

**КОМПОЗИЦИОННАЯ ДЕПРЕССОРНАЯ ПРИСАДКА НА ОСНОВЕ
БИОРАЗЛАГАЕМОГО ХИТОЗАНА С СОПОЛИМЕРОМ СТИРОЛА И
АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ ДЛЯ БИОДИЗЕЛЬНЫХ ТОПЛИВ**

Ихтиёрова Гулнора Акмаловна,
доктор химических наук, профессор, Ташкентский государственный
технический университет

Саидов Жахонгир Эгамбердиевич,
доктор философии (PhD), по техническим наукам, доцент
Ташкентский государственный технический университет
jahongirsaidov.1986@gmail.com

Аннотация

В статье представлены результаты исследований по созданию композиционной депрессорной присадки для биодизельных топлив на основе биоразлагаемого хитозана и сополимера стирола с акриловой кислотой. Использован хитозан, выделенный из подмора пчёл *Apis Mellifera*. Методами ИК-спектроскопии выявлено образование смешанных полимерных комплексов, а термогравиметрический анализ показал многостадийный процесс термодеструкции, характерный для органо-неорганических композитов. Экспериментально установлено, что введение 30 мас.% сополимера обеспечивает оптимальные низкотемпературные свойства топлива. Применение таких присадок позволяет сократить токсичные выбросы и повысить эксплуатационные характеристики дизельных двигателей, что имеет важное значение для экологической безопасности.

Ключевые слова: хитозан, биодизельное топливо, депрессорная присадка, акрил-стирольный сополимер, ИК-спектроскопия, термогравиметрический анализ, низкотемпературные свойства, экологическая безопасность.

Introduction

**COMPOSITIONAL DEPRESSANT ADDITIVE BASED ON BIODEGRADABLE
CHITOSAN WITH A STYRENE-ACRYLIC ACID COPOLYMER FOR BIODIESEL
FUELS**

Ikhtiyorova Gulnora Akmalovna
Doctor of Chemistry, Professor Tashkent State Technical University

Saidov Jakhongir Egamberdievich
Doctor of Philosophy (PhD) in Engineering, Associate Professor
Tashkent State Technical University
jahongirsaidov.1986@gmail.com
ORCID : 0009-0001-84481264

Abstract

This article presents the results of research into the development of a composite depressant additive for biodiesel fuels based on biodegradable chitosan and a copolymer of styrene and acrylic acid. The chitosan used was isolated from the bee brood of *Apis mellifera*. IR spectroscopy revealed the formation of mixed polymer complexes, whilst thermogravimetric analysis showed a multi-stage thermal decomposition process characteristic of organo-inorganic composites. It has been experimentally established that the introduction of 30 wt.% of the copolymer ensures optimal low-temperature properties of the fuel. The use of such additives makes it possible to reduce toxic emissions and improve the performance characteristics of diesel engines, which is of great importance for environmental safety.

Keywords: chitosan, biodiesel, anti-knock additive, acrylic-styrene copolymer, IR spectroscopy, thermogravimetric analysis, low-temperature properties, environmental safety.

Введение

Дизельные двигатели выбрасывают отработанные газы, что неблагоприятно сказывается на состоянии окружающей среды. Отработанные газы оказывают негативное влияние на здоровье человека. Согласно статистике, 8% смертности обусловлено неблагоприятными условиями окружающей среды, возникшими по причине загрязнения атмосферного воздуха [1]. Для улучшения экологических и эксплуатационных свойств дизельного топлива за счет использования биотоплива в качестве добавки имеет важное практическое значение. Также биодизельное топливо можно получают из различных растительных масел по реакции переэтерификации [2]. Растительным сырьем для производства может служить: подсолнечник, рыжик, рапс, кукуруза, микроводоросли. Однако, производство и потребление биодизельного топлива из таких растительных масел как подсолнечник, кукуруза конкурирует с производством пищевых продуктов.

В настоящее время наиболее перспективным направлением является использование биополимера хитозана синтезированного из подмора пчел *Apis Mellifera*, в качестве присадки, который относится к биоразлагаемым полимерам и по своим энергетическим характеристикам превосходят другие сырьевые биоресурсы [2,3]. Однако биодизельные топлива применяются в довольно широком температурном диапазоне окружающей среды.

Как правило, применение топлив при положительных температурах сложностей не вызывает. При температурах ниже 0°C возникают трудности, связанные с нарушением прокачиваемости дизельного топлива из-за его загустевания.

