

ЧИРЧИК ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА УНИВЕРСИТЕТИ ХУЗУРИДАГИ
ИЛМНҲ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ
09.03.20.09.2020.К.81.01 РАҚАМЛИ ИЛМНҲ КЕНГАШ
ТОШКЕНТ ТУКИМАЧИЛИК ВА ЁНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ

ХОДЖАЕВА САОДАТ ОДИЛБЕКОВНА

**КАУЧУК СОПОЛИМЕРЛАРИНИНГ СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ ВА
НОЙАБЛАДА ҚУДЛАШЛИНИ**

01.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

**КИМҲ ФАНЛАРИ БҲЙИЧА ФАЛСАФА ДОКТОРИ (PhD)
ДИССЕРТАЦИЯСИ АВТОРЕФЕРАТИ**

Чирчик – 2022

УДК: 678.7.004.14:685.31—

**Кимё фанлари бўйича фалсафа доктори (PhD) диссертацияси
автореферати мундарижаси**
**Оглавление автореферата диссертации доктора философии (PhD)
по химическим наукам**
**Contents of dissertation for doctor of philosophy (PhD)
on Chemical Science**

Ходжаева Саодат Одилбековна Каучук сополимерларининг синтези, хоссалари ва пойабзалда қўлланилиши.....	3
Ходжаева Саодат Одилбековна Синтез, свойства и применение в обуви сополимеров каучука.....	21
Khodjaeva Saodat Synthesis, properties and application of rubber copolymers in shoes.....	39
Эълон қилинган ишлар рўйхати Список опубликованных работ List of published works.....	42

**ЧИРЧИҚ ДАВЛАТ ПЕДАГОГИКА УНИВЕРСИТЕТИ ХУЗУРИДАГИ
ИЛМИЙ ДАРАЖАЛАР БЕРУВЧИ**
DSc.03/30.09.2020.К.82.02 РАҚАМЛИ ИЛМИЙ КЕНГАШ
ТОШКЕНТ ТУҚИМАЧИЛИК ВА ЕНГИЛ САНОАТ ИНСТИТУТИ

ХОДЖАЕВА САОДАТ ОДИЛБЕКОВНА

**КАУЧУК СОПОЛИМЕРЛАРИНИНГ СИНТЕЗИ, ХОССАЛАРИ ВА
ПОЙАБЗАЛДА ҚЎЛЛАНИЛИШИ**

02.00.06 – Юқори молекуляр бирикмалар

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

Чирчиқ – 2022

Фалсафа доктори (PhD) Диссертацияси мавзуси Ўзбекистон Республикаси Вазирлар Маҳкамаси ҳузуридаги Олий аттестация комиссиясида В2021.3.PhD/К421 рақам билан руйхатга олинган.

Диссертация Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институтида бажарилган.

Диссертация автореферати уч тилда (Ўзбек, рус ва инглиз) Чирчиқ давлат педагогика университети ҳузуридаги (www.cspi.uz/ilmiy-kengash) ва "Зиёнет" ахборот таълим порталида (www.zivonet.uz) жойлаштирилган.

Илмий раҳбар:

Ибрагимов Абдусаттар Тургунович
техника фанлари доктори, доцент

Расмий оponentлар:

Бекчанов Даврон Жуманазарович
Кимё фанлари доктори, профессор

Кудышкин Валентин Олегович
Кимё фанлари доктори, профессор

Етакчи ташкилот:

Тошкент кимё-технология институти

Диссертация ҳимояси Чирчиқ давлат педагогика университети ҳузуридаги илмий даражалар берувчи DSc.03/30.09.2020.K82.02 рақамли Илмий кенгашнинг 2022 йил «24» XII - соат 11⁰⁰ даги мажлисида бўлиб ўтади. (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темури кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdri_k.kengash@umail.uz).

Диссертация билан Чирчиқ давлат педагогика университетининг Ахборот-ресурс марказида таништириш мумкин (152 - рақам билан руйхатга олинган). (Манзил: 111720, Тошкент вилояти Чирчиқ шаҳри, Амир Темури кўчаси, 104-уй. Тел.: (0370) 716-68-05, факс: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdri_k.kengash@umail.uz).

Диссертация автореферати 2022 йил «9» 12 куни тарқатилди.

(2022 йил «9» 12 даги 12 рақамли реестр баённомаси).



О.З.Зиядуллаев
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш раиси, к.ф.д., доцент

Г.К.Отамутамедова
Илмий даражалар берувчи Илмий кенгаш илмий котиби, к.ф.д. (PhD)

А.С.Рафиков
Илмий даражалар берувчи Илмий семинар раиси, к.ф.д., профессор

КИРИШ (фалсафа доктори (PhD) диссертацияси аннотацияси)

Диссертация мавзусининг долзарблиги ва зарурати. Жаҳонда термопластик эластомерларни олишнинг энг қулай усули сифатида табиий ва синтетик каучукларнинг пайванд сополимерланиш жараёнлари тадқиқотига алоҳида эътибор қаратилмоқда. Пайванд сополимерланиш усули нафақат кўп тоннали саноат полимерларини модификация қилиш учун, балки иқтисодийнинг турли соҳалари учун полимер материалларининг хоссаларини мақсадли бошқариш учун ҳам хизмат қилади.

Жаҳонда полимерларни энг йирик истеъмолчиларидан бири пойабзал саноатидир. Замонавий ва инновацион пойабзал маҳсулотларини ишлаб чиқаришда табиий ва синтетик полимерлар чарм ва чармсимон маҳсулот, термопластик композиция, тўқимачилик матоси, эритмалар ва латекслар тарзида пойабзалнинг таглиги, усти, астарлиги бўлиши асосий деталлари ва уларни бириктириш учун қўлланилади. Айниқса полимер елимлар пойабзални елимлаш усули билан ишлаб чиқаришда масъулиятли ҳисобланади, бутун пойабзалнинг сифат тавсифларини белгилайди. Бу борада янги ва янада самарали елимлар таркибларини синтез қилишга йўналтирилган тадқиқотлар тобора кенгайиб бормоқда. Елимларни синтез жараёнида пойабзалнинг асосий деталлари билан физик-кимёвий мойиллигини таъминлашга, фазалар чегара сиртида содир бўладиган коллоид-кимёвий жараёнларга алоҳида эътибор қаратилмоқда. Турли хил каучуклар, жумладан эритмаси пойабзал елими сифатида кенг фойдаланиладиган хлоропрен каучуғи, кўтбсиз полимер бўлаганлиги сабабли чарм ва мато юзаси билан етарлича адгезияга эга эмас. Каучукни функционал-актив мономерлар билан пайванд сополимерланиши ушбу долзарб муаммонинг муваффақиятли ечими бўлиши мумкин.

