

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

МАХКАМОВА ЛАТОФАТ ҚОБИЛ ҚИЗИ

**АКРИЛОНИТРИЛНИНГ ЯНГИ ХОСИЛАЛАРИНИ ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2023

Фалсафа доктори (PhD) диссертацияси автореферати мундарижаси
Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
Content of the dissertation abstract of doctor of philosophy (PhD)

Махкамова Латофат Қобил қизи Акрилонитрилнинг янги ҳосилаларини олиш технологияси.....	3
Махкамова Латофат Кобил кизи Технология получения новых производных акрилонитрила.....	21
Makhkamova Latofat Kobil qizi Technology for obtaining new acrylonitrile derivatives.....	41
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works	44

**ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ
ХУЗУРИДАГИ ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
DSc. 03/30.12.2019.Т.04.01 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ**

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

МАХКАМОВА ЛАТОФАТ ҚОБИЛ ҚИЗИ

**АКРИЛОНИТРИЛНИНГ ЯНГИ ХОСИЛАЛАРИНИ ОЛИШ
ТЕХНОЛОГИЯСИ**

02.00.14 - Органик моддалар ва улар асосидаги материаллар технологияси

**ТЕХНИКА ФАНЛАРИ БЎЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Тошкент - 2023

**Техника фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси мавзуси
Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясида В2020.2.PhD/Т1726 рақам
билан рўйхатга олинган**

Диссертация Тошкент кимё-технология институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (ўзбек, рус, инглиз (резюме)) Илмий кенгаш веб-саҳифаси (ik-kimyo.nuu.uz) ҳамда «Ziynet» Ахборот-таълим порталига (www.ziynet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Муталов Шухрат Ахмаджонович,
кимё фанлари доктори, профессор

Расмий оппонентлар:

Тешабаева Элмира Убайдуллаевна,
техника фанлари доктори, профессор

Мухитдинов Баходир Фахриддинович,
кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Фарғона Политехника институти

Диссертация ҳимояси Тошкент кимё-технология институти ҳузуридаги DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 рақамли Илмий Кенгашнинг «__» _____ 2023 йил соат «__» даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 100011, Тошкент ш., Шайхонтохур тумани, А.Навоий кўчаси, 32-уй. Тел.: (99871)244-79-20, факс: (99871) 244-79-17, e-mail: tkti_info@edu.uz.). Тошкент кимё-технология институти Маъмурий биноси, 2-қават, анжуманлар зали).

Диссертация билан Тошкент кимё-технология институти Ахборот-ресурс марказида танишиш мумкин (___ рақам билан рўйхатга олинган). Манзил: (100011, Тошкент ш., Шайхонтохур тумани, А.Навоий кўч.32. Тел.: (99871) 244-79-20).

Диссертация автореферати 2023 йил «__» _____ куни тарқатилди.
(2023 йил «__» _____ даги № ___ рақамли реестр баённомаси).

С.М. Туробжонов

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш раиси,
т.ф.д., профессор

Х.И. Кадиров

Илмий даражалар берувчи
илмий кенгаш котиби,
т.ф.д., профессор

Г. Рахмонбердиев

Илмий даражалар берувчи илмий
кенгаш қошидаги илмий семинар
раиси к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурияти. Жаҳонда акрилонитрил асосида олинган сополимер маҳсулотлардан тўқимачилик, қурилиш, қишлоқ хўжалиги, тиббиёт, фармацевтика саноатида фойдаланиш йилдан йилга ошиб бормоқда. Акрилонитрил асосида олинган сополимерлардан каучуклар, пластмассалар, пластификаторлар, кимёвий толалар сифатида фойдаланилади. Акрилонитрилнинг полимерлари ва сополимерларини синтез қилишнинг янги усулларини ишлаб чиқиш долзарб аҳамият касб этмоқда.

Дунёда акрилонитрил сополимерларини синтез қилиш, улар асосида кимёвий толалар, органик моддалар, пластмасса материаллари, пластификаторлар ишлаб чиқаришга қаратилган илмий изланишлар олиб борилмоқда. Бензо-, мой-, совуққа чидамлилиги ва бошқа қимматли хоссаларга эга бўлган акрилонитрил сополимерлари олишнинг экологик тоза ва иқтисодий тежамкор усулларини яратиш ва такомиллаштиришга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Шу муносабат билан, хусусан молекуляр массасини, гидрофиллиги ва ҳароратга чидамлилигини ошириш учун акрилонитрил сополимерларининг мақбул таркибини ва уларнинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш алоҳида аҳамиятга эгадир.

Республикамизда акрилонитрилнинг янги полимер ҳосилаларини олишнинг такомиллашган технологияларини ишлаб чиқиш бўйича муайян илмий ва амалий натижаларга эришилмоқда. Республикада кимё саноатини модернизация қилиш, янги турдаги маҳсулотлар ишлаб чиқариш бўйича илмий-техник ишларни ривожлантириш, махсус хоссаларга эга янги полиакрилонитрил толалари олиш бўйича бир қатор тадқиқотлар олиб борилмоқда. Ўзбекистон Республикасини янада ривожлантириш бўйича Ҳаракатлар стратегиясида «юқори кўшимча қийматли тайёр маҳсулот ишлаб чиқаришни жадал ривожлантириш, янги турдаги полимер маҳсулотлари олиш учун янги ишлаб чиқариш қувватларини яратиш»¹ бўйича муҳим вазифалар белгилаб берилган. Бу борада «Ўзбекнефтгаз» АК билан биргаликда етакчи хорижий компаниялар иштирокида замонавий инновацион ишланмалардан фойдаланган акрилонитрил асосида бинар сополимерларни ишлаб чиқишнинг илғор технологияларини яратиш, маҳаллий хом ашёни қўллаш эвазига сополимерлар ассортиментини кенгайтириш муҳим аҳамият касб этади.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистон тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги, 2019 йил 3 апрелдаги ПҚ-4265-сон «Кимё саноатини янада ислоҳ қилиш ва унинг инвестициявий жозибадорлигини ошириш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2018 йил 17 январдаги ПҚ-3479-сон «Мамлакат иқтисодиётининг тармоқларини талаб юқори бўлган маҳсулот ва хом ашё турлари билан барқарор таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги, 2017 йил 23 августдаги ПҚ-3236-сон «2017 - 2021 йилларда кимё саноатини ривожлантириш дастури

¹Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60 «2022-2026 йилларга мўлжалланган янги Ўзбекистон тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги фармони

тўғрисида»ги фармон ва қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотларнинг республика фан ва технологияларини ривожлантиришнинг устувор йўналишларига мувофиқлиги. Мазкур тадқиқот фан ва техникасини ривожлантиришнинг VII. «Кимёвий технологиялар ва нанотехнология» устувор йўналишларига мувофиқ амалга оширилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Акрилонитрилнинг янги ҳосилаларини олиш технологияларини яратиш, олинган маҳсулотларнинг ҳоссаларини ўрганиш ва қўлланилиш соҳаларини аниқлаш бўйича кўплаб олимлар, жумладан J.A. Dena-Aguilar, J.G. Xaddlston, A.E. Visser, Нан Чжан, И.Е. Нифантиев, А.В. Шляхтин, Д.А. Леменовский, Е.М. Мовсумзоде, И.И. Сафиуллина, Н.Г. Строкова, О.К. Швецов, Д.А. Топчиев, Б.А. Медведев, Е.В. Черникова, З.А. Потеряева, А.В. Плуталова, М.А. Асқаров, А.Т. Жалилов, С.Ш. Рашидова, О.С. Максумова, Б.Т. Бобоев, И.А. Набиева, Д.В. Худоибердиева ва бошқалар илмий-тадқиқот ишлари олиб боришган.

Уларнинг тадқиқотлари бўйича акрилонитрилнинг бинар ва учлик сополимерларини синтез қилиш ва модификациялашнинг илмий асослари яратилган, акрилонитрил ва унинг ҳосилаларини со- ва полимерлаш учун тузилмалар яратилган, олинган олигомер ва полимерларнинг қўлланиш соҳалари аниқланган ва ишлаб чиқариш технологияларини такомиллаштириш тавсия этилган.

Шу билан бирга, акрилонитрилни полимерлаш ва сополимерлашнинг инновацион усулларини тадқиқ қилиш, бинар сополимерларини синтез қилишда содда, мономернинг табиатини, реакция муҳитини ва сополимернинг таркиби ўзгартириш имкони берувчи радикал жараёнларни ўрганиш, ҳосил бўлган полимер маҳсулотларининг тузилиши ва хусусиятларини бошқариш бўйича илмий тадқиқот ишлари олиб борилмоқда.

Диссертация мавзусининг диссертация бажарилган олий таълим муассасининг илмий-тадқиқот режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент кимё-технология институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг А-12-75 «Терига ишлов бериш учун биологик фаол моддаларни яратиш» (2015-2017 йй.) ва Ф7-04 «Шўртан-газ кимё мажмуаси оралик маҳсулотлари (суюқ олефинлар) асосида олинадиган фаол функционал бирикмаларнинг структураси ва хоссалари боғлиқлигини илмий асосларини яратиш» (2017-2020 йй.) мавзусидаги амалий ва фундаментал лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади акрилонитрилнинг янги бинар сополимерларини олиш усулларини ишлаб чиқиш ва уларнинг хоссаларини аниқлашдан иборат.

Тадқиқот вазифалари:

акрилонитрил билан 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат ва изогексилметаакрилатлар асосида бинар сополимерлар олиш ва уларни синтез қилиш усулларини ишлаб чиқиш;

сополимерларнинг таркибини, фаоллик константаларини, мономерлар бўйича реакция тартибларини ва сополимерланиш жараёнининг умумий фаолланиш энергиясини аниқлаш;

конверсиянинг юқори даражасида акрилонитрилнинг тола хосил қилувчи сополимерларини олиш;

синтез қилинган сополимерларнинг тузилишини, физик-кимёвий хоссаларини ва молекуляр массасини аниқлаш;

акрилонитрил ва 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат асосидаги сополимерлардан пластификаторлар олиш;

акрилонитрилнинг янги бинар сополимерлари ишлаб чиқариш технологияларини яратиш.

Тадқиқотнинг объектлари сифатида акрилонитрил, 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат ва 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат, изогексилметакрилат ва улар асосидаги сополимерлар олинган.

Тадқиқотнинг предмети акрилонитрил сополимерланиш жараёнлари ва сополимерлар ишлаб чиқариш технологияларини яратишдан иборат.

Тадқиқот усуллари. Диссертация ишида ИҚ-, ЯМР-, ПМР-спектроскопия, гел-хроматографияси, термогравиметрик таҳлил, шунингдек олинган тажрибавий маълумотларни статистик қайта ишлашнинг аналитик усулларида фойдаланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгиликлари қуйидагилардан иборат:

акрилонитрил билан 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат ва изогексилметакрилатлар асосида бинар сополимерлар синтез қилинган ва жараённинг мақбул шароитлари аниқланган;

сополимерларнинг таркиби, тузилиши ва табиати ҳамда уларнинг, олинган сополимер физик-механик хоссаларига таъсири аниқланган ҳамда полимерларнинг физик, кимёвий ва механик хосалари яхшиланиши исботланган;

акрилонитрил асосида олинган бинар сополимерлари термогравиметрик таҳлил қилинган ва иссиқбардошлилиги ортгани аниқланган;

синтез қилинган акрилонитрил сополимерлари асосида хўл усулда кимёвий толалар олинган ва полимер занжирига янги гидрофил ва гидрофоб гуруҳларининг киритилиши туфайли толаларнинг механик хусусиятларининг яхшиланиши аниқланган;

тўйинмаган гетероциклик ва алифатик эфирлар билан акрилонитрил асосида бинар сополимерлар олиш технологияси ишлаб чиқилган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

акрилонитрил ва 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат, изогексилметакрилатларнинг радикал сополимерланиш жараёни мақбул шароитлари аниқланган;

акрилонитрил ва 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат асосида цемент таркибига қўшилувчи пластификатор олиш технологияси ишлаб чиқилган;

акрилонитрил ва 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат, 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат ва изогексилметакрилатлар асосида олинган бинар сополимерлардан кимёвий тола олишнинг мақбул шароитлари аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги замонавий физик-механик текшириш усуллари: ИҚ, ¹НМР спектроскопияси, термик таҳлил, гел-киритиш хроматографияси ва бошқа усуллардан фойдаланиш билан исботланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти шундан иборатки, илк бор акрилонитрилнинг 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат, ҳамда изогексилметакрил эфири билан сополимерланиш реакциялари натижасида бинар сополимерлар олиш жараёнларининг мақбул шароитларини аниқланганлиги билан изоҳланади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти шундан иборатки, таркибида азот сақловчи гетероциклик, ҳамда алифатик акрилатлар ва акрилонитрил асосида сополимерлар олиш технологиясини такомиллаштириш, тола ҳосил қилувчи сополимерлардан кимёвий толалар, бетон аралашмаларига пластификатор, керамик массаларга структура ҳосил қилувчи сифатида фойдаланишга тавсия этишдан иборат.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши. Акрилонитрил ҳосилларини синтез қилиш ва олиш технологияси бўйича олинган илмий натижалар асосида:

акрилонитрил-1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат сополимери ишлаб чиқариш технологияси «УСКУНА СОЗЛАШ СЕРВИС» МЧЖнинг «амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («ЖИЗЗАХ ПЛАСТМАССА» аксиядорлик жамиятининг 2023 йил 14 мартдаги 07-03/072-сон маълумотнома). Натижада, цемент таркибига қўшилувчи бинар сополимер пластификатор олиш имконини берган;

1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат ва изогексил-метакрилатнинг радикал сополимерланиш технологияси «Фубер сиде-пласт» МЧЖнинг «амалиётга жорий этиш бўйича истиқболли ишланмалар рўйхати»га киритилган («ЖИЗЗАХ ПЛАСТМАССА» аксиядорлик жамиятининг 2023 йил 14 мартдаги 07-03/072-сон маълумотнома). Натижада, импорт қилинувчи структура ҳосил қилувчиларни маҳаллийлаштириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари маъруза кўринишида 6 та халқаро ва 9 та республика илмий-амалий анжуманларида муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича 21 та илмий иш чоп этилган. Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг асосий илмий натижаларини чоп этишга тавсия этилган журналларда 5 та илмий мақола, шу жумладан, 2 таси хорижий ва 3 таси республика журналларида нашр этилган.

Диссертациянинг тузилиши ва ҳажми. Диссертация таркиби кириш, 3 та боб, хулоса, фойдаланилган адабиётлар рўйхати ва иловалардан иборат. Диссертациянинг ҳажми 106 бетни ташкил этди.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазифалари, объект ва предметлари тавсифланган, Ўзбекистон Республикаси фан ва технологияларини ривожланишининг устувор йўналишларига мувофиқлиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий натижалари баён этилган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ва диссертация ишининг тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертацияни «**Акрилонитрил хосилаларини синтез қилиш, тадқиқ қилиш ва қўллашнинг замонавий ҳолати**» деб номланган биринчи бобида винил мономерлари билан акрилонитрил асосида сополимерларни олиш усуллари ва хусусиятлари, акрилонитрил асосида толаларнинг синтези, хусусиятлари ва ишлаб чиқарилиши, сомономер табиатининг акрилонитрил сополимерларнинг термик хусусиятларига таъсири диссертациялар ва нашр этилган илмий ишлар, адабий манбаларда олиб борилган тадқиқотлар ва бошқаларни таҳлил қилиш натижалари ҳақида умумий маълумот келтирилган.