Методика исследования

Депрессорные присадки принципиально направлены на понижение температуры застывания дизельных топлив, при этом температура помутнения – показатель, который долгое время считался определяющим критерием пригодности топлив к использованию в зимний период – практически не изменяется. В связи с этим особое внимание уделяется низкотемпературным свойствам ДТ, к которым относятся следующие показатели:

температура помутнения, предельная температура фильтруемости и температура застывания.

Выделяют три основных типа соединений, на базе которых получены основные эффективные депрессорные присадки: сополимеры этилена с винилацетатом (ЭВА), полиметилметакрилаты (ПМА) и сополимеры олефинов. Сополимеризация акриловой кислоты и стирола с базовыми виниловыми мономерами, а также сополимеры на их основе выпускаются в промышленном масштабе и широко применяются в различных сферах народного хозяйства что является актуальной проблемой [4]. Они находят применение в качестве загустителей, смазочно-охлаждающих жидкостей при металлообработке, вспененных пластиков, лакокрасочных покрытий, лекарственных препаратов, вязкостных, депрессорных присадок и др [5-6].

Нами ведутся исследование по созданию депрессорных присадок на основе сополимера СТ·АК с аминополисахаридом хитозаном (ХЗ) синтезированного из пчелиного подмора. Синтез хитозана из пчелиного подмора и депрессорной присадки на их основе проводятся на кафедре Общая химия ТГТУ.

Целью данной работы является изучение процесса сополимеризации стирола с акриловой кислотой (СТ:АК) и влияние природы этого сополимера.

Обсуждение и результаты

В ходе экспериментов методом ИК-спектроскопии изучали химические изменения, функциональные группы и химические связи синтезированного акрил-стирол сополимера и их смеси с хитозаном (рис.1).

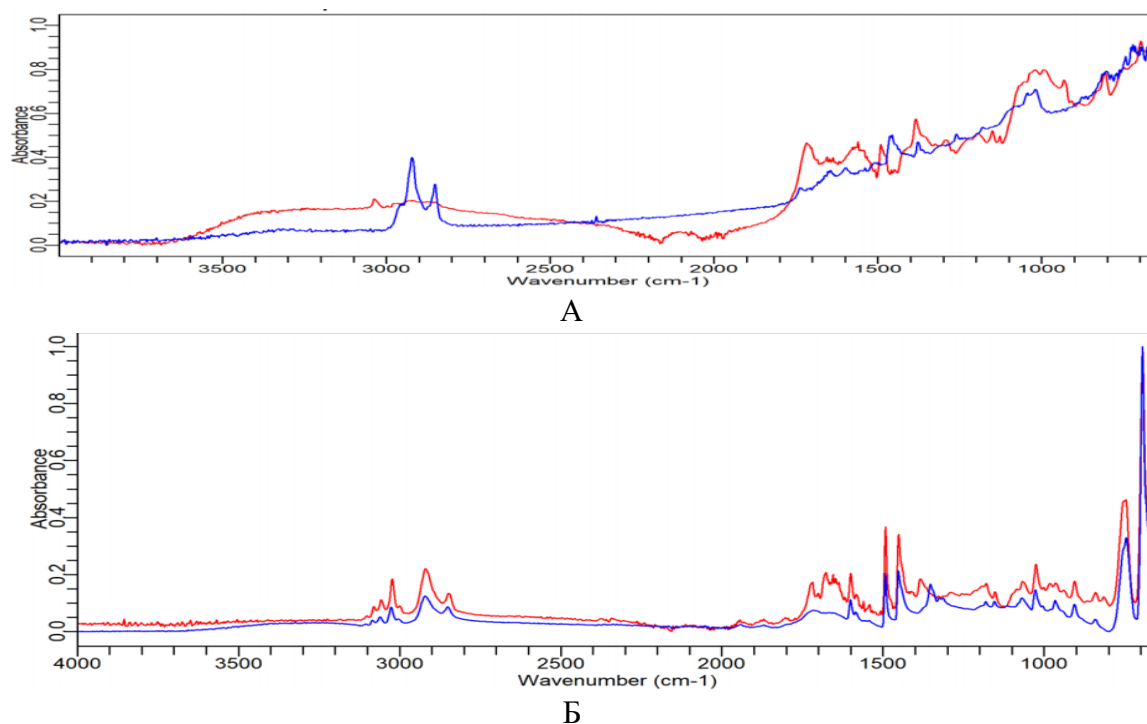


Рис. 1. ИК-фурье спектры (А) сополимера стирол-акриловая кислота и (Б) смеси хитозана с сополимером

Как видно из рис.1 (А) показателями ИК-спектроскопии являются группы CH_2 -в областях $2922\text{-}2852\text{cm}^{-1}$, ароматические группы, принадлежащие стиролу в областях $658\text{-}557\text{cm}^{-1}$, также, в областях $1452\text{-}1406\text{cm}^{-1}$ деформированные линии поглощения группы $=\text{C-H}$, (Б) симметричные валентному поглощению группы $-\text{C-O-C}-$ в областях $1219\text{-}1024\text{cm}^{-1}$ высоко интенсивные асимметричные и симметричные валентные линии поглощения указывают на образование сополимера акрил-стирол с хитозаном.

