З. АДИЛОВ, Д. ЭРГАШЕВ, Р. ТОЖИЕВ, Ш. ХАМДАМОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРАТСОДЕРЖАЩИХ ДЕФОЛИАНТОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ИНСЕКТИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

МОНОГРАФИЯ

2021

EUROPEAN SCIENTIFIC PLATFORM

МИНИСТЕРСТВО ВЫСШЕГО И СРЕДНОГО СПЕЦИАЛЬНОГО
ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ УЗБЕКИСТАНА
ФЕРГАНСКИЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ФАКУЛЬТЕТ
КАФЕДРА ХИМИЧЕСКОЙ ТЕХНОЛОГИИ

З.Х. АДИЛОВ, Д.А. ЭРГАШЕВ, Р.Р. ТОЖИЕВ, Ш.Ш. ХАМДАМОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРАТСОДЕРЖАЩИХ ДЕФОЛИАНТОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ИНСЕКТИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

М О Н О Г Р А Ф И Я

СЕТЕВОЕ ЭЛЕКТРОННОЕ НАУЧНОЕ ИЗДАНИЕ

Фергана-Винница
«Европейская научная платформа»
2021

УДК 541.123+546.135
А 30

DOI 10.36074/ad-er-to-kha.monograph

Ответственный редактор: доктор технических наук З.А. Хамракулов

Рецензенты: - *кандидат технических наук, доц. Д.Т. Кодирова*
- *доктор технических наук, проф. И.Т. Шамшиддинов*

Рекомендовано в печать на основании приказа №-822 от 30-декабря 2020 года Учёного Совета Ферганского политехнического института.

Адилов З.Х.

А 30 Получение хлоратсодержащих дефолиантов, обладающих инсектицидными свойствами [сетевое электронное научное издание] / З.Х. Адилов, Д.А. Эргашев, Р.Р. Тожиев, Ш.Ш. Хамдамова. — Фергана-Винница: ОО «Европейская научная платформа», 2021. — 132 с.

ISBN 978-617-7991-91-4 PDF

В монографии рассматриваются вопросы разработки технологии дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью на основе хлората натрия, жидкого хлорат-хлорида магния, трикарбамидохлората натрия, ацефата, ацетамиприда, этанола и циперметрина, приведены физико-химическое обоснование и принципиальная технологическая схема их получения, с установлением оптимальных параметров производства. Впервые получены данные о гетерогенных фазовых равновесиях в восьми системах с участием воды, хлората натрия, карбамида, хлорат-хлорида магния, трикарбамидохлората натрия, ацефата, ацетамиприда, этанола и циперметрина. Построены их политермические диаграммы растворимости, выявлены характер растворимости и взаимное высаливающее действие компонентов друг на друга при совместном растворении.

В результате изучения изменения физико-химических свойств (температуры кристаллизации, плотности, вязкости) растворов хлорат-хлорида магния и трикарбамидохлората натрия с инсектицидами (ацефатом, ацетамипридом и циперметрином), процессов растворения компонентов в зависимости от температуры, продолжительности процесса, выявлены оптимальные соотношения компонентов, технологический режим ведения процесса получения жидких дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью.

Монография рекомендована для специалистов, работающих в области производства различных дефолиантов, химиков-технологов, а также студентов и магистров по специальности «Химическая технология» (по видам производств), «Химическая технология неорганических материалов».

УДК 541.123+546.135

© З.Х. Адилов, Д.А. Эргашев, Р.Р. Тожиев, Ш.Ш. Хамдамова, 2021
© ОО «Европейская научная платформа», 2021

ISBN 978-617-7991-91-4 PDF

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ 5

ГЛАВА 1.

§ 1.1 Физиологические особенности действия дефолиантов на растения 7
§ 1.2 Характеристика основных видов дефолиантов хлопчатника 8
§ 1.3 Основные способы получения хлоратсодержащих дефолиантов 19
§ 1.4 Характеристика основных видов вредителей хлопчатника и ущерб, наносимый сосущими вредителями на урожай хлопка-сырца 23

ГЛАВА 2. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТОВ НАТРИЯ, МАГНИЯ, ТРИКАРБАМИДОХЛОРАТА НАТРИЯ, КАРБАМИДА, АЦЕФАТА, АЦЕТАМИПРИДА, ЭТАНОЛА И ЦИПЕРМЕТРИНА

§ 2.1 Растворимость в системе трикарбамидохлорат атрия-ацефат-вода 31
§ 2.2 Политерма растворимости системы [79,0% хлорат магния + 21,0% хлорид магния] – ацефат – вода 34
§ 2.3 Диаграмма растворимости системы хлорат натрия – ацетамиприд – вода 36
§ 2.4 Диаграмма растворимости системы карбамид – ацетамиприд – вода 38
§ 2.5 Растворимость в системе трикарбамидохлорат натрия-ацетамиприд-вода 41
§ 2.6 Политермическая диаграмма растворимости системы хлорат магния – ацетамиприд – вода 43
§ 2.7 Диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия - [95,0%этанол + 5,0% циперметрин] – вода 46
§ 2.8 Политермическая диаграмма растворимости системы [79,0%хлорат магния+21,0%хлорид магния] - [95,0%этанол + 5,0%циперметрин]-вода 49

ГЛАВА 3. ПОЛУЧЕНИЕ ДЕФОЛИАНТОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ИНСЕКТИЦИДНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

§ 3.1 Изучение процесса получения дефолиантов на основе трикарбамидохлората натрия, хлората магния и ацефата (ортен) 51
§ 3.2 Принципиальная технологическая схема получения дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата 58

§ 3.3 Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе хлората магния и ацефата 63
§ 3.4 Дефолианты на основе хлората магния, трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда 67
§ 3.5 Принципиальная технологическая схема получения дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда 68

ГЛАВА 4. ПОЛУЧЕНИЕ ДЕФОЛИАНТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТА МАГНИЯ, ТРИКАРБАМИДОХЛОРАТА НАТРИЯ, ЭТАНОЛА И ЦИПЕРМЕТРИНА

§ 4.1 Дефолианты на основе хлората натрия, магния, карбамида, этанола и циперметрина 70
§ 4.2 Принципиальная технология получения жидкого дефолианта из трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина 76
§ 4.3 Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолиант-инсектицида на основе хлората магния, этанола и циперметрина 81

ГЛАВА 5. ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОЧИХ РАСТВОРОВ ПРЕДЛОЖЕННЫХ ДЕФОЛИАНТОВ И ИХ АГРОХИМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

§ 5.1 Физико-химические свойства рабочих растворов предложенных дефолиантов 85
§ 5.2 Токсиколого-гигиеническая оценка предложенных дефолиантов 87
§ 5.3 Биологическая и дефолиирующая активность предложенных дефолиантов на хлопчатнике 95
§ 5.4 Влияние синтезированных дефолиантов на масличность семян хлопчатника 109

ЗАКЛЮЧЕНИЕ 115

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ 117

ВВЕДЕНИЕ

Узбекистан располагает 25 млн. 736 тыс. га земель сельскохозяйственного назначения, в том числе свыше 4,3 млн. га орошаемых. Именно на орошаемых землях получают свыше 97% всей сельскохозяйственной продукции республики. По производству хлопка Узбекистан занимает пятое место в мире. Увеличение объема производства хлопка-сырца может быть достигнуто за счет широкого применения минеральных, органоминеральных удобрений и различных химических средств защиты растений.

В улучшении и усовершенствовании структуры производства хлопка-сырца с высокими технологическими качествами исключительно важную роль играет предуборочное обезлиствление хлопчатника с помощью химических препаратов, называемых дефолиантами. К этим препаратам предъявляются ряд требований: они должны быть малотоксичными, низкой гектарной нормой расхода, высокоэффективными, обеспечивающими опадение листьев хлопчатника более 80%, действующие «мягко» на растения, следовательно, не влияющими отрицательно на них, т.е. не снижающие урожай хлопка-сырца и его качество. Для получения высокого урожая хлопчатника наряду с проведением агротехнических мероприятий и применением минеральных удобрений, дефолиантов необходима защита растений от всевозможных вредителей и болезней. Создание и применение дефолиантов хлопчатника приводит к ускорению созревания, сокращению сроков уборки и улучшению качества урожая.

На период дефолиации приходится осенняя волна развития ряда сосущих вредителей: тлей, белокрылок, клапов и подготавливаемых к зимовке: паутинного клеща, хлопковой совки и их энтомофагов. Благоприятные условия осени способствуют сильному развитию тлей и белокрылок, нередко вызывающих заширение волокна раскрывшихся коробочек, что приводит к ухудшению их сортности и технологических свойств.

Тля является серьёзным сосущим вредителем хлопчатника и других сельскохозяйственных культур. Средняя заселенность хлопчатника тлями в Узбекистане, по многолетним данным МС и ВХ РУз, доходит до 34,7%. При отсутствии мероприятий по борьбе с вредителем потери урожая могут достигать до 13% волового сбора.

В период раскрытия коробочек волокна пачкаются липкими сахаристыми выделениями, которые служат питательным субстратом для сапрофитных грибов. Загрязненное волокно, на котором поселяется грибок, чернеет. Происходит массовое «заширение» волокна, которое при хранении во влажную погоду загнивает. Выход волокна на заводах из сырца, пораженного широй, понижается, затрудняется работа, при этом заширенное волокно обладает меньшей прочностью.

Поэтому необходимо проведение специальных защитных мероприятий для предупреждения клейкости волокна.

Вышеизложенное обусловливает необходимость совместного применения дефолиантов с инсектицидами, при котором наряду с дефолиацией хлопчатника можно достичь уничтожения сосущих вредителей при более низких нормах пестицидов.

Следует отметить, что для физико-химического обоснования и разработки технологии получения дефолиантов с инсектицидной активностью на основе хлората натрия, жидкого хлорат-магниевого дефолианта, трикарбамидохлората натрия, этанола, ацефата, ацетамиприда и циперметрина, прежде всего необходимы знания по растворимости и взаимодействию в сложных водных системах, включающих выше указанные компоненты.

Научная литература не располагает сведениями по химическим, физико-химическим и реологическим исследованиям в области получения дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью. Исследование этих вопросов позволит установить химизм взаимодействия используемых компонентов, определить устойчивость их в технологическом процессе, оптимальные технологические параметры производства и условия хранения дефолиантов с инсектицидной активностью на основе выше указанных компонентов.

Проведение научных исследованией в данном направлении дает возможность создания на основе хлорат натрия, карбамид, хлорат-хлорид магния, трикарбамидохлорат натрия, этанол и инсектициды: ацефат, ацетамиприд и циперметрин. Предмет исследования – создание новых эффективных, мягкодействующих дефолиантов с инсектицидной активностью на основе существующих хлорат натриевых и магниевых дефолиантов путем введения в их состав инсектицидов, используемых в Республике.

ГЛАВА I.

§ 1.1 Физиологические особенности действия дефолиантов на растения

Химическая дефолиация хлопчатника на период созревания является мероприятием, ускоряющим естественный процесс опадения листьев, способствующим быстрому развитию, созреванию и раскрытию коробочек хлопчатника.

Под влиянием дефолиантов нарушается координация физиолого-биохимических процессов в растении, что, прежде всего, проявляется в изменении процессов фотосинтеза, дыхания, окислительно-восстановительного потенциала, обмена углеводов, белковых соединений, нуклеиновых кислот, содержания гормональных веществ типа ауксинов фенолов, в перераспределении питательных веществ, ускорении созревания урожая. Нарушение обмена веществ под влиянием дефолиантов и десикантов имеет двухфазный характер.

В первой фазе усиливается жизнедеятельность организма, значительно активируется процесс фотосинтеза, усиливается дыхание, окислительно-восстановительный процесс, биосинтез углеводов, белков, нуклеиновых кислот и других жизненно важных биополимеров. При этом повышается содержание воды в тканях листа, транспирация и снижается их водоудерживающая способность.

В результате усиливается защитная функция организма, направленная на детоксикацию внесенных извне чужеродных токсических веществ.

Но дефолианты и десиканты – сильнодействующие агенты, и растение не может обеспечить полную детоксикацию их. Они оказывают значительное воздействие на физиолого-биохимические процессы. Во второй фазе происходит разрушение пластид, подавление интенсивности фотосинтеза и окислительно-восстановительных процессов; наблюдается распад и снижение содержания углеводов, белковых веществ и нуклеиновых кислот. В листовой пластинке накапливаются продукты распада высокомолекулярных

органических соединений: моно- и дисахаров, амино- и дисахаров, амино- и органических кислот, фенольных соединений, этилена, спиртов и других веществ вторичного происхождения. Они отрицательно влияют на органоиды клеток и нарушают их функциональную деятельность, что сопровождается подавлением синтетических процессов и ускорением старения растительного организма в целом. Такой характер обмена ведет к необратимому распаду конституционных веществ, к усилению формирования отделительного слоя и опадению листьев. Образование клетчатки в коробочках после химической предуборочной дефолиации хлопчатника не прекращается. Более того, в коробочках, особенно в молодых (25-24-дневного возраста), после обезлиствления образование клетчатки усиливается.

Таким образом, под влиянием дефолиантов и десикантов в растении хлопчатника активизируются физиологические и биохимические процессы. Опадению листьев способствуют не все изменения в хлопчатнике при воздействии дефолиантов. Оно, очевидно, происходит тогда, когда, препараты усиливают распад веществ в листовой пластинке с параллельным подавлением синтетических процессов [1-5].

§ 1.2 Характеристика основных видов дефолиантов хлопчатника

Первым дефолиантом хлопчатника был цианамид кальция. Он был случайно найден в 1930 годах в результате ветрового разноса пылевидного цианамида на хлопковых плантациях США в период созревания хлопчатника. Было обнаружено, что цианамид кальция обладает дефолиирующей способностью и с тех пор использовался для предуборочного удаление листьев хлопчатника [6].

Цианамид кальция – это белое кристаллическое вещество плохо растворимое в воде. Его получали взаимодействием атмосферного азота с карбидом кальция при высоких температурах в присутствии катализатора плавикового шпата [7]. Полученный технический продукт содержал 55 – 65%

основного вещества (19 – 23% цианамидного азота) и представлял собой пылящий порошок темно – серого или черного цвета.

Позднее были разработаны ряд бескарбидных методов получения цианамида кальция, которые были более прогрессивными и позволяли получить белый продукт с высоким содержанием цианамидного азота (30 – 34%) [8-14].

Цианамид кальция относится к группе среднетоксичных соединений. $ЛД_{50}$ для экспериментальных животных составляет около 400 мг/кг [15]. Обработка хлопчатника цианамидом кальция производилась опыливанием при наличии росы. Действующим веществом препарата, вызывающим опадение листьев, является свободный цианамид, образующийся в результате гидролиза цианамида кальция при наличии росы [16,17]. По этой причине он эффективен лишь в тех районах зоны хлопкосеяния, где выпадает обильная роса. В связи с этим сфера его применения стала ограниченной.

Хорошими дефолиирующими свойствами обладает гидроцианамид натрия [18,19]. Последний поступает в листья хлопчатника быстрее, чем цианамид кальция, что послужило основанием для применения цианамида кальция вместе с кремнефтористым натрием в соотношении 2:1 [20,21]. Однако, процесс приготовления рабочих растворов препарата оказался сложным и трудоемким.

Позднее в качестве заменителя цианамида кальция и гидроцианамида натрия был предложен 40%-ный раствор свободного цианамида, стабилизированный борной или серной кислотой [22,23]. Широкого распространения этот дефолиант не получил, хотя по активности он превосходил цианамид кальция. Это в силу повышенной токсичности препарата для теплокровных и недостаточной стабильности свободного цианамида в жарких летних условиях Центральной Азии [24,25].

По способу действия цианамидные препараты относятся к «мягко» действующим, напоминающим по физиологическим признакам естественный листопад [26]. Они вызывают опадение малоподсущенных листьев хлопчатника и не повреждают коробочки, а это обеспечивает сохранение накопленного урожая хлопка – сырца и высокое качество волокна [17,27,28].

В 1950 годах были выявлены более эффективные дефолианты – соли хлорноватой кислоты (хлорат магния, хлорат натрия, хлорат-хлорид кальция). Наиболее широкое применение в качестве дефолианта и десиканта нашел хлорат магния, применяемый и по сей день.

Хлорат магния – является наиболее распространенным дефолиантом хлопчатника [28,29]. Препарат ранее выпускался в отечественной промышленности в виде твердого продукта, содержащего 60±2% действующего вещества – шестиводного хлората магния. Химически чистый шестиводный хлорат магния очень хорошо растворимое в воде, гигроскопичное кристаллическое вещество с удельной массой 1800 кг/м^3. Препарат не взрывоопасен, малотоксичен для теплокровных. $ЛД_{50}$ – 3400 – 6700 мг/кг [15]. Хлорат магния не обладает системным действием и вызывает опадение тех листьев хлопчатника, на которые был нанесен препарат в достаточном количестве [30,31]. Дефолиирующее действие его проявляется уже через 2 – 3 суток после обработки с ярко выраженным десикационным действием.

Хлорат натрия – хорошо растворимое в воде кристаллическое вещество [32], обладает высокой взрывоопасностью [20]. В связи с этим у нас и в ряде других стран хлорат натрия применяют с различными добавками, снижающими его взрывоопасность [33-36]. В хлопководстве США хлорат натрия применяется в качестве дефолианта и десиканта [36-38]. Ранее применяли дефолианты в виде смесей, содержащих 40% хлората натрия, 11% тетрабората натрия, 45% пентабората натрия и 4% воды [33,35], 40% хлората натрия и 60% пентабората натрия. Они активно поглощаются листьями хлопчатника и вызывают до 90% опадение листьев при нормах расхода 10 – 15 кг/га. $ЛД_{50}$ хлората натрия для разных видов животных 3600-6500мг/кг [39].

Другой дефолиант хлоратной группы – хлорат-хлорид кальция. Товарный продукт светло – желтая жидкость, содержащая 428±8 г/дм^3 хлората кальция. Хлорат – хлорид кальция хорошо растворим в воде, малотоксичен. $ЛД_{50}$ для крыс – 1112 мг/кг [15]. Действующим веществом этого дефолианта – является хлорат кальция [40]. По характеру действия на хлопчатник он напоминает хлорат магния и эффективен в росных и без росных условиях [41-43]. По

влиянию на урожай хлопка – сырца, технологические показатели хлопкового волокна и условиям применения хлорат – хлорид кальция не отличается от хлората магния.

Дефолиирующая активность хлоратов, как и других химических стимуляторов опадения листьев, зависит от многих причин: сортовых и видовых особенностей растений, условий их выращивания, фазы развития, температуры, влажности воздуха и почвы и других. В результате многолетних испытаний этих дефолиантов на хлопчатнике установлено, что активные дозы хлората натрия на средневолокнистых сортах вида Gossypium hirsutum L. составляет 5 – 10, хлората магния 8 – 13, хлорат – хлорида кальция 12 – 22 кг/га по препарату [44]. Для тонковолокнистых сортов Gossypium barbadense L. дозы каждого из этих препаратов увеличиваются на 15 – 20%. Хлораты вызывают 75 - 85% опадение листьев. Дефолиирующая активность хлоратов по сравнению с другими дефолиантами в меньшей степени зависит от температуры воздуха. Среднесуточная температура воздуха выше 17 – 18^0C является оптимальной для этих препаратов [45].

Хлораты по характеру действия на растения относятся к дефолиант – десикантам. В качестве дефолианта они главным образом применяются на хлопчатнике [46,29].

Образование отделительного слоя на листовых черешках (дефолиация) хлоратами является результатом подсушивания ими листовой пластинки. Это проявляется в том случае, если листовая пластинка частично обезвожена, а клетки зоны опадения не повреждены. При сильном обезвоживании листа клетки зоны опадения погибают и отделительный слой не формируется, вследствие чего сухие листья прочно удерживаются на растении. Это и есть десикационный эффект. Различия в дозах хлоратов, вызывающих дефолиирующий и десикационный эффект, небольшые и дефолиирующее действие практически постоянно сопровождается десикацией [28,47]. Это приводит к повреждению коробочек хлопчатника и снижению урожая хлопка-сырца [45,48,49].

В 1960 годах были разработаны фосфорорганические дефолианты. Среди фосфорорганических соединений выявлен ряд дефолиантов. Широкое

применение в хлопководстве нашли S,S,S^1-трибутилтритиофосфит и S,S,S-трибутилтритиофосфат, на основе которых были разработаны препаративные формы дефолиантов фолекс (мерфос) и ДЭФ (бутифос). Это светло-желтого цвета жидкие концентраты эмульсии с содержанием 70% действующих веществ $(C_4H_9S)_3P$ или $(C_4H_9S)_3PO$. Оба дефолианта имеют неприятный запах и высокотоксичны для теплокровных. Среднесмертельная доза бутифоса для разных видов экспериментальных животных составляет 140 – 580 мг/кг, а фолекса – в пределах 150 - 850 мг/кг [15,25].

Фосфорорганические дефолианты мерфос и бутифос эффективны лишь для средневолокнистых сортов хлопчатника. К ним совершенно нечувствительны тонковолокнистые сорта хлопчатника [50]. Активная доза их составляет 1,5 – 3,0 кг/га [15,25]. При среднесуточной температуре более 18^0C они проявляют высокую дефолиирующую активность. В отличие от хлоратов фосфорорганические дефолианты не повреждают коробочек и не оказывают отрицательного влияния на урожай хлопка-сырца.

Эти дефолианты использовались в хлопководстве Узбекистана в течение двадцати пяти лет. В 1986 году бутифос был признан опасным для здоровья людей и запрещен для применения в качестве дефолианта [51].

В 1976 году фирмой «Шеринг» (ФРГ) был синтезирован **тидиазурон** - действующее вещество дефолианта дропп.

Дропп -N – (1,2,3 – тиадиазолил – 5) – $N^{\prime}$ – фенилмочевина. Это белое кристаллическое вещество с температурой плавления 213^0C. Плохо растворим в воде (10мг/л), хорошо растворяется в диметилсульфоксиде и диметилформамиде (до 500г/л). Препарат выпускается в виде 50%-го сыпучего порошка относится к группе малотоксичных пестицидов, $ЛД_{50}$ для крыс -4000 мг/кг [52,53].

На хлопчатнике дропп активен в дозах 0,1 - 0,7 кг/га. В минимальных дозах препарат действует лишь в тропической зоне возделывания хлопчатника при высокой среднесуточной температуре воздуха (25 - 27^0C). В наших условиях – в северной зоне хлопководства дропп вызывает опадение листьев хлопчатника в дозах 0,3 – 0,7кг/га [54]. К дроппу наиболее чувствительны тонковолокнистые сорта хлопчатника и менее чувствительны средневолокнистые сорта.

Дропп значительно интенсифицирует образование и повышение уровня эндогенного этилена в растительном организме, который является основным фактором формирования отделительного слоя и дефолиации [55]. Активность препарата значительно зависит от температуры воздуха. При среднесуточной температуре воздуха 22 - 24^{0}С дропп вызывает 90% опадение листьев, при 18 - 21^{0}С активность его снижается на 20 – 30%, а ниже 18^{0}С в качестве дефолианта дропп не пригоден [56].

В настоящее время изыскиваются различные способы повышения дефолиирующей активности дроппа для преодоления его главного недостатка – слабого действия при пониженных температурах. В частности, ведется подбор синергистов для этого дефолианта [57-62]. К числу эффективных синергетических добавок к дроппу относится гербицид диурон [37]. На основе дроппа и диурона фирмой «АгрЭво» (совместное предприятие германских фирм «Хехст» и «Шеринг») разработан дефолиант под названием дропп – ультра, который успешно проходил Госхим испытания на хлопчатнике и включен в список допущенных к применению в сельском хозяйстве препаратов с 1996г. Дропп – ультра хорошо поглощается листьями и вызывает обильное их опадение [63-65].

Кроме перечисленных рекомендованы к применению, но применялись в небольших масштабах следующие препараты:

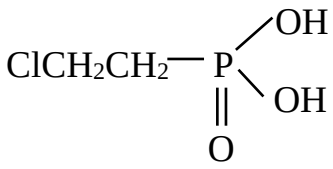
Бутилкаптакс-2-бутилмеркаптобензтиазол, синтезированный в Институте химии растительных веществ АН РУз на основе бутилхлорида и каптакса [66]. Это плохо растворимая в воде бесцветная маслянистая жидкость с температурой кипения 162 - 163^{0}С. Препарат среднетоксичен для теплокровных. $ЛД_{50}$ для крыс 1300 мг/кг. ПДК в воздухе рабочей зоны – 2 мг/м^3 [67]. Бутилкаптакс эффективен лишь для тонковолокнистых сортов хлопчатника и применяется совместно с хлоратом магния [68,69].

Хлопчатник, как листопадное растение, очень чувствителен к этилену [70-79] и сбрасывает листья под действием этого вещества. В этой связи более перспективным представляется использование в качестве дефолианта соединений, способных разлагаться в растении с образованием этилена. К таким продуцентам этилена относится 2 – хлорэтилфосфоновая кислота

(ХЭФК). Препараты, разработанные на основе ХЭФК, разнообразные и имеют множество тривиальных и коммерческих названий. Они известны под названиями компазан, флордимекс, этефон, этеверс, преп, терпал, церон, гидрел, дигидрел, зиёд, геметрел, морел. и другие [53,72,80,81], которые являются водными растворами ХЭФК с добавками вспомогательных веществ.

ХЭФК представляет собой хорошо растворимое в воде белое кристаллическое вещество. Температура плавления 74-75^{0}С. Вещество малотоксичное. $ЛД_{50}$ для экспериментальных животных составляет 3000-4200мг/кг [15].

В водной среде ХЭФК стабилен до pH среды 4,5 а при высоких значениях pH разлагается с выделением этилена [15] по схеме [82].



$$+ H_2O = CH_2 = CH_2 + HCl + H_3PO_4 \qquad (1.1)$$

Значение pH клеточного сока листьев хлопчатника вполне достаточно для разложения проникшего в клетки ХЭФ с образованием этилена [72]. Избыток последнего нарушает гормональный баланс растений, который приводит к опадению листьев [76].

Для дефолиации препараты на основе ХЭФК применяются главным образом на хлопчатнике [83]. Активная доза ХЭФК на хлопчатнике в зависимости от почвенно-климатических условий и сортовых особенностей растений колеблется от 1,7 до 7,5 кг/га [84]. Он эффективен как для тонковолокнистых, так и для средневолокнистых сортов хлопчатника [79].

Дефолирующее действие ХЭФК на хлопчатнике сочетается с активным воздействием на процесс раскрытия коробочек. Это сокращает сроки подготовки хлопчатника к уборке урожая [83].

Сильно выраженная зависимость активности дефолиантов на основе ХЭФК от температуры воздуха приводит к получению недостаточно стабильных результатов при дефолиации. Это значительно ограничивало широкое их применение в хлопководстве [83].

Из группы гетероциклических соединений нашел применение в качестве дефолианта и десиканта 2,3-дигидро-5,6-диметил-1,4-дитиин-1,1,4,4,-

тетраоксид (**диметипин**). На основе диметипина разработаны два препарата **Харвейд 5%**-ный и **25%**-ный концентрат суспензии. На хлопчатнике Харвейд эффективен в дозах 0,28-0,39 кг/га по действующему веществу. В этих дозах Харвейд не уступает по активности бутифосу и этефону. Оптимальные сроки применения препарата 55-70% раскрытых коробочек [85]

В качестве десиканта Харвейд применяют на подсолнечнике, картофеле, льне, рапсе, рисе и других культурах. На подсолнечнике препарат эффективен в дозах 0,37-0,56 кг/га по действующему веществу [86].

Высушивающее действие Харвейда связано с разрушением этим препаратом эпидермальных клеток растений, вследствие чего нарушается кутикулярная транспирация и происходит подсушивание листьев, стеблей. Дефолирующая активность Харвейда на хлопчатнике объясняется повышением после дефолиации активности фермента – целлюлозы участвующей в формировании отделительного слоя [50]. Недостаток Харвейда – не стабильность в проявлении активности.

Высокоэффективными и быстродействующими десикантами являются соли дипиридилия – 1,1-диметил -4,4-дипиридилий хлористый (грамоксон) и 1,1-этилен-2,2-дипиридилий бромистый (реглон). Оба препарата обладают повышенной токсичностью для теплокровных [15], поэтому возможность их практического использования ограничена.

Грамоксон применяют в основном в смесях с хлоратами и фосфорорганическими дефолиантами на хлопчатнике при раскрытии 50-65% коробочек [25]. Эффективные дозы грамоксона 1,5-3,5 л/га.

Реглон используют в качестве десиканта подсолнечника, картофеля, семенников сахарной свеклы, овощных и бобовых культур [87-88].

Дефолианты серии УДМ. С целью снижения «жесткости» действия хлорат содержащих дефолиантов сотрудниками Института химии АН РУз были созданы препараты, которые представляют собой смеси хлората магния с удобрениями - мочевиной, аммофосом и аммиачной селитрой [89].

Дефолиант УДМ –I -представляют собой смесь из 5-8 мас. частей хлората магния и 10-12 частей аммофоса. Применяется для дефолиации при норме расхода 5-8 и 10-12кг/га компонентов соответственно.

Дефолиант УДМ –II -это смесь из 6-9 мас. частей хлората магния и 10-12 частей карбамида. Применяется для дефолиации при норме 6-9 и 10-12кг/га соответственно.

Дефолиант УДМ –III -смесь из 8-15 мас. частей хлората магния и 15-20 частей аммиачной селитры. Применяется для десикации хлопчатника при нормах 8-15 и 15-20кг/га соответственно.

Сотрудниками Института химии АН РУз разработаны дефолиирующие препараты на основе хлората натрия («Сихат») и хлорат хлорида кальция («Хаёт»), которые успешно прошли Госиспытания и рекомендованы для применения [90].

Сихат –это белое кристаллическое вещество со слабым желтоватым оттенком, без запаха, хорошо растворим в воде, температура плавления 84-86^{0}С. Действующим веществом дефолианта является комплексная соль – трикарбамидохлорат натрия, имеющая циклическую структуру. Препарат малотоксичен $ЛД_{50}$ составляет 11750 мг/кг, т.е. относится к IV классу опасности.

Сихат применяют для дефолиации хлопчатника путем опрыскивания при норме расхода 10-14 кг/га для средневолокнистого и 13-16кг/га для тонковолокнистого хлопчатника. Благодаря специфическому составу «Сихат» «мягко» действует на растения и обеспечивает более 85%-ое опадение листьев хлопчатника. При этом ожогов листьев и коробочек не наблюдается и сохраняется накопленный урожай хлопка-сырца [91,92].

Дефолиант **«Хаёт»** представляет собой белое кристаллическое вещество с желтоватым оттенком, содержащее 86,98% действующего вещества диакватетракарбамидохлората кальция $Ca(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$, 11,21% тетракарбамидохлорида кальция $CaCl_2 \cdot 4CO(NH_2)_2$ и 1,81% влаги [93,94]. Он огневзрывобезопасен. Температура плавления 142-146^{0}С, воспламенения 295^{0}С. Препарат хорошо растворим в воде. Растворимость при 25^{0}С составляет 63,2%. «Хаёт» по параметрам острой токсичности относится к малотоксичным веществам (IV класс). $ЛД_{50}$ для белых крыс 9400 мг/кг, белых мышей -9600 мг/кг, кроликов – 10700 мг/кг. ПДК в воздухе рабочей зоны на уровне 10 мг/м^3,

ОБУВ в атмосферном воздухе -0,2мг/м^3. Препарат рекомендован для широкого применения [95].

Для средневолокнистых сортов хлопчатника активная доза дефолианта «Хаёт» равна 8-12кг/га при этом, опадение листьев составляет 82-86%. Сотрудниками Института общей и неорганической химии АН РУз разработан эффективный дефолиант «Садаф», которыми успешно применяется с 2005 г.

«Садаф» -это прозрачный раствор со слегка желтоватым оттенком, содержит 70% действующего вещества. Действующим веществом препарата является трикарбамидохлорат натрия. Температура кристаллизации дефолианта 19,7-19,8^{0}С. Препарат хорошо растворим в воде, pH препарата 7,0-7,1, т.е. нейтральный. Плотность препарата 1,350-1,352 г/см ^{3}. Этот препарат без запаха, в 2 раза менее токсичен, чем хлорат магниевый дефолиант. По параметрам острой токсичности относится к IV классу опасности. ЛД$_{50}$ для экспериментальных животных составляет 11500-12750 мг/кг, ПДК в воздухе рабочей зоны 10мг/м^3, а в воде водоёмов 9 мг/м^3. Норма расхода препарата для дефолиации хлопчатника составляет 7-9 л/га [96]. С 2006 года в Узбекистане выпускался дефолиант «Авгурон», фирмы ЗАО «Август». Затем была разработана улучшенная его форма «Авгурон-экстра», которые были испытаны в НИИ и хозяйствах областей республики [97]. Действующим веществом дефолианта «Авгурон-экстра» являются тидиазурон и диурон. Дефолиант рекомендован применяться при среднесуточной температуре выше 20-22^{0}С.

Дефолиант **«Сардор»** представляет собой прозрачный раствор слегка желтоватым оттенком со слабым специфическим запахом. Препарат хорошо растворим в воде, малотоксичен и стабилен при хранении. Плотность препарата 1,36-1,38 г/см^3. температура кристаллизации +16,2^{0}С.

По параметрам острой токсичности относится к малотоксичным веществам (IV класс опасности). Препарат не обладает кожно-резорбтивным действием. Кумулятивные свойства слабо выраженные, функционального характера. ЛД$_{50}$ для дафней 24 часовой экспозиции 300 мг/дм^3. ПДК в воде водоемов 6 мг/дм^3. ПДК в воздухе рабочей зоны 10 мг/м^3. Препарата является

отечественным дефолиантом комплексного действия, содержащим этиленвыделяющие компоненты. Предназначен для дефолиации и ускорения полноценного созревания и раскрытия коробочек хлопчатника при подготовке его к сбору урожая хлопка-сырца.

Действующим веществом препарата являются хлорат натрия, 2-хлорэтилфосфоновая кислота и моноэтаноламин.

Норма расхода препарата для средневолокнистых сортов хлопчатника составляет 6,0-6,5 л/га, а для тонковолокнистых 6,5-7 л/га [98,99].

С целью улучшения дефолиирующей активности хлорат магниевого дефолианта сотрудниками ИОНХ АН РУз разработан и широко применяется дефолиант «Супер ХМД ж». Действующим веществом которого являются хлорат магния и препарат «Хосил». Дефолиант «Супер ХМД ж» рекомендовано использовать для дефолиации хлопчатника при нормах расхода 6,5-7л/га [100].

Дефолиант «УзДЕФ» имеет сложный состав, синтезированный на основе жидкого хлорат магниевого дефолианта, содержащего компоненты, являющееся питательными элементами для растений, соединение, повышающее дефолиирующую активность, а также препарат являющийся стимулятором физиолого-биохимических процессов растений, сохраняющий и повышающий урожайность хлопчатника. «УзДЕФ» - «мягко» и эффективно действует на хлопчатник; -обеспечивает более 88% опадение листьев; -уменьшает количество сухих и не опавших листьев; -ускоряет отток питательных элементов по стеблям растений; -повышает темп созревания и раскрытия коробочек; -обеспечивает более 85% раскрытие коробочек; -положительно действует на качество волокна и масличность семян [101].

§ 1.3 Основные способы получения хлоратсодержащих дефолиантов

Существуют различные способы получения хлоратсодержащих дефолиантов – хлоратов натрия, магния, кальция.

Ранее хлорат натрия производился хлорированием известкового молока или растворов щелочей с дальнейшей обработкой полученного раствора хлората [102,103].

Процесс осуществлялся в две стадии с получением раствора хлорат – хлорида кальция на первой стадии хлорированием известкового молока.

$$6Ca(OH)_2 + 6Cl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 5CaCl_2 + 6H_2O \qquad (1.2)$$

На второй стадии после частичного выделения хлорида кальция охлаждением до -10 -12^{0}C, хлорат кальциевый раствор обрабатывают сульфатом натрия по реакции:

$$Ca(ClO_3)_2 + Na_2SO_4 = 2NaClO_3 + CaSO_4 \qquad (1.3)$$

Хлорат натрия выделяют охлаждением концентрированного до удельной массы 1500 кг/м^3 маточного раствора.

Промышленное производство хлората натрия описанным способом впервые было осуществлено во Франции [104].

В лабораторных условиях для получения небольшого количества хлората натрия представляет интерес хлорирование растворов соды и едкого натрия [105,106].

В настоящее время основной промышленный способ получения хлората натрия является электрохимическое окисление водных растворов поваренной соли [107]. Процесс осуществляется с выпаркой или без выпарки растворов. В первом случае на электролизер подается раствор более концентрированный по хлориду натрия (280 г/дм^3). После электролиза образуется раствор с концентрацией 350 – 375 г/дм^3 хлората натрия, который подвергается выпарке до концентрации последнего 900 – 950 г/дм^3 и вымораживанием получают целевой продукт. Во втором случае для электролиза применяют менее концентрированный по хлориду натрия (200 г/дм^3) электролит. Выход хлората по току составляет 70 – 85%.

Промышленное производство хлората натрия данным способом освоено на Ферганском ОАО «Ферганаазот».

Малотоксичный дефолиант «Сихат» получают путём введения в плав карбамида хлората натрия при массовом соотношении 2,7:1,0. Карбамид расплавляется острым паром в реакторе, куда засыпают необходимое количество хлората натрия. Смесь интенсивно перемешивают до образования гомогенного расплава, отдувается излишек влаги до её содержания 2±1%. Затем плав дефолианта «Сихат» охлаждается в барабанном кристаллизаторе, в результате чего на её поверхности кристаллизуется продукт в виде сплошной корки, который при помощи ножей срезается в виде чешуйки [112].

Производство жидкого дефолианта «Садаф» осуществляется в периодическом режиме с использованием кристаллических хлората натрия и карбамида. Сущьность способа производства дефолианта «Садаф» заключается в растворении карбамида в 46,5% -ном растворе хлората натрия при массовом соотношении компонентов 1,69:1,0 с последующим получением гомогенного раствора препарата.

Технологический процесс состоит из следующих основных стадий:

– приёма на склад карбамида и хлората натрия;

– загрузка в реактор воды;

– загрузка и растворение хлората натрия в воде;

– загрузка и растворение карбамида в растворе хлората натрия с получением 70,0% -го раствора трикарбамидохлората натрия;

– затаривание полученного продукта.

Хлорат магния легко получают на основе обменной реакции хлората натрия с сульфатами и хлоридами магния в водной и ацетоновой среде [108].