Акрилонитрилнинг бинар сополимерлари синтези ва технологиясини такомиллаштириш, фойдаланиш соҳасини кенгайтириш бўйича дунёнинг ва Ўзбекистоннинг таниқли олимлари томонидан чоп этилган нуфузли илмий ишлар ва патентлар таҳлили берилган. Диссертация ишининг мақсад ва вазифалари келтирилган илмий адабиётлардан олинган маълумотлар асосида белгилаб олинган.

Диссертациянинг «**Дастлабки реагентларнинг хусусиятлари, синтез маҳсулотларини олиш ва ўрганиш усуллари**» деб номланган иккинчи боби тадқиқот объектларини танлаш ва уларни асослашга бағишланган. Хусусан, ушбу бобда тадқиқотларда ишлатиладиган моддалар ва ўрганиш объектларининг физик-кимёвий константалари, танланган тадқиқот усуллари яъни, ИҚ-спектроскопияси, термогравиметрик ва дифференциал термик таҳлил, ПМР спектроскопияси ва экспериментал таҳлил усуллари келтирилган.

Диссертациянинг учинчи боби «**Акрилонитрил хосилаларини олиш жараёнлари**» деб номланган. Акрилонитрил (АН) ва 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат (ХППАК), 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат (ХМПАК) асосида бинар сополимерлар олиш жараёни граваметрик усулда, органик эритувчилар муҳитида 30-50 °С хароратда радикал инициатор иштирокида олиб борилди. Эритувчилар сифатида сув, этанол, диметилформамид қўлланилди. Дастлабки мономерлар нисбатининг ҳосил бўлган сополимерлар таркибига таъсирини аниқлаш учун АН-ХППАК ва АН-ХМПАК

сополимерланиш жараёнлари мономер нисбатларининг кенг диапазоида амалга оширилди (1-жадвал).

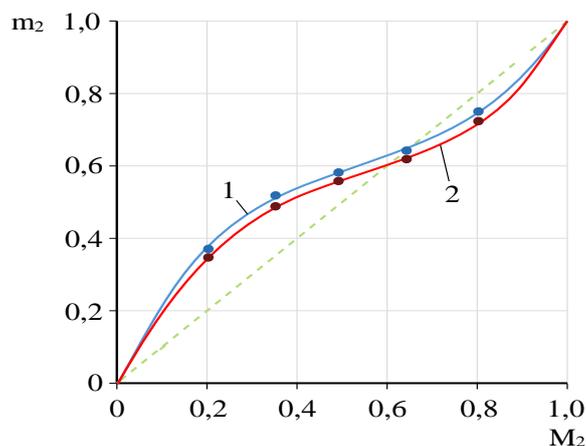
1-жадвалдан кўрииб турибдики, сополимерлардаги мономер бирликларининг нисбати уларнинг дастлабки аралашмадаги нисбатига тўғри келмайди. Нисбатдаги бу силжиш сомономерлар фаоллигидаги фарқ туфайли аниқланади.

1-жадвал

ХППАК, ХМПАК (M_1) ва АН (M_2) сополимерлар таркибининг дастлабки мономерлар нисбатига боғлиқлиги, ДМФА. $[ПА]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $t=40$ °С

Дастлабки нисбатлар, моль улуш		Хлор миқдори, %	Унум, %	Сополимер таркиби, моль улуш	
M_1	M_2			m_1	m_2
1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат - акрилонитрил					
0,20	0,80	3,35	3,4	0,24	0,76
0,35	0,65	5,40	4,5	0,36	0,64
0,50	0,50	6,36	5,9	0,42	0,58
0,65	0,35	8,20	7,0	0,54	0,46
0,80	0,20	9,60	8,1	0,63	0,37
1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат - акрилонитрил					
0,20	0,80	4,2	3,3	0,28	0,72
0,35	0,65	5,8	4,2	0,38	0,62
0,50	0,50	6,8	5,7	0,45	0,55
0,65	0,35	7,9	6,8	0,52	0,48
0,80	0,20	9,9	7,7	0,65	0,35

Сополимерлар таркибининг дастлабки аралашмадаги мономерлар нисбатига боғлиқлигига асосланиб, АН-ХППАК тизими учун сополимеризация константалари аниқланди (1-расм), улар ушбу тизимларнинг сополимеризацияси бўйича экспериментал маълумотлар асосида Файнман-Росс дифференциал тенгламасининг график ечими билан аниқланди (2-жадвал).



1-расм. ХППАК билан АН (1) ва ХМПАК билан АН(2) асосида олинган сополимерларнинг дастлабки реагентлар нисбатига боғлиқлик диаграммаси

2-жадвал маълумотларига кўра, сополимерланиш константалари r_1 , r_2 қийматлари иккала ҳолатда бирдан кичик, бу азеотроп шаклланишини кўрсатади.

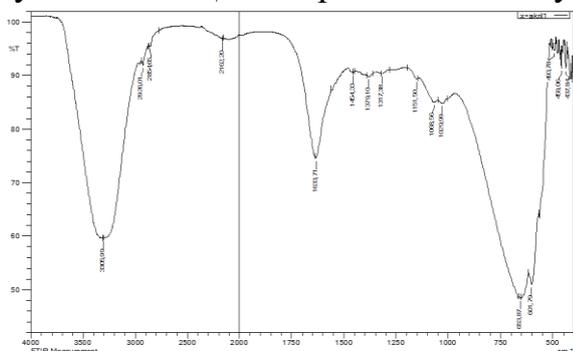
2-жадвал

АН-ХППАК и АН-ХМАК системасидаги сомономерларнинг нисбий реактивлигининг миқдорий қийматлари

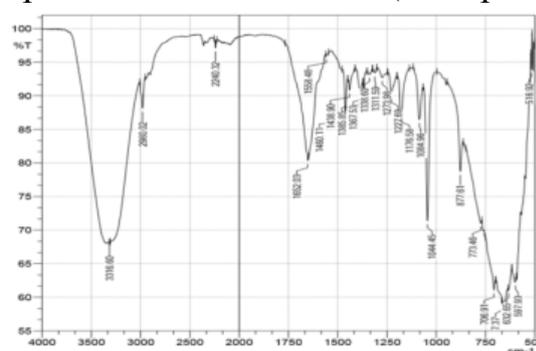
Системы	r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1 \cdot r_2$
АН-ХППАК	0,28	0,62	3,57	1,61	0,17
АН-ХМАК	0,25	0,80	4,0	1,25	0,20

Буни сополимерлар таркибининг диаграммаси ҳам тасдиқлайди, $r_1 < 1$ ва $r_2 < 1$ ҳолатига тўғри келади, бу иккала ўсаётган радикал ҳам ўзига қараганда «бошқа» мономер билан реакцияга киришишини кўрсатади. Сополимеризация константаларининг қиймати бирдан кичик: $r_1 \cdot r_2 = 0,17$ ва $0,20$, бу сополимерланиш пайтида мономерларнинг алмашинишини кўрсатади. Шу билан бирга $1/r_1 > 1/r_2$, иккала тизим учун ҳам амал қилади, бу ХППАК ва ХМАК радикаларининг акрилонитрилга нисбатан фаоллиги катталигини ва уларнинг ўз мономерига нисбатан камроқ фаоллигини кўрсатади.

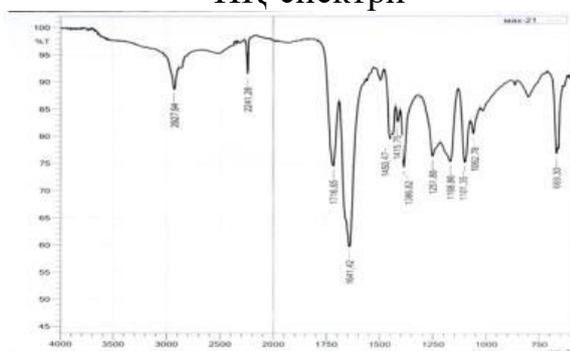
ХМПАК, ХППАК ва олинган сополимерларнинг кимёвий таркиби ва тузилиши ИҚ-спектроскопия маълумотлари билан тасдиқланди (2 - 5-расмлар).



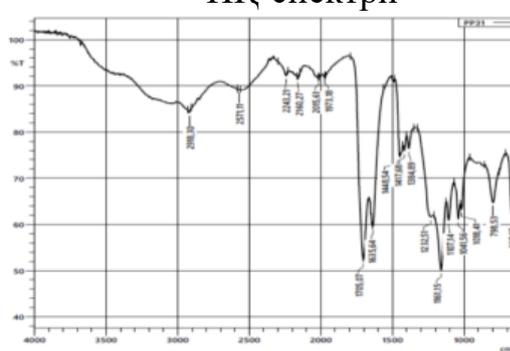
2-расм. ХМПАК гомополимерининг ИҚ-спектри



3-расм. ХППАК гомополимерининг ИҚ-спектри

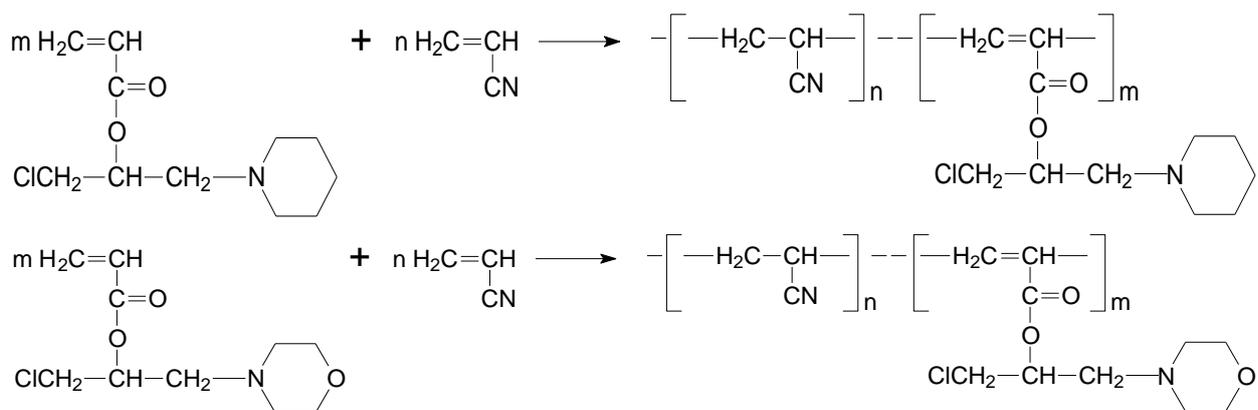


4-расм. АН- ХМПАК асосидаги сополимернинг ИҚ-спектри

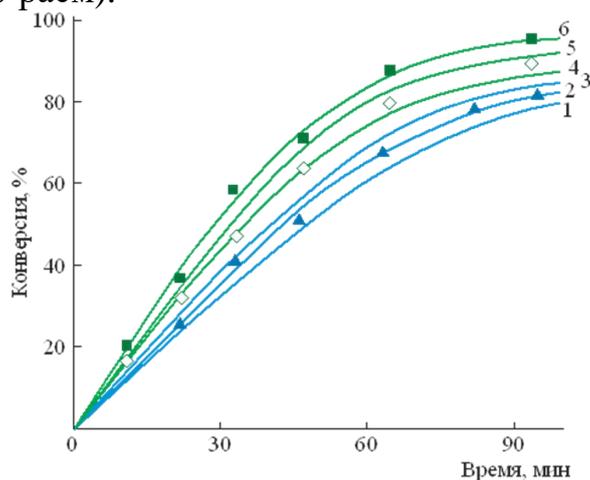


5-расм. АН-ХППАК асосидаги сополимернинг ИҚ-спектри

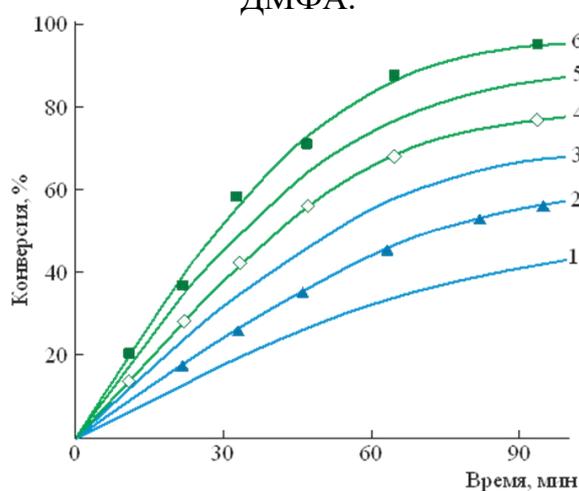
Шундай қилиб, ИҚ-спектрлари маълумотларига кўра АН билан ХППАК ва ХМПАК асосидаги сополимерларнинг тузилишини қуйидаги реакциялар билан ифодалаш мумкин:



Акрлонитрилнинг ушбу мономерлар билан бинар радикал сополимеризациясининг кинетик тадқиқотлари гравиметрик усулда амалга оширилди. Эритувчи табиатнинг сополимерланиш тезлигига таъсири ўрганилди ва қуйидаги эритувчилар серияси танланди: сув, этанол ва диметилформаид. (6-расм).



6-расм. Сополимерлар ҳосил бўлиш унумига реакция давомийлигини турли эритувчиларда таъсири (1,3,5-АН-ХМПАК; 2,4,6-АН-ХППАК), 1,2-сув; 3,4-этанол; 5,6-ДМФА.



7-расм. Сополимерлар ҳосил бўлиш унумига реакция давомийлигини турли ҳароратларда таъсири °С (1,3,5 - АН-ХМПАК; 2,4,6-АН-ХППАК) : 1,2-30; 3,4-40; 5,6-50

Расмдан кўриниб турибдики, акрлонитрилнинг билан ХМПАК ва ХППАК сополимерланиш тезлиги эритувчиларнинг қутблилиги ортиши билан ортади (ДМФ > этанол > сув).

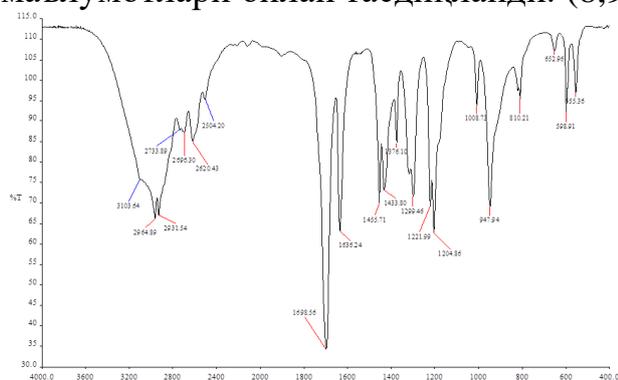
Акрилонитрил ва изогексилметакрил ефир билан сополимерланиш реакциясини ўрганиш. Изогексилметакрил ефирнинг акрилонитрил билан сополимеризацияси гравиметрик усул билан 50-70 °С ҳароратда ўрганилди.