Бугунги кунда Ўзбекистон Республикасининг пойабзал саноати етакчи ва динамик ривожланаётган тармоқлардан бири ҳисобланади. пойабзал учун турли полимер моддалар олиш технологиясини, маҳаллий хомашё асосида чарм буюмларининг янги ассортиментини ишлаб чиқиш бўйича интенсив тадқиқотлар олиб борилмоқда. Бунда пойабзал тармоғининг ривожланишидаги яққол прогрессга қарамасдан, мамлакатнинг иқтисодий ўсишига қўшаётган ҳиссаси мавжуд потенциалига нисбатан анча паст бўлиб қолмоқда. 2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегиясида принципиал жиҳатдан янги маҳсулот ва технология турларини ўзлаштириш, шу асосда ички ва ташқи бозорда миллий товарларнинг рақобатбардошлигини таъминлаш вазифалари белгиланган. Шу муносабат билан юқори сифатли, экспортга йўналтирилган кундалик ва маҳсус пойабзал буюмларини ишлаб чиқариш алоҳида аҳамият касб этади. Жумладан, қўйилган вазифаларни бажаришда пойабзал учун елимловчи реагентларнинг аҳамияти беқиёсдир.

Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт

¹ Ўзбекистон Республикаси Президентининг 2022 йил 28 январдаги ПФ-60-сон «2022-2026 йилларга мўлжалланган Янги Ўзбекистоннинг тараққиёт стратегияси тўғрисида»ги Фармони.

стратегияси тўғрисида»ги Фармони, 2018 йил 3 майдаги ПҚ-3693-сон «Чарм-пойабзал ва мўйначилик соҳаларини ривожлантириш ва экспорт салоҳиятини оширишни янада рағбатлантириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2019 йил 16 сентябрдаги ПҚ-4453-сон «Енгил саноатни янада ривожлантириш ва тайёр маҳсулотлар ишлаб чиқаришни рағбатлантириш чора-тадбирлари тўғрисида», 2019 йил 28 майдаги ПҚ-4341-сон «Республика худудларида тикув-трикотаж маҳсулотлари ишлаб чиқаришни ташкил этиш, аҳоли бандлигини таъминлаш чора-тадбирлари тўғрисида»ги Қарорлари ҳамда мазкур фаолиятга тегишли бошқа меъёрий-ҳуқуқий ҳужжатларда белгиланган вазифаларни амалга оширишда ушбу диссертация тадқиқоти муайян даражада хизмат қилади.

Тадқиқотнинг республика фан ва технологиялари ривожланишининг устувор йўналишларига мослиги. Мазкур тадқиқот республика фан ва технологиялар ривожланишининг VII. «Кимё. Кимёвий технологиялар ва нанотехнологиялар» устувор йўналишига мувофиқ бажарилган.

Муаммонинг ўрганилганлик даражаси. Термопластик эластомерларнинг синтези ва хоссаларини тадқиқ этишга хорижий олимлардан A.K. Bhowmick, S.Yuan, Fu Meng, Z. Zhang, J. Roh, A.M. Begum, M. Schroedner, A. Rossella, K.J. Attington, Y. Huang, W. Lu ва бошқаларнинг илмий тадқиқотлари бағишланган. Табиий каучук ва синтетик каучукларнинг хоссаларини акрил мономерлари билан пайванд сополимерлаш орқали модификация қилиш масалалари N. Surendra, R. Promsung, S. Kongparakul, D.R. Burfield, S. Salaeh, V. Gui, D.C.Hong, P. Saramolee, G. Lu, S. Zhang, W. Arayartanee, A. Faraj ва бошқаларнинг ишларида ёритилган. Каучук елимларини, жумладан хлоропрен кучугини адгезион хоссаларини кутбли мономерларни пайвандлаш йўли билан яхшиланиши F. Ameer, N. Radhakrishnan, P.R. Perivakaruppan, Ch.-B. Huang, V. Zeyts ва бошқаларнинг ишларида кўриб чиқилган.

Ўзбекистон Республикасида функциоанал актив мономерларни табиий ва синтетик полимерлар билан пайванд сополимерланиши бўйича тадқиқотлар С.Ш. Рашидова, М.А. Аскарлов, А.С. Рафиқов, В.О. Кудышкин ва бошқа олимлар томонидан олиб борилмоқда.

Пайванд сополимерланишни ўрганишда пайвандланиш даражаси ва самарадорлиги каби маҳсулотларнинг молекуляр тавсифлари ва хоссаларини белгилайдиган пайвандланиш параметрларига алоҳида эътибор қаратилмоқда. Бошқа полимернинг пайвандланган занжирлари полимер материалларига бутунлай янги, баъзан ноёб хоссаларни бағишлайди. Чарм ва тўқимачилик материалларини елимлашга мўлжалланган каучукнинг елимлаш потенциалини оширилиши уларнинг макромолекуласига гидрофиллик хусусиятини бағишлашда кўрилмоқда. Бу борада акрил мономерлари, айниқса акрил кислотаси гидрофилликни, ва мос равишда фазалар чегара юзасида адгезион таъсирлашувни оширишга имконият яратади.