Промышленный способ получения хлората магния основано на взаимодействии хлората натрия с шестиводным хлоридом магния (бишофитом) в расплаве [109-111]. Твердый кристаллический продукт, содержащий 60 ± 2% шестиводного хлората магния, получается при 100% -ном использовании исходного сырья. Технологический процесс осуществляется в периодическом режиме и включает следующие основные стадии: получение плава бишофита; загрузка в плав бишофита хлората натрия

с получением плава хлорат магниевого дефолианта; кристаллизация, расфасовка и упаковка продукта.

Плавление бишофита с добавкой хлората натрия осуществляется в эмалированных реакторах при 110 – 120^{0}С подачей острого пара. Происходит обменная реакция с образованием хлората магния:

$$MgCl_2 \bullet 6H_2O + 2NaClO_3 \rightleftharpoons Mg(ClO_3)_2 \bullet 6H_2O + 2NaCl \qquad (1.4)$$

Излишки влаги отдувают нагретым воздухом, и расплав дефолианта сливают в поддон вращающегося барабанного кристаллизатора, охлаждаемого рассолом с температурой -12-15°С. Из барабана закристаллизованный в виде пленки продукт срезается ножом и подается к узлу расфасовки. Способ производства хлорат магниевого дефолианта был внедрен на Ферганском ОАО «Ферганаазот».

Недостаток технологии получения кристаллического хлорат-магниевого дефолианта в том, что в ней не предусмотрено разделение хлорида натрия от основного продукта реакции (1.4) – хлората магния. В связи с этим в полученном продукте содержание балластных физиологически неактивных хлоридов натрия и магния достигается до 40%, что приводит к высоким нормам расхода дефолианта и большим затратам на его транспортировку, хранение и применение.

В настоящее время на Ферганском ОАО «Ферганаазот» хлорат магниевый дефолиант выпускается также в жидком состоянии по технологии, предложенной Французской фирмой «Кребс». В отличие от технологии получения кристаллического хлорат магниевого дефолианта в процессе получения жидкого хлората магния было предусмотрено разделение хлорида натрия от основного продукта. Отделение хлорат содержащего щелока от хлорида натрия производится фильтрацией пульпы, образующейся при конверсии бишофита в водной среде с эквимолярным количеством хлората натрия при 90^{0}С.

В выпускаемом жидком дефолианте содержание действующего вещества – $Mg(ClO_3)_2$ регламентируется 36%, а примеси хлоридов магния и натрия не более 9% [111].

Сотрудниками Института общей и неорганической химии АН РУз разработана технология получения дефолианта «Супер ХМД ж», который производится на основе жидкого хлорат магниевого дефолианта и препарата «Хосил».

Другой дефолиант хлоратной группы – хлорат кальция. Основное количество его получают хлорированием известкового молока по реакции (1.2) [99]. Из полученного раствора весьма затруднительно разделение хлората кальция от хлорида кальция, из-за хорошей растворимости их в водной среде [113]. По этой причине хлорат кальция до недавнего времени выпускался под товарным названием хлорат – хлорид кальциевый дефолиант в виде раствора [99,100,114]. Промышленный способ основан на раздельном хлорировании содового раствора и известкового молока с последующим смешиванием их до соотношения ClO_3^I/ Cl^I 1,05÷1,25 [115]. Разработан также способ получения этого дефолианта в твердом состоянии, основанный на реакции взаимодействия хлората натрия с безводным хлоридом кальция в ацетоновой среде [40].

$$2NaClO_3 + CaCl_2 = Ca(ClO_3)_2 + 2NaCl \qquad (1.5)$$

Дефолиант «Хаёт» получают на основе карбамида и хлорат-хлорида кальция. Для этого в растворе хлорат-хлорида кальция, содержащем 25-28% $Ca(ClO_3)_2$ и 23-25% $CaCl_2$ растворяют 46,0% карбамида при 55-60^{0}C [116]. Полученный раствор кристаллизуется после охлаждения при 20^{0}C в течение 4-5 часов. Пульпу с осадком диакватетракарбамидохлората кальция фильтруют, твердую фазу подают в сушильный барабан, сушат при температуре 140^{0}C и направляют к узлу расфасовки.

Полученный препарат представляет собой белое кристаллическое вещество с желтоватым оттенком, содержит 86,98% действующего вещества - $Ca(ClO_3)_2 \cdot 4CO(NH_2)_2 \cdot 2H_2O$, 11,21% тетракарбамидохлорида кальция и 1,81% влаги.

§ 1.4 Характеристика основных видов вредителей хлопчатника и ущерб, наносимый сосущими вредителями на урожай хлопка-сырца

Из литературных источников известно, что на хлопчатнике обитают представители 9 отрядов, 30 семейств, 117 родов и 141 видов фитофагов, а также 123 видов их энтомофагов. Но естественно каждый вид членистоногих имеет сезонную циклику, некоторые виды осенью с дальнейшей перезимовкой остаются на хлопковых полях [117].

Главнейшими вредителями и болезнями хлопчатника являются следующие: паутиновый клещик Tetranichus, urticae, Koch, тля (бахчевая Aphis gossipii, Glov., акациевая Aphis laburne, Koch и большая хлопковая Acyrtosiphon gossipii, Mordv), табачный трипс Thrips tabaci Lind, озимая совка Agrotis segetum, L., малая наземная совка (карадрина) Laphygma exigua Hb., хлопковая совка Chloridea absoleta, F., корневая гниль, гоммоз, увядание.

Самки этих вредителей стойки к морозам, даже при понижении температуры до минус 25^0C гибнет не более половины их [118].

Все эти вредители и болезни имеют широкое распространение и встречаются во всех районах хлопкосеяния.

Тли и табачный трипс являются серьёзными сосущими вредителями хлопчатника и многих других сельскохозяйственных культур.

Т л я – мелкое насекомое длиной 1,5-4 мм, с овальной формой тела и тремя парами ног. На конце брюшка имеется вырост, называемый хвостиком, а на спинной стороне два выроста (соковые трубочки). Ротовый аппарат имеет вид хоботка. Во взрослом состоянии тли могут быть крылатыми и бескрылыми. Размножаются чрезвычайно быстро. Каждая самка рождает 3-4 раза в разные периоды за свою жизнь до 100 личинок.

Повреждения, наносимые тлями растению в фазе цветения, вызывают опадение бутонов и завязей. Наличие тлей в период созревания хлопчатника приводит к загрязнению волокна в раскрывшихся коробочках, которые склеиваются выделяемой тлями сладкой жидкостью. На засоренном волокне развивается черная грибная плесень.

Хлопчатник повреждают несколько видов тлей, но наибольший вред ему наносят акациевая, бахчевая и большая хлопковая.

Бахчевая тля обычно темно-зеленого или желтого цвета. Усики короче тела. Соковые трубочки черные, голова и грудь крылатых самок черные. Перезимовывают взрослые самки на широколистных сорняках, особенно из семейства мальвовых. Выходит из зимовки тля ранней весной и она быстро размножается и в начале мая переходит с сорняков на бахчевые культуры и на хлопчатник.

На хлопчатнике тля может жить все лето и осень. При благоприятных условиях в конце мая и в июне размножается в массовом количестве, образуя за короткий срок многочисленные, плотные колонии.

В конце августа и в сентябре они вновь появляются в большом количестве [119].

Акациевая тля. Длина 1,3-2,1 мм. Усики короче тела. Бескрылые, живородящие самки черного цвета, блестящие. Живет тля во всех местах, где растет люцерна, акация и бобовые растения. Зимует в стадии яйца на люцерне. Весной иногда даже в марте, на люцерне встречаются колонии тлей.

Большая хлопковая тля. Размножается бесполым и половым путем. Самки бескрылые и крылатые, светло-зеленого цвета с красными глазами и черноватыми концами ног. Усики длиннее тела. Соковые трубки тонкие и очень длинные, их длина равна половине длины тела. Длина тела достигает 3,5-4 мм.

Зимует в стадии яйца на стеблях хлопчатника и на некоторых сорняках. По многолетним данным, тля появляется на хлопчатнике во второй половине мая, когда он находится в фазе второго настоящего листа. К концу июня – началу июля развитие тли достигает наибольшей величины – 100, а иногда и 200 шт. на растении. В дальнейшем ее количество снижается, а осенью вновь несколько повышается, но не бывает многочисленным. Характерно, что днем тля опускается по растению вниз, ближе к почве, а утром и вечером поднимается на верхние части растений.

Для всех видов тлей характерно, что при наступлении неблагоприятных условий на зараженных растениях (огрубение листьев и др.) из личинок развиваются крылатые особи, которые перелетают на другие растения.

Табачный трипс – мелкое сосущее насекомое, светло-желтого цвета, удлиненной формы с пузыревидными образованиями на лапках длина тела около 1 мм. Взрослый трипс имеет две пары узких прозрачных крыльев. По краям крылья окаймлены длинной бахромой из тонких ресничек. В своем развитии трипс проходит следующие стадии: яйцо, личинка, нимфа, имаго. Продолжительность развития трипс 15-20 дней; плодовитость самки -90-100 яиц.

Зимуют главным образом взрослые самки, реже нимфы и личинки, под опавшей листвой и других растительных остатках, а также в поверхностном задернелом слое почвы на полях, по обочинам арыков и дорог. В марте трипс выходит из зимовки и поселяется на сорняках и люцерне. С появлением всходов хлопчатника он перелетает на его посевы и поселяется на листьях и верхушечной нежной почке молодых растений. На хлопчатнике трипс может жить все лето. Большое количество трипса на сорняках по межам хлопковых полей до перехода его на посевы (апрель-начало мая) может служить признаком массового размножения этого вредителя на культуре в текущем году [120].

В сроки дефолиации на хлопчатнике в августе-сентябре наблюдается новая волна развития тли. Этому способствуют поздние подкормки растений, приводящие к их «ожирению», поздние и груздные поливы, большая загущенность посевов, осадки и т.п. эти насекомые хоть и не могут значительно повлиять на урожайность растений, они представляют серьёзную угрозу как загрязнители хлопкового волокна на раскрывшихся коробочках. Борьба с заширенностью возделываемого хлопкового волокна, создающая серьезную проблему для текстильной промышленности, имеет большое значение в государственном масштабе. Поэтому необходимо проведение специальных защитных мероприятий для уничтожения сосущих вредителей. Для этой цели используются инсектициды – химические препараты для борьбы с вредными насекомыми.

По характеру проникновения в организм насекомых инсектициды разделяются на следующие подгруппы: контактные (убивающие насекомых при контакте с любой частью тела), кишечные (проникающие в организм

насекомого через органы питания и поражающие его в результате попадания яда в кишечник), системные (способные передвигаться по сосудистой системе растений и отравлять вредителей в результате использования отравленных растений в пищу). В этом смысле системные инсектициды (И). приближаются к кишечным, так как отравление наступает в результате накопления яда в организме насекомого через кишечник.

Необходимо указать, что большинство вызывают гибель насекомых в результате проникновения яда одновременно по нескольким путям. Некоторые вызывают закупорку дыхательных путей, вследствие чего насекомое погибает от асфиксии [15].

Для защиты растений от сосущих вредителей и предупреждения заширения волокна используется ряд инсектицидов.

ФОЗАЛОН (ЗОЛОН, РУБИТОКС), действующее вещество – бензофосфат -$C_{12}H_{15}ClNO_4PS_2$, S-(6-Хлоробензоксазолном-2-ил-3-метил)-О,О-диэтилдитиофосфат. М.м.367,8.

Наиболее широко употребляемый в качестве заменителя хлорорганических препаратов инсектицид, проявляющий и акарицидную активность с умеренной продолжительностью действия.

ДИМЕТОАТ, ФОСФАМИД (ПЕРФЕКТИОН, РОГОР, РОКСИОН, ФОСТИОН-ММ, ЦИГОН) $C_5H_{12}NO_3PS_2$, О,О-Диметил-S-(-N-метилкарбамоилметил) дитиофосфат. М.м.229,2.

Применяется как контактный и системный инсектоакарицид со средней продолжительностью действия (10-15дней) для борьбы с растительноядными клещами, тлями, трипсами и другим сосущими вредителями на многих сельскохозяйственных культурах. На хлопчатнике применяется для борьбы с тлями, при норме расхода 1,5-2,5 кг/га, а также с паутинным клещом в тех районах, где отсутствуют устойчивые к фосфорорганическим инсектицидам популяции вредителя.

ФЕНПРОПАТРИН (ДАНИТОЛ, МЕОТРИН, РОДИ)

$C_{22}H_{23}NO_3$, 2,2,3,3-тетраметилциклопропанкарбоновой-1 кислоты б-циано-3-феноксибензиловый эфир. М.м.349,4

Инсектоакарицид, эффективный против вредителей на хлопчатнике при норме расхода 1,0 кг/га.

ДЕЛЬТАМЕТРИН (ДЕКАМЕТРИН, ДЕЦИС, СУПЕРМЕТРИН)

$C_{22}H_{19}Br_2NO_3$, (1R)-цис-3-(2,2-Дибромовинил)-2,2-диметилциклопропанкарбоновой кислоты (S)-3-фенокси-б-цианобензиловый эфир. М.м. 505,2

Рекомендуется для применения против большого круга вредителей растений на самых различных культурах, в том числе на хлопчатнике при норма расхода 0,4 кг/га.

МАЛАТИОН, КАРБОФОС (СУМИТОКС, ФОСТИОН)

$C_{10}H_{19}O_6PS_2$, O,O-Диметил-S-[1,2-ди (этоксикарбонил) этил] дитиофосфат. М.м. 330,4

Применяется для борьбы с вредными насекомыми и клещами на многих сельскохозяйственных культурах в том числе на хлопчатнике при норме расхода 0,3-0,6 кг/га.

ГАУЧО 70%-с.п. Действующим веществом его является имидоклоприд - $C_9H_{10}ClN_5O_2$. М.м.=255,7

Применяется для борьбы с вредными насекомыми тлями, трипсамы на хлопчатнике при норме расхода 0,5 кг/га.

ФЬЮРИ 10% в.р. Действующим веществом препарата является зета – циперметрин $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$. М.м =416,3.

Применяется для борьбы с вредными насекомыми тлями, трипсамы на хлопчатнике при норме расхода 0,2-0,3 кг/га.

ОРТЕН 75% смачивающийся порошок. Действующим веществом его является ацефат $C_4H_{10}NO_3PS$, (N-ацетамидо-O,S-диметилтиофосфат). М.м.183,2. Ацефат – белое кристаллическое вещество, температура плавления 89^0C. Растворимость (%) в воде ≈ 65, в ароматических углеводородах ≈5, в ацетоне и этаноле ≈10. Технический препарат содержит 80-90% основного вещества и имеет температуру плавления 72-82^0C. Выпускается в виде 25, 50 и 75%-ного раствора в воде, а также в виде 0,25 и 1%-ых гранул. $ЛД_{50}$ для крыс 866-945 мг/кг, для мышей 361 мг/кг. Меры предосторожности – как со среднетоксичными пестицидами. ОБУВ в воздухе рабочей зоны 0,7 мг/$м^3$.

Ацефат обладает сильным контактным и кишечным действием на различные виды насекомых при нормах расхода препарата 0,5-1,5 кг/га (50-100г действующего вещества на 100л воды). Препарат ортен используется путем опрыскивания растений в период вегетации. Особенно активен в борьбе с тлями, трипсами. Действие препарата продолжается обычно не более 10 дней.

МОСПИЛАН Действующим веществом его является ацетамиприд $C_{10}H_{11}ClN_4$. м.м.222,68.

Это кристаллическое вещество светло – коричневого цвета, без запаха. Растворимость в воде при 25^0C 4,25 гр в 1л. Растворимость в органических растворителях при 25^0C (г/1000 мл растворителя): ацетоне >200, этаноле >200, дихлорметане >200, гексане -0,00654. Температура плавления 98,9^0C. Стабильность в водных растворах: при pH 5,25^0C - стабилен, при pH 7,25^0C – стабилен, а при 9,25^0C –период полураспада -420 дней. Плотность -1,33 г/см^3.

Препаративная форма моспилана представляет собой кристаллический порошок светло синего цвета, без запаха. pH -7,0-9,0 и имеет следующий состав: ацетамиприд -20%, ПАВ (эмульгатор) -4,5%, наполнитель -0,1%, натриевая соль лимонной кислоты, дигидрат -30%, лактоза, моногидрат -35,4%, лактоза с красящим веществом -0,05%.

Водная эмульсия достаточно стабильна. Ацетамиприд – агент малоопасен с точки зрения канцерогенности. Применяется Моспилан при однократном опрыскивании в период вегетации при достижении численности вредителей порога экономической вредности. Эффект воздействия основан на взаимодействии препарата с никотин – ацетилхолиновым рецептором постсиноптической мембраны. Норма расхода на хлопчатнике против тли составляет 0,15 кг/га.

ЦИПЕРМЕРИН (БАРРИКАД, РИПКОРД, ЦИМБУШ)

$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$, (1RS)-цис,транс-3-(Дихлоровинил)-2,2-диметилцикло-пропанкарбоновой-1 кислоты (RS)-3-фенокси-б-цианобензиловый эфир. м.м. 416,1.

Вязкие желтоватые кристаллы со слабым запахом с температурой плавления 60-68^0C. Растворимость в воде 0,01 мг/л, хорошо растворим в большинстве органических растворителей. Температура вспышки около 300^0C. Быстро гидролизуется в щелочной среде, более устойчив в кислой среде.

Оптимум устойчивости при pH 4. Технический продукт содержит ≈ 90% основного вещества.

Выпускается в виде э.к. с содержанием действующего вещества 80-400 г/л, а также препарата для УМО с содержанием действующего вещества 50 и 75 г/л и 20%-ного с.п.

Применяется для борьбы с вредителями хлопчатника, плодовых и овощных культур, виноградной лозы, табака, сои, кукурузы и злаков. Против сосущих вредителей дает удовлетворительные результаты при нормах расхода 15-25 г/га.

Одним из приемов, способствующих уничтожению сосущих вредителей (тли, белокрылок, клопов-мириды) является дефолиация хлопчатника.

Согласно исследованиям ученных проведение дефолиации в сентябре выводит из колеи процесс подготовки вредных организмов к зимовке. То есть под влиянием дефолиантов в следующем году можно ожидать снижения численности как сосущих, так и грызущих вредителей.

Это способствует сокращению потерь и расходов на борьбу с ними. Исследованиями было установлено, что дефолиация хлопчатника позволяет в течении 18-ти дней после обработки снизить плотность тли на участках обработанных препаратом Дропп (0,5л/га) от 53 до 95%. Хлоратные дефолианты могут снизить плотность тли от 53,5% (Кузак)до 92,5% (Хлорат магния). При этом немалое значение имело уничтожение корма для насекомых путем опадения и подсушки листьев. В результате чего было предотвращено «защирение» волокна [121,122].

Однако как следует, из вышеизложенного под воздействием дефолиантов не удается достичь полного, т.е. 100%-го уничтожения сосущих вредителей. Для более полного уничтожения сосущих вредителей целесообразным является использование дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью.

Из приведенного литературного обзора следует, что среди существующего ассортимента дефолиантов хлопчатника наиболее доступными с точки срения производства и применения является хлоратсодержащие препараты, синтезируемые на основе хлоратов натрия и магния. А также следует, что под воздействием дефолиантов, а том числе и хлоратных препаратов, можно добиться не только обезлиствления хлопчатника, но и уничтожения сосущих

вредителей, которые наносят огромный ущерб урожаю хлопка. Поэтому следует ожидать, что наличие различных инсектицидов в составе хлоратсодержащих дефолиантов будет способствовать одновременно и дефолиации хлопчатника, и более полному уничтожению сосущих вредителей. Тем самым будет предотвращено «заширение» хлопкового волокна и нарушен процесс отложения яичек и подготовки сосущих вредителей к зимовке и тем самым снижения их численности в следующем году.

В связи с вышеизложенным, синтез и разработка высокоэффективных дефолиантов, обладающих физиологической и инсектицидной активностью на основе хлоратов натрия и магния, трикарбамидохлората натрия, ацефата, ацетамиприда и циперметрина, является весьма актуальной задачей.

При этом неэффективное действие одного препарата на растения компенсируется воздействием другого, значительно сокращается норма расхода отдельных компонентов. В качестве синергистов могут быть использованы этиленпродуцирующие компоненты, роль которого сводится к ускорению процесса созревания и раскрытия коробочек хлопчатника, образованию отделительного слоя в листовых черешках [123], а инсектицидов (ацефат, ацетамиприд, циперметрин) - для уничтожения ряда сосущих вредителей.

Для физико-химического обоснования и рекомендации технологии получения высокоэффективных дефолиантов, обладающих физиологической и инсектицидной активностью на основе хлоратов натрия и магния, трикарбамидохлората натрия, ацефата, ацетамиприда, циперметрина и этанола необходимо знать их растворимость и взаимодействие компонентов, физико-химические свойства растворов в водных системах с участием вышеуказанных соединений в широком температурном интервале, провести технологические исследования по определению основных параметров получения дефолиантов.

В связи с этим, в данной монографии представлены результаты исследований проведенных в целях создания новых видов дефолиантов, обладающих одновременно физиологической и инсектицидной активностью, приводятся результаты физико-химических и технологических исследований.

ГЛАВА II. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ВОДНЫХ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТОВ НАТРИЯ, МАГНИЯ, ТРИКАРБАМИДОХЛОРАТА НАТРИЯ, КАРБАМИДА, АЦЕФАТА, АЦЕТАМИПРИДА, ЭТАНОЛА И ЦИПЕРМЕТРИНА

Изучение гетерогенных фазовых равновесий в сложных водных системах с участием хлоратов натрия и магния, трикарбамидохлората натрия, карбамида, ацефата, ацетамиприда, этанола и циперметрина обусловлено практическим значением исходных компонентов. Рассматриваемые хлораты выпускаются в отечественной промышленности, являются широко применяемыми в хлопководстве и легко доступными дефолиантами неорганического происхождения. Ацефат, ацетамиприд и циперметрин используются в качестве инсектицидов в борьбе против сосущих вредителей.

В этой связи для характеристики поведения трикарбамидохлората натрия, хлоратов натрия и магния, карбамида, ацефата, ацетамиприда, циперметрина и этанола при их совместном присутствии в широком температурном и концентрационном интервалах, а также с целью физико-химического обоснования технологического процесса получения дефолиантов с инсектицидной активностью изучены растворимости водных систем с участием указанных выше компонентов [124-136].

§ 2.1 Растворимость в системе трикарбамидохлорат натрия - ацефат – вода

Бинарная система $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-$H_2O$, входящая в состав исследуемой системы трикарбамидохлорат натрия-ацефат-вода, изучена рядом авторов [137]. Исследования проведенные нами, подтвердили наличие ветвей кристаллизации льда, карбамида и трикарбамидохлората натрия на ее диаграмме растворимости.

Система ацефат-вода изучена нами впервые. Диаграмма растворимости ее состоит из ветвей кристаллизации льда и ацефата, которые пересекаются в криогидратной точке, содержащей 47,2%$C_4H_{10}NO_3PS$ и 52,8% H_2O при -7,2^{0}C.

Растворимость в системе трикарбамидохлорат натрия-ацефат-вода изучена с помощью пяти внутренних разрезов: I разрез проведен со стороны трикарбамидохлорат натрия-вода к вершине ацефата; а II-V-со стороны ацефат-вода к вершине трикарбамидохлората натрия. На основе полученных данных построена диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия-ацефат-вода от -23,6 до 30^{0}C, на которой разграничены поля кристаллизации льда, карбамида, трикарбамидохлората натрия и ацефата (рис.2.1). Эвтектическая точка системы соответствует 14,0%$NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$; 39,6% $C_4H_{10}NO_3PS$ и 46,4% H_2O при -23,6^{0}C [124].

Методом интерполяции разрезов на диаграмме состояния через каждые 10^{0}C нанесены изотермы растворимости. Построены проекции кривых моновариантных равновесий на баковые стороны трикарбамидохлората натрия – вода и ацефат – вода.

Химический состав равновесных растворов и соответствующих твердых фаз представлен в таблице 2.1. Из приведенных данных видно, что химическое взаимодействие между компонентами в изученной системе отсутствует, компоненты системы в изученных температурных и концентрационных интервалах сохраняют свою индивидуальность, а следовательно, и необходимую физиологическую активность.

Таблица 2.1

Двойные и тройные точки системы трикарбамидохлорат натрия-ацефат-вода.

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{0}C.	Твердая фаза
$NaClO_3 3CO(NH_2)_2$	$C_4H_{10}NO_3PS$	H_2O		
46,0	-	54,0	-18	Лед+$CO(NH_2)_2$
38,4	12,4	49,2	-20,1	“ ”
26,0	29,6	44,4	-22,0	“ ”
19,7	36,0	44,3	-22,8	Лед + $CO(NH_2)_2$+ $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$
48	20,9	31,1	8,0	$CO(NH_2)_2$+ $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$
67,6	6,4	26	22,2	“ ”
74,6	-	25,4	27,8	“ ”
14,0	39,6	46,4	-23,6	Лед + $C_4H_{10}NO_3PS$+ $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$

Продолжение табл.2.1

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{0}C.	Твердая фаза
$NaClO_3 3CO(NH_2)_2$	$C_4H_{10}NO_3PS$	H_2O		
10,5	41,8	47,7	-17,8	Лед + $C_4H_{10}NO_3PS$
-	47,2	52,8	-7,2	“ ”
16,4	50,5	33,1	7,0	$C_4H_{10}NO_3PS$+ $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$
18,8	65,0	16,2	29,8	“ ”
21,9	78,1	-	54,9	“ ”

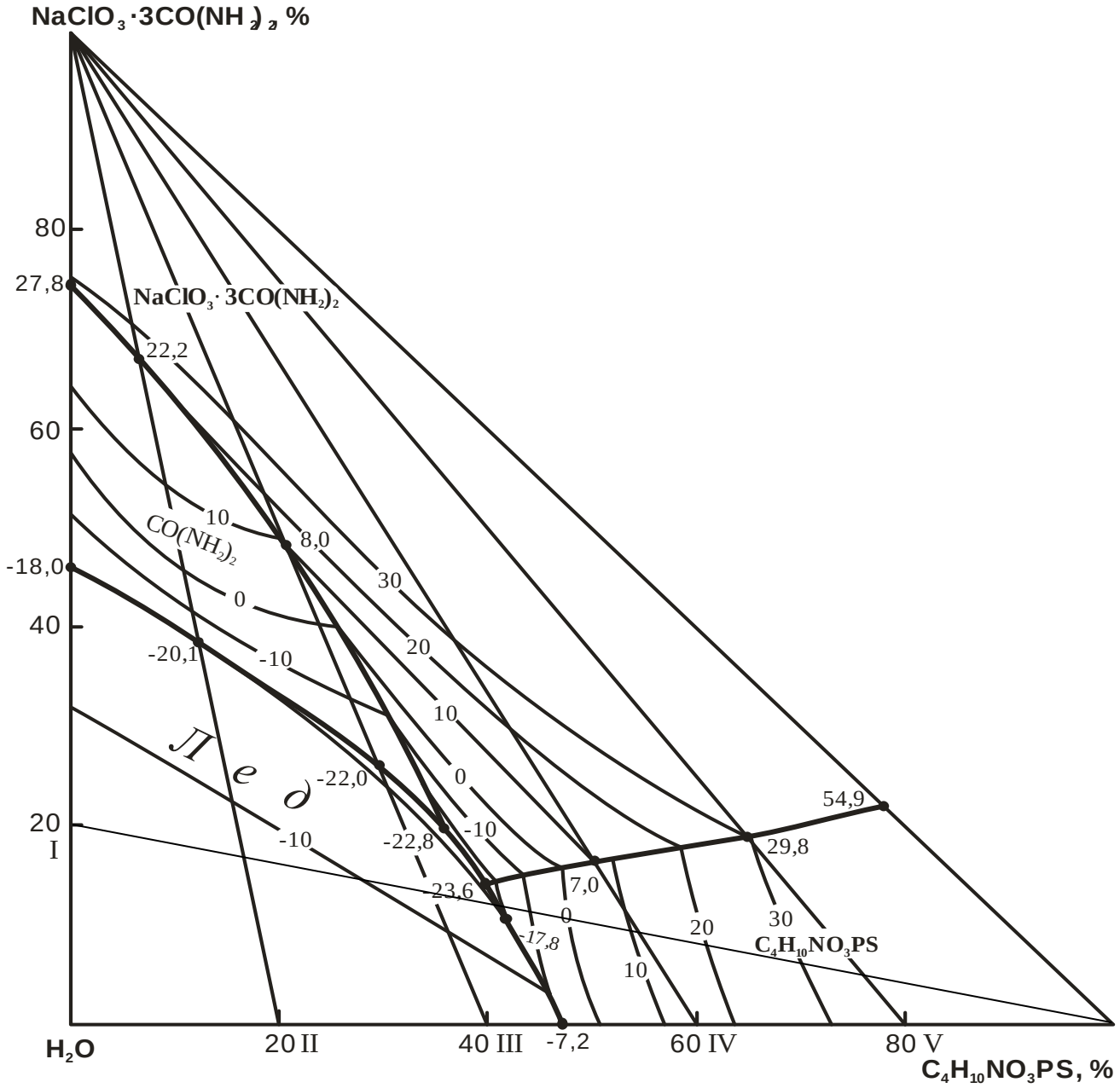


Рис. 2.1. **Политермическая диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия-ацефат-вода.**

Из результатов исследования системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-$C_4H_{10}NO_3PS$-$H_2O$ вытекает, что при совместном присутствии исходных компонентов наблюдается образование их концентрированных растворов и расплавов с низкой температурой кристаллизации. Это указывает на возможность получения жидких и твердых дефолиантов на основе исходных компонентов при относительно низкотемпературных условиях.

§ 2.2 Политерма растворимости системы [79,0% хлорат магния + 21,0% хлорид магния]-ацефат-вода

Выпускаемый на Ферганском ОАО «Ферганаазот» жидкий хлорат магниевый дефолиант содержит 36% хлората магния, до 9% хлорида магния и 55,0% воды. Соотношение хлората и хлорида магния в продукте в пересчете на безводные соли составляет 79,0:21,0. В связи с этим для обоснования процесса получения комплекснодействующего дефолианта с инсектицидной активностью на основе жидкого хлората магния и ацефата, а также выяснения поведения исходных компонентов при их совместном присутствии изучена растворимость в системе [79,0%$Mg(ClO_2)_2$+ 21,0%$MgCl_2$] – $C_4H_{10}NO_3PS$ – H_2O в широком температурном и концентрационном интервале, сведения по которым в литературе отсутствуют [125].

Изучением системы [79,0%$Mg(ClO_2)_2$+21,0%$MgCl_2$] – H_2O нами установлено, что диаграмма растворимости её состоит из линий ликвидуса льда, шестиводного хлората магния при – 26,2^{0}C.

Система [79,0%$Mg(ClO_2)_2$+21,0%$MgCl_2$] – $C_4H_{10}NO_3PS$ – H_2O изучена пятью внутренними разрезами. На основе политерм растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы [79,0% хлорат магния + 21,0% хлорид магния] – ацефат – вода от температуры -36,9 до 30^{0}C (рис. 2.2.).

На политермической диаграмме растворимости нанесены изотермы растворимости в интервале температур -20÷30^{0}C через каждые 10^{0}C.

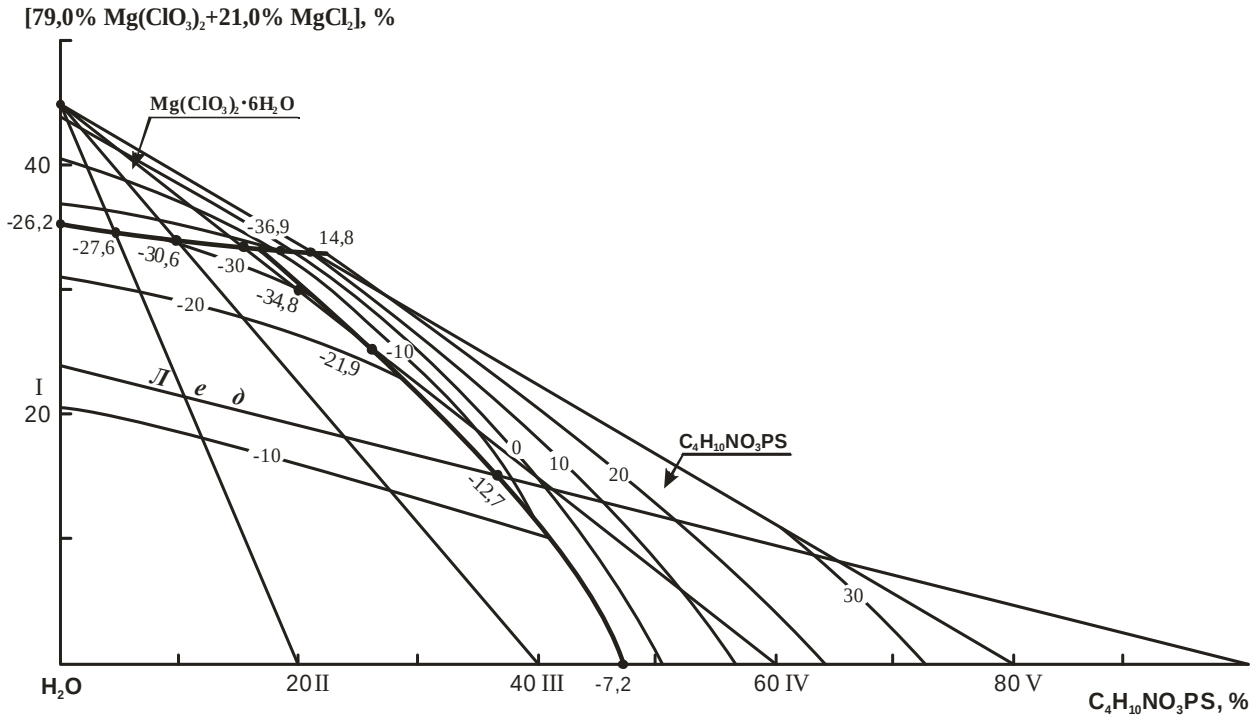


Рис. 2.2. **Политермическая диаграмма растворимости системы [79,0%хлорат магния+21,0%хлорид магния]-ацефат-вода.**

Для уточнения координат узловых нонвариантных точек системы построены проекции политермических кривых растворимости на соответствующие боковые водные стороны концентрационного треугольника.

Таблица. 2.2

Двойные и тройные точки системы [79,0%хлорат магния+21,0%хлорид магния]-ацефат-вода.

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{0}C.	Твердая фаза
[79%$Mg(ClO_3)_2$+ 21,0%$MgCl_2$]	$C_4H_{10}NO_3PS$	H_2O		
-	47,2	52,8	-7,2	Лед+$C_4H_{10}NO_3$ PS
15,2	36,8	48,0	-12,7	“ ”
25,2	26,5	48,3	-21,9	“ ”
33,2	16,8	50,0	-36,9	Лед + $C_4H_{10}NO_3$ PS+ $Mg(ClO_3)_2·6H_2O$
33,4	15,2	51,4	-34,8	Лед + $Mg(ClO_3)_2·6H_2O$
34,0	10,0	56,0	30,8	“ ”
34,8	4,8	60,4	-27,6	“ ”
35,6	-	64,4	-26,2	“ “
32,8	21,2	46,0	14,8	$Mg(ClO_3)_2·6H_2O$ + $C_4H_{10}NO_3PS$

Согласно полученным результатам в изученном температурном и концентрационном интервале в системе [79,0%$Mg(ClO_3)_2$+21,0%$MgCl_2$] – $C_4H_{10}NO_3PS$ – H_2O образования нового химического соединения не происходит.

Анализ политермической диаграммы растворимости системы [79,0% хлорат магния + 21,0% хлорид магния] – ацефат – вода показывает, что компоненты системы оказывают взаимное высаливающее действие друг на друга.

§ 2.3 Диаграмма растворимости системы хлорат натрия – ацетамиприд – вода

Данные по взаимодействию компонентов в системы $NaClO_3$ – $C_{10}H_{11}ClN_4$ – H_2O в литературе отсутствуют. Поэтому для характеристики поведения исходных компонентов данная система изучена нами в интервале температур от -18,7 до 60^0C [126].

Бинарная система $NaClO_3$–H_2O изучена рядом авторов [138]. Полученные наши данные хорошо согласуется с известными. Система $C_{10}H_{11}ClN_4$ – H_2O изучена нами при температурах от -1,2 до 50^0C. На ее диаграмме растворимости установлены поля кристаллизации льда и ацетамиприда.

Система $NaClO_3$ – $C_{10}H_{11}ClN_4$ – H_2O изучена с помощью восьми внутренних разрезов от -18,7 до 60^0C. На построенной диаграмме растворимости установлены поля кристаллизации льда, хлората натрия и ацетамиприда (рис.2.3). Поля сходятся в эвтектической точке, соответствующей 41,0% хлората натрия, 0,09% ацетамиприда и 58,91% воды при -18,7^{0}C (табл.2.3).

На политермической диаграмме растворимости через каждые 10^0C нанесены изотермы растворимости. Построены проекции политермических растворимости на соответствующие боковые водные стороны системы.

Из диаграммы растворимости данной системы следует, что интервал температур-18,7÷-1,2 отвечает совместной кристаллизации льда с ацетамипридом. Хлорат натрия совместно кристаллизуется с ацетамипридом в интервале температур -18,7÷60,2. Лед кристаллизуется с хлоратом натрия в области температур -18,5÷-18,7.

