



**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**

<b><u>ТАХРИР ХАЙЪАТИ</u></b>	<b><u>ТАҲРИРИЯТ АЪЗОЛАРИ</u></b>
<p><b>Бош муҳаррир –</b> У.О.Худанов т.ф.н., доц.</p> <p><b>Бош муҳаррир ёрдамчиси-Д.К.Мурадова,</b> PhD, доц.</p> <p><b>Масъул котиб-</b> Д.К.Мурадова</p>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Худанов У.О. – ЖДПИ Табиий фанлар факултети декани, т.ф.н., доц.</li> <li>2. Шылова О.А.-д.х.н., профессор Института химии силикатов им. И.В. Гребенщикова Российской академии наук (ИХС РАН)</li> <li>3. Маркевич М.И.-ф.ф.д. проф Белорусия ФА</li> <li>4. Elbert de Josselin de Jong- профессор, Niderlandiya</li> <li>5. Кодиров Т- ТТЕСИ к.ф.д, профессор</li> <li>6. Абдурахмонов Э – СамДУ к.ф.д., профессор</li> <li>7. Сманова З.А,-ЎзМУ к.ф.д., профессор</li> <li>8. Султонов М-ЖДПИ к.ф.д,доц</li> <li>9. Яхшиева З- ЖДПИ к.ф.д, проф.в.б.</li> <li>10. Рахмонкулов У- ЖДПИ б.ф.д., проф.</li> <li>11. Мавлонов Х- ЖДПИ б.ф.д., проф</li> <li>12. Муродов К-СамДУ к.ф.н., доц.</li> <li>13. Абдурахмонов Ғ- ЎзМУ фалсафа фанлари доктори (кимё бўйича) (PhD), доц</li> <li>14. Хакимов К – ЖДПИ г.ф.н., доц.</li> <li>15. Азимова Д- ЖДПИ фалсафа фанлари доктори (биология бўйича) (PhD), доц</li> <li>16. Юнусова Зебо – ЖДПИ к.ф.н., доц.</li> <li>17. Гудалов М- ЖДПИ фалсафа фанлари доктори (география фанлари бўйича) (PhD)</li> <li>18. Мухаммедов О- ЖДПИ г.ф.н., доц</li> <li>19. Хамраева Н- ЖДПИ фалсафа фанлари доктори (биология фанлари бўйича) (PhD)</li> <li>20. Рашидова К- ЖДПИ фалсафа фанлари доктори (кимё бўйича) (PhD), доц</li> <li>21. Мурадова Д- ЖДПИ фалсафа фанлари доктори (кимё фанлари бўйича) (PhD), доц</li> </ol>
<p><b>Муассис-Жиззах давлат педагогика институти</b></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)

УДК:541.64.542.952

## ЭМУЛЬСИОННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ЭФИРОВ АКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ С ДИЭТИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА В ПРИСУТВИИ ЭМУЛЬГАТОРОВ

*Шарипов Шавкат Рахманович - кандидат химических наук, доцент,*

*Шарифов Гуломжон Набиевич- преподаватель,*

**Джиззакский государственный педагогический институт**

[sharifov-gulom@mail.ru](mailto:sharifov-gulom@mail.ru)

*Насимов Хасан Муродович - кандидат химических наук, доцент,*

**Самаркандский Государственный университет**

**Аннотация.** Изучена закономерность радикального химического инициирования эмульсионной полимеризации акрилового 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.

**Ключевые слова:** мономер, инициирование, хлорангидрит метакриловой кислоты, термостойкость, триэтиламин, гель-эффект, метакрилового эфира диэтилэтинилкарбинола, эмульгатор, эмульсионная система.