Тадқиқотнинг диссертация бажарилган олий таълим муассасасининг илмий-тадқиқот ишлари режалари билан боғлиқлиги. Диссертация тадқиқоти Тошкент тўқимачилик ва енгил саноат институти илмий-тадқиқот ишлари режасининг ОТ-Ф-7-16 «Махаллий хом ашё ресурсларидан фойдаланиб

термоэластопластлар ва қатламли материалларнинг олиниши, хоссалари ва қўлланилиши» (2017-2020 йй.) ва А-12-9 «Табиий ва синтетик пайванд сополимерлар асосида толали материаллар олиш» (2015-2017йй.) мавзуларидаги фундаментал ва амалий лойиҳалар доирасида бажарилган.

Тадқиқотнинг мақсади синтетик каучукларни акрил мономерлари билан пайванд сополимерларини синтезлаш, физик-кимёвий хоссаларини аниқлаш ва пойабзал қисмларини елимлашда адгезион мустаҳкамлигини оширишдан иборат.

Тадқиқотнинг вазифалари:

изопрен, хлоропрен, бутадиен-стирол ва бутадиен-нитрил каучукларини акрил мономерлари билан пайванд сополимерлари синтези;

пайванд сополимернинг унумини каучукнинг ва инициаторлар – азоизомай кислотасининг динитрил эфири ва калий персульфатнинг табиатига боғлиқлигини аниқлаш;

акрил мономерларини синтетик каучукга пайвандланиш параметрларини (пайвандланиш даражаси ва самарадорлигини) аниқлаш;

пайванд сополимерланишнинг кинетик параметрларини ва хлоропренга пайвандланган акрил мономерлари пайвандланган занжирининг молекуляр тавсифларини аниқлаш;

акрил мономерларини калий персульфат иштирокида хлоропрен каучукига пайвандланиш механизмини аниқлаш;

хлоропрен каучугининг пайванд сополимерини чарм ва мато юзасига адгезион хоссаларини аниқлаш;

синтез қилинган хлоропрен каучугининг пайванд сополимерини пойабзал елими сифатида қўллаш.

Тадқиқотнинг объекти хлоропрен, изопрен, бутадиен-стирол, бутадиен-нитрил каучуклари, азоизомай кислотасининг динитрил эфири, калий персульфат, акрил кислотаси, метакрил кислотаси эфирлари, чарм, мато, эритувчилар ҳисобланади.

Тадқиқотнинг предмети пайванд сополимерларнинг синтези жараёнлари, синтез жараёнларини кинетикаси ва механизми, акрил мономерларини каучукга пайвандланиш параметрлари, пайванд сополимерларнинг адгезион хоссалари.

Тадқиқотнинг усуллари. Диссертацияда физик-кимёвий ва механик тадқиқот усуллари, ИК-Фурье спектроскопияси (FT-IR), ^1H ва ^{13}C ЯМР спектроскопия, оптик ва сканерловчи электрон микроскопия, термогравиметрия ва дифференциал сканерловчи калориметрия қўлланилган.

Тадқиқотнинг илмий янгилиги қуйидагилардан иборат:

илк бор ҳажмий нисбатлари 3:2 олинган бензол-диметилформамид эритувчилари аралашмаси муҳитида, калий персульфат иштирокида хлоропрен каучугининг акрил мономерлари билан пайванд сополимерлари синтез қилинган;

пайванд сополимерланиш реакция тезлигининг акрил кислотаси (2.0), метилметакрилат (2.03) ва калий персульфат (1.05-1.2) бўйича тартиби, умумий

активланиш энергияси (22.6-24.4 кЖ/моль) аниқланган, уларнинг қиймати актив марказларнинг ҳосил бўлиши ва иницирлаш вақтларида каучук макромолекулалари, диссоциацияланмаган калий персульфат молекулалари қатнашганлигини, жараённинг энергетик муқобил шароитда борганлиги асосланган;

пайвандланиш даражаси мономер, инициатор концентрация, температура ва жараён вақтининг ортиши билан 135% гача ортиши, пайвандланиш самарадорлиги синтез шароитлари ўзгарганда кам ўзгарганлиги ва концентрация, температура, вақтнинг кенг диапазонида юқори қийматга (70-95%) эга эканлиги аниқланган;

радикал актив марказлар калий персульфат билан таъсирлашгандан сўнгра полихлоропрен молекуласидаги дан протонни гомолитик ажралиши натижасида ҳосил бўлишлиги аниқланган.

Тадқиқотнинг амалий натижалари қуйидагилардан иборат:

пайвандланган занжирларнинг молекуляр массаси акрил кислотанинг концентрацияси 0.7 дан 2.8 моль/л гача ортганда ва жараён вақти 2 дан 8 соатга ортганда 38000 гача, метилметакрилатнинг концентрацияси 0.5 дан 1.9 моль/л гача ортганда 28000 гача ортишлиги аниқланган;

калий персульфатнинг концентрацияси $1.85 \cdot 10^{-3}$ дан $5.56 \cdot 10^{-3}$ моль/л гача ортганда пайвандланган занжирларнинг молекуляр массаси аввал ортишлиги, максимумдан ўтиб, сўнгра камайишлиги аниқланган;

полиакрил кислотаси ва полиметилметакрилатнинг пайвандланиш даражаси ва пайвандланган занжирларнинг молекуляр массасини ўзгартириш, бу орқали ва полимерланишнинг умумий активланиш энергияси кичиклиги шароитида белгиланган тузилиш ва хоссаларга эга бўлган полихлоропрен каучугининг пайванд сополимерларини синтез қилиш имкониятлари кўрсатилган;

каучук : акрил кислотаси 1:0.5 дан 1:2 гача масса нисбатида синтез қилинган сополимерларнинг чарм ва тўқимачилик материаллари юзасига аъло даражадаги адгезияси аниқланган.

Тадқиқот натижаларининг ишончлилиги олинган натижаларнинг замонавий пайванд сополимерланиш назариясига мослиги, экспериментал тадқиқотларни физик-кимёвий усуллар – ИК-Фурье спектроскопия, ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия, сканерловчи электрон микроскопия, термогравиметрия ва дифференциал-сканерловчи калориметрия ёрдамида бажаришганлиги билан тасдиқланган.

