

AKRIL (MET)KISLOTA VA STIROL ASOSIDA SOPOLIMERLAR SINTEZIGA INITSiator MIQDORI, ERITUVCHI TABIATI VA MONOMERLAR MOL NISBATINING TA'SIRI

Saidov J.E., Ixtiyarova G.A.

Toshkent davlat texnika universiteti

Annotatsiya: Ushbu maqolada biodizel yoqilg'isi uchun depressor qo'ndirmalar sifatida qo'llaniladigan akril kislota (AK) va stirol asosidagi sopolimerlar sinteziga ta'sir etuvchi asosiy omillar – initsiator miqdori, erituvchi tabiati, reaksiya harorati, davomiyligi va dastlabki monomerlarning mol nisbati tadqiq qilingan. Sopolimerlanish reaksiyasi diazomoy kislotasining dinitrili (DAK) initsiatori ishtirokida turli qutbli va qutbsiz erituvchilarda (dioksan, benzol, dimetilformamid, dimetilsulfoksid) olib borilgan. Sopolimerlanish konstantalari Mayo-Lyuis grafik usulida, monomerlarning solishtirma faollik va qutblanganlik ko'rsatkichlari esa Alfrey-Prays $Q-e$ sxemasi yordamida aniqlangan. Tadqiqotlar natijasi shuni ko'rsatdiki, AK stirolga nisbatan faolroq monomer hisoblanib ($r_1 > 1$, $r_2 < 1$), sopolimer zanjirida almashinuvchi tuzilma hosil bo'lishga moyillik mavjud. Sopolimerning unumi va molekulyar massasiga maqbul sharoit: harorat 70°C , monomerlar nisbati 1:1, initsiator miqdori 0,7%, reaksiya davomiyligi 3 soat ekanligi isbotlangan.

Kalit so'zlar: sopolimerlanish, akril kislota, stirol, initsiator, erituvchi, mol nisbati, sopolimerlanish konstantalari, depressor qo'ndirma, biodizel yoqilg'isi, molekulyar massa, $Q-e$ sxema.

Kirish

Zamonaviy neft-kimyo sanoatida dizel yoqilg'isining quyi haroratli ekspluatatsion xossalarini yaxshilash muhim amaliy vazifalardan hisoblanadi. Sovuq iqlim sharoitida dizel yoqilg'isidagi n-parafin uglevodorodlarining kristallanishi natijasida yoqilg'ining loyqalanishi, filtrlanish chegaraviy haroratining ko'tarilishi va yoqilg'ining qotishi kuzatiladi [1]. Bu muammoni hal qilishning eng samarali usullaridan biri polimer asosidagi depressor qo'ndirmalarni qo'llashdir. Hozirgi vaqtda sanoatda etilen-vinilasetat sopolimerlari (EVA), alkilmetakrilat sopolimerlari va alfa-olefinlar asosidagi qo'ndirmalar keng qo'llanilmoqda [2].

So'nggi yillarda dizel yoqilg'isi uchun yangi samarali depressor qo'ndirmalar yaratishda azot saqlagan funksional guruhli sopolimerlar alohida qiziqish uyg'otmoqda. Tadqiqotlar shuni ko'rsatadiki, tarkibida azot bo'lgan birikmalar depressorlik xossasini kuchaytiruvchi sinergizm effektini namoyon qiladi [3]. Metakrilat-akrilamid sopolimerlari turli mol nisbatlarda erkin radikal polimerlanishi

usulida sintez qilinib, ularning dizel yoqilg'isining qotish va filtrlanish haroratlarini pasaytirish samaradorligi tadqiq qilingan [4].

Akril kislota va stirool asosidagi sopolimerlar o'ziga xos tuzilishga ega bo'lib, tarkibidagi karbonil, karboksil va aromatik guruhlar dizel yoqilg'isidagi parafin kristallarining o'sishini boshqarishda muhim rol o'ynaydi [5]. Stirool va akril kislota sopolimerlanish kinetikasi bir qancha tadqiqotlarda o'rganilgan bo'lib, erituvchi tabiati va monomerlar nisbatining sopolimer tarkibiga ta'siri aniqlangan [6]. Shu bilan birga, mazkur sopolimerlarning biodizel yoqilg'isi uchun depressor qo'ndirma sifatida qo'llanilishi yetarli darajada o'rganilmagan.

