



Journal of Natural Science

№4
(2021)

<http://natscience.jspi.uz>



<u>ТАХРИР ХАЙЪАТИ</u>	<u>ТАХРИРИЯТ АЪЗОЛАРИ</u>
<p>Бош мухаррир – У.О.Худанов т.ф.н., доц.</p> <p>Бош мухаррир ёрдамчиси-Д.К.Мурадова, PhD, доц.</p> <p>Масъул котиб- Д.К.Мурадова</p>	<ol style="list-style-type: none">1. Худанов У – Табиий фанлар факултети декани, т.ф.н., доц.2. Шылова О.А.-д.х.н., профессор Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)3. Кодиров Т- к.ф.д, профессор4. Абдурахмонов Э – к.ф.д., профессор5. Султонов М-к.ф.д, доц6. Яхшиева З- к.ф.д, проф.в.б.7. Рахмонкулов У-б.ф.д., проф.8. Хакимов К –г.ф.н., доц.9. Азимова Д- б.ф.н.10. Мавлонов Х- б.ф.д., доц11. Юнусова Зебо – к.ф.н., доц.12. Гудалов М- фалсафа фанлари доктори (география фанлари бўйича) (PhD)13. Мухаммедов О- г.ф.н., доц14. Хамраева Н- фалсафа фанлари доктори (биология фанлари бўйича) (PhD)15. Рашидова К- фалсафа фанлари доктори (кимё бўйича) (PhD), доц16. Мурадова Д- фалсафа фанлари доктори (кимё фанлари бўйича) (PhD), доц
<p>Муассис-Жиззах давлат педагогика институти</p>	
<p>Журнал 4 марта чикарилади (хар чоракда)</p>	
<p>Журналда чоп этилган маълумотлар аниқлиги ва тўғрилиги учун муаллифлар масъул</p>	
<p>Журналдан кўчириб босилганда манбаа аниқ кўрсатилиши шарт</p>	

Жиззах давлат педагогика институти Табиий фанлар факултети

Табиий фанлар-Journal of Natural Science-электрон журнали

[/http://www.natscience.jspi.uz](http://www.natscience.jspi.uz)

**ХИМИЧЕСКИЙ ИНИЦИИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ
МЕТАКРИЛОВЫЙ ЭФИР ЭТИНИЛЦИКЛОГЕКСАНОЛА
ПРИСУТВИВ И КАРБОКСИЛЦЕЛЮЛОЗА .**

Ш.Р.Шарипов-Кафедра методики преподавания химии, Джизакского государственного Педагогического института.

Б.Ш.Рахмонов-преподаватель Национального Унверститет Узбекистан Джизакского филиала.

Н. Рашидова - Джизакского государственного Педагогического института студент

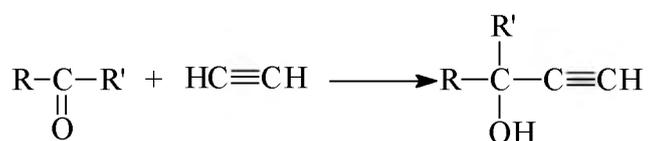
В последние годы значительный интерес представляет исследование полимеризации виниловых мономеров, содержащих в своем составе наряду с двойной, тройную связь.

Такое повышенное внимание к таким мономеров обусловлено, с одной стороны, их недостаточным исследованием, а во-вторых, в большинстве случаев образованием из них полимеров, обладающих повышенной термостойкостью, полупроводниковыми, магнитами и каталитическими свойствами [1].

Методика синтеза третичных α -ацетиленовых спиртов.

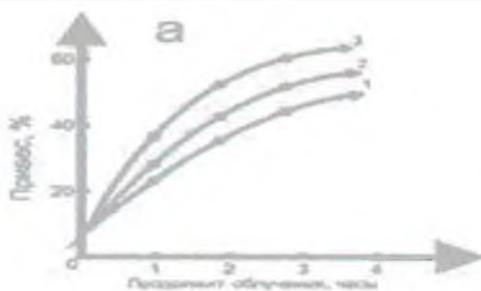
АС можно получить различными способами, но наиболее эффективным и из них является известная реакция Фаворского [3]. Этот способ основан на конденсации карбонильных соединений (альдегидов или кетонов) с ацетиленом в присутствии сухого порошка образного КОН в среде абсолютного этилового эфира. Исходя из этого в данной работе выбранные АС синтезировали именно по нему с использованием в качестве карбонильной составляющей диметилкетон, диэтилкетон, метилпропилкетон и циклогексанон.