**Abstract.** The regularity of the chemical initiation of ethacididimethylethylethynylate 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.** Полимеризация виниловых мономеров в среде водных растворов эмульгаторов является одним из наиболее широко используемых методов синтеза ряда полимеров [1,2]. Она, обладая всеми выше отмеченными преимуществами суспензионной полимеризации по сравнению с проведениями реакции в массе и растворе имеет также специфические достоинства как получение тонкодисперсных полимеров с более высокой молекулярной массой и относительно узким молекулярно-массовым распределением [2,3]. Кроме того, в отдельных случаях латексы, образующиеся при эмульсионной полимеризации, находят самостоятельное применение, что позволяет, в свою очередь, исключить такие трудоемкие стадии процесса как выделение, очистка

и сушка полимерных продуктов и регенерация растворителя [3,4]. Как нам известно, на сегодняшний день очень развита промышленность полимеризация виниловых мономеров в среде растворов эмульгаторов является одним из наиболее широко используемых методы синтеза ацетилена, этилена и пропилена из местного сырья некоторых крупнотоннажных полимеров [1].

Поэтому требуется дополнительное изучение теоретических и экспериментальных основ получения мономеров и превращения их в полимеры.

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 полимеризация ацетиленовых мономеров в присутствии неионных эмульгаторов ОП-10 и ОС-20, а также анионных эмульгаторов Е-30 и АППК [4,5,6].

При выборе данных веществ, прежде всего, исходили из их принадлежности к разным классов эмульгаторов и суспенгаторов органический соединений, широкой доступности и дешевизны реагентов, химической чувствительности, нерастворимости в водной среде исходных мономеров, возможности очистки от примесей и ряда других факторов.

Исходный мономер акрилового эфира диэтилэтинилкарбинола (АЭДЭЭК) получали прямым взаимодействием диэтилэтинилкарбинола с хлорангидридом акриловой 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;  $T_{\text{кип}}=320\pm 10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $d_{20}=0,9543$ ;  $n=1,5637$ ;  $R_{\text{найд.}}=46,30$ .  $R_{\text{выч.}}=46,41$ .

Полученный мономер АЭДЭЭК был изучен методами ИК-спектроскопия, показавшего частоты валентного колебаний с низкой интенсивностью характерных для тройной связи ( $\text{C}\equiv\text{C}$ ) в области 2100-2300  $\text{cm}^{-1}$ , и по виниловой связи 1670-1780  $\text{cm}^{-1}$

Исходя из этого и в соответствии с выше поставленными задачами в данном разделе работы подробно исследовалась эмульсионная полимеризация

синтезированных ацетиленовых мономеров(АЭДЭЭК) с использованием в качестве эмульгатора АППК (продукт конденсации 10-12молей окиси этилена со смесью моно-и диалкилфенолов с алкильными остатками, содержащими 8-10 атомов углерода)[5,6].

**Обсуждение результатов.** Условия полимеризации мономеров были следующие: сначала полимеризация проводилась в присутствии различных количеств АППК (0.2-2.0 масс.%). В водной фазе и при следующих других условиях, концентрация 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 на рисунке [1,4,8].

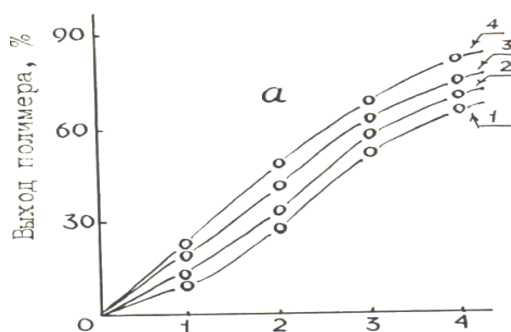


Рис.-1. Кинетика химически инициированной

эмульсионной полимеризации МАЭДЭЭК при различных соотношениях мономера и водной фазы: 1- 1:1, 2- 1:3, 3- 1:5, 4- 1:6, [ДАК] =  $11,6 \cdot 10^{-3}$  моль/л, [АППК] = 0,5 масс.%, T = 343К.

Как следует из эксперимента 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 полимеризацию.