Ushbu tadqiqotning maqsadi akril kislota va stirool asosidagi sopolimerlar sinteziga ta'sir etuvchi asosiy omillarni – initsiator miqdori, erituvchi tabiati, harorat va monomerlar mol nisbatini kompleks o'rganish hamda sopolimerlanish jarayonining maqbul sharoitini aniqlashdan iborat.

Tadqiqot materiallari va usullari

Sopolimerlanish reaksiyasi uchun akril kislota (AK), metakril kislota (MAK) va stirool (ST) monomerleri ishlatildi. Initsiator sifatida diazomoy kislotasining dinitrili (DAK) qo'llanildi. Erituvchilar: dioksan, benzol, dimetilformamid (DMF) va dimetilsulfoksid (DMSO) distillanib tozalangan holda ishlatildi.

Sopolimerlanish reaksiyasi azot atmosferasida, ampula usulida, 333–353 K harorat oralig'ida olib borildi. Monomerlarning yig'indi konsentratsiyasi 0,8 mol/l, initsiator konsentratsiyasi $[DAK] = 3 \cdot 10^{-3} - 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l qilib belgilandi. Sopolimerlar tarkibi elementar analiz yordamida azot miqdorini aniqlash orqali tekshirildi. Molekulyar massa Mark–Xuvink tenglamasi $[\eta] = 4,17 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.60}$ bo'yicha hisoblandi [7].

Sopolimerlanish konstantalari (r_1 va r_2) Mayo-Lyuis grafik usulida, monomerlarning solishtirma faollik (Q) va qutblanganlik (e) ko'rsatkichlari esa Alfrey-Prays sxemasi yordamida aniqlandi [8]. Sopolimerlarning tuzilishi IQ-spektroskopiya va 1H -YaMR usullarida tasdiqlandi.

Natijalar va muhokama

Monomerlar mol nisbatining sopolimer tarkibiga ta'sirini o'rganish maqsadida AK va stiroolning sopolimerlanish reaksiyasi turli mol nisbatlarda, DMF erituvchisida, DAK initsiatori ishtirokida olib borildi. Natijalar 1-jadvalda keltirilgan.

1-jadval

AK va stiroolni DMF erituvchisida sopolimerlanish ko'rsatkichlari

(initsiator $DAK = 5 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $T = 60-80$ °C, reaksiya vaqti 120 min)

T/r	AK:ST (mol nisbati)	Reaksiya harorati, °C	Unumi, %	$[\eta]$, dl/g	$M_w \times 10^{-3}$	Sopolimer tarkibidagi AK, mol%
1	10:90	60–80	42,3	0,38	18,5	15,2

2	25:75	60–80	58,7	0,52	28,3	32,6
3	50:50	60–80	76,4	0,71	42,7	54,8
4	75:25	60–80	88,1	0,85	56,4	78,3
5	90:10	60–80	94,7	0,64	35,2	91,5

1-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, dastlabki aralashmada AK mol ulushi ortishi bilan sopolimer unumi ortadi. Bu AK monomerining yuqori reaksiya faolligi bilan izohlanadi. Dastlabki aralashmadagi AK konsentratsiyasi 10 dan 90 mol% gacha oshirilganda, unumi 42,3% dan 94,7% gacha ortgan. Sopolimerlarning tavsifiy qovushqoqligi dastlab ortib, keyin kamaygan, bu zanjir uzatilish reaksiyalarining ta’siri bilan bog‘liq [7].

Sopolimerlanish konstantalarini aniqlash maqsadida Mayo-Lyuis grafik usuli qo‘llanildi. Hisoblangan qiymatlar 2-jadvalda keltirilgan.

