



Journal of
NATURAL SCIENCE

<http://natscience.jspi.uz>

№5/3(2021)

biology chemistry geography



**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI
OLIV VA O‘RTA MAXSUS TA‘LIM VAZIRLIGI**

**ABDULLA QODIRIY NOMIDAGI
JIZZAX DAVLAT PEDAGOGIKA INSTITUTI
TABIIY FANLAR FAKULTETI**

dotsenti, kimyo fanlari nomzodi

DAMINOV G‘ULOM NAZIRQULOVICH

tavalludining 60 yilligiga bag‘ishlangan

onlayn konferensiya materiallari



Jizzax-2021

<u>ТАХРИР ХАЙЪАТИ</u>	<u>ТАҲРИРИЯТ 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.О. – ЖДПИ 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. Маркевич М.И.-ф.ф.д. проф Белорусия ФА4. Elbert de Josselin de Jong- профессор, Niderlandiya5. Кодиров Т- ТТЕСИ к.ф.д, профессор6. Абдурахмонов Э – СамДУ к.ф.д., профессор7. Сманова З.А,-ЎзМУ к.ф.д., профессор8. Султонов М-ЖДПИ к.ф.д,доц9. Яхшиева З- ЖДПИ к.ф.д, проф.в.б.10. Рахмонкулов У- ЖДПИ б.ф.д., проф.11. Мавлонов Х- ЖДПИ б.ф.д., проф12. Муродов К-СамДУ к.ф.н., доц.13. Абдурахмонов Ғ- ЎзМУ фалсафа фанлари доктори (кимё бўйича) (PhD), доц14. Хакимов К – ЖДПИ г.ф.н., доц.15. Азимова Д- ЖДПИ фалсафа фанлари доктори (биология бўйича) (PhD), доц16. Юнусова Зебо – ЖДПИ к.ф.н., доц.17. Гудалов М- ЖДПИ фалсафа фанлари доктори (география фанлари бўйича) (PhD)18. Мухаммедов О- ЖДПИ г.ф.н., доц19. Хамраева Н- ЖДПИ фалсафа фанлари доктори (биология фанлари бўйича) (PhD)20. Рашидова К- ЖДПИ фалсафа фанлари доктори (кимё бўйича) (PhD), доц21. Мурадова Д- ЖДПИ фалсафа фанлари доктори (кимё фанлари бўйича) (PhD), доц
<p>Муассис-Жиззах давлат педагогика институти</p>	
<p>Журнал 4 марта чиқарилади (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)

ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ МЕТАКРИЛОВОГО ЭФИРА В ПРИСУТСТВИИ МЕТИЛПРОПИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА

Р.М.Калонов-старший преподаватель

Б.А.Эргашев-студент

Э.Ш. Вахобов-студент

Джизакского государственного педагогического института

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

Annotatsiya. АППК, ОП-10, ОС-10Е-30 dispersantlari ishtirokida dietiletinilkarbinol metakril efirining emulsion polimerizatsiyasini radikal kimyoviy boshlash qonuniyatlari o'rganildi. Turli haroratlarda emulsifikator ulushining ortishi bilan o'rganilayotgan jarayonlarning polimerizatsiyasining nisbiy tezligi qiymatining bir xil pasayishi ko'rsatilgan, bu ularning paydo bo'lish mexanizmining kimligini ko'rsatadi.

Annotation. The regularity of radical chemical initiation of emulsion polymerization of diethylethynylcarbinol methacrylic ester in the presence of dispersants АППК, ОП-10, ОС-10Е-30 has been studied. A uniform decrease in the value of the relative rate of polymerization of the studied processes with an increase in the proportion of the emulsifier at different temperatures is shown, which indicates the identity of the mechanism of their occurrence.