3-жадвал

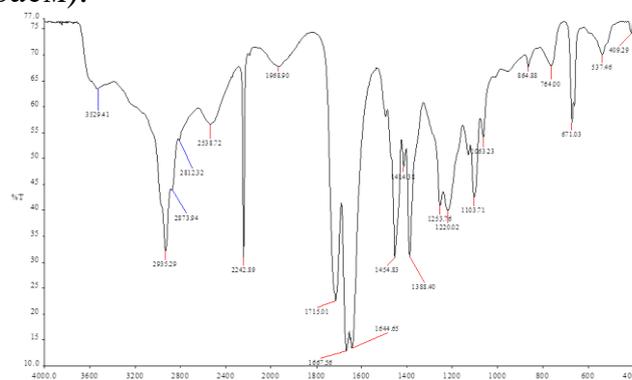
АН(M₁) ва ИГЕМАК (M₂)асосида олинган сополимерлар таркибини аралашмадаги дастлабки мономерлар нисбатига ДМФА муҳитида боғлиқлиги, [ДАК]=5·10⁻³ мол/л. T=60 °C

Дастлабки нисбат, моль улуш		Азот миқдори, %	Унум, %	Сополимер таркиби, моль улуш	
M ₁	M ₂			m ₁	m ₂
0,20	0,80	1,46	2,3	0,2230	0,7770
0,35	0,65	2,65	3,5	0,4221	0,5779
0,50	0,50	3,44	4,9	0,5320	0,4680
0,65	0,35	4,00	6,0	0,6370	0,3630
0,80	0,20	4,85	7,4	0,7725	0,2275

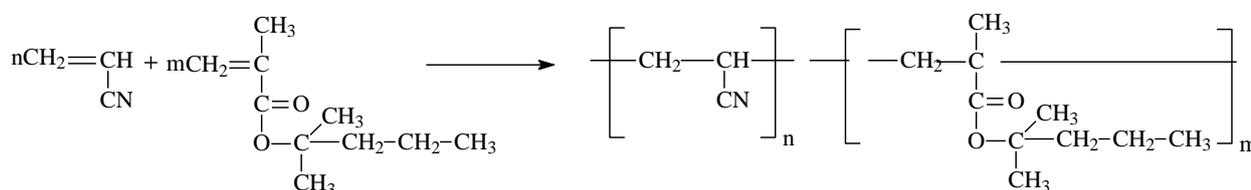
Олинган сополимерларнинг кимёвий тузилиши ИҚ-спектри маълумотлари билан тасдиқланди. (8,9-расм).



8-расм. Изогексилметакрилатнинг ИҚ-спектри



9-расм. АН-ИГМАК асосидаги сополимернинг ИҚ-спектри



Чуқур ўзгаришлар даражасида сополимерлар олиш. Тола олиш учун ишлатиладиган еритмасининг шаклланиши жараённинг анча чуқур босқичларида содир бўлади. Акрилонитрилнинг тола ҳосил қилувчи сополимерлари синтези АН-ХППАК, АН-ХМПАК, АН-ИГЭМАК лар асосида 40-60 °Сда диметилформаид муҳитида олиб борилди.

Жадвалдан кўриниб турибдики, сополимерлардаги мономер бирликларининг нисбати уларнинг дастлабки аралашмадаги нисбатларидан

фарқ қилади. Олинган натижалар шуни кўрсатдики, сополимерда ХМПАК миқдори 0,05 мол бўлганда сополимернинг унуми 95% гача етади.

7-жадвал

АН (M₁) билан ХППАК,ХМПАК,ИГЕМАК (M₂) асосида олинган сополимерларни дастлабки мономер аралашмаси таркибига боғлиқлиги, [ПА]=5·10⁻³ мол/л, T=40 °С, ДМФА

Моддалар нисбати, моль		Унум,%	Сополимер таркиби, моль	
M ₁	M ₂		m ₁	m ₂
0,95	0,05	95,0	0,87	0,13
0,97	0,03	86,0	0,90	0,10
АН-ХППАК				
0,95	0,05	89,0	0,86	0,13
0,97	0,03	82,0	0,90	0,10
АН-ИГЕМАК				
0,95	0,05	92,0	0,86	0,13
0,97	0,03	85,0	0,90	0,10

Синтез қилинган АН-ХППАК ва АН·ХМПАК толаларини ҳосил қилиш ҳўл, яъни сув-диметилформаид усули ёрдамида амалга оширилди. Чўктириш ҳаммоми сифатида 50-60% сув-диметилформаид еритмалари ишлатилган. Шу билан бирга, тақдим етилган тола ҳосил қилувчи тизим нитрон толасини олишнинг амалдаги технологиясига нисбатан технологик жиҳатдан бир қатор афзалликларга эга эканлиги аниқланди (5-жадвал).

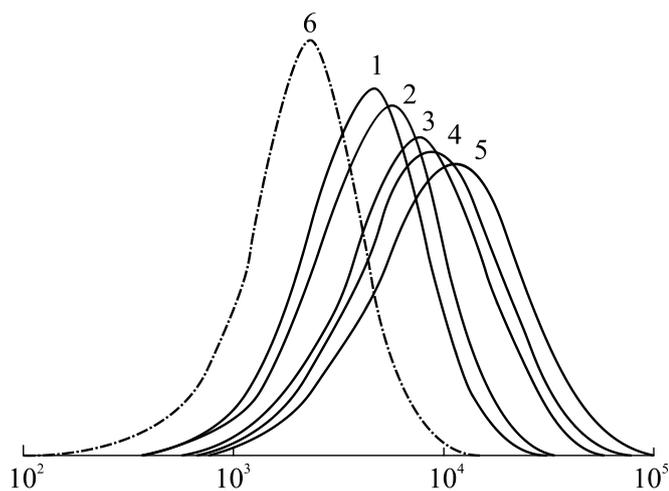
5-жадвал

АН-ХППАК ва АН-ХМПАК асосида синтез қилинган толаларнинг физик-механик хусусиятлари, 30 °С

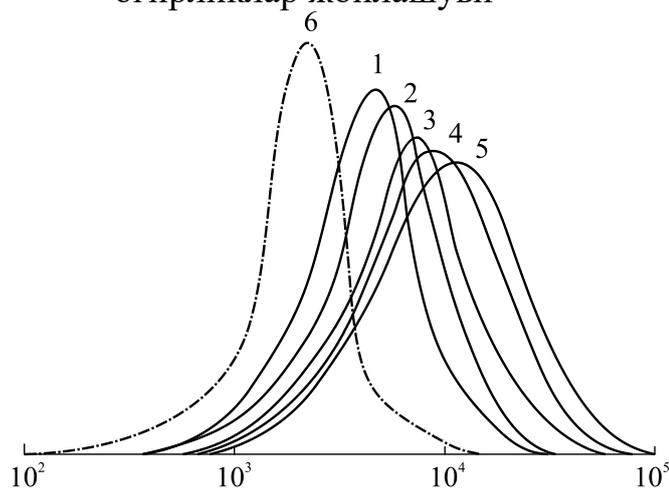
Тола номи	Тола таркиби, мас.%	Чизиқли тезлик, текс	Узилишдаги мустаҳкамлик, сН/текс	Узилишдаги чўзилувчанлик, %
Нитрон (АН:МА:ИК)	92,5:6:1,5	0,33	30,2	29,2
АН·СЭПП	97:3	0,33	47,6	23,5
АН·СЭПП	95:5	0,30	39,8	24,0
АН·СЭМФ	97:3	0,31	45,3	24,4
АН·СЭМФ	95:5	0,29	36,4	24,8

5-жадвал натижалари пиперидин ва морфолин эфирлари билан акрилонитрил асосидаги толалар саноат нитрон толасига нисбатан юқори механик хусусиятларга эга эканлигини кўрсатди.

Сополимерларнинг молекуляр оғирлиги ва термик хусусиятлари. Мономерлар орасидаги нисбатнинг ўзгариши сополимеризация жараёни тезлигининг ўзгаришига олиб келиши ва олинган акрилонитрил сополимер намуналарининг молекуляр оғирлик хусусиятларига таъсир қилиши аниқланди.



10-расм. АН-ХППАК учун олтига кетма-кет таҳлил учун молекуляр оғирликлар жойлашуви



11-расм. АН-ХМПАК учун олтига кетма-кет таҳлил учун молекуляр оғирликлар жойлашуви

6-жадвалда келтирилган натижалар шуни кўрсатадики, полимер аралашмасидаги АН миқдорининг кўпайиши сополимер намуналарининг молекуляр оғирлигининг пасайишига олиб келади.

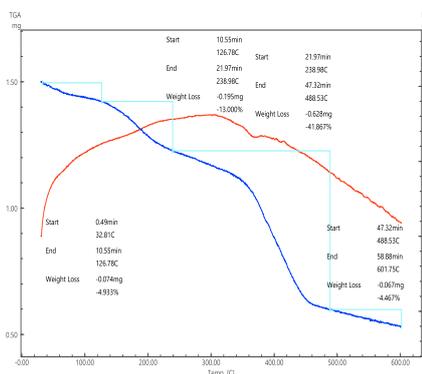
6-жадвал

Синтезлан қилинган сополимерларнинг молекуляр-массавий хусусиятлари $[PA]=5 \times 10^{-3}$ моль/л, ДМФА.

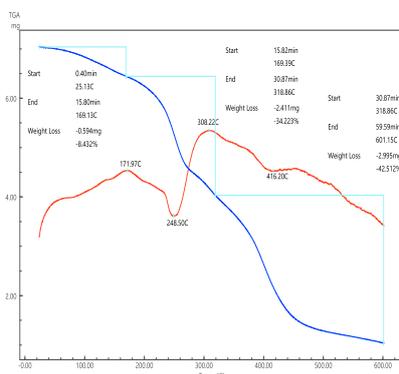
№	Сополимер таркиби, моль улуш		$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w / M_n
	АН	ХППАК			
1	0,35	0,65	46,9	37,0	1,90
2	0,50	0,50	41,8	38,7	1,81
3	0,65	0,35	40,6	38,1	1,70
	АН	ХМПАК			
1	0,35	0,65	42,3	31,0	1,98
2	0,50	0,50	38,7	36,0	1,88
3	0,65	0,35	35,6	30,1	1,90

Сополимердаги юқори молекуляр фракцияларнинг кўпайиши унинг мустаҳкамлик ва иссиқликка чидамлик хусусиятларини оширади.

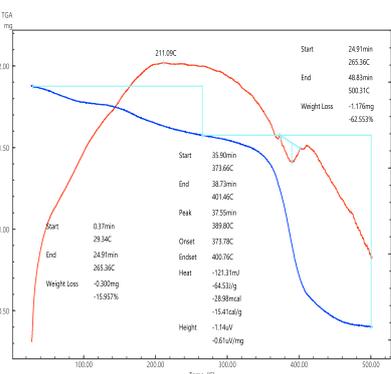
Термик барқарорликни ўрганиш учун акрилонитрил билан н-винилфталимид сополимерларини термогравиметрик тадқиқотлари ўтказилди (12–14-расмлар).



12-расм. АН-ХМПАК сополимерининг термограммаси



13-расм. АН-ХППАК сополимерининг термограммаси



14-расм. АН-ИГЭМАК сополимерининг термограммаси

12-расмдан кўриниб турибдики, ХМПАК билан АН асосидаги сополимернинг ДТА эгри чизиғи 301 °С да эндотермик максимум ва шишасимон битта ўтиш минтақаси (273К) мавжудлиги билан тавсифланади, бу компонентларнинг термодинамик мослигини тасдиқлайди. Полимернинг шишасимон ҳолатдан эластик ҳолатга ўтиши 373 °С да кузатилади. Олинган термик узилишнинг кинетик эгри чизиқлари шуни кўрсатадики, сополимерлар 447 °С да қиздирилганда фақат 2.65% массасини йўқотади.

13-расмдан кўриниб турибдики АН-ХППАК сополимернинг ДТА эгри чизиғи 308 °С да эндотермик максимум ва битта шишасимон ўтиш минтақаси (273) мавжудлиги билан тавсифланади, бу компонентларнинг термодинамик мослигини тасдиқлайди.

14-расм асосида, АН-ИГЭМАК сополимернинг ДТА эгри чизиғи 278 °С да эндотермик максимум ва битта шишасимон ўтиш минтақаси (273) мавжудлиги билан тавсифланади, бу компонентларнинг термодинамик мослигини тасдиқлайди.

Акрилонитрил сополимерлари асосида плёнкаларнинг хоссаларини ўрганиш. Полимер плёнка материаллари турли соҳаларда кенг қўлланилади ва уларнинг ишлаб чиқариш ҳажми ҳар йили барқарор ўсиб бормоқда. Полимер плёнкали материаллар нефт ва газ саноатида мембрана, қурилиш конструкциялари учун қопламалар, озиқ-овқат саноатида қадоқлаш материаллари, тиббиётда дори-дармонларни етказиб бериш учун ва бошқалар сифатида ишлатилади. Полимер плёнкаларнинг физик-кимёвий хусусиятларини ўрганиш ҳам назарий, ҳам амалий аҳамиятга эга. Полимер плёнка материалларининг хусусиятлари уларни ишлаб чиқариш жараёнига ва полимернинг тузилишига боғлиқ.

Н-пиперидин-3-хлор-2-пропилакрилат ва N-морфолин-3-хлор-2-пропилакрилатдан сомономер сифатида фойдаланиш, «ички пластификатор»

вазифасини бажариш плёнка материалларини олиш учун тадқиқот ўтказиш имконини берди. Шу боис, акрилонитрил билан N-пиперидин-3-хлор-2-пропилакрилат ва N-морфолин-3-хлор-2-пропилакрилатлар асосида синтез қилинган сополимерлардан олинган плёнкалар куруқ қолиплаш йўли билан олинган. Бир қатламли плёнкалар еритмалардан куйиш ва ундан кейин эритувчи буғланиш орқали олинган. Эритувчи сифатида этил спирти ишлатилган. Маълумки, плёнканинг паст оқимида эритувчи буғланиш жараёни икки босқичдан иборат. Биринчи босқич эритувчининг эркин буғланиши, бунда буғланиш ва конденсация жараёнлари динамик мувозанатда. Иккинчи босқич кечиктирилган буғланиш бўлиб, унда эритувчи чиқарилади.