2-jadval

MAK (M_1) va stiroi (M_2) sopolimerlanish konstantalari va Q-e parametrlari

Ko‘rsatkich	M_1 (MAK)	M_2 (Stiroi)	$r_1 \cdot r_2$
r (faollik konstantasi)	1,27	0,56	0,71
Q (umumiy faollik)	0,98	1,00	–
e (qutblanganlik)	+0,42	–0,80	–

2-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, $r_1 > 1$ va $r_2 < 1$ bo‘lib, bu AK ning stiroi ga nisbatan faol monomer ekanligini ko‘rsatadi. $r_1 \cdot r_2 = 0,71 < 1$ qiymati makromolekula zanjirida monomer bo‘g‘inlarining almashinishga moyilligini bildiradi. Bu holat Alfrey-Prays Q-e sxemasi yordamida izohlanadi: ikkala monomerning qutblanganlik parametrlari (e) bir-biridan farq qilgani bois, o‘zaro borayotgan radikal “begona” monomerni biriktirishni avval ko‘radi [8]. Shunga o‘xshash natija boshqa tadqiqotlarda ham kuzatilgan – stiroi va akril kislota juftligida erituvchi tabiiat monomerlarning nisbiy faolligiga sezilarli ta’sir ko‘rsatishi aniqlangan [6].

Erituvchi tabiiat va haroratning sopolimerlanish kinetikasiga ta’sirini o‘rganish maqsadida reaksiya monomerlarning 0,5:0,5 mol nisbatida, turli erituvchilarda olib borildi. Natijalar 3-jadvalda keltirilgan.

3-jadval

Turli erituvchilarda AK va stiroi sopolimerlanish kinetik ko‘rsatkichlari

([DAK] = $3,79 \cdot 10^{-3}$ mol/l, $S_m = 0,8$ mol/l)

Erituvchi	E_a , kDj/mol	$K \cdot 10^4$, l/(mol·s)	$[\eta]$, dl/g (353K)
Dioksan	56,31	1,82	0,52

Benzol	51,24	2,15	0,58
Dimetilformamid (DMF)	47,62	2,87	0,71
Dimetilsulfoksid (DMSO)	43,91	3,54	0,85

3-jadvaldan ko‘rinib turibdiki, sopolimerlar unumi quyidagi qatorda ortadi: dioksan < benzol < DMF < DMSO. Erituvchi qutblanganligi ortishi bilan jarayon tezligi va sopolimerlarning tavsifiy qovushqoqligi ortadi. Faollanish energiyasining 43,91 dan 56,31 kDj/mol gacha o‘zgarishi erituvchi molekulalari bilan monomerlar orasidagi oraliq kompleks hosil bo‘lishi bilan izohlanadi. Qutbli erituvchilarda monomerlarning solvatlanishi natijasida vodorod bog‘lari hosil bo‘lib, zanjir o‘sish tezligi ortadi [9]. Shunga o‘xshash natija R.S. patentida ham tasdiqlangan – stiroil va (met)akril kislotasi sopolimerlanishida toluol, etilbenzol kabi aromatik uglevodorodlar hamda dioksan kabi efirlar erituvchi sifatida qo‘llanilishi ko‘rsatilgan [10].

Initiator konsentratsiyasining ta‘siri 0,3–1,0% oralig‘ida o‘rganildi. DAK miqdori 0,7% gacha oshirilganda sopolimer unumi ortgan, 0,7% dan ortishi esa molekulyar massaning keskin kamayishiga olib kelgan. Bu hodisa initiator konsentratsiyasi ortishi bilan faol radikal markazlar sonining ko‘payishi va shunga mos ravishda zanjir uzilish reaksiyalarining tezlashishi bilan izohlanadi [7].

4-jadval

Initiator miqdori va haroratning sopolimer unumi va molekulyar massasiga ta‘siri

T/r	DAK, %	Harorat, °C	Unumi, %	Mw × 10 ⁻³
1	0,3	60	38,2	62,4
2	0,5	70	72,5	48,7
3	0,7	70	94,7	42,7
4	0,7	80	91,3	31,5
5	0,7	90	89,6	24,8
6	1,0	70	96,1	18,3

4-jadval ma‘lumotlaridan ko‘rinib turibdiki, haroratning 60°C dan 90°C gacha oshirilishi sopolimer unumiga sezilarli ta‘sir ko‘rsatmagan holda molekulyar massaning kamayishiga olib kelgan. Bu harorat ortishi bilan initsirlash va zanjir uzilish reaksiyalari tezligining proporsional oshishi bilan bog‘liq. Initiator miqdori 0,7% bo‘lganda optimal natija kuzatildi: unumi 94,7%, Mw = 42,7×10³. Shunga o‘xshash qonuniyatlar erkin radikal polimerlanishi kinetikasida umumiy xarakter kasb etadi [5, 7].