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

Tayanch soʻzlar: monomer, initsion, metakril kislota xlorgidrit, termik barqarorlik, trietilamin, gel effekti, dietiletinilkarbinol metakril efiri. Emulsifikator Emulsiya tizimi

Key words: monomer, initiation, methacrylic acid chlorohydrite, thermal stability, triethylamine, gel effect, diethylethynylcarbinol methacrylic ester. Emulsifier. Emulsion system

Полимеризация виниловых мономеров в среде водных растворов эмульгаторов является одним из наиболее широко используемых методов синтеза некоторых крупнотоннажных полимеров. Она обладая всеми

преимуществами суспензионной полимеризации по сравнению с проведением реакции в массе и растворе имеет также и такие специфические достоинства как получение тонкодисперсионных полимеров с наиболее высокой молекулярной массой и относительно узким молекулярно-массовым распределением.

Кроме того, в отдельных случаях латексы, образующиеся при эмульсионной полимеризации нашли самостоятельное применение, что позволяет в свою очередь исключить такие трудоёмкие стадии процесса как выделение, очистку и сушку полимерных продуктов, регенерацию растворителей.

Следует также отметить, что в последние годы для осуществления как химически инициированных, так и радиационной эмульсионной полимеризации виниловых мономеров предложены многочисленные неионные и ионные поверхностно-активные вещества.

Исходя из этого, в данной работе подробно исследовалось также полимеризация ацетиленовых мономеров, так метакрилового эфира метилпропил этинил карбинола (МАЭМПЭК) в присутствии неионных эмульгаторов ОН-10 (продукт конденсации 10-12 молей оксиэтилена со смесью моно и диалкилфенолов с алкильными остатками, содержащими 8-10 атомов углерода) АППК – (аммониевая соль порфтор пеларгоновой кислоты) и ОС-20, а также анионных эмульгаторов Е-30 и АППК реакционную смесь постоянно перемешивали. В ходе процесса во всех случаях образовались тонкодисперсионные порошкообразные полимеры, легко отделяемые от водной фазы обычным фильтрованием.

Получение новых мономеров (МАЭМПЭК) осуществляется по известной методике путем этрификации метилпропил этинил карбинола с хлорангидридом метакриловых кислот. Также определена физико-химическая константа (выход 70 %, Т кип. – 142-148 градусов/10 мин, n_D^{20} – 1,4760, d_4^{20} – 0,8972 г/см³). Синтезирован мономер – бесцветное вещество, сладкого вкуса, смешивается с этиловым спиртом, диэтиловым эфиром, хлороформом, не растворяется в воде.

В начале полимеризация мономеров проводилась в присутствии эмульгаторов ОП-10, ОС-, Е-30, АППК (0,2-2,0 масс. %) в водной фазе и при следующих других условиях: температура 343 К, концентрации ДАК 11,6 на 10 в минус 3 степени моль/л соотношении мономера и воды 1 к 3. Результаты исследования представлены на рисунке 1.

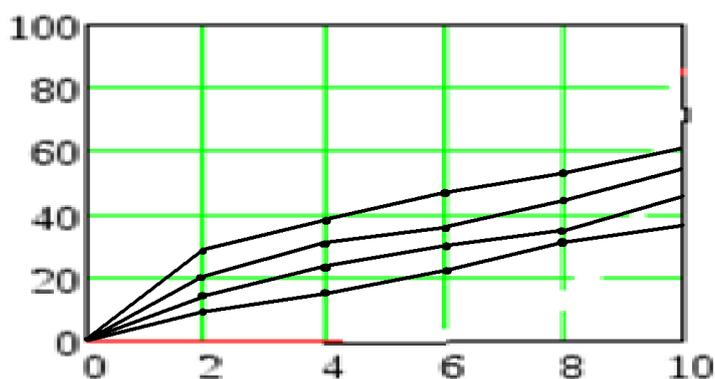


Рис.1 Кинетика химически инициированной эмульсионной полимеризации МАЭМПЭЭК при различных концентрациях АППК в водной фазе масс. %: 1-0,2; 2-0,5; 3-1,0; 4-2,0 соотношение мономеров и водной фазы 1 к 3, (ДАК) – 11,6 на 10 в минус 3 степени моль/л, $T=343$ К.