Тадқиқот натижаларининг илмий ва амалий аҳамияти. Тадқиқот натижаларининг илмий аҳамияти синтетик каучукнинг акрил мономерлари билан пайванд сополимерларини органик эритувчилар аралашмасида калий персульфат иштирокида синтез механизмини аниқланганлиги билан изоҳланади. Радикал актив марказлар каучук молекуласидаги қўшбоғларнинг узилиши ҳисобига эмас, метинил гуруҳидаги протоннинг ажралиши ҳисобига содир бўлади.

Тадқиқот натижаларининг амалий аҳамияти каучукнинг пайванд сополимерларини синтез шароитларини, пайвандланиш параметрларини ва пайвандланган занжирларининг молекуляр массасини, сополимерлар юзасининг морфологияси ва қўтбилигини, сополимерларнинг термик хоссаларини, сополимерлар билан чарм ва тўқимачилик материалларини елимлашнинг адгезион мутахкамлини аниқланганлиги билан изоҳланади. Хлоропреннинг пайванд сополимери ёрдамида чарм юзасини елимланганда тоза полихлоропренга нисбатан елимлашнинг адгезион мустаҳкамлиги 3.7 мартагача ортади.

Тадқиқот натижаларининг жорий қилиниши: Каучукнинг пайванд сополимерларини синтезлаш, физик-имёвий хоссаларини аниқлаш, пойабзалда қўлланилиши бўйича олинган илмий натижалар асосида:

хлоропрен каучугининг акрил кислотаси ва метилметакрилат билан пайванд сополимери "DARITAL" МЧЖ корхонасида ёзги пойабзалнинг таглик деталларини елимлашда қўлланилган («O'ZCHARMSANOAT» уюшмасининг 2022 йил 12 сентябрдаги ФБ-7/3054-сон маълумотномаси). Натижада, пайванд сополимернинг 20%-ли эритмасини қўлланилиши пойабзал таглигини елимлаш мустаҳкамлигини ошириш имконини берган;

хлоропрен каучугининг акрил кислотаси ва метилметакрилат билан пайванд сополимери "TUPROQQAL'A TEKSTIL" МЧЖ корхонасининг йиғув цехи амалиётида қўлланилган («O'ZCHARMSANOAT» уюшмасининг 2022 йил 12 сентябрдаги ФБ-7/3054-сон маълумотномаси). Натижада, пайванд сополимерларнинг қўлланилиши пойабзал ички деталлари елимланиш мустаҳкамлигини ошириш имконини берган.

Тадқиқот натижаларининг апробацияси. Мазкур тадқиқот натижалари 20 та, жумладан 10 та халқаро ва 11 та республика илмий-амалий конференцияларида маъруза қилинган ва муҳокамадан ўтказилган.

Тадқиқот натижаларининг эълон қилиниши. Диссертация мавзуси бўйича жами 29 та илмий иш чоп этилган, шулардан Ўзбекистон Республикаси Олий аттестация комиссиясининг фалсафа доктори (PhD) диссертациялари асосий илмий натижаларини чоп этиш тавсия этилган илмий нашрларда 5 та мақола республика, 3 та хорижий журналларида (шулардан 1 таси Scopus маълумотлар базасига киритилган) нашр этилган.

Диссертация ишининг тузилиши ва ҳажми. Диссертация иши кириш, учта боб, хулоса, адабиётлар рўйхати ва иловадан иборат. Диссертациянинг ҳажми 115 бетни ташкил этади.

ДИССЕРТАЦИЯНИНГ АСОСИЙ МАЗМУНИ

Кириш қисмида ўтказилган тадқиқотларнинг долзарблиги ва зарурати асосланган, тадқиқотнинг мақсади ва вазибалари, объект ва предмети тавсифланган, республикадаги фан ва технологияларнинг устувор йўналишларига мослиги кўрсатилган, тадқиқотнинг илмий янгилиги ва амалий

Муаллиф диссертация ишини бажаришда берган илмий маслаҳатлари учун к.ф.д., проф. А.С.Рафиковга миннатдорчилик билдиради.

натижалари баён қилинган, олинган натижаларнинг илмий ва амалий аҳамияти очиб берилган, тадқиқот натижаларини амалиётга жорий қилиш, нашр этилган ишлар ва диссертация тузилиши бўйича маълумотлар келтирилган.

Диссертациянинг «Пайванд сополимерланиш – полимер материалларнинг хоссаларини модификациялаш усули» деб номланган биринчи бобида диссертация мавзусига оид чоп этилган ишлар манбаларига асосланган илмий тадқиқотлар қўриб чиқилган ва таҳлил қилинган. Термопластик эластомерлар, пайванд сополимерлар синтези, таркиби, тузилиши, хоссалари ва уларнинг адгезион материаллар сифатида қўлланилиши бўйича тадқиқотлар таҳлил қилинган.

Диссертациянинг «Полимер материалларнинг синтези ва хоссаларини тадқиқ этиш методикаси» деб номланган иккинчи бобида тадқиқот объектларининг тавсифлари, каучукларнинг акрил мономерлари билан пайванд сополимерланиш усуллари, синтез қилинган пайванд сополимерлар ва елимланган материаллар намуналарининг хоссаларини тадқиқ этиш усуллари ёритилган.

Диссертациянинг «Каучук сополимерларининг синтези, кинетикаси, пайвандланиш параметрлари, адгезияси ва амалий хоссалари» деб номланган учинчи бобида каучукларни акрил мономерлари билан азоизомай кислотасининг динитрил эфири (АКДЭ) ва калий персульфат (КП) иштирокида синтези юзасидан тадқиқотлар натижалари муҳокама этилган.

Бензол эритмасида акрил мономерлари – акрил кислотаси (АК), метилметакрилат (ММА) ва н-бутилметакрилат (БМА) ва синтетик каучуклар – изопрен (СКИ), бутадиеен-стирол (БСК-30), бутадиеен-нитрил (БНК-26 ва БНК-40), хлоропрен (ХПК) каучукларининг инициатор сифатида ДАК иштирокида гомоген пайванд сополимерланиши содир бўлади. Сополимер унумини каучук ва мономернинг табиатига боғлиқлиги аниқланди (1-жадвал).