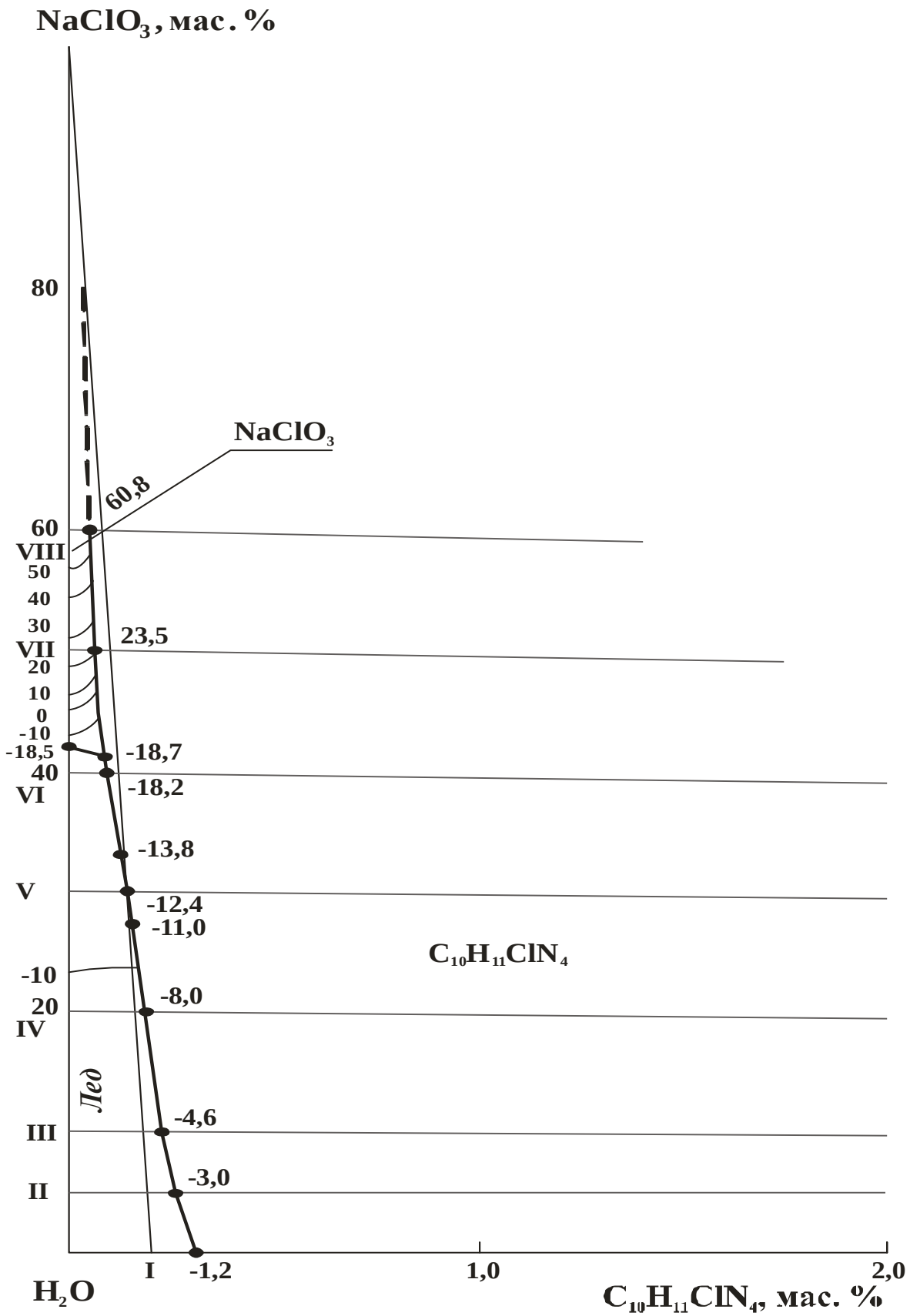


Рис. 2.3. **Политермическая диаграмма растворимости системы хлорат натрия-ацетамиприд-вода.**

Таблица 2.3

Двойные и тройные точки системы хлорат натрия-ацетамиприд-вода.

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{O}C	Твердая фаза
$C_{10}H_{11}ClN_4$	$NaClO_3$	H_2O		
-	41,9	58,01	-18,5	Лед + $NaClO_3$
0,09	41,0	58,91	-18,7	Лед + $NaClO_3$+$C_{10}H_{11}ClN_4$
0,10	40,0	59,90	-18,2	Лед + $C_{10}H_{11}ClN_4$
0,12	32,8	67,08	-13,8	- //-
0,14	30,9	69,86	-12,4	- //-
0,15	28,1	71,75	-11,0	- //-
0,18	20,0	79,82	-8,0	- //-
0,24	10,0	89,76	-4,6	- // -
0,26	5,0	94,74	-3,0	- //-
0,30	-	99,70	-1,2	Лед + $C_{10}H_{11}ClN_4$
0,06	50,0	49,94	23,5	$NaClO_3$+$C_{10}H_{11}ClN_4$
0,04	60,0	39,96	60,8	- //-

В системе $NaClO_3$-$C_{10}H_{11}ClN_4$-H_2O образования нового химического соединения не происходит. В изученном температурном и концентрационном интервале в системе наблюдается взаимное высаливающие действие компонентов друг на друга.

Особенность политермы растворимости состоит в том, что блогадаря хорошей растворимости хлорат натрия оказывает значительное высаливающее действие на ацетамиприд, поле кристаллизации которого возрастает с повышением температуры.

§ 2.4 Диаграмма растворимости системы карбамид-ацетамиприд-вода

Для физико-химического обоснования процесса получения препаратов, содержащих одновременно питательный компонент для внекорневой подкормки, а также компонент, обладающий инсектицидной активностью для уничтожения сосущих вредителей нами изучена растворимость компонентов в системе карбамид - ацетамиприд-вода [127].

Бинарная система $CO(NH_2)_2 – H_2O$, входящая в состав тройной системы карбамид-ацетамиприд-вода изучена рядом авторов [139]. Наши исследования по изучению диаграммы растворимости бинарной системы показали, что на её диаграмме наблюдается наличие ветвей кристаллизации льда и карбамида и хорошо согласуются литературными данными.

Система $CO(NH_2)_2$-$C_{10}H_{11}ClN_4$-H_2O изучена с помощью восьми внутренних разрезов от -16,4 до 50^0C. I-разрез проведен со стороны ацетамиприд-вода к вершине карбамида, а II-VIII разрезы со стороны карбамид – вода к вершине ацетамиприда (рис. 2.4.).

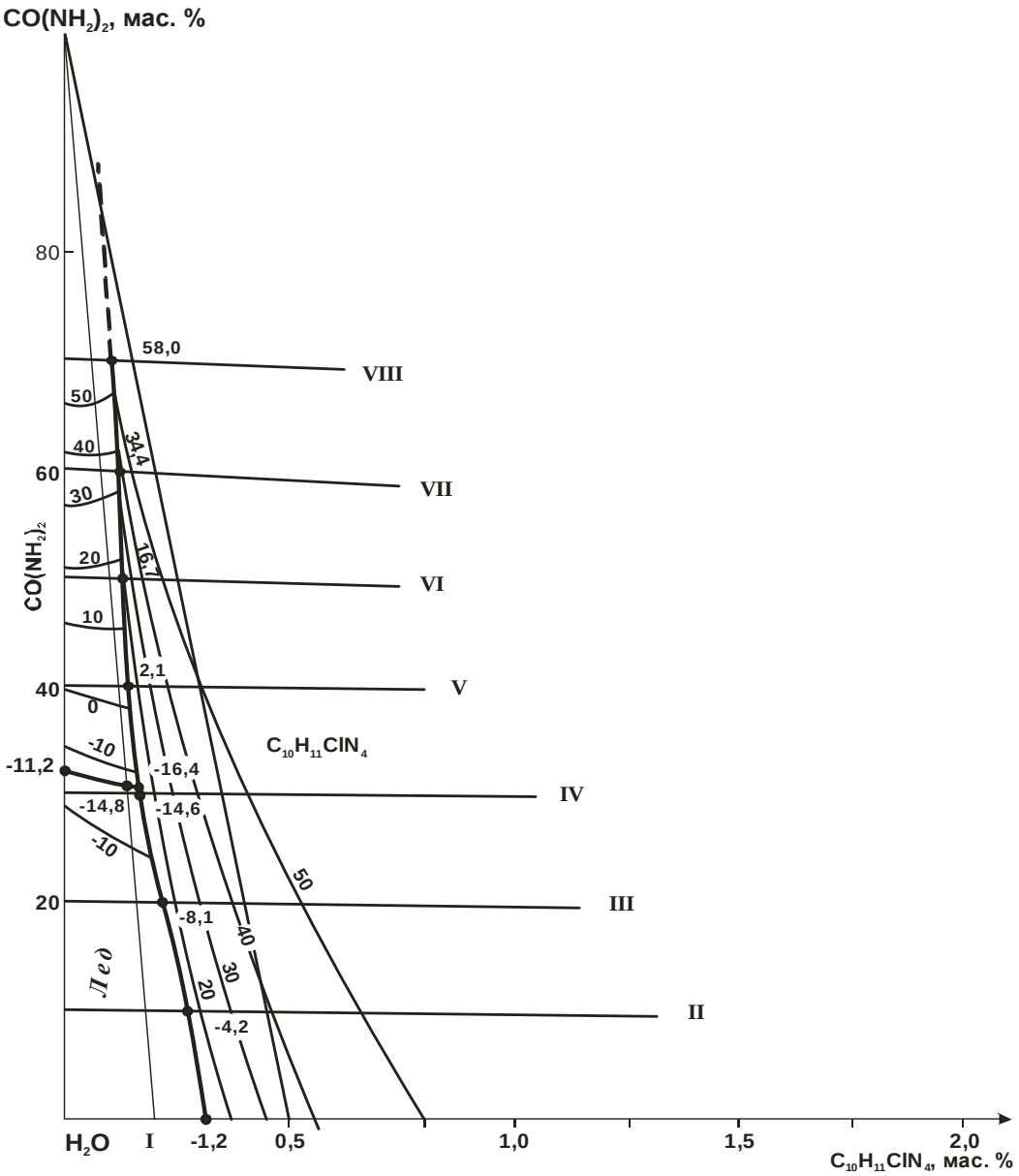


Рис. 2.4. **Политермическая диаграмма растворимости системы карбамид-ацетамиприд-вода.**

Фазовая диаграмма состояния изученной системы характеризуется наличием полей кристаллизации льда, карбамида и ацетамиприда. Указанные поля сходятся в одной тройной точке совместного существования трех твердых фаз и двух двойных узловых точках системы, для которых определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации (табл. 2.4.).

На политермической диаграмме растворимости через каждые 10^0C нанесены изотермы растворимости. Построены проекции политермических кривых растворимости на соответствующие боковые водные стороны системы.

В системе $CO(NH_2)_2$-$C_{10}H_{11}ClN_4$-H_2O образования нового химического соединения не происходит. В изученном температурном и концентрационном интервале в системе наблюдается взаимное высаливающие действие компонентов друг на друга. Карбамид благодаря хорошей растворимости в данной системе оказывает высаливающее действие на ацтамиприд.

Таблица 2.4

Тройные и двойные точки системы карбамид-ацетамиприд-вода.

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{O}C	Твердая фаза
$CO(NH_2)_2$	$C_{10}H_{11}ClN_4$	H_2O		
32.00	-	68.0	-11.2	Лед + $CO(NH_2)_2$
31.00	0.13	68.87	-14.8	- //-
30.7	0.16	69.14	-16.4	Лед + $CO(NH_2)_2$+$C_{10}H_{11}ClN_4$
29.8	0.17	70.03	-14.6	Лед + $C_{10}H_{11}ClN_4$
19.8	0.21	79.99	-8.1	- //-
9.9	0.26	89.84	-4.2	- //-
-	0.3	99.7	-1.2	- //-
39.9	0.14	59.96	2.1	$CO(NH_2)_2$+$C_{10}H_{11}ClN_4$
49.8	0.13	50.07	16.7	- //-
59.7	0.12	40.18	34.4	- //-
69.6	0.10	30.3	58.0	- //-

Из результатов исследования этой системы следует, что компоненты системы сохраняют свою индивидуальность, а следовательно и физиологическую активность. Это указывает на возможность получения препарата, обладающего свойством удобрения и инсектицидной активностью путем совместного растворения исходных компонентов.

§ 2.5 Растворимость в системе трикарбамидохлорат натрия-ацетамиприд-вода

При получении дефолиантов с инсектицидной активностью на основе трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда прежде всего необходимо знание о растворимости тройной системы трикарбамидохлорат натрия-ацетамиприд-вода, физико-химические свойства которого и ее составляющих двойных систем является основой процесса получения эффективных дефолиантов с инсектицидной активностью.

Система трикарбамидохлорат натрия-ацетамиприд-вода изучена десятью внутренними разрезами от -19,0 до 60^0C [128]. На построенной политермической диаграмме растворимости разграничены поля кристаллизации льда, карбамида, трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда (рис.2.5). Указанные поля кристаллизации сходятся в двух тройных нонвариантных точках системы, для которых установлены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации (табл. 2.5).

Таблица 2.5

Двойные и тройные точки системы трикарбамидохлората натрия – ацетамиприда – вода.

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{o}C	Твердая фаза
$NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$	$C_{10}H_{11}ClN_4$	H_2O		
-	0,3	99,7	-1,2	Лед + $C_{10}H_{11}ClN_4$
4,9	0,26	94,84	-2,0	- //-
9,9	0,24	89,86	-3,0	- //-
19,8	0,21	79,99	-5,4	Лед + $C_{10}H_{11}ClN_4$
29,9	0,19	69,91	-9,2	- //-
39.9	0,16	59,94	-14,0	- //-
45,4	0,15	54,45	-19,0	Лед + $CO(NH_2)_2$+$C_{10}H_{11}ClN_4$
45,6	0,11	54,29	-18,6	Лед + $CO(NH_2)_2$
46,0	-	54,00	-18,0	- //-
49,9	0,12	49,98	-10,2	$CO(NH_2)_2$+$C_{10}H_{11}ClN_4$
59,8	0,11	40,09	7,6	- //-
69,8	0,10	30,10	23,8	- //-
74,0	0,095	25,90	26,0	$CO(NH_2)_2$+$C_{10}H_{11}ClN_4$+ $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$
74,2	0,05	25,75	26,8	$CO(NH_2)_2$+ $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$
79,8	0,08	20,12	52,0	$C_{10}H_{11}ClN_4$+ $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$
74,6	-	25,40	27,8	$CO(NH_2)_2$+ $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$

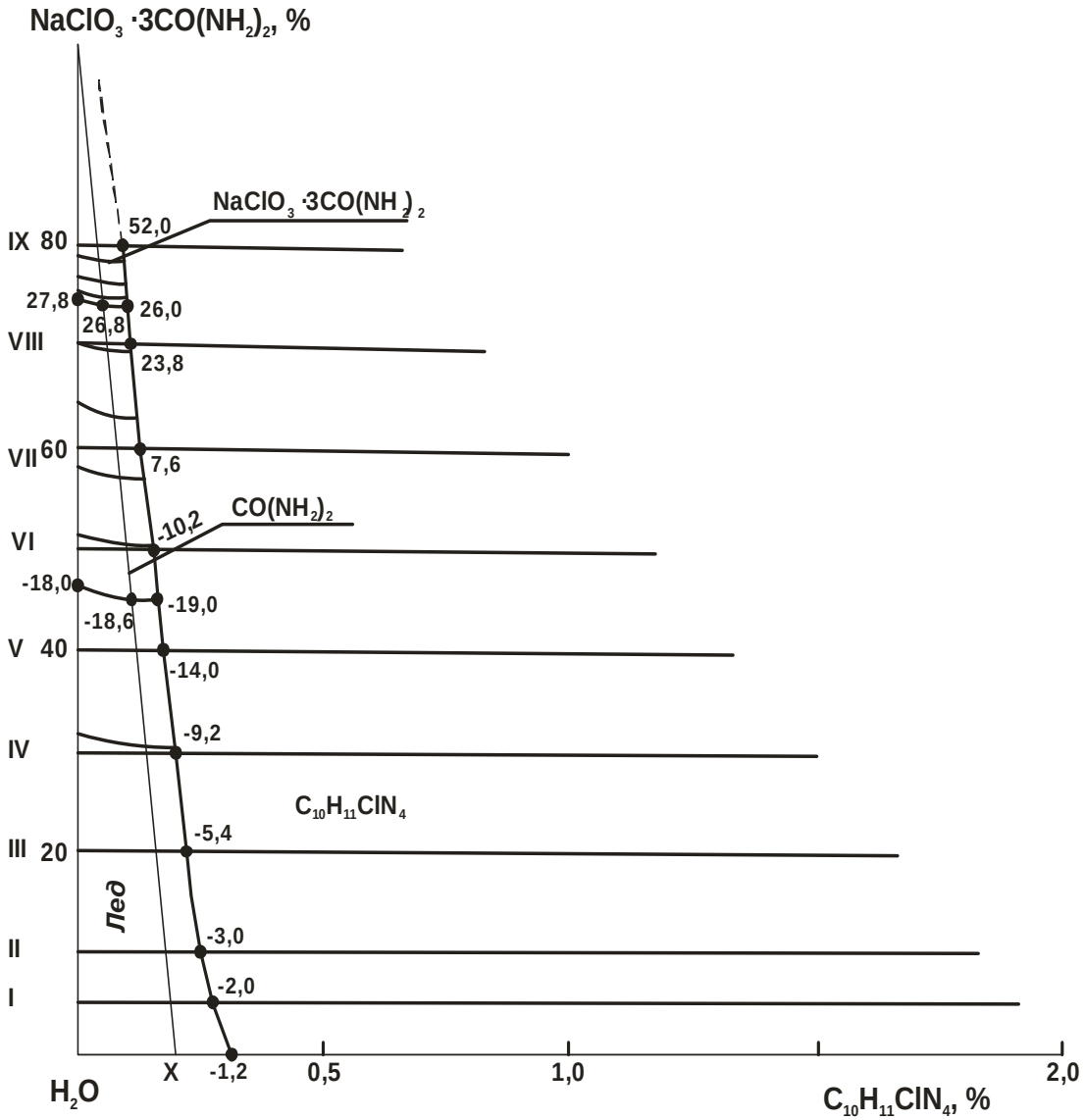


Рис. 2.5. **Политермическая диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия-ацетамиприд-вода.**

Эвтектическая точка системы соответствует 45,4% $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)$, 0,15% $C_{10}H_{11}ClN_4$ и 54,45% H_2O при -19,0^{0}C.

На диаграмме состояния через каждые 10^{0}C нанесены изотермы растворимости. Построены проекции политермических кривых растворимости на соответствующие боковые водные стороны системы.

Из приведенных данных видно, что в исследуемой системе не происходит образования новых химических соединений на основе исходных компонентов. Система относится и простому эвтоническому типу.

Трикарбамидохлорат натрия совместно кристаллизуется с карбамидом в интервале температур 26,0÷-27,8^{0}C до 0,095%-ного содержания ацетамиприда

в системе. Карбамид кристаллизуется совместно со льдом в интервале температур -18,0÷-19,0^{0}C, а при температуре -19,0÷-1,2^{0}C ацетамиприд совместно кристаллизуется со льдом.

Как видно и диаграммы растворимости изученной системы ацетамиприд имеет малую растворимость в водном растворе трикарбамидохлората натрия. Повышение температуры и концентрации трикарбамидохлората натрия в системе мало влияет на растворимость ацетамиприда.

Из результатов изучения системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)$-$C_{10}H_{11}ClN_4$-H_2O вытекает возможность получения жидкого дефолианта с инсектицидной активностью путем растворения ацетамиприда в растворе трикарбамидохлората натрия.

§ 2.6 Политермическая диаграмма растворимости системы хлорат магния-ацетамиприд-вода

Для получения эффективного дефолианта на основе хлората магния и ацетамиприда, прежде всего, необходимо располагать знаниями о растворимости в тройной системе хлорат магния-ацетамиприд-вода. В связи с этим данная система нами была изучена в широком температурном интервале.

Изучением бинарной системе хлорат магния – вода нами установлено, что выделение льда, на кривой растворимости системы продолжается до 36,9%-ного содержания хлората магния при -52^{0}C (эвтектика). Начиная с этой точки, кристаллизуется шестнадцативодной хлорат магния, который устойчив до -10^{0}C. При температуре -21,7^{0}C и 42,0%-ном содержании хлората магния в растворе шестнадцативодный хлорат магния переходит в двенадцативодный хлорат магния. При -7,5^{0}C и 45,4%-ном содержании хлората магния последний претерпевает инконгруэнтное превращение, переходя в $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, устойчивый до 34,2^{0}C, с этой температуры начинается ветвь кристаллизации четырехводного хлората магния. Полученные данные по области существования различных кристаллогидратов хлората магния и по положению эвтектики хорошо согласуются с литературными данными [140-147].

Система хлорат магния-ацетамиприд-вода изучена нами с помощью семи внутренних разрезов. На основе политерм растворимости бинарных систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости системы хлорат магния – ацетамиприд - вода от температуры -52,2 до 20^0C (рис.2.6.).

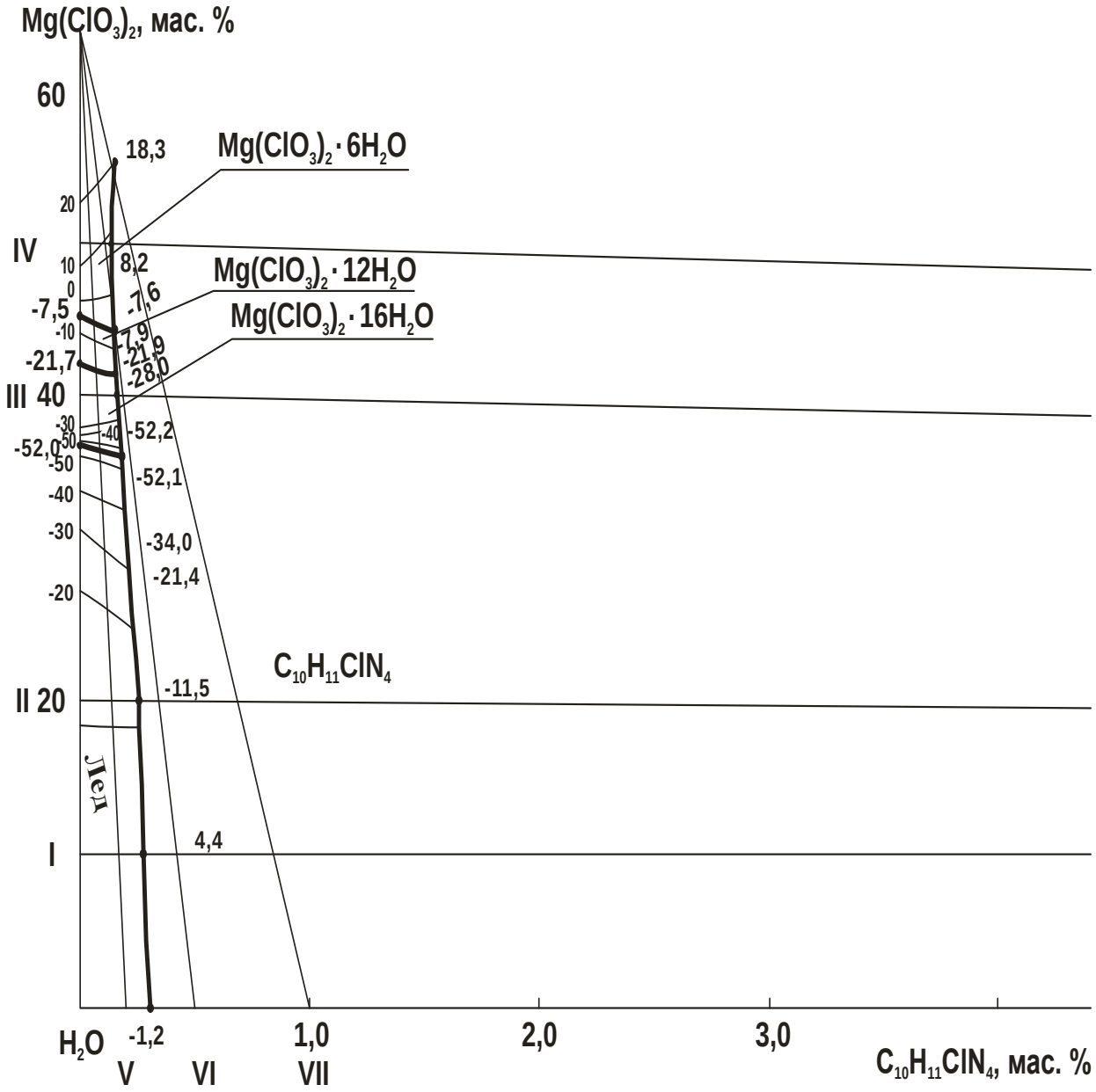


Рис.2.6. **Политермическая диаграмма растворимости системы хлорат магния – ацетамиприд – вода**

На фазовой диаграмме состояния системы установлены поверхности ликвидуса льда, $Mg(ClO_3)_2 \cdot 16H_2O$, $Mg(ClO_3)_2 \cdot 12H_2O$, $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, $C_{10}H_{11}ClN_4$.

Определены состав и температура кристаллизации для двойных и тройных эвтектических точек системы (таблица 2.6).

На диаграмме состояния системы в интервале температур -50÷-20^{0}C через каждые 10^{0}C нанесены изотермы растворимости.

Таблица 2.6

Двойные и тройные точки системы хлорат магния-ацетамиприд-вода.

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{0}C	Твердая фаза
$Mg(ClO_3)_2$	$C_{10}H_{11}ClN_4$	H_2O		
36,90	-	63,1	-52,0	Лед + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 16H_2O$
36,20	0,10	63,7	-52,1	- //-
36,00	0,18	63,82	-52,2	Лед + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 16H_2O$ + $C_{10}H_{11}ClN_4$
42,00	-	58,0	-21,7	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 16H_2O$ + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 12H_2O$
41,80	0,07	58,13	-21,8	- //-
41,60	0,14	58,26	-21,9	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 16H_2O$ + $C_{10}H_{11}ClN_4$+ $Mg(ClO_3)_2 \cdot 12H_2O$
40,00	0,16	59,84	-28,0	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 16H_2O$ + $C_{10}H_{11}ClN_4$
45,40	-	54,6	-7,5	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 12H_2O$+ $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$
45,30	0,08	54,62	-7,6	- //-
44,20	0,14	55,66	-7,9	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 12H_2O$+ $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$+ $C_{10}H_{11}ClN_4$
50,00	0,12	49,88	8,2	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$+ $C_{10}H_{11}ClN_4$
54,80	0,13	45,07	18,3	- //-
0,00	0,25	79,75	-11,5	Лед + $C_{10}H_{11}ClN_4$
10,00	0,28	89,72	-4,4	Лед + $C_{10}H_{11}ClN_4$
-	0,30	99,7	-1,2	Лед + $C_{10}H_{11}ClN_4$

Для установления составов и температур кристаллизации узловых точек и характеристики линии насыщения двух сосуществующих твердых фаз построены проекции политермических кривых растворимости на соответствующие водные стороны системы. Анализ диаграммы показывает, что в изученном температурном и концентрационном интервалах компоненты сохраняют свою индивидуальность, следовательно, и необходимую физиологическую активность.

§ 2.7 Диаграмма растворимости системы трикарбамидохлорат натрия -[95,0%этанол+5,0%циперметрин]-вода

В связи с тем, что циперметрин плохо растворим в воде, нами были проведены исследования по изучению растворимости данного инсектицида в этаноле. Результаты исследования показали, что оптимальной растворимой концентрацией циперметрина в этаноле является 5,0%.

Для физико-химического обоснования процесса получения комплексного дефолианта с инсектицидной активностью изучена растворимость в системах: трикарбамидохлорат натрия-[95,0%этанол+ 5,0%циперметрин] - вода.

Изучением системы [95,0%этанол + 5,0%циперметрин] – вода установлено наличие двух ветвей кристаллизации на её диаграмме растворимости, отвечающих выделению в твердую фазу льда и этанола. Криогидратная точка системы соответствует 4,6% этанола и 95,4% воды при -2,0˚С.

Система трикарбамидохлорат натрия - [95,0%этанол + 5,0%циперметрин] – вода изучена с помощью десяти внутренних разрезов.

На политермической диаграмме растворимости этой системы разграничены поля кристаллизации льда, карбамида, этанола, трикарбамидохлората натрия и циперметрина (рис 2.7). Указанные поля сходятся в трех тройных и трех двойных узловых точках системы, для которых определены составы равновесного раствора и соответствующие им температуры кристаллизации (таблица 2.7).

Таблица 2.7

Двойные и тройные точки системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-[95,0% C_2H_5OH+5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]-H_2O.

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{0}С.	Твердая фаза
Трикарба-мидохлорат натрия	95,0% этанол +5,0% циперметрин	Вода		
46,0	-	54,0	-18,0	Лед + $CO(NH_2)_2$
45,6	0,6	53,8	-18,2	- //-
45,2	1,6	53,2	-19,1	Лед + $CO(NH_2)_2$+ $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

Продолжение табл. 2.7

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{0}C.	Твердая фаза
Трикарба-мидохлорат натрия	95,0% этанол +5,0% циперметрин	Вода		
39,4	1,7	58,9	-14,5	Лед + $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
29,6	1,8	68,6	-10,0	- //-
19,6	1,8	78,5	-6,4	- //-
10,0	2,1	87,9	-3,4	- //-
2,4	4,6	93,0	-4,1	Лед + C_2H_5OH+ $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
-	4,6	95,4	-2,0	Лед + C_2H_5OH
2,0	4,9	93,1	3,8	C_2H_5OH+ $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
49,0	1,6	49,4	-13,7	$CO(NH_2)_2$+ $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
58,8	1,5	39,7	-3,0	- //-
69,0	1,4	29,6	13,4	- //-
74,0	1,3	24,7	26,9	$CO(NH_2)_2$ + $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$+ $NaClO_3{\cdot}3CO(NH_2)_2$
74,4	0,3	25,3	27,5	$CO(NH_2)_2$+ $NaClO_3{\cdot}3CO(NH_2)_2$
74,6	-	25,4	27,8	- //-
78,9	1,2	19,9	30,4	$NaClO_3{\cdot}3CO(NH_2)_2$ + $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$

На диаграмме состояния через каждые 10^0C нанесены изотермы растворимости. Построены проекции политермических кривых растворимости на соответствующие боковые водные стороны системы.

Из приведенных данных видно, что в исследуемой системе не происходит образования новых химических соединений на основе исходных компонентов. Система относится к простому эвтоническому типу.

Анализ политермической диаграммы растворимости системы трикарбамидохлорат натрия - [95,0% этанол + 5,0%циперметрин] – вода показывает, что компоненты системы оказывают взаимное высаливающее действие друг на друга.

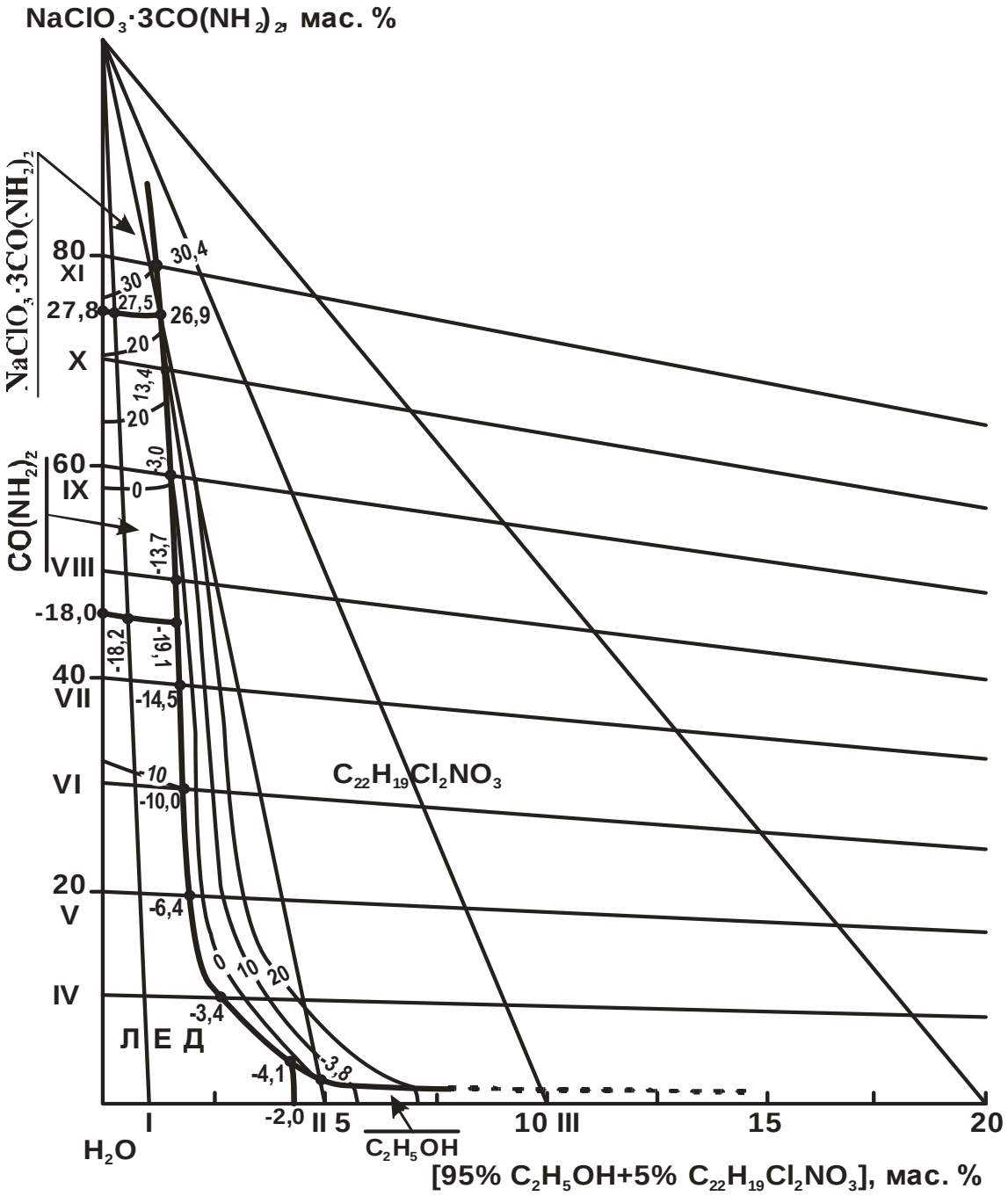


Рис. 2.7 **Политермическая диаграмма растворимости системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-[95,0% C_2H_5OH+5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]-H_2O.**

§ 2.8 Политермическая диаграмма растворимости системы [79,0%хлорат магния+21,0%хлорид магния]-[95,0%этанол+5,0%циперметрин]-вода

Для выяснения поведения исходных компонентов в процессе получения дефолианта на основе хлорат-хлорида магния, этанола и циперметрина нами изучена растворимость в системе [79,0%$Mg(ClO_3)_2$+21,0%$MgCl_2$]-[95,0%C_2H_5OH+5,0%$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]-H_2O в широком температурном интервале, сведения по которой в литературе отсутствуют.

Система [79,0%$Mg(ClO_3)_2$+21,0%$MgCl_2$] - [95,0%C_2H_5OH+ 5,0%$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$] - H_2O изучена с помощью девяти внутренних разрезов. На основе политерм растворимости боковых систем и внутренних разрезов построена политермическая диаграмма растворимости данной системы от температуры -32,0°С до 0°С. (рис. 2.8).

На фазовой диаграмме состояния системы установлены поверхности ликвидуса льда, $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$, C_2H_5OH и $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$. Определены составы и температуры кристаллизации для тройных и двойных узловых точек системы (таблица 2.8). В изученном температурном и концентрационном интервале компоненты системы сохраняют свою индивидуальность, а следовательно, и необходимую физиологическую активность.

Таблица 2.8

Тройные и двойные точки системы [79,0%хлорат магния+21,0%хлорид магния]-[95,0%этанол+5,0%циперметрин]-вода.

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{O}С.	Твердая фаза
[79,0% хлорат магния+21,0% хлорид магния]	[95,0% этанол +5,0% циперметрин]	Вода		
35,4	-	64,4	-26,2	Лед + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$
35,2	0,5	64,3	-27,4	- //-
34,9	1,1	64,0	-28,1	- //-
34,5	1,9	63,6	-29,9	- //-

Продолжение табл.2.8

Состав жидкой фазы, %			Темп. крист., ^{O}C.	Твердая фаза
[79,0% хлорат магния+21,0% хлорид магния]	[95,0% этанол +5,0% циперметрин]	Вода		
33,2	2,8	64,0	-32,0	Лед + $Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$+ $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
34,8	3,3	61,9	-22,0	$Mg(ClO_3)_2 \cdot 6H_2O$+ $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
43,4	3,8	52,8	5,5	- //-
28,9	3,2	67,9	-20,0	Лед + $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
27,4	3,1	69,5	-18,5	- //-
19,5	3,05	77,45	-10,0	- //-
17,3	3,0	79,7	-8,8	- //-
9,6	3,9	86,5	-4,2	- //-
7,2	4,1	88,7	-4,0	Лед + $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$+ C_2H_5OH
4,4	6,0	89,6	2,0	C_2H_5OH + $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$
3,0	7,5	89,5	4,0	- //-
4,8	4,3	90,9	-3,0	Лед + C_2H_5OH
-	4,6	95,4	-2,0	- //-

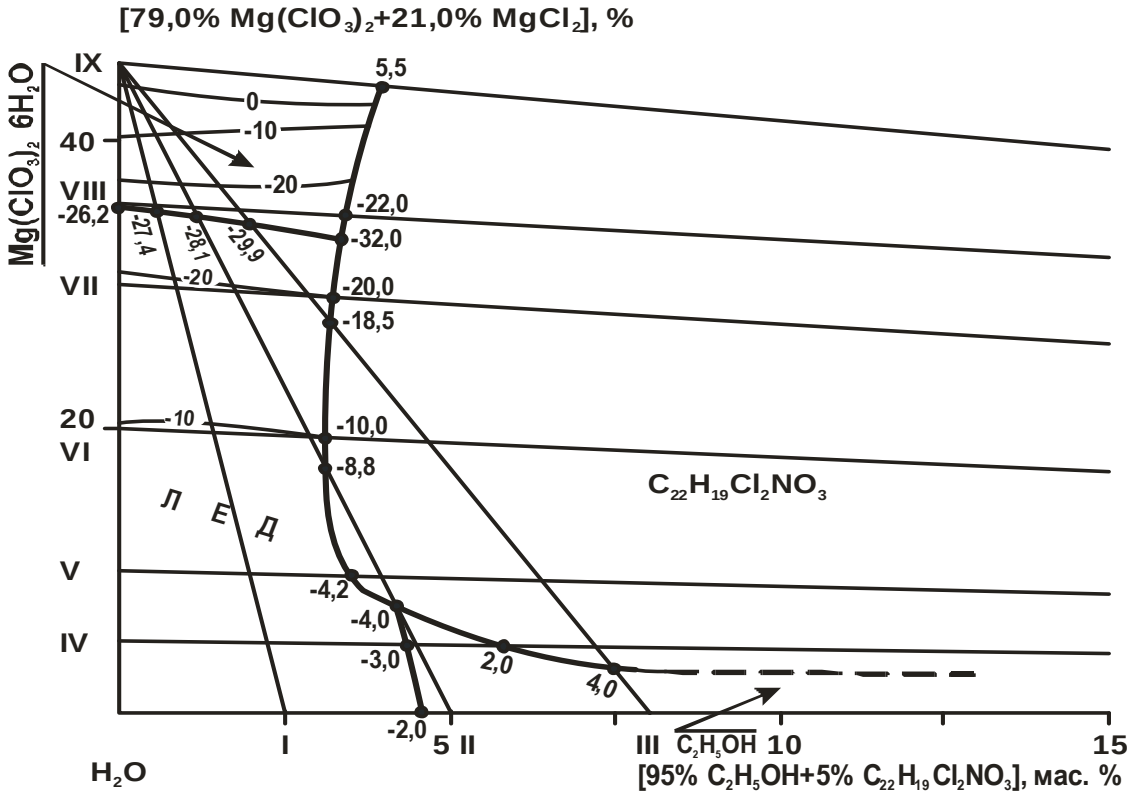


Рис. 2.8 **Политермическая диаграмма растворимости системы [79,0%хлорат магния+21,0%хлорид магния]-[95,0%этанол+5,0%циперметрин]-вода.**

ГЛАВА III. ПОЛУЧЕНИЕ ДЕФОЛИАНТОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ИНСЕКТИЦИДНОЙ АКТИВНОСТЬЮ

§ 3.1 Изучение процесса получения дефолиантов на основе трикарбамидохлората натрия, хлората магния и ацефата (ортен)

Из результатов исследования водной системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-$C_4H_{10}NO_3PS$-$H_2O$ и [79,0%$Mg(ClO_2)_2$+21,0%$MgCl_2$]-$C_4H_{10}NO_3PS$-H_2O вытекает, что компоненты системы при совместном присутствии хорошо растворимы в воде. При этом, в системе с участием трикарбамидохлората натрия образуются их 70,0-73,0%-ные растворы с температурой кристаллизации ниже 20^0C, а в системе с включением хлорат-хлорида магния образуются их 45-49,0%-ные растворы, имеющие температуру кристаллизации -26,0 ÷ -29,4^0C. Это позволяет рекомендовать эти растворы в качестве жидких дефолиантов с инсектицидной активностью.