Кроме того, при эмульсионной полимеризации изученных мономеров, как и в случае других виниловых соединений, очевидно, сначала на поверхности капель 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. Кинетические кривые, в отличие от таковых для других методов проведения реакции, в некоторой степени имеют S-образный вид, что аналогично случаю гетерофазной полимеризации мономера [6,7]. Однако, по-видимому, из-за протекания полимеризация сначала в отдельных мицеллах, а далее в латексных частицах подвижность растущих макрорадикалов ограничена 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. Зависимость скорости эмульсионной полимеризации мономеров от концентрации АППК имеет прямолинейный вид. Из экспериментальных данных найдены значения  $n$ , которые для полимеризации АЭДМЭК, АЭМЭЭК, АЭЭЦГ и АЭД, соответственно равны 0,20; 0,26; 0,23 и 0,22. Такие пониженные значения  $n$  являются обычными для полимеризации виниловых мономеров в присутствии большинства эмульгаторов и свидетельствуют об их преимущественном участии в процессе образования мицелл [6,7].

Из зависимости скорости полимеризации от концентрации ДАК найдены величины  $n$ , которые для полимеризации АЭДМЭК, АЭМЭЭК, АЭЭЦГ и АЭД соответственно равны 0.57; 0.60; 0.67 и 0.64.

Таким образом, химически инициированная эмульсионная полимеризация ацетиленовых мономеров описывается следующими уравнениями:

$$\begin{aligned} \text{АЭДМЭК } w &= [J]^{0,50} [\text{АППК}]^{0,30}, \text{ АЭДЭЭКли } W = [J]^{0,52} [\text{АППК}]^{0,27}, \\ \text{АЭМЭЭК } w &= [J]^{0,54} [\text{АППК}]^{0,26}, \text{ АЭЭЦГ } W = [J]^{0,55} [\text{АППК}]^{0,23}. \end{aligned}$$

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, следует, что с возрастанием температуры во всех случаях образование полимеров

увеличивается, что связано, в основном, с повышением скорости инициирования и роста цепи [7,8].

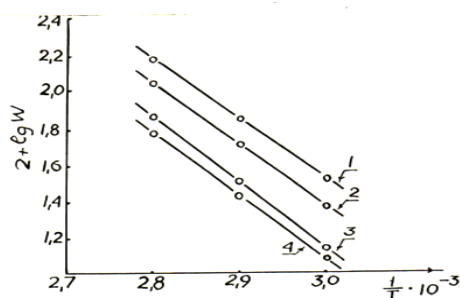


Рис-2. Зависимость скорости химически инициированной эмульсионной полимеризации мономеров от обратной температуры:

1-АЭДМЭК, 2-АЭДЭЭК, 3-АЭМЭЭК, 4-АЭЭЦГ.

На основе полученных результатов рассчитана  $E$  и ее значения для полимеризации АЭДМЭК, АЭМЭЭК, АЭДЭЭК и АЭЭЦГ, соответственно равные 50.6; 55.2; 41.8 и 47.2 кДж/моль. Из приведенных данных видно, что найденные значения  $E$  значительно меньше, чем таковые для 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 [9,10] с возрастанием концентрации инициатора увеличивается выход радикалов из компонентов исходной реакционной смеси и, соответственно, повышается скорость реакции инициирования. При этом, очевидно, на процесс инициирования в сущиеся под действием инициатора, в накапливаемом полимере.

Установлено, что выход целевого продукта зависит как от температуры, так и от концентрации инициаторов. Скорость процесса зависит от концентрации инициатора в степени 0,56. Величина энергии активации равна 32, кДж/мол.

Эти данные свидетельствуют о том, что радикальная полимеризация АЭДЭЭК в эмульсионной среде протекает по свободно радикальному механизму, преимущественно с бимолекулярным обрывом растущих цепей.





Рис.3.Термомеханические кривые образцов ПАЭДМЭК(1), ПАЭДЭЭК(2), ПАМЭЭК(3), ПАЭЭЦГ, полученных в эмульсии при АППК =1.0 масс.%концентрация (ДАК)= $11.6 \cdot 10^{-3}$ моль.л.

На рисунке 3 приведены термомеханические кривые ПАЭДМЭК(1), ПАЭДЭЭК(2), ПАМЭЭК(3), ПАЭЭЦГ, полученных химическим методом в идентичных условиях в массе, а также в среде н-гептана, н-диоксана и ЧХУ, а также в эмульсии и суспензии получения полимеров. Из этого рисунка следует, что почти все изученные полимеры имеют соответствующие температуры стеклования ( $T_{ст.}$ ) и текучести( $T_T$ ).

