробжонов

Председатель научного совета
по присуждению учёных степеней
д.т.н., профессор

А.С. Ибодуллаев

Учёный секретарь научного совета по присуждению
учёных степеней, д.т.н., профессор

Г. Рахмонбердиев

Председатель научного семинара при научном
совете по присуждению учёных степеней,
д.х.н. профессор

Введение (аннотация диссертации доктора наук (DSc))

Актуальность и востребованность темы диссертации. На сегодняшний день в мире объем производства полиэтилентерефталата возрос с 37,5 до 70,0 млн.тонн. 30% или 21,5 млн.тонн всего объема производства полиэтилентерефталата используются в производстве полимерных упаковочных материалов в виде бутылок. После использования этого количества полимерных изделий образуются такое же количество отходов. В этой связи, научно-исследовательские работы направленные на перевод их в полезные сырьевые ресурсы представляют определенный интерес¹.

После приобретения независимости в Республике осуществлены ряд мероприятий, направленных на развитие переработки местного сырья и повторной переработки отходов полимерных изделий в частности, организации производства новых полимеров, на которые имеются спрос отраслей промышленности. К числу таковых относится организация производства доступных и дешевых ненасыщенных полиэфиров специальных назначений, пригодных для полимерно-композиционных и стеклопластиковых труб. При этом проведены ряд научные работы по получению ненасыщенных полиэфиров из промышленных отходов и приготовления полимер композиционных материалов на их основе.

На сегодняшний день рациональная утилизация отходов полимеров и пластмасс в направлении разработки из них эффективных полимерно-композиционных материалов, получении из них изделий – это перспективное научное направление в которой плодотворно ведутся научно-исследовательские работы, позволяющие: разрабатывать полимер-полимерные смеси с комплексом эксплуатационных свойств; разработка наполненных полимерных материалов; нахождение оптимальных режимов, переработки путем глубокого изучения закономерностей процессов и выявления их механизмов; разработка технологий производства полимерных композиционных материалов на основе гидроксилсодержащих полиэфиров – продуктов алкоголиза отходов поликонденсационных полимеров.

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в постановлениях Президента Республики Узбекистан № ПП-1072 «О программе мер по реализации важнейших проектов по модернизации, техническому и технологическому перевооружению производств на 2009-2014 годы» от 12 марта 2009 года, № ПП-1442 «О приоритетах развития промышленности Республики Узбекистан в 2011-2015 годах» от 15 декабря 2010 г., № УП-4891 «Критический анализ производства и состава товаров (работ, услуг), углубление локализации производств направленных на импортозамещение» от 6 апреля 2017г. и № ПП-2915 «Правовые основы деятельности инспекции по контролю за образованием, сбором, хранением, перевозкой, утилизацией, повторной переработкой, захоронением, реализацией отходов при государственном комитете по экологии и охраны окружающей среды

¹ www.ey.com/ru/ru/idustries/oil; arpet.ru.

Республики Узбекистан» от 21 апреля 2017г., а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологии VII – «Химическая технология и нанотехнология».

Обзор зарубежных научных исследований по теме диссертации². Научные исследования, направленные на переработку вторичного полиэтилентерефталата, осуществляются в ведущих научных центрах и высших образовательных учреждениях мира, в том числе: University of South Florida (USA), University of California (USA), Technical University of Szczecin and Polymer Institute (Poland), Университете Франкфурта на-Майне (Германия), National Institute of Research and Department for Electrochemistry and Condensed Matter (Roumania), Киотском технологическом институте (Япония), Shanghai University (China), Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources and Department of Chemical Engineering, Yonsei University (J. Korea), SSBT's College of Engineering and Technology (India), Научно-исследовательском институте им. Карпова Л.Я., Российский химико-технологический университет; Казанском государственном технологическом университете; Кабардино-Балкарском государственном университете (Россия), Хмельницком национальном университете (Украина), Ташкентский Химико-технологический институт (Узбекистан), где ведутся исследования по физико-механическому и химическому методам переработки отходов этого полимера.

В результате исследований, проведенных в мире по переработке вторичного полиэтилентерефталата физико-механическими и химическими методами переработки, получены ряд научных результатов, в том числе: определены условия реакционной модификации вторичного полиэтилентерефталата (ОАО «Институт пластмассы», г.Москва), разработаны полиэтилентерефталатные композиции с улучшенными свойствами путем химической модификации (Институт химии высокомолекулярных соединений, г.Москва), разработана технология получения вспененных материалов из продуктов аминолиза вторичного полиэтилентерефталата (Amirkabir University of Technology, Иран); определены условия алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата различными спиртами (University of South Florida, США), разработаны условия синтеза ненасыщенных полиэфиров с использованием продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата (Yonsei University, Korea).

В мире по переработке вторичного полиэтилентерефталата особенно путем алкоголиза получение ненасыщенных полиэфиров общего назначения с применением, изучением их физико-химических свойств, технологических свойств по ряду приоритетных направлений проводятся исследования, в том

² Обзор международных научных исследований по теме диссертации: <https://www.arpet.ru/material/>; <https://www.infomine.ru/>; <https://www.mkgtu.ru/does/>; <https://scholarsresearchlibrary.com/archive.html>; <https://www.sciencedirect.com>; <https://www.dx.doi.org/>; <https://www.ajabs.org/> и других источников.

числе: алкоголиз вторичного полиэтилентерефталата спиртами; влияние природы катализатора и количества диэтиленгликоля на образование бисэтиленгликолтерефталата при алкоголизе вторичного полиэтилентерефталата этиленгликолем; синтез ненасыщенных полиэфиров и их структура; разработки наноконпозиций на основе ненасыщенных полиэфиров.

Степень изученности проблемы. Проводились объем исследования по химической переработке вторичного полиэтилентерефталата и в особенности по получению новых видов полимеров. В мире эти исследования продятся такими исследователями как, Awodi Y.W., Achilias Dimitris S., Nikolaidis Alexandros K., Peters R.H., Красильникова М.А., Стародубцева А.В., а в Азиатских странах R.K. Soni, Sadeghi Gity Mir Mohamad, A.S. Goje, Wakabayashi Natsumi, Kojima Tomohary, Raheem A.B., Adina Cata, Marinela Miclau, I.Ristic, S.Cakis, Bin Xiao, Li Ping Wang Sosuke Yosida, I.Duque-Inqunza, Студенец О.В., Мандзюком И.А., Цейтлиным Г.М., Микитаевым А.К., Артёменко С.Е., Порфирьевой С.В., Kicho-Walcrak-Ewa, U.R. Vaidya, V.M. Nadkarni, V. Pimpan Younghee Lee, Eunyong Kim, Jinkyung Kim, Dookyoo Jeong, Sunain Katoch, Mousa Ghaemy, K. Tahvildari, Думы В.Н., Аскарлова М.А., Рашидовой С.Ш., Негматова С.С., Абдурашидова Т.Р. и другими.

Разработана технология получения вспененных полимерных материалов путем аминолиза вторичного полиэтилентерефталата. Исследован процесс алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата многоатомными спиртами. Показана возможность использования продуктов алкоголиза для получения вспененных материалов. На основе продуктов алкоголиза синтезированы ненасыщенные полиэферы общего назначения. Изучено влияние соотношения вторичного и первичного полиэфиров на свойства полученных ненасыщенных полиэфиров. Показано влияние природы спиртовых составляющих на свойства ненасыщенных полиэфиров.

Наряду с вышеизложенными разработка ненасыщенных полиэфиров общего назначения на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата включает следующие задачи: изучение условий и механизма процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем; создание математической модели процесса алкоголиза с целью регулирования процесса в направлении получения продуктов алкоголиза с заранее заданными свойствами; установление зависимости физико-химических, технологических и эксплуатационных свойств ненасыщенных полиэфиров от природы и состава продуктов алкоголиза; с целью расширения областей использования разработка технологии производства ненасыщенных полиэфиров со специальными свойствами. Таким образом, разработка технологии производства доступных, дешевых ненасыщенных полиэфиров специального назначения для получения полимерно-композиционных и стеклопластиковых труб на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата является актуальной проблемой ждущего своего решения и безусловно представляет определенную научно-практическую ценность.

Связь темы диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация. Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ прикладных проектов Ташкентского химико-технологического института в рамках хоздоговора х/д № Я7-2013 с СП «Uzkabel» на тему «Разработка технологии получения ненасыщенной полиэфирной смолы» (2013 г.) и инновационного проекта ИОТ-2016-7-1 «Внедрение технологии производства ненасыщенных полиэфиров на основе продуктов алкоголиза полиэтилентерефталата, содержащих бытовые отходы».

Целью исследования является определение условия алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата и разработка технологии производства специальных марок ненасыщенных полиэфиров, на основе продуктов алкоголиза.

Задачи исследования:

- исследование закономерностей алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата, определением физико-химических свойств и составов продуктов;
- исследование структуры продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата;
- изучение закономерностей образования ненасыщенных полиэфиров общего назначения и специальных марок на основе различных продуктов алкоголиза;
- исследование перехода в шитое состояние ненасыщенных полиэфиров и определение их свойств;
- разработка технологии ненасыщенных полиэфиров общей и специальными свойствами на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата;
- разработка технологии получения композиционных и стеклопластиковых труб на основе ненасыщенных полиэфиров.

Объектами исследования являются вторичный полиэтилентерефталат, продукты алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата, ненасыщенные полиэфиры, полимерно-композиционные и стеклопластиковые трубы.

Предметом исследования являются алкоголиз вторичного полиэтилентерефталата, синтез ненасыщенных полиэфиров, получения технологии композиционных и стеклопластиковых труб.

Методы исследования. В диссертационной работе использованы химические, термохимические, термомеханические, ИК- и ПМР-спектроскопические исследования, а также методы математического моделирования. Кроме этого для определения физико-механических и технологических свойств исследованы стандартизованные методы испытаний.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

выявлено, что состав, структура и функциональность продуктов алкоголиза находится в прямой зависимости от молярных соотношений

вторичный полиэтилентерефталат:гликоль. Установлен процесс алкоголиза; в результате определения различных факторов (температуры, продолжительности, соотношения мономеров) на свойства конечных продуктов, создан математический модель процесса алкоголиза для случая, когда в реакционной среде находятся и низкомолекулярные дигликоли образующиеся в процессе и участвующие в алкоголизе, так и образующиеся высокомолекулярные продукты алкоголиза;

доказано повышение механических свойств ряда ненасыщенных полиэфиров, полученного на основе различных функциональных продуктов алкоголиза, за счет увеличения ароматических групп в структуре ненасыщенных полиэфиров;

разработан процесс образования ненасыщенных полиэфиров, исходя из определения взаимодействия малеинового ангидрида в первой стадии со свободными дигликолями, затем с гидроксилсодержащими полиэфирполиолами (высокомолекулярными продуктами алкоголиза);

разработаны технологии новых марок ненасыщенных полиэфиров - ПН-МА-02, ПН-МА-03, ПН-МА-03А на основе продуктов алкоголиза.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

предложен для получения ненасыщенных полиэфиров доступное, дешёвое сырьё – вторичный полиэтилентерефталат;

разработаны технология производства ненасыщенных полиэфиров марок ПН-МА-02, ПН-МА-03 и ПН-МА-03А;

показана возможность использования ненасыщенных полиэфиров марок ПН-МА-02, ПН-МА-03 и ПН-МА-03А в качестве полимер-основы полимер-композиционных и стеклопластиковых труб в взамен используемого импортного сырья;

в результате опытно-производственных испытаний показали, что ожидаемый экономический эффект от внедрения результатов исследования составляет 134587000 сум на 1000 кг полиэфирных смол.