Из диаграммы растворимости системы трикарбамидохлорат натрия-ацефат-вода вытекает, что для получения жидкого дефолианта на основе исходных компонентов целесообразно растворять ацефат в 70%-ном растворе трикарбамидохлората натрия при массовом соотношении 1,0:0,0070. При этом после полного растворения компонентов образуются растворы, имеющие сравнительно невысокие температуры кристаллизации.

Аналогичным образом на основе диаграммы растворимости системы [79,0%$Mg(ClO_3)_2$+21,0%$MgCl_2$]-$C_4H_{10}NO_3PS$-H_2O установлено, что для получения комплекснодействующего дефолианта необходимо совместно растворять жидкий хлорат магниевый дефолиант, содержащий [36%$Mg(ClO_3)_2$+ 9%$MgCl_2$] с ацефатом при массовом соотношении 1,0:0,0060. При этом образуется раствор с хорошими физико-химическими свойствами, имеющий температуру кристаллизации ниже 0^0C.

В указанных выше соотношениях компонентов при нормах расхода дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия 9-10 кг/га по препарату на 1га посевов площади расходуется 6,5-7 кг $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$ и 0,065 кг $C_4H_{10}NO_3PS$. В случае дефолианта на основе хлората магния соотношение

36%-ный хлорат магния: ацефат составляет 1,0:0,0060, при норме расхода препарата кг/га на 1га посевов попадает 3,6 кг $Mg(ClO_3)_2$ и 0,065 кг $C_4H_{10}NO_3PS$.

В указанных выше гектарных нормах дефолиантов массовое соотношение компонентов является оптимальным соотношением трикарбамидохлората натрия и хлората магния с ацефатом.

Из диаграммы растворимости следует, что при увеличении соотношения 70,0%-ный раствор трикарбамидохлорат натрия:ацефат и хлорат магния:ацефат более чем 1,0:0,0070 и 1,0:0,0060 происходит уменьшение содержания $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$ и $Mg(ClO_3)_2$ в составе дефолианта. Это обуславливает необходимость увеличения расхода дефолиантов на единицу посевов площади по действующему веществу. С уменьшением соотношения 70,0%-ный $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$:$C_4H_{10}NO_3PS$ и $Mg(ClO_3)_2 \cdot C_4H_{10}NO_3PS$ соответственно ниже чем 1,0:0,0070 и 1,0:0,0060 снижается инсектицидная эффективность получаемых дефолиантов из-за снижения в их составе инсектицида.

Анализ процесса получения жидкого дефолианта на основе диаграммы растворимости системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-$C_4H_{10}NO_3PS$-$H_2O$ (рис.3.1) на примере использования 70%-ного раствора трикарбамидохлората натрия показывает, что при добавлении ацефата (точка «А») в 70,0%-ный раствор трикарбамидохлората натрия (точка «T_o») фигуративные точки вновь образующихся растворов на диаграмме растворимости системы изменяются по линии «T_o-А». Исходный раствор трикарбамидохлората натрия с концентрацией 70,0% имеет температуру кристаллизации 19,8^{0}С. Раствор находится в области насыщения системы карбамидом (точка«T_o» на рис.3.1).

При растворении ацефата (точка «А» на рис.3.1) в растворе «T_o», температура кристаллизации вновь образующихся растворов начинает понижаться. При достижении соотношения «T_o:А» равное 1,0:0,0020 образуется раствор состава T_1. Последующее увеличение соотношения «T_o:А» не вызывает резкого понижения температуры кристаллизации вновь образующихся растворов. При достижении соотношения «T_o:А» 1,0:0,0040 содержание трикарбамидохлората натрия в растворе составляет 69,72%, а ацефата-0,4%. Раствор имеет температуру кристаллизации 19,65^{0}С.

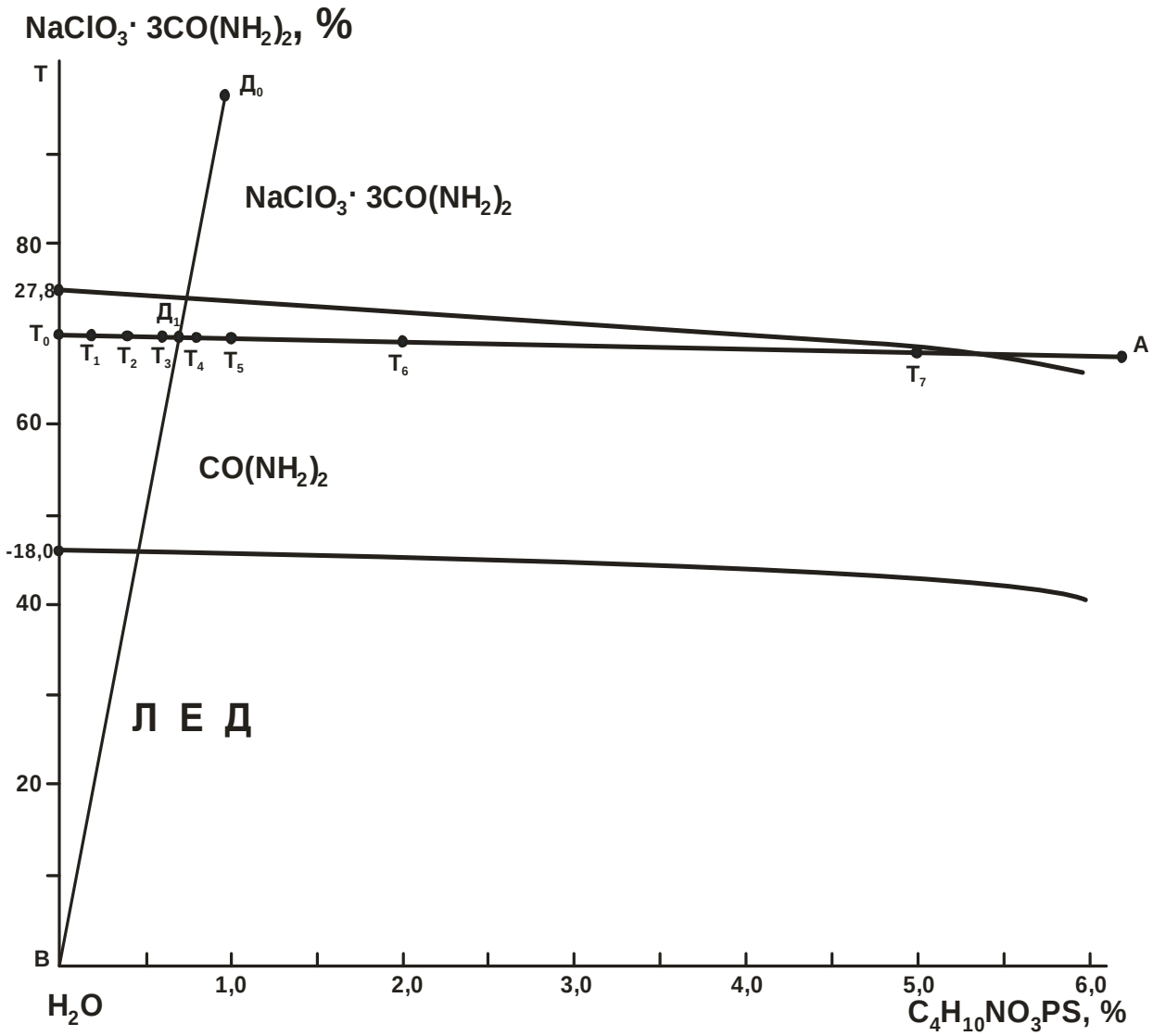


Рис. 3.1. **Диаграмма для обоснования процесса получения жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата**

В дальнейшем при соотношении «T_o:А» 1,0:0,0070 в точке «$Д_1$» образуется раствор, содержащий 69,51% $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$, 0,70%$C_4H_{10}NO_3PS$ и 29,79% H_2O. Температура кристаллизации жидкого продукта в точке «$Д_1$» 19,61^{0}С, фигуративная точка ее находится в области кристаллизации карбамида. Зависимость состава, температуры кристаллизации, плотности и вязкости растворов трикарбамидохлората натрия и ацефата от соотношения «T_o:А» представлены в таблице 3.1.

Таблица 3.1

Зависимость состава, температуры кристаллизации, плотности и вязкости насыщенных растворов трикарбамидохлората натрия с ацефатом от соотношения «T_o : А».

Точки состава на рис.4.1	Состав раствора,%			Темп. крист.^{0}С	Плотность г/см^3	Вязкость мм^2/с	Соотношение T_o:А масс.
	$NaClO_3$• ·$3CO(NH_2)_2$	C_4H_{10} NO_3PS	H_2O				
T_o	70,0	-	30,0	19,80	1,3520	2,936	-
T_1	69,90	0,2	29,90	19,78	1,3518	2,968	1,0 : 0,0020
T_2	69,72	0,4	29,88	19,65	1,3517	2,986	1,0 : 0,0040
T_3	69,58	0,6	29,82	19,62	1,3516	3,008	1,0 : 0,0060
$Д_1$	69,51	0,7	29,79	19,61	1,3516	3,042	1,0 : 0,0070
T_4	69,44	0,8	29,76	19,60	1,3515	3,034	1,0 : 0,0080
T_5	69,30	1,0	29,70	19,57	1,3515	3,056	1,0 : 0,0101
T_6	68,60	2,0	29,40	19,26	1,3514	3,168	1,0 : 0,0204
T_7	66,50	5,0	28,50	18,60	1,3512	3,584	1,0 : 0,0526
T_8	65,10	7,0	27,90	18,06	1,3509	3,984	1,0 : 0,0752

По диаграмме растворимости системы [79,0%$Mg(ClO_3)_2$+21,0%$MgCl_2$] - $C_4H_{10}NO_3PS$-H_2O (рис.3.2) обосновываем процесс растворения ацефата (точка «А») в жидком хлорат магниевом дефолианте (точка «X_o»), выпускаемом отечественной промышленностью по Tsh 88.16-34:2005.

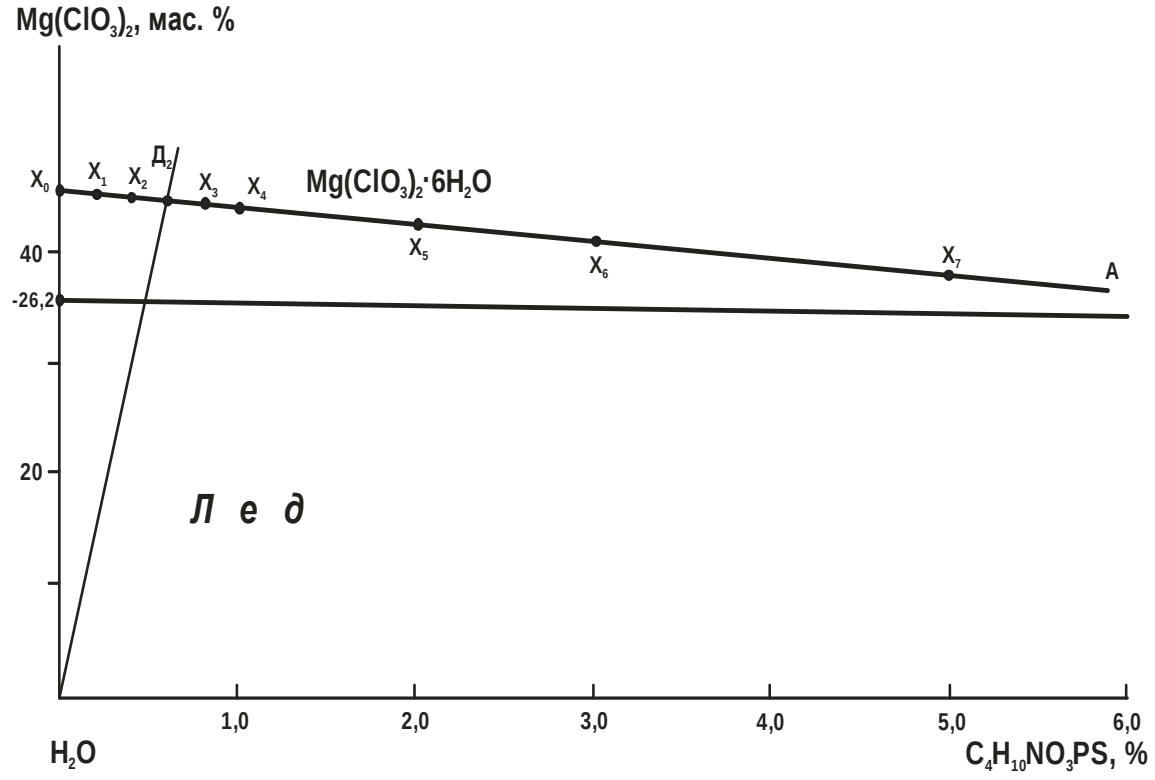


Рис. 3.2. **Диаграмма для обоснования процесса получения жидкого дефолианта на основе хлорат-хлорида магния и ацефата**

Исходный раствор «X_o» имеет температуру кристаллизации -26,2^{0}C. Фигуративная точка раствора находится в области кристаллизации шестиводного хлората магния. При введение ацефата в раствор «X_o» фигуративные точки системы изменяются по линии «X_o-А». При этом кристаллизующаяся фаза в системе не изменяется до 26,0%-ной концентрации ацефата. Процесс растворения ацефата в растворе «X_o» сопровождается понижением температуры кристаллизации вновь образующихся растворов. При введении в «X_o» 0,4% ацефата образуется раствор с температурой кристаллизации -26,4^{0}C. При этом массовое соотношение «X_o:А» составляет 1,0:0,0040 (точка «X_2» на рис 3.2).

При массовом соотношении «X_o:А» 1,0:0,0060 в точке «$Д_2$» температура кристаллизации раствора -26,6^{0}C, раствор содержит 35,78% хлората магния, 8,95% хлорида магния и 0,6% ацефата. В дальнейшем увеличение соотношения «X_o:А» приводит к образованию растворов с низкой температурой кристаллизации. В точке «X_5» при массовом соотношении «X_o:А»1,0:0,0204 образуется раствор с температурой кристаллизации -27,20^{0}C.

Зависимость состава, температуры кристаллизации, плотности и вязкости растворов хлорат-хлорида магния с ацефатом от соотношения «X_o:А» приведены в таблице 3.2.

Таблица 3.2

Зависимость состава, температуры кристаллизации, плотности и вязкости насыщенных растворов хлорат-хлорида магния с ацефатом в от соотношения «X_o : А».

Точки состава на рис. 4.2.	Состав раствора,%					Темп. крис., 0C	Плотность, г/см3	Вязкость, мм2/с	Соотношение X0:A
	∑Mg(ClO3)2+ MgCl2	Mg(ClO3)2	MgCl2	C4H10NO3PS	H2O				
X0	45,00	36,00	9,00	-	55,0	-26,2	1,3510	1,936	-
X1	44,91	35,92	8,99	0,2	54,89	-26,3	1,3498	1,938	1,0:0,0020
X2	44,82	35,86	8,96	0,4	54,78	-26,4	1,3496	1,939	1,0:0,0040
Д2	44,73	35,78	8,95	0,6	54,67	-26,6	1,3494	1,940	1,0:0,0060
X3	44,64	35,71	8,93	0,8	54,56	-26,8	1,3492	1,950	1,0:0,0080
X4	44,55	35,64	8,91	1,0	54,45	-26,9	1,3490	1,954	1,0:0,0101
X5	44,10	35,28	8,82	2,0	53,90	-27,2	1,3482	1,986	1,0:0,0204
X6	43,65	34,92	8,73	3,0	53,35	-27,9	1,3478	2,030	1,0:0,0309
X7	42,45	34,20	8,55	5,0	52,25	-28,4	1,3469	2,140	1,0:0,0526

Нами изучено изменение значения температуры кристаллизации, вязкости и плотности растворов трикарбамидохлората натрия и хлорат-хлорида магния с ацефатом в зависимости от соотношения исходных компонентов «T_o:А» и «X_o:А» (рис.3.3 и 3.4).

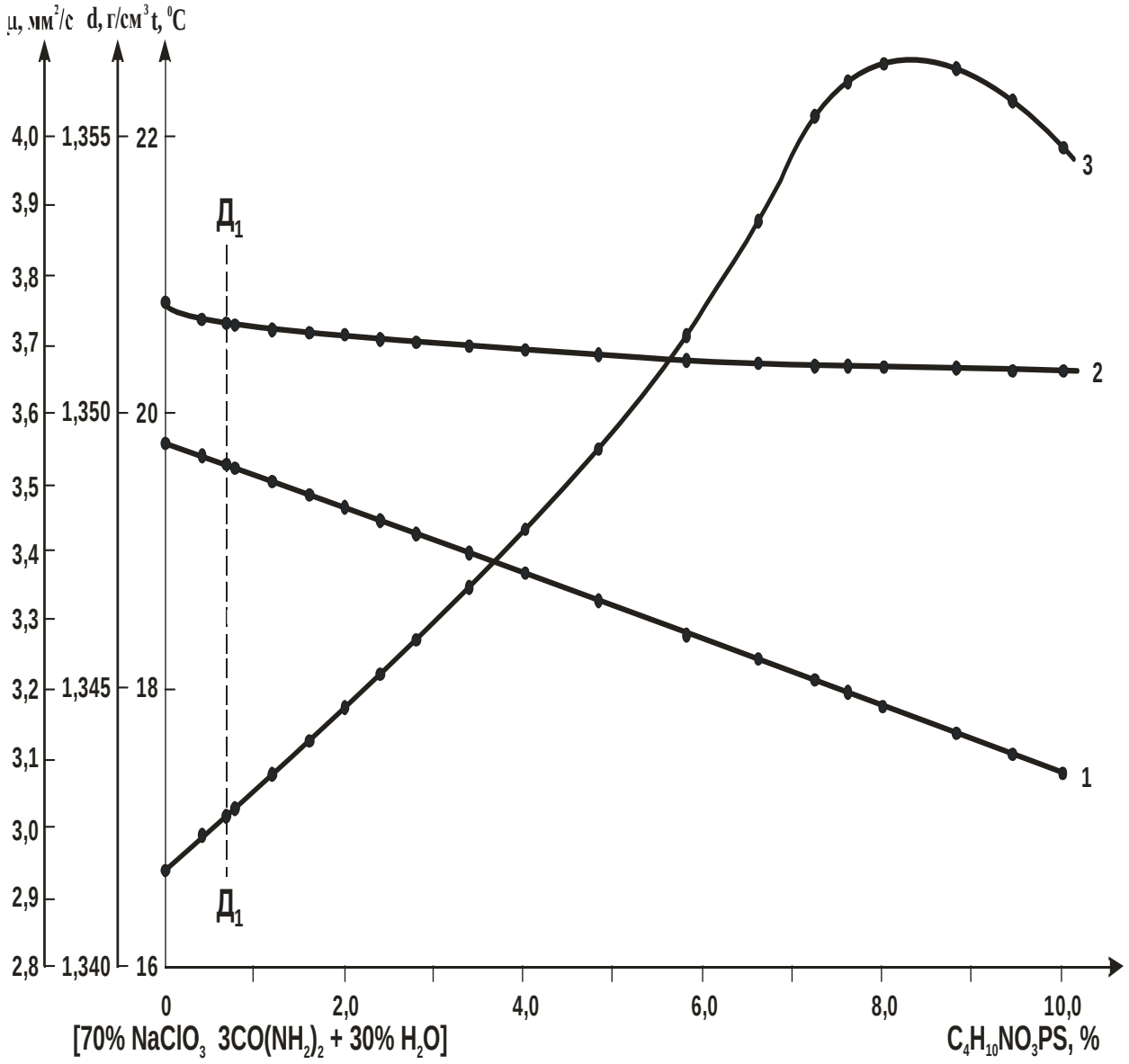


Рис. 3.3. **Зависимость изменения температуры кристаллизации (1), плотности (2) и вязкости (3) растворов от массовых соотношений 70,0%-ного трикарбамидохлората натрия и ацефата**

Как видно из рис.3.3 процесс растворения ацефата в 70,0%-ном растворе трикарбамидохлората натрия вызывает плавное понижение плотности

растворов, а вязкость растворов по мере увеличения соотношения «T_o:А» плавно повышается. При достижении соотношения «T_o:А» 1,0:0,0070 значения плотности и вязкости полученного раствора в точке «$Д_1$» соответственно составляет 1,3516 г/см^3 и 3,042 мм^2/с.

Растворение ацефата в 45%-ном растворе хлорат-хлорида магния сопровождается медленным понижением значений плотности и постепенным повышением значений вязкости вновь образующихся растворов (рис.3.4).

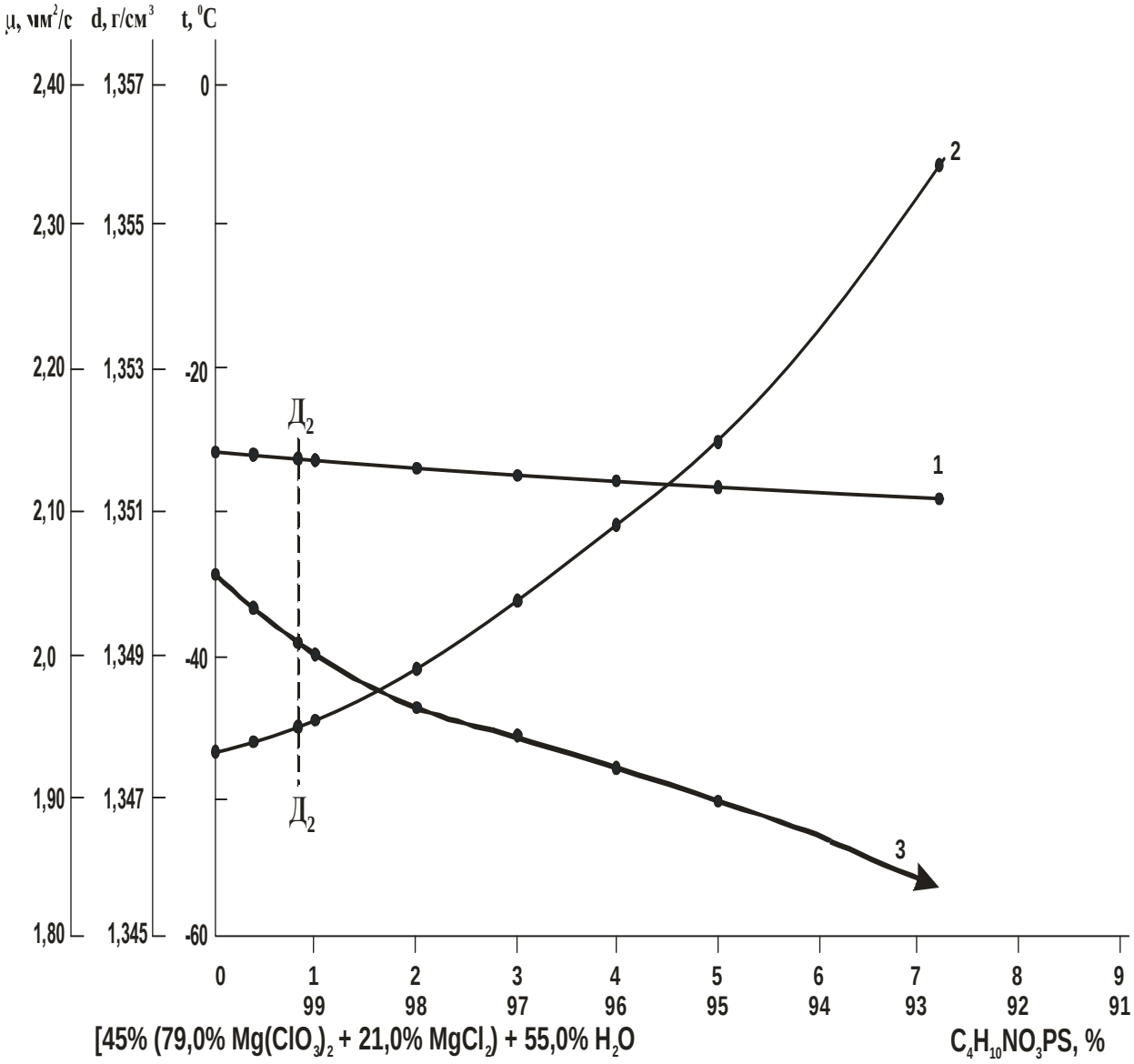


Рис. 3.4. **Зависимость изменения температуры кристаллизации (1), вязкости (2) и плотности (3) и растворов от массовых соотношений [45,0% (79,0%$Mg(ClO_3)_2$+21,0% $MgCl_2$)+55,0%H_2O]:$C_4H_{10}NO_3PS$**

Это объясняется тем, что в изученных пределах соотношений «X_0:А» в системе [79,0%$Mg(ClO_3)_2$+21,0%$MgCl_2$]-$C_4H_{10}NO_3PS$-H_2O не происходит изменения в кристаллизующихся твердых фазах. От точки X_1 до точки X_7 массовое соотношение X_0:А меняется с 1,0:0,0020 до 1,0:0,0526. При этих соотношениях X_0:А из вновь образующихся растворов в качестве твердой фазы кристаллизуется лишь шестиводный хлорат магния. В точке «$Д_2$» значение плотности растворов соответственно составляет 1,3494 г/см^3, а вязкость 1,940 мм^2/с.

§ 3.2 Принципиальная технологическая схема получения дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата

Результаты исследования системы трикарбамидохлорат натрия-ацефат-вода, и физико-химических свойств (температуры кристаллизации, плотности, вязкости) водных растворов трикарбамидохлората натрия с ацефатом показали возможность получения жидкого дефолианта с инсектицидной активностью на основе исходных компонентов.

Определены основные технологические параметры получения данного дефолианта и рекомендована его принципиальная технологическая схема (рис.3.5), которая состоит из следующих основных технологических узлов:

- загрузка в реактор воды и хлората натрия с получением его 46,5%-ного раствора;
- загрузка в реактор карбамида и растворение его в 46,5%-ном растворе хлората натрия с получением 70,0%-ного раствора трикарбамидохлората натрия;
- загрузка и растворение ацефата в 70,0%-ном растворе трикарбамидохлората натрия;
- затаривание полученного продукта.

Для синтеза жидкого дефолианта вода в реактор (1) поступает через расходомер (2). Туда же подают хлорат натрия, поступающий из бункера (4) через дозатор (5). Растворение хлората натрия в воде осуществляется при массовых соотношениях 1,0:0,783 соответственно для получения 46,5%-ного раствора. Растворение проводят интенсивным перемешиванием механической

мешалкой, которой снабжен реактор (1). Температура в реакторе поддерживается при 40^0С с помощью паровой рубашки реактора (1). После полного растворения хлората натрия в воде в реактор (1) подают карбамид и проводят синтез трикарбамидохлората натрия. Мольное соотношение карбамида и хлората натрия должно составлять 3:1. При этом образуется 70,0%-ный раствор трикарбамидохлората натрия, в котором растворяют ацефат поступающий в реактор (1) из бункера (9) через дозотор (7). Массовое соотношение трикарбамидохлората натрия и ацефата поддерживают 1,0:0,0070. Полученный раствор представляет собой готовый продукт, который самотеком через вентиль (12) поступает на затаривающую установку (13), затаривается в полиэтиленовые сосуды вместимостью 50 дм^3 и отправляется на склад - хранилище.

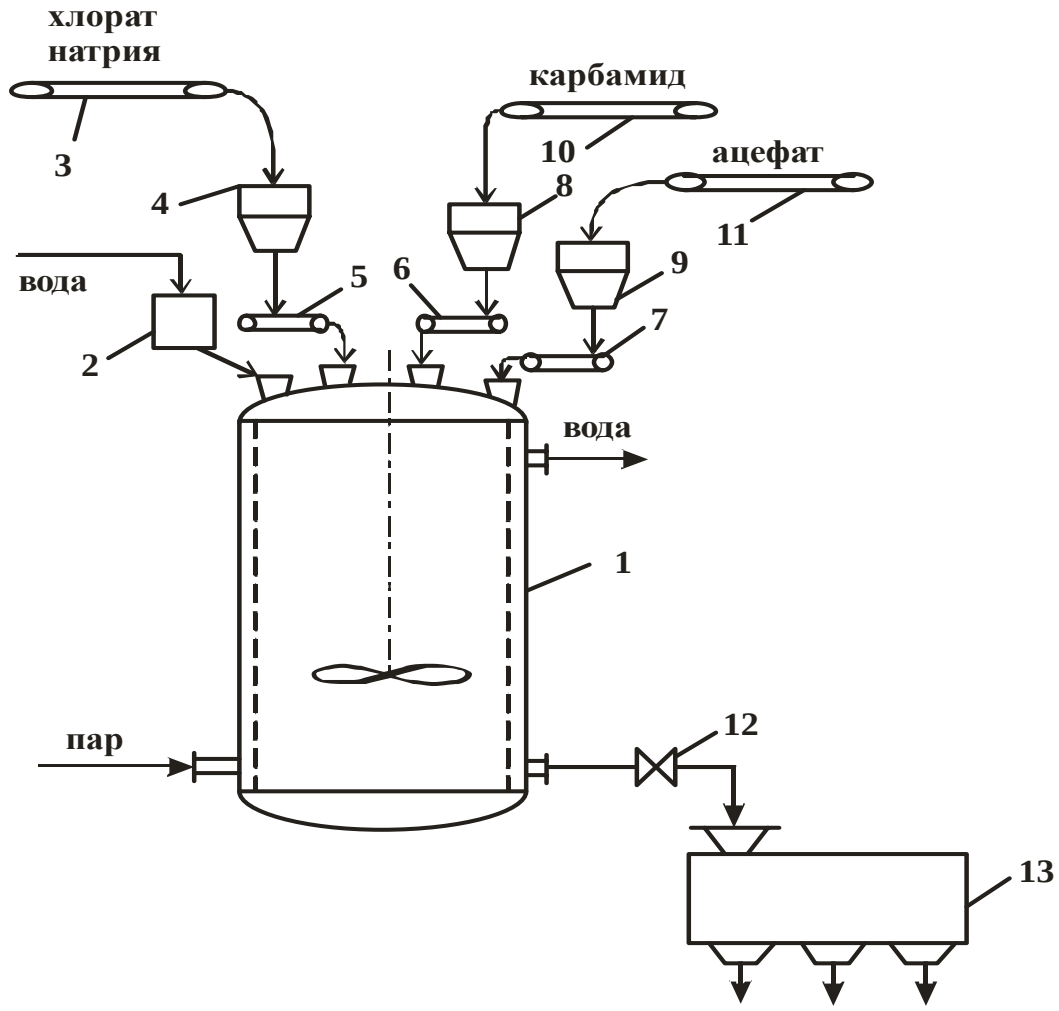


Рис. 3.5. **Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата 1-реактор, 2-расходомер, 3, 10, 11-транспортеры, 4, 8, 9-бункеры, 5, 6, 7-ленточные весовые дозаторы, 12-вентиль, 13-затаривающая установка.**

В таблицах 3.3. и 3.4 представлены нормы технологического режима и характеристика сырья для производства дефолианта.

Таблица 3.3

Нормы технологического режима получения жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата.

Наименование операции и реагентов	Продолжительность, минут	Температура,^{0}C	Загружаемые реагенты на 1т. продукта, кг
Получение 46,5%-ного раствора хлората натрия.	50-60		
- загрузка воды в реактор	15-20	20-25 C	297,423
- загрузка хлората натрия в реактор и растворение его в воде	35-40	40	257,975
Получение 70,0%- ного раствора трикарбамидохлората натрия.	40		
- загрузка и растворение карбамида в 46,5% -ном растворе хлората натрия	40	40	436,012
Получение жидкого дефолианта. - загрузка ацефата в реактор и растворение его в 70,0% -ном растворе трикарбамидохлората натрия	10-12	40	8,59
Слив дефолианта и затаривание продукта	70	20-25	

Таблица 3.4

Характеристика исходного сырья.

Наименование сырья	Номер ГОСТа или ТУ	Показатели, обязательные для проверки перед использованием в производстве
Хлорат натрия	ГОСТ 12257	Массовая доля хлората натрия в пересчете на сухое вещество не менее 98% Массовая доля хлоридов не более 1,0% Массовая доля SO4 не более 0,5%
Карбамид	ГОСТ 2081	Массовая доля азота в пересеете на сухое вещество не менее 46,0% Массовая доля биурета не более 0,9%
Ацефат	-	Массовая доля N-ацетамидо-O,S-диметилтиофосфата не менее 98,0%

Предложенная технология проверена в укрупненной лабораторной установке и была наработана опытная партия жидкого дефолианта в количестве 100 кг на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата. Полученный продукт представляет собой прозрачную жидкость со слегка желтоватым оттенком, содержащая 69,51% трикарбамидохлората натрия, 0,7%ацефата, 29,79%воды. Температура кристаллизации полученного продукта 19,61^{0}С, вязкость 3,042 мм^2/с, плотность 1,3516 г/см^3.

Физико-химические показатели полученного жидкого дефолианта представлены в таблице 3.5.

Таблице 3.5

Физико-химические показатели жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата

Внешний вид	Наименования показателей				
Прозрачная жидкость со слегка желтоватым оттенком	Массовая доля трикарбамидо-хлората натрия, не менее (%)	Массовая доля ацефата, не менее (%)	Массовая доля воды, не менее (%)	Удельная масса, г/см3	Темп. крист., не более (0С.)
Нормы	69,51	0,7	29,79	1,3516	19,61

Ниже приводим расчет материального баланса получения 1 тонны дефолианта. Расчет материального баланса получения дефолианта составлен на основе диаграммы растворимости системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-$C_4H_{10}NO_3PS$-$H_2O$ (рис3.1). На рисунке 3.1 длины отрезков $Т_о$-Т, H_2O-Т, H_2O - $Т_о$, $Т_о$-$Д_1$, $Д_1$-А, Т-А, соответственно составляют: 75; 250; 175; 2,62; 302,38; 305 единиц, отсюда по правилу рычага количество 70,0%-ного раствора трикарбамидохлората натрия и ацефата необходимые для получения 1 тонны жидкого дефолианта определяются из соотношений:

$$Д_1\text{-А/Т - А}\cdot 1000 = 991{,}41\text{кг 70\%-ный } NaClO_3 \bullet 3CO(NH_2)_2$$

$$Т_о - Д_1/Т - А\cdot 1000 = 8{,}59\text{кг } C_4H_{10}NO_3PS$$

Количество воды и трикарбамидохлората натрия в 991,41кг 70%-ном растворе $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$ составляют:

$$Т_о\text{- Т/ } H_2O\text{-Т}\cdot 991{,}41 = 297{,}423\text{кг } H_2O$$

$$H_2O\text{-}Т_о/\ H_2O\text{-Т}\cdot 991{,}41 = 693{,}987\text{кг } NaClO_3 \bullet 3CO(NH_2)_2$$

Трикарбамидохлорат натрия содержит 62,827% $CO(NH_2)_2$ и 37,173% $NaClO_3$. Отсюда, находим содержание карбамида и хлората натрия в 693,987кг трикарбамидохлората натрия:

$$693,987 \cdot 0,62827 = 436,012 \text{кг } CO(NH_2)_2$$

$$693,987 \cdot 0,37173 = 257,975 \text{кг } NaClO_3$$

Материальный баланс получения и ориентировочная калькуляция себестоимости 1 тонны жидкого дефолианта без учета механических потерь представлены в таблицах 3.6 и 3.7.

Таблица 3.6

Материальный баланс получения 1 тонны жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата

Наименование	Количество, кг				Всего, кг
	H2O	NaClO3	CO(NH2)2	C4H10NO3PS	
ПРИХОД					
1. Вода	297,423	-	-	-	297,423
2. Хлорат натрия	-	257,975	-	-	257,975
3. Карбамид	-	-	436,012	-	436,012
4. Ацефат	-	-	-	8,59	8,59
Итого приход	297,423	257,975	436,012	8,59	1000,0
РАСХОД					
Жидкий дефолиант (состав Д1)	297,423	257,975	436,012	8,59	1000,0

Таблица 3.7

Ориентировочная калькуляция себестоимости дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата.