Функционал гуруҳларни ўз ичига олган сополимерларда мономер бирликларининг алмашилиши молекулалараро ўзаро боғланишига таъсир қилиши мумкин. АН-ХППАК ва АН-ХМПАК сополимерларида куйидаги гуруҳлар бўлиши мумкин: —COO-, —N-CH₂-, CO, —CCl. Шунинг учун АН-ХППАК ва АН-ХМПАК сополимерларни синтез қилиш шартларининг ўзгариши, мономерларнинг нисбий фаоллигининг ўзгариши ва сополимер макро занжирларида мономер бирликларининг алмашилиши плёнкаларнинг буғ ўтказувчанлигига таъсир қилиши мумкин. АН-ХППАК ва АН-ХМПАК сополимерлари асосида олинган плёнкаларнинг физик-механик хоссалари ўрганилди (7-жадвал).

7-жадвал

**АН-ХППАК ва АН-ХМПАК сополимерлари асосида олинган
плёнкаларнинг физик-механик хоссалари**

Дастлабки нисбат, мол. улуш	Чўзилишдаги кучланиш, МПа	Узилишдаги нисбий чўзилиш, %	Буғ ўтказувчанлиги мг·см ⁻² ·ч ⁻¹
АН:ХППАК			
0,65:0,35	5,3	235	0,20
0,50:0,50	11,8	160	0,22
0,35:0,65	26	58	0,31
0,20:0,80	31	30	0,34
АН:ХМПАК			
0,65:0,35	5,2	230	0,15
0,50:0,50	13	157	0,19
0,35:0,65	24	55	0,25
0,20:0,80	30	25	0,30

Жадвалдаги маълумотларга асосан таркибида 0,65 мол ХМПАК сақлаган сополимер асосида олинган плёнканинг Узилишдаги нисбий чўзилиши 230 % ва Буғ ўтказувчанлиги 25 мг·см⁻²·ч⁻¹ га тенг. АН– ХППАК сополимерлари асосида олинган плёнкалар АН–ХМПАК сополимерларидан олинган плёнкаларга нисбатан юқори физик-механик хусусиятларга эга.

Акрилонитрил билан ХМПАК ва ХППАК сополимерларини чинни буюмлари учун структура хосил қилувчи сифатида қўллаш. Чинни ишлаб чиқаришда структура хосил қилувчи воситалар қўлланилади. Тузилиш ҳосил қилувчи

воситалар чинни массасини суюлтириш ва барқарорлаштириш учун ишлатилади. Гидроксил, карбоксил ва карбонил гуруҳларига ега бўлган полимерлар суюлтириш қобилиятига эга. Шунинг учун, АН-ХППАК ва АН-ХМПАК асосидаги сополимерлар иштирокида керамик массадан чинни буюмларни олиш ва уларни ўрганиш ишлари олиб борилди.

Керамик масса таркибий қисмларининг унинг физик-механик хусусиятларига таъсири ўрганилди (8-жадвал).

8-жадвал

Чинни массаларнинг физик-кимёвий синовлари натижалари

Таркиби	Пластичность массы, кг/см ²	Эгилишдаги механик мустаҳкамлик, кгс/см ²		Сиқилиш, %		Сув сингдириш, %, после 1360 °С	Оқлик
		110 °С	900 °С	110 °С	900 °С		
Заводдаги	4,6	51,0	56,7	4,2	0,24	0,02	58,6
Тажриба асосида							
1	5,3	80,0	61,0	4,3	0,20	0,02	59,0
2	5,7	86,6	63,2	4,3	0,21	0,02	59,1
3	5,9	98,0	64,4	4,3	0,22	0,02	59,3
4	6,0	100,0	65,3	4,3	0,23	0,02	59,5
5	6,3	105,0	66,9	4,3	0,24	0,02	59,7
6	6,0	85,8	65,0	4,3	0,21	0,02	59,4
7	5,9	93,0	66,7	4,3	0,23	0,02	59,3
8	5,8	81,3	60,5	4,2	0,22	0,02	59,1
9	6,0	99,1	67,1	4,3	0,24	0,02	59,2
10	6,0	101,0	66,0	4,2	0,22	0,02	59,2
11	6,0	94,8	62,4	4,3	0,26	0,02	59,1

8-жадвалдан кўриниб турибдики, кўшилган сополимерлар миқдори чинни массалари ва ярим тайёр маҳсулотларнинг физик-механик хусусиятларига сезиларли таъсир кўрсатади.

АН-ХППАК и АН-ХМПАК сополимерларининг чинни массасига 0,1-0,5% миқдорида киритилиши керамика массасининг пластисиклигини 4,6 дан 5,3-6,4 кг / см² гача ва ярим тайёр маҳсулотнинг эгилишдаги мустаҳкамлиги 110 °С да қуритгандан кейин ва ундан кейин 900 °С биринчи обжигда ошишига олиб келади.. Сополимерларнинг керамика массасига 0,5% миқдорида киритилиши чинни ярим тайёр маҳсулотларнинг механик мустаҳкамлиги 80,0 дан 105 кг/см² гача оширганлиги аниқланди. Бу юк ташиш, қуритиш ва ташиш пайтида чиқиндиларни камайтириш ва хом ашё ва энергия ресурсларини тежаш имконини беради.

АН-ХППАК асосидаги сополимерларни пластификатор сифатида қўллаш. Пластификаторлар - полимерлар асосидаги махсус кўшимчалардир. Улар бетон аралашмасига қўшилади, ишчи массанинг физик-кимёвий ва операцион хусусиятларини яхшилашга ҳисса қўшади.

Пластификатор сифатида АН-ХППАК = 20:80 сополимери ишлатилган. Тадқиқот учун композицион цемент ишлатилган: калций оксиди – 65%, магний оксиди – 2,15%, алюминий оксиди – 6%, темир оксиди - 4,38%, кремний оксиди - 21% ва бошқалар. – 1,47. Минерал компонентларнинг улуши 98,55% ни ташкил қилади.

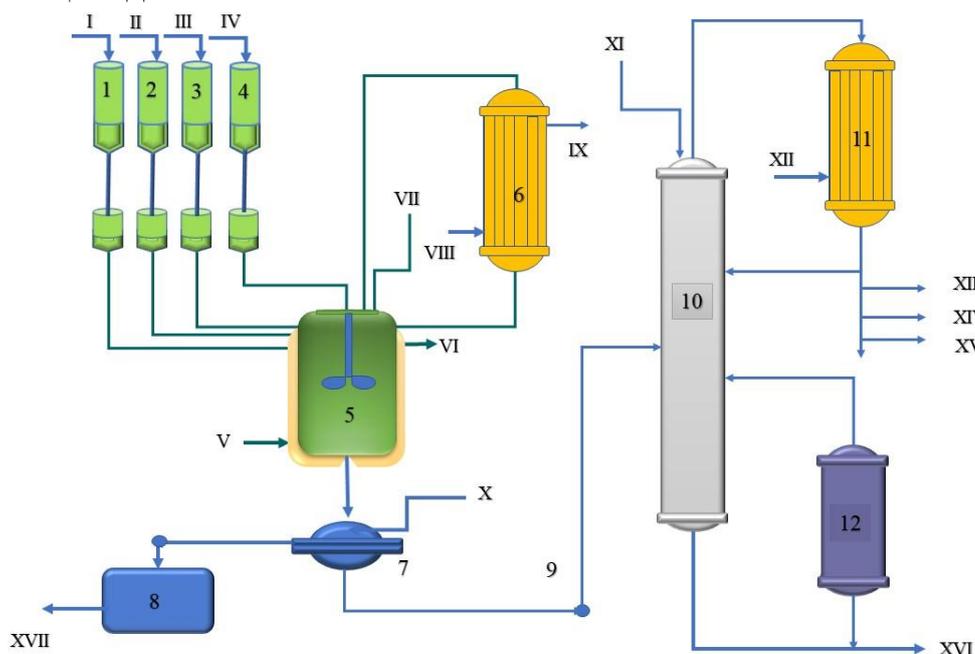
Экспериментал тадқиқотлар натижасида АН-ХППАК сополимери асосидаги пластификаторнинг оптимал концентацияси - цемент массасининг 0.01%и эканлиги аниқланди. Пластификаторлар-бетон аралашманинг ҳаракатчанлигини оширади, шу билан бирга структуранинг мустаҳкамлигини оширади. Цемент материални синаш учун 0,01% миқдориди сополимер кўшимчаси билан цемент материалининг намуналари 40x40x160 мм форматдаги балочкалар ясалган (9-жадвал).

9-жадвал

Цемент намуналарининг кўрсаткичлари

Номи	Мустаҳкамлиги, МПа,			
	Эгилишдаги		Сиқилишдаги	
	3 кун	28 кун	3 кун	28 кун
Заводдаги аналог ВРП-1 (0,015%)	3,9	5,4	24,4	35,3
АН-ХППАК сополимер кўшилган намуна (0,01%)	4.5	5,9	28,2	49,1

Ўрганилган эгилишдаги ва сиқилишдаги мустаҳкамлик хусусиятларининг умумийлигига кўра комплекс кўшимчанинг энг мақбул таркиби 0,01% АН-ХППАК сақлайди.



15-расм. Акрилонитрил асосида бинар сополимер ишлаб чиқаришнинг технологик схемаси: 1- акрилонитрил учун ўлчов дозатори; 2-ХМПАК ёки ХППАК учун ўлчов дозатори; 3- эритувчи учун ўлчов дозатори; 4- инициатор учун ўлчов дозатори; 5-аралаштиргичли реактор; 6,11-совутгичлар; 7-тарелкали филтр; 8-курутиш аппарати; 9-насос; 10-хайдаш куби; 12- қайнатгич. I-XV-

акрилонитрил; II-XIV- ХППАК ёки ХМПАК; III-XVI -диметилформаид; IV-аммоний персульфат; V-VI-VIII-IX-XII-сув; VII-азот; X-XIII-ацетон; XVII-сополимер ю

Тозаланган ва қайтариладиган акрилонитрил, ХППАК ёки ХМПАК, еритувчи ва инициатор (аммоний персульфат) ўлчов дозаторлари орқали 5-полимеризация реакторига берилади. Реактор - сувни иситиш махсус жиҳозланган уч пичокли аралаштиргичли цилиндрсимон идиш. Сополимеризация жараёни 5-реакторда азот оқимида амалга оширилади. Реакция 40-60 ° С ҳароратда 4-6 соат давомида интенсив аралаштириш билан амалга оширилади. Полимеризация реакцияси охирида реакция еритмаси 25 ° С гача совутилади ва ацетон аралаштирилганда реакторга берилади. Бунда, сополимернинг чўкиши содир бўлади. Олинган сополимер еритмаси 7 – контейнерли филтрга тозалаш учун юборилади, юқори қатлам-сополимер маҳсулоти (филтр чўкмаси) ацетон билан ювилади. Кейин эса, сополимер 8 қуритиш мосламасига, сўнгра қадоқлашга киради. 7-филтрнинг пастки қисмидаги пастки органик қатлам 9-насос билан 10-дистиллаш мосламасига юборилади. У ерда ацетон, диметилформаид ва реакцияга киришмаган мономерлар ҳайдаш билан чиқарилади, улар совутгичда конденсацияланади ва синтезга қайтарилади. Сополимер ҳосил бўлиш унуми 88-92% ни ташкил қилади.

ХУЛОСА

1. 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат ва изогексилметакрилат билан акрилонитрилнинг бинар сополимерларини радикал инициаторлар иштирокида синтез қилиш усули ишлаб чиқилган.

2. Сополимерланиш жараёнига турли омилларнинг таъсири ўрганилди: еритувчилар табиати, мономер аралашмасининг концентрацияси, инициатор ва ҳарорат. Мономер ва инициатор бўйича реакция тартиби ва жараённинг фаолланиш энергияси аниқланди.

3. ИҚ-, ЯМР-спектроскопия усуллари орқали сополимерларнинг тузилиши, гел-хроматография усули ёрдамида молекуляр массаси ва термогравиметрик усул ёрдамида ҳароратга чидамлилиқ кўрсаткичлари аниқланди.

4. Акрилонитрил асосида синтез қилинган сополимерлар бетон аралашмаларига пластификатор сифатида қўлланилди. Семент аралашмаси таркибига 0,01% сополимер қўшилганда семент намуналарини механик мустаҳкамлиги 24,4 дан 28,2 МПа га ортиши кузатилган.

5. Хўл усул билан акрилонитрил ва 1-хлор 3-piperidin-2-пропилакрилат, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат ва изогексилакрилат асосидаги сополимерлардан кимёвий толалар олинди. Олинган толаларнинг физик-кимёвий ва физик-механик хусусиятлари ўрганилди ва уларни нисбий сирт юзаси яхшиланганлиги аниқланди.

6. Бинар сополимерлар олиш оптимал шароитлари, технологияси ва технологик регламенти ишлаб чиқилди ва иқтисодий самарадорлик асосланди.

**НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.12.2019.Т.04.01 ПРИ
ТАШКЕНТСКОМ ХИМИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКОМ ИНСТИТУТЕ
ПО ПРИСУЖДЕНИЮ УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ**

ТАШКЕНТСКИЙ ХИМИКО – ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

МАХКАМОВА ЛАТОФАТ КОБИЛ КИЗИ

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ НОВЫХ ПРОИЗВОДНЫХ
АКРИЛОНИТРИЛА**

02.00.14 - Технология органических веществ и материалы на их основе

**АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ
ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (PhD) ПО ТЕХНИЧЕСКИМ НАУКАМ**

Ташкент - 2023

Тема диссертации доктора философии (PhD) по техническим наукам зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии Республики Узбекистан за номером B2020.2.PhD/T1726.

Диссертация выполнена в Ташкентском химико-технологическом институте.

Автореферат диссертации на трёх языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета по адресу www.tkti.uz и на информационно-образовательном портале «ZiyoNET» по адресу www.ziyo.net.

Научный руководитель: **Муталов Шухрат Ахмаджонович**
доктор химических наук, профессор

Официальные оппоненты: **Тешабаева Элмира Убайдуллаевна,**
доктор технических наук, профессор

Мухитдинов Баходир Фахриддинович,
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: **Ферганский политехнический институт**

Защита диссертации состоится «___» _____ 2023 г. В «___» часов на заседании Ученого совета № DSc.03/30.12.2019.T.04.01. при Ташкентском химико-технологическом институте по адресу: 100011, г. Ташкент, Шайхонтохурский р-н, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20), факс: (99871) 2447917, e-mail: tkti_info@edu.uz. Административное здание Ташкентского химико-технологического института, 2-этаж, конференц-зал.

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Ташкентского химико-технологического института (зарегистрирована за № _____). Адрес: 100011, г. Ташкент, Шайхонтохурский р-н, ул. А.Навои, 32. Тел.: (99871) 244-79-20).

Автореферат диссертации разослан «___» _____ 2023 года.

(протокол реестра рассылки № _____ от «___» _____ 2023 г.).

Туробжонов С.М.

Председатель научного совета
по присуждению учёных степеней,
д.т.н., профессор

Кадиров Х.И.

Учёный секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, д.т.н., профессор

Г.Рахмонбердиев

Председатель Научного семинара при научном
совете по присуждению ученых степеней,
д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире с каждым годом увеличивается использование сополимерных продуктов на основе акрилонитрила в текстильной, строительной, сельскохозяйственной, медицинской и фармацевтической промышленности. Сополимеры на основе акрилонитрила применяют в качестве каучуков, пластмасс, пластификаторов, химических волокон. Разработка новых методов синтеза полимеров и сополимеров акрилонитрила имеет актуальное значение.