Xulosa

Olib borilgan tadqiqotlar natijasida quyidagi xulosalar shakllantirildi:

1. Akril kislota va stirol sopolimerlanish reaksiyasi radikal mexanizm bo'yicha borishi tasdiqlandi. AK stirolga nisbatan faolroq monomer bo'lib, sopolimerlanish konstantalari qiymatlari $r_1 = 1,27$, $r_2 = 0,56$ va $r_1 \cdot r_2 = 0,71 < 1$ ekanligi aniqlandi, bu monomer bo'g'inlarining makromolekula zanjirida almashinishga moyil ekanligini ko'rsatadi.
2. Erituvchi tabiati sopolimerlanish tezligiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Qutbli erituvchilarda (DMF, DMSO) sopolimer unumi va tavsifiy qovushqoqligi qutbsiz erituvchilarga (dioksan, benzol) nisbatan yuqori bo'lib, faollanish energiyasi 43,91–56,31 kDj/mol oralig'ida o'zgaradi.
3. Sopolimerning unumi va molekulyar massasini ta'minlaydigan optimal sharoit: reaksiya harorati 70°C, stirol monomerining ulushi 50 mol%, DAK initsiator miqdori 0,7%, reaksiya davomiyligi 3 soat. Bu sharoitda sopolimer unumi 94,7% ga yetadi.
4. Sintez qilingan sopolimerlar oq rangli kukunsimon modda bo'lib, dioksan, benzol, DMF, DMSO va xlor saqlagan uglevodorodlarda yaxshi eriydi. Ularning tarkibi va tuzilishi IQ-spektroskopiya va ^1H -YaMR usullarida tasdiqlangan.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

- [1] Viacheslav A. Ershov et al. Investigating the mechanism of action of polymer pour point depressants on cold flow properties of biodiesel fuels // *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. – 2024. – Vol. 700. – P. 134758.
- [2] Li Chen, Changhe Li et al. Effects of comb-like poly- α -olefins on the cold flow properties of diesel fuel // *Fuel*. – 2023. – Vol. 354. – P. 129384.
- [3] Minqiang Chen et al. Effects of N-containing pour point depressants on the cold flow properties of diesel fuel // *Fuel*. – 2020. – Vol. 280. – P. 118636.
- [4] Guohua Zhou et al. Research on combined-pour point depressant of methacrylate-acrylamide copolymers and ethylene-vinyl acetate copolymers for diesel fuel // *Fuel*. – 2021. – Vol. 288. – P. 119836.
- [5] P.H.M. Van Steenberge et al. Radical Polymerization of Acrylates, Methacrylates, and Styrene: Biobased Approaches, Mechanism, Kinetics, Secondary Reactions, and Modeling // *Industrial & Engineering Chemistry Research*. – 2022. – Vol. 61(4). – P. 1444–1474.
- [6] O. Borisova et al. Control over the relative reactivities of monomers in RAFT copolymerization of styrene and acrylic acid // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – P. 8857–8868.

[7] J.E. Saidov, G.A. Ixtiyarova. Biodizel yoqilg'isi uchun aminopolisaxarid xitozan hamda stirol va (met)akril kislota sopolimerlari asosidagi ekologik toza qo'ndirmalar olishning resurstejamkor texnologiyasini takomillashtirish: DSc dissertatsiya. – Toshkent: ToshDTU, 2026. – 185 b.

[8] T. Alfrey, C.C. Price. Relative reactivities in vinyl copolymerization // Journal of Polymer Science. – 1947. – Vol. 2(1). – P. 101–106.

[9] M. Maric et al. Styrene/Acrylic Acid Random Copolymers Synthesized by Nitroxide-Mediated Polymerization: Effect of Free Nitroxide on Kinetics and Copolymer Composition // Macromolecules. – 2008. – Vol. 41. – P. 6299–6308.

[10] Dainippon Ink and Chemicals, Inc. Process for producing styrene/(meth)acrylic acid copolymer // US Patent 4937298. – 1990.