



Journal of Natural Science

№4
(2021)

<http://natscience.jspi.uz>



<u>ТАХРИР ХАЙЪАТИ</u>	<u>ТАХРИРИЯТ АЪЗОЛАРИ</u>
<p>Бош муҳаррир – У.О.Худанов т.ф.н., доц.</p> <p>Бош муҳаррир 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)

**РАДИКАЛЬНАЯ ЭМУЛЬЦИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРА
МЕТАЕРИЛ КИСЛОТЫ С ТРИТИЧНОГО АЦЕТИЛЕНОВОГО
СПИРТОВ В ПРИСУТВИИ ЭМУЛЬГАТОРЫ**

Шаринов Шавкат Рахманович-кандидат химический наук, доцент,
Джизакского государственного педагогического институт
Рахманов Бекзод Шавкатович-преподаватель, Джизакские филиалы
Национального университета Узбекистана
Базорова Жамила – преподаватель, Джизалского политехнического
институт

Аннотация. Изучена закономерность радикального химического инициирования эмульсионной полимеризации метакрилового эфира диэтилэтинилкарбинола, в присутствии диспергатора АППК, ОП-10, ОС-10Е-30. Показано равномерное снижение значения относительной скорости полимеризации изученных процессов с возрастанием доли эмульгатора инициаторов, при различных температурах, что указывает на идентичность механизма их протекания.

Ключевые слова: мономер, инициирование, хлорангидрит метакриловой кислоты, термостойкость, триэтиламин, гель-эффект, метакрилового эфира диэтилэтинилкарбинола. Эмульгатор. Эмульсионной системы.

Abstract. The regularity of the chemical initiation of ethacididimethylethyl ethynylate polymerization in the presence of solvents such as n-heptane and n-dioxane was studied. A uniform decrease in the relative velocity (W_s/W_m) of the studied processes with an increase in the solvent fraction is shown, which indicates the identity of the mechanism of their occurrence.

Keywords: monomer, initiation, itaconic acid acid chloride, thermal stability, triethylamine, gel effect, ethacididimethylethylethyl, n-heptane, n-dioxane.

Введение. Как нам известно, на сегодняшний день очень развита промышленность полимеризация виниловых мономеров в среде растворов эмульгаторов является одним из наиболее широко используемых методов синтеза ацетилена, этилена и пропилена из местного сырья некоторых крупнотоннажных полимеров [1].

Поэтому требуется спрос обучения теоретических и экспериментальных основ на получение мономеров и превращение их в полимеров.

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

Такое повышенное внимание к таким мономерам обусловлено, с одной стороны, их недостаточным исследованием, а во-вторых, в большинстве случаев образованием из них полимеров, обладающих повышенной термостойкостью, полупроводниковыми, магнитными и каталитическими свойствами.[2].

Как известно [3] эмульсионная 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 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.

Исходя из этого, в данной работе подробно исследовалась также полимеризация ацетиленовых мономеров в присутствии неионных эмульгаторов ОП-10 и ОС-20, а также анионных эмульгаторов Е-30 и АППК [4].

Обсуждение результатов. При выборе данных веществ, прежде всего, исходили из их принадлежности к разным классам эмульгаторов и суспенгаторов органических соединений, широкой доступности и дешевизны химической чувствительности, нерастворимости в водной среде в них исходных мономеров, легкости очистки от возможных примесей и ряд других факторов.

Исходный мономер (МАЭДЭЭК) метакрилового эфира диэтилэтилкарбинола получали прямым взаимодействием диэтилэтилкарбинола с хлорангидридом метакриловой кислоты в присутствии триэтиламина в среде серного эфира. Выход мономера в зависимости от условий синтеза находился в пределах 60-70 % от теоретического. После двукратной перегонки он имел следующие физико-химические показатели; $T_{кип}=350/10\text{ C}$ $d^{20}=0,9643$, $n=1,5537$ $R_{найд.}=46,30$. $R_{выч.}=46,41$.

Полученный мономер был получен с помощью ИК-спектра МАЭДЭЭК, в котором частота поглощения алкинов с низкой интенсивностью для трех связей ($C\equiv C$) была показана в области $2100-2300\text{ см}^{-1}$, по виниловых связи обнаружены $1670-1780\text{ см}^{-1}$ валентного колебаний.

Исходя из этого и в соответствии с выше поставленными задачами в данном разделе работы подробно исследовалась эмульсионная полимеризация синтезированных ацетиленовых мономеров (МАЭДЭЭК) с использованием в качестве эмульгатора АППК (продукт конденсации 10-12 молей окиси этилена со смеси моно- и диалкилфенолов с алкильными остатками, содержащими 8-10 атомов углерода). [5].