Как известно, теория И.В.Елисеева, эмульсионная полимеризация сначала идет в мицеллах, которые в дальнейшем превращаются и повышение скорости процессов прежде всего объясняется замедлением скорости обрыва растущих цепей из-за их значительной изолированности в результате протекания реакции в вышеназванных частицах. В то же время с возрастанием концентрации АППК симбатно повышается выход полимеров и соответственно возрастает скорость процессов. Так, например, при продолжительности реакции в 2 часа с увеличением концентрации АППК от 0,2 до 2,0 масс. % в водной фазе скорость образования ПМАЭМЛЭК растет соответственно в пределах 15,0-17,5 %/час. Это обусловлено повышением первоначального числа мицелл, а затем и количества латексных частиц.

Кинетические кривые, в отличие от таковых для других методов проведения реакции, в некоторой степени имеют S-образный вид, что аналогично с таким в случае гетерофазной полимеризации мономеров.

Однако, как уже отмечалось, образующиеся полимеры из использованных соединений хорошо растворяются в своих мономеров, т.е. процессы осуществляются в гомогенных условиях. Такой аномальный случай, по теории В.А.Кабанова, С.Г.Мацояна, очевидно связан со следующим: по-видимому, из-за протекания полимеризации сначала в отдельных мицеллах, а далее в латексных частицах, подвижность растущих макрорадикалов ограничена и поэтому вероятность обрыва цепей в результате взаимодействия двух таких радикалов значительно снижается. В то же время благодаря непрерывному поступлению мономера из капель эмульсии в реакционную зону скорость роста цепи будет оставаться достаточно высокой. Наблюдаемое некоторое замедление образования полимеров в конце процесса объясняется

уменьшением общего количества мономера в системе. Совокупность всех этих факторов приводит к S-образности кинетических кривых.

Зависимость скорости эмульсионной полимеризации мономеров от концентрации, АППК, Е-30 ОП-10 и ОС-20 имеет прямолинейный вид (рис.2). Из наклона приведенных прямых найдены значения m , которые для полимеризации МАЭМПЭК соответственно равны: АППК - 0,26, Е-30 – 0,25, ОП-10 – 0,23, ОС-20 – 0,24 и данные показатели соответствуют теории многих таких ученых как В.Кабанов, А.Елисеев, А.Мацоян и Х.Н.Багдасарян, изучавшими процессы полимеризации. Такие пониженные значения и являются обычными для полимеризации виниловых мономеров в присутствии большинства эмульгаторов и свидетельствует об их преимущественном участии в процессе образования мицелл (1,2,3).

При прочих равных условиях, по мере возрастания концентрации полимеров для всех взятых мономеров, что как и в случае вышеприведенных процессов, обусловлено, в основном, увеличением скорости инициирования.

Из зависимости скорости полимеризации от концентрации ДАК (рис.5) найдены величины, которые для МАЭМПЭК равны 0,58; 0,57; 0,61 и 0,62 соответственно.

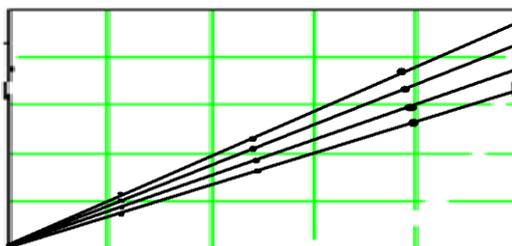


Рис.2 Зависимость скорости эмульсионной полимеризации от концентрации.

Некоторые завышенные значения n вероятно связаны с вышеотмеченной специфичностью процесса эмульсионной полимеризации изученных мономеров и прежде всего возможностью протекания передачи цепи на молекулы эмульгатора. Аналогичное предположение высказывалось и при изучении полимеризации виниловых и некоторых других мономеров в эмульсии (1,2,3).

Влияние температуры на образование полимеров аналогично с предыдущими процессами (рис.5). При этом также в некоторой степени сохраняется S-образность кинетических кривых. Е-реакции для мономеров МАЭМПЭК соответственно равны 52,6 кДж/моль. Установленные более

высокие значения E , например, по сравнению с полимеризацией ацетиленовых мономеров в суспензии, по-видимому, объясняются протеканием при этом реакции в мицеллах и латексных частицах.