1-жадвал

Бензол эритмасида каучукни акрил мономерлари билан пайванд сополимерланишида айланиш даражаси ва пайвандланиш даражасини каучук ва мономернинг табиатига боғлиқлиги. Температура – 60°C, вақт – 6 соат, инициатор – КП

№	Каучук	Мономерлар					
		АК		ММА		БМА	
		Айланиш даражаси, %	Пайвандланиш даражаси, %	Айланиш даражаси, %	Пайвандланиш даражаси, %	Айланиш даражаси, %	Пайвандланиш даражаси, %
1	СКИ	67	46	61	37	60	35
2	БСК-30	66	24	63	21	52	18
3	БНК-26	75	31	67	30	56	25
4	БНК-40	79	34	72	29	58	23
5	ХПК	82	57	74	48	61	36

Умуман мономерларни полимерга айланиш даражаси каучукларнинг қуйидаги қаторида ортиб боради БСК-30<СКИ<БНК-26<БНК-40<ХПК. Полимерланишни инициациялаш актив марказлари каучукни инициатор билан таъсирлашуви натижасида пайдо бўлади. Бундай таъсирлашув БНК ва ХПК каби макромолекуласида кутбли ўриндошлари бўлган каучукларда қулайроқ содир бўлади. Пайвандланиш даражасининг энг юқори қиймати хлоропрен каучуги учун кузатилди.

Мономерлар ичида сополимернинг энг юқори унуми АК учун кузатилди. Бунда ҳам АК нинг кутбли карбоксил гуруҳларининг таъсири бўлиши керак, улар органик эритувчида диссоцияланмайди. БМА га қараганда ММА да ўриндошнинг геометрик ўлчами кичик бўлишлиги каучук-ПММА унумини ортиқроқ бўлишини таъминлайди. Пайвандланиш даражаси мономернинг табиатига нисбатан каучукнинг табиати ва умумий полимерга айланиш даражасига боғлиқ эканлиги маълум бўлди.

Жараёни, одатда сувли эрималарда инициатор сифатида қўлланиладиган КП иштирокида олиб борилганда жуда қизик натижалар олинди. Каучук ва тадқиқ этилаётган мономерлар, АК дан ташқари, сувда эримайди. Каучукларни барқарор сувли эмульсияга ўтказиш ҳаракатлари муваффақиятсиз чикди. Сулфаалканол ва сулфакислота каби эмульгаторларни қўлланилиши ҳам ёрдам бермади. Танлаш усули билан барча каучукларни, мономерларни ва КП ни эритадиган эритувчилар аралашмасини топдик. Бундай система диметилформамид (ДМФА) ва бензолнинг ҳажмий нисбати 2:3 бўлган аралашмаси экан. ДМФА ва бензол аралашмасида КП иштирокида қўш полимерланиши амалга оширилди (2-жадвал).

2-жадвал

ДМФА ва бензол аралашмаси эритмасида каучукни акрил мономерлари билан пайванд сополимерланишида айланиш даражаси ва пайвандланиш даражасини каучук ва мономернинг табиатига боғлиқлиги. Температура – 60°C, вақт – 6 соат, инициатор – КП.

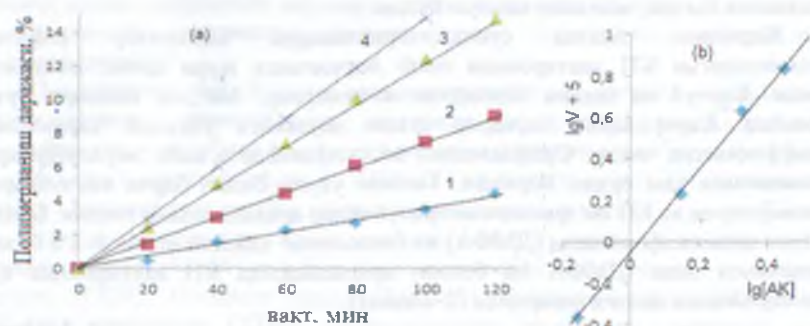
№	Каучук	Мономерлар					
		АК		ММА		БМА	
		Айланиш даражаси, %	Пайвандланиш даражаси, %	Айланиш даражаси, %	Пайвандланиш даражаси, %	Айланиш даражаси, %	Пайвандланиш даражаси, %
1	СКИ	79	57	77	45	70	49
2	БСК-30	76	42	69	37	58	32
3	БНК-40	62	-	61	-	53	-
4	ХПК	89	75	81	63	76	55

2-жадвалга кўра КП иштирокида ҳам аввалги ҳолатдаги қаторга ўхшаш полимерга айланиш даражаси ортиб боришлиги маълум бўлди. Таъкидлаш жоизки, БНК-40 акрил мономерлари билан пайванд сополимер ҳосил қилмайди. КП АН нинг нитрил гуруҳлари билан оралиқ комплексни ҳосил қилади, бу комплекснинг парчаланишида каучук молекуласида эмас, эркин ҳолатда

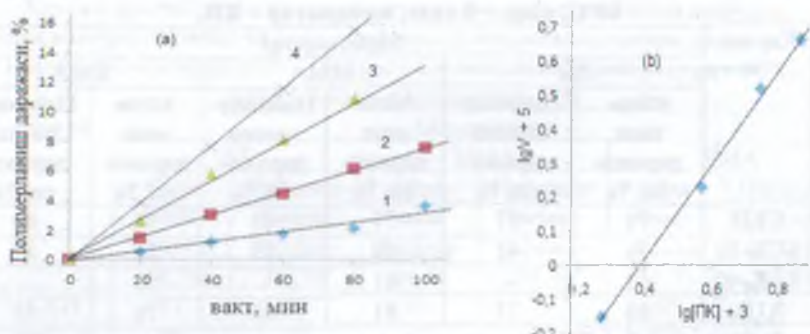
радикаллар ҳосил бўлса керак. Бошқа каучукларнинг, айниқса ХПК нинг, КП билан жуда яхши таъсирлашиши натижасида уларнинг макромолекуласида иницирловчи радикаллар ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган актив марказлар акрил мономерларини пайвандлаш учун хизмат қилади.