Реакция можно представить в виде:



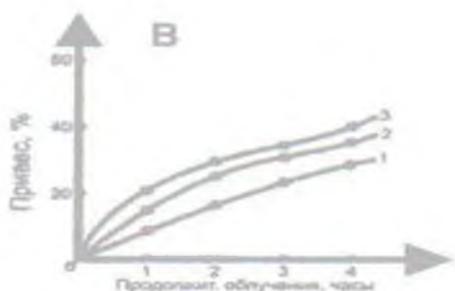
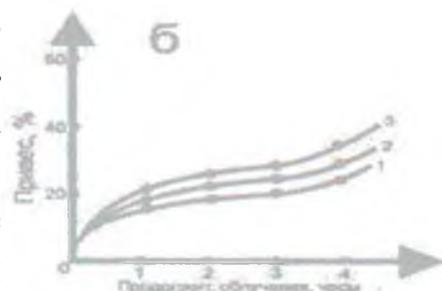
Где; $\text{R}=\text{R}'=-\text{CH}_3$ (I); $\text{R}=-\text{CH}_3, \text{R}' = -\text{C}_2\text{H}_5$ (II); $\text{R}=-\text{CH}_3, \text{R}' = -\text{C}_3\text{H}_7$ (III); $\text{R}+\text{R}' = -\text{C}_5\text{H}_{11}$ (IV)

Исходный мономеров (МАЭЭЦ) метакриловый эфир этинилциклогексанола получали прямым взаимодействием этинилциклогексанола с хлорангидридом метакриловой кислоты в



присутствии триэтиламина в среде серного эфира. Выход мономера в зависимости от условий синтеза находился в пределах 60-73 % от теоретического. После двукратной перегонки он имел следующие физико-химические показатели; $T_{кип}=350/10\text{ C}$ $d^{20}_{0,9443}$, $n=1,4397$ $P_{найд.}=46,30$. $P_{выч.}=46,41$.

Как известно[2] суспензионная полимеризация соответствующих виниловых мономеров является одним из наиболее широко распространенных методов получения ряда крупнотоннажных полимеров. Его основными преимуществами по сравнению с полимеризацией в массе и в присутствии органических растворителей являются следующие: легкость отвода тепла реакции и тем



самым предотвращение локальных перегревов, образование полимеров с повышенной молекулярной массой, широкие возможности регулирования скорости процесса и свойства получаемых продуктов. Экономичность и безопасность благодаря использованию в качестве среды воды и другие.

При этом в качестве стабилизаторов суспензии чаще всего используются различные водорастворимые производные целлюлозы в частности ЭЦ {1-3}.

Исходя из этого и в соответствии с выше поставленными задачами в данном разделе работы подробно исследовалась суспензионная полимеризация синтезированных ацетиленовых мономеров с использованием в качестве диспергатора этилцеллоза (ЭЦ), содержащей 25-30% этоксильных групп. Процесс проводили при постоянном перемешивании реакционной смеси полимеризации мономеров были следующие: концентрация ДАК $11,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температура 343К, соотношение мономера и водной фазы 1:3, содержание ЭЦ в водной фазе 0,2-2,0 масс.% и продолжительность реакции 1-4 часа. Полученные экспериментальные данные представлены в рисунки № 1

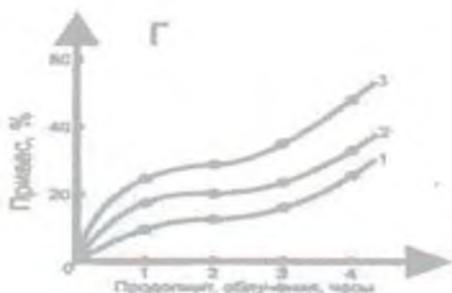


Рис. 1. Кинетика химически инициированной суспензионной полимеризации МАЭДМЭК (а), МАЭМЭЭК (б), МАЭЭЦГ (в) и ДМАЭД (г) при различных концентрациях ЭЦ в водной фазе, масс. %: 1 – 0,2, 2 – 0,5; 3 – 1,0; 4 – 2,0 (соотношение мономеров и водной фазы 1:3, $[ДАК]= 11,6 \cdot 10^{-3}$

моль/л, $T=343\text{ K}$)

Как следует из них выход полимера и соответственно скорость реакции мало зависят от концентрации ЭЦ. Это, очевидно, объясняется достаточностью во всех случаях количества диспергатора для стабилизации капель мономера в водной фазе. Следует отметить, что такая незначительная зависимость скорости от концентрации водорастворимых эфиров целлюлозы имеет место и при суспензионной полимеризации ряда других виниловых мономеров/3 /.