Достоверность полученных результатов, обоснованность научных положений, выводов и рекомендаций не вызывают сомнений, так как они установлены на основе современных методов физико-химических исследований и апробации технологий производства, разработанных ненасыщенных полиэфиров с выпуском их опытных партий в опытно-промышленных условиях, внедрении их в производство композиционных и стеклопластиковых труб.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследований. Научная значимость результатов исследования заключается в создании научных основ управления структурой и составом продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата, получения ненасыщенных полиэфиров с заранее заданными свойствами на их основе.

Практическая значимость результатов исследования заключается в производстве продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата и ненасыщенных полиэфиров на их основе, создании новых технологий получения композиционных и стеклопластиковых труб.

Внедрение результатов исследования. В результате переработки продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата:

в агентстве по интеллектуальной собственности получен патент РУз (№IAP 04103, 2010) на способ получения ненасыщенных полиэфиров путем поликонденсации продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата. Способ, созданный в результате научных исследований позволяет получать полимерные композиционные материалы.

в агентстве по интеллектуальной собственности получен патент РУз (№IAP 04622, 2012) на способ получения бумажной композиции путем частичного использования продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата. В результате научных исследований, продукт алкоголиза позволил повысить прочность бумаги.

на синтезированные ненасыщенные полиэферы разработан стандарт предприятия (KSt 64-05755737-164:2017) и утвержден АО СП «Uzkabel». Стандарт предприятия позволяет применять ненасыщенные полиэферы на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата взамен импортируемых ненасыщенных полиэфиров.

созданные ненасыщенные полиэферы марок ПН-МА-02, ПН-МА-03 и ПН-МА-03А внедрены на производствах полимерно-композиционных и стеклопластиковых труб (Письмо АК «Узэлтехсаноат» №04-136 от 30.01.2017 г.). В результате достигнута замена импортируемых ненасыщенных полиэфиров, синтезированными в работе ненасыщенными полиэферами.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования изложены в виде докладов и прошли апробацию на международных и республиканских научно-практических конференциях, в том числе, 3-ей Международной научно-технической конференции, «Наука, образование, производство в решении экологических проблем» (г.Уфа, 2006 г.); 3-ей Санкт-Петербургской конференции молодых учёных «Современные проблемы науки о полимерах» (Санкт-Петербург, 2007 г.); Международной конференции по химической технологии ХТ¹ – 07, посвящённой 100-летию со дня рождения акад. Жаворонкова Н.М. (Москва, 2007 г.); Региональной Центрально-азиатской международной конференции по химической технологии (Москва, 2012 г.); Международной научно-методической конференции «Совершенствование взаимосвязи образования и науки в XXI веке и актуальные проблемы повышения качества подготовки высококвалифицированных специалистов» (Шымкент, 2006 г.); Научно-практическом семинаре, посвящённом акад. Юнусову С.Ю. (Ташкент, 2004 г.); Научно-практической конференции «Актуальные проблемы химии и физики полимеров» (Ташкент, 2006 г.); Республиканской научно-практической конференции «Актуальные проблемы интеграции науки, образования и производства в нефтегазовой отрасли» (Ташкент, 2006 г.); Научно-технической конференции «Современные технологии переработки местного сырья и продуктов» (Ташкент, 2007 г.); 1-ой Республиканской конференции «Зелёная химия в интересах устойчивого развития» (Самарканд,

2012 г.); Международной конференции «Каталитические процессы нефтепереработки, нефтехимии и экологии» (Ташкент, 2013 г.); Республиканской конференции «Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационном развитии отраслей экономики» (Ташкент, 2015 г.); Республиканской научно-технической конференции «Кимёвий технология ва озиқ-овқат саноати корхоналарида ишлаб чиқариш технологияларини такомиллаштиришда инновацион ғоялар» (Наманган, 2016 г.); Научно-технической конференции «Перспективы развития композиционных и наноконпозиционных материалов» (Ташкент, 2016 г.); Республиканской конференции «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности» (Ташкент, 2016 г.); ежегодных конференциях профессорско-преподавательского состава ТХТИ (2004, 2005, 2006, 2007, 2012, 2013, 2014, 2015, 2016, 2017 г.г.).

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 41 научная работа. Из них 2 патента РУз, 15 научных статей, в том числе 9 в республиканских и 6 в зарубежных журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикаций основных научных результатов докторских диссертаций.

Структура и объём диссертации. Структура диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, списка использованной литературы и приложений. Объем диссертации составляет 194 страниц.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность темы диссертации, формулируется цель и задачи, а также объект и предмет исследования, приводится соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологии Республики Узбекистан, излагаются научные новизны и практические результаты исследования, обосновывается достоверность полученных результатов, раскрывается теоретическая и практическая значимость полученных результатов, приведен список внедрений в производстве результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе, «**Современное состояние переработки (бытовых) отходов полиэтилентерефталата**» диссертации состоит из литературного обзор, котором проанализирован современное состояние и перспективы использования вторичного полиэтилентерефталата (ВПЭТ) в мире. Подробно рассмотрены физико-механические и химические способы переработки ВПЭТ.

Анализ литературных данных показал, что для стран производящих большое количество разнообразных поликонденсационных полимеров более перспективным является физико-механическая переработка ВПЭТ. На основе критического анализа литературных источников по химической переработке ВПЭТ определено, что наиболее перспективным направлением использования ВПЭТ является производство ненасыщенных полиэфиров на

основе продуктов алкоголиза. Это и явилось основанием для определения цели и задач диссертационной работы.

Во второй главе диссертации «**Закономерности алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата**» приведены результаты исследования по изучению закономерностей алкоголиза (ВПЭТ), получения ненасыщенных полиэфиров, стеклопластиковых и композиционных труб на их основе.

Алкоголиз ВПЭТ протекает с участием спиртов различной природы и функциональности в присутствии катализаторов. При этом на ход реакции и свойства конечных продуктов оказывают влияние большое количество факторов.

Нами впервые создана математическая модель процесса алкоголиза ВПЭТ с диэтиленгликолем (ДЭГ), для случая, когда выделяющийся в результате гликоль (ЭГ) из избытка ДЭГ находится в реакционной массе. При этом в качестве технологических факторов, влияющих на физико-химические свойства продуктов алкоголиза выбраны: продолжительность процесса, соотношение исходных продуктов, температура алкоголиза. К числу основных показателей конечного продукта алкоголиза выбраны гидроксильное, кислотное, эфирные числа и молекулярная масса.

С помощью полного факторного эксперимента находили математическое описание 4-х функций отклика: y_1 – гидроксильное число (N_{OH}), y_2 – эфирное число (N_E), y_3 – кислотное число (N_H), y_4 – среднечисловая молекулярная масса (M_{cp}) в виде уравнений (1) исходя из условий приведенных в табл. 1. Математическое моделирование исследуемого объекта проводили согласно плану эксперимента ПФЭ-2³.

В начале оценили воспроизводимость результатов опытов. С этой целью провели три серий параллельных опытов, результаты были положительными. Далее составили матрицу планирования эксперимента ПФЭ-2³.

Таблица 1

Условия проведения эксперимента

| Показатели | Обозначение в натуральном и кодированном виде | Единица измерения | Уровни варьирования | | | Шаг измерения |
|--|---|-------------------|---------------------|----------|---------|---------------|
| | | | нижний | основной | верхний | |
| Количество ДЭГ на одно элементарное звено ВПЭТ | m | моль | 0,7 | 2,35 | 4 | 1,65 |
| | x_1 | - | -1 | 0 | +1 | 1 |
| Продолжительность алкоголиза | ϕ | час | 3 | 9 | 15 | 6 |
| | x_2 | - | -1 | 0 | +1 | 1 |
| Температура алкоголиза | t | °C | 180 | 200 | 220 | 20 |
| | x_3 | - | -1 | 0 | +1 | 1 |

На основании матрицы планирования эксперимента были вычислены коэффициенты регрессии.

Искомые математические модели примут указанную в формуле (1) вид:

$$\begin{aligned} y_1 &= 13,89 + 6,24x_1 + 0,64x_2 + 0,71x_3 \\ y_2 &= 278,5 - 101,75x_1 - 30,5x_3 + 27,75x_{13} \\ y_3 &= 4,51 + 1,36x_1 + 0,39x_3 \\ y_4 &= 357,38 - 70,38x_1 - 55,13x_2 - 59,13x_3 \end{aligned} \quad (1)$$

Далее вычисляли ошибку эксперимента и определяли значимость коэффициентов регрессии по критерию Стьюдента при количестве опытов $N=8$ и числе параллельных опытов $k=3$.

После определения значимости коэффициентов далее рассчитывали адекватность дисперсии. При этом, для определения критерия Фишера вычислили дисперсию воспроизводимости. Для определения критического значения критерия Фишера (F) воспользовались формулой в Excel ($=FРАСПОБР$ (уровень значимости; $f_{1ад}$; $f_{2а}$)). При её вычислении учитывали уровень значимости $q=0,05$ и коэффициенты $f_{1ад} = N-B$ и $f_{2ад} = k-1 = 2$.

Таблица 2

Результаты расчёта адекватности математической модели

| Параметры для расчёта адекватности | y_1 | y_2 | y_3 | y_4 |
|--|--------|--------|--------|--------|
| Адекватность дисперсии (S^2_i) | -0,748 | 977,25 | 0,026 | 1366 |
| Дисперсия воспроизводимости ($S^2_{восп i}$) | 0,0864 | 85,174 | 0,0262 | 80,838 |
| Расчётное значение критерия Фишера (F_p) | -8,654 | 11,474 | 0,991 | 16,898 |
| Критическое значение критерия Фишера (F) | 19,247 | 19,247 | 19,296 | 19,247 |

Выполнение условия $F_p < F$ означает, что математическая модель адекватно описывает процесс алкоголиза ВПЭТ с ДЭГ.