Статья затрат	ед. изм.	стоимость тонны, Сум	На 1 т. выпуска	
			количество расхода, т	стоимость, сум.
Сырьё и материалы: 1. Хлорат натрия	т	970200	0,258	250311,6
2. Карбамид	т	251700	0,436	109741,2
3. Ацефат	т	30000000	0,0086	258000
Итого по сырью				618052,8
Производственные расходы: На переработку 20% от стоимости сырья	сум			123610,56
Итого стоимость дефолианта	сум			741663,36

§ 3.3 Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе хлората магния и ацефата

Результаты изучения физико-химических свойств (вязкости, плотности и температуры кристаллизации) растворов системы [79,0% $Mg(ClO_3)_2$+21,0%$MgCl_2$]-$C_4H_{10}NO_3PS$-H_2O, послужили основой для разработки принципиальной технологической схемы получения жидкого дефолианта с инсектицидной активностью на основе исходных компонентов (рис.3.6). Сущность предложенной технологии заключается в растворении ацефата в жидком 36,0%-ном хлорат магниевом дефолианте, при массовом соотношении 1,0:0,0060 с последующим получением жидкого дефолианта, обладающего инсектицидной активностью.

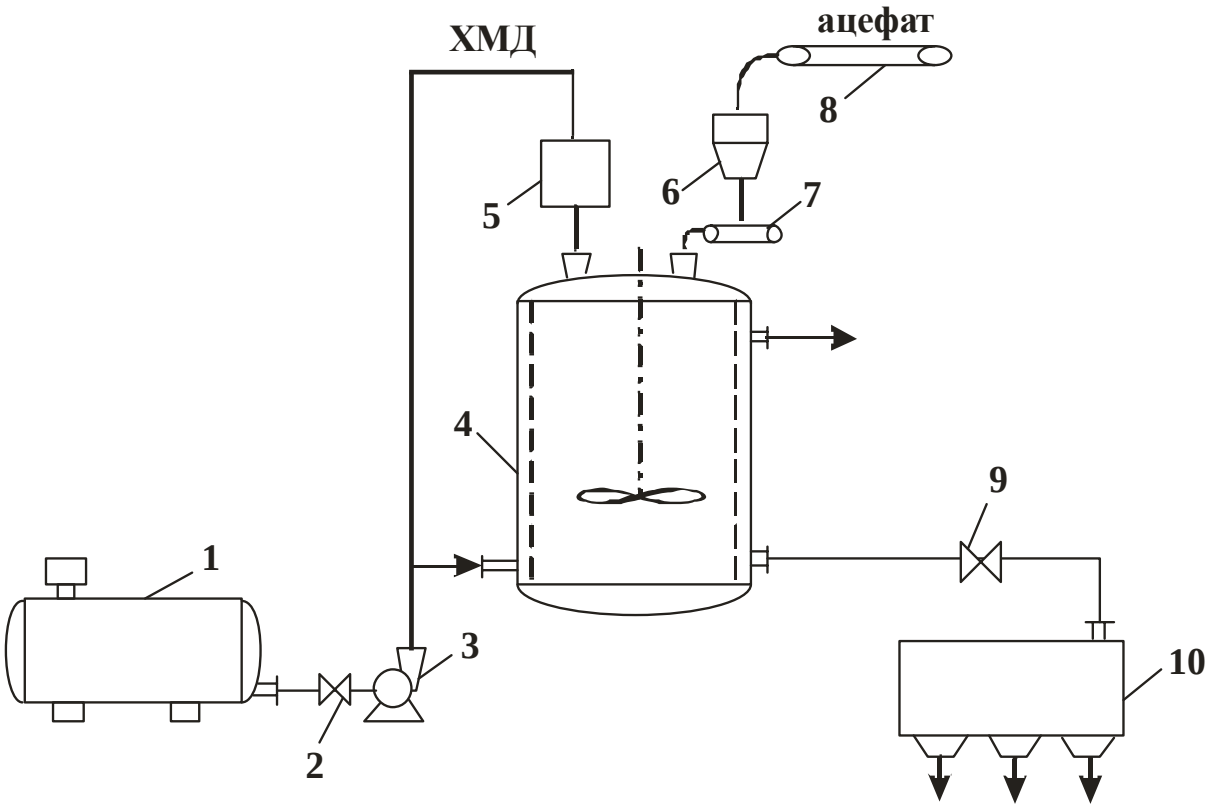


Рис. 3.6. **Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта на основе хлорат-хлорида магния и ацефата. 1-емкость хранилище хлорат-хлорида магния, 2,9-вентили, 3-центробежный насос, 4-реактор-смеситель, 5-расходомер, 6-бункер, 7-ленточный весовой дозатор, 8-транспортер, 10-затаривающая установка.**

Технологический процесс состоит из следующих стадий:

– загрузка в реактор 36,0%-ного раствора хлорат-хлорида магния;

– загрузка в реактор ацефата и растворение его в растворе хлорат-хлорида магния;

– слив в затаривание полученного продукта.

36%-ный раствор хлорат-хлорида магния из хранилища (1) через дозатор (5) с помощью насоса (3) поступает в реактор смеситель (4). Сюда же из бункера (6) через дозатор (7) подают ацефат. Растворение ацефата в растворе хлорат-хлорида магния осуществляется при температуре 35-40^{0}C перемешиванием с помощью механической мешалкой, которой снабжен реактор-смеситель (4). Продолжительность растворения ацефата в растворе хлорат-хлорида магния составляет 10-12 минут до образования гомогенного прозрачного раствора дефолианта.

Массовое соотношение 36,0%-ного хлорат-хлорида магния и ацефата в конце растворения должно составлять 1,0:0,006. При этом происходит образование прозрачного раствора со слегка желтоватым оттенком, содержащего 35,78 $Mg(ClO_3)_2$, 8,95%$MgCl_2$, 0,6%$C_4H_{10}NO_3PS$ и 54,67%H_2O, который является готовым продуктом. Полученный продукт самотеком поступает на затаривающую установку (10), затаривается в полимерные сосуды вместимостью 50дм^3 и отправляется на склад готовой продукции для хранения.

В производстве жидкого дефолианта применяется жидкий хлорат-магниевый дефолиант, выпускаемый отечественной промышленностью по Tsh. 88.16-34.2010 с содержанием основного вещества не менее 36% хлората магния и не более 9% примеси хлоридов магния и натрия. Ниже в таблицах 3.8. и 3.9. представлены физико-химические показатели и материальный баланс производства 1 тонны жидкого дефолианта на основе хлората магния и ацефата.

Предложенная технология испытана на опытной установке при ОАО «Ферганаазот», со снятием технологических показателей получения жидкого дефолианта с инсектицидной активностью и наработана опытная партия дефолианта в количестве 100 кг.

Таблица 3.8

Физико-химические показатели жидкого дефолианта на основе хлорат-хлорида магния и ацефата.

№	Наименование показателей	Норма
1	Внешний вид	Прозрачный раствор со слегка желтоватым оттенком
2	Массовая доля хлората магния, %	35,78
3	Массовая доля хлоридов магния и натрия, % (не более)	8,95
4	Массовая доля ацефата, %	0,6
5	Массовая доля воды, %	54,67
6	Температура кристаллизации, 0С	-26,6
7	Удельная масса, г/см3	1,3494

Основные технологические параметры получения жидкого дефолианта на основе хлорат-хлорида магния и ацефата следующие:

Содержание хлората магния, в исходном растворе хлорат-хлорида магния, % не ниже 36,0;

Содержание ацефата, % не ниже 98,0;

Соотношение растворов хлорат-хлорида магния и ацефата, масс. ч 1,0:0,006;

Продолжительность загрузки в реактор-смеситель раствора хлорат-хлорида магния, минут 10-12;

Продолжительность загрузки в реактор-смеситель ацефата, минут 5-7;

Температура в реакторе – смесители, ^{o}С 35-40;

Продолжительность растворения ацефата в растворе хлорат-хлорида магния; минут 10-12;

Продолжительность слива и затаривание продукта, минут .....60-70.

Составляем материальный баланс получения 1 тонны жидкого дефолианта на основе хлорат-хлорида магния и ацефата.

Согласно диаграммы растворимости системы [79,0% $Mg(ClO_3)_2$+21,0% $MgCl_2$]-$C_4H_{10}NO_3PS$-H_2O (рис. 3.2) длина отрезков X_o-$Д_2$, X_o-А, $Д_2$-А, соответственно составляетУ 2,25; 273,0; 270,75 единиц. Отсюда количество 45%-ного раствора хлорат-хлорида магния и ацефата необходимые для получения 1000кг жидкого дефолианта по правилу рычага определяется из

соотношения:

$Д_2$-А / $Х_о$-А ·1000 = 991,76кг хлорат-хлорида магния

$Х_о$-$Д_2$ / $Х_о$-А ·1000 = 8,24кг ацефата

Количество хлората магния, хлорида магния и воды в 991,76кг 45%-ом растворе хлорат-хлорида магния составляет:

989,01•0,45=446,292кг хлорат-хлорида магния

989,01•0,55 = 545,468кг воды

989,01•0,09 = 89,261кг хлорида магния

989,01•0,36 = 357,031кг хлората магния.

Материальный баланс получения 1тонны дефолианта (без механических потер) на основе хлорат-хлорида магния и ацефата приведен в таблице 3.9.

Таблица 3.9

Материальный баланс получения 1 тонны жидкого дефолианта на основе хлорат-хлорида магния и ацефата.

Наименование	Количество, кг				Всего, кг
	$Mg(ClO_3)_2$	$MgCl_2$	$C_4H_{10}NO_3PS$	H_2O	
ПРИХОД					
Жидкий хлорат-хлорид магниевый дефолиант	357,031	89,261	-	545,468	991,76
Ацефат	-	-	8,24	-	8,24
Итого приход	357,031	89,261	8,24	545,468	1000,0
РАСХОД					
Жидкий дефолиант (состав $Д_2$)	357,031	89,261	8,24	545,468	1000,0

§ 3.4 Дефолианты на основе хлората магния, трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда

В предыдущих разделах было отмечено, что в результате изучения взаимодействия хлората магния, трикарбамидохлората натрия с ацетамипридом в водной среде в соответствующих системах образования новых соединений не наблюдалось и при этом кристаллизующимися фазами явились исходные компоненты выше указанных систем, для которых определены области кристаллизации, температурные и концентрационные пределы существования.

В зависимости от количества и физико-химических свойств ацетамиприда в составе хлоратсодержащих дефолиантов, он может снизить или повысить дефолиирующую и инсектицидную активность последних. С учетом выше изложенного на основе диаграмм растворимости изученных систем с целью определения оптимальных соотношений компонентов и доз внесения дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью был испытан ряд дефолиирующих составов на основе хлората магния, трикарбамидохлорат натрия и ацетамиприда.

Результаты агрохимических испытаний показали, что оптимальными являются следующие составы:

трикарбамидохлората натрия : ацефат = (6,5÷7,0):(0,065)

трикарбамидохлората натрия : ацетамиприд = (6,5÷7,0):(0,0050)

хлорат-хлорид магния : ацефат = (3,0÷3,6):(0,065)

хлорат-хлорид магния : ацетамиприд = (3,0÷3,6):(0,0050)

Изучена растворимость предложенных дефолиантов в воде (таблица 3.10).

Рабочие растворы дефолианта на основе хлорат-хлорида магния и ацетамиприда можно готовить путем последовательного растворения каждого из компонентов в воде в полевых условиях, непосредственно перед их применением, исходя из расхода рабочей жидкости для обработки хлопчатника 100 и 300 дм^3/га соответственно авиационной и наземной техникой.

Таблица 3.10

Растворимость в воде дефолиантов на основе трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда

Наименование дефолиантов	Норма расхода, л/га	Растворимость в воде, %, температура 0С				
	По препарату,л/га	0	10	20	30	40
Трикарбамидохлорат натрия +ацетамиприд	6,5 л/га+0,025кг	57,65	63,67	70,08	74,88	76,51
Трикарбамидохлорат натрия +ацетамиприд	6,5 л/га+0,0275кг	57,28	63,30	69,91	74,71	76,15
Хлорат магния+ацетамиприд	3,0 кг/га+0,025 кг	45,44	48,81	53,21	-	-
Хлорат магния+ацетамиприд	3,5 кг/га+0,0275кг	45,43	48,79	53,18	-	-

§ 3.5 Принципиальная технологическая схема получения дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда

Технология получения дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда идентична с технологией получения дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата.

Сущность которого заключается в том, что технологический процесс состоит из следующих основных стадий:

– приемка на склад хлората натрия, карбамида и ацетамиприда;

– загрузка в реактор воды и хлората натрия с получением 46,5%-ного раствора хлоата натрия;

– загрузка и растворение карбамида в растворе хлората натрия с получением раствора 70%-ного трикарбамидохлората натрия;

– загрузка ацетамиприда и растворение его в растворе трикарбамидо-хлората натрия с получением жидкого дефолианта, обладающего инсектицидной активностью;

– затаривание полученного продукта.

Физико-химические показатели жидкого дефолианта, обладающего инсектицидной активностью, представлены в таблице 3.11.

Таблица.3.11

Физико-химические показатели жидкого дефолианта – инсектицида на основе трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда

№	Наименование показателей	Нормы
1	Внешний вид	Прозрачная жидкость со слегка желтоватым оттенком
2	Плотность, г/см3	1,350 – 1,351
3	Массовая доля трикарбамидохлората натрия, %	69,95 – 69,945
4	Массовая доля ацетамиприда, %	0,05 – 0,055

Составлен материальный баланс получения 1000 кг жидкого дефолианта с инсектицидным свойством на основе трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда, который приведен в таблице 3.12.

Таблица 3.12

Материальный баланс получения 1000 кг жидкого дефолианта с инсектицидным свойством на основе трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда.

Наименование	Количество, кг			всего, кг
	ацетамиприд	трикарбамидохлорат натрия	вода	
ПРИХОД				
трикарбамидохлорат натрия	-	699,95	300,0	999,95
ацетамиприд	0,05	-	-	0,05
РАСХОД				
жидкий дефолиант с инсектицидным свойством	0,05	699,95	300,0	1000,0

ГЛАВА IV. ПОЛУЧЕНИЕ ДЕФОЛИАНТОВ НА ОСНОВЕ ХЛОРАТА МАГНИЯ, ТРИКАРБАМИДОХЛОРАТА НАТРИЯ, ЭТАНОЛА И ЦИПЕРМЕТРИНА

§4.1 Дефолианты на основе трикарбамидохлората натрия, магния, этанола и циперметрина

Результаты исследования водных систем $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-[95,0%$C_2H_5OH$+5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]-H_2O и [79,0% $Mg(ClO_3)_2$+21,0% $MgCl_2$] -[95,0%C_2H_5OH+5,0%$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]-H_2O показывают, что циперметрин растворяется в этаноле до определенного содержания (до 5,0%). Дальнейшее повышение концентрации циперметрина в растворителе (этаноле) не приводит к растворению циперметрина.

В таблицах 4.1 и 4.2 приведены данные по исследованию реологических свойств растворов систем: $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-[95,0%$C_2H_5OH$+5,0%$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]-$H_2O$ и [79,0%$Mg(ClO_3)_2$+21,0%$MgCl_2$]- [95,0%C_2H_5OH+5,0%$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]-H_2O. При этом в системах с участием трикарбамидохлората натрия образуются их 70,2-70,6%-ные растворы с температурой кристаллизации 17,4-18,3^{0}C, а в системах с включением хлорат-хлорид магния 45,4-46,1%-ные растворы, имеющие температуры кристаллизации -27,8 ÷ -28,8^{0}C.

Таблица 4.1.

Изменения состава, температуры кристаллизации, плотности и вязкости насыщенных растворов $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-[95,0%$C_2H_5OH$+5,0%$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]-$H_2O$ в зависимости от соотношения «C_0:Э»

Точки состава на рис 4.8.	Состав раствора, %				Темп. крис., ^{0}C	Плотность, г/см^3	Вязкость, мм^2/с	Соотношение С:Э. масс.ч.
	$NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$	[95,0% C_2H_5OH +5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]		H_2O				
		$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	C_2H_5OH					
C_o	70,0	-	-	30,0	19,8	1,3520	2,8470	-
C_1	69,86	0,01	0,19	29,94	19,4	1,3490	2,8471	1,0 : 0,0020
C_2	69,72	0,02	0,38	29,88	19,0	1,3458	2,8460	1,0 : 0,0040
C_3	69,58	0,03	0,57	29,82	18,6	1,3423	2,8450	1,0 : 0,0060
C_4	69,44	0,04	0,76	29,76	18,3	1,3400	2,8400	1,0 : 0,0080
C_5	69,09	0,06	1,24	29,61	17,4	1,3357	2,8380	1,0 : 0,0131
$Д_3$	69,02	0,07	1,33	29,58	17,3	1,3352	2,8377	1,0 : 0,0141
C_6	68,95	0,08	1,42	29,55	17,2	1,3343	2,8370	1,0 : 0,0152
C_7	68,60	0,1	1,9	29,40	17,4	1,3328	2,8340	1,0 : 0,0204

Это позволяет рекомендовать данные растворы в качестве дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью.

Из диаграмм растворимости изученных систем, было выбрано и испытано на хлопчатнике ряд дефолиирующих составов, содержащих циперметрин. По результатам агрохимических испытаний установлено, что оптимальными являются следующие дефолиирующие составы:

6,5 л/га трикарбамидохлорат натрия + (0,004÷-0,006 кг/га) циперметрина

7,0 л хлорат магния+0,004÷0,006 кг/га циперметрина.

Таблица 4.2

Изменения состава, температуры кристаллизации, плотности и вязкости насыщенных растворов [79,0% $Mg(ClO_3)_2$+21,0% $MgCl_2$] - [95,0% C_2H_5OH + 5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$] – H_2O в зависимости от соотношения «X_0» : «Э»

Точки состава на рис. 4.9.	Состав раствора,%						Темп. крист. ^0C	Плотность г/см^3	Вязкость мм^2/с	Соотношение X_o:Э масс. ч
	$\sum Mg(ClO_3)_2$+$MgCl_2$	$Mg(ClO_3)$	$MgCl_2$	[95,0% C_2H_5OH + 5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]		H_2O				
				$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$	C_2H_5OH					
X_o	45,0	36,0	9,0	-	-	55,0	-26,2	1,3510	1,9360	-
X_1	44,91	35,92	8,99	0,01	0,19	54,89	-26,4	1,3500	1,9340	1,0 : 0,0020
X_2	44,82	35,86	8,96	0,02	0,38	54,78	-26,6	1,3490	1,9330	1,0 : 0,0040
X_3	44,73	35,78	8,95	0,03	0,57	54,67	-27,0	1,3472	1,9310	1,0 : 0,0060
X_4	44,64	35,71	8,93	0,04	0,76	54,56	-27,8	1,3454	1,9290	1,0 : 0,0080
$Д_4$	44,46	35,57	8,89	0,06	1,14	54,34	-28,0	1,3449	1,9285	1,0 : 0,0121
X_5	44,32	35,46	8,86	0,08	1,42	54,18	-28,4	1,3440	1,9280	1,0 : 0,0152
X_6	44,10	35,28	8,82	0,1	1,9	53,90	-28,8	1,3430	1,9270	1,0 : 0,0204

Норма расхода и данные по растворимости полученных дефолиантов представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3

Растворимость (в % масс.) в воде дефолианта на основе “Садаф” и циперметрина.

Наименование дефолианта	Соотношение компонентов масс.ч	Растворимость, в % масс.				
		Температура, ^{0}C				
		-10	0	10	20	30
трикарбамидохлорат натрия : циперметрин	8,8 : 0,004	51,6	58,5	66,1	73,4	79,1
трикарбамидохлорат натрия : циперметрин	8,8 : 0,006	52,08	59,0	66,4	73,8	79,8
трикарбамидохлорат натрия : циперметрин	9,5 : 0,004	51,7	58,4	65,9	73,0	78,6
трикарбамидохлорат натрия : циперметрин	9,5 : 0,006	52,12	59,8	66,7	73,9	80,0

Рассмотрим процесс получения жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина. Циперметрин растворяется в этаноле с получением 5%-го раствора. Полученный раствор вводится в состав 70% ного раствора трикарбамидохлората натрия (рис 4.1).

Согласно диаграммы растворимости этой системы исходный раствор «C_0» с температурой 19,8^{0}C находится в области насыщения системы карбамидом. При введении и растворении в растворе «C_0» спиртового раствора циперметрина температура кристаллизации вновь образующихся растворов постепенно понижается и когда достигает соотношения C_0:Э 1,0:0,004 в точке «C_2» образуется раствор с температурой кристаллизации.

В дальнейшем при соотношении «C_0»:«Э» 1,0:0,006 образуется раствор с температурой кристаллизации 18,6^{0}C. Содержание трикарбамидохлората натрия в продукте составляет 69,58%, а спиртового раствора циперметрина 0,6% (точка C_3 на рис. 4.1).

Состав находится в области кристаллизации карбамида. Когда фигуративная точка раствора дойдет до точки «$Д_3$» образуется продукт с содержанием 69,02% трикарбамидохлората натрия, 1,4% циперметрина и этанола, 29,58% воды и температурой кристаллизации 17,3^{0}C.

Зависимость состава, плотности, вязкости и температуры кристаллизации растворов трикарбамидохлората натрия, циперметрина и этанола от соотношения «C_0»:«Э» представлены в таблице 4.2.

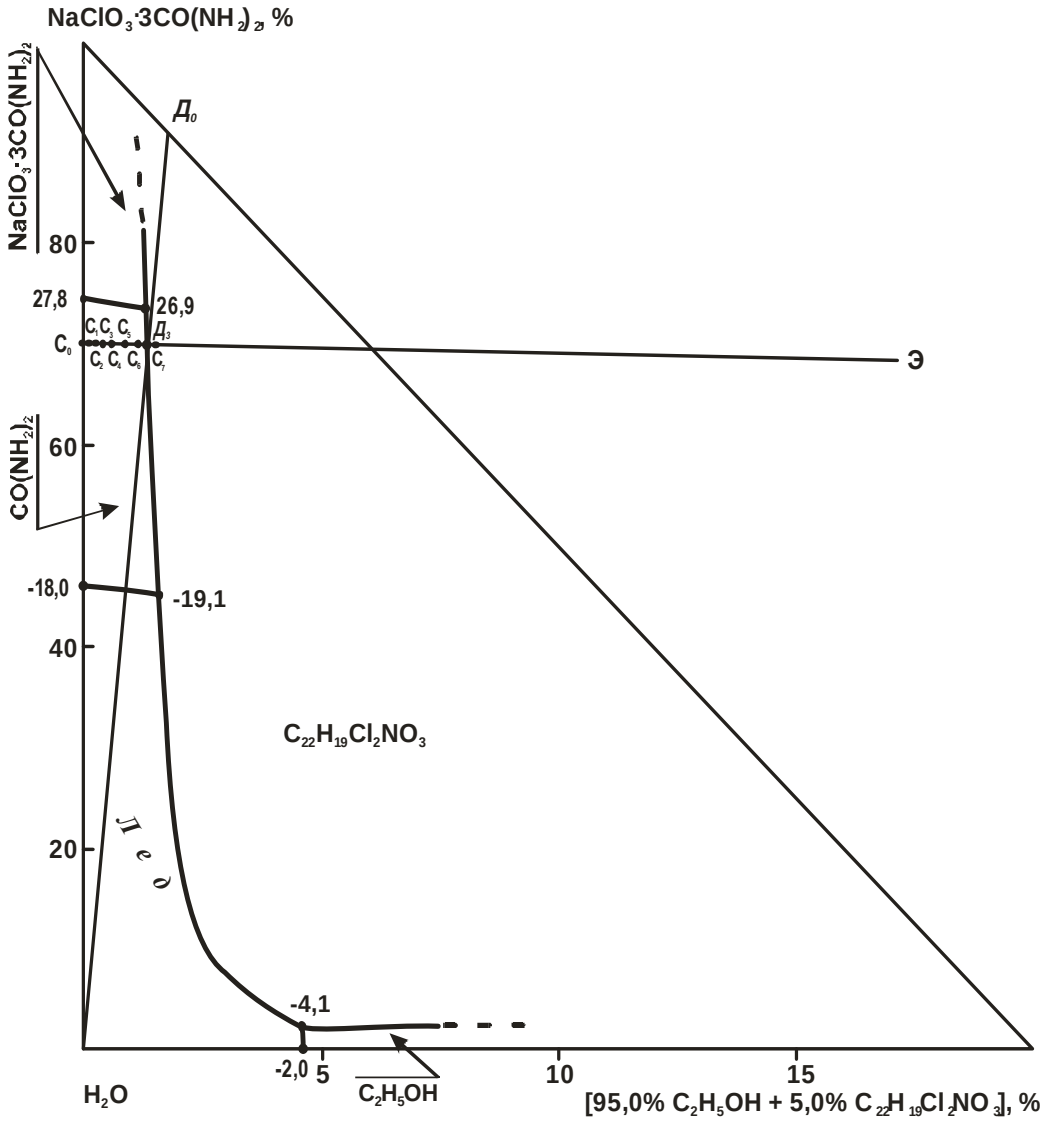


Рис.4.1. **Диаграмма для обоснования процесса получения дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина. 19,0^{0}С, содержащий 69,72%$NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$, 0,4%[95%$C_2H_9OH$+5%$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$] и 29,88%$H_2O$.**

Переходим к анализу и обоснованию процесса растворения циперметрина и этанола (точка «Э») в 45,0%-ном жидком хлорат-хлориде магния (точка «X_o») по диаграмме растворимости системы [79,0% $Mg(ClO_3)_2$+ 21,0% $MgCl_2$] - [95,0% C_2H_5OH + 5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$] – H_2O (рис.4.2.) показывает, что фигуративные точки системы на диаграмме изменяются по линии «X_o»-«Э». При этом также наблюдается снижение температуры кристаллизации вновь образующихся растворов. Состав исходного раствора «X_o» с температурой кристаллизации -26,2^{o}С находится в области насыщения

системы с шестиводным кристаллогидратом хлората магния. При массовом соотношения «X_o»:«Э» 1,0:0,0040 и 1,0:0,0060 в точках X_2 и X_3 образуются растворы с температурой кристаллизации -26,6 и -27,0°С. Состав этих растворов находится в области кристаллизации шестиводного хлората магния. При массовых соотношения «X_o»:«Э» 1,0:0,0121в точке «$Д_4$», отвечающей кристаллизации хлората магния раствор имеет температуру кристаллизации -28,0^{0}С, содержит 44,46% хлорат-хлорид магния, 1,2 [95,0% C_2H_5OH+5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$] и 54,34% воды (таблица 4.2).

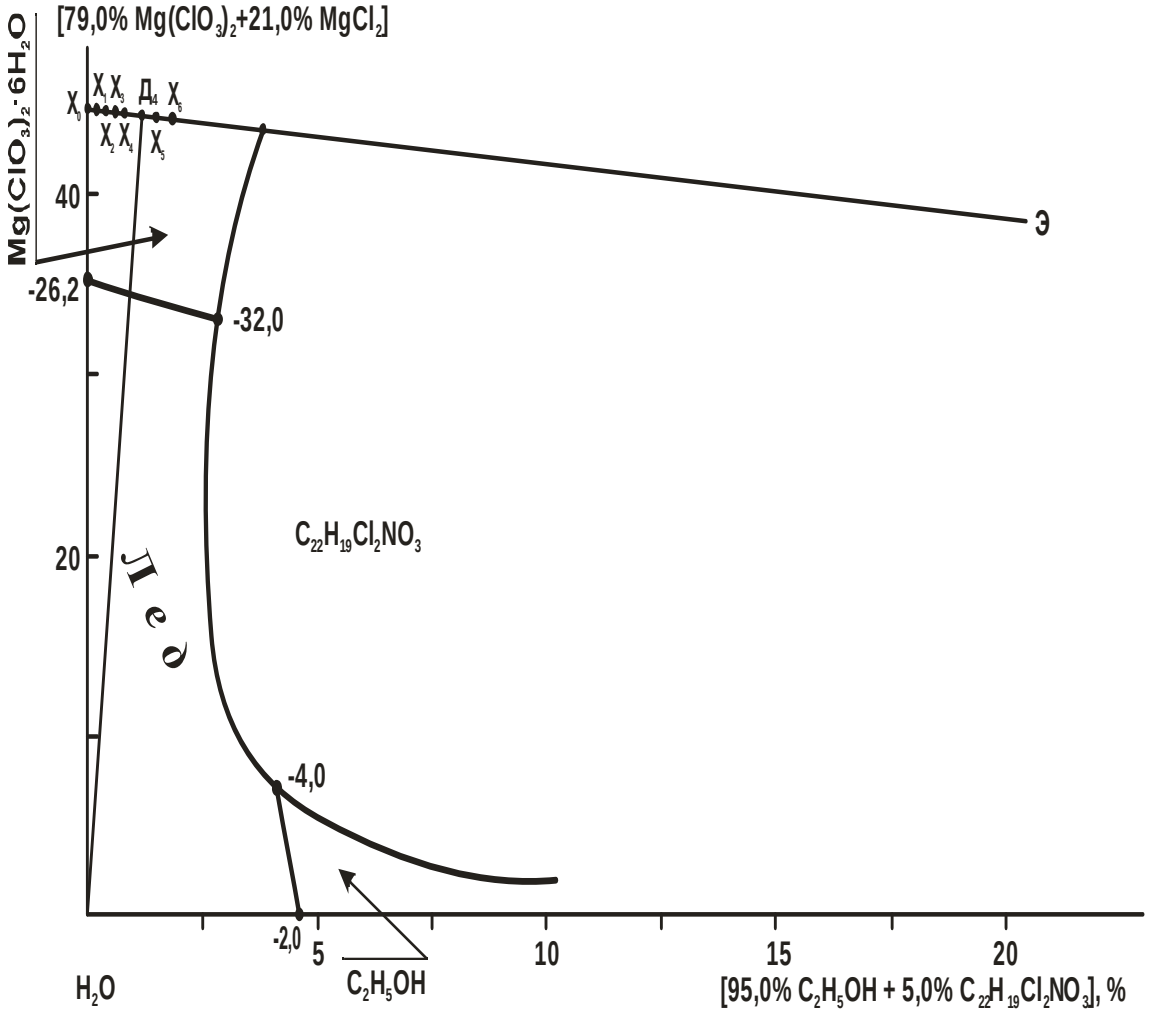


Рис.4.2. **Диаграмма для обоснования процесса получения дефолианта на основе хлорат-хлорида магния, этанола и циперметрина.**

Определены изменения плотности и кинематической вязкости растворов трикарбамидохлората натрия и хлорат-хлорида магния с циперметрином и

этанолом в зависимости от соотношения компонентов. Результаты исследования представлены на рисунках 4.3 и 4.4.

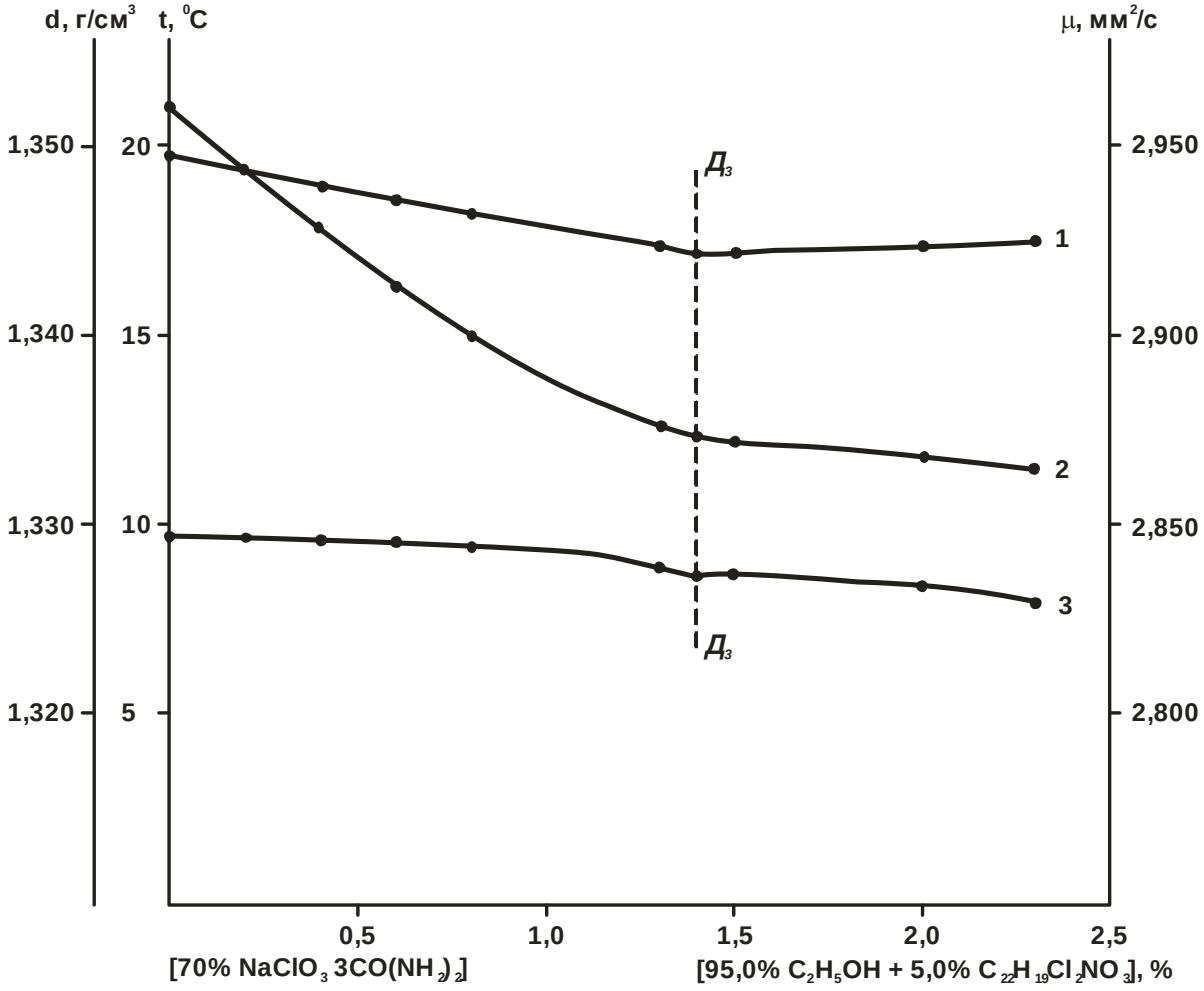


Рис.4.3. **Зависимость изменения температуры кристаллизации (1), плотности (2) и вязкости (3) растворов от массовых соотношений [70% $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$+30% H_2O]:[95,0% C_2H_5OH + 5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$].**

Из результатов следует, что процесс растворения спиртового раствора циперметрина в 70,0%-ном растворе трикарбамидохлората натрия сопровождается постепенным понижением температуры кристаллизации и плотности вновь образующихся растворов. Значения вязкости растворов изменяются незначительно. При добавление спиртового раствора в раствор хлорат-хлорида магния наблюдается медленное понижение температуры кристаллизации, плотности и вязкости вновь образующегося растворов.

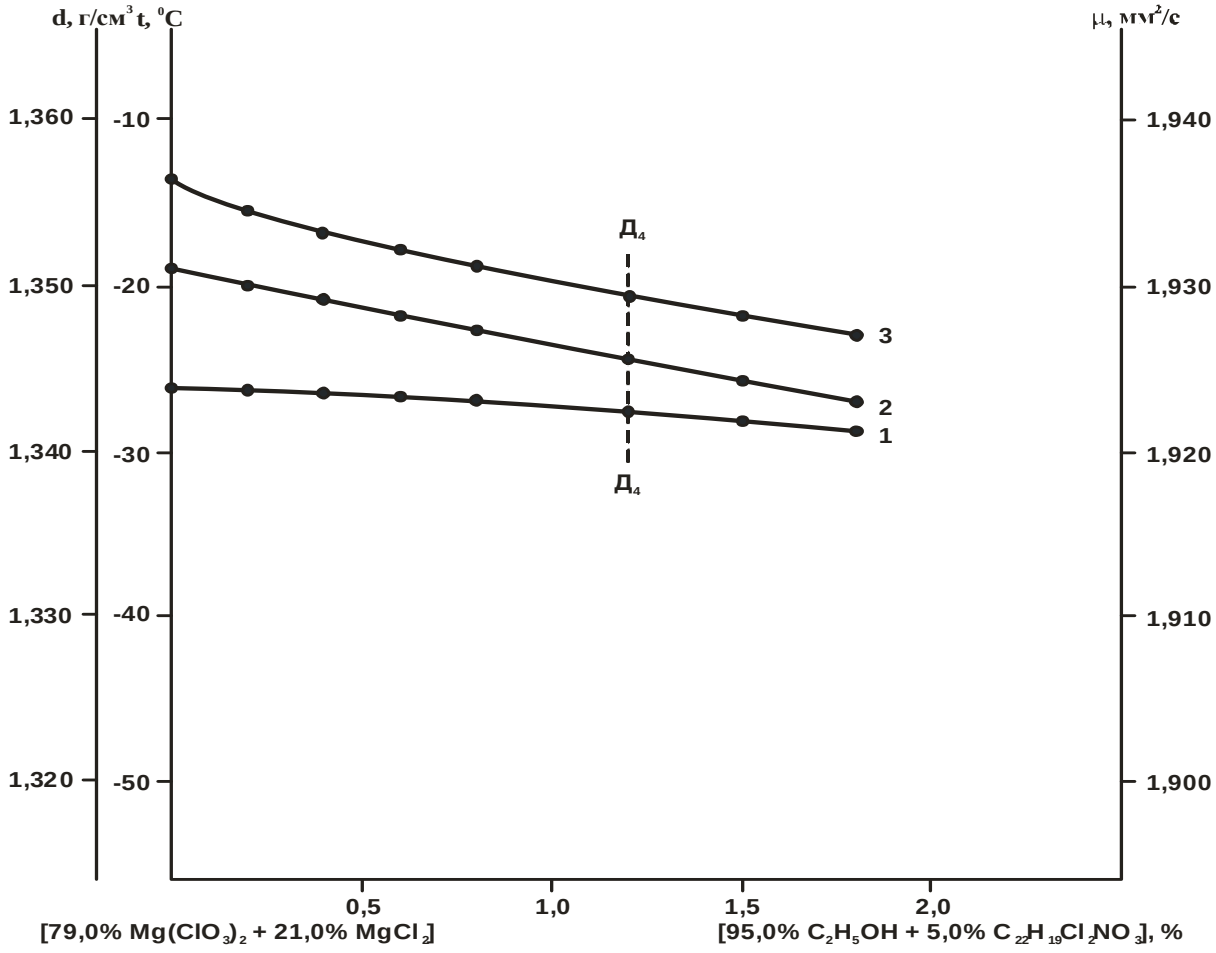


Рис.4.4. **Зависимость изменения температуры кристаллизации (1), плотности (2) и вязкости (3) растворов от массовых соотношений [79,0 % $Mg(ClO_3)_2$+21,0 % $MgCl_2$]:[95,0% C_2H_5OH + 5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$].**

§4.2 Принципиальная технология получения жидкого дефолианта из трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина

Анализ результатов изучения системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-[95,0% C_2H_5OH+5,0% $C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]-H_2O, физико-химических свойств растворов трикарбамидохлората натрия с этанолом и циперметрином в зависимости от соотношения компонентов, изложенных в предыдущих разделах послужили основой для разработки принципиальной технологической схемы получения жидкого дефолианта из трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина

(рис. 4.5).