В мире ведутся научные исследования, направленные на синтез сополимеров акрилонитрила с целью производства на их основе химических волокон, органических веществ, пластических материалов, пластификаторов. Особое внимание уделяется созданию и усовершенствованию экологически безопасных и экономически эффективных способов получения сополимеров акрилонитрила, обладающие такими ценными свойствами как бензо-, масло-, морозостойкость и др. В связи с этим, в частности, для повышения молекулярной массы, гидрофильности и термостойкости, особое значение имеет определение оптимального состава сополимеров акрилонитрила и их физико-химических свойств.

В нашей республике достигаются определенные научные и практические результаты по разработке усовершенствованных технологий получения новых полимерных производных акрилонитрила. В республике проводится ряд исследований по модернизации химической промышленности, развитию научно-технических работ по производству новых видов продукции, получению новых полиакрилонитрильных волокон с особыми свойствами. В Стратегии действий по дальнейшему развитию Республики Узбекистан определены важные задачи «быстрого развития производства готовой продукции с высокой добавленной стоимостью, создания новых производственных мощностей по выпуску новых видов полимерной продукции»².

В связи с этим важным является создание передовых технологий разработки бинарных сополимеров на основе акрилонитрила с использованием современных инновационных разработок с участием ведущих зарубежных компаний в сотрудничестве с АО «Узбекнефтегаз», а также расширение ассортимента сополимеров за счет использования из нетрадиционного сырья.

ПФ-60 Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года «О новой стратегии развития Республики Узбекистан на 2022-2026 годы», ПЧ-4265 от 3 апреля 2019 года «О мерах по дальнейшему реформированию химической промышленности и увеличению ее инвестиционной привлекательности», ПК-3479 от 17 января 2018 года «О мерах по устойчивому обеспечению отраслей экономики страны продукцией и сырьем, пользующимися повышенным спросом», ПК-3236 от 23 августа 2017 года «О развитии химической

² Указ Президента Республики Узбекистан от 28 января 2022 года ОФ-60 «О новой стратегии развития Республики Узбекистан на 2022-2026 годы»

промышленности в 2017 - 2021 годах служит в определенной степени при реализации задач, указанных в указах и решениях «программы развития» и других нормативно-правовых документах, связанных с этой деятельностью.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Диссертационная работа выполнена в соответствии с приоритетными направлениями развития науки и технологий республики: VII. «Химическая технологии и нанотехнология».

Степень изученности проблемы. Исследованиями синтеза акрилонитрила и его сополимеров занимались многие ученые, в том числе J.A.Dena-Aguilar, J.G.Huddleston, A.E.Visser, Nan Zhang, И.Э.Нифантьев, А.В.Шляхтин, Д.А.Леменовский, Э.М.Мовсумзоде, И.И.Сафиуллина, Н.Г.Строкова, О.К.Швецов, Д.А.Топчиев, Б.А.Медведев, Е.В. Черникова, З.А. Потеряева, А.В.Плуталова, академик М.А.Аскарлов, академик А.Т.Джалилов, академик С.Ш.Рашидова, О.С.Максумова, Б.Т.Бобоев, И.А.Набиева, Д.Б.Худойбердиева и др.

На основе их исследований созданы научные основы синтеза и модификации бинарных и тройных сополимеров акрилонитрила, созданы структуры для со- и полимеризации акрилонитрила и его производных, определены области применения полученных олигомеров и полимеров и было рекомендовано совершенствование технологий производства.

В то же время исследования инновационных методов полимеризации и сополимеризации акрилонитрила, простых в синтезе бинарных сополимеров, изучение радикальных процессов, позволяющих изменять природу мономера, реакционную среду и состав сополимера, управление структуры и свойств получаемых полимерных изделий.

Связь диссертационного исследования с планами научно-исследовательских работ университета, где выполнена диссертация. Диссертационные исследования А-12-75 «Создание биологически активных веществ для лечения кожи» (2015-2017 гг.) и Ф7-04 «Промежуточные продукты Шуртан-ГХК (жидкие олефины)» плана НИР Ташкентского института Химическая технология Выполнено в рамках практических и фундаментальных проектов по теме «Создание научных основ зависимости строения и свойств активных функциональных соединений, полученных на их основе» (2017-2020 гг.).

Цель исследования является разработка методов получения новых сополимеров акрилонитрила и изучение их свойств.

Задачи исследования. Для достижения указанной цели планировалось решение следующих задач:

получение бинарных сополимеров на основе акрилонитрила с 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилатом, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилатом, изо-гексилметакриловым эфиром и определение оптимальных условий их синтеза;

определение состава, константы активности сомономеров, порядка реакции по мономерам и общую энергию активации процесса сополимеризации;

получение волокнообразующих сополимеров акрилонитрила при глубоких степенях превращения;

исследование физико-химических свойств и структуру методами ИК- и ЯМР-спектроскопией и молекулярной массы синтезированных сополимеров;

получение пластификаторы на основе синтезированных сополимеров акрилонитрила с 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилатом, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилатом;

разработка технологии получения сополимеров и обоснование экономической эффективности.

Объектом исследования являются акрилонитрил, 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат и 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат, изогексилметакриловый эфир и сополимеры на основе акрилонитрила.

Предметом исследования является процессы сополимеризации акрилонитрила и технологии производства сополимеров.

Методы исследования. В диссертации использованы ИК-, ЯМР-, ПМР-спектроскопия, гель-хроматография, термогравиметрический анализ, а также аналитические методы статистической обработки экспериментальных данных.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

синтезированы бинарные сополимеры на основе 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилата и изогексилметакрилатов с акрилонитрилом и определены оптимальные технологические условия;

определены состав, структура и природа сополимеров и их влияние на физико-механические свойства полученного сополимера, доказано улучшение физико-химических и механических свойств полимеров;

бинарные сополимеры, полученные на основе акрилонитрила, подвергнуты термогравиметрическому анализу и показали повышенную термостойкость;

химические волокна на основе синтезированных сополимеров акрилонитрила получены мокрым способом и установлено улучшение механических свойств волокон за счет введения в полимерную цепь новых гидрофильных и гидрофобных групп;

разработана технология получения бинарных сополимеров на основе акрилонитрила с непредельными гетероциклическими и алифатическими сложными эфирами.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определены оптимальные условия проведения процесса радикальной сополимеризации акрилонитрила и 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилата, изогексилметакрилатов;

разработана технология получения вводимого в состав цемента пластификатора на основе акрилонитрила и 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата;

определены оптимальные условия получения волокон из бинарных сополимеров на основе акрилонитрила и 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилата, 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата и изогексилметакрилатов.

Достоверность результатов исследования доказаны использованием современной ИК-, ЯМР- спектроскопии, термоаналитического анализа, гелепроникающей хроматографии, физико-механических и других методов.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная и практическая значимость результатов исследования состоит в том, что впервые синтезированы бинарные сополимеры акрилонитрила на основе акрилонитрила с 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилатом, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилатом и изогексилметакриловым эфиром и изучены процессы их радикальной сополимеризации при относительно низких температурах.

Практическая значимость результатов исследования заключается в совершенствовании технологии получения сополимеров на основе азотосодержащих гетероциклических и алифатических акрилатов и акрилонитрила, рекомендовать использование волокнообразующих сополимеров при получении химических волокон, бетонных смесей в качестве пластификатора, структурообразователи для керамических масс.

Внедрение результатов исследования. На основе полученных научно-исследовательских результатов по синтезу и технологии получения производных акрилонитрила:

технология производства сополимера акрилонитрил-1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата включена в «перечень перспективных разработок для внедрения» ООО «УСКУНА СОЗЛАШ СЕРВИЗ» (14.03.2023 номер 07-03/072 АО «ДЖИЗЗАК ПЛАСТМАССА»). В результате удалось получить бинарный сополимерный пластификатор, добавляемый в цементную композицию;

технология радикальной сополимеризации 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилата и изогексилметакрилата включена в «перечень перспективных разработок для внедрения» ООО «Фубер сиде-пласт» (АО «ДЖИЗЗАК ПЛАСТМАССА» март 14, 2023 № 07-ссылка № 03/072). В результате позволила локализовать импортированная структураобразователи.

Апробация результатов исследования. Результаты исследования были обсуждены на 6 международных и 9 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано 21 научных трудов, в том числе 5 научных статей из них 2 в зарубежных журналах и 3 в республиканских, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией республики Узбекистан.

Структура и объем диссертации. Диссертация состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы и приложения. Работа изложена на 106 страницах компьютерного текста.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и необходимость темы диссертации, описываются цель и задачи, объекты и предметы исследования,

показывается соответствие приоритетным направлениям развития науки и техники Республики Узбекистан, изложены научная новизна и практические результаты исследования, раскрыта научная и практическая значимость полученных результатов, представлены результаты исследования, внедрения, публикации и представлена информация о структуре диссертационной работы.

В первой главе диссертации под названием «СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ СИНТЕЗА, ИССЛЕДОВАНИЯ, И ПРИМЕНЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОНИТРИЛА» рассмотрены о способах получения и свойствах сополимеров на основе акрилонитрила с виниловыми мономерами, синтез, свойства и получения волокон на основе акрилонитрила, влияние природы сомономера на термическое поведение сополимеров акрилонитрила относящиеся к теме диссертаций и опубликованных научных работ, исследований, проведенных по литературным источникам и представлен обзор результатов их анализа. Даны анализ престижных научно-исследовательских работ и патентов, опубликованных известными учеными мира и Узбекистана по синтезу и совершенствованию технологии бинарных сополимеров акрилонитрила, расширению области использования. Цели и задачи диссертационной работы определены на основании информации цитируемой научной литературы.

Вторая глава диссертации под названием «ХАРАКТЕРИСТИКА ИСХОДНЫХ РЕАГЕНТОВ, МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ПРОДУКТОВ СИНТЕЗА» посвящена выбору объектов исследования и их обоснованию. В частности, в этой главе представлены физико-химические константы веществ и объектов исследования, используемых в исследованиях, выбранные методы исследования, такие как ИК-спектроскопия, термогравиметрический и дифференциально термический анализ, ПМР- спектроскопия и методы экспериментального анализа.

В третьей главе диссертации под названием «ПРОЦЕССЫ ПОЛУЧЕНИЯ ПРОИЗВОДНЫХ АКРИЛОНИТРИЛА». Сополимеризация указанных сомономеров исследовалась гравиметрическим методом. При этом в одной серии опытов реакция проводилась с малыми степенями превращения – для расчета констант сополимеризации r_1 и r_2 , в другом – до глубокой степени конверсии с целью изучения свойств синтезированных сополимеров.

Бинарную сополимеризацию 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилата (ХППАК) и 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилата (ХМПАК) с акрилонитрилом (АН) проводили в среде органических растворителей при температурах 30-50 °С в присутствии радикальных инициаторов. Растворителем служили вода, диметилформамид, этанол. В этих условиях в воде процесс протекает гетерогенно, а в диметилформамиде и этаноле гомогенно и с высокой скоростью. Для определения влияния соотношения исходных мономеров на состав образующихся сополимеров сополимеризацию ХППАК с АН и ХМПАК с АН проводили в широком диапазоне соотношений мономеров (табл.1).

Таблица 1

Зависимость состава сополимеров ХППАК, ХМПАК (M_1) с АН (M_2) от соотношения мономеров в исходной смеси в среде ДМФА. $[ПА]=5 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $t=40$ °С.

Исходное соотношение, моль.доли		Содержание хлора, %	Выход, %	Состав сополимера, моль.доли	
M_1	M_2			m_1	m_2
1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилат – акрилонитрил					
0,20	0,80	3,35	3,4	0,24	0,76
0,35	0,65	5,40	4,5	0,36	0,64
0,50	0,50	6,36	5,9	0,42	0,58
0,65	0,35	8,20	7,0	0,54	0,46
0,80	0,20	9,60	8,1	0,63	0,37
1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилат- акрилонитрил					
0,20	0,80	4,2	3,3	0,28	0,72
0,35	0,65	5,8	4,2	0,38	0,62
0,50	0,50	6,8	5,7	0,45	0,55
0,65	0,35	7,9	6,8	0,52	0,48
0,80	0,20	9,9	7,7	0,65	0,35

Как видно из таблицы 1, соотношения звеньев мономеров в сополимерах не соответствуют их соотношению в исходной смеси. Это смещение соотношения определяется вследствие разницы в активности сомономеров. На основании зависимости состава сополимеров от соотношения мономеров в исходной смеси были определены константы сополимеризации для системы АН-ХППАК по методике. Они определялись на основе экспериментальных данных по сополимеризации указанных систем графическим решением дифференциального уравнения Файнмана-Росса (табл.2).

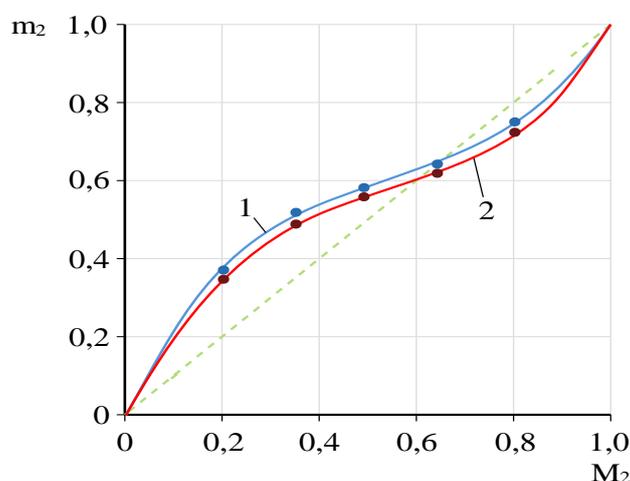


Рис.1. Зависимость состава сополимеров ХППАК и АН (1) и ХМПАК и АН (2) от исходного мономерного состава

Количественные значения относительной реакционной способности сомономеров в системе АН-ХППАК и АН-ХМАК

Системы	r_1	r_2	$1/r_1$	$1/r_2$	$r_1 \cdot r_2$
АН-ХППАК	0,28	0,62	3,57	1,61	0,17
АН-ХМАК	0,25	0,80	4,0	1,25	0,20

Из данных таблицы 2 видно, константы сополимеризации r_1 , r_2 и в двух случаях меньше единицы, что свидетельствует об образовании азеотропа. Это подтверждается и диаграммой состава сополимеров, которая соответствует случаю, когда $r_1 < 1$ и $r_2 < 1$, что указывает на то, что оба растущих радикала предпочтительно реагирует с «другим» мономером, чем со своим. Величина произведения констант сополимеризации меньше единицы: $r_1 \cdot r_2 = 0,17$ и $0,20$, что указывает на склонность мономеров к чередованию в процессе сополимеризации. При этом для обеих систем справедливо $1/r_1 > 1/r_2$, что показывает большую активность радикала ХППАК и ХМАК по отношению акрилонитрилу и меньшую активность их в отношении собственного мономера.