Они особенно ярко проявляются у ПАЭДМЭК(1), ПАЭДЭЭК(2), ПАМЭЭК(3), ПАЭЭЦГ вероятно, благодаря малой сшитости из-за значительной сложности их структуры.

В то же время у образцов вышеприведенных полимеров, синтезированных в эмульсии как с химическим инициированием, так и радиационным методом, термомеханические кривые изменяются не равномерно и они не всегда имеют чёткие  $T_{ст.}$  и  $T_T$ . Кроме того, термомеханические кривые, в зависимости от способа инициирования полимеризации при получении изученных полимеров, близки друг к другу. Поэтому вполне можно предположить, что это обусловлено защитным эффектом водной фазы и протеканием полимеризации в микроколлоидных объектах в мицеллах, а затем и в латексных частицах [8,9,10].

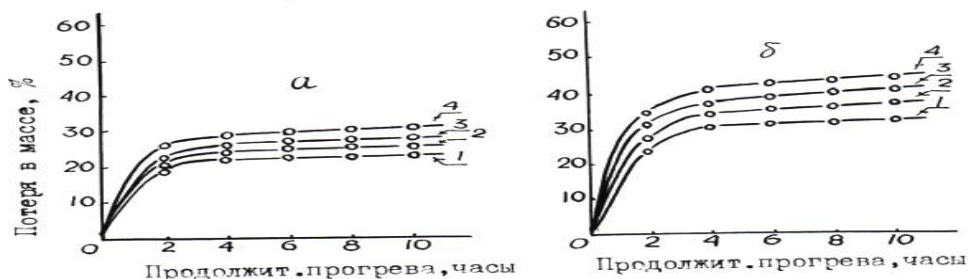


Рис-4. Кинетика ( а) термической и (б) термоокислительной деструкции (при 523К) образцов 1-ПАЭМЭЭК., 2- ПАДЭЭК полученных в суспензии при [АППК.] =1,0 МАСС.% [ДАК]= $11,6 \cdot 10^{-3}$ моль/л

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 и в воздухе при температурах 500К и продолжительности прогрева до 10 часов. На рисунке приведены данные по термической и термоокислительной деструкции вышеприведенных полимеров, полученных химическим методом из соответствующих мономеров в эмульсии (мономер:АППК:ДАК), (0.5:0.5:0.5). Как видно, образцы, синтезированные в эмульсии, оказались более термостойкими, чем таковые в присутствии в органическом растворителе. Это, очевидно, связано с меньшей ММ полимеров, во втором случае из-за значительности обрыва цепи как перечными радикалами из растворителя, так и в результате передачи цепи на его молекулы. [9,10 ,11,12].

Таким образом, в результате систематических исследований синтеза и полимеризации четыре новых мономеров –эфиров метакриловой кислоты с соответствующими ацетиленовыми спиртами выяснены наиболее характерные закономерности оптимальные условия их протекания.Изучение свойств полученных полимерных продуктов показало, что они изменяются в весьма широких пределах в зависимости от способа полимеризации.На них особенно повышенное действие оказывает присутствие в системе посторонних веществ – органических растворителей, воды, эмульгаторов, диспергаторовки полимеров. При этом одним из основных типов взаимодействия реакционной системы с приведенными соединениям является передача цепи на их молекулы, что свидетельствует о достаточной активности радикалов, образующихся из ацетиленовых мономеров.

Во всѣх мономеров, а также найденные значения ряда констант (П,М G и E)однозначно указывают на протекание цепному механизму с преимущественно бимолекулярным обрывом растущих цепей.