Получение жидкого дефолианта основано на применении в качестве сырья кристаллического хлората натрия, карбамида, этанола и циперметрина.

Технологический процесс состоит из следующих стадий:

– загрузка в реактор этанола и циперметрина с получением 5,0%-ного раствора циперметрина;

– загрузка в реактор воды и растворение в нем хлората натрия;

– загрузка и растворение карбамида в растворе хлората натрия с получением 70%-го раствора трикарбамидохлората натрия;

– загрузка в реактор 5%-го спиртового раствора циперметрина и смешивание его с 70,0%-ным раствором трикарбамидохлората натрия;

– слив и затаривание полученного продукта.

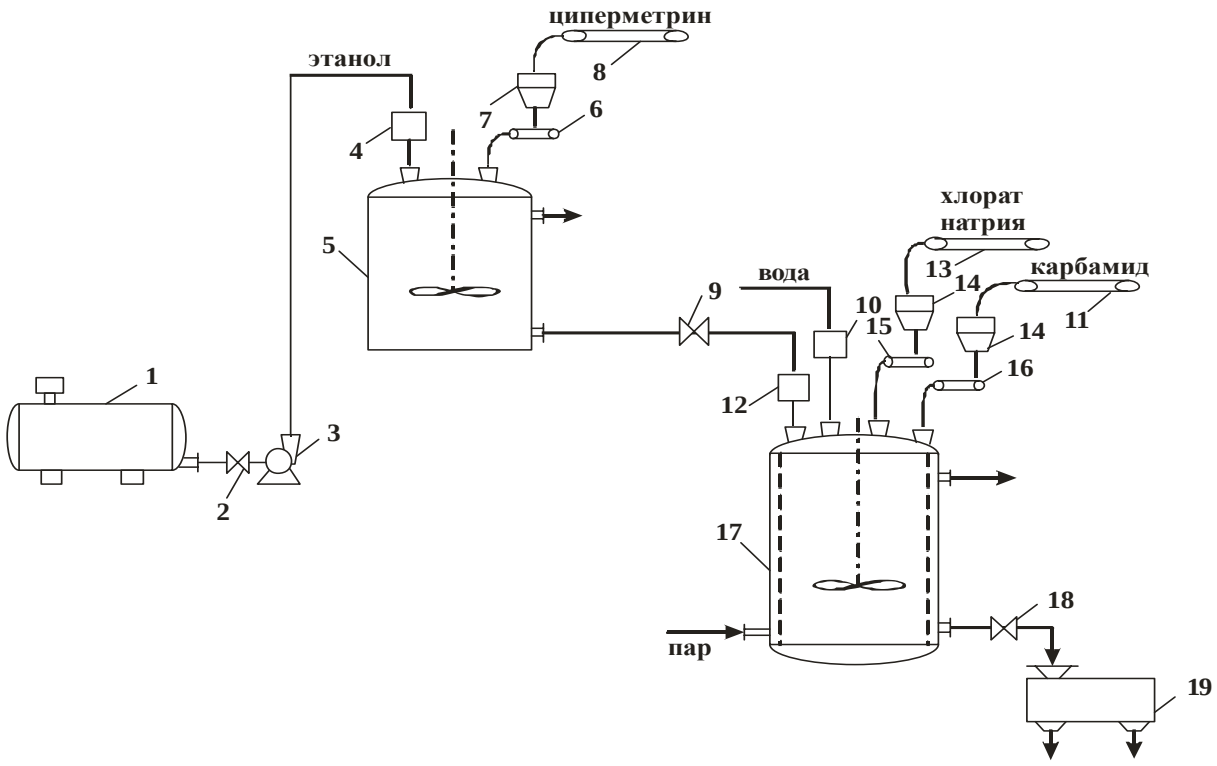


Рис. 4.5. **Принципиальная технологическая схема получения дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина. 1-емкость хранилище; 2,9,18-вентили; 3-центробежный насос; 4,10,12-расходамеры; 5-реактор смеситель; 6,15,16-ленточные весовые дозаторы; 7,14-бункеры; 8, 11,13, -транспортеры; 17-реактор; 19-затаривающая установка.**

Синтез дефолианта осуществляется следующим образом. Этанол из емкости хранилища (1) с помощью центробежного насоса (3) через расходомер (4) поступает в реактор (5). Туда же подают циперметрин, поступающий из транспортера (8) через бункер (7) и весовой дозатор (6). Растворение циперметрина в этаноле осуществляется интенсивным перемешиванием смеси механической мешалкой, которой снабжен реактор (5). Для синтеза дефолианта вода в реактор (17) поступает через расходомер (10). Туда же подают хлорат натрия, поступающим из бункера (14) через дозатор (15). Растворение хлората натрия проводится поддерживанием температуры в реакторе 40^0С с помощью паровой рубашки. После растворения хлората натрия в воде с образованием 46,5%-ного раствора в реактор (17) подают карбамид и проводят синтез трикарбамидохлората натрия. Мольное соотношение карбамида и хлората натрия должно составлять 3:1. При этом образуется 70,0%-ный раствор трикарбамидохлората натрия, в котором далее растворяют 5%-ный спиртовый раствор циперметрина поступающий в реактор (17) через расходомер (12). Массовое соотношение трикарбамидохлората натрия к спиртовому раствору циперметрина поддерживается 1,0:0,0141. Полученный раствор представляет собой готовый продукт, который самотеком через вентиль (18) поступает на затаривающую установку (19) и затаривается в полиэтиленовые сосуды вместимостью 50 $дм^3$ и отправляется на склад-хранилище.

Ниже в таблицах 4.4 и 4.5 представлены характеристики исходного сырья и физико-химические показатели жидкого дефолианта, обладающего инсектицидной активностью.

Таблица 4.4

Характеристика исходного сырья.

Наименование сырья	Номер ГОСТа или TSh	Показатели, обязательные для проверки перед использованием в производстве
1. Хлорат натрия	ГОСТ 12257	1.Массовая доля хлората натрия в пересчете на сухое вещество, не менее 98% 2. Массовая доля хлоридов, не более 1,0% 3. Массовая доля влаги не более 0,5%
2. Карбамид	ГОСТ 2081	1.Массовая доля азота в пересчете на сухое вещество, не менее 46%. 2. Массовая доля биурета, не более 0,9%
3. Циперметрин	Tsh 64-04643516-27:2005	Массовая доля циперметрина,не менее 90%
4. Этанол	ГОСТ 17209-78	Массовая доля основного вещество, не менее 96,0%

Таблица 4.5

Физико-химические показатели жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина.

Наименование показателей	Нормы
1.Внешний вид	Прозрачный гомогенный раствор
2. Массовая доля трикарбамидохлората натрия, % не менее	69,02
3.Массовая доля циперметрина, % не менее	0,07
4.Массовая доля этанола, % не менее	1,33
4.Массовая доля воды, % не более	29,58
5.Температура кристаллизации, 0С	17,3
6. Удельная масса, г/см3	1,3352

Предложенная технология проверена на опытной установке лаборатории дефолиантов, наработана опытная партия жидкого дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина. в количестве 50 кг. Полученный продукт представляет собой гомогенный прозрачный раствор, содержащий 69,02 % трикарбамидохлората натрия, 0,07 % циперметрина и 29,58 % воды.

На основе проведенных опытов установлены ниже приведенные основные нормы технологического режима производства жидкого дефолианта с инсектицидным свойством.

– концентрация раствора хлората натрия, %..... 46,5
– концентрация раствора трикарбамидохлората натрия, % 70,0
– массовая доля, циперметрина, %..... 0,07
– концентрация раствора циперметрина в этаноле, % 5,0
– соотношение раствора хлората натрия : вода, масс. ч. ..... 1,0 : 0,783
– соотношение раствора хлората натрия:карбамида, масс. ч..... 1,0 : 0,793
– соотношение хлората натрия : карбамид, моль ..... 1 : 3
– соотношение растворов трикарбамидохлората натрия : циперметрина и этанола, масс. ч..... 1,0 : 0,0141
– соотношение трикарбамидохлората натрия: спиртового раствора циперметрина : вода..... 1,0 : 0,0141: 0,428
– температура в реакторе при синтезе трикарбамидохлората натрия, ^{0}С ..40
– температура в смесители при смешивании раствора

трикарбамидохлората натрия и циперметрина, ^{0}С 40

– продолжительность загрузки в реактор хлората натрия, минут 18-20

– продолжительность загрузки в реактор карбамида, минут 25-30

– продолжительность растворения хлората натрия в воде, минут 12-16

– продолжительность растворения карбамида в растворе хлората натрия, минут 15-20

– продолжительность смешивания раствора трикарбамидохлората натрия и циперметрина, минут 5-10

– продолжительность слива и затаривания продукта, минут 70-80

Таким образом, изучением диаграмм растворимости водных систем, включающих трикарбамидохлорат натрия, хлорат-хлорид магния и этанол, содержащего циперметрин, а также определением физико-химических свойств их растворов (температуры кристаллизации, вязкости, плотности), процесса растворения и перемешивания в зависимости от соотношения компонентов и продолжительности процесса выявлены оптимальные условия получения жидких комплекснодействующих дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью.

Составлен материальный баланс получения, 1000 кг дефолианта с инсектицидным свойством, содержащего 69,02% трикарбамидохлората натрия, 0,07% циперметрина 1,33% этанола и 29,58% воды.

Материальный баланс получения 1000 кг жидкого дефолианта и инсектицидным свойством представлен в таблице 4.6.

Таблица 4.6

Материальный баланс получения 1т жидкого дефолианта (без учета механических потерь)

Наименование	Количество, кг					Всего, кг
	$NaClO_3$	$CO(NH_2)_2$	Ципер-метрин	Этанол	H_2O	
П Р И Х О Д						
1. Вода					295,8	295,8
2.Хлорат натрия	256,6					256,6
3. Карбамид		433,6				433,6
4. Циперметрин			0,7			0,7
5. Этанол				13,3		13,3
Итоги приход						1000,0
Р А С Х О Д						
1. Жидкий дефоли-ант - инсектицид	256,6	433,6	0,7	13,3	295,8	1000,0

§4.3 Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта-инсектицида на основе хлората магния, этанола и циперметрина

Анализ результатов исследования системы [79,0%$Mg(ClO_3)_2$+21,0%$MgCl_2$] - [95,0%C_2H_5OH+5,0%$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$] - H_2O, изучения вязкости, плот-ности и температуры кристаллизации растворов хлорат-хлорида магния с этанолом и циперметрином, а также процессов растворения спиртового раствора циперметрина в 45%-ном растворе хлорат-хлорида магния и агрохимических испытаний, послужили основой для разработки принципиальной технологической схемы получения жидкого дефолианта-инсектицида на основе исходных компонентов (рис. 4.6).

Сущность предложенной технологии заключается в растворении 5,0%-ного спиртового раствора циперметрина в жидком 45%-ном хлорат-хлорид магниевом дефолианте, при массовом соотношении 0,0121:1,0 с последующим получением гомогенного раствора.

Технологический процесс состоит из следующих узлов:

– загрузка в реактор этанола и циперметрина с получением 5,0%-ного спиртового раствора циперметрина;

– загрузка в реактор 45%-ного раствора хлорат-хлорида магния;

– загрузка в реактор 5,0%-ного спиртового циперметрина и растворение его в растворе хлорат - хлорида магния;

– слив и затаривание полученного продукта.

Этанол из емкости хранилища (1) с помощью центробежного насоса (3) поступает через расходомер (4) в реактор (5). Туда же падают цеперметрин, поступающий из транспортера (8) через бункер (7) и весовой дозатор (6). Растворение цеперметрина в этаноле осуществляется в реакторе снабженном механической мешалкой, интенсивным перемешиванием. (5).

45%-ный раствор хлорат-хлорида магния из хранилища (15) с помощью центробежного насоса (13) через расходомер (12) поступает в реактор (11). Сюда же через весовой дозатор (10) подают спиртовый 5,0-%-ный раствор циперметрина. Процесс растворения осуществляется при температуре 30-40^{0}С перемешиванием механической мешалкой (11).

Продолжительность растворения 5%-го спиртового раствора циперметрина в хлорат-хлориде магния продолжается в течение 5-10 минут, до образования гомогенного раствора компонентов.

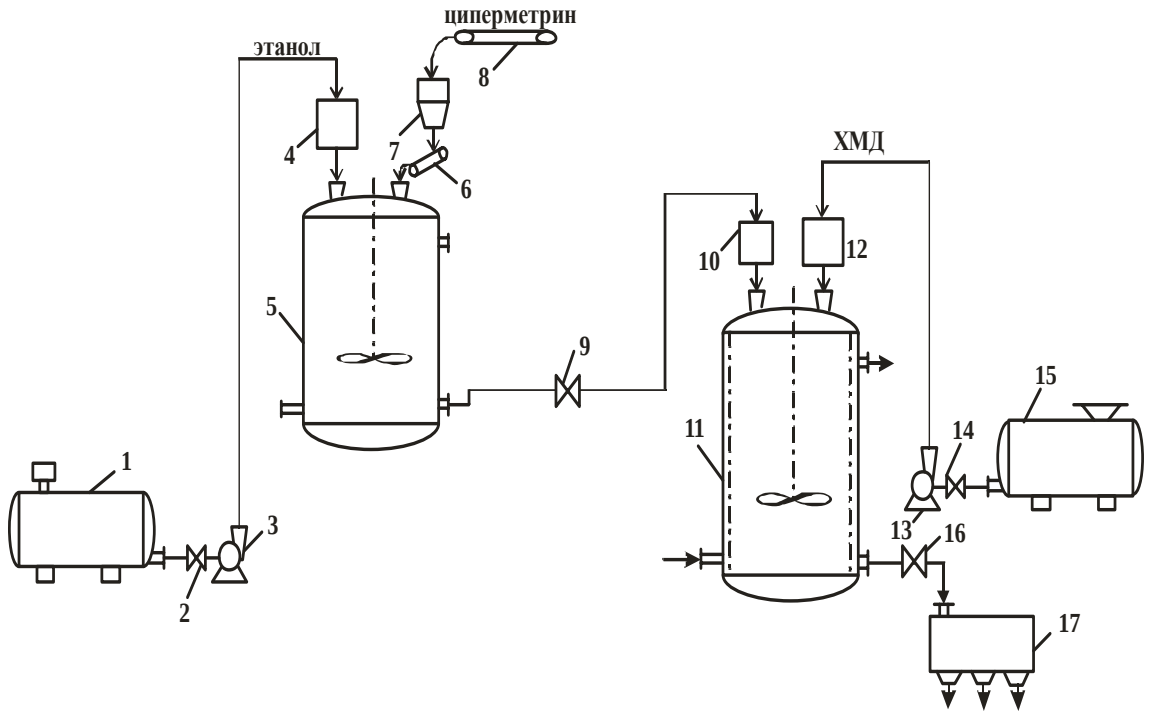


Рис. 4.6. **Принципиальная технологическая схема получения жидкого дефолианта-инсектицида на основе хлората магния, этанола и циперметрина. 1,15-емкость хранилище; 2,9,14,16-вентили; 3,13-центробежный насос; 4,10,12-расходамеры; 5-реактор смеситель; 6-ленточный весовой дозатор; 7-бункер; 8-транспортер; 11-реактор; 17-затаривающая установка.**

Массовое соотношение 45%-ного хлорат-хлорида магния и 5,0% - ного спиртового раствора циперметрина в конце смешивания растворов должно составлять 1,0:0,0121. При этом происходит образование однородного раствора, содержащего 35,57% $Mg(ClO_3)_2$, 8,89%$MgCl_2$, 1,2% [95,0%C_2H_5OH+ 5,0%$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$] и 54,34%H_2O, который является готовым продуктом. Полученный продукт самотеком поступает на затаривающую установку, затаривается в полимерные сосуды и отправляется на склад готовой продукции для хранения.

В производстве данного продукта применяется жидкий хлорат магниевый дефолиант, выпускаемый по техническому условию TSh 88.16-34:2010 с содержанием основного вещества не менее 36% хлората магния. Используется

циперметрин, качество которого регламентируется по (TSh64-04643516-27:2005). Ниже в таблицах 4.7 и 4.8 представлены физико-химические показатели и материальный баланс производства 1т жидкого дефолианта-инсектицида.

Таблица 4.7

Физико-химические и реологические показатели жидкого дефолианта-инсектицида на основе хлората магния, этанола и циперметрина.

Наименование показателей	Норма
1. Внешний вид	гомогенный раствор
2. Массовая доля хлората магния, %	35,57
3. Массовая доля циперметрина, %	0,06
4. Массовая доля этанола, %	1,14
5. Массовая доля хлоридов магния и натрия, %	8,89
6. Массовая доля воды, %	54,34
7. Температура кристаллизации, ^{0}C	-28,0
8. Удельная масса, г/см^3	1,3449

Предложенная технология испытана на опытной установке при ОАО “Ферганаазот”, со снятием технологических показателей получения жидкого дефолианта-инсектицида и наработана опытная партия дефолианта-инсектицида в количестве 100 кг.

Основные технологические показатели жидкого дефолианта-инсектицида на основе жидкого хлорат магния, этанола и циперметрина.

Содержание хлората магния, в исходном растворе хлорат – хлорида магния, % не ниже 36,0

Массовая доля циперметрина в этиловом спирте, % не ниже 5,0

Соотношение растворов хлорат – хлорид магния и спиртового раствора циперметрина, масс.ч..... 1,0:0,0121

Продолжительность загрузки в реактор - смеситель раствора хлорат - хлорида магния, минут 10-15

Продолжительность загрузки в реактор-смеситель циперметрина, минут. 5-10

Температура в реакторе-смесителе, ^{0}С 30-40

Продолжительность смешивания растворов хлорат-хлорида магния и циперметрина, минут 7-10

Продолжительность слива и затаривание продукта, минут 70-80

Таблица 4.8

Материальный баланс получения 1т жидкого дефолианта - инсектицида на основе хлората магния, этанола и циперметрина (без учета механических потерь).

Наименование	Количество, кг					Всего, кг
	$Mg(ClO_3)_2$	$MgCl_2$	∑ [95,0%C_2H_5OH+ 5,0%$C_{22}H_{19}Cl_2NO_3$]		H_2O	
			Ципер-метрин	Этанол		
П Р И Х О Д						
1. Жидкий хлорат магниевый дефолиант	355,7	88,9	-	-	543,4	988,0
2. Циперметрин	-	-	0,6	-	-	0,6
3. Этанол	-		-	11,4		11,4
Итого приход	355,7	88,9	0,6	11,4	543,4	1000,0
Р А С Х О Д						
Жидкий дефолиант – инсектицид	355,7	88,9	0,6	11,4	543,4	1000,0

ГЛАВА V. ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОЧИХ РАСТВОРОВ ПРЕДЛОЖЕННЫХ ДЕФОЛИАНТОВ И ИХ АГРОХИМИЧЕСКАЯ ЭФФЕКТИВНОСТЬ

§5.1 Физико-химические свойства рабочих растворов предложенных дефолиантов

Дефолианты, как правило, применяются в виде водных растворов путем авиаопрыскивания или с помощью наземных тракторных опрыскивателей типа ОВХ-14 или ОВХ-28. В связи с этим необходимо знание физико-химических свойств рабочих растворов дефолиантов. Значения pH, плотности, вязкости водных растворов дефолиантов значительно влияют на характер каплеобразования при опрыскивании, распределение, прилипание их к листовой поверхности и скорость проникновения в листья растений. В кислой и щелочной среде дефолиант поглощается листьями растения быстрее, чем в нейтральной среде. Поэтому pH водных растворов дефолиантов обусловливает скорость поступления препаратов в листья. Размер капель, скорость их оседания и уноса ветром при опрыскивании прежде всего зависит от плотности рабочих растворов. Вязкость раствора определяет скорость диффузии растворенного в нем вещества.

Нами определены основные важные физико-химические показатели водных рабочих растворов предложенных дефолиантов. Исследована стабильность хлорат – иона в растворах полученных дефолиантов по истечение времени, которая определяет возможные сроки приготовления, хранения и применения рабочих растворов предложенных дефолиантов. Установлена плотность и pH рабочих растворов, характеризующие грузоподъёмность авиационной и наземной техники и обусловливающие выбор материалов для перевозки, хранения и применения рабочих растворов дефолиантов.

Из данных таблицы 5.1 видно что потери хлорат – иона рабочих растворов полученных дефолиантов за сутки хранения после их приготовления составляют 0,035 - 0,048 % через 15 суток эти данные соответствуют 0,205 -

0,283 %. В рабочих растворах эталонных дефолиантов – хлоратов натрия, магния и трикарбамидохлората натрия относительная потеря хлорат – иона через 15 суток хранения составляет 0,257-0,970 %. Полученные данные дают основание считать, что рабочие растворы предложенных дефолиантов достаточно устойчивы.

Таблица 5.1.

Физико-химические свойства рабочих растворов предложенных дефолиантов

Дефолианты	Содержание дефолианта в растворе по д.в. кг/200дм^3	Потери ClO_3 иона, %			pH растворов	Плотность растворов, d, кг/м^3	Вязкость растворов, з, мм^2/с
		Через 1 сут.	Через 5 сут.	Через 15 сут.			
бХлорат натрия	3,0	0,198	0,681	0,970	6,50	1013,5	1,028
Хлорат магния	3,0	0,172	0,573	0,780	6,90	1018,7	1,025
Жидкий хлорат-магниевый дефолиант	3,5	0,140	0,430	0,550	7,35	1019,8	1,037
Трикарбамидохлорат натрия	6,15	0,072	0,166	0,257	7,50	1026,8	1,026
Трикарбамидохлорат натрия + ацефат	6,15+0,065	0,038	0,071	0,211	7,28	1026,7	1,053
Трикарбамидохлорат натрия + ацетамиприд	6,15+0,005	0,036	0,068	0,205	7,63	1025,4	1,028
Трикарбамидохлорат натрия+ циперметрин	6,15+0,006	0,041	0,073	0,254	7,36	1025,8	1,052
Жидкий хлорат-магниевый дефолиант +ацефат	3,5+0,07	0,035	0,067	0,198	7,16	1019,9	1,027
Жидкий хлорат-магниевый дефолиант +ацетамиприд	3,5+0,005	0,043	0,076	0,271	7,52	1017,4	1,041
Жидкий хлорат-магниевый дефолиант +циперметрин	3,5+0,006	0,048	0,079	0,283	7,24	1025,8	1,044

Значение pH рабочих растворов исходных хлоратсодержащих препаратов-хлоратов натрия, магния и трикарбамидохлорат натрия практически нейтральные или очень ближе к нейтральным. Введение в состав исходных хлоратсодержащих дефолиантов инсектицидов приводит к повышению pH среды. Значение pH рабочих растворов предложенных дефолиантов находится в пределах 7,16-7,63. В этой связи ожидается ускорение поглощения в листья растений действующих веществ

предложенных дефолиантов по сравнению с исходными хлоратами натрия, магния и трикарбамидохлората натрия. Кроме того, для приготовления, применения и внедрения их в практику хлопководства нет необходимости в установлении специальных емкостей или оборудования.

Из данных таблицы 5.1 также следует, что плотность рабочих растворов полученных дефолиантов невысокая и находится в пределах 1017,4-1026,8 кг/м^3. Это не снижает грузоподъемность авиационной и наземной техники, а следовательно, и их производительность.

§5.2 Токсиколого-гигиеническая оценка предложенных дефолиантов

Одним из важнейших требований, предъявляемых к дефолиантам, является их безопасность по отношению к людям, теплокровным животным и окружающей среде. Препараты не должны сохраняться и накапливаться в почве, воздухе, воде, водоемах, растениях и семенах хлопчатника.

Для получения высокого урожая хлопчатника наряду с применением агротехнических мероприятий, минеральных удобрений, дефолиантов необходима защита растений от всевозможных вредителей и болезней. Создание и широкое применение дефолиантов хлопчатника приводит к ускорению созревания, сокращению сроков уборки и улучшению качества урожая.

Благоприятные условия осени способствуют сильному развитию тлей и белокрылок, нередко вызывающих «заширение» волокна раскрывшихся коробочек, что приводит к ухудшению его сортности и технологических свойств.

Поэтому необходимо проведение специальных защитных мероприятий для предупреждения клейкости волокна.

Нами предлагаются новые препараты на основе трикарбамидохлората натрия, хлората магния, ацефата, этанола и циперметрина обладающие одновременно и дефолиирующей и инсектицидной активностью.

В республике Узбекистан использование новых химических препаратов не допускается без их гигиено-токсикологической оценки.

Поэтому целью настоящих исследований явилось изучение предварительных токсиколого-гигиенических свойств выше указанных препаратов.

Токсикологическую оценку дефолиантов на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата, трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина, хлората магния и ацефата проводили в лаборатории эколого-токсикологических исследований Республиканской ГСЭН.

Результаты исследований токсиколого-гигиенических свойств препарата на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата

Исследование острой токсичности данного препарата проводили в опытах на белых мышах, белых крысах, кроликах массой 22-26г, 140-160г, 2500г.

Препарат вводили на белых мышах однократно перорально при помощи металлического зонда в концентрациях 500; 1000; 2000; 3000; 5000; 6000 мг/кг (табл.5.2).

Таблица 5.2.

Расчет LD_{50} препарата на основе 70% трикарбамидохлората натрия и ацефата для белых мышей (по методу В.Б. Прозоровского) при однократном введении в желудок.

№	Доза мг/кг	Количество животных	Сроки гибели в течение суток				% гибели
			1	3	14	Всего	
1	500	10	-	-	-	0	0
2	1000	10	2	-	-	2	20
3	2000	10	4	1	-	5	50
4	3000	10	6	-	-	6	60
5	5000	10	6	3	-	9	90
6	6000	10	9	1	-	10	100

LD_{50} 2625 мг/кг

Контрольной группе животных в аналогичных условиях опыта вводили стерильную воду для инъекции.

После перорального введения препарата наблюдение за подопытными животными вели в течении 14 суток. В процессе эксперимента все подопытные животные находились под ежедневным наблюдением: отмечали общее состояние, поведение, употребление корма и воды, состояние кожи, слизистых оболочек и волосяных покровов, выделение кала и мочи, ежедневно один раз в сутки измеряли температуру тела (ректально) при помощи электротермометра ТПЭМ-1, определяли динамику массы тела. После завершения срока эксперимента всех подопытных и контрольных белых крыс забивали путем мгновенной декапитации и проводили макроскопический осмотр состояния внутренних органов и головного мозга.

На основе результатов проведенных исследований установлено, что препарат на основе 70%-го трикарбамидохлората натрия и ацефата при пероральном применении в 500мг/кг-6000мг/кг в указанных концентрациях не вызывает гибели подопытных белых крыс в течение 14 суток наблюдения (табл.5.3).

Таблица 5.3.

Расчет LD_{50} препарата на основе 70% трикарбамидохлората натрия и ацефата для белых крыс (по методу В.Б. Прозоровского) при однократном введении в желудок.

№	Доза мг/кг	Количество животных	Сроки гибели в течение суток				% гибели
			1	3	14	Всего	
1	1000	6	-	-	-	0	0
2	2000	6	-	-	-	0	0
3	3000	6	2	1	-	3	50,0
4	5000	6	3	2	-	5	90,0
5	6000	6	4	2	-	6	100,0

LD_{50} 2650 мг/кг

Все подопытные животные не отличались по общему состоянию и поведению от контрольных животных, реакция на внешние раздражители (болевые, звуковые) сохранены. Корм и воду употребляли хорошо, выделение кала и мочи были обычными. Состояния кожи, слизистых оболочек и волосяных покровов без изменения, динамика массы тела не отличалась от контрольных белых крыс. Температура тела подопытных и контрольных животных оставались в пределах физиологической нормы.

Препарат вводили на кроликов однократно перорально при помощи металического зонда в концентрациях 500; 1000; 2000; 3000 мг/кг (табл. 5.4).

Таблица 5.4.

Расчет LD_{50} препарата на основе 70% трикарбамидохлората натрия и ацефата для кроликов при однократном введении в желудок.

№	Доза мг/кг	Количество животных в группе	Сроки гибели в течение суток				% гибели
			1	3	14	Всего	
1	500	4	-	-	-	0	0
2	1000	4	1	-	-	1	25
3	2000	4	2	-	-	2	50
4	3000	4	3	1	-	4	100

LD_{50} 2675 мг/кг

Результаты исследований токсиколого-гигиенический свойств препарата на основе трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина

Исследование острой токсичности препарата на основе 70% трикарбамидохлората натрия, этанола, циперметрина проводили в опытах на белых мышах, белых крысах, кроликах массой 22-26г, 140-160г, 2500г.

Препарат вводили на белых мышах однократно перорально при помощи металлического зонда в концентрациях 1000; 1500; 2000; 2500; 3000 мг/кг (табл. 5.5).

Таблица 5.5.

Расчет LD_{50} препарата на основе 70% трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина для белых мышей (по методу В.Б. Прозоровского) при однократном введении в желудок.

№	Доза, мг/кг	Количество животных	Сроки гибели в течение суток				% гибели
			1	3	14	Всего	
1	1000	10	-	-	-	0	0,0
2	1500	10	-	-	1	1	10,0
3	2000	10	1	2	1	3	50,0
4	2500	10	5	1	-	6	60,0
5	3000	10	9	1	-	10	100,0

LD_{50} 2950 мг/кг.

Контрольной группе животных в аналогических условиях опыта вводили стерильную воду для инъекции.

После перорального введения препарата наблюдение за подопытными животными вели в течении 14 суток. В процессе эксперимента все подопытные животные находились под ежедневным наблюдением: отмечали общее состояние, поведение, употребление корма и воды, состояние кожи, слизистых оболочек и волосяных покровов, выделение кала и мочи, ежедневно один раз в сутки измеряли температуру тела (ректально) при помощи электротермометра ТПЭМ-1, определяли динамику массы тела.

После завершения срока эксперимента всех подопытных и контрольных белых крыс забивали путем мгновенной декапитации и проводили макроскопический осмотр состояния внутренних органов и головного мозга.

На основе результатов проведенных исследований установлено, что препарат на основе 70%-го трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина при пероральном применении в 1500 мг/кг – 4000 мг/кг указанных концентрациях не вызывает гибели подопытных белых крыс в течение 14 суток наблюдения (табл. 5.6).

Таблица 5.6.

Расчет LD_{50} препарата на основе 70% трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина для белых крыс при однократном введении в желудок.

№	Доза мг/кг	Количество животных	Сроки гибели в течение суток				%, гибели
			1	3	14	Всего	
1	1500	10	-	-	-	0	0
2	2000	10	-	1	1	2	20,0
3	2500	10	4	1	-	5	50,0
4	3000	10	6	3	-	9	90,0
5	4000	10	9	1	-	10	100,0

LD_{50} 3300 мг/кг.

Все подопытные животные не отличались по общему состоянию и поведению от контрольных животных, реакция на внешние раздражители

(болевые, звуковые) сохранены. Корм и воду употребляли хорошо, выделение кала и мочи были обычными. Состояния кожи, слизистых оболочек и волосяных покровов без изменения, динамика массы тела не отличалась от контрольных белых крыс. Температура тела подопытных и контрольных животных оставались в пределах физиологической нормы.

Препарат вводили на кроликов однократно перорально при помощи металлического зонда в концентрациях 2000; 2500; 3000; 3500; 4000; 4500 мг/кг.(табл. 5.7).

Таблица 5.7.

Расчет LD_{50} препарата на основе 70% трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина для кроликов при однократном введении в желудок.

№	Доза мг/кг	Количество животных в группе	Сроки гибели в течение суток				% гибели
			1	3	14	Всего	
1	2000	4	-	-	-	0	0
2	2500	4	-	-	1	1	25,0
3	3000	4	1	-	1	2	50,0
4	3500	4	1	1	1	3	75,0
5	4000	4	2	2	-	4	100,0
6	4500	4	4	-	-	4	100,0

LD_{50} 3900 мг/кг.

Результаты исследований токсиколого-гигиенических свойств препарата на основе хлората магния и ацефата

Исследование острой токсичности препарата на основе хлората магния и ацефата проводили в опытах на белых мышах, белых крысах, кроликах массой 22-26г, 140-160г, 2500г. Препарат вводили однократно перорально при помощи металлического зонда в концентрациях 500 мг/кг до 5500 мг/кг.

Результатами проведенных исследований установлено, что препарат на основе хлората магния и ацефата при пероральном применении в указанных концентрациях не вызывает гибели подопытных мышей в течение 14 суток наблюдения (табл. 5.8).

Таблица 5.8.

Расчет LD_{50} препарата на основе хлората магния и ацефата для белых мышей (по методу В.Б. Прозоровского) при однократном введении в желудок.

№	Доза мг/кг	Количество животных	Сроки гибели в течение суток				%, гибели
			1	3	14	Всего	
1	500	10	-	-	-	0	0
2	750	10	-	-	-	0	0
3	1000	10	1	1	-	2	20
4	1500	10	-	3	1	4	40
5	2500	10	3	2	1	6	60
6	3500	10	5	2	2	9	90
7	4000	10	8	2	-	10	100

LD_{50} 2665 мг/кг

Контрольной группе животных в аналогических условиях опыта вводили стерильную воду для инъекции.

После перорального введения препарата наблюдение за подопытными животными вели в течении 14 суток. В процессе эксперимента все подопытные животные находились под ежедневным наблюдением: отмечали общее состояние, поведение, употребление корма и воды, состояние кожи, слизистых оболочек и волосяных покровов, выделение кала и мочи, ежедневно один раз в сутки измеряли температуру тела (ректально) при помощи электротермометра ТПЭМ-1, определяли динамику массы тела. После завершения срока эксперимента всех подопытных и контрольных мышей забивали путем мгновенной декапитации и проводили макроскопический осмотр состояния внутренних органов и головного мозга.

Результатами проведенных исследований установлено, что препарат на основе хлората магния и ацефата при пероральном применении в указанных концентрациях не вызывает гибели подопытных белых крыс и течение 14 суток наблюдения (табл.5.9).

Таблица 5.9.

Расчет LD_{50} препарата на основе хлората магния и ацефата для белых крыс при однократном введении в желудок.

№	Доза мг/кг	Количество животных	Сроки гибели в течение суток				%, гибели
			1	3	14	Всего	
1	1000	6	-	-	-	0	0
2	2000	6	2	-	-	2	33,3
3	3000	6	2	1	-	3	50,0
4	4000	6	3	2	-	5	83,3
5	5000	6	4	2	-	6	100,0

LD_{50} 2812 мг/кг

Все подопытные животные не отличались по общему состоянию и поведению от контрольных животных, реакция на внешние раздражители (болевые, звуковые) сохранены. Корм и воду употребляли хорошо, выделение кала и мочи были обычными. Состояния кожи, слизистых оболочек и волосяных покровов изменении, динамика массы тела не отличались от контрольных мышей. Температура тела подопытных и контрольных животных оставались в пределах физиологической нормы.

Препарат вводили на кроликов однократно перорально при помощи металлического зонда в концентрациях 1000; 1500; 2500; 3500; 4500; 5500 мг/кг. (табл.5.10).

Таблица 5.10.

Расчет LD_{50} препарата на основе хлората магния и ацефата для кроликов при однократном введении в желудок.

№	Доза мг/кг	Количество Животных в группе.	Сроки гибели в течение суток				% гибели
			1	3	14	Всего	
1	1000	6	-	-	-	0	0
2	1500	6	-	-	1	1	30
3	2500	6	2	-	1	3	50
4	3500	6	-	2	2	4	60
5	4500	6	4	1	-	5	90
6	5500	6	5	1	-	6	100

LD_{50} 3100 мг/кг

На основе результатов предварительных токсикологических исследований установлено, что препарат на основе трикарбамидохлората натрия и ацефата (6,5л/га+0,005кг/га), трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина (6,5л/га+0,5л/га+0,005кг/га), хлората магния и ацефата (7,0л/га+0,07кг/га) по параметрам острой токсичности при пероральном применении относятся к группе малотоксичных веществ IV класса опасности.

Таким образом можно заключить, что препараты можно рекомендовать к применению в сельском хозяйстве республики Узбекистан в качестве дефолианта, обладающего инсектицидной активностью с соблюдением инструкций по применению указанных СанПиН (№ 0213-06) Республики Узбекистан.

§5.3 Биологическая и дефолиирующая активность предложенных дефолиантов на хлопчатнике

Агрохимические испытания на биологическую и дефолиирующую активность предложенных дефолиантов в условиях мелкоделяночных опытов были проведены в 2005-2006 гг. на полях ширкатного хозяйства им. Ахунбабаева Среднечирчикского района Ташкентской области, в 2007 году на полях фермерского хозяйства им. «Сайдазимов Саидахмад» Среднечирчикского района Ташкентской области, в хлопкоуборочном сезоне 2008 года на полях фермерского хозяйства им. «Абдурасул» Среднечирчикского района Ташкентской области, в 2009 году на полях фермерского хозяйства им. «Абдухолиқ» Среднечирчикского района Ташкентской области на средневолокнистом сорте хлопчатника «Наманган-77». Опытно-производственные испытания были проведены в 2009 году на полях фермерского хозяйстве «Абдухолиқ» Среднечирчикского района Ташкентской области.

Почва по механическому составу - сероземно - луговая, по питательным веществам - гумусу, общему азоту, калию и фосфору соответствовала средней обеспеченности.

Посев хлопчатника был произведен весной в мае месяце 2005-2009 годов рядковым способом по схеме 60х12х1.

Состояние хлопчатника до обработки характеризовалось следующими показателями; густота стояния растений 100÷105 (2005г), 110÷120 (2006г), 105÷110 (2007г), 105÷110 (2008г), 100÷110 (2009г) тыс. растений на 1 га; рост главного стебля 85÷105 (2005г), 85÷105 (2006г), 95÷115 (2007г), 95÷115 (2008г), 70÷80 (2009г) см.

Среднее количество листьев на одном растении 20,8÷37,4 (2005г), 20,8÷36,4 (2006г), 30,0÷35,5 (2007г), 32,6÷36,5 (2008г), 27,8÷31,8 (2009г) шт, междурядие 60 см по всем годам.