Наблюдаемое же некоторое возрастание скорости по мере повышения содержания ЭЦ, по-видимому, связано с увеличением количества капель мономера в водной фазе.

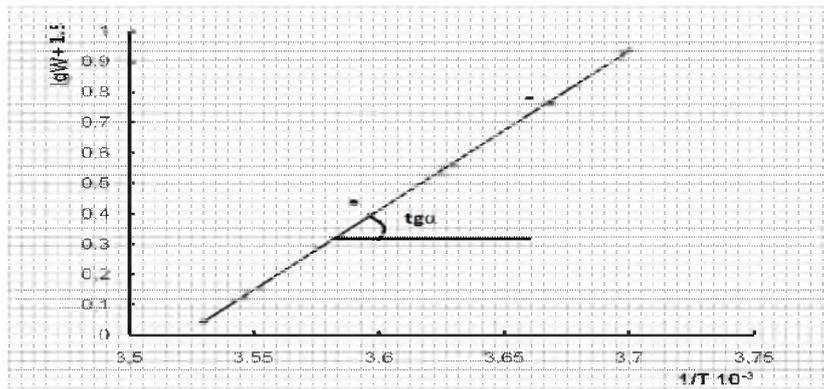
В то же время скорость исследованных процессов в сравнимых условиях значительно превышает таковую полимеризации в массе для всех мономеров. Причина этого, с одной стороны, обусловлена возможностью передачи цепи на молекулы ЭЦ и в результате чего получением из нее дополнительных иницирующих радикалов, обладающих достаточной активностью, а с другой – эффективностью отвода тепла реакции из-за протекания процесса в такой теплоёмкой среде как вода, вследствие чего в некоторой степени предотвращаются местные перегревы и уменьшается вероятность образования веществ, ингибирующих полимеризацию.

Кроме того, при суспензионной полимеризации изучённых мономеров, как и в случае других виниловых соединений, по-видимому, сначала на поверхности капель мономера, а затем и на поверхности полимерно-мономерных частиц образуется защитный слой из ЭЦ, предотвращающий их коагуляцию. В результате этого также уменьшается скорость реакции обрыва цепи.

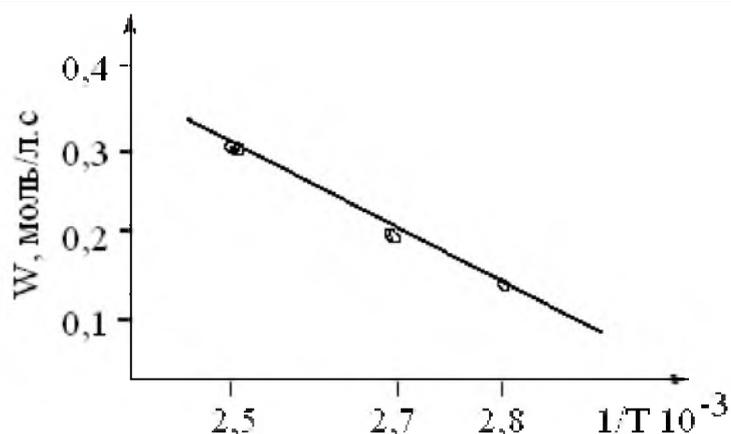
Кинетические кривые для всех систем имеют аналогичный вид с таковыми при полимеризации мономеров в массе. Этого можно было ожидать, поскольку при суспензионной полимеризации реакция протекает в довольно

крупных каплях мономера, т.е. в макроблоках и тем самым многие ее закономерности аналогичны с полимеризацией в массе.

Взаимосвязь между скоростью изученных реакций и концентрацией ЭЦ во всех случаях имеет прямолинейный вид. Из тангенса угла наклона представленных зависимостей рассчитали значения m и они для МАЭДМЭК, МАЭМЭЭК, МАЭЭЦГ и ДМАЭД соответственно равны 0,21; 0,23; 0,20 и 0,26. Эти величины m для взятых мономеров небольшие и близки друг к другу что еще раз указывает на малую зависимость скорости их полимеризации от концентрации использованного стабилизатора суспензии.



Одним из факторов, существенно сказывающихся на суспензионную полимеризацию является исходное соотношение мономеров и водной фазы. Для взятых ацетиленовых мономеров ее влияние изучалась при соотношении мономера и водной фазы от 1:1 до 1:7. При этом во всех случаях температура 343 К, концентрация ДАК $11,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л и содержание ЭЦ в водной фазе 0,5 масс.%. Из полученных результатов следует, что с уменьшением соотношения мономера и водной фазы от 1:1 выход полимера и скорость повышаются. Такая закономерность, как уже отмечалось выше, обусловлена повышением эффективности отвода тепла реакции и из-за этого предотвращением местных перегревов. В то же время, дальнейшее снижение этого соотношения приводит к уменьшению выхода полимеров, а в случае соотношения 1:7 этот показатель даже ниже, чем при полимеризации изученных мономеров в массе, что связано с увеличением эффекта разбавления реакционной смеси.



Таким образом, химически инициированная суспензионная полимеризация ацетиленовых мономеров описывается следующими уравнениями: МАЭДМЭК $w=[J]^{0,54}, [ЭЦ]^{0,21}$, МАЭЭЦГ $W=[J]^{0,67}, [ЭЦ]^{0,20}$, МАЭМЭЭК $w=[J]^{0,51}, [ЭЦ]^{0,25}$, ДМАЭДВ $W=[J]^{0,53}, [ЭЦ]^{0,26}$.

На суспензионную полимеризацию мономеров, как и в случае предыдущих изученных процессов, существенное воздействие оказывает температура. При этом реакции проводили при следующих условиях: температура 333, 343 и 353 К, концентрация ДАК $11,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, соотношение мономеров и водной фазы 1:3, содержание ЭЦ 0,5 масс. %. Из результатов, представленных на рисунке, видно, что с возрастанием температуры во всех случаях образование полимеров увеличивается, что связано, в основном, с повышением скорости инициирования и роста цепи.

На основе полученных результатов рассчитана E и ее значения для полимеризации МАЭДМЭК, МАЭМЭЭК, МАЭЭЦГ, и ДМАЭД соответственно равны 35,5, 39,3, 35,1 и 42,2 кДж/моль. Из приведенных данных видно, что найденные значения E значительно меньше, чем таковые химически инициированной полимеризации мономеров в массе, что является выгодным достоинством осуществления реакции образования полимеров в суспензии. При этом одной из основных причин наблюдаемых пониженных величин E может быть затруднение обрыва растущих цепей из-за протекания процесса в микроблоках, стабилизированных ЭЦ.

Как известно [3] с возрастанием концентрация инициатором увеличивается выход радикалов из компонентов исходной реакционной смеси и соответственно повышают скорость реакции инициирования. При этом, очевидно, на процесс инициирования в сущности под действием инициатора, в накапливаемом полимере.

Установлено, что выход целевого продукта зависит как от температуры, так и от концентрация инициатором. Скорость процесса зависит от

концентрация инициатором в степени 0,56. Величина энергии активации равна 35,1кж/мол.

Литературы:

1. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. – М. Наука. – 1966. – С.300 .
2. Кабанов В. А. Комплексная радикальная полимеризация. – М. Наука. – 1989. – С.253 .
3. В.И. Елисеева, С.С. Иванчев Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. Москва: Химия – 1976. 242с.
4. Ш.Р.Шарипов, Г.Н.Шарифов, Ф.Турдикулова, Б.Ш.Рахмонов Синтез композиционного полимерного материала на основе метакриловый эфира метилпропилэтинилкарбинола\\Композиционные материалы научные-технические и практические журнал. - 2020. Узбекистан, №4.с 43-45.
5. Ш.Р.Шарипов, Г.Н.Шарифов, Н.Абдуллаев, Х.Насимов и др. Радиационная суспензионная полимеризация ацетиленовых мономеров// универсум: Химия и биология журнал. – 2021. Россия, 2(80). С.
6. Ш.Р.Шарипов, Г.Н.Шарифов, Н.Абдуллаев, Х.Насимов и др. Комплексное изучение суспензионной полимеризации ацетиленовых мономеров в присутствии суспензатора//Химия, Физика, Биология, Математика: Теоретические и прикладные исследования сборник статей по материалам XLIV Международной научно-практической конференции № 1 (33) Январь 2021.Москва, с. 27-35.