Далее мы разработали композиционное биодизельное топливо для применения в качестве депрессорных присадок с выше указанным синтетическим акрилатным сополимером [7]. Дизельное топливо с содержанием присадки на основе сополимера СТ-АК с хитозаном было подвергнуто термогравиметрическому анализу (рис.2).

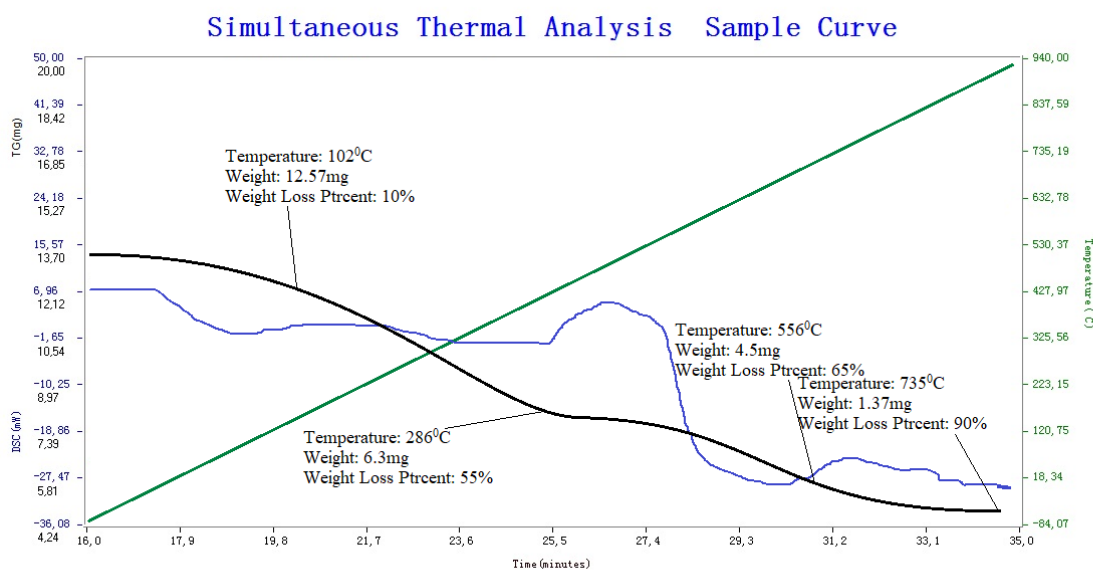


Рис.2. Термогравиметрический анализ СТ-АК-ХЗ

Из рис.2 видно что, термогравиметрический анализ (ТГА) образца СТ-АК-ХЗ показывает несколько характерных стадий термического разложения. На кривой видно, что при температуре около $102\text{ }^{\circ}\text{C}$ фиксируется начальная потеря массы приблизительно 10% , что связано с испарением влаги и летучих компонентов. Далее при $286\text{ }^{\circ}\text{C}$ наблюдается более интенсивная деградация, масса уменьшается до $6,3\text{ мг}$, что соответствует 55% потери, что, вероятно, связано с разложением органических фрагментов или деструкцией функциональных групп. На стадии при $556\text{ }^{\circ}\text{C}$ масса снижается до $4,5\text{ мг}$ (65%), что указывает на дальнейшее разрушение полимерной матрицы и выделение летучих продуктов. Максимальная потеря массы достигается при $735\text{ }^{\circ}\text{C}$, когда остается лишь $1,37\text{ мг}$, то есть около 90% материала уже разложилось

Таким образом, лучшими низкотемпературными свойствами обладает образец хитозана с сополимером СТ-МАК, содержащие в исходной смеси 30 мас. \% МАК. Использование присадки на основе биоразлагаемого полимера как хитозан в биодизельном топливе позволит сократить токсичные выбросы отработанных газов и улучшить эксплуатационные свойства топлива. Таким образом, образец демонстрирует многостадийный процесс термодеструкции, характерный для органо-неорганических

композитов, с выделением влаги, органических остатков и углеродсодержащих фрагментов при последовательном повышении температуры.