Опыты были заложены на делянках размером 18м^2 (2005г), 18м^2 (2006г), 50м^2 (2007г), 18м^2 (2008г), 24м^2 (2009г) для каждого варианта опыта с четырехкратной повторностью. Метеорологические условия в период дефолиации были благоприятными для проведения дефолиации. Среднесуточная температура воздуха составляла 22÷25^{0}С (2005-2006гг), 25,0÷28,0^{0}С (2007г), в 2008-2009 гг. составила 20,0÷21,0^{0}С.

Для обработки растений применяли ранцевый опрыскиватель типа ОРПД-12М с пневматическим двигателем. Расход рабочей жидкости 1000 дм^3/га.

Производственные опыты были проведены на площади 2,5 га с двукратной повторностью. Обработка растений проводилась с помощью тракторного опрыскивателя типа ОВХ-28 при расходе рабочей жидкости 250 л/га.

Фенологические наблюдения за состоянием хлопчатника до и после дефолиации и учет эффективности препаратов проводили в соответствии с методикой УзНИХИ. Обработку растений проводили в период 6-12 сентября.

Эффективность дефолиации определялась тремя учетами по каждому варианту опыта до дефолиации, на 6-й и 12-е дни после обработки.

До дефолиации на учетных растениях считали общее количество зеленых листьев и коробочек, а также количество полураскрытых и раскрытых

коробочек. После дефолиации на 6-й и 12-ые дни на каждом учетном растении считали количество сухих, полусухих, зеленых листьев, количество раскрытых коробочек.

На основе полученных данных путем расчета определяли процент опадения листьев и процент раскрытия коробочек, а также процент полусухих и сухих листьев.

Биологическую эффективность препаратов оценивали процентом снижения численности вредителей, отражающим эффект воздействия испытываемого препарата на подопытный объект. Критерием положительной оценки препарата для борьбы с тлёй и трипсом принята биологическая эффективность не менее 95,0% (методические указания, 2004).

В хлопкоуборочном сезоне 2005-2009 г.г. доминировала бахчевая тля в личиночной и взрослой стадиях. Средняя плотность вредителя (тли) от 39,5÷276 (2005г), 143,3÷661 (2006г) особей на 1 растении, 15÷100 (2007г), 15÷97 (2008г), 12÷64 (2009г) особей на одином листе.

Расчет биологической эффективности испытываемых препаратов и эталона выполнен по формуле Аббата, модифицированной Хендерсоном и Тилтоном:

$$Э = 100 \times \left(1 - \frac{Та \times Св}{Тв \times Са}\right) \qquad (5.1)$$

где: Э – биологическая эффективность, выраженная в % снижения численности вредителя, с поправкой на контроль;

Тв - число живых особей перед обработкой в опыте;

Та - число живых особей после обработки в опыте;

Св - число живых особей в контроле в предварительном учете;

Са - число живых особей в контроле в последующие учеты.

Результаты испытаний дефолиантов, полученных на основе хлората магния, трикарбамидохлората натрия, ацефата, ацетамиприда, этанола и циперметрина на дефолиирующую и биологическую активность представлены таблицах 5.11–5.16.

Таблица 5.11.

Биологическая эффективность препаратов на хлопчатнике сорта «Наманган-77»

№	Варианты опыта 2005 г	Норма расхода л/га, г/га	Биологическая эффективность в %		
			на 3-ий день	на 7-ой день	на 14-ый день
1	70% трикарбамидохлорат натрия+ацетамиприд	7л/га+5г/га	85,4	98,1	100
2	70% трикарбамидохлорат натрия+ацетамиприд	7л/га+10г/га	97,5	100	100
3	70% трикарбамидохлорат натрия+ацетамиприд	7л/га+20г/га	100	100	100
4	70% трикарбамидохлорат натрия+ацетамиприд	7л/га+30г/га	100	100	100
5	70% трикарбамидохлорат натрия+ацетамиприд	7л/га+40г/га	100	100	100
6	70% трикарбамидохлорат натрия +ацефат	10кг/га+0,06кг/га	60	90,1	100
7	70% трикарбамидохлорат натрия +ацефат	12кг/га+0,06кг/га	85,5	80,68	98,4
8	жидкийХМД+ацетамиприд	7,0л/га+5г/га	91,2	100	100
9	жидкий ХМД+ацетамиприд	7,0л/га+10г/га	89,42	100	100
10	жидкий ХМД+ацетамиприд	8,0л/га+20г/га	99	100	100
11	жидкий ХМД+ацетамиприд	8,0л/га+30г/га	96,25	97	100
12	жидкийХМД+ацетамиприд	8,0л/га+40г/га	99,4	100	100
13	жидкий ХМД+ацефат	8,0л/га+0,05кг/га	81,2	83,5	100
14	жидкий ХМД+ацефат	8,0л/га+0,06кг/га	82	86	100

Из результатов испытаний дефолиантов в хлопкоуборочном сезоне 2005 года вытекает, что испытанные препараты обладают хорошей биологической,

активностью и на 14-й день после обработки способствуют полному уничтожению тли на хлопчатнике (таблица 5.11). При этом в зависимости от норм расхода действующих веществ инсектицидов соответственно изменяются сроки их действия. При применении дефолианта на основе 70% трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда при нормах расхода 7 л/га и 5 г/га соответственно полное уничтожение сосущих вредителей наблюдается на 14-й день после обработки. При нормах расхода ацетамиприда 10 и 20 г/га такой же эффект наблюдается соответственно на 7-й и 3-й дни после обработки. Дальнейшее увеличение нормы расхода инсектицида более 20 г/га приводит к тому, что 100%-й эффект наблюдается уже на 3-й день после обработки.

Практически такая же закономерность наблюдается в вариантах 8-11 т.е. при применении дефолиантов на основе хлората магния и ацетамиприда.

Испытание дефолиантов, содержащих действующее вещество препарата ортен (ацефат) показало, что 100%-ная эффективность препаратов в основном наблюдается на 14-й день после обработки. Дефолиант на основе 70% трикарбамидохлорат натрия и ацефата действует более замедленно.

В хлопкоуборочном сезоне 2006 года проведены широкие мелкоделяночные испытания дефолиантов на основе жидкого хлората магния, 70% трикарбамидохлорат натрия и инсектицида моспилан (ацтамиприд). Из результатов приведенных в таблице 5.12 следует, что испытание хлоратсодержащих дефолиантов, содержащих инсектицид-ацетамиприд в зависимости от нормы расхода, действующего вещества соответственно изменяется срок их действия. Так при нормах расхода ацетамиприда 1, 2 и 3 г/га в составе 70% трикарбамидохлорат натрия на 3 и 7-й дни после обработки наблюдался 72,9-73,7%; 70,5-69,5%; 81,6-76,9% эффект уничтожения сосущих вредителей, а на 14-й день после обработки наблюдается 74%; 79,7%; 80 % биологическая эффективность.

При применении 70% трикарбамидохлорат натрия с содержанием ацетамиприда 5 г/га, 100%-ое уничтожение сосущих вредителей наблюдается на 14-й день после обработки.

Такая же закономерность наблюдается при использовании препарата на основе жидкого хлорат магниевого дефолианта, содержащего ацетамиприд.

Таблица 5.12.

Дефолиирующая и биологическая эффективность препаратов на хлопчатнике сорта «Наманган-77»

№	Варианты опыта 2006г	Норма расхода л/га	Действие на 12-й день, %			Биологическая эффективность в %		
			опавших листьев	сухих листьев	раскрытия коробочек	на 3-ий день	на 7-ой день	на 14-ый день
1	70% трикарбамидохлорат натрия +ацетамиприд	6,5л/га+1г/га	84,0	3,5	86,7	72,9	73,7	74,0
2	70% трикарбамидохлорат натрия +ацетамиприд	6,5л/га+2г/га	84,5	3,3	86,9	70,5	69,5	79,7
3	70% трикарбамидохлорат натрия +ацетамиприд	6,5л/га+4г/га	85,0	2,9	87,8	81,6	76,9	80,0
4	70% трикарбамидохлорат натрия +ацетамиприд	6,5л/га+5г/га	86,0	2,7	88,0	75,0	98,1	100
5	жХМД+ацетамиприд	7,0л/га+1г/га	82,4	8,8	85,8	21,7	81,1	83,3
6	жХМД+ацетамиприд	7,0л/га+2г/га	82,9	6,9	86,3	76,2	84,3	89,1
7	жХМД+ацетамиприд	7,01л/га+4г/га	83,6	5,6	86,8	89,4	84,0	91,6
8	жХМД+ацетамиприд	7,0л/га+5г/га	84,2	4,8	87,4	90,6	99,5	100
9	Садаф (эталон)	6,5 л/га	83,9	2,8	86,6			
10	жХМД (эталон)	7,0 л/га	79,8	11,2	82,9			

Испытание препарата на основе ж. ХМД, содержащего 1, 2, 3г/га ацетамиприда показало, что в среднем 21,7; 76,2 и 89,4 %-ная эффективность препаратов в основном наблюдается на 3-й день обработки. На 7-день после обработки данный дефолиант действует замедленно в среднем достигается 81,1; 84,3 и 84,0%-ая биологическая эффективность. При обработке хлопчатника препаратом на основе ж. ХМД, содержащего 5г/га ацетамиприда наблюдается соответственно на 3-й день 90,6%, на 7 день 99,5% и на 14-й день 100%-ое уничтожение сосущих вредителей.

Результаты мелкоделяночных опытов, по испытанию предложенных препаратов на дефолиирующую и биологическую активность, проведенные в 2007 году приведены в таблице 5.13.

Таблица 5.13.

Дефолиирующая и биологическая эффективность препаратов на хлопчатнике сорта «Наманган-77»

№	Варианты опыта 2007г	Норма расхода л/га	Действие на 12-й день, %			Биологическа эффективность в %		
			опавших листьев	сухих листьев	раскрытие коробочек	на 3-ий день	на 7-ой день	на 14-ый день
1	70% трикарбамидохлорат натрия +ацетамиприд	6,5л/га+ 0,005кг/га	86,3	3,66	88,2	94,0	97,6	100
2	жХМД+ацетамиприд	7,0л/га+ 0,005кг/га	85,6	4,72	86,8	94,0	96,8	100
3	70% трикарбамидохлорат натрия +ацефат	7,5л/га+ 0,06кг/га	87,8	3,65	88,6	95,0	97,0	99,7
4	жХМД+ацефат	7,0л/га+ 0,065кг/га	84,1	5,15	87,1	94,0	97,5	100
5	70% трикарбамидохлорат натрия +циперметрин	6,5л/га+ 0,004кг/га	85,4	4,95	86,9	94,4	97,7	99,4
6	70% трикарбамидохлорат натрия +циперметрин	6,5л/га+ 0,005кг/га	86,8	4,56	87,7	94,0	96,1	100
7	70% трикарбамидохлорат натрия +циперметрин	6,5л/га+ 0,006кг/га	87,0	2,96	87,8	94,2	97,0	100
8	жХМД+ циперметрин	7,0л/га+ 0,004кг/га	86,7	3,81	88,0	93,0	95,2	98,3
9	жХМД+ циперметрин	7,0л/га+ 0,005кг/га	87,1	4,56	87,4	93,6	97,0	99,0
10	жХМД+ циперметрин	7,0л/га+ 0,006кг/га	86,9	2,35	87,6	93,1	99,0	100
11	Садаф (эталон)	6,5л/га	84,3	5,9	85,22			
12	жХМД (эталон)	7,0л/га	75,8	11,2	80,4			

Как видно из таблицы 5.13 испытание препарата на основе 70% трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда при норме расхода последнего 5 г/га на 3 и 7-й дни после обработки наблдалась 94,0%; 97,6%-ое уничтожение сосущих вредителей, а на 14-й день после обработки наблюдается 100% биологическая эффективность во всех трех повторностях, при этом степень раскрытия коробочек составляет 88,2%, а опадение листьев 86,3%.

Испытание препарата на основе жидкого хлорат магниевого дефолианта с ацетамипридом при норме расхода последнего 5 г/га показало, что на 3-й день после обработки наблюдается 94,0%-ная биологическая эффективность. На 7-день после обработки препарат действует замедленно, биологическая эффективность составила - 96,8%. На 14-й день уничтожение сосущих вредителей составило 100%. На 12-й день данный препарат вызвал 85,6%-ое опадение листьев, а степень раскрытия коробочек составила 86,8%.

Испытание дефолиантов, содержащих действующее вещество инсектицида «Ортен» (ацефат) показало, что 100%-ная биологическая эффективность препаратов в основном наблюдается на 14-й день после обработки растений. Полученные результаты показывают, что степень раскрытия коробочек при испытании выше указанных препаратов составляет соответственно 88,6% и 87,1% опадение листьев 87,8% и 84,1%.

Испытание препарата на основе 70% трикарбамидохлората натрия и циперметрина при нормах расхода последнего 4; 5 и 6 гр/га показало, что на 3 и 7-й дни после обработки наблюдался 94,4÷97,7%; 94,0÷96,1%; 94,2÷97,0%-ный биологический эффект уничтожения сосущих вредителей, а на 14-й день после обработки наблюдается 99,4÷100% - ое уничтожение сосущих вредителей.

Полученные результаты показывают, что дефолиирующий эффект в этих вариантах (5,6,7) составил соответственно: 85,4÷86,8÷87,0%-ое опадение листьев, а степень раскрытыя коробочек составила 86,9÷87,7÷87,8%.

Испытание препарата на основе жидкого хлорат магниевого дефолианта и циперметрина при нормах расхода последнего 4; 5; 6 г/га показало, что на 3-й день после обработки наблюдается в среднем 93,0÷93,6÷93,1%-ная биологическая эффективность. На 7-день после обработки биологическая эффективность составила в среднем 95,2÷97,0÷99,0%. 100%-ое уничтожение сосущих вредителей достигается на 14-ый день в варианте 10.

Полученные результаты показывают, что в вариантах (8,9,10) опадение листьев составило 86,7÷87,1÷86,9%, а степень раскрытыя коробочек составила 88,0÷87,4÷87,6%.

Результаты испытаний хлоратсодержащих дефолиантов с инсектицидами, проведенные в 2008 году, приведены в таблице 5.14. Из которой видно, что при нормах расхода ацетамиприда 5 г/га в составе

70%-го трикарбамидохлората натрия на 3-й и 7-й дни после обработки способствовал 86,5÷95,5%-ому уничтожению сосущих вредителей, а на 14-й день после обработки наблюдается 100%-ая биологическая эффективность во всех трех повторностях, при этом раскрытие коробочек составило 90,5%, а опадение листьев 86,9%.

Таблица 5.14.

Дефолиирующая и биологическая эффективность препаратов на хлопчатнике сорта «Наманган-77»

№	Варианты опыта 2008г	Норма расхода л/га	Действие на 12-й день, %			Биологическая эффективность в %		
			опавших листьев	сухих листьев	раскрытие коробочек	на 3-ий день	на 7-ой день	на 14-ый день
1	70%трикарбамидохлорат натрия +ацетамиприд	6,5л/га+ 0,005кг/га	86,9	2,6	90,5	86,5	95,5	100
2	ХМД+ацетамиприд	7,0л/га+ 0,005кг/га	82,4	7,6	86,2	88,6	96,0	100
3	70%трикарбамидохлорат натрия +ацефат	6,5л/га+ 0,065кг/га	88,2	2,82	89,7	80,1	92,5	99,5
4	70%трикарбамидохлорат натрия +ацефат	6,5л/га+ 0,07кг/га	88,7	2,8	89,8	91,4	96,5	99,8
5	ж.ХМД+ацефат	7,0л/га+ 0,07кг/га	81,9	7,2	88,4	86,6	97,2	100
6	ж.ХМД+ацефат	7,0л/га+ 0,065кг/га	80,8	7,8	87.8	66,2	94,9	100
7	70%трикарбамидохлорат натрия +циперметрин	6,5л/га+ 0,006кг/га	87,3	2,3	89,6	84,3	98,1	100
8	70%трикарбамидохлорат натрия +этанол + циперметрин	6,5л/га+0,5 л/га+ 0,006кг/га	89,8	2,6	90,1	87,1	97,6	100
9	ж.ХМД+ циперметрин+этанол	7,0л/га+ 0,006кг/га +0,5 л/га	85,2	8,2	88,4	91,6	99,8	100
10	«Садаф» (эталон)	6,5л/га	84,6	3,8	88,7	10,6	26,9	35,2
11	Контроль (без обработки)		15,0	3,2	63,2			

Испытание жидкого хлорат магниевого дефолианта с ацетамипридом при нормах расхода 7,0 л и 5 г/га показало, что на 3-й день после обработки наблюдается 88,6%-ная биологическая эффективность. На 7-день после обработки препарат действует замедленно, биологическая эффективность составила-96,0%. На 14-й день уничтожение сосущих вредителей составило 100%. Жидкий хлорат магниевый дефолиант с ацетамипридом на 12-й день вызвал 82,4% опадение листьев, а раскрытие коробочек составило 86,2%.

Испытание хлоратсодержащих дефолиантов, содержащих действующее вещество инсектицида «Ортен» (ацефат) показало, что 100%-ная биологическая эффективность препаратов в основном проявляется на 14-й день после обработки растений.

Данный инсектицид в составе дефолианта 70% трикарбамидохлората натрия на 14-й день после обработки проявляет 99,5-ую биологическую эффективность.

Полученные результаты показывают, что в варианте 3 раскрытие коробочек составляет 89,7%, опадение листьев 88,2 %, в варианте 4 -100%-ная биологическая эффективность достигнута также на 14-й день после обработки. Из таблицы 5.14 следует, что раскрытие коробочек в данном варианте составляет 89,7 %, опадение листьев 88,2 %, а при норме расхода жидкого ХМД 7,0л/га + ацефат 0,07кг/га и ХМД 7,0л/га + ацефат 0,065 кг/га опадение листьев составило 81,9÷80,8%, раскрытие коробочек составило 88,4% и 87,8%.

Испытание препарата на основе 70% трикарбамидохлорат натрия и циперметрина при нормах расхода 6,5л/га + 6 г/га показало, что на 3 и 7-й дни после обработки наблюдался 84,3÷98,1%-ный биологический эффект уничтожения сосущих вредителей, а на 14-й день после обработки наблюдается 100%-ое уничтожение сосущих вредителей.

Из таблицы 5.14 видно, что дефолиант на основе 70% трикарбамидохлората натрия, этанола и циперметрина при нормах расхода 6,5л/га + 0,5л/га+6 г/га, вызывал 89,8%-ное опадение листьев, а раскрытие коробочек составило 90,1%, в варианте (7) опадение листьев составило 87,3%, раскрытие коробочек составляет 89,6% и на 14-й день после обработки

наблюдается 100% -ое уничтожение сосущих вредителей. Т.е. в варианте 8, где в составе дефолианта присутствует этанол, дефолиирующий эффект лучше чем в варианте 7.

Испытание жидкого хлорат магниевого дефолианта с циперметрином и этанолом при нормах расхода 7,0 л/га + 6 г/га+0,5 л/га показало, что на 3-й день после обработки наблюдается в среднем 91,6 %-ная биологическая эффективность. На 7-день после обработки биологическая эффективность составила 99,8%, а на 14-й день после обработки наблюдается 100%-ое уничтожение сосущих вредителей.

Из таблицы следует, что в варианте (9) опадение листьев составило 85,2%, а раскрытие коробочек составило 88,4%.

Из результатов испытаний хлоратсодержащих дефолиантов с инсектицидами в хлопкоуборочном сезоне 2009 года вытыкает, что при нормах расхода ацетамиприда 0,005 кг/га в составе дефолианта на основе трикарбамидохлората натрия после обработки 100 % биологическая эффективность во всех повторностях, наблюдается на 14-й день после обработки, а опадение листьев 86,4 %, раскрытие коробочек по сравнению со степенью раскрытия до обработки увеличилось на 39,4% (таблица 5.15).

Испытание препарата на основе жидкого хлорат магниевого дефолианта и ацетамиприда при нормах расхода 7,0л и 0,005 кг/га показало, что биологический эффект уничтожения сосущих вредителей достигается также на 14-й день. Данный препарат на 12-й день вызывал 78,8%-ое опадение листьев, раскрытие коробочек по сравнению со степенью раскрытия до обработки увеличилось на 36,0%.

Испытание дефолиантов с действующим веществом инсектицида «Ортен» (ацефат) показало, что 100%-ная биологическая эффективность препаратов в основном наблюдается на 14-й день после обработки растений. Раскрытие коробочек при испытании препарата на основе 70% трикарбамидохлората натрия и ацефата (6,5л/га+0,065кг/га) по сравнению со степенью раскрытия до обработки увеличилось на 38,93%, опадение листьев 85,1 %, при испытании дефолианта на основе ж.ХМД и ацефата (7,0л/га и 0,07кг/га) раскрытие коробочек по сравнению со степенью

раскрытия до обработки увеличилось на 36,1%, опадение листьев составило 77,9%.

Испытания препарата, полученного на основе 70% трикарбамидохлорат натрия, циперметрина и этанола показали, что 70% трикарбамидохлорат натрия, этанол и циперметрина при нормах расхода 6,5л/га+0,5л/га+0,006 кг/га, вызывал 86,0%-ое опадение листьев, раскрытие коробочек по сравнению со степенью раскрытия до обработки увеличилось на 42,1%.

Таблица 5.15.

Дефолиирующая и биологическая эффективность препаратов на хлопчатнике сорта «Наманган-77»

№	Варианты опыта 2009г	Норма расхода л/га	Действие на 12-й день, %				Биологическая эффективность в %		
			опавших листьев	сухих листьев	раскрытие коробочек	увеличение раскрытия	на 3-ий день	на 7-ой день	на 14-ый день
1	70% трикарбамидохлорат натрия +ацетамиприд	6,5л/га +0,005кг/га	86,4	2,6	74,6	39,4	75,5	98	100
2	ХМД+ацетамиприд	7,0л/га+0,005кг/га	78,8	4,9	68,3	36,0	90,7	99,4	100
3	70% трикарбамидохлорат натрия +ацефат	6,5л/га+0,065кг/га	85,1	2,79	74,53	38,93	73	89,7	99,9
4	ХМД+ацефат	7,0л/га+0,07кг/га	77,9	6,5	67,8	36,1	78,5	89,6	100
5	70% трикарбамидохлорат натрия +этанол+циперметрин	6,5л/га+0,5 л/га +0,006кг/га	86,0	2,4	76,4	42,1	75,5	98	100
6	ХМД+этанол+ циперметрин	7,0л/га+0,5 л/га +0,006кг/га	81,5	6,9	70,5	36,9	73,1	89,7	100
7	«Садаф» (эталон)	6,5л/га	84,8	3,9	73,2	38,8	52,7	58,8	68,1
8	ХМД (эталон)	7,0л/га	75,7	10,8	68,9	35,9	41,1	54,1	72,5

14-й день после обработки наблюдается 100%-ое уничтожение сосущих вредителей.

Препарат, полученный на основе жидкого ХМД, циперметрина и этанола при нормах расхода ж.ХМД, этанол и циперметрина 7,0л/га + 0,5л/га +0,006кг/га на 3-й день после обработки вызвал в среднем 73,1%-ое уничтожение сосущих вредителей. На 7-день после обработки биологическая эффективность составила 89,7%, а на 14-й день после обработки наблюдается 100%-ое уничтожение сосущих вредителей. Полученные результаты показывают, что данный препарат на основе жидкого хлорат магниевого дефолианта, циперметрина и этанола при нормах расхода 7,0л/га+0,006кг/га+0,5л/га, вызвал 81,5%-ое опадение листьев, а степень раскрытия коробочек увеличилась по сравнению со степенью раскрытия до дефолиации на 36,9%.

В вариантах № 5 (70% трикарбамидохлорат натрия + этанол + циперметрин 6,5л/га+0,5л/га+0,006кг/га) и №6 (ж.ХМД + циперметрин + этанол 7,0л/га+0,006кг/га+0,5л/га), где присутствовал этанол, наблюдается эффективное опадение листьев и значительное ускорение созревания коробочек хлопчатника.

В 2009г. были проведены опытно-производственные испытания новых дефолиантов на основе 70% трикарбамидохлорат натрия, ж.ХМД, этанола и циперметрина на биологическую и дефолиирующую активность на средневолокнистом сорте хлопчатника «Наманган-77» на хлопковых полях фермерского хозяйства им. «Абдуҳолиқ» Среднечирчикского района Ташкентского вилоята (акт прилагается).

Состояние хлопчатника до обработки характеризовалось следующими показателями: рост главного стебля - 70÷80 см., среднее число листьев на одном растении 24,44÷30,88 штук, среднее число коробочек на растении 8,88÷10,4 шт., из них раскрытых составило 30,55÷36,48%.

Обработка растений проводилась с помощью тракторного опрыскивателя ОВХ-28 расходом рабочей жидкости 250 л/га.

Результаты испытаний показали, что опадение листьев на 12-й день после обработки дефолиантом на основе 70% трикарбамидохлорат натрия, этанола и циперметрина при нормах расхода 6,5л/га + 0,5л/га + 0,006кг/га вызывал 87,0%-ое опадение листьев, раскрытие коробочек по сравнению со степенью

раскрытия до обработки увеличилось на 42,1%. Количество сухих листьев не превышало 4,4%. На 14-й день после обработки наблюдается 100%-ое уничтожения сосущих вредителей.

Препарат на основе жидкого ХМД, циперметрина и этанола при нормах расхода 7,0л/га+0,5л/га+0,006кг/га вызывал 80,5%-ое опадение листьев, а степень раскрытия коробочек увеличилась по сравнению со степенью раскрытия до дефолиации на 36,2%. Количество сухих листьев не превышало 7,9%. На 14-й день после обработки наблюдается также 100%-ое уничтожение сосущих вредителей.

Таким образом, результаты проведенных мелкоделяночных и производственных опытов, фенологических наблюдений за состоянием хлопчатника показывают, что испытанные препараты проявляют не только дефолиирующую активность, но и обладают высокой биологической активностью, поэтому могут быть в дальнейшем использованы в качестве дефолиантов с инсектицидной активностью.

Таблица 5.16

Стоимость обработки 1га посевов хлопчатника дефолиантами

Показатели	Дефолианты.		
	Жидкий хлорат магния	Дефолиант на основе хлорат магния и ацефата	Дефолиант на основе хлората магния, этанола и циперметрина
Стоимость препарата кг/сум	2671,2	2673,6	2639,2
Норма расхода препарата, кг/га	11,5	9,5	9,5
Затраты на обработку 1га посевов площади	Одинаковая для всех препаратов		
Стоимость обработки в расчёте на 1га посевов	30718,8	25399,2	25072,4
Экономический эффект от стоимости обработки по сравнение с жидким хлоратом магния	-	5319,6	5646,4

Как следует из таблицы 5.16 экономический эффект по стоимости обработки 1га посевов хлопчатника предлагаемыми нами препаратами то есть дефолианта на основе хлората магния и ацефата и дефолианта на основе хлората магния, этанола и циперметрина по сравнению с жидким хлорат магниевым дефолиантом составляет соответственно: 5319,6 и 5646,4 сум.

Кроме того экономический эффект достигается за счет умешения кратности обработки хлопчатника при индивидуальном использовании дефолианта и инсектицидов, а также за счет минимального расхода инсектицидов в составе предложенных дефолиантов.

§5.4 Влияние синтезированных дефолиантов на масличность семян хлопчатника

Основным показателем технологических свойств семян хлопчатника является содержание в них жира, в связи с чем и было исследовано влияние различных дефолиантов на этот показатель.

Качество семян определяется показателями массы 1000 штук семян, их влажности, масличности и составом жирных кислот (семян хлопчатника) находящихся в них масла [148-150].

Определение массы 1000 штук семян

Навеску семян после определения засоренности перемешивают и распределяют ровным слоем в виде квадрата, делят его по диагоналям на четыре треугольника и из каждых двух противоположных треугольников отсчитывают 500 штук семян (по 250 семян с каждого треугольника). Отобранные две пробы (по 500) взвешивают на технических весах с точностью до 0,01г.

Если разница между массой двух параллельных проб семян не превышает 5% от средней массы, то определение считают правильным; в противном случае определение массы 1000 семян повторяют. Массу первой и второй пробы суммируют.

Полученную масса 1000 семян (х) пересчитывают па сухое вещество по формуле:

$$X = \frac{(100 - B)P}{100} \qquad (5.2)$$

где B - влажность семян в %;

P - масса 1000 семян при фактической влажности в г.

Определение влажности

Лабораторную пробу семян после тщательного перемешивания рассыпают тонким слоем на листе для разделки проб и из равных мест отбирают в предварительно взвешенные бюксы четыре пробы семян массой примерно по 10 г. Каждую пробу берут отдельными составными частями из разных мест образца в 3 - 4 приема. Семена осторожно дробят в ступке. Каждую пробу помещают в предварительно высушенный и взвешенный бюкс и взвешивают его с закрытой крышкой с точностью до 0,01г. Высушивание приготовленных таким образом проб семян производят в сушильном шкафу при 105-110°С в течение 2,5 часа. Один из четырех бюксов быстро вынимают, закрывают крышкой и помешают в эксикатор на 15 -20 минут. Охлажденный и взвешенный бюкс снова помещают в сушильный шкаф на 30 минут. После повторного высушивания ту же пробу вынимают, охлаждают и взвешивают. Так повторяют до тех пор, пока разница между двумя последними взвешиваниями будет не более 0,01г. После достижения постоянной массы из шкафа вынимают остальные бюксы, охлаждают их в взвешивают с точностью до 0,01г.

Влажность семян (в %) вычисляют по формуле:

$$X = \frac{(a - б)100}{P} \qquad (5.3)$$

где: а - масса семян до высушивания в г;

б- масса семян после высушивания в г;

р- навеска семян в г.

Определение масличности семян

Измельченные семена осторожно переносят шпателем в экстракционный патрон из фильтровальной бумаги, после чего ступку и шпатель протирают несколько раз ватой, сначала сухой, а затем смоченной эфиром, всю вату помешают в тот же патрон. При протирании ступки вату следует держать не пальцами, а пинцетом. Сверху патрона кладут небольшой слой ваты, затем края патрона завертывают и помешают его в экстрактор. К экстрактору присоединяют чистую колбу, предварительно высушенную в течение часа при 100-105° и взвешенную после охлаждения. Через холодильник при помощи

маленькой воронки наливают в экстрактор предварительно разогнанный при температуре 34,5 - 36,0° петролейный эфир. Количество его зависит от того, в каком аппарате ведется экстракция.

По окончании экстракции аппарат разгружают и из колбы с мисцеллой отгоняют растворитель в экстрактор. Колбу с жиром ставят в сушильный шкаф и сушат при температуре 100÷105°С до постоянной массы. Первое взвешивание производят через час сушки, последующие — через полчаса.

Количество жира (х) в семенах без минерального сора при влажности навески вычисляют по формуле:

$$X = \frac{100(a - б)}{P} \qquad (5.4)$$

где: а - масса колбы с жиром в г;

б - масса пустой колбы в г;

р - навеска семян в г.

Выделение жирных кислот из глицеридов

В колбе с обратным холодильником омыляют 2 г липидов 30 мл 2 н спиртового раствора КОН при нагревании в течение 30-40 мин (до получения прозрачного раствора) Омыление проводят в токе азота.

После омыления еще теплый раствор мыла переносят в делительную воронку и добавляют к нему 30 мл дистиллированной воды, споласкивая этим количеством колбу. Из раствора мыла экстрагируют неомыляемые вещества три раза петролейнымзфиром (темп. кип. 40-60°) порциями по 25 мл. Экстракты объединяют и промывают водой до нейтральной реакции (по фенолфтолеину). Промывные воды, содержащие мыла, присоединяют к основному раствору мыл и затем выпаривают из него на водяной бане спирт до исчезновения запаха. Мыло разлагают 10%ным раствором НС1 или H_2SO_4 в присутствии метилоранжа, выделившиеся жирные кислоты трижды извлекают петролейным эфиром (темп. кип. 40-60°С). Объединенные эфирные вытяжки промывают водой до нейтральной реакции и фильтруют через слой безводного сернокислого натрия. Эфир отгоняют вначале при слабом нагревании (температура водяной бани 40-50°С), затем под вакуумом.

Метилирование

Реагенты. Диазометан, должен быть свежеприготовленным. В круглодонной колбе емкостью 100 мл растворяют 3г КОН в 4мл воды при перемешивании на магнитной мешалке. Охлаждают раствор в бане со льдом, добавляют сначала 25 мл этилового эфира и затем порциями 2 г нитрозометилмочевины. К колбе присоединяют дефлегматор без охлаждающей рубашки и холодильник с приемником, заменяют ледяную баню водяной, подогретой до 30-40^{o}C, и перемешивают смесь и отгоняют диазометан в приемник, куда предварительно помещают примерно 25 мл этилового эфира, охлажденного на бане со льдом. Весь диазометан не следует отгонять. Диазометан растворяется в эфире, окрашивая раствор в ярко-желтый цвет. Чтобы удалить следы воды, в приемник можно положить гранулы КОН. Надо помнить, что диазометан токсичен и взрывоопасен. Работать с ним следует только под тягой.

Методика. 1-2мг (или меньше) вещества растворяют в 0,5-1 мл этилового эфира, добавляют несколько капель метанола и затем по каплям раствор диазометана, пока смесь не окрасится и не перестанут выделять пузырьки газообразного азота. Смесь выдерживают 15 мин при комнатной температуре, после чего растворитель, удаляют, пропуская через раствор ток азота, добавляют этиловый эфир и опять пропускают ток азота до полного удаления избытка диазометана. Остаток растворяют в нескольких каплях хлороформа и анализируют ГЖХ.

Нами изучено влияние предложенных новых дефолиантов на масличность семян и состав жирных кислот масла семян хлопчатника сорта «Наманган-77». Было предложено 8 видов новых дефолиантов: В-1 - дефолиант на основе 70%-го трикарбамидохлората натрия и ацетамиприда (6,5л/га+0,005кг/га), В-2 – на основе ж. ХМД и ацетамиприда (7,0л/га+0,005кг/га), В-3 - дефолиант на основе 70%-го трикарбамидохлората натрия и ацефата (6,5л/га+0,065кг/га), В-4 - дефолиант на основе 70%-го трикарбамидохлората натрия и ацефата (6,5л/га+0,070кг/га), В-5 - ж. ХМД и ацефат (7,0л/га+0,07кг/га), В-6 - дефолиант на основе 70%-го трикарбамидохлората натрия и циперметрина (6,5л/га+0,006кг/га), В-7-дефолиант на основе 70%-го

трикарбамидо-хлората натрия, этанола и циперметрина (6,5л/га+0,5л/га+0,006кг/га), В-8 – дефолиант на основе ж. ХМД и циперметрина (7,0л/га+0,006 кг/га).

Целью работы было выяснить, какое влияние оказывают предложенные препараты на липидные и липофильные компоненты семян хлопчатника.

В таблице 5.17 представлены результаты по изучению массы, влажности и масличности семян хлопчатника, обработанных предлагаемые дефолиантами.

Таблица 5.17

Характеристика хлопковых семян, обработанных предлагаемыми дефолиантами

№	Показатель	Дефолианты								
		В-1	В-2	В-3	В-4	В-5	В-6	В-7	В-8	К-л
1.	Масса 1000 шт. семян, г	90.1	98.3	100.1	100.6	95.4	103.4	100.6	92.8	105.4
2.	Влажность, %	7.1	6.9	6.3	5.9	6.4	6.6	6.6	6.8	7.3
3.	Масличность при фактической влажности, %	20.0	19.7	21.4	21.8	20.3	19.9	19.3	19.5	21.0
4.	Масличность на абс. сухое в-во, %	21.6	21.2	22.8	23.2	21.7	21.4	20.7	20.9	22.7

Данные таблицы 5.17 свидетельствуют о том, что наивысшая масличность оказалась у семян, обработанных препаратом В-4. Результаты по изучению состава жирных кислот масла семян хлопчатника приведены в таблице 5.18.

Таблица 5.18

Состав жирных кислот масла семян хлопчатника, обработанного предлагаемыми дефолиантами

Образцы	Кислота, %						Сумма, %	
	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	Насыщ.	Ненасыщ.
В-1	1.2	32.8	0.9	1.9	18.9	44.3	35.9	64.1
В-2	1.4	33.9	0.6	1.2	17.7	45.2	36.5	63.5
В-3	1.1	30.7	1.2	1.6	17.9	47.5	33.4	66.6
В-4	1.0	27.8	1.1	1.5	20.4	48.2	30.3	69.7
В-5	1.1	29.3	1.1	1.2	18.8	48.5	31.6	68.4
В-6	1.5	25.7	0.8	2.6	21.6	47.8	29.8	70.2
В-7	1.0	30.4	0.9	0.7	16.9	50.1	32.1	67.9
В-8	0.9	30.0	0.8	1.5	20.0	46.8	32.4	67.6
В-9 (контроль)	1.1	28.3	0.4	1.8	20.7	47.7	31.2	68.8

Полученные данные показывают, что из ненасыщенных жирных кислот доминировала линолевая (18:2) кислота, из насыщенных пальмитиновая кислота (16:0). Качественный состав жирных кислот во всех образцах идентичен, а количественно отличается друг от друга. По степени ненасыщенности первое место занимают семена, обработанные препаратом В-6.

Где, 14:0-Миристиновая кислота, 16:0-пальмитиновая кислота, 16:1-пальмитолеиновая кислота, 18:0-стеариновая кислота, 18:1-олеиновая кислота, 18,2-линолевая кислота.

Таким образом, полученные результаты позволяют считать, что предлагаемые дефолианты, обладающие инсектицидной активностью практически не влияют на накопление масла в семенах и на состав жирных кислот.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

С целью создания физико-химических и технологических основ получения дефолиантов, обладающих инсектицидными свойствами, впервые получены данные по растворимости компонентов в восьми системах, включающих воду, хлораты натрия и магния, карбамид, трикарбамидохлорат натрия, ацефат, ацетамиприд, этанол и циперметрин из которых следует, что в данных системах не наблюдается химическое взаимодействие, компоненты систем сохраняют свою индивидуальность, а следовательно свою физиологическую активность. Особенностью изученных диаграмм растворимости является то, что компоненты системы оказывают высаливающее действие друг на друга, на основе результатов изученных систем установлены оптимальные соотношения инсектицидов в составе хлорат содержащих дефолиантов.