Диссертация ишининг мақсадига мувофиқ синтез қилинган сополимерларнинг пойабзал чармини елимлаш хоссаси бўйича дастлабки тадқиқотлар бажарилди. Энг яхши елимлаш хусусияти ХПК ни АК ва ММА билан сополимерларида кузатилди. Бу система учун пайванд сополимернинг унуми ҳам юқори эди. Кейинги тадқиқотлар ХПК ни акрил мономерлари билан пайванд сополимерланиш кинетик параметрларини аниқлаш мақсадида олиб борилди.

Гравиметрик тадқиқотлар натижаларига кўра реакцияларнинг кинетик тартиблари аниқланди (1, 2 расмлар).



1-расм. ХПК ни пайванд сополимерланиш унуми (а) ва реакция тезлиги логарифмининг АК концентрациясига боғлиқлиги (б); $[КП] = 3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $T = 333K$; $[АК] = 1) 0,7; 2) 1,4; 3) 2,1; 4) 2,8$ моль/л



2-расм. ХПК ни пайванд сополимерланиш унуми (а) ва реакция тезлиги логарифмининг КП концентрациясига боғлиқлиги (б); $[АК] = 1,4$ моль/л; $T = 333K$; $[КП] \cdot 10^3 = 1) 1,85; 2) 3,7; 3) 5,56; 4) 7,4$ моль/л

Боғлиқликлар натижаларига кўра қуйидаги кинетик тенгламалар олинди:

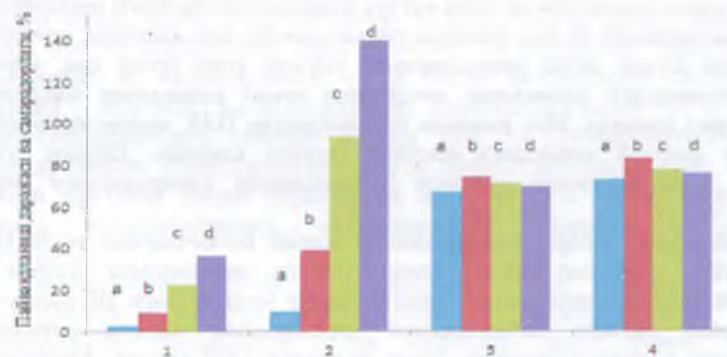
$$v = k[АК]^{2,0}[КП]^{1,2} \quad v = k[ММА]^{2,03}[КП]^{1,05}$$

Олинган кўрсаткичлар мономерларни КП иштирокида радикал полимерланиш ҳолатига нисбатан тақминан икки марта юқори. Пайванд сополимерланиш учун адабиётларда реакцияларнинг бундай кинетик тартиблари учрайди, мономер ва КП ни ХПК макромолекуласи билан таъсирлашувидан ва бу таъсирлашув натижасида уларни иницирлаш ва занжирни ўсиш реакцияларида иштирок этишлигидан дарак беради.

Пайвандланиш тезлиги логарифми билан тескари температура қийматининг боғлиқлиги асосида пайванд сополимерланишнинг умумий энергияси аниқланди. Унинг қиймати АК учун 24,4 кЖ/моль ва ММА учун 22,6 кЖ/моль бўлиб чиқди, бундай қиймат адабиётларда учрайди ва инициаторнинг эркин парчаланиш энергиясига нисбатан анча кичик. Активланиш энергиясининг олинган қиймати пайвандланишнинг актив марказлари ХПК ва КП ни ўзаро таъсирлашуви натижасида энергетик авзал шароитда боришлигини кўрсатади.

КП концентрацияси бўйича реакция тезлигининг кинетик тартиби шуни кўрсатадики, инициатор молекуласининг анча қисми каучук молекуласи билан таъсирлашгандан сўнг парчаланаяди, ва занжирни узилиши протонни инициатор радикалига кўчиши натижасида содир бўлади. Шу муносабат билан акрил мономерларини каучук макромолекулаларига пайвандланиш даражаси ва самарадорлиги каби параметрлари анча қизиқиш уйғотади. Кейинги тадқиқотлар айнан шу параметрларни аниқлашга бағишланади.

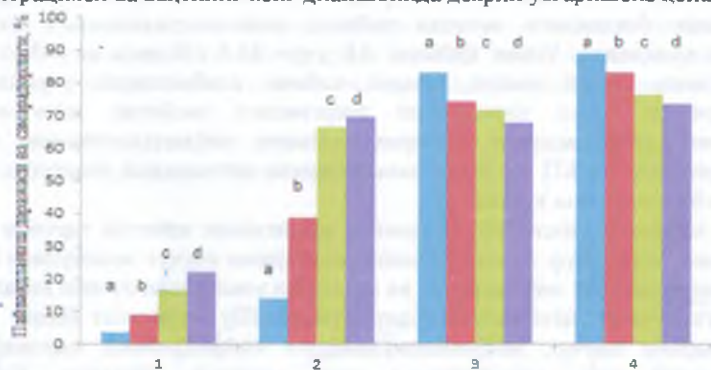
АК ни ХПК га пайвандланиш даражаси ва самарадорлиги АК нинг (3-расм) ва КП нинг (4-расм) турли концентрацияларида, турли температураларда (5-расм), 2 ва 8 соатдан кейин аниқланди.