Готовый раствор сополимера подаётся в реактор R-3. В него постепенно добавляют раствор хитозана, приготовленный на I стадии (соотношение: сополимер: хитозан = 4:1 по массе). Смешивание проводят при температуре 50°C в течение 1 часа. Полученную композиционную смесь обрабатывают ацетоном (в объёмном соотношении 3 части), что приводит к осаждению комплекса сополимер–хитозан.

Выделенный осадок фильтруют с помощью вакуум-фильтра и сушат в ленточной сушилке при температуре 60°C в течение 4 часов. Собранные пары DMF и ацетона конденсируются и разделяются в ректификационной колонне с последующим возвратом в процесс. На основании проведённых исследований и результатов промышленных испытаний были определены оптимальные режимы технологического процесса (таблица 5.2). Данные параметры обеспечивают поддержание выхода сополимера на уровне 87–90% в условиях непрерывного производства, контроль молекулярной массы и соответствие готовой продукции требованиям стандарта O'zDSt 989:2010.

В настоящем исследовании разработана композиционная депрессорная присадка на основе биоразлагаемого хитозана и сополимера стирола с акриловой кислотой, направленная на улучшение низкотемпературных свойств биодизельных топлив. Экспериментальные результаты показали, что оптимальное содержание сополимера (30 мас.%) обеспечивает существенное снижение температуры застывания и улучшение фильтруемости топлива. Данный эффект обусловлен способностью полимерной системы препятствовать агрегации и росту кристаллов парафиновых структур, что позволяет стабилизировать дисперсное состояние топлива при низких температурах.

В отличие от этого, в работе A. Anwar и A. Garforth рассматривается фундаментальный подход к решению данной проблемы, основанный на изменении молекулярной структуры биодизеля с использованием гетерогенного катализа, в частности процессов гидроизомеризации. Показано, что разветвление углеродных цепей приводит к снижению температуры кристаллизации и улучшению холодотекучих свойств топлива. Таким образом, если каталитические методы обеспечивают внутреннюю модификацию структуры топлива, то предложенная в данной работе присадка представляет собой более простой и экономически эффективный способ внешнего регулирования его эксплуатационных характеристик, что делает её перспективной для практического применения

Основными исходными веществами, используемыми в технологическом процессе, являются:

- хитозан, полученный из пчёл *Apis mellifera* (степень деацетилирования $DD \geq 85\%$, молекулярная масса $M_v = 50-100$ кДа);
- метакриловая кислота (МАК, ГОСТ 20299-74, чистая степень, $\geq 99\%$);
- акриловая кислота (АК, техническая степень, $\geq 98\%$);
- стирол (СТ, ГОСТ 10003-90, стабилизированный, $\geq 99\%$);
- динитрил диазomásляной кислоты (ДАК) — инициатор, $\geq 98\%$;

- диметилформаид (ДМФ) — растворитель;
 - ацетон (ГОСТ 2768-84) — растворитель для промывки и осаждения.

Сырьевые материалы для технологического процесса и их основные показатели.

Таблица 1.

сырьё	степень чистоты, %	плотность», г/см ³	назначение
Хитозан (<i>Apis mellifera</i>)	DD ≥ 85%	1,35–1,40	Депрессор и синергетический компонент
Митакрил кислота (МАК)	≥ 99,0	1,015	функциональный мономер
Акрил кислота (АК)	≥ 98,0	1,051	функциональный мономер
Стирол (СТ)	≥ 99,0	0,906	гидрофобный компонент
ДАК (инициатор)	≥ 98,0	1,10	радикальный инициатор
ДМФ (эритувчи)	≥ 99,5	0,944	среда сополимеризации
Ацетон (ювиш)	≥ 99,5	0,791	осадительный растворитель, используется повторно

Заключение

В данном исследовании для улучшения низкотемпературных эксплуатационных свойств биодизельного топлива была разработана композиционная депрессорная присадка на основе биоразлагаемого хитозана и сополимера стирола с акриловой кислотой. С помощью ИК-спектроскопии было подтверждено, что в результате взаимодействия между хитозаном и сополимером СТ-АК образуются стабильные полимерные комплексы. Результаты термогравиметрического анализа показали, что полученный композиционный материал обладает свойством многостадийной термодеструкции, что доказывает его достаточную термическую стабильность. В ходе исследования было установлено, что использование сополимера в количестве 30% по массе дает наиболее эффективный результат в оптимизации низкотемпературных свойств биодизельного топлива.

Кроме того, разработанная композиционная депрессорная присадка является экологически безопасной и служит для снижения количества вредных выбросов в процессе использования биодизельного топлива. В результате применения данной присадки снижается температура застывания топлива, улучшаются его фильтрационные свойства и обеспечивается надежная работа дизельных двигателей. Результаты показывают, что применение биополимерных композиций на основе хитозана имеет важное значение не только для повышения качества топлива, но и для уменьшения экологических проблем, а проводимые в этом направлении исследования являются перспективными.