При этом,если считать, что возможность передачи цепи на молекулы исходных мономеров ,а также на образующиеся полимеры незначительна и поэтому их можно не учитывать, то осуществленные реакции в случае радиационной полимеризации под действием гамма лучей с самого начала свободные радикалы образуются из всѣх компонентов системы-мономера, добавляемых веществ(S) и образующегося полимера. Это и позволяет предложить общую схему для данных реакций:

1. Инцирование полимеризации  $M \rightarrow R_1^{\cdot}$ ,  $S \rightarrow R_2^{\cdot}$ , а в случае прививочной полимеризации  $ПВX \rightarrow R_3^{\cdot}$
2. Рост цепи  $R_1^{\cdot} + M \rightarrow R_p^{\cdot}$ ,  $R_2^{\cdot} + M \rightarrow R_p^{\cdot}$  б  $R_3^{\cdot} + M \rightarrow R_p^{\cdot}$

3. Бимолекулярный обрыв растущих цепей  $R_p^{\cdot} + R_p^{\cdot} \rightarrow \Pi$
4. Образование радикалов из накопившегося полимера  $\Pi \rightarrow R_4^{\cdot}$
5. Рост цепи за счет радикалов из накопившегося полимера  $R_4^{\cdot} \rightarrow R_p^{\cdot}$
6. Передача цепи на молекулы добавляемых веществ  $R_p^{\cdot} + S \rightarrow \Pi + R_2$
7. Обрыв растущих цепей первичными радикалами  $R_p^{\cdot} + R_1^{\cdot} \rightarrow \Pi$ ,  $R_p^{\cdot} + R_2^{\cdot} \rightarrow \Pi$ ,  $R_p^{\cdot} + R_3^{\cdot} \rightarrow \Pi$ ,  $R_p^{\cdot} + R_4^{\cdot} \rightarrow \Pi B$

В заключение необходимо подчеркнуть, что выше приведенные результаты проведенных исследований, а также многочисленные литературные материалы по полисопряженным полимерам [4,5,6,8] в определенной степени дают основание рекомендовать продукт полимеризации изученных мономеров использовать в качестве полупроводников, органических катализаторов, комплексо и структурообразователей, для получения самосшивающихся плёнок, волокон и покрытий. Кроме того, ряд образцов, полностью растворяются в органических растворителях, что дает возможность использовать их раствор как склеивающие средства.

Спектральные данные также показывают, что полимеризация идёт, в основном, за счет двойной связи мономера. Изучением растворимости, плотности, термо и термостойкости полученных полимеров показано, что эти свойства поли-МАЭДЭЖ зависят от условий его синтеза.

#### Список литературы:

1. Багдасарян Х.С. Теория радикальной полимеризации. – М. Наука. – 1966. – 300 с.
2. Кабанов В. А. Комплексная радикальная полимеризация. – М. Наука. – 1989. – 253 с.
3. Елисеева В.И., Иванчев С.С. Эмульсионная полимеризация и ее применение в промышленности. Москва: Химия – 1976.- 382 с.
4. Мацюян С.Г., Радикальная полимеризация винилэтинилкарбинолов. - Изд.АН Арм, ССР. Химические науки, -1963.-Т16.-№5.-С558-561.
5. Рашидова С.Ш. Исследование кинетики полимеризации пропаргиловых эфиров ненасыщенных кислот // ДАН. СССР.-1971.- №9.- С. 52-54.
6. Шарипов Ш.Р. Исследование процесса образования акрилового и метакрилового эфиров на основе ацетиленовых спиртов / В сб.: Научные труды ТашГУ.-1988.-С.92-94.
7. Гладышев Г.Н. Полимеризация виниловых мономеров. - Алма-Ата.: АН.Каз.ССР, 1964. -241 с..

8. Шарипов Ш.Р. Радиальная полимеризация метакрилового эфира диметилэтинилкарбинола в растворе // Тез. докл. межд. научн.-практ. конф. Химия и экология зоны Сибири и Урала – Иркутск, 1989.-С.23.
9. Coffman D.D. Полимеризация винилацетиленовых углеводов // J. Amtr. Chem. Soc., 1978, -V.57. P.1955-1959.
10. Шанторович С. и др. Кинетика полимеризации углеводов с сопряженной связью // Высокомолекул.соед.-1961.-Т.3.-№10.- С.1495-1498.
11. Шостоковский М.И. и др. Строение продуктов свободнорадикальной полимеризации диметилдивинилэтинилкарбинола и некоторых его эфиров // ЖОХ.-1968.Т.10А.-№3-С.2366-2371.
12. Рашидова С.Ш. Полимеризация пропаргиловых эфиров 1,2-ненасыщенных кислот в растворе // Узб. хми. ж.-1973.-№3-С.61