На основе изучения вышеуказанных восьми диаграмм растворимости водных систем и физико-химических свойств их растворов (температуры кристаллизации, плотности, вязкости), процесса растворения в зависимости от соотношения компонентов, температуры и продолжительности процесса, выявлены оптимальные условия получения дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью.

Разработаны нормы технологического режима и принципиальные технологические схемы получения дефолиантов. Предложенные технологии испытаны на укрепленных лабораторных установках и получены опытные партии новых дефолиантов.

Результаты исследований систем трикарбамидохлорат натрия -[95,0 % этанол+5,0%циперметрин]-вода и [79,0%хлорат магния+21,0% хлорид магния]-[95,0%этанол+5,0%циперметрин]-вода и проведенных физико-химических и технологических исследований послужили основной для создания принципиальных технологических схем получения новых высокоэффективных жидких дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью. Технологические аспекты технического решения апробированы на опытной установке при Ферганском ОАО «Ферганаазот» и наработаны

опытные партии дефолиантов на основе трикарбамидохлората натрия, хлорат-хлорида магния, этанола и циперметрина.

На основе результатов предварительных токсикологических исследований установлено, что предложенные препараты по параметрам острой токсичности относятся к веществам IV класса опасности и могут быть рекомендованы к применению в сельском хозяйстве Республики Узбекистан в качестве дефолиантов, обладающих инсектицидной активностью.

Агрохимические и биологические испытания предложенных дефолиантов на средневолокнистом сорте хлопчатника показали высокую дефолиирующую эффективность на растения и биологическую активность на сосущих вредителей. Степень опадения листьев составила более 86-87%. Дефолианты значительно стимулировали раскрытие коробочек, на 12-й день этот показатель составил 88-89%. На 14-й день после обработки наблюдается 100%-ое уничтожение сосущих вредителей.

Испытанные препараты не оказывают отрицательного влияния на накопление масла и состав жирных кислот хлопковых семян.

ИСПОЛЬЗОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Закиров Т.С. Химическая дефолиация и десикация хлопчатника. -Ташкент: Узбекистан, 1968. - 312с.
2. Имамалиев А.И. Дефолианты и их физиологическое действие на хлопчатник. - Ташкент: ФАН, 1969. -308с.
3. Пономарев В.И., Месяц И.И., Соломина И.П., Нечипоренко В.Н. Дефолиация и десикация сельскохозяйственных культур (обзорная информация). –М.: Изд-во ВАСХНИЛ, 1980. -50с.
4. Пругалов А.М. О механизме обезлиствления хлопчатника. -Ташкент: Изд-во САГУ, 1954. -38с.
5. Кондратюк В.П., Пругалов А.М. Искусственное удаление листьев хлопчатника -Ташкент: Госиздат Уз ССР, 1984. -36с.
6. Умаров А.А., Кутянин Л.И., Новые дефолианты: поиск, свойства, применение. Москва. «Химия», 2000г. С.142.
7. Клевке В.А., Поляков Н.Н., Арсентьев Л.З. Технология азотных удобрений. – М.: ГНТИ хим. лит., 1963. - 280с.
8. Пименова А.А. Получение цианамида кальция на основе оксида кальция, окиси углерода и аммиака: Автореф. дис. …. канд. техн. наук. – Ташкент, 1987. – 23с.
9. Пименова А.А., Сигов С.А., Лейкин З.М. Влияние некоторых добавок к окиси кальция на процесс получения цианамида кальция и стабильность продукта //Узбекский химический журнал- 1970. - № 5. - С.18.
10. Отчет по научно – исследовательской работе Таш ПИ. Разработка и внедрение метода получения цианамида кальция с использованием Ширманбулакских известняков, окись - углеродной фракции и аммиака. – Таш ПИ: Б.И., 1981. - 73с.
11. А.с. 812713 СССР. Способ получения цианамида кальция / В.Г. Голов, А.И. Рысихин, А.В. Печников, Е.С. Баркина, Ю.И. Мушкина (СССР). -№ 2772262/23 - 26; заявлено 28.05.79; опубл. 15.03.1981г. //Открытия, изобретения. -1981. -№10. - С.86.
12. Патент № SS – 80718 Япония. Получение цианамида кальция /Хайаси Тоётзи, Като Масао (Япония). №53 - 151008; заявлено 8.02.78; опубл. 18.06.80г. // РЖХ. -1982. -1Л 39П. -С.16

13. Пивоваров А.А. Исследование процесса синтеза цианамида кальция из синильной кислоты и окиси кальция // Вопросы химии и химической технологии. -1980. - №59. -С.116 - 119.
14. Пархоменко В.Д., Мельников Б.И. Переработка цианистого водорода в цианамид кальция //Химическая технология. -1981.- №3. -С.24-27.
15. Справочник по пестицидам / Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, С.Р. Белан. - М.: Химия, 1985. - 351с.
16. Пругалов А.М. Предуборочное удаление листьев хлопчатника. - Ташкент: Изд-во АН УзССР, 1955. - 56с.
17. Стонов Л.Д. Дефолианты и десиканты. - М .: Госхимиздат, 1961. -100с.
18. Раковская М.В. Цианамид натрия - препарат для удаления листьев хлопчатника // Доклады АН УзССР. -1954. - №6. -С.73-74.
19. Гольдберг Н.А. Новые цианамидные препараты для дефолиации хлопчатника //Новые препараты для предуборочного обезлиствление хлопчатника. - М.: Сельхозгиз, 1957. -С.73-77.
20. Закиров Т.С. Химическая дефолиация и десикация хлопчатника. - Ташкент: Узбекистан, 1968. - 312с.
21. Рекомендации по химической дефолиации и десикации хлопчатника на 1970 год. - Ташкент: МСХ УзССР, 1970. -24с.
22. Гольдберг Н.А., Голов В.Г. Свободный цианамид как дефолиант // Хлопководство. -1961. - №6. - С.36-37.
23. Отчет Дзержинского филиала ГИАП. Стабилизация водных растворов цианамида и разработка технологии получения препарата для дефолиации хлопчатника на этой основе. - Дзержинский филиал ГИАП. 1963. -134с.
24. Гольдберг Н.А., Голов В.Г. Кинетика и механизм реакции димеризации цианамида // Журнал прикладной химии. – 1962. - Т. 35. - №7. - С. 1592-1597.
25. Стонов Л.Д. Дефолианты и десиканты. - М .: Химия, 1973. -159с.
26. Набиев М. Н., Тухтаев С., Шаммасов Р.Э., Алиев Б.Г. Эффективность дефолианта «ЦАКС» на средневолокнистых сортах хлопчатника // Хлопководство. -1979. - №8. - С.17.
27. Имамалиев А.И. Дефолианты и их физиологические действие на хлопчатник. - Ташкент: ФАН, 1969. -307с.

28. Зубково Н.Ф., Стонов Л.Д. Физиологические особенности действия дефолиантов. - М.: Химия, 1977. -28с.
29. Акбаров К.С. Дефолиация хлопчатника // Зашита растений. -1987. -№8. -С.51-52.
30. Ракитин Ю.В., Овчаров К.Е., Брегетова Л.Г. Хлорат магния эффективный дефолиант хлопчатника // Хлопководство. - 1956. -№6. -С.32-35.
31. Мауер Ф.М. Испытание новых химических препаратов для предуборочного удаления листьев хлопчатника в Узбекской ССР // Новые препараты для предуборочного обезлиствления хлопчатника. -М.: Сельхозгиз, 1957. - С.27-37.
32. Справочник по растворимости / отв.ред. В.В. Кафаров. Т.1. -М. -Л.: АН СССР, 1961. -960с.
33. Басков Ю.А. Неорганические соединения, применяющиеся в качестве гербицидов, дефолиантов и десикантов // Химические средства стимуляции и торможения физиологических процессов растений. - М.: АН СССР, 1958. –С.47-58.
34. Патент 4125396 США. Composition and method for defoliation //A. Johnson Bruce, Cartsunis Louisp (США). - №882316; заявлено 01.03.78; опубл. 14.11.78 // РЖХ. -1978. -14 “О” 454П. - С.92.
35. Патент 2704243 США. Method of defoliation // J. Frank Seibevt., Bound Brook (США). - Опубл.1956 //С.А. - 1956. V.50. - p 11232.
36. Патент 2749227 США. Method of defolianting with Sodium chlorate and sodium metaborate / Jroin W. Bales (США). - Опубл.1958// - РЖХ. - 1958. - №5. - реф. 15605.
37. Мельников Н.Н., Баскаков Ю.А. Химия пестицидов и регуляторов роста растений. -М.: Госхимиздат, 1962-724с.
38. Мельников Н.Н., Химия и технология пестицидов. -М.: Химия, 1974. -768с.
39. Вредные химические вещества // под общ. ред. В.А. Филова. –Л.: Химия, 1988. -512с.
40. А.с. 1143691 СССР. Способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта / М.Н. Набиев, Р.Э. Шаммасов, С. Тухтаев, Х. Кучаров и др. (СССР) -№3620951 /23-26; заявлено 23.05.83.; опубл. 07.03.85г. // Открытия, изобретения. - 1985. -№9. - С.84.

41. Закиров Т.С., Эмих Б.А., Раковская М.В. Итоги исследований Союз НИХИ по дефолиации и десикации хлопчатника // Тез. докл. Республ. Научно - метод. совещания по изучению и использованию дефолиантов, десикантов и гербицидов в хлопководстве. 25-27 августа, 1960г. - Ташкент: АН УзССР, 1962. - С.27-38.
42. Королев Л.И., Войтехов В.А., Стонов Л.Д. Что показали исследования дефолиантов и гербицидов в хлопководстве // Хлопководство. - 1959. - - №7. - С.31-39.
43. Закиров Т.С. Результаты и перспективы работ по дефолиации хлопчатника // Хлопководство. - 1960. -№3. - С.50-51.
44. Нуриджанян К.А., Гудков А.Г., Зубкова Н.Ф., Грузинская Н.А. Химия и применение дефолиантов и десикантов. - М.: НИИТЭИМ, 1989. -78с.
45. Матвиенко О.Ф. Урожай и качество хлопка-сырца в зависимости от сроков сева, дефолиации и температуры воздуха: Автореф. дис…канд.с.-х. наук. -Ташкент, 1986. - 24с.
46. Зубкова Н.Ф. Дефолианты и десиканты // Защита растений. 1985. №8. С.52.
47. Лой Н.П., Грузинская Н.А. Регуляторы роста в хлопководстве. -М.: НИИТЭХИМ, 1982. -25с.
48. Рахматов Б.З. Агротехника и урожайность хлопчатника // Труды Союз НИХИ. - Ташкент: 1986. -60с.
49. Рахматов Б.З. Сроки дефолиации высокоурожайного средневолокнистого хлопчатника в условиях Хорезмского оазиса: Автореф. дисс. …. канд. с.-х. наук. -Ташкент, 1986. -22с.
50. Зубкова Н.Ф., Грузинская Н.А. Применение и особенности дефолиантов и десикантов // Агрохимия. -1991. - №8. -С126-143.
51. Хлябич Г. «Токсикоз совести» // Литературная газета. -1987. - №12. – (5130). –С.12.
52. Plant growth Regulators. Potential and Practice (ed by T.H. Thomas). BCPC Publications. -London: 1982-271p.
53. Мурамцев Г.С., Чкаников Д.И., Кулиева О.Н., Гамбург К.З. Основы химической регуляции роста и продуктивности растений. -М.У Агропромиздат У 1987. -383с.

54. Барьетас П.К., Файзиев Ш. Препараты для дефолиации хлопчатника //Химия в сельском хозяйстве. - 1982. -№12. -С.25-27.
55. Зубкова Н.Ф., Букашкина З.В., Грузинская Н.А. Дефолиирующая активность N – фенил – N^1 – (1,2,3-тиадиазол – 5 – ил) мочевины и её влияние на выделение этилена листьями хлопчатника //Агрохимия. - 1984.- №1. -С.69-73.
56. Зубкова Н.Ф., Букашкина З.В., Грузинская Н.А. Влияние 2 – бутилтиобензотиазола на дефолиирующую активность N – фенил – N^1 – (1,2,3-тиадиазол – 5 – ил) мочевины на хлопчатнике // Агрохимия. -1987.- №1.-С.98-104.
57. Наимов У., Тураев М. Синергизм дефолиантов на службу хлопководства // Сельское хозяйство Узбекистана. -1990. - №8. -С.12.
58. Наимов У.К. Сочетание дефолиантов и качество семян // Сельское хозяйство Узбекистана. -1991.-№4.-С. 5-6.
59. Наимов У.К. Повышение эффективности дефолиации средне-волокнистого хлопчатника путем применения оптимальных сочетаний дефолиантов и поверхностно-активного вещества в условиях Бухарского оазиса: Автореф. дис. … канд. с.-х. наук. –Ташкент, 1991. -21с.
60. Имамалиев А., Наимов У. Большой эффект малых доз (или о том, как можно снизить токсическое действие дефолиантов на растения и окружающую среду) // Сельское хозяйство Узбекистана. – 1992. -№12. -С.5-6.
61. Заявка 3128420 фРГ. Mittel Zur Entblatternng von pflanzen // Rusch Reinbard, Taylor Kent (Schering). -№р 3128420.5; заявл. 15.07.81; опубл. 03.02.83 // Реф. Журн. Хим. -1984. -2"0"382. -С.83.
62. Патент 4552582 США. Cotton defoliant compositions/ Kruger Paul J., S.T. Baker (Chemical Co). -№517424; заявл. 28.07.83; опубл. 12.11.85 // Реф. Журн. Хим. -1986. -№14. -С.36.
63. Захидов М., Тураев М. Новые дефолианты // Сельское хозяйство Узбекистана. -1996. -№1. -С.13.
64. Захидов М., Тураев М. Нажот, Харвейд и дропп-ультра - новые дефолианты // Сельское хозяйство Узбекистана. -1996. -№5. -С.9-10.
65. Умаров А., Кабулов Р., Мирмахмудова С. Дропп-ультра – эффективный

дефолиант // Сельское хозяйство Узбекистана. - 1996.- №4. –С.13-14.

66. А.с. 929636 СССР. Способ получения 2-бутилтиобензтиазола // А.П. Хордин, О.И. Тужиков, Т.В. Хохлова и др. (СССР). - №2964794 / 23-04; заявлено 25.07.80; опубл. 23.05.82 // Открытия, изобретения. - 1982. - №19.- С.99.
67. Справочник. Химические средства защиты растений (пестициды) /Н.Н. Мельников, К.В. Новожилов, Т.Н. Пылова. - М.: Химия, 1980. - 288с.
68. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, разрешенных для применения в сельском хозяйстве на 1979 год. – Москва, 1979. -ч.2. - 119с.
69. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве на 1982-1985 годы. – Москва, 1982. -ч.2. - 127с.
70. Ракитин Ю.В. Этилен как высоко эффективный дефолиант //Физиология растений.-1967.-Т.14.- №5.-936-938.
71. Зубкова Н.Ф., Маркина Л.Г. Роль этилена в дефолиирующем действии 2-хлорэтилфосфоновой кислоты //Физиология растений. -1977.-Т.24-№2. – С.380-383.
72. Ракитин Ю.В. Природа действия 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и других этиленвыделяющих регуляторов роста и развития растений //Агрохимия.-1979.- №5.-С.126-149.
73. Ganwadi A., Avery G.S. Leat abscission and the so called abscission Layr// Am. J. Bot.-1950. –V.37.-№2. –P.73
74. Hall W.C. Ewidence of the anxin ethylene balance –Hypothessis of foliar absoission// Bot. Gas.-1952.-V.113.-№3.-P.310-312.
75. Osborne D.S. Hormones and the Sheddung of beaves and lolls // Cotton Erowng Rew.-1974.-V.51.-№4. –P.256-265.
76. Ракитин Ю.В. Изб. труды. Химические регуляторы жизнедеятельности растений. –М.: Наука, 1983.-260с.
77. Warner H., Leopold A. Plant growth regulation Stimulation of ethylene production //Bioscience. -1967. –V.17. -№10. -P.189-192.

78. Зубкова Н.Ф., Грузинская Н.А., Баусова А.С., Касьяненко Н.А. Гидрел в качестве дефолианта и стимулятора раскрывания коробочек хлопчатника //Агрохимия. -1984. -№7. –С.104-106.
79. Зубкова Н.Ф., Грузинская Н.А., Стонов Л.Д. Этрел как стимулятор процесса формирования отделительного слоя //Тез. докл. советских участников VIII Международного конгресса по защите растений, 1975г. Москва. - М.: - 1975. - С.64-65.
80. Мельников Н.Н. Пестициды. Химия, технология и применение. -М.: Химия, 1987. -474с.
81. Список химических и биологических средств борьбы с вредителями, болезнями растений и сорняками, дефолиантов и регуляторов роста растений, разрешенных для применения в сельском хозяйстве Республики Узбекистан на 1993-1997 годы. – Ташкент Б.И. 1994. -68с.
82. Warner H.L., Leopold A.C. Ethelene Evolution from 2-chloroethane phosphonik Acid //Plant physiol. -1969. –V.44. -P.156-158.
83. Грузинская Н.А. Изыскание новых дефолиантов и разработка способа их применения на средневолокнистых сортах хлопчатника: Автореф. дис. … канд. с.-х. наук. –Ташкент, 1986. -17с.
84. Тураев М. Испытание новых дефолиантов для средне - и тонковолокнистых сортов хлопчатника // Экспресс информация. - Ташкент: УзНИИТИ, 1982. -8с.
85. Назаров Н.С., Захидов М.М., Тураев М., Джаббарова Г.Е. Рекомендации по дефолиации хлопчатника препаратом «Харвейд 25-ф». Ташкент, 1991. 11с.
86. Вольц А.В. //Тр. Междун. технического симпоз. по препарату «Харвейд» фирмы «Юнироял Кемикал», США. Будапешт. 1987.С.95.
87. Никелл Л.Д. Регуляторы роста растений. -М.: Колос. 1984.-191с.
88. Средства защиты растений, дефолианты, десиканты и регуляторы роста //Защита растений. 1987. №1. С.30.
89. Набиев М.Н., Данилов В.Б., Киселев А.В., Тухтаев С. Дефолианты и десиканты серии УДМ. Информационное сообщения №427. ТашкентУ ФАН, 1987. 40с.

90. Алиев Н.А. Дефолианты и десиканты хлопчатника. -Ташкент: ФАН. 1990.-48с.
91. Дефолиант средне и тонковолокнистых сортов хлопчатника «Сихат» (Информационное сообщение № 476) /Набиев М.Н., Тухтаев С., Данилов В.Б., Х. Кучаров и др. - ТашкентУ ФАН, 1990. 8с.
92. 92.Тулебаев К.А., Тухтаев С., Жумабеков Е.Ж., Кучаров Х. Эффективность препарата «Сихат» при дефолиации хлопчатника //Вестник сельскохозяйственных наук Казахстана.-1994. -№3. -С.45-47.
93. Тухтаев С., Кучаров Х., Юсупов А.Х. Получение дефолианта на основе хлорат-хлорида кальция и карбамида. XIV Всесоюзная научно-техническая конференция по технологии неорганических веществ и минеральных удобрений //Тезисы докладов, часть III. –Львов, 1988. –С.50.
94. А.с.1526151 СССР. Диакватетракарбамидохлорат кальция, проявляющий дефолиирующую активность //М.Н. Набиев, С. Тухтаев, Х. Кучаров, А.Х. Юсупов и др. (СССР). -№4291430/23-04; заявлено 28.07.87.; опубл. 01.08.1989. // Открытия, изобретения, ДСП.
95. Достходжаева Р.И. Биологическое действие и токсикологическая оценка нового дефолианта «Хаёт» //Автореф.дис…..канд.биол.наук.– Ташкент.1993.-20с.
96. Дефолиант «Садаф». Технические условия. Tsh 88.16-32-2009. -18с.
97. Назаров Р., Ибрагимов О. Ҳосил замини // O’zbekiston qishloq xo’jaligi. -2006. -№7. -13 b.
98. Дефолиант «Сардор». Технические условия TSh 88.16-42:2008. Ташкент.-13 с.
99. Хайдаров Г.Ш. Разработка дефолиантов на основе хлоратов, 2-хлорэтилфосфоновой кислоты и этаноламинов: Дис… канд. тех. наук. – Ташкент. 1998. -155с.
100. Тешаев Ш. Ҳосил ёхуд эртаги мўл ва сифатли ҳосилни кафолатлайдиган янги препарат // O’zbekiston qishloq xo’jaligi.-2006.-№3. -15 b.
101. Дефолиант «УзДЕФ». Технические условия Tsh 88.16-43.2008. Ташкент. -16с.
102. Шрайбман С.С., Рейкефельд А.Г. Применение хлоратов калия, натрия, кальция. М. -Л.: Оборонгиз, 1939.-52с.

103. Шрайбман С.С. Производство бертолетовой соли и других хлоратов. - М.: ГОНТИНКТИ, 1938. - 368 с.
104. Краткая химическая энциклопедия. М.: Советская энциклопедия, -1967. - 1184с.
105. Якименко Л.Н. Пасманник М.И. Справочник по производству хлора, каустической соды и основных хлор - продуктов. - М.: Химия, 1976. -440с.
106. Мартынов Ю.М., Матвеев М.А., Якименко Л.М., Фурман А.А. Технология производства и применения хлоратмагниевых дефолиантов //Хим. пром. -1958. -№7. –С.420-423.
107. А.с. 120080 СССР. Способ получения дефолианта / Ю.М. Мартынов, А.А. Фурман, Л.М. Якименко, М.П. Назаров и др. (СССР). -№605837/23; заявл. 11.08.58; опубл. 21.05.59 //Открытия, изобретения. - 1959. -№10. -С.54.
108. А.с.1002230 СССР. Способ получения хлорат - магниевого дефолианта // Ж. Арифов, А.А. Живолунов, Л.Н. Филатов и др. (СССР). -№3357167/23-26; заявл. 23.09.81; опубл. 07.03.83 // Отрк., изоб. - 1983. -№9. -С.68.
109. А.с. 289803 СССР. Способ получения хлоратмагниевого дефолианта /В.Г. Хорошилин, Н.И. Воробьев, М.П. Пеклер и др. (СССР). №У1375540/ 23-26; заявл. 16.10.69; опубл. 12.02.71// Б.И.-1971.-№3.-С.34.
110. А.с. 1049423 СССР. Способ получения хлоратмагниевого дефолианта //Зимин В.М. и др. (СССР). №У3450142 // 23-26; заявл. 04.06.82; опубл. 23.05.83.С.01.611/14//Откр, изоб. -№39.-С.32.
111. Жидкий хлорат-магниевый дефолиант. Технические условия. Tsh.88.16-34:2010.-13с.
112. Тагаева Ф.Ф. Разработка молотоксичнқх дефолиантов на основе хлората натрия, карбамида и тринатрийфосфата.: Автореф. дис.... канд. хим.наук. –Ташкент, 1993. -20с.
113. William F. Ehret. Ternary systems: $CaCl_2$ - $Ca(NO_3)_2$ - H_2O (25^0C), $CaCl_2$ - $Ca(ClO_3)_2$ - H_2O (25^0C), $SrCl_2$ - $Sr(NO_3)_2$ - H_2O (25^0C), KNO_3 - $Pb(NO_3)_2$ - H_2O (0^0C) //J.Am. Chem. Soc. -1932. - V.54. -p.3126-3134.
114. А.с. 979272 СССР. Способ получения хлорид - хлоратного кальций-натриевого дефолианта / В.В. Доротенко, Г.А. Мартиросян, В.М. Бондарь, Б.А. Пыхов и др. (СССР). -№3258871/23-26; заявл. 03.03.81; опубл.

07.12.82 //открытия, изобретения. -1982. -№45. -С.90.

115. А.с. 142837 СССР. Содово-известковый способ получения хлорат-хлорид кальциевого дефолианта / С.Н. Шойхет, С.Е. Заславский, М.З. Канель (СССР) -№ 697011/23; заявлено 09.02.61; опубл. 15.10.61 //Открытия, изобретения. -1961, №22. - С.61.
116. Юсупов А.Х. Химия и технология дефолианта на основе хлорат-хлорида кальция, натрия и карбамида // Автореф. дис. ….канд. хим. наук. – Ташкент, 1990.-21с.
117. Ш.Т. Хўжаев, Э.А. Холмурадов. Энтомология, қишлоқ хўжалик экинларини химоя қилиш ва агротоксикология асослари. Ташкент. – “ФАН” -2009, С. 368.
118. В.В. Косов, И.Я. Поляков. Прогноз появления и учет вредителей и болезней сельскохозяйственных культур // Изд-во Министерства сельского хозяйства СССР. Москва 1958, с. 339-343.
119. Очилов Р. Дефолиантларни ғўза энтомоценози ва тола елимланишини камайишига таъсири// Ўзбекистон Қишлоқ Хўжалиги.-2003. -№8. 15-16 б.
120. Насекомые Узбекистана. Ташкент. ФАН. 1993.-338с.
121. Алимухаммедов С.Н. и др. Инструкция при защите хлопчатника, люцерны, кукурузы от вредителей, болезней и сорняков. Ташкент.1981. 80с.
122. Хамраев А., Очилов Р., Тураев М. Энтомокомплекс хлопкового агробиоценоза и дефолиант // Сельское Хозяйство Узбекистан. -2000.-№6. 11-12б.
123. Шарипов С.Я. Получение дефолиантов на основе хлоратов, 2-бутин-1,4-диола, моноэтаноламина и этанола.: Дис… канд. тех. наук. – Ташкент. 2007.
124. Трунин А.С., Петрова Д.Г. Вызуально-политермический метод/ Куйбышевский политехнический ин-т., Куйбышев.1977. -94с./Деп. в ВИНИТИ -№ 584-78 Деп.
125. Здановский А.Б. Галлургия. -Ленинград: Химия, -572с.
126. З.Х.Адилов., Б.Х.Кучаров., М.К.Аскарова., Х.Кучаров., С.Тухтаев. Политерма растворимости системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2 – C_4H_{10}NO_3PS – H_2O$ //Узбекский химический журнал.2005. -№5. 25-28с.

127. З.Х.Адилов., Б.Х.Кучаров., М.К.Аскарова., Х.Кучаров., С.Тухтаев. Политерма растворимости системы [79,0% $Mg(ClO_2)_2$+21,0% $MgCl_2$] – $C_4H_{10}NO_3PS$ – H_2O. Доклады АНРУз. // 2008. -№1. 33-35с.
128. С.Тухтаев., З.Х.Адилов., М.К.Аскарова., Б.Х.Кучаров. Политерма Растворимость в системе $NaClO_3$ – $C_{10}H_{11}ClN_4$ – H_2O //Узбекский химический журнал.2007. -№1. 25-28с.
129. З.Х. Адилов. Растворимость в системе $CO(NH_2)_2$ – $C_{10}H_{11}ClN_4$ – H_2O //Узбекский химический журнал.2008. -№3. 25-28с.
130. З.Х.Адилов., М.К.Аскарова., С.С.Ишанходжаев., С.Тухтаев. Растворимость в системе $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)$ – $C_{10}H_{11}ClN_4$ – H_2O //Химический журнал Казахстана. Алматы 2008. -№3. 200-202с.
131. З.Х.Адилов., Б.Х.Кучаров., Ф.Умиров. Политерма растворимости система $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$ – $C_4H_{10}NO_3PS$ – H_2O //Материалы четвертой международной конференции «Ресурсовоспроизводяшие малоотходные и природоохранные технологии освоения недр».- Москва-Навои. 18-25-сентября, 2005 г.
132. С.Тухтаев., З.Х.Адилов., М.К.Аскарова. Натрий учкарбамид хлорати асосида инсектицидлик фаолликка эга бўлган дефолиант олиш. Тўпроқ унумдорлигини оширишнинг илмий ва амалий асослари (1-қисм). Халқаро илмий-амалий конференция маърузалари асосидаги мақолалар тўплами. Тошкент-2007. 275-276 б.
133. С.Тухтаев., З.Х.Адилов., М.К.Аскарова. Дефолианты с инсектицидной активностью. Тупроқ унумдорлигини оширишнинг илмий ва амалий асослари (1-қисм). Халқаро илмий-амалий конференция маърузалари асосидаги мақолалар тўплами. Тошкент-2007. 300-302 б.
134. С.Тухтаев., З.Х.Адилов., М.К.Аскарова. Разработка нового комплекснодействующего дефолианта с инсектицидной активностью. Республиканская научно-техническая конференция. Актуальные проблемы создания и использования высоких технологий переработки минеральносырьевых ресурсов Узбекистана // 2-3 октября 2007г. Ташкент-2007. с 45-47.

135. З.Х.Адилов., М.К.Аскарова., С.С.Ишанходжаев., С.Тухтаев. Разработка дефолиантов с инсектицидной активностью.Umumiy va noorganik kimyo institutiga 75 yil. II t. Toshkent-2008. 213-215 b.
136. З.Х.Адилов., С.С.Ишанходжаев., М.К.Аскарова., С.Тухтаев. Маҳаллий хом ашёлар асосида комплекс таъсир этувчи дефолиантлар олиш. “Ноанъанавий кимёвий технологиялар ва экологик муаммолар” Мавзусидаги Фарғона Политехника институти V-Республика илмийғамалий анжуманининг материаллари. Фарғона-2009. 104-105 б.
137. З.Х.Адилов., С.С.Ишанходжаев., М.К.Аскарова., С.Тухтаев. Дефолианты, обладающие инсектицидной активностью. Материалы международной научно-практический конференции. Казахстан. Актюбе-2009. 183 с.
138. З.Х.Адилов., М.К.Аскарова., С.Тухтаев. Влияние дефолиантов с инсектицидной активностью на масличность и состав жирных кислот семян хлопчатника. Ўзбекистон Пахтачилик илмий-тадқиқот институтининг 80-йиллигига бағишланган “Пахтачиликдаги долзарб масалалар ва уни ривожлантириш истиқболлари” мавзусидаги халқаро илмий-амалий конференция маърузалари асосидаги мақолалар тўплами. Тошкент-2009. 284-285 б.
139. Кучаров Б.Х., Тухтаев С. Политерм растворимости системы $NaClO_3 \cdot 3CO(NH_2)_2$-$(HOC_2H_4)N_3 \cdot ClCH_2COOH$-$H_2O$ //Узбекский химический журнал. 2002. -№2.С.23-25.
140. Кучаров Б.Х., Мамиров И.Г., Тухтаев С. Растворимость системы хлорат натрия-1,4-бутиндиол-вода. // Узбекский химический журнал. 2002. -№5.С.20-22.
141. Кучаров Б.Х., Кучаров Х., Тухтаев С. Политерма растворимости системы хлорат натрия-мочевина-вода // ДАН. 2005. -№3.С.45-43.
142. Мамиров И.Г., Кучаров Х., Тухтаев С. Растворимость системы хлорат магния-2-хлорэтилфосфонат моноэтаноламин-вода //Узбекский химический журнал. 2001. -№1.С.3-5.
143. Тухтаев С., Шаммасов Р.Э., Кучаров Х. Политерма растворимости системы хлорат магния-вода. // Докл. АН УзССР. 1984. №1.С.31-32.

144. D.A.Ergashev. Interaction Of Components In Aquatic System With The Chlorates And Chlorides Calcium, Magnesium And Acetate Monoethanolammonium //European Journal Of Molecular & Clinical Medicine. Volume 07, Issue 07, 2020, - Pp. 868-874.
145. D.A.Ergashev. Technology of Obtaining a New Complex-Acting Defoliant // international journal of advanced research in science, engineering and technology. - IJARSET (INDIA), Volume 7, Issue 10, OCTOBER 2020. – Pp. 15321-15324.
146. Д.А.Эргашев, Т.Т.Тураев, А.Н.Мирзаолимов, А.Ғ.Аминбоев, Ш.Ш.Хамдамова. Физико-химическое обоснование процесса получения нового дефолианта. // Universum: Технический наук: электрон. научн. журн. Россия 2019. февраль № 2 (59).
147. R.R.Tojiev, X.Ch.Mirzaqulov. Treatment of Dried and Mixed Salts of Karaumbet in Magnesium Hydroxide Following Sodium Sulfate and Chloride Production // Test Engineering & Management. - USA, 2020. - volume 83 (March-April). - pp.7101-7108. (Scopus).ИФ. SJR 0,1.
148. R.R.Tojiev, X.Ch.Mirzaqulov, O.S.Boboqulova, B.A/Jo`raeva. Development of technology for producing magnesium hydroxide from dry mixed salts of Karaumbet Lake // International Journal of Applied Research // Volume 6, May 2020. ISSN Print: 2394-7500, ISSN Online: 2394-5869, CODEN: IJARPF, Impact Factor: RJIF 5.2.
149. R.R.Tojiev, O.S.Bobokulova, N.Sh.Zulyarova, S.Z.Arifdjanov. The Study of the Concentration Process, the Brine Lakes Karaumbet and Barsakelmes // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. ISSN 2350-0328. www.ijarset.com.
150. Ржехина В.П., Сергеева А.Г. Руководства по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Т.2. Ленинград. 1965. –С.107.
151. Ржехина В.П., Сергеева А.Г. Технохимический контроль и учет производства маслодобывающей и жироперерабатывающей промышленности. Т.2. Москва.1955.-С.26-27.

152. Ржехина В.П., Сергеева А.Г. Руководства по методам исследования, технохимическому контролю и учету производства в масложировой промышленности. Т.1. Ленинград. 1967. –С.237-239.
153. Собиров М. и др. Интенсификация процесса получения комплексных суспендированных удобрений с инсектицидной активностью //МОНОГРАФІЯ. – 2020.
154. Икрамов М. и др. Новые виды суспендированных удобрений на основе местного сырья //МОНОГРАФІЯ. – 2020.
155. Nazirova R. M., Sulaymonov O. N., Usmonov N. B. Qishloq xo'jalik mahsulotlarini saqlash omborlari va texnologiyalari //0‘quv qo ‘llanma. Premier Publishing sro Vienna-2020. – 2020. – Т. 128.
156. Roziqova D. A. et al. Production of nitrogen-phosphorus-potassium fertilizers based on washed hot concentrate, ammonium nitrate and potassium chloride //ACADEMICIA: An International Multidisciplinary Research Journal. – 2020. – Т. 10. – №. 9. – С. 215-220.
157. Хамдамова Ш. Ш., Тухтаев С. Изучение физико-химического взаимодействия компонентов в системе хлорат кальция-фосфат мочевины-вода //Universum: технические науки. – 2016. – №. 9 (30).
158. Назирова Р. и др. Интенсификация процесса получения сложных удобрений из местного сырья. – 2019. 126-126.
159. Хамдамова Ш. Ш., Тухтаев С. Изучение кинетики процесса конверсии хлорида кальция с хлоратом натрия //Universum: технические науки. – 2017. – №. 8 (41).
160. Хамдамова Ш. Ш. Растворимость в тройных водных системах, включающих хлорат кальция и диэтаноламин (триэтаноламин), при 25°C //Журнал неорганической химии. – 2017. – Т. 62. – №. 11. – С. 1525-1529.
161. Хамдамова Ш., Аскарова М., Тухтаев С. Разработка технологии получения хлорат кальциевого дефолианта с использованием промышленных отходов //International scientific review. – 2017. – №. 4 (35).
162. Розиқова Д. А. и др. Разложение и промывки мытого обожжённого фосфоконцентрата центрального кызылкума //Universum: химия и биология. – 2020. – №. 2. – С. 72-75.

163. Хамдамова Ш. Ш. и др. Изучение процесса получения жидкого дефолианта на основе хлората кальция, карбамида и этиленпродуцентов //Universum: технические науки. – 2019. – №. 10-2 (67).
164. Эргашев Д. А. Изучение реологических свойств растворов в системе {[20, 26% Ca (ClO3) 2+ 15, 76% Mg (ClO3) 2+ 3, 9% CaCl2+ 2, 81% MgCl2+ 47, 27% H2O]+ 10% CO (NH2) 2}-C2H5OH //Universum: технические науки. – 2016. – №. 6 (27).
165. Хамдамова Ш. Ш., Тухтаев С. Взаимодействие компонентов в системе хлорат натрия-хлорид кальция-вода //International scientific review. – 2016. – №. 4 (14).
166. Хамдамова Ш. Ш., Тухтаев С. Растворимость в системе хлорат кальция-хлорид натрия-вода //Universum: химия и биология. – 2016. – №. 8 (26).
167. Хамдамова Ш. Ш., Аскарова М. К., Тухтаев С. Взаимодействие компонентов в водной системе с участием дикарбамидохлората кальция и фосфата карбамида //European research. – 2016. – №. 10 (21).
168. Хамдамова Ш. Ш., Мирзаев Н. А. Взаимодействие компонентов в системе mg (CLO3) 2-N (C2H4OH) 3-H2O //Universum: химия и биология. – 2020. – №. 1 (67).
169. Розикова Д. А. и др. Получение NPK-удобрений на основе термоконцентрата месторождения кызылкум, карбамид-аммиачной селитры и хлорида калия //Universum: химия и биология. – 2020. – №. 8-2 (74).
170. Полвонов Х. М. и др. Физико-химическое обоснование процесса получения хлорат-кальциевого дефолианта с использованием отходов содового производства //Universum: технические науки. – 2019. – №. 11-3 (68).
171. Хамдамова Ш. Ш. и др. Физико-химическое исследование гетерогенного фазового равновесия в водных системах с участием тетракарбамидохлората кальция, фосфата мочевины и 2-хлорэтилфосфонат мочевины //Высшая Школа: Научные Исследования. – 2019. – С. 151-159.

С Е Т Е В О Е Э Л Е К Т Р О Н Н О Е Н А У Ч Н О Е И З Д А Н И Е

З.Х. АДИЛОВ
Д.А. ЭРГАШЕВ
Р.Р. ТОЖИЕВ
Ш.Ш. ХАМДАМОВА

ПОЛУЧЕНИЕ ХЛОРАТСОДЕРЖАЩИХ ДЕФОЛИАНТОВ, ОБЛАДАЮЩИХ ИНСЕКТИЦИДНЫМИ СВОЙСТВАМИ

МОНОГРАФИЯ

[на русском языке]

Сетевое электрнное научное издание (PDF).
Объем данных 6,5 Мб. Шрифт Times New Roman.
Дата издания и публикации: 16.03.2021.

Издатель и изготовитель:
ОО «Европейская научная платформа»
ул. Зодчих, 18, офис 81, г. Винница, Украина; 21037
Тел.: +38 098 1948380; +38 098 1956755
E-mail: info@ukrlogos.in.ua
www.ukrlogos.in.ua | www.ojs.ukrlogos.in.ua

Свидетельство субъекта издательского дела: ДК № 7172 от 21.10.2020 г.

CC BY