3-расм. Пайвандланиш даражаси (1, 2) ва самарадорлигини (3, 4) 2 соат (1, 3) ва 8 соатдан (2, 4) кейин боғлиқлиги, жараён шароитлари: $[КП] = 3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $T = 333K$; $[АК] = 0,7$ (а), 1,4 (б), 2,1 (с), 2,8 (д) моль/л

Мономер концентрацияси ва жараён вақти ортганда пайвандланиш даражаси кескин ортади. Бу боғлиқлик полимерланишнинг умумий қонуниятларига мос келади, мономер концентрацияси ва вақтнинг ортиши пайвандланган полимер занжирларининг узунлигини ва мос равишда

пайвандланиш даражасини ортишига олиб келади. Бунда пайвандланиш самарадорлиги бироз ортади, мономернинг кичик концентрацияларида ва жараённинг бошланғич босқичларида ҳам юқори қийматга эга бўлди. Пайвандланиш самарадорлиги мономернинг пайвандланган молекулаларини полимерланишга учраган умумий миқдорига нисбатан моляр улуши билан аниқланади. Демак, пайвандланган молекулалар улуши мономер концентратсияси ва вақтнинг кенг диапазонида деярли ўзгаришсиз қолади.



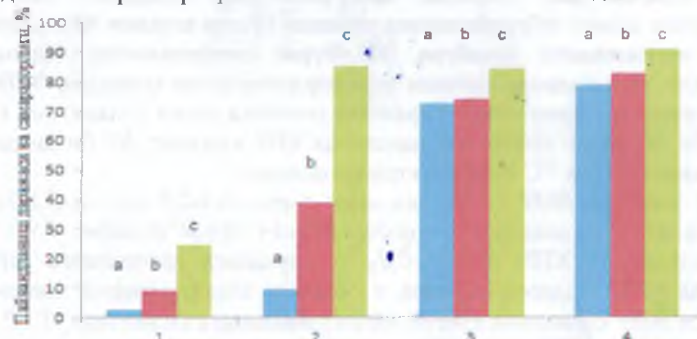
4-расм. Пайвандланиш даражаси (1, 2) ва самарадорлигини (3, 4) 2 соат (1, 3) ва 8 соатдан (2, 4) кейин боғлиқлиги, жараён шароитлари: $[AK] = 1.4$ моль/л; $T = 333K$; $[KП] = 1.85 \cdot 10^{-3}$ (a), $3.7 \cdot 10^{-3}$ (b), $5.56 \cdot 10^{-3}$ (c), $7.4 \cdot 10^{-3}$ (d) моль/л

KП концентратсиясини ортиши каучук макромолекуласидаги инициирлаш актив марказларининг ва мос равишда пайвандланиш даражасининг ортишига олиб келади. Бунда актив марказларнинг умумий сони ортса ҳам, каучук макромолекуласидаги радикаллар миқдорини эркин радикаллар миқдорига нисбати бироз камаяди. Мос равишда пайвандланган ПАК молекулаларининг ПАК нинг умумий миқдорига нисбатан улуши камаяди. Шунинг учун инициатор концентратсияси ортганда пайвандланиш самарадорлиги бироз камаяди.

Температура ортганда полимерланиш асосий босқичларини тезликлари ортади: актив марказлар ҳосил бўлиши тезлиги, инициирлаш тезлиги ва пайвандланган ва пайвандланмаган занжирларнинг ўсиш тезлиги. Шунинг учун температурани ортиши пайвандланиш даражасининг кескин ортишига, пайвандланиш самарадорлигининг бироз ортишига олиб келади. Аниқланган боғлиқлик температура ва жараён давомийлигининг ортиши билан инициирлаш актив марказлари миқдорининг ва пайвандланган АК молекулалари миқдорининг ортишига мос келади. Бунда ҳам пайвандланиш даражасининг юқори эканлиги эътиборга лойиқдир.

Жараён вақтининг ортиши билан пайвандланиш самарадорлигининг ортиши айниқса қизиқарли эканлигини таъкидлаб, буни қуйидагича тушунтирмоқчимиз. Жараён бошланишида иккита реакция рақобатлашади: ПАК нинг пайвандланган ва пайвандланмаган занжирларининг ўсиш

реакциялари. Бироз вақтдан сўнг КП нинг эркин радикаллари тугайди, мономер молекулаларининг ХПК га пайвандланган занжирлардаги макрорадикалларга бириктири орта бошлайди. Бу ҳолат ҳам пайвандланиш самарадорлигининг юқори қийматга эга эканлигига сабаб бўлади. Полимернинг пайвандланган занжирларини молекуляр массаси сополимер синтези шароитларига боғлиқ ва пайвандланиш параметрлари ва кинетикаси билан белгиланади.



5-расм. Пайвандланиш даражаси (1, 2) ва самарадорлигини (3, 4) 2 соат (1, 3) ва 8 соатдан (2, 4) кейин боғлиқлиги, жараён шароитлари: $[AK] = 1.4$ моль/л; $[KП] = 3.7 \cdot 10^{-3}$; $T = 323K$ (a), $333K$ (b), $343K$ (c)

Мономер, КП концентратсияси ва температура ўзгарганда АК ни ХПК га пайвандланиш параметрларининг ўзгариш қонуниятлари ММА нинг ХПК га пайванд сополимерланиш ҳолати учун ҳам сақланиб қолганлиги маълум бўлди. Шундай қилиб, акрил мономерларини ХПК га пайвандланиш параметрлари кўпроқ синтез шароитлари, яъни мономер ва инициатор концентратсияси, температура ва полимерланиш вақти билан белгиланади. Пайвандланиш даражаси (140% гача) ва пайвандланиш самарадорлигининг (90% гача) анча юқори кўрсаткичлари, айниқса АК ни ХПК га пайванд сополимерланиш ҳолатида олинди. Пайвандланган ПАК ва ПММА занжирларининг молекуляр массаси ҳам анча юқори кўрсаткичга эга $\sim 10^4$ у.б. Кейинги тадқиқотлар пайванд сополимерланиш жараёнларининг механизмини аниқлашга бағишланади.