Для оценки точности математических моделей процесса алкоголиза и их воспроизводимости в реальной системе, состоящей из ВПЭТ и ДЭГ, в дальнейшем провели серию экспериментов. При этом были проведены несколько серий экспериментов по выявлению влияния температуры алкоголиза, соотношения ВПЭТ:ДЭГ, продолжительности реакции на физико-химические свойства продукта алкоголиза. Полученные данные сравнивались с рассчитанными по модели.

Процесс алкоголиза ВПЭТ с ДЭГ начинается с 180°C . При повышении температуры от 180° до 200°C (соотношение ВПЭТ:ДЭГ=1:0,72 моль эл.звена/моль, продолжительность – 180 мин.) происходит увеличение концентрации гидроксильных групп от 6,5 до 7,8%, кислотного числа от 3,0 до 3,3 мгКОН/г, понижение эфирного числа от 440 до 381 мгКОН/г, среднечисловой молекулярной массы от 550 до 450. Дальнейшее повышение температуры реакционной до 220° и 240°C приводит к росту концентрации гидроксильных групп до 8,9%, кислотного числа до 4,3 мгКОН/г, снижению значения эфирного числа до 272 мгКОН/г, среднечисловой молекулярной массы продуктов реакции до 362. Изложенные данные свидетельствуют о том, что с повышением температуры растёт глубина деструктивных процессов. Однако выше изменения 220°C не существенны.

Поэтому дальнейшие исследования проводили при температуре 220°C.

Одним из основных параметров, влияющих на физико-химические свойства продуктов алкоголиза ВПЭТ (ПАВПЭТ) является количество деструктирующего агента – ДЭГ, взятого для алкоголиза.

При этом с целью получения продуктов частичного и полного алкоголиза ВПЭТ диапазон варьирования концентрации ДЭГ регулировали в пределах $0,72 \div 4$ моль на 1 моля эл. звена ВПЭТ.

При варьировании количества ДЭГ в вышеизложенных пределах возрастают концентрация гидроксильных групп от 8,7 до 20,8 %, кислотное число от 3,6 до 6,1 мгКОН/г, уменьшаются эфирное число от 348 до 170 мгКОН/г, температура плавления от 232°C до состояния вязкой жидкости, среднечисловая молекулярная масса от 394 до 254.

Примечательным является тот факт, что при увеличении продолжительности алкоголиза до 900 мин, в пределах ошибки эксперимента, концентрация гидроксильных групп в реакционной массе не изменяется. Так, при соотношении моль эл. звена/моль ВПЭТ:ДЭГ=1:0,72 содержание гидроксильных групп системы остаётся на уровне 8,7-9,2%. Увеличение количества ДЭГ до 1,8 моль на 1 моль элементарного звена ВПЭТ не меняет выявленный характер изменения гидроксильных групп, растёт лишь значение концентрации гидроксильных групп в системе до 14,5-14,9%. Дальнейшее повышение мольного соотношения ДЭГ:ВПЭТ до 4:1 моль/моль элементарного звена приводит к росту значения содержания гидроксильных групп до 21,0-21,2%.

Алкоголиз является деструктивным процессом, поэтому продуктами реакции являются низкомолекулярные олигомеры. При этом с увеличением количества ДЭГ от 0,72 до 4 моль на моль элементарного звена ВПЭТ происходит уменьшение среднечисловой молекулярной массы от 434 до 310 при количестве ДЭГ 0,7 и от 300 до 170 при количестве ДЭГ 4 моля на эл. звена. моль ВПЭТ.

Обращает на себя то, что при количестве ДЭГ, достаточной для полной деструкции уменьшение M_n выходит на плато. Это, по-видимому является признаком того, что алкоголиз завершается с образованием минимально возможной структурной единицы, а именно бис(2-гидроксиэтокси)терефталат.

Приведённые данные свидетельствуют о том, что с изменением длительности процесса общие закономерности алкоголиза при различных количествах деструктирующего агента не меняются. Общими являются резкое снижение молекулярной массы, температуры плавления продуктов алкоголиза, наличие предельных значений изученных свойств системы при введении уже небольших количеств диола.

Проведённые расчёты и экспериментальные данные показывают, что результаты отклонений показателей по математической модели от практических значений не превышает 5% (табл.3). Приведённые в табл.3 данные подтверждают практическую значимость полученной модели.

Таблица 3

Апробирование прогнозирующих свойств исследуемых моделей

| Параметры | Обозначение | Результаты опытов | | | | | | | |
|---|-------------|-------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| Входные факторы в натуральном выражении | z_1 | 0,7 | 2 | 3 | 0,7 | 0,7 | 4,0 | 3,5 | 0,7 |
| | z_2 | 3 | 6 | 6 | 3 | 10 | 10 | 6 | 3 |
| | z_3 | 190 | 220 | 220 | 210 | 220 | 220 | 220 | 200 |
| Показатели по математической модели | y_1 | 7,5 | 13,9 | 17,7 | 8,3 | 9,2 | 21,6 | 19,6 | 7,9 |
| | y_2 | 409 | 264 | 219 | 351 | 321 | 173 | 196 | 380 |
| | y_3 | 3 | 4,71 | 5,5 | 3,44 | 3,6 | 6,35 | 5,94 | 3,2 |
| | y_4 | 512 | 340 | 297 | 453 | 359 | 218 | 276 | 482 |
| Результаты лабораторных экспериментов | y_1 | 7,8 | 14,6 | 18,3 | 8,4 | 8,8 | 20,9 | 19,8 | 8,1 |
| | y_2 | 410 | 252 | 209 | 362 | 328 | 172 | 192 | 382 |
| | y_3 | 3,1 | 4,85 | 5,4 | 3,6 | 3,7 | 6,65 | 5,8 | 3,35 |
| | y_4 | 505 | 326 | 286 | 447 | 358 | 212 | 270 | 476 |
| Отклонение, % | y_1 | -4 | -5 | -3,4 | -1,2 | 4,3 | 3,2 | -1 | -2,5 |
| | y_2 | -0,2 | 4,5 | 4,6 | -3,1 | -2,2 | 0,6 | 2 | -0,5 |
| | y_3 | -3,3 | -3 | 1,8 | -4,7 | -2,8 | -4,7 | 2,4 | -4,7 |
| | y_4 | 1,4 | 4,1 | 3,7 | 1,3 | 0,3 | 2,8 | 2,2 | 1,2 |

На основе формулы (1) строили изопараметрические диаграммы поверхностей отклика в виде кубиков-сплайнов (рис. 1).

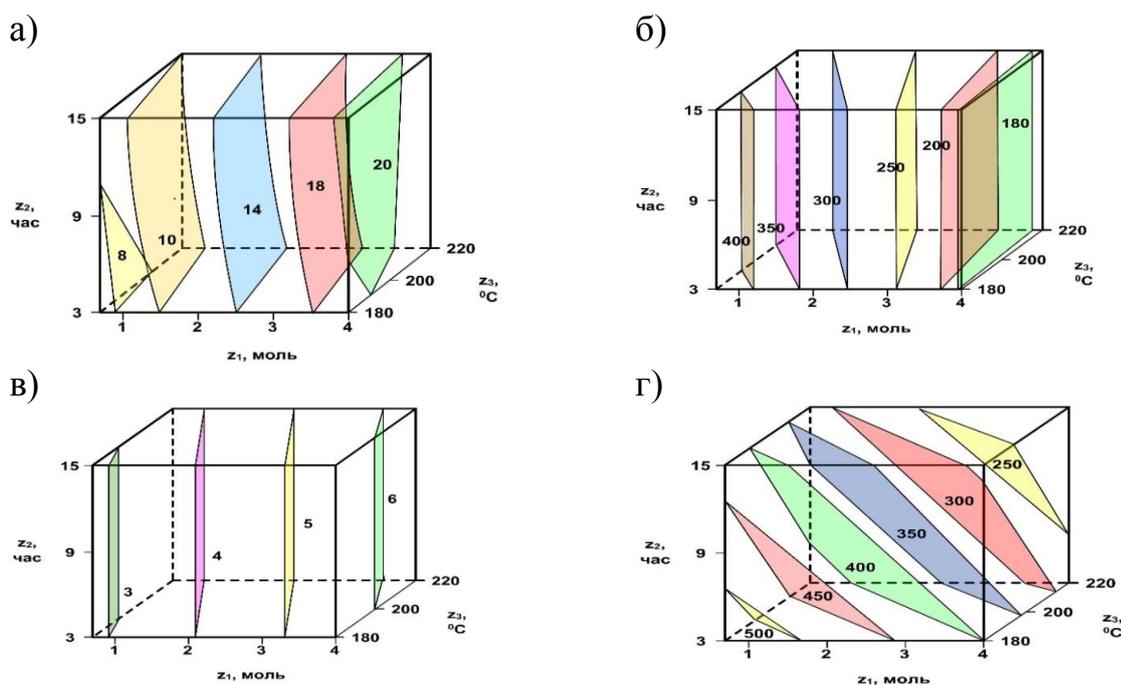


Рис. 1. Изопараметрические диаграммы поверхностей отклика гидроксильного числа (а), эфирного числа (б), кислотного числа (в) и молекулярной массы (г) продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерфалата диэтиленгликолем.

Наряду с этим, как показали наши исследования, от условий алкоголиза сильно зависят состав, структура, и следовательно, свойства образующихся в результате алкоголиза гидроксилсодержащих полиэфирполиолов.

В связи с этим изучали состав и структуру ПАВПЭТ путем фракционирования дробным осаждением, а также отгонкой в вакууме низкомолекулярных гликолей. Чтобы изучить структуру образующихся в процессе алкоголиза гидроксилсодержащих полиэфирполиолов, водорастворимые низкомолекулярные диолы и олигомеры отмывали горячей водой с температурой $90 \pm 2^\circ\text{C}$ при соотношении ПАВПЭТ:вода=1:2,5 масс.ч/масс.ч. Растворившуюся часть продукта алкоголиза в горячем виде фильтрованием отделяли от нерастворимой части и нерастворимую часть высушивали под вакуумом при температуре $60-65^\circ\text{C}$ до абсолютно сухого состояния.

При этом с увеличением продолжительности алкоголиза от 120 до 900 минут у отмытых продуктов алкоголиза повышается содержание гидроксильных групп до 8,0 %, снижаются кислотное число до 1,4 мгКОН/г, эфирное число до 370 мгКОН/г, температура плавления до 103°C и молекулярная масса до 545.

После отмывки продуктов алкоголиза с увеличением количества взятого для алкоголиза ДЭГ от 0,7 до 4,0 моля на моль эл.звена ВПЭТ наблюдается уменьшение количества нерастворившейся фракции в горячей воде от 93,96% для случая соотношения ВПЭТ:ДЭГ=1:0,72 моль эл.звена/моль до 1,57% для случая соотношения ВПЭТ:ДЭГ=1:4 моль эл.звена/моль.