Химический состав и структуру гомополимеров ХМПАК, ХППАК и полученных сополимеров подтверждены данными ИК-спектроскопией (рис.2, 3, 4, 5).

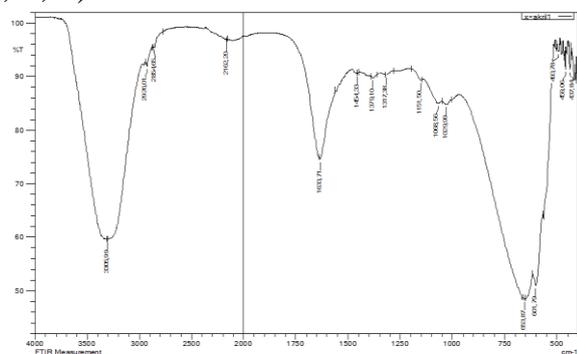


Рис. 2. ИК-спектр гомополимера ХМПАК

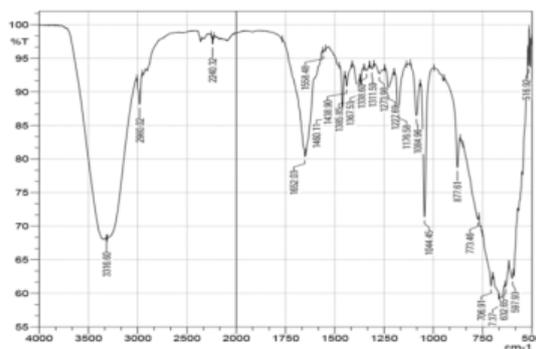


Рис.3. ИК-спектр гомополимера ХППАК

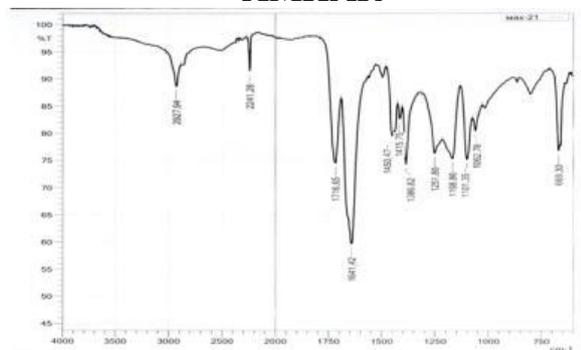


Рис.4. ИК-спектр сополимера на основе ХМПАК с АН

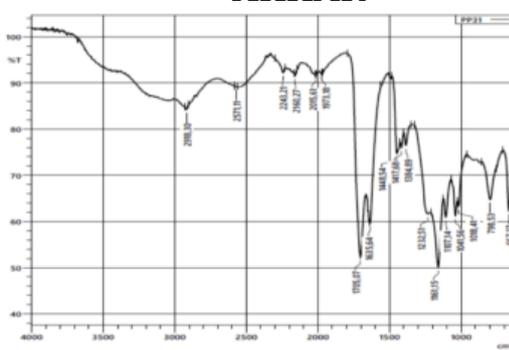
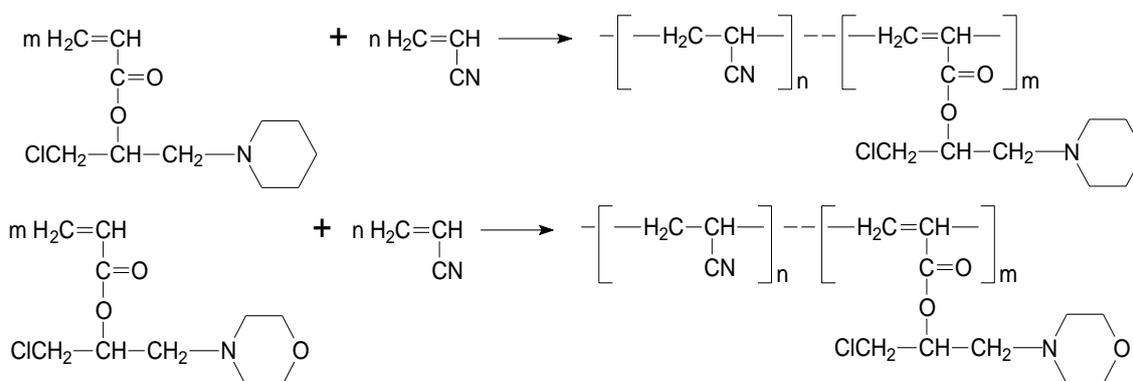


Рис.5. ИК-спектр сополимера на основе ХППАК с АН

Таким образом, согласно данным элементного анализа и ИК-, спектрам структура сополимеров на основе АН с ХППАК и ХМПАК может быть представлена следующими реакциями:



Кинетические исследования бинарной радикальной сополимеризации акрилонитрила с указанными мономерами проводились гравиметрическим методом. Изучено влияние природы растворителя на начальные скорости сополимеризации АН с ХППАК и ХМПАК и выбран следующий ряд растворителей: вода, диметилсульфоксид и диметилформамид (рис.6). Как видно из рисунка начальная скорость сополимеризации акрилонитрила с ХМПАК и ХППАК возрастает с увеличением полярности растворителей (ДМФ > этанол > вода).

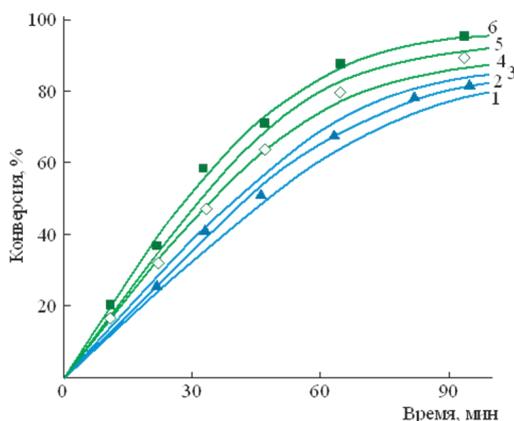


Рис.6. Зависимость конверсии от времени сополимеризации АН с ХППАК(1,2,3) и АН с ХМПАК в присутствии персульфата аммония ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при 40°C при различных растворителях: 1-вода; 2-этанол, 3-ДМФА.

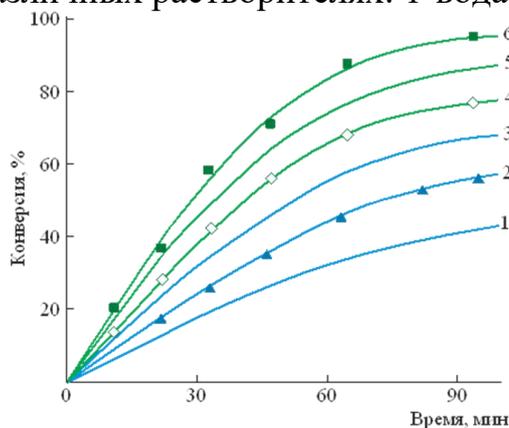


Рис.7. Зависимость конверсии от времени сополимеризации АН с ХМАК в присутствии персульфата аммония ($5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) при ДМФА при различных температурах $^\circ\text{C}$: 1-30; 2-40, 3-50.

Исследование реакции сополимеризации акрилонитрила изогексилметакриловым эфиром.

В данном разделе исследована радикальная сополимеризация изогексилметакрилового эфира с виниловыми мономера. В качестве винильных мономеров выбран: акрилонитрил.

Сополимеризация изогексилметакрилового эфира с акрилонитрилом исследовалась гравиметрическим методом при температурах 50-70 °С.

Таблица 3

Зависимость состава сополимеров АН(M₁) с ИГМАЭ (M₂) от соотношения мономеров в исходной смеси в среде ДМФА. [ДАК]=5·10⁻³ моль/л; t=60 °С.

Исходное соотношение, моль.доли		Содержание азота, %	Выход, %	Состав сополимера, моль.доли	
M ₁	M ₂			m ₁	m ₂
0,20	0,80	1,46	33	0,2230	0,7770
0,35	0,65	2,65	45	0,4221	0,5779
0,50	0,50	3,44	59	0,5320	0,4680
0,65	0,35	4,00	81	0,6370	0,3630
0,80	0,20	4,85	62	0,7725	0,2275

Химическую структуру полученных сополимеров подтверждены данными ИК-спектрального анализа(Рис.8,9.).

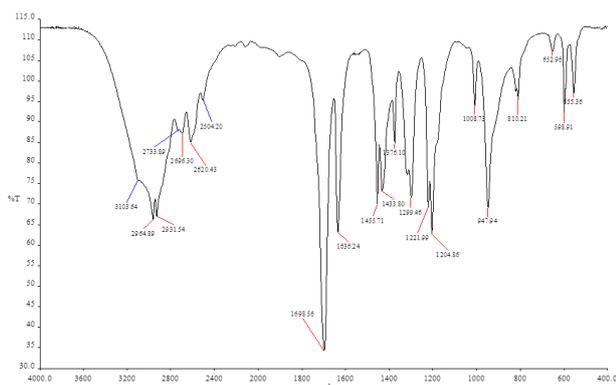


Рис.8. ИК-спектр изогексилметакрилата (ИГМАК).

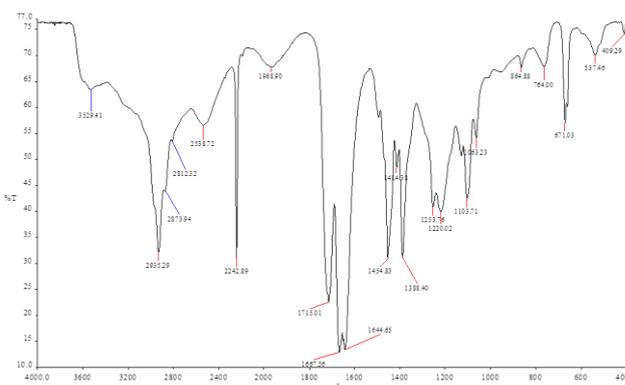
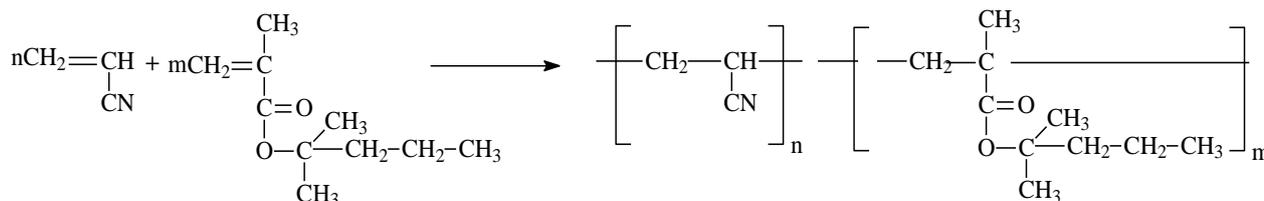


Рис.9. ИК-спектры сополимера на основе АН с ИГМАК.



Получение сополимеров при глубоких степенях превращения.

Образование прядильного раствора, который используется для получения волокна, происходит на довольно глубоких стадиях процесса. Для получения

волокнообразующих сополимеров акрилонитрила была проведена сополимеризация акрилонитрила с 1-хлор-3-пиперидин-2-пропил-акрилатом, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилатом, и изогексилметакриловым эфиром. Процесс проводили при 40-60 °С в среде диметилформамида.

Таблица 4

Зависимость состава сополимеров акрилонитрила АН(M₁) с ХМПАК, ХППАК, ИГЭМАК (M₂) соотношения мономеров в исходной смеси. ПА= 5·10⁻³ моль-л, ДАК= 5·10⁻³ моль-л, Т=40-60 °С, ДМФА

Исходное соотношение, моль.доли		Выход,%	Состав сополимера, моль.доли	
M ₁	M ₂		m ₁	m ₂
0,95	0,05	95,0	0,87	0,13
0,97	0,03	86,0	0,90	0,10
АН-ХППАК				
0,95	0,05	89,0	0,86	0,13
0,97	0,03	82,0	0,90	0,10
АН-ИГЭМАК				
0,95	0,05	92,0	0,86	0,13
0,97	0,03	85,0	0,90	0,10

Как видно из таблицы соотношения звеньев мономеров в сополимерах отличаются от их соотношения в исходной смеси. Полученные результаты показали, что при содержании в сополимере 0,05 моль.доли ХМПАК выход сополимера составлял до 95%.

Формование синтезированных волокон АН·СЭПП и АН·СЭМФ проводилось по мокрому, т.е. водно-диметилформамидному способу и осуществлялось с отрицательной фильерной вытяжкой – 60% (ТУ 6–06-С-284–91). В качестве осадительной ванны использованы 50-60%-ные водно-диметилформамидные растворы. Сформованные волокна подвергались 7-кратной пластификационной вытяжке. При этом выявлено, что представленная волокнообразующая система обладает рядом преимуществ в технологическом плане по сравнению с действующей технологией получения волокна нитрон (табл.5).

Таблица 5

Физико-механические характеристики сформованных акрилонитрильных волокон на основе АН·СЭПП и АН·СЭМФ синтезированных при 30 °С.

Наименование волокна	Состав волокна, мас.%	Линейная плотность, текс	Разрывная прочность, сН/текс	Разрывное удлинение, %
Нитрон	92,5:6:1,5	0,33	30,2	29,2
АН·СЭПП	97:3	0,33	47,6	23,5

АН·СЭПП	95:5	0,30	39,8	24,0
АН·СЭМФ	97:3	0,31	45,3	24,4
АН·СЭМФ	95:5	0,29	36,4	24,8

Результаты таблице 6 оказывают, что формованные волокна на основе акрилонитрила с сложными эфирами пиперидина и морфолина обладают более высокими механическими показателями по сравнению с промышленным волокном нитрон.