Условия полимеризации мономеров были следующие: В начале полимеризация мономеров проводилась в присутствии различных количеств АППК (0,2-2,0 масс.%). В водной фазе и при следующих других условиях, концентрация инициатора ДАК $11,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, температура 343К, соотношение мономера и водной фазы 1:3, содержание и продолжительность реакции 1-4 часа. Полученные экспериментальные данные представлены в рисунке [1].

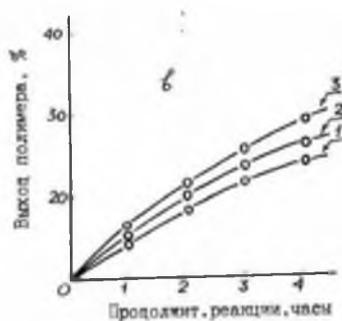


Рис.-1. Кинетика химической иницированной эмульсионной полимеризации МАЭДЭЭК при различных соотношениях мономера и водной фазы: 1-1:1, 2-1:3, 3-1:5, , $[ДАК] = 11,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л, $[АППК] = 0,5$ масс.%, $T = 343К$.

Как следует из них выход полимера и соответственно скорость реакции мало зависят от концентрации АППК. 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 моно- и диалкилфенолов с алкильными остатками, содержащими 8-10 атомов углерода эмульсионной полимеризации ряда других виниловых мономеров [6,7].

Наблюдаемое же некоторое возрастание скорости по мере повышения содержания АППК, 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 АППК и в результате чего получением из нее дополнительных

инициирующих 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 полимеризация.

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

Таким образом, также сравнением изучения химически инициированной эмульсионной полимеризации ацетиленовых мономеров описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{МАЭДМЭК } w &= [J]^{0,50} [\text{АППК}]^{0,30}, \text{ МАЭДЭЭКли } W = [J]^{0,52} [\text{АППК}]^{0,27}, \\ \text{МАЭМЭЭК } w &= [J]^{0,54} [\text{АППК}]^{0,26}, \text{ МАЭЭЦГ } W = [J]^{0,55} [\text{АППК}]^{0,23}. \end{aligned}$$

На эмульсионную 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 АППК 0,5 масс. %. Из полученных результатов, следуют, что с возрастанием температуры во всех случаях образование полимеров увеличивается, что связано, в основном, с повышением скорости инициирования и роста цепи. [7,8].

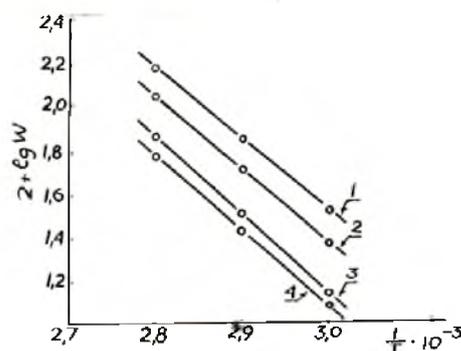


Рис-2. Зависимость скорости химически инициированной эмульсионной полимеризации мономеров от обратной температуры:

1-МАЭДМЭК, 2-МАЭДЭЭК, 3-МАЭМЭЭК, 4-МАЭЭЦГ.

На основе полученных результатов рассчитана E и ее значения для полимеризации МАЭДМЭК, МАЭМЭЭК, МАЭДЭЭК и МАЭЭЦГ, соответственно равны 33,5, 32,3, 34,1 и 32,2 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 эмульсии. При этом одной из основных причин наблюдаемых пониженных величин E может быть затруднение обрыва растущих цепей из-за протекания процесса в микроблоках, стабилизированных АППК. 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 сующиеся 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 32, кДж/мол.

Эти данные свидетельствуют о том, что радикальная полимеризация МАЭДЭЭК в эмульсионной среде протекает по свободно радикальные механизму, преимущественно с бимолекулярным обрывом растущих цепей скорость реакции обрыва цепи.



Рис.3.Термомеханические кривые образцов ПМАЭДМЭК(1),ПМАЭДЭЭК(2),ПМАМЭЭК(3),ПМАЭЭЦГ,полученных в эмульсии при АППК =1.0 масс.% концентрация (ДАК)=11.6*10⁻³ моль.л

На ресунки 3 приведены термомеханически кривыех ПМАЭДМЭК(1), ПМАЭДЭЭК(2), ПМАМЭЭК(3), ПМАЭЭЦГ, полученных химическим методом в идинтичных условиях в массы.а также среде н-гептан,н-диоксана и ЧХУ а также в эмульсии и суспензии получении полимеров. Из них следует, что почти все изученные полимеры имеют соответствующие температуры стеклования ($T_{ст.}$) и текучести(T_T).Они особенно ярко проявляются у ПМАЭДМЭК(1), ПМАЭДЭЭК(2), ПМАМЭЭК(3), ПМАЭЭЦГ вероятно, благодаря малой сшитости из-за значительной сложности их структуры.