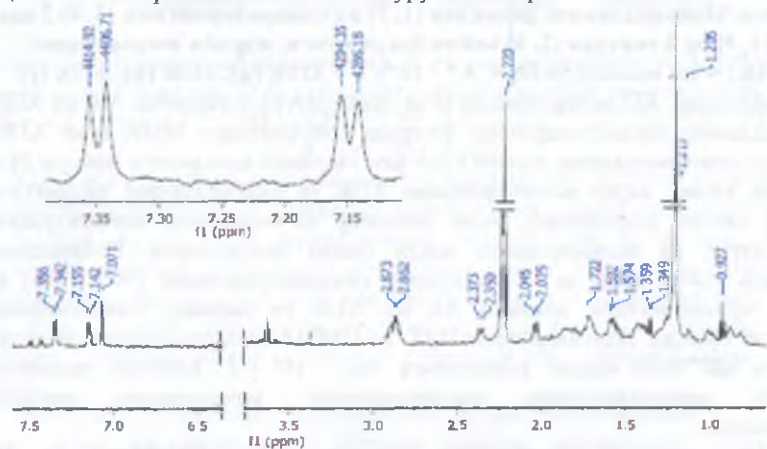
Пайвандланиш механизмини аниқлаш учун ИҚ-Фурье ва ЯМР спектроскопик усулларни жалб этдик. Бу тадқиқотларнинг вазифаси полимерлашчи инициирловчи актив марказлар ҳосил бўлиш схемасини аниқлашдан иборат: ХПК молекуласидаги π -боғларнинг узилиши ҳисобигами ёки протонни ажратиши ҳисобигами.

ХПК нинг ИҚ-Фурье спектрида қуйидаги ютилиш йўлқалари кузатилди: $\nu_{=CH_2}$ (3067 см⁻¹), $\nu_{=CH}$ ($2920-2853$ см⁻¹), $\nu_{C=C}$ ($1693-1659$ см⁻¹), ν_{C-Cl} ($1013-881-824-777$ см⁻¹).

АК нинг ИҚ-Фурье спектрида қуйидаги ютилиш йўлқалари кузатилди: ν_{O-H} (3067 см⁻¹), $\nu_{C=O}$ (1697 см⁻¹), $\nu_{C=C}$ (1634 см⁻¹), ν_{C-H} ($2986-2886$ см⁻¹), $\nu_{C-O-O-C}$ ($1067-1043-976$ см⁻¹), $\delta_{-CH=CH_2}$ ($1429-1294-1236$ см⁻¹).

ХПК-АК пайванд сополимерида ХПК ва ПАК га тегишли бўлаган характеристик ютилиш йўлқалари учрайди, уларнинг баъзилари бироз силжиган. Сополимерда ХПК нинг $C=C$ боғлари валент тебранишларига тегишли бўлган 1655 см^{-1} даги ютилиш йўлқалари сақланиб қолган, бир вақтда АК нинг $C=C$ боғлари валент тебранишларига тегишли бўлган 1634 см^{-1} даги ютилиш йўлқаси эса йўқолган. $2900-2800\text{ см}^{-1}$ соҳадаги $-CH=CH_2$ гуруҳларининг валент тебранишларига тегишли бўлган ютилиш йўлқаларининг сони ва интенсивлиги камайган. ИҚ-Фурье спектроскопик тадқиқотлар натижаларига кўра полимерланишни иницирловчи актив марказлар ХПК нинг $=CH-$ гуруҳидаги протоннинг ажралиши ҳисобига ҳосил бўлади, деб тахмин қилинди. Бу тахминни тасдиқлаш мақсадида ХПК ва унинг АК билан пайванд сополимерларини 1H ва ^{13}C ЯМР спектрлари олинди.

ХПК нинг 1H ЯМР спектрида икки гуруҳ, $0.9-2.9$ м.у. ва $7.1-7.4$ м.у. кимёвий силжишлар соҳасида сигналлар намоён бўлди (6-расм). $0.9-2.9$ м.у. соҳадаги сигналлар ХПК нинг $-CH_2-$ гуруҳидаги протонларга тегишли. Молекулада ХПК. Водород яқинида π -боғи ва электроманфий элементнинг мавжудлиги ЯМР сигналини кучсиз магнит майдонига силжитади, $7.1-7.4$ м.у. соҳадаги сигналлар ХПК нинг $=CH-$ гуруҳидаги протонга тегишли.

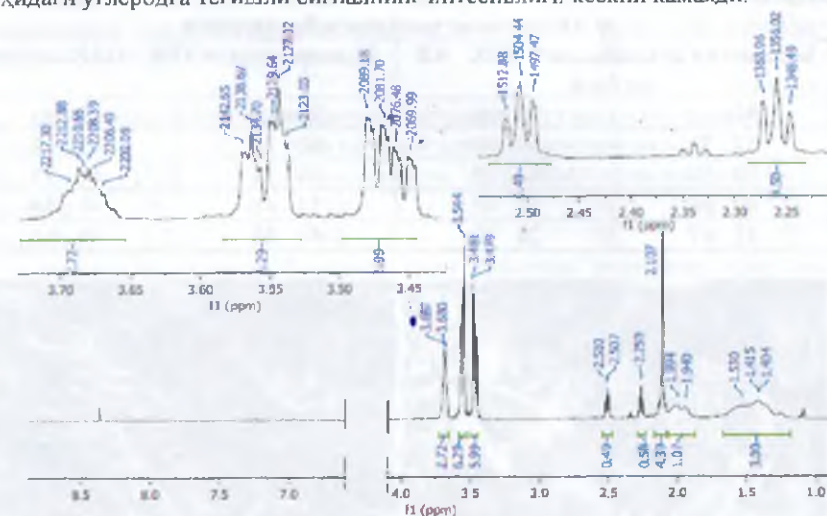


6-расм. ХПК нинг 1H ЯМР спектри

ХПК-АК 1H ЯМР спектрида $-CH_2-$ гуруҳидаги протонларга тегишли бўлган сигналларнинг қиймати ва интенсивлиги ўзгаради. АК билан таъсирлаганда боғларнинг кутблилиги ўзгариши ҳисобига бўлса керак (7-расм). $2.3-2.5$, $3.4-3.7$ м.у. соҳаларда АК нинг CH_2 ва CH протонларига тегишли бўлган янги сигналлар пайдо бўлади. Бир вақтда ХПК нинг $7.1-7.4$ м.у. соҳадаги $=CH-$ гуруҳ протонларига тегишли сигналлари йўқолади.