Таким образом, химически инициированная полимеризация изученных ацетиленовых мономеров описывается нижеследующими уравнениями:

$$W = \{I\}^{0,55} * \{OP-10\}^{0,23}$$

$$W = \{I\}^{0,38} * \{OC-20\}^{0,24}$$

$$W = \{I\}^{0,56} * \{APPK\}^{0,26}$$

$$W = \{I\}^{0,60} * \{E-30\}^{0,25}$$

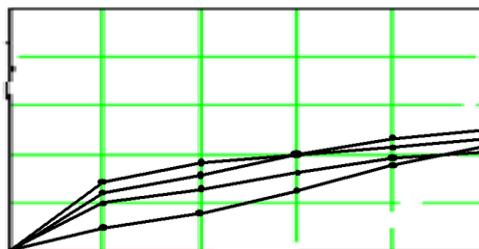


Рис.4 Зависимость скорости эмульсионной полимеризации мономера от концентрации инициатора ($T=343$ К, $(APPK)=0,3\%$; 5,8 на 10 в минус 3 степени; 3-17,4 на 10 в минус 3 степени).

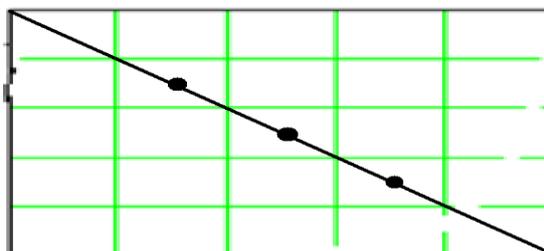


Рис.5 Зависимость скорости эмульсионной полимеризации мономера от обратной температуры (ПМАЭМПЭК).

При исследовании работы подробно исследовались структура синтезированных полимерных продуктов, а также такие наиболее характерные их свойства как растворимость, характеристическая вязкость растворов (η), плотность, термомеханика, термическая и термоокислительная деструкция.

Полученные гомополимеры в эмульсионной системе представляют собой порошки белого цвета. В ИК и ПМР- спектрах исходный мономер наряду с другими полосами имеет пики, относящиеся к $C=C$ и $-C=C-$ связям. В то же время в таких спектрах всех образцов полимеров отсутствуют полосы, характерные для $C=C$ связи, а таковые указывающие на наличие $C=C$ связи проявляются в соответствующих областях, что еще раз подтверждает

вышесказанное предположение о преимущественном протекании процессов полимеризации за счет винильной группы использованных мономеров.

Значительно большие значения (η) имеют растворы полимеров, полученных химически инициированной эмульсионной полимеризацией в присутствии ОП-10, ОС-20, Е-20, АППК, при соотношении мономеров и воды в пропорции 1 к 3 (таблица № 1).

Зависимость (n) растворов полимеров от концентрации эмульгаторов

Концентрация эмульгаторов	Характеристическая вязкость			
	ОП-10	ОС-20	Е-30	АППК
Масс, %				
0,2	1,71	1,63	1,80	2,0
0,3	1,52	1,45	1,50	1,50
1,0	1,23	1,06	1,21	1,50
2,0	0,70	0,80	0,90	1,0

Этого можно было ожидать, поскольку при такой полимеризации местные перегревы предотвращаются водной фазой и в результате чего синтезируемые полимеры характеризуются повышенной молекулярной массой (). Снижение же величины (n) по мере возрастания содержания ОП-10 концентрации эмульгаторов в водной фазе обусловлено усилением реакции передачи цепи на его молекулы.

Как в случае ОП-10, с возрастанием содержания другого эмульгатора – АППК также уменьшается (n) растворов полимеров. Однако, при этом в сравнимых условиях значения вязкости заметно больше, чем в присутствии ОП-20. Кроме того, и изменение (n) в зависимости от концентрации эмульгатора оказалось более равномерным. Следует отметить, что аналогичное повышение величин (n) и соответственно мм имели образцы поливинилфторида, полученные с использованием фторсодержащих эмульгаторов (). Это прежде всего связано с протеканием в меньшей степени передачи цепи на молекулы таких соединений нежели например на ОП-10, из-за их относительно высокой химической устойчивости.