Изучение молекулярной массы и термических свойств

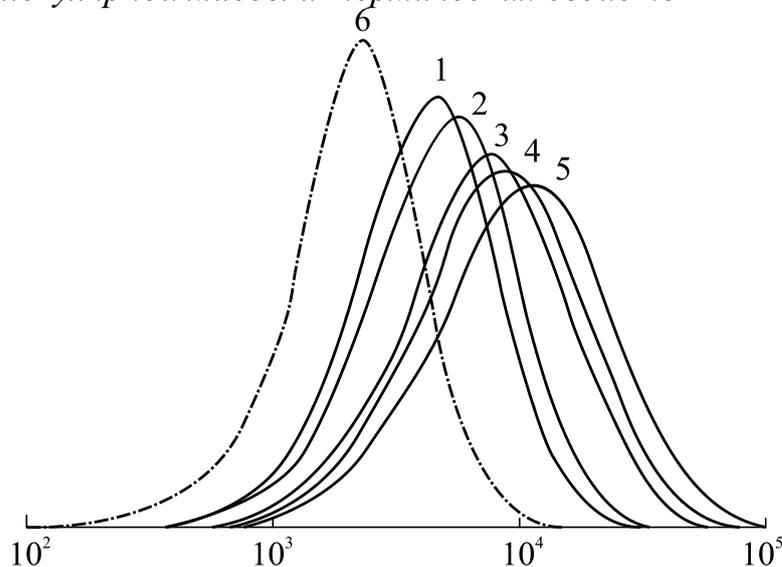


Рис. 10. Наложение молекулярных масс для шести последовательных анализов АН-ХППАК

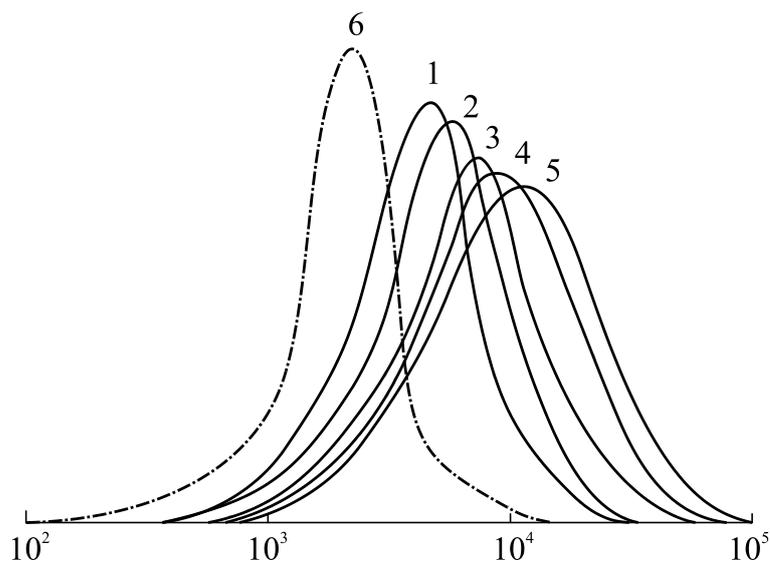


Рис. 11. Наложение молекулярных масс для шести последовательных анализов АН-ХМПАК

Установлено, что изменение соотношения между мономерами приводит к изменению скорости процесса сополимеризации и сказывается на молекулярно-массовых характеристиках полученных образцов сополимера акрилонитрила. Результаты, представленные в таблице 1, свидетельствуют о том, что

увеличение содержания АН в полимеризационной смеси приводит уменьшению молекулярной массы образцов сополимера.

Таблица 6

**Молекулярно-массовые характеристики синтезированных сополимеров.
[ПА]= 5×10^{-3} моль/л, растворитель ДМФА.**

№	Состав сополимера, мол.доли		$M_n \times 10^{-3}$	$M_w \times 10^{-3}$	M_w / M_n
	АН	ХППАК			
1	0,35	0,65	46,9	37,0	1,90
2	0,50	0,50	41,8	38,7	1,81
3	0,65	0,35	40,6	38,1	1,70
	АН	ХМПАК			
1	0,35	0,65	42,3	31,0	1,98
2	0,50	0,50	38,7	36,0	1,88
3	0,65	0,35	35,6	30,1	1,90

Повышенное содержание высокомолекулярных фракций в сополимере сообщает ему более высокие прочностные свойства, повышенную твердость и термостойкость.

С целью изучения термической устойчивости проведены термогравиметрические исследования сополимеров N-винилфталимида с акрилонитрилом (рис.3.12).

Для оценки термостабильности и термодеструкции сополимеров ХППАК с АН проведен термогравиметрический анализ (рис.12,13,14).

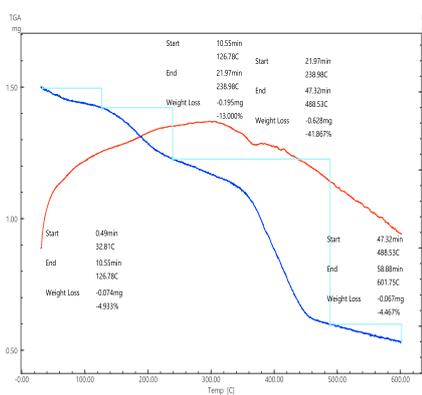


Рис. 12. Термограмма сополимера ХМПАК с АН при соотношении 0,35:0,65 моль доли при 40 °С.

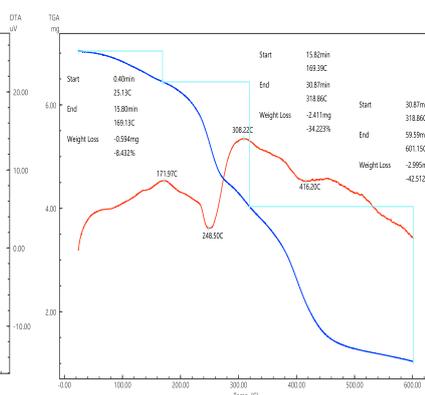


Рис. 13. Термограмма сополимера ХППАК с АН при соотношении 0,35:0,65 моль доли при 40 °С.

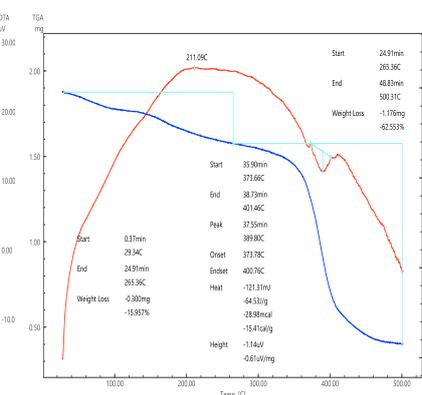


Рис. 14. Термограмма сополимера ИГЭМАК с АН при соотношении 0,35:0,65 моль доли при 60 °С.

Как видно из рисунка 12, кривая DTA сополимера на основе АН с ХМПАК характеризуется эндотермическим максимумом при 301 °С и наличием одной области стеклования (273 °С), что подтверждает термодинамическую

совместимость компонентов. Наблюдается переход сополимера из стеклообразного в эластическое состояние при 373 °С. Полученные кинетические кривые TGA термической деструкции показывают, что сополимеры при нагреве до 265 °С теряют всего 4,47% массы.

Как видно из рисунка 13, кривая ДТА сополимера на основе АН с ХППАК характеризуется эндотермическим максимумом при 308 °С и наличием одной области стеклования (273 °С), что подтверждает термодинамическую совместимость компонентов.

Как видно из рисунка 14, кривая ДТА сополимера на основе АН с ХППАК характеризуется эндотермическим максимумом при 211 °С и наличием одной области стеклования (273 °С), что подтверждает термодинамическую совместимость компонентов.

Изучение свойств плёнок на основе сополимеров акрилонитрила

Пленочные полимерные материалы широко применяются в различных отраслях промышленности и объем их производства с каждым годом неуклонно возрастает. Полимерные пленочные материалы применяются в качестве мембраны в нефтегазовой промышленности, покрытий для строительных конструкций, упаковочных материалов в пищевой промышленности, для доставки лекарств в медицине и т.п. Изучение физико-химических свойств полимерных пленок имеет и теоретическое и практическое значение. Так как, свойства полимерных пленочных материалов зависит от процесса их получения и от строения полимера.

Использование в качестве сомономера N-пиперидин-3-хлоризопропил-акрилата и N-морфолин-3-хлоризопропилакрилата, выполняющих роль «внутреннего пластификатора», позволило нам проводить исследования для получения плёночных материалов. В связи с этим пленки на основе синтезированного сополимера на основе акрилонитрила с N-пиперидин-3-хлоризопропилакрилатом и N-морфолин-3-хлоризопропилакрилатом получали методом сухого формования.

Известно, что процесс испарения растворителя при отливе пленки состоит из двух стадий. Первая стадия – это свободное испарение растворителя. При этом процессы испарения и конденсации находятся в динамическом равновесии. Вторая стадия – замедленное испарение, при которой удаляется растворитель.

Чередование мономерных звеньев может оказывать влияние на межмолекулярные взаимодействия в сополимерах, содержащих функциональные группы. В сополимерах АН-ХППАК и АН-ХМПАК такими группами могут являться — COO-, — N-CH₂-, CO, — CCl. Поэтому можно ожидать, что варьирование условий синтеза сополимеров АН-ХППАК и АН-ХМПАК, изменение относительной активности мономеров и чередования мономерных звеньев в макроцепях сополимеров может влиять на паропроницаемость плёнок. Были изучены физико-механические свойства плёнок, полученных из сополимеров АН-ХППАК и АН-ХМПАК (табл. 3.4.1).

Таблица 3.4.1

Свойства плёнок полученных из сополимеров АН-ХППАК и АН-ХМПАК

Состав исходной смеси , мол. доли	Разрушающее напряжение при растяжение, МПа	Относительное удлинение при разрыве, %	Паропроницаемость, мг·см ⁻² ·ч ⁻¹
АН:ХППАК			
0,65:0,35	5,3	235	0,20
0,50:0,50	11,8	160	0,22
0,35:0,65	26	58	0,31
0,20:0,80	31	30	0,34
АН:ХМПАК			
0,65:0,35	5,2	230	0,15
0,50:0,50	13	157	0,19
0,35:0,65	24	55	0,25
0,20:0,80	30	25	0,30

Из данных, приведённых в табл. 3.4.1 видно, что у плёнок, полученных из сополимеров, содержащих 0,65 мол. долей ХМПАК относительное удлинение при разрыве 30 % и паропроницаемость 25 мг·см⁻²·ч⁻¹. Плёнки на основе сополимеров АН– ХППАК обладают более высокими значениями паропроницаемости по сравнению с плёнками на основе сополимеров АН–ХМПАК.

Применение сополимеров акрилонитрила с ХМПАК и ХППАК в качестве структурообразователя фарфоровых изделий.

В производстве фарфоровых применяются структурообразователи. Структурообразователи применяются для разжижения и стабилизации фарфоровой массы. Разжижающей способностью обладают полимеры, имеющие гидроксильные, карбоксильные и карбонильные группы. В связи с этим нами проведены испытания по получению фарфоровых изделий из керамической массы в присутствии сополимеров на основе АН-ХППАК и АН-ХМПАК и исследованию их свойств. При изготовлении фарфоровых изделий во время мокрого помола пегматита, кварцевого песка, утильного боя в шаровой мельнице вводили синтезированные сополимеры акрилонитрила с сложными эфирами пиперидина, морфолина с акрилонитрилом

Введение в состав фарфоровой массы указанных сополимеров АН-ХППАК и АН-ХМПАК в количестве 0,1-0,5% от керамической массы приводит к увеличению пластичности от 4,6 до 5,3-6,4 кг/см² и прочности при изгибе полуфабриката после сушки при 110 °С и после первого обжига при 900 °С. Установлено, что введение сополимеров в состав керамической массы в количестве 0,5% увеличило механическую прочность фарфоровых полуфабрикатов при изгибе от 80,0 до 105 кг/см². Это позволяет снижать

отходы при оправке, сушке и транспортировке и сэкономить сырьевые материалы и энергоресурсы.

Изучено влияние содержания компонентов керамической массы на его физико-механические свойства (табл.8).

Таблица 8

Результаты физико-химических испытаний фарфоровых масс

Состав	Пластичность массы, кг/см ²	Механическая прочность при изгибе, кгс/см ² после нагрева до		Усадка, %, после нагрева до		Водопоглощение, %, после 1360 °С	Белизна
		110 °С	900 °С	110 °С	900 °С		
Заводской	4,6	51,0	56,7	4,2	0,24	0,02	58,6
Опытный							
1	5,3	80,0	61,0	4,3	0,20	0,02	59,0
2	5,7	86,6	63,2	4,3	0,21	0,02	59,1
3	5,9	98,0	64,4	4,3	0,22	0,02	59,3
4	6,0	100,0	65,3	4,3	0,23	0,02	59,5
5	6,3	105,0	66,9	4,3	0,24	0,02	59,7
6	6,0	85,8	65,0	4,3	0,21	0,02	59,4
7	5,9	93,0	66,7	4,3	0,23	0,02	59,3
8	5,8	81,3	60,5	4,2	0,22	0,02	59,1
9	6,0	99,1	67,1	4,3	0,24	0,02	59,2
10	6,0	101,0	66,0	4,2	0,22	0,02	59,2
11	6,0	94,8	62,4	4,3	0,26	0,02	59,1

Как видно из таблицы 8, существенное влияние на физико-механические свойства фарфоровых масс и полуфабрикатов оказывает количество добавляемых сополимеров.

Применение сополимера акрилонитрила с ХППАК в качестве пластификатора. Пластификаторы – специальные добавки на основе полимеров. Они добавляются в бетонную смесь, способствуют улучшению физико-химических свойств рабочей массы и ее эксплуатационных качеств.

В качестве пластификатора использовали сополимер АН-ХППАК =20:80. Для исследований использовали цемент состава: оксид кальция – 65%, оксид магния – 2,15%, оксид алюминия – 6%, оксид железа – 4,38%, оксид кремния – 21%, проч. – 1,47. Доля минеральных составляющих равен – 98,55%.

Экспериментальными исследованиями определена оптимальная концентрация пластификатора на основе сополимера АН-ХППАК, которая составляет 0,01% от массы цемента. Пластификаторы – увеличивают подвижность бетонной смеси, при этом повышается прочность готовой

конструкции. Для проведения испытаний цементного материала изготавливали балочки формата 40x40x160 мм. Сухие образцы цементного материала с добавкой АН·СЭПП в количестве 0,01%.

Физико-механические испытания образцов проводились согласно ГОСТ 31108-2003 (табл.9).

Таблица 9

Характеристики испытанных цементных балочек

Наименование добавки	Предел прочности, МПа, не менее			
	При изгибе		При сжатии	
	3 сутки	28 суток	3 сутки	28 суток
Заводской с ВРП-1 (0,015%)	3,9	5,4	24,4	35,3
Опытный с добавкой АН-ХППАК (0,01%)	4,5	5,9	28,2	49,1

Наиболее оптимальный состав комплексной добавки по совокупности исследованных свойств прочности при изгибе и сжатии, включает 0,01% АН-ХППАК.

Таким образом, на основании полученных результатов, считаем целесообразным рекомендовать синтезированные сополимеры АН-ХППАК в качестве пластификатора для производства бетонных изделий.

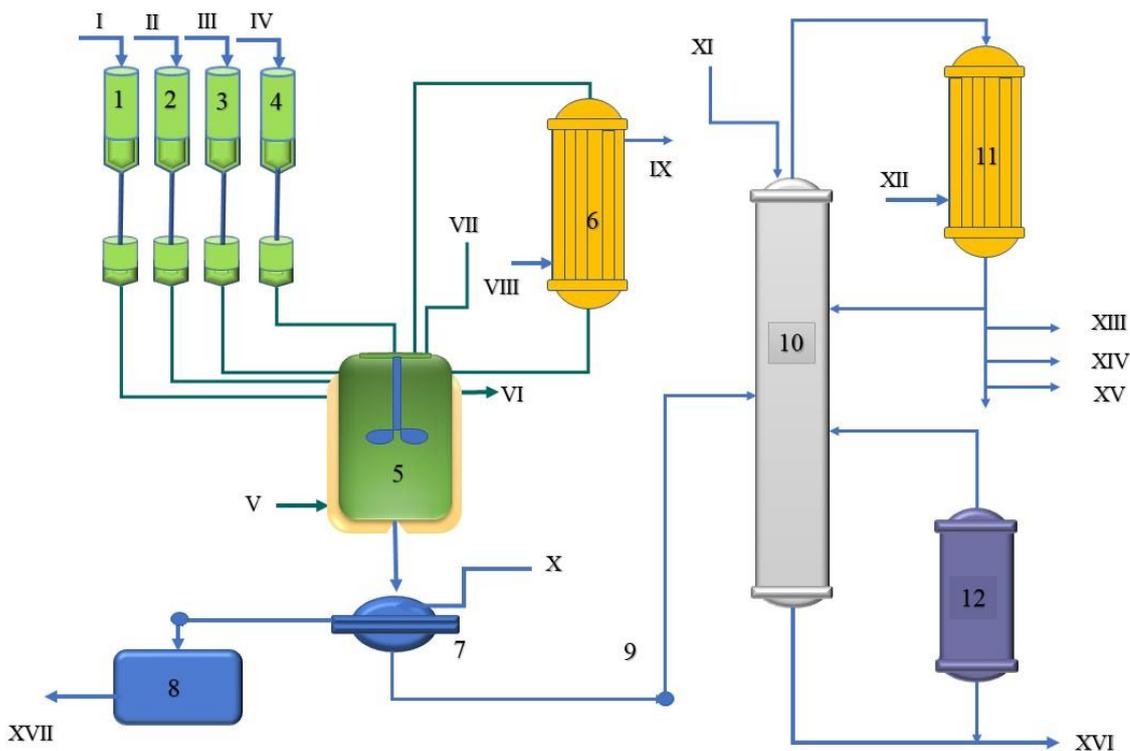


Рис. 15. Технологическая схема производства сополимера на основе акрилонитрила с ХМПАК или ХППАК: 1-мерник дозатор для акрилонитрила; 2-мерник дозатор для ХМПАК или ХППАК; 3-мерник дозатор для

растворителя; 4-мерник дозатор для раствора инициатора; 5-реактор с мешалкой; 6,11-кожухотрубчатые холодильники; 7-тарельчатый фильтр; 8-сушильный аппарат; 9-насос; 10-перегонный куб; 12- кипятильник.

I-XV- акрилонитрил; II-XIV-ХМПАК или ХМПАК; III-XVI - диметилформамид; IV- аммоний персульфат; V-VI-VIII-IX-XII-вода; VII-азот; X-XIII-ацетон; XVII-сополимер.

Свежие и возвратные акрилонитрил, ХМПАК или ХПАК, растворитель и раствор инициатора (персульфат аммония) из мерник дозаторов подаются в реактор полимеризации 5. Реактор представляет собой цилиндрическую емкость с трехлопастной мешалкой, снабженный рубашкой для обогрева водой. Процесс сополимеризации проводится в токе азота в реакторе 5. Реакция проводится при интенсивном перемешивании в течение 4-6 часов при температуре 40-60 °С. По окончании реакции полимеризации реакционный раствор охлаждают до 25 °С и в реактор при перемешивании подают ацетон. При этом происходит осаждение сополимера. Полученный раствор сополимера направляют на очистку в тарельчатый фильтр 7, верхний слой – сополимерный продукт (осадок фильтра) промывают ацетоном. Далее сополимер поступает на сушильный аппарат 8, затем на фасовку. Нижний Органический слой с низа фильтра 7 перекачивается насосом 9 в перегонный аппарат 10. Там отгоняются ацетон, диметилформамида и непревращенные мономеры, которые конденсируются в холодильнике 11 и их возвращают на синтез. Выход сополимера составляет 88-92%.

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод синтеза бинарных сополимеров акрилонитрила с 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилатом, 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилатом и изогексилакрилатом в присутствии радикальных инициаторов при относительно низких температурах.

2. Исследовано влияние различных факторов на процесс сополимеризации: природы растворителей, концентрации мономерной смеси, инициатора и температуры. Определены порядки реакции по мономеру, инициатору и суммарная энергия активации процесса сополимеризации.

3. Методами ИК-, ЯМР-спектроскопии и элементным анализом подтверждена структура, гель-проникающей хроматографии определена молекулярная масса синтезированных сополимеров. Термогравиметрическими исследованиями установлено повышение температур стеклования сополимеров.

4. Синтезированные сополимеры на основе акрилонитрила применены в качестве химических волокон, пластификаторов бетонных смесей. Установлено, что введение сополимеров в состав цементной смеси в количестве 0,01% увеличило механическую прочность цементных балочек с 24,4 на 28,2 МПа.

5. Получены, способом мокрого формования, химические волокна из синтезированных сополимеров акрилонитрила с 1-хлор-3-пиперидин-2-пропилакрилатом, 1-хлор-3-морфолин-2-пропилакрилатом и изогексил-акрилатом. Изучены физико-химические и физико-механические свойства полученных волокон, отличающиеся развитой удельной поверхностью.

6. Разработана технология и технический регламент получения бинарных сополимеров, определены их оптимальные составы.

**SCIENTIFIC COUNCIL DSc.03/30.12.2019.T.04.01.AT ON AWARDING
SCIENTIFIC DEGREES AT THE
TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE**

TASHKENT CHEMICAL-TECHNOLOGICAL INSTITUTE

MAKHKAMOVA LATOFAT

TECHNOLOGY FOR OBTAINING NEW ACRYLONITRILE DERIVATIVES

02.00.14 - Technology of organic substances and materials on their base

**DISSERTATION ABSTRACT OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
BY TECHNOLOGICAL SCIENCES**

Tashkent - 2023

The theme of dissertation Doctor of Philosophy (PhD) was registered by Supreme Attestation Commission at the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under number of B2020.2.PhD/T1726

The dissertation has been carried out at the Tashkent Chemical Technological Institute.

The abstract of dissertation in three languages (Uzbek, Russian and English (resume)) is available on line www.tkti.uz and on the website of information-educational portal «ZiyoNet» www.ziynet.uz

Scientific supervisor: **Mutalov Shukhrat Akhmadjanovich**
doctor of chemical sciences, professor

Official opponents: **Teshabaeva Elmira Ubaidullaevna**
doctor of technical sciences, professor

Mukhitdinov Bakhodir Fakhriddinovich,
doctor of chemical sciences, professor

Leading organization **Fergana Polytechnic Institute**

Defence of the dissertation will take place on «___» _____2023 at the meeting of Scientific council DSc.03/30.12.2019.T.04.01. at Tashkent Chemical Technological Institute. (Address: Navoi str., 32. Tashkent, 100011, Tel.: +998-71-244-79-20; Fax: +998-71-244-79-17; e-mail: info_tkti@edu.uz. Conference hall of the Tashkent Chemical Technological Institute).

The dissertation has been registered at the Information Resource Centre of the Tashkent Chemical Technological Institute under №__ (Address: Navoi str., 32 Tashkent, 100011, Administrative Building of the Tashkent Chemical Technological Institute, Tel.: +998-71-244-79-20)

The abstract of the dissertation has been distributed on “___” _____2023
Protocol at the register №__ dated “___” _____2023

S.M. Turobzhonov
Chairman of scientific Council for the
Award of the scientific Degrees,
Doctor of Technical Sciences, professor

H.I. Kadyrov
Scientific Secretary of the Scientific Council
for the Award of the scientific Degrees,
Doctor of Technical Sciences, professor

G.R. Rakhmanberdiev
Chairman of the Scientific Seminar at the
Scientific Council for the Award of the scientific Degrees,
doctor of chemical sciences, professor

INTRODUCTION (abstract of PhD thesis)

The aim of the research is to develop methods for obtaining new copolymers of acrylonitrile and to study their properties.

The objects of the research are acrylonitrile, 1-chloro-3-piperidine-2-propylacrylate and 1-chloro-3-morpholine-2-propylacrylate, isohexylmethacrylate ether and copolymers based on acrylonitrile.

The scientific novelty of the research is as follows:

binary copolymers based on 1-chloro-3-piperidine-2-propylacrylate, 1-chloro-3-morpholine-2-propylacrylate and isohexylmethacrylates with acrylonitrile were synthesized and optimal technological conditions were determined;

the composition, structure and nature of copolymers and their influence on the physico-mechanical properties of the resulting copolymer are determined, and the improvement of the physico-chemical and mechanical properties of polymers is proved;

binary copolymers obtained on the basis of acrylonitrile were subjected to thermogravimetric analysis and showed increased heat resistance;

chemical fibers based on the synthesized acrylonitrile copolymers were obtained by wet method and improvement of the mechanical properties of the fibers was established due to the introduction of new hydrophilic and hydrophobic groups into the polymer chain;

the technology of obtaining binary copolymers based on acrylonitrile with unsaturated heterocyclic and aliphatic esters has been developed.

Implementation of the research results. Based on the obtained research results on the synthesis and technology of obtaining acrylonitrile derivatives:

the technology for the production of acrylonitrile-1-chloro-3-piperidine-2-propylacrylate copolymer is included in the "list of promising developments for implementation" by USKUNA SOZLASH SERVICE LLC (03/14/2023 number 07-03/072 JIZZAK PLASTMASSA JSC). As a result, it was possible to obtain a binary copolymer plasticizer added to the cement composition;

the technology of radical copolymerization of 1-chloro-3-morpholine-2-propylacrylate and isohexyl methacrylate is included in the "list of promising developments for implementation" LLC "Fuber side-plast" (JSC "JIZZAK PLASTMASSA" March 14, 2023 No. 07-Ref. No. 03/072). As a result, it allowed to localize the imported structure-formers.

Structure and volume of the dissertation. The thesis consists of introduction, four chapters, a conclusion, the list of literature and appendixes. The volume of the thesis is 106 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; part I)

1. Л.К. Махкамова, О.С. Максумова, Ш.А. Муталов. Радикальная сополимеризация акрилонитрила и 1-хлор-3-пиперидин-2-пропанола // Unversum: технические науки // Декабрь 2021, 12(93), 90-93 с.
2. D.M. Togaymurodova, L.K. Maxkamova, O.S. Maksumova. Studying the reaction of the interaction of diacetatecelluloze with nitrogen-containing compounds// Harvard educational and scientific review //Volume 2/2022, 129-132 pp.
3. Л.К.Махкамова, О.С. Максумова, Ш.А.Муталов. Волокнообразующие сополимеры акрилонитрила// Композицион материаллар. Илмий- техникавий ва амалий журнал // 2/2022, 113-115 б.
4. Л.К.Махкамова, Ш.А.Муталов. Бинарные сополимеры акрилонитрила с N-морфолин-3-хлоризопропилакрилатом// Научный вестник НамГУ 5/2022, 160-164 с.
5. Л.К.Махкамова, Ш.А.Муталов, О.С.Максумова. Синтез бинарных сополимеров акрилонитрила // Kimyo va kimyoviy texnologiya // 4'2022, 13-17 с.

II бўлим (II часть; part II)

6. D.M. Togaymurodova, L.K. Makxkamova, O.S. Maksumova. Modification of diacetate cellulose by nitrogen-compounds // Magyar Tudomanyos Journal, Budapest, 2019. –№29. –P.6-7.
7. L.K. Makxkamova, Sh.A. Mutalov. The new copolymers of acrylic acid and acrylonitrile// Academicia An International Multidisciplinary Research Journal, November 2020, 554-557 p.
8. Л.К. Махкамова, Ш.А. Муталов. Соплимеры на основе акрилонитрила и производными морфолина // Academic Research in Educational Sciences, December 2020, 1(4), 29-34 p.
9. L.K. Makxkamova, Sh.A. Mutalov, O.S. Maksumova. New acrylonitrile-based copolymers // Ijodkor o'qituvchi ilmiy uslubiy jurnal // Dekabr 2021, 13-son 419-422 betlar.
10. Л.К. Махкамова, Ш.А. Муталов, О.С. Максумова. Синтез бинарных сополимеров акрилонитрила // EURASIAN JOURNAL OF ACADEMIC RESEARCH Volume 1, Issue 09, Dekabr 2021, 45-49 pp.
11. L.K.Makxkamova, O.S.Maksumova. Preparation of Polyacrylamide by Hydrolysis of Acrylonitrile // Eurasian Research Bulletin // Volume 17 February, 2023, 160-163 pp.
- 12.Л.К. Махкамова, О.С. Максумова. Исследование комплексообразования акрилонитрила // Сборник трудов республиканской научно-технической конференции. Ташкент, 2018. –С.16.

13. Л.К. Махкамова, У.К. Уринов, О.С. Максумова. Модификация акрилонитрила производными морфолина // Материалы респуб.научно-техн. конф. “Ресурсо- и энергосберегающие, экологически безвредные композиционные и наноконпозиционные материалы”. Ташкент, 2019. –С. 397-398.
14. Л.К. Махкамова, Ш.А. Муталов. Синтез волокнообразующих сополимеров на основе акрилонитрила // Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы. Международная конференция - Тошкент 2020. 341-342 бетлар.
15. Л.К.Махкамова, У.Р.Азаматов. Анализ процесса получения сополимеров акрилонитрила в растворителях // Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы. Международная конференция // Тошкент 2020. 587-588 бетлар.
16. Л.К. Махкамова, Ф.А. Махмудова, У.Р. Азаматов. Возможности практического применения мономеров полимеров на основе непредельных нитрилов// Инновационное развитие нефтегазовой отрасли, современная энергетика и их актуальные проблемы. Международная конференция // Ташкент 2020. с. 589-590.
17. Л.К. Махкамова, Ш.А. Муталов. Изучение модификации диацетатцеллюлозы акрилонитрилом // Modern scientific challenges and trends Warsaw, Poland / Issue 11(33), November 2020 63-68p.
18. Л.К. Махкамова, Ш.А. Муталов, О.С. Максумова. Бинарная сополимеризация акрилонитрила // International Conference on Developments in Education, Toronto, Canada July 2022, 143-145 pp.
19. Л.К. Махкамова. Полимеры на основе акрилонитрила как прекурсоры в производстве углеродного волокна // Кимё-технология сохасида фан ва таълимни ривожлантириш тенденциялари. Республика илмий-амалий Конференция // Ноябрь 2022, 29-30 с.
20. Л.К. Махкамова. Определения константы сополимеризации для сополимера акрилонитрила // Кимё технология, кимё ва озиқ-овқат саноатидаги муаммолар ҳамда уларни бартараф этиш йўллари, халқаро Илмий-амалий Конференция // 2022, 571-573 б.
21. Л.К.Махкамова, О.С.Максумова. ГИДРОЛИЗ АКРИЛОНИТРИЛА// «Umidli kimyogarlari-2023» XXXII ilmiy-texnikaviy anjumanining maqolalar to‘plami. Toshkent, TKTI, 2023, 129-130 betlar.

Автореферат «Кимё ва кимёвий технология» журнали тахририятида
қилинди.

Бичими: 84x60 ¹/₁₆. «Times New Roman» гарнитура
Рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи: _____. Адади _____. Буюртма № _____.

Гувоҳнома № _____