Заключение

В результате проведённого исследования разработана и научно обоснована эффективная композиционная депрессорная присадка для биодизельных топлив на основе биоразлагаемого хитозана, полученного из подмора пчёл *Apis mellifera*, и сополимера стирола с акриловой кислотой. Полученные результаты демонстрируют высокую степень достижения поставленных целей как с технологической, так и с научной точки зрения.

Комплекс физико-химических методов подтвердил формирование устойчивой гибридной полимерной системы. Данные ИК-спектроскопии свидетельствуют о наличии межмолекулярного взаимодействия между функциональными группами компонентов, что обеспечивает структурную целостность композиции. Результаты термогравиметрического анализа показали многостадийный характер термодеструкции с суммарной потерей массы до 90% при температуре 735 °С, что указывает на достаточную термическую стабильность материала и его пригодность для эксплуатации в широком температурном диапазоне.

Ключевым практическим результатом является установление оптимального состава системы: введение 30 мас.% сополимера обеспечивает наиболее выраженный депрессорный эффект. При этом наблюдается существенное улучшение низкотемпературных характеристик биодизеля, включая снижение температуры застывания и повышение предельной фильтруемости. Данный эффект объясняется способностью полимерной композиции ингибировать агрегацию и рост парафиновых кристаллов, стабилизируя дисперсную структуру топлива при температурах ниже 0 °С. Дополнительно показано, что разработанная технология обеспечивает высокий выход сополимера (87–90%), что подтверждает её промышленную реализуемость и экономическую эффективность.

Научная новизна работы заключается в интеграции биоразлагаемого аминополисахарида с синтетическим сополимером, что позволяет сочетать экологическую безопасность с высокой функциональной активностью. В отличие от традиционных методов, основанных на каталитической модификации молекулярной структуры топлива, предложенный подход реализует внешний механизм регулирования свойств, что значительно упрощает технологию и снижает её стоимость.

Практическая значимость результатов подтверждается возможностью снижения токсичности выхлопных газов и повышения надёжности работы дизельных двигателей. Использование биополимерных компонентов способствует уменьшению экологической нагрузки и соответствует современным требованиям устойчивого развития.

Перспективы дальнейших исследований связаны с углублённым изучением механизма взаимодействия компонентов на молекулярном уровне, оптимизацией молекулярной массы и степени деацетилирования хитозана, а также расширением состава сополимеров для направленного регулирования свойств топлива. Важным направлением является проведение длительных моторных и климатических испытаний, а также адаптация технологии к различным типам биодизельного сырья. Дополнительно целесообразно исследовать возможность масштабирования процесса и интеграции разработанной присадки в существующие топливные системы.

Таким образом, полученные результаты подтверждают высокую эффективность и инновационность предложенного решения, что делает его перспективным для дальнейшего развития и промышленного внедрения.

Литература

1. Steiner, Sandro; Bisig, Christoph; Petri-Fink, Alke; Rothen-Rutishauser, Barbara . (2016). Diesel exhaust: current knowledge of adverse effects and underlying cellular mechanisms. *Archives of Toxicology*, 90(7), 1541–1553. doi:10.1007/s00204-016-1736-5.
2. Мещерякова Ю.В., Нагорнов С.А. Получение биодизельного топлива из микроводорослей // *Тракторы и сельхозмашины*. 2015. №10. С. 3–5.
3. Нагорнов С.А., Мещерякова Ю.В., Ерохин И.В. Улучшение свойств дизельного топлива за счет применения биодобавок // *Инновации и инвестиции*. 2015. № 9. С. 186–187.
4. Пыла Nifant'ev; Pavel Ivchenko;. (2021). Polymer Cold-Flow Improvers for Biodiesel . *Polymers*, -. doi:10.3390/polym13101580;
5. Shriman R. Patil, Nirvi C. Parekh & Aarti P. More. An overview of styrene acrylic emulsions: synthesis, properties, and applications. *Polymer Bulletin Volume 82*, pages 10553–10586, (2025) <https://doi.org/10.1007/s00289-025-05959-1>.
6. Ikhtiyarova G.A., Saidov J.E. Analysis of depressor additives to improve the low temperature properties of diesel fuel Proceeding X International Conference «Industrial Technologies and Engineering» ICITE – 2023, Volume 1 I.M. Auezov South Kazakhstan University Shymkent, Kazakhstan November 18, 2023. PP.40-43.