В тоже время у образцов выше приведенных полимеров, синтезированных в эмульсии как химическим иницированием, так и радиационным методом, термомеханические кривые изменяются не равномерно и они не всегда имеют чёткие $T_{ст.}$ и T_T . Кроме того, термомеханические кривые, зависимо от способа иницирования полимеризации при получения изученных полимеров, близки друг к друг. Поэтому в полне можно предположить, обусловлена защитным эффектом водной фазы и протеканием полимеризации в микроколлодных объектах в мицеллах, а затем и в латексных частицах [6-9].

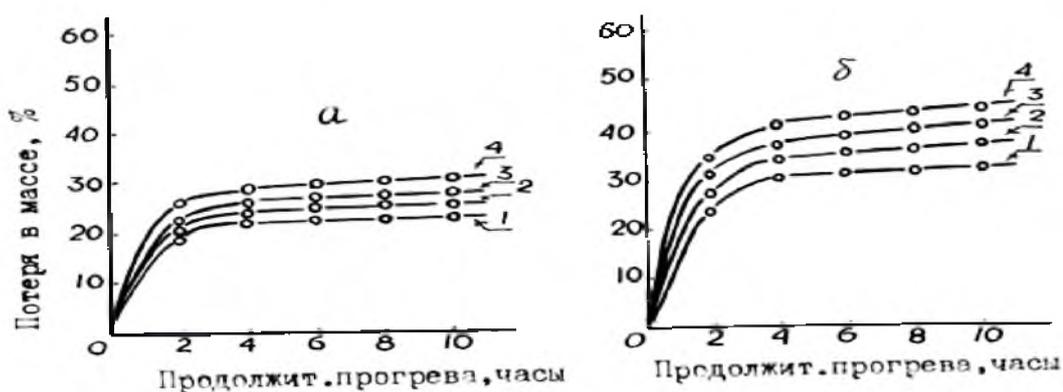


Рис-4. Кинетика (а) термической и (б) термоокислительной деструкции (при 523К) образцов 1-ПМАЭМЭЭК, 2ПМАДЭЭК полученных в суспензии при $[МЦ]=1,0$ МАСС.%, $[ДАК]=11,6 \cdot 10^{-3}$ МОЛЬ/Л

Одной из важных характеристик полимеров является их устойчивость к температурным воздействиям(4). Исходя из этого подробно изучалась термостабильность синтезированных образцов полимеров как в вакууме, так в воздухе при температурах 500К и продолжительности прогрева до 10 часов. На рисунки приведенные данные по термической и термоокислительной деструкции выше приведенных полимеров, полученных химическим методом из соответствующих мономеров в эмульсии (мономер: АППК:ДАК), (0.5:0.5:0.5). Как видно из них образцы, синтезированные в эмульсии, оказались более термостойкими, чем таковые в присутствии органического растворителя. Это, очевидно, связано с меньшей ММ полимеров, во втором случае из-за значительности обрыва цепи как перичными радикалами из растворителя, так и в результате передачи цепи на его молекулы. [7-10].

Данные спектральных также показывают, что полимеризация идёт, в основном, за счет двойной связи мономера. Изучением растворимости, плотности, термо и теплостойкости полученных полимеров показано, что эти свойства поли-МАЭДЭЭК зависят от условий его синтеза.

Литературы:

1. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. – М. Наука. – 1966. – С.300 .
2. Елисеева В.И., Иванчев С.С. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. Москва: Химия – 1976.-С.382
3. Мацоян С.Г., Радикальная полимеризация винилэтинилкарбинолов /Изд.АН .Арм,ССР.Химические науки,-1963.-Т16.-№5.-С558-561.
4. Рашидова С.Ш. Исследование кинетики полимеризации пропаргиловых эфиров ненасыщенных кислот./ДАН.ЩзССР.-1971.№9.-52-54.
5. Шарипов Ш.Р.Исследование процесса образования акрилового и метакрилового эфиров на основе ацетиленовых спиртов /В сб.: Научные труды ТашГУ.-1988.-с.92-94.
6. Гладышев Г.Н.Полимеризация виниловых мономеров.Алма-Ата.:АН.Каз.ССР.-1964. -241.
7. Шарипов Ш.Р. Радикальная полимеризация метакрилового эфира диметилэтинилкарбинола в растворе./Химияи экология зоны Сибир иУрала – Иркутск.1989.-Тезис.доклот.С23.
8. Ш.Р.Шарипов, Г.Н.Шарифов, Ф.Турдикулова, Б.Ш.Рахмонов Синтез композиционного полимерного материала на основе метакриловыйэфира метилпропилэтинилкарбинола\\Композиционные материалы научные-технические и практические журнал. - 2020. Узбекистан, №4.с 43-45.
9. 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.
10. 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.