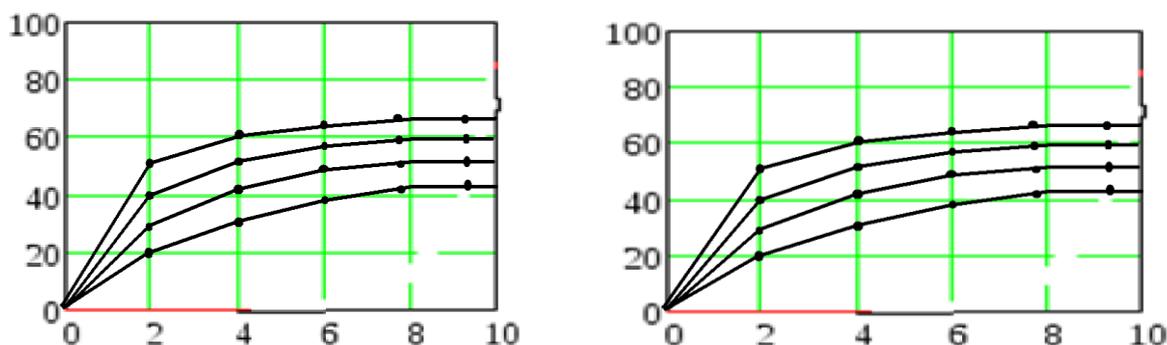
Синтезирование полимера также изучено термомеханической, термической и термоокислительной реструкцией.

В отличие от суспензионных полимеров все образцы, синтезированные эмульсионным методом, как в присутствии ОП-10, так и АППК, имеют определенные зафиксированные $T_{ст}$ и $T_{т}$, что вероятно, свидетельствует об их меньшей разветвленности. Кроме того, термомеханические кривые, независимо от способа инициирования полимеризации при получении

изученных полимеров, близки друг к другу. Поэтому вполне можно предположить, что наблюдаемая полная текучесть полимеров, в основном обусловлена защитным эффектом водной фазы и протеканием полимеризации в микроколлоидных объектах – в мицеллах, а затем и в латексных частицах.

Одной из важных характеристик полимеров является их устойчивость к температурным воздействиям (). Исходя из этого подробно изучалась термостабильность синтезированных образцов полимеров как в вакууме, так и на воздухе при температурах 423 К и продолжительности прогрева до 10 часов.

Однако, как следует из приведенных данных, образцы, полученные с использованием ОП-10, более восприимчивы к действию температуры, чем продукты, синтезированные в присутствии АППК. Так, максимальная потеря в массе в отсутствие воздуха для ПМАЭМПЭК, в первом случае составляет 22,6; 24,4; 28,6 и 32,3 %. Исходя из этих данных можно предположить, что такая закономерность, в основном, связана с вышеотмеченной повышенной хемотермостабильностью АППК по сравнению с другими нефторсодержащими эмульгаторами.



Зависимость кинетики термической (а) и термоокислительной (в) деструкции при (550 К) полученных в эмульсии, концентрации эмульгаторов 1. ОП-10, 2. ОС-20, 3. Е-20, 4. АППК (0,5 масс. %).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Назаров И.Н. «Производные виниацетилена».
2. Кабонов В.А., «Комплексная радикальная полимеризация», Москва, Наука, 1989 г., стр. 253.
3. Моцоян С.Г., «Изучение радикальной полимеризации диметилвинилэтинил карбинола и его эфиров», Известия АН Армянской ССР, 1963 г., т. 16, №2, стр. 159-182.
4. Елисеева В.И., «Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности», Москва, Химия, 1976 г., стр. 242.

5. Гладышев Г.В., «Полимеризация виниловых мономеров», Алма-ата, 1964 г.
6. Модарский С., «Термическое разложение органических полимеров», Мир, 1967 г.