Проведённые исследования по изучению состава и структуры ПАВПЭТ показали, что при обработке горячей водой ПАВПЭТ в водную среду переходят и относительно низкомолекулярные продукты алкоголиза.

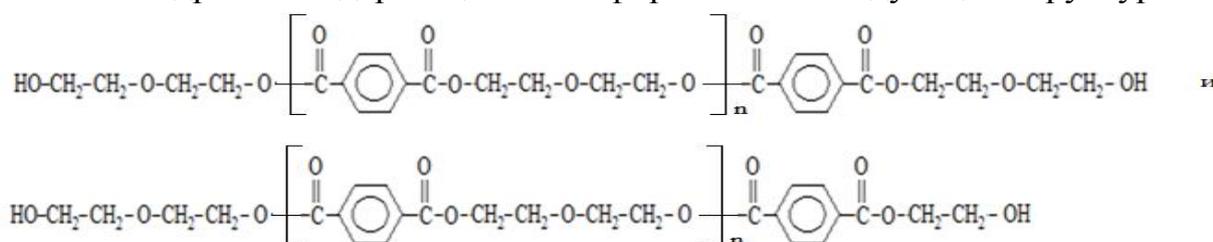
Поэтому, чтобы полностью изучить состав и структуру образующихся при алкоголизе гидроксилсодержащих полиэфирполиолов после окончания процесса алкоголиза из реакционной среды отгоняли низкокипящие свободные мономеры в вакууме (отгонку свободных гликолей проводили при остаточном давлении 80-40 мм.рт.ст. и температурном интервале $110-145^\circ\text{C}$). Из-за того, что у продуктов алкоголиза при соотношении ВПЭТ:ДЭГ=1:0,72 моль эл.звена/моль образуется незначительное количество свободных диолов, объектами исследования были выбраны соотношения ВПЭТ:ДЭГ=1:1,8 и 1:4 моль эл.звена/моль. Так, с увеличением количества ДЭГ, взятого для синтеза, при продолжительности алкоголиза 9 часов происходит уменьшение выхода остатка после отгонки фракций свободных гликолей от 77 до 52,8%. Среднечисловая молекулярная масса остатков продуктов алкоголиза при этом снижается от 375 до 310, а содержание гидроксильных групп в остатках после отгона возрастает от 9,3 до 10,3%. Суммарное количество отогнанных диолов увеличивается от 26,5 до 48,2%. Температура плавления остатков после отгона сначала снижается, а затем переходит в вязкую жидкость (после 8 часа).

С увеличением продолжительности алкоголиза происходит вполне объяснимое возрастание концентрации гидроксильных групп у осколков

макромолекул. Проведённые исследования позволяют исключить протекание поликонденсации в исследованных нами условиях.

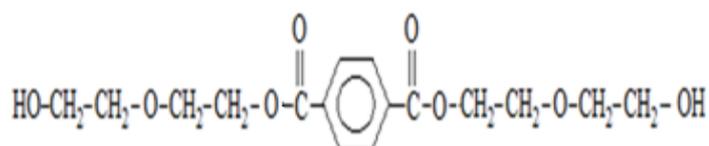
Продуктами реакции до стехиометрического соотношения исходных соединений являются гидроксилсодержащие сложные полиэфирполиолы, характеризующиеся достаточно высокой молекулярной массой и имеющие на концах остатки диэтиленгликоля и частично этиленгликоля, свыше стехиометрического соотношения осколки гидроксилсодержащих сложных полиэфирполиолов различной молекулярной массы, этиленгликоль и диэтиленгликоль.

Выше изложенное позволяет заключить о том, что в составе ПАВПЭТ имеются гидроксилсодержащие полиэфирполиолы следующих структур:



где n- зависит от соотношения ВПЭТ:ДЭГ и тем больше, чем меньше ДЭГа взят для алкоголиза.

Кроме того, в составе ПАВПЭТ соотношение свободных ДЭГ и ЭГ меняется. По мере увеличения количества ДЭГ взятого для алкоголиза, в смеси снижается количество свободного ЭГ относительно свободного ДЭГа. Конечным продуктом алкоголиза является бис(2-гидроксиэтокси)терефталат (БГЭТФ) строения:



Предложенный механизм алкоголиза и структуры ПАВПЭТ кроме химических методов анализа, подтверждены также ИК- и ПМР-спектроскопическими исследованиями.

На ИК-спектрах продукта алкоголиза, полученного при соотношении ВПЭТ:ДЭГ=1:0,72 мол эл.звено/мол (неотмытого продукта алкоголиза) имеются полосы пропускания гидроксильных групп при 3419 см⁻¹, метиленовых групп при 2967 см⁻¹, карбонильных, сложноэфирных групп при 1715, 1270 см⁻¹, 1,4-дизамещённого ароматического кольца при 1132 см⁻¹, ароматических колец при 1578, 1506, 715 см⁻¹, простых эфирных связей при 1129, 1075 см⁻¹, ацетатной полосы при 1276 см⁻¹, первичных гидроксильных групп при 1020 см⁻¹. Наличие полос при 2967, 1471, 1455, 1373, 1344, 974, 873 см⁻¹ свидетельствует об аморфно-кристаллической структуре ПАВПЭТ. На ИК-спектрах, отмытого продукта алкоголиза, наблюдается уменьшение интенсивности полос пропускания гидроксильных, метиленовых групп, происходит уширение и уменьшение полосы пропускания сложноэфирных групп при 1715, 1270 см⁻¹. Эти изменения на ИК-спектрах, отмытых и

неотмытых образцов свидетельствуют, по видимому, о том, что при отмывке из ПАВПЭТ удаляются растворимые, низкомолекулярные гидроксилсодержащие продукты алкоголиза (низкомолекулярные олигомеры) и свободные ЭГ и ДЭГ. В структуре отмывых ПАВПЭТ сохраняются полосы пропускания $-C-O-C-$, характерных для остатков ДЭГ, то есть в состав ПАВПЭТ входят остатки ДЭГ.

На ИК-спектрах продуктов алкоголиза, полученных при соотношениях ВПЭТ:ДЭГ=1:1,8; 1:4 мол эл.звено/мол наблюдаются аналогичные изменения.

На ПМР-спектрах, неотмытых ПАВПЭТ имеются сигналы протонов $-CH_2-O-$ в гликоле (ЭГ) при 3,38 м.д., $-CH_2-O-$ в ДЭГ остатках макроцепи при 3,5 м.д. и 4,5 м.д., в ЭГ остатках осколков макроцепи при 4,3 м.д., $-OH$ при 4,8 м.д., ароматических колец в звеньях остаток диэтиленгликоля - остатки сложноэфирных группировок - остаток диэтиленгликоля при 7,8 м.д., ароматических колец в звеньях остаток этиленгликоля - остатки сложноэфирных группировок - остаток диэтиленгликоля при 7,9 м.д., остаток этиленгликоля - остатки сложноэфирных группировок - остаток этиленгликоля при 8,05 м.д. После отмывки на ПМР-спектрах сигналы при 3,3 м.д. и 3,45 м.д. $-CH_2-O-$ относящейся в ЭГ исчезли, интенсивность сигналов при 3,45 м.д. относящиеся для гликоля (ЭГ и ДЭГ) уменьшаются и смещаются на слабый сигнал (при 3,5 м.д.), а сигналы при 4,3 и 4,5 м.д. проявляются более интенсивно в виде сигнала при 4,4 м.д. относящиеся к осколкам ДЭГа в макроцепи.

Образование БГЭТФ при больших избытках ДЭГа, подтвердили встречным синтезом БГЭТФ при соотношении 2 моля ДЭГ и 1 моля терефталевой кислоты. Сравнение его ИК- и ПМР спектры с ИК- и ПМР спектром отмывого ПАВПЭТ, полученного при соотношении ВПЭТ:ДЭГ=1:4 моль эл.звена/моль показали полную их идентичность.

Таким образом, в результате проведения систематических исследований алкоголиза ВПЭТ с диэтиленгликолем, синтезирован широкий спектр гидроксилсодержащих сложных олигоэфиров. При этом показана возможность регулирования их физико-химических свойств путём изменения технологических параметров процесса. Это даёт возможность синтезировать гидроксилсодержащие олигоэфиры с заранее заданными свойствами. Следовательно, открываются перспективы регулируемого синтеза тех или иных полимеров, например, ненасыщенных полиэфиров с заранее заданными свойствами путём варьирования молекулярной массы и состава продуктов алкоголиза.

Действительно, молекулярная масса и состав ПАВПЭТ оказывают существенное влияние на физико-химические свойства ненасыщенных полиэфиров (НПЭФ) на их основе

С увеличением продолжительности алкоголиза ВПЭТ (таблица 4), благодаря уменьшению молекулярной массы ПАВПЭТ при синтезе НПЭФ на их основе общей тенденцией является уменьшение содержания сложноэфирных групп, рост концентрации двойных связей.

Таблица 4

Влияние состава ПАВПЭТ, полученных при различных концентрациях деструктирующего агента и продолжительности алкоголиза на физико-химические свойства ненасыщенных полиэфиров на их основе

| Показатели | Продукты алкоголиза, синтезированные при соотношении моль эл.звена/моль | | | | | | | | |
|-----------------------------------|---|------|------|----------------|------|------|--------------|------|------|
| | ВПЭТ:ДЭГ=1:0,72 | | | ВПЭТ:ДЭГ=1:1,8 | | | ВПЭТ:ДЭГ=1:4 | | |
| | Продолжительность, час | | | | | | | | |
| | 3 | 6 | 15 | 3 | 6 | 15 | 3 | 6 | 15 |
| Гидроксильное число, мгКОН/г | 24,0 | 24,0 | 28,8 | 32,0 | 35,0 | 35,6 | 47,7 | 48,2 | 48,5 |
| Кислотное число, мгКОН/г | 23,2 | 22,5 | 21,8 | 35,0 | 32,0 | 32,2 | 43,5 | 42,4 | 42,0 |
| Эфирное число, мгКОН/г | 543 | 510 | 467 | 542 | 509 | 493 | 560 | 540 | 535 |
| Среднечисловая молекулярная масса | 2435 | 2350 | 1390 | 1600 | 1600 | 1580 | 1260 | 1160 | 1150 |
| Бромное число, г/100г | 7,7 | 6,7 | 11,3 | 9,8 | 9,8 | 10,0 | 9,29 | 13,6 | 13,7 |

*Примечание: Условия получения ненасыщенного полиэфира: температура синтеза – 220°C; продолжительность синтеза – 1,5 часа.

Уменьшение же значения среднечисловой молекулярной массы, по-видимому, свидетельствует о насыщении макромолекул ненасыщенными связями. Это, по-видимому, связано с уменьшением размеров осколков макромолекул ПАВПЭТ (от 394 до 245) при возрастании концентрации диэтиленгликоля и, следовательно, уменьшением длины фрагментов между двойными связями в макроцепях ненасыщенных полиэфиров.

Аналогичные изменения физико-химических свойств ненасыщенных полиэфиров наблюдаются и в случае увеличения продолжительности алкоголиза до 15 часов.

Эти исследования дали нам возможность в качестве базовых, выбрать ПАВПЭТ, синтезированные при следующих условиях: температура – 220°C; продолжительность – 6 часов; соотношение ВПЭТ:ДЭГ= 1:0,72; 1:1,8; 1: 4 моль эл.звена/моль. Эти олигомеры условно обозначены Продукт-107, Продукт-118 и Продукт-140 соответственно. Основные физико-химические свойства этих продуктов приведены в табл. 5.

Исходя из поставленной конечной цели и опираясь на проведенный литературно-аналитический поиск в дальнейшем проведены исследования в направлении оптимизации условий синтеза ненасыщенных полиэфиров на основе выбранных продуктов алкоголиза.

Физико-химические свойства продуктов алкоголиза ВПЭТ

| Наименование продукта алкоголиза | Гидроксильное число, мгКОН/г | Кислотное число, мгКОН/г | Эфирное число, мгКОН/г | Температура плавления, °С | Среднечисловая молекулярная масса (криоскопия) |
|----------------------------------|------------------------------|--------------------------|------------------------|---------------------------|--|
| Продукт-107 | 283,5 | 3,8 | 365 | 108 | 380-420 |
| Продукт-118 | 478,5 | 4,6 | 262 | 81 | 300-320 |
| Продукт-140 | 686,4 | 6,7 | 173 | Вязкая жидкость | 230-250 |

Увеличение продолжительности взаимодействия продукта-107 с малеиновым ангидридом до 2 часов приводит к уменьшению значения гидроксильного числа от 225 до 12,5 мгКОН/г, кислотного числа от 225 до 11,2 мгКОН/г, возрастанию значения эфирного числа от 293 до 523 мгКОН/г, среднечисловой молекулярной массы от 250 до 4700, количества выделившейся воды до 8,6 мл. Следует отметить опережающий расход карбоксильных групп, чем гидроксильных в середине процесса поликонденсации. Это, по-видимому, обусловлено присутствием в системе гидроксилсодержащих реагентов с различной реакционной способностью.

При поблочном механизме поликонденсации малеиновый ангидрид реагирует быстрее с более реакционноспособными низкомолекулярными диолами (этиленгликоль и диэтиленгликоль), образуя кислые эфиры, которые в последующем на более поздних стадиях процесса реагируют уже с менее активными гидроксильными группами полиэфирполиола. При таком механизме в конечном итоге наблюдается эквивалентный расход функциональных групп, что и происходит в действительности.

Аналогичные изменения показателей НПЭФ наблюдаются и в случае поликонденсации продуктов 118 и 140 с малеиновым ангидридом.

При этом в ряду Продукт-107, Продукт-118, Продукт-140 у ненасыщенных полиэфиров на их основе растёт концентрация концевых функциональных групп, сложноэфирных групп, уменьшается среднечисловая молекулярная масса. Так, после 2 часов конденсации образуются ненасыщенные полиэфиры со следующими характеристиками:

на основе Продукта-107: M_n -4700, гидроксильное число 12,5 мгКОН/г, кислотное число 12,5 мгКОН/г, эфирное число – 523 мгКОН/г;

на основе Продукта-118: M_n -3300, гидроксильное число 17,0 мгКОН/г, кислотное число 17,5 мгКОН/г, эфирное число – 558 мгКОН/г;

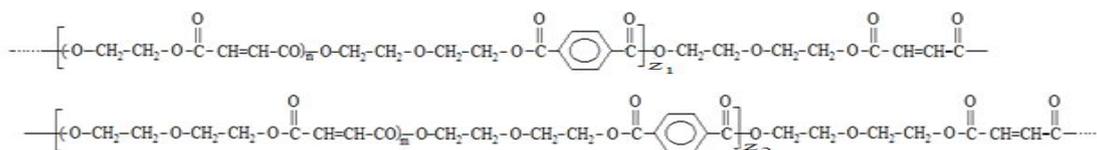
на основе Продукта-140: M_n -2600, гидроксильное число 21,1 мгКОН/г, кислотное число 21,2 мгКОН/г, эфирное число – 570 мгКОН/г.

Из этих данных можно заключить, что в зависимости от условий синтеза можно получать полиэфиры с широкой гаммой свойств. Это

позволяет, в зависимости от поставленных задач, создавать большое разнообразие ненасыщенных полиэфиров.

Молярное соотношение исходных реагентов оказывает существенное влияние на физико-химические свойства НПЭФ. Следует отметить, что такие показатели, как молекулярная масса и эфирное число НПЭФ проходят через максимум, количество выделившейся воды через минимум при стехиометрическом соотношении ПАВПЭТ:малеиновый ангидрид (МА). Причем величина максимального и минимального значения этих показателей меняется с переходом от ненасыщенных полиэфиров на основе Продукта-107 к таковым на основе Продукта-140. При нарушении стехиометрического соотношения в сторону повышения карбоксильных групп возрастает кислотное число, а в сторону повышения ПАВПЭТ гидроксильное число полиэфиров, понижаются молекулярная масса и эфирное число.

Проведенные исследования позволили предположить следующее строение НПЭФ:



Строение НПЭФ кроме химических методов исследований установлены ИК-и ПМР-спектроскопическими методами исследований.

Резюмируя результаты исследований по созданию НПЭФ из ВПЭТ можно сказать, что основными показателями ПАВПЭТ, предопределяющими физико-химические свойства НПЭФ является молекулярная масса ПАВПЭТ и количества свободных этилен- и диэтиленгликолей. Выявлено, что с уменьшением среднечисловой молекулярной массы ПАВПЭТ НПЭФ обогащается ненасыщенными связями.

Далее изучали условия формирования сшитых полимеров из ненасыщенных полиэфиров. Свои исследования мы начали с выявления оптимальных технологических параметров формирования сшитых полимеров. При этом в качестве сомономера-отвердителя нами выбран стирол – как наиболее лучший и традиционный растворитель-сшивающий агент. В качестве системы отвердителей выбраны широко применяемые перекись метилэтилкетона и нафтенат кобальта. Процесс отверждения контролировали по изменению времени гелеобразования, выходу геле-фракции, термомеханическим анализом, а также определением физико-механических свойств отверждённых образцов.

Предварительные исследования проводили с 60%-ным стирольным раствором.

С увеличением количества 1% ного раствора нафтената кобальта в стироле от 0,2 до 1,0% (рис. 2) снижается время гелеобразования от 16,0 до 4,0 мин, (НПЭФ на основе продукта-107), от 10,0 до 3,0 мин, (НПЭФ на основе продукта-118), от 8,5 до 3,0 мин, (НПЭФ на основе продукта-140). При переходе от НПЭФ на основе Продукта-107 к НПЭФ на основе

Продукта-140 значение времени гелеобразования на всем интервале содержания нафтената кобальта уменьшается, т.е. ускоряется процесс формирования сетчатой структуры. Это, по-видимому, обусловлено увеличением концентрации двойных связей с уменьшением молекулярной массы ПАВПЭТ при переходе от Продукта-107 к Продукту-140. Приведенные данные свидетельствуют о том, что с ростом концентрации нафтената кобальта ускоряется реакция сополимеризации, приводящая к образованию трехмерных полимеров.

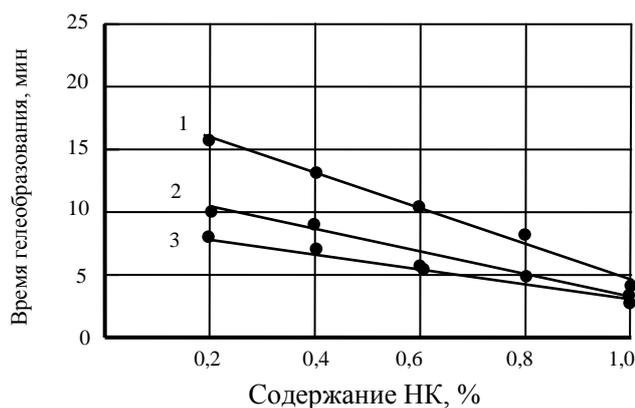


Рис. 2 Зависимость времени гелеобразования ненасыщенных полиэфиров от концентрации раствора нафтената кобальта (по ГОСТ 22181-91). НПЭФ синтезирован на основе: 1-Продукта -107; 2-Продукта -118; 3-Продукта -140; содержание ПМЭК – 1,5%. НПЭФ синтезирован: температура – 220°С, продолжительность – 1,5 час.

Следует отметить, что после двух суток отверждения стирольного раствора НПЭФ на основе продукта 107 выход гель-фракции составляет 84%, на основе продукта 140 – 91,52%.

Увеличение продолжительности отверждения при комнатной температуре до 30 суток приводит к постепенному незначительному на первый взгляд возрастанию степени конверсии по двойным связям и закономерному росту выхода гель-фракции до 90, 93, 96% соответственно для НПЭФ на основе Продукта-107, -118, -140.

Таким образом, процесс отверждения можно регулировать за счёт изменения молекулярной массы ПАВПЭТ и НПЭФ на его основе.

Плотность сшивки синтезированных ненасыщенных полиэфиров контролировали снятием термомеханических кривых структурированных при комнатной температуре НПЭФ. Так, образец НПЭФ на основе Продукта-107, отвержденный в течении двух суток частично начинает размягчаться уже при температурах 40-70°С и проявлять высокоэластичность. В зависимости от концентрации ускорителя нафтената кобальта в интервале температур (80-180)°С в нём происходит более глубокое структурирование. Это приводит к уменьшению значения относительной деформации. Начиная с 200°С все образцы уже не деформируются. Следует отметить, что с увеличением концентрации нафтената кобальта температура перехода в сшитое состояние снижается и исчезает плато высокоэластического состояния.

По истечении восьми суток глубина структурирования возрастает, физические переходы характеризуются меньшими значениями деформации. Выявленные закономерности характерны и для НПЭФ на основе Продукта-118 и 140.

При переходе к сшитым образцам НПЭФ на основе Продукта-118 и Продукта-140 наблюдается снижение степени деформации. Полученные данные подтверждают ранее сделанные выводы о влиянии молекулярной массы ПАВПЭТ на свойства НПЭФ на их основе.

Следовательно, регулируя молекулярную массу, функциональность ПАВПЭТ и соотношение ОН:СООН групп возможно синтезировать НПЭФ с различным количеством двойных связей в структуре их макромолекул. Это в свою очередь позволяет регулировать скорость и плотность сшивки НПЭФ в нужном направлении.

Эти исследования позволили разработать НПЭФ общего назначения, сравнительные свойства, которых приведены в табл.6.

Таблица 6

Сравнительная таблица физико-механических свойств, синтезированных НПЭФ общего назначения и их промышленных аналогов

| Показатели | Синтезированные на основе | | | Промышленные | | |
|--|---------------------------|--------------|--|--------------|-----------|-----------|
| | Продукта 107 | Продукта 118 | Продукта 140 | ПН-1 | ПН-3 | ПН-15 |
| Плотность, кг/м ³ | 1220-1280 | 1230-1283 | 1210-1346 | 1210-1250 | 1220-1250 | 1110-1300 |
| Разрушающее напряжение при изгибе, МПа | 202-235 | 142-197 | 161-213 | 70-100 | 70-100 | 80-100 |
| Ударная вязкость, кДж/м ² | 5,8-6,5 | 6,2-6,9 | 4,6-5,4 | 6-12 | 7-11 | 7-11 |
| Теплостойкость по ВИКА, °С | 175- >200 | 175- >200 | 160/5*- 195/5* Все выше 200/1 | 85-120 | 170-190 | 130-140 |
| Твёрдость по Бринеллю, МПа | 168-179,2 | 185-205 | 187-218 | 120-180 | 120-170 | 160-200 |

* Теплостойкость по Вика 125/1 – это значит, что при нагрузке 1 кгс теплостойкость равна 125°С; 108/5 – это значит, что при нагрузке 5 кгс теплостойкость равна 108°С. Теплостойкость этих образцов определялись при нагрузке 5 кгс, т.к. при определении теплостойкости при нагрузке 1 кгс, образцы даже при 200°С и выше не деформировались.

Как видно из данных табл.6 физико-механические свойства, разработанных НПЭФ общего назначения, по многим показателям находятся на уровне таких промышленных НПЭФ общего назначения как ПН-1, ПН-3 и

ПН-15, а по таким показателям как прочности на изгиб, твёрдости и теплостойкости из-за наличия в структуре ароматических колец превосходит их.

Наряду с этим необходимо отметить что, возможности варьирования структуры и свойств ненасыщенных полиэфиров привели к использованию их в различных отраслях. Это в свою очередь предопределяет для каждой области применения, разрабатывать конкретные марки ненасыщенных полиэфиров с определённым комплексом свойств.

Четвертая глава диссертации «Разработка и исследование ненасыщенных полиэфиров для производства полимерно-композиционных и стеклопластиковых труб» приведены результаты составления рецептур, получения промышленного образца и применения производства ненасыщенного полиэфира на основе продуктов алкоголиза, пригодной для полимер-композиционных и стеклопластиковых труб.

В Республике Узбекистан в настоящее время используются импортруемые ненасыщенные полиэферы в производстве высоконаполненных (кварцевым песком) полимерных труб, на ООО «Asia pipe plast», бывший (СП «ХОБАС ТАПО»), которые используются в качестве магистральных трубопроводов для транспортировки питьевой воды на дальние расстояния. Часть выпускаемой трубы экспортируется.

Каркас этой трубы, составляющий основу трубы, получают из смолы «Body». Нами были проведены серии опытов по получению НПЭФ на основе ПАВПЭТ – аналога смолы «Body». На основе ПАВПЭТ получены НПЭФ соответствующие требованиям, предъявляемым к смоле «Body». Однако трубы, полученные на основе НПЭФ из ПАВПЭТ по показателю модуля эластичности, уступали трубам на основе смолы «Body». Чтобы устранить этот недостаток в рецептуру НПЭФ вводили модифицирующие алифатические диолы этиленгликоль (ЭГ) и пропиленгликоль (ПГ).

При этом было выявлено, что незначительные количества модифицирующих алифатических диолов существенно улучшают многие показатели НПЭФ на основе ПАВПЭТ. В лабораторных условиях определены условия синтеза НПЭФ на основе ПАВПЭТ, отвечающим всем требованиям, предъявляемым к смоле «Body». На производство НПЭФ из ПАВПЭТ под маркой ПН-МА-02 был разработан технологический регламент.

На его основе на полупромышленном оборудовании СП АО «Uzkabel» была выпущена опытная партия смолы ПН-МА-02, которая была передана на СП ООО «Asia pipe plast» для оценки его пригодности в производстве полимерно-композиционных труб (табл.7).

Данные таблицы 7 показывают, что синтезированные НПЭФ на основе ПАВПЭТ как по технологическим, так и по эксплуатационным свойствам соответствует требованиям производства полимерно-композиционных труб.

Аналогичные исследования проведены и для замены импортруемых НПЭФ марок 196 и 196А, используемых на СП ООО «MEGA MEVIKO» при производстве стеклопластиковых труб.

Таблица 7

Результаты испытаний в лаборатории СП ООО «Asia pipe plast»
НПЭФ марки ПН-МА-02 на основе ПАВПЭТ

| | | Показатели согласно сертификату качества на «Body» | Показатели «Body» определенные в лаборатории | Показатели синтезированной в лаборатории смолы ПН-МА-02 | Показатели опытной партии смолы ПН-МА-02 |
|-----------------------|--|--|--|---|--|
| 1 | Вязкость, по Брукфильду, 23°C, мПа·с | 180-250 | 212 | 213 | 202 |
| 2 | Кислотное число, мгКОН/г | 17-22 | 19 | 21 | 18,2 |
| 3 | Время желатинизации, мин. | 7-12 | 11 | 10 | 12 |
| 4 | Максимальная температура разогрева, °C | 150-190 | 158 | 162 | 171 |
| 5 | Продолжительность саморазогрева, мин. | 15-30 | 27 | 27 | 30 |
| Показатели колец труб | | | | | |
| 6 | Жесткость кольца, МПа | Не нормируется | 0,788 | 0,869 | 0,931 |
| 7 | Модуль эластичности, МПа | ≥3000 | 3186 | 3124 | 3089 |
| 8 | Растяжение на разрыв | ≥3,5 | 4,8 | 5,2 | 5,2 |

Изменением в различных направлениях рецептуры, технологических факторов, ступенчатости синтеза, а также сравнением структуры синтезированных НПЭФ с применением ИК-спектроскопических исследований со структурой НПЭФ марок 196 и 196А разработаны две новые марки НПЭФ на основе ПАВПЭТ. Разработаны технологические регламенты, стандарт предприятия на них. Выпущены опытные партии этих НПЭФ под марками ПН-МА-03 и ПН-МА-03А. В табл.8 приведены физико-химические и физико-механические характеристики опытных партий НПЭФ ПН-МА-03 и ПН-МА-03А и их аналогов, используемых на предприятии СП ООО «MEGA МЕВІКО».

Как показывают данные табл.8, разработанные смолы марок ПН-МА-03 и ПН-МА-03А по всем основным свойствам имеют идентичные свойства, а по прочности на изгиб превосходят используемые на предприятии СП ООО «MEGA МЕВІКО» смолы марок 196 и 196А.

Стеклопластиковые трубы, выпущенные на основе смол марок ПН-МА-03 и ПН-МА-03А на СП ООО «MEGA МЕВІКО» по истечении 48 часов доотверждения и конфекционирования при 20-25°C выдержали гидростатическое давление воды равной 25 атм, что и следовало подтвердить.

Сравнительная таблица физико-химических и физико-механических характеристик опытных партий, синтезированных НПЭФ марок ПН-МА-03 и ПН-МА03А на основе ПАВПЭТ с аналогами, используемыми на предприятии СП ООО «МЕГА МЕВІКО»

| № | Показатели | Показатели согласно сертификату у качества смолы 196 | Показатели определённые в лаборатории и на смолу 196 | Показатели НПЭФ марки ПН-МА-03А, синтезированный в лаборатории | Показатели НПЭФ марки ПН-МА-03А, синтезированный в СП «Uzkabel» | Показатели согласно сертификату качества смолы 196А | Показатели определённые в лаборатории на смолу 196А | Показатели НПЭФ марки ПН-МА-03, синтезированный в лаборатории | Показатели НПЭФ марки ПН-МА-03, синтезированный в СП «Uzkabel» |
|---|--|--|--|--|---|---|---|---|--|
| 1 | Плотность, кг/м ³ | 1119 | 1114 | 1122 | 1126 | 1120 | 1110 | 1118 | 1120 |
| 2 | Вязкость, по Брукфильду, 23°С, мПа·с | 500-1000 | 898 | 910 | 920 | 250-500 | 420 | 465 | 465 |
| 3 | Содержание сухого остатка, % | 68-75 | 70,2 | 70 | 69,5 | 63-68 | 68,5 | 66 | 65,5 |
| 4 | Время желатинизации, мин. | 6-18 | 12 | 14 | 13,5 | 9-18 | 16 | 13 | 12,5 |
| 5 | Максимальная температура разогрева, °С | ≥120 | 128 | 134 | 132 | ≥130 | 137 | 138 | 137 |
| 6 | Продолжительность саморазогрева, мин. | 15-25 | 22 | 24 | 23,0 | 20-30 | 27 | 26,5 | 22,5 |
| 7 | Ударная вязкость, кДж/м ² | Не нормируется | 4,7 | 4,9 | 5,02 | Не нормируется | 4,5 | 4,5 | 4,5 |
| 8 | Прочность на изгиб, МПа | ≥100 | 99,5 | 101 | 103 | ≥100 | 92,5 | 102 | 99,8 |

Во четвёртой главе диссертации «Технологическая часть» посвящена разработке технологических линий производства: продуктов алкоголиза ВПЭТа, ненасыщенных полиэфиров марок ПН-МА-02, ПН-МА-03, ПН-МА-03А, композиционных и стеклопластиковых труб на их основе и их описанию.

ВЫВОДЫ

1. Показано, что наиболее приемлемым способом переработки вторичного полиэтилентерефталата является его химическая деструкция в присутствии диолов алкоголизом.
2. Предложено, что при любом соотношении гликоль:вторичный полиэтилентерефталат при полном алкоголизе конечным продуктом является бисалкиленгликоль терефталевой кислоты, а состав продуктов алкоголиза состоит из бисалкилентерефталата, гидроксилсодержащих сложных полиэфирполиолов различной молекулярной массы, функциональности и свободных дигликолей.
3. Методами химического, ИК- и ПМР-спектроскопических анализов изучены закономерности и установлен механизм алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата гликолями. Установлено, что в отличие от существующего мнения об образовании этиленгликоля в результате поликонденсации бисалкиленгликольных производных фталевого ангидрида, накопление в системе этиленгликоля происходит благодаря его обмену в макроцепи диэтиленгликолем. Показано, что образование ненасыщенных полиэфиров протекает ступенчато, в начале образуются кислые эфиры этилен- и диэтиленгликолей, которые в последующем реагируют с гидроксилсодержащими олигомерами продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата.
4. Выявлены условия и изучены закономерности образования ненасыщенных полиэфиров общего назначения на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата. Показано, что на структуру и свойства ненасыщенных полиэфиров большое влияние оказывает, в первую очередь, средняя молекулярная масса продукта алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата, а затем уже его состав и функциональность.
5. Целенаправленно применяя закономерности образования ненасыщенных полиэфиров общего назначения, и проводя оптимизацию составов, разработаны ряд специальных марок ненасыщенных полиэфиров используемых в конкретных областях применения. Показано, что ненасыщенные полиэфиры марок ПН-МА-02, ПН-МА-03 и ПН-МА-03А разработанные на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата по всем физико-химическим и физико-механическим свойствам не уступая импортным смолам аналогичного назначения, по прочностным характеристикам превосходят их.
6. Разработанные ненасыщенные полиэфиры на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата аналогичны по структуре с

- применяемыми в промышленности импортными смолами марок «Body», 196 и 196А и макромолекулы полиэфиров составлены из осколков, содержащие фталатные звенья. Это в свою очередь, обеспечивает разработанным смолам более высокие значения термостойкости и механической прочности.
7. Показано, что процессы отверждения ненасыщенных полиэфиров носят экзотермический характер и значение экзотермического эффекта отверждения проявляется тем чувствительнее, чем больше полиэфир содержит в своей структуре алифатические звенья гликолей и чем ниже среднечисловая молекулярная масса продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата.
 8. На основе систематических исследований алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата гликолями, впервые разработана математическая модель процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата диэтиленгликолем для случая, когда химический агент деструкции и продукты алкоголиза составляют единую систему. При этом разница между расчётными по модели и экспериментально определёнными значениями показателей не превысило 5%.
 9. На производство ненасыщенных полиэфиров из продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата разработаны временные технологические регламенты и стандарт предприятия. На основе этих регламентов на СП АО «UZKABEL» предложены технология получения ненасыщенных полиэфиров марок ПН-МА-02, ПН-МА-03 и ПН-МА-03А.
 10. Ненасыщенная полиэфирная смола марки ПН-МА-02 прошла производственные испытания на СП ООО «Asia pipe plast» в место импортируемой смолы марки «Body», а смолы марок ПН-МА-03 и ПН-МА-03А прошли производственные испытания на СП ООО «MEGA МЕВІКО» вместо импортируемых смол марок 196 и 196А в производстве стеклопластиковых труб. Эти испытания показали, что смолы марок ПН-МА-02, ПН-МА-03 и ПН-МА-03А могут полностью заменить импортируемые ненасыщенные полиэфирные смолы марок «Body», 196 и 196А. От внедрения 1000 тонн смолы марки ПН-МА-02 ожидаемый экономический эффект составляет 12791000, а от внедрения 1000 тонн смолы ПН-МА-03 и ПН-МА-03А 134587000 сумов.

**SCIENTIFIC COUNCIL AWARDING SCIENTIFIC DEGREES
DSc.27.06.2017.T.04.01.
TASHKENT INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY**

TASHKENT INSTITUTE OF CHEMICAL TECHNOLOGY

JURAEV ASROR

**CREATION OF NEW POLYMERS ON THE BASIS OF
ALCOHOLYSIS PRODUCTS OF SECONDARY
POLYETHYLENETEREPHTHALATE**

02.00.14-technology of organic substance and materials on their basis

**ABSTRACT OF DISSERTATION
DOCTOR OF TECHNICAL SCIENCE (DSc)**

TASHKENT– 2017

The title of the dissertation doctor of sciences (DSc) has been registered by the Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan with registration numbers of B2017.1. DSc/T2

The dissertation has been carried out at the Tashkent Chemical Technological Institute.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian) is available online ikkimyo.nuu.uz and on the website of “ZiyoNET” information-educational portal www.ziynet.uz.

Scientific Consultant:

Magrupov Farkhad Asadullaevich
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Official opponents:

Sayfuddinov Ramziddin Sayfuddinovich
Dr. Sc. in Techniques, Professor

Ikramov Abdulvahob
Doctor of Techniques Sciences, Professor

Mukhamediyev Mukhtar Ganiyevich
Doctor of Chemical Sciences, Professor

Leading organization:

Tashkent state technical university
SUE «Fan va taraqqiyot»

The defense of the dissertation will take place on «___» _____ 2017 at the meeting of Scientific council DSc.27.06.2017.T.04.01. at Tashkent Chemical Technological Institute. (Address: A. Navoi str., 32, Tashkent, 100011, Tel.: +998-71-244-79-20, Fax: +998-71-244-79-17, e-mail: info_tkti@edu.uz. Conference hall of the Tashkent Chemical Technological Institute).

The dissertation has been registered at the Informational Resource Centre of the Tashkent Chemical Technological Institute under No___ (Address: Navoi str., 32, Tashkent, 100011, Administrative Building of the Tashkent Chemical Technological Institute, Tel.: +998-71-244-79-20.)

The abstract of the dissertation has been distributed on “___” _____ 2017
Protocol at the register No _____ dated “___” _____ 2017.

S.M.Turobjonov
Chairman of the scientific council
awarding scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor

A.S.Ibodullaev
Scientific Secretary of the Scientific Council for
awarding the scientific degrees,
Doctor of Techniques Sciences

G.Rakhmonberdiyev
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Sciences, Professor,

INTRODUCTION (abstract of DSc dissertation)

The aim of the research work is study of conditions of alcoholysis of secondary polyethyleneterephthalate and working out of the production technology of special brands of unsaturated polyethers on the basis of alcoholysis products.

The object of the research work secondary polyethyleneterephthalate, alcoholysis products of secondary polyethyleneterephthalate, unsaturated polyethers, polymer-composite and fiberglass pipes.

Scientific novelty of the research work consists in the following:

as a result of researches it has been revealed that the composition, structure and functionality of alcoholysis products is in direct dependence on molar relationships secondary polyethyleneterephthalate: glycol. The mechanism of alcoholysis has been determined;

as a result of research of influence of various factors (temperature, duration, a relationship of monomers) on properties of end-products, it has been created mathematical model of alcoholysis process for a case when in reactionary medium there are also low-molecular diglycol formed in the process and participating in alcoholysis, and high-molecular products of alcoholysis is formed;

on the basis of alcoholysis products with various functionality a row of unsaturated polyethers containing in the structure a considerable quantity of aromatic rings has been obtained and thanks to it they are different by high strength;

the formation mechanism of non-saturated polyethers has been offered, hence maleic anhydride in the first stage interacts with free diglycol, and then with hydroxyl-containing polyetherpolyol (high-molecular products of alcoholysis);

on the basis of alcoholysis products the production engineering of new brands of unsaturated polyethers - ПИH-MA-02, ПИH-MA-03, ПИH-MA-03A has been developed.

The theoretical and practical significance of results of researches. The scientific significance of results of research consists in the creation of scientific bases of management by structure and composition of alcoholysis products of secondary polyethyleneterephthalate, obtaining unsaturated polyethers with in advance set properties on their basis.

The practical significance of results of research consists in the manufacture of alcoholysis products of secondary polyethyleneterephthalate and unsaturated polyethers on their basis, creation of new production engineering of obtaining composition and fiberglass pipes.

Implementation of the research results. As a result of recycling of alcoholysis products of secondary polyethyleneterephthalate:

in agency on intellectual property the patent of the Republic of Uzbekistan (№IAP 04103, 2010) for the method of obtaining unsaturated polyethers by the polycondensation of alcoholysis products of secondary polyethyleneterephthalate has been received. The way offered in the patent allows to obtain polymeric composite materials;

in agency on intellectual property the patent of the Republic of Uzbekistan (№IAP 04622, 2012) for the method of obtaining a paper composition by partial

use of alcoholysis products of secondary polyethyleneterephthalate has been received. The alcoholysis product allowed to raise the strength of paper;

on the synthesised unsaturated polyethers the factory standard (KSt 64-05755737-164:2017) has been developed and confirmed by joint venture "Uzkabel" joint-stock company. The factory standard allows to apply unsaturated polyethers on the basis of alcoholysis products of secondary polyethyleneterephthalate instead of imported unsaturated polyethers;

the created unsaturated polyethers of brands ПИH-MA-02, ПИH-MA-03 and ПИH-MA-03A have been introduced into the manufactures of polymer -composite and fiberglass pipes (Letter JSC "Uzeltchanoat" №04-136 from 1.30.2017). As a result the replacement of the imported unsaturated polyethers has been attained by the unsaturated polyethers synthesised in-process.

The structure and volume of the thesis. The thesis consists of the introduction, three chapters, conclusion and bibliography. The volume of the thesis is 194 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ

Список опубликованных работ

List of published works

I бўлим (I часть)

- 1 Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А., Низамов Т.А., Адиллов Р.И. Влияние условий синтеза на структурирования ненасыщенных полиэфирных смол // Киме ва кимё технологияси, 2007, – №1. – С. 36-39.(02.00.00; №3).
- 2 Жураев А.Б., Низамов Т.А., Адиллов Р.И., Алимухаммедов М.Г., Магруппов Ф.А. ПЭТ содержащие бытовые отходы как источник сырья для синтеза ненасыщенных полиэфиров // Пластические массы, 2011, – №4. – С. 55-59.(02.00.00; №5).
- 3 Жураев А.Б., Низамов Т.А., Адиллов Р.И., Алимухаммедов М.Г., Магруппов Ф.А. Опытнo-промышленные испытания композиции ненасыщенных полиэфиров на основе вторичного полиэтилентерефталата в производстве полимерных труб // Композиционные материалы, 2011, – №4. – С. 66-69.(02.00.00; №4).
- 4 Магруппов Ф.А., Алимухамедов М.Г., Магруппов А.Ф., Низамов Т.А., Раджабова З.Ф., Адиллов Р.И., Жураев А.Б. Особенности механизма образования сшитых фурфуроловых полимеров // Пластические массы, 2014, – №3-4. – С. 11-14.(02.00.00; №5).
- 5 Juraev A.B., Adilov R.I., Nizomov T.A., Alimuxamedov M.G., Magrupov F.A. Synthesis and Research of unsaturated Polyethers on the Basis of Secondry Polyethylene Terephthalate // Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2014, – №4. – P. 41-44. (Journal info, IF-0,212)
- 6 Жураев А.Б., Жуманов Л.Э., Магруппов Ф.А., Адиллов Р.И., Алимухамедов М.Г. Синтез и исследование сложноэфирных пластификаторов на основе полиэтилентерефталата // Кимё ва кимё технологияси, 2015, – №2. – С. 27-30.(02.00.00; №3).
- 7 Магруппов Ф.А., Алимухамедов М.Г., Магруппов А.Ф., Низамов Т.А., Раджабова З.Ф., Адиллов Р.И., Жураев А.Б. Исследование механизма формирования сшитых фурфурилформальдегидных полимеров // Пластические массы, 2015, – №7-8, с.15-19. (02.00.00; №5).
- 8 Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А. Исследование влияния условий алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата на структуру и свойства гидроксилсодержащих полиэфирполиолов // Кимё ва кимё технологияси, 2016, – №2. – С.30-33. (02.00.00; №3).
- 9 Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А., Адиллов Р.И. Исследование влияния структуры продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата на свойства ненасыщенных полиэфиров на их основе // Ўзбекистон кимё журнали, 2016, – №4. – С. 65-70. (02.00.00; №6).
- 10 Жураев А.Б. Синтез ненасыщенных полиэфиров предназначенных для стеклопластиковых труб // Композиционные материалы, 2016, – №4. – С. 44-47. (02.00.00; №4).

- 11 Жураев А.Б., Хабибуллаев Р.А., Магруппов Ф.А., Алимухамедов М.Г. Математическое моделирование процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с диэтиленгликолем // Пластические массы, 2016, № 9-10. – С. 28-32. (02.00.00; №5).
- 12 Жураев А.Б. Синтез и исследование ненасыщенных полиэфиров на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата // Ўзбекистон кимё журнали, 2016, – №6. – С. 60-67. (02.00.00; №6).
- 13 Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А., Назиров Б.И. Ненасыщенные полиэферы из пэт-содержащих отходов и разработка композиций для труб на их основе // Вестник ТашГТУ, 2016, – №2. – С. 168-173. (02.00.00; №11).
- 14 Жураев А.Б., Сайитов Б.У., Магруппов Ф.А., Алимухамедов М.Г., Низамов Т.А., Адилов Р.И. Иккиламчи полиэтилентерефталат алкоголиз махсулотлари асосида кўпик полиуретанлар олиш // Кимё ва кимё технологияси, 2017, – №1. – С.28-32.(02.00.00; №3).
- 15 Juraev A.B., Alimuxamedov M.G., Magrupov F.A., Adilov R.I., Nizomov T.A., Synthesis and Research of tube-purposed unsaturated Polyethers of alcoholysis of secondary Polyethylene Terephthalate // Kautschuk Gummi Kunststoffe, 2017, – №6. – P. 70-74 (Journal info, IF-0,3)
- 16 Ўзбекистон Республикаси патенти №IAP 04103. «Тўйинмаган полиэфирларни олиш усули» Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А., Жураев А.Б., Низамов Т.А., Адилов Р.И., Султонов А.С. Ташкент 10.10.2010.
- 17 Ўзбекистон Республикаси патенти №IAP 04622. «Қоғоз массаси» Ешбаева У.Ж., Рафиқов А.С., Камалова С.Р., Магруппов Ф.А., Жураев А.Б. Ташкент 27.11.2012.

II бўлим (II часть)

- 18 Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А., Низамов Т.А., Адилов Р.И. Химический способ утилизации полиэтиленсодержащих отходов//Пользунский альманах, г.Барнаул, 2007, – №1-2. – С. 62-65.
- 19 Магруппов Ф.А., Жураев А.Б., Ишмухамедова М.Г., Усмонов И.Т. Перспективы переработки полиэтилентерефталата до исходных мономеров // 1-Респ. Конф. «Зеленая химия в интересах устойчивого развития», Самарканд 27,28 март 2012, – С. 195-196.
- 20 Азаматова Г.А., Жураев А.Б. Полиэтилентерефталатнинг деструкциясини ўрганиш // «Умидли кимёгарлар-2012» 1-том. 148-149 бетлар.
- 21 Усмонов И.Т., Жураев А.Б., асс. Ишмухамедова М.Г. Иккиламчи полиэтилентерефталатни кимёвий қайта ишлаб, улардан кимё саноати учун хом ашёлар олиш. // «Умидли кимёгарлар-2012» 1-том. 244-246 бетлар.
- 22 Азаматова Г.Р., Жураев А.Б. Полиэтилентерефталат асосида полимер аралашмасини олиш // Техник ва ижтимоий-иқтисодий фанлар сохаларининг муҳим масалалари ОЎЮ илмий ишлар тўплами, Тошкент 2012, – С. 6-8.

- 23 Магруппов Ф.А., Гулямов Ж.Г., Тиллабоев Ш.Т., Усмонов И., Жураев А.Б. Влияние условий алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата на функциональность ароматических гидроксилсодержащих олигоэфиров / Кимё ва озик овқат саноатлари, ҳамда қайта ишлашнинг инновацион технологияларини долзарб муаммолари. Илмий техник анжуман, 2012 йил, 67-68 бетлар.
- 24 Усмонов И.Т., Равшанов У., Жураев А.Б., Адилов Р.И. Исследования условия глубокого алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата / «Умидли кимёгарлар-2013» 1-том. 222-223 бетлар.
- 25 Усмонов И.Т., Жураев А.Б. Иккиламчи ПЭТ алкоголиз жараёнида ҳосил бўлган моддалар таркибини ўрганиш / «Умидли кимёгарлар-2014», 109-110 бетлар.
- 26 Азаматова Г.Р., Қиёмов Ш., Жураев А.Б. Полиэтилентерефталатдан мураккаб полиэфир полиолларни олиш / Республика олий ўқув юртлараро илмий ишлар, 2014, 25-26 бетлар.
- 27 Жумаев Л.Э., Жураев А.Б., Киёмов Ш., Магруппов Ф.А. Новый подход утилизация вторичного полиэтилентерефталата / Республика илмий ва илмий техник конференция, «Полимерлар кимёси ва физикаси», Тошкен-214, 23 май, 73-74 бетлар.
- 28 Саидов Б., Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г. Изучение процесса деструкции полиэтилентерефталата пентаэритритом / Кимё ва озик овқат саноатлари, ҳамда қайта ишлашнинг инновацион технологияларини долзарб муаммолари. Илмий техник анжуман туплами. Тошкент-2014, 40-41 бетлар.
- 29 Сайитов Б.У., Жураев А.Б., Магруппов Ф.А. Многофункциональный гидроксилсодержащий олигоэфир на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата / «Умидли кимёгарлар-2015», 198-199 бетлар.
- 30 Азаматова Г.Р., Сайитов Б.У., Жураев А.Б., Магруппов Ф.А. Исследование процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с глицерином / «Умидли кимёгарлар-2015», 136-137 бетлар.
- 31 Сайитов Б.У., Жураев А.Б., Магруппов Ф.А., Низамов Т.А. Полиэтилентерефталат саъловчи маиший чиқиндиларни пентаэритрит иштирокидаги алкоголиз жараёнини ўрганиш / Сб. Тезис докладов науч конф. «Роль интеграции науки о полимерах и образования в инновационным развитии отраслей экономики», 86-87 бетлар, Институт ХФП, 2015, 6 ноябрь.
- 32 Сайитов Б.У., Жураев А.Б., Магруппов Ф.А. Полиэтилентерефталат саъловчи маиший чиқиндилар асосида кўпик полиуретан олишга яроқли бўлган гидроксил гуруҳлари саъловчи олигомерларни синтез қилиш / Респуб науч.тех конф. «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефте-газовой и пищевой промышленности», 44-45 бетлар, ТКТИ, Ташкент, 18-19 ноябр, 2015г.
- 33 Жураев А.Б., Ишмухамелова М.Г., Алимухамедов М.Г. Влияние молекулярной массы продуктов алкоголиза на свойства

- ненасыщенного полиэфира / Респуб науч.тех конф. «Актуальные проблемы инновационных технологий химической, нефте-газовой и пищевой промышленности», 23-24 бетлар, ТКТИ, Ташкент, 18-19 ноябр, 2015г.
- 34 Азаматова Г.Р., Жураев А.Б. Мураккаб полиэфирполиолларнинг кўпик полиуретанларнинг технологик хоссаларига таъсири / «Умидли кимёгарлар-2016», 74-75 бетлар.
- 35 Сайитов Б.У., Жураев А.Б., Магруппов Ф.А. Полиэтилентерефталат сақловчи маиший чиқиндиларнинг алкоголиз махсулотлари асосида олинган қаттиқ кўпик полиуретанлар ва уларнинг физик-механик хоссалари / «Умидли кимёгарлар-2016», ТКТИ, 2016, 140-141 бетлар.
- 36 Жураев А.Б., Магруппов Ф.А., Алимухамедов М.Г., Низамов Т.А. Синтез ненасыщенных полиэфиров на основе вторичного полиэтилентерефталата / Сб. Трудов Международная научно-технические конференция «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефти-газовой и пищевой промышленности», Том 1, ТКТИ, 2016, 44-45 бетлар.
- 37 Жураев А.Б. Некоторые особенности синтеза гидроксил содержащих полиэфир полиолов на основе продуктов алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата / Сб. Трудов Международная научно-технические конференция «Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефти-газовой и пищевой промышленности», Том 1, ТКТИ, 2016, 46-47 бетлар.
- 38 Жураев А.Б., Алимухамедов М.Г., Магруппов Ф.А., Низамов Т.А. Композиции для стеклопластиковых труб на основе ненасыщенных полиэфиров из вторичного полиэтилентерефталата / Наманган мухандислик-технология институти, «Кимёвий технология ва озик-овқат саноати корхоналарида ишлаб чиқариш технологияларини такомиллаштиришда инновацион ғоялар» Республика илмий-амалий анжуман материаллари тўплами, 1-қисм, 2016, 26-27 апрель, 194-196 бетлар.
- 39 Жураев А.Б. Композиция из ненасыщенного полиэфира // Сб. Трудов респ. науч-технической конф. «Перспективы развития композиционных и нанокomпозиционных материалов», Ташкент-2016, 11-12 ноябр, с.234-235.
- 40 Сайитов Б.У., Худойбердиев А.И., Жураев А.Б., Магруппов Ф.А. Иккиламчи полиэтилентерефталатни алкоголиз жараёнида катализатор микдорининг қаттиқ кўпик полиуретанларнинг технологик кўпириш параметрларига таъсири // «Умидли кимёгарлар-2017», ТКТИ, 2017, 282-284 бетлар.
- 41 Жураев А.Б., Магруппов Ф.А., Ишмухамедова М.Г. Изучение процесса алкоголиза вторичного полиэтилентерефталата с помощью математической модели // «Умидли кимёгарлар-2017», ТКТИ, 2017, 236-237 бетлар.

Автореферат Кимё ва кимё технологияси журнали тахририятида тахрир қилинди.

Бичими 60x84¹/₁₆. Ризограф босма усули. Times гарнитураси.
Шартли босма табағи: 4. Адади 100. Буюртма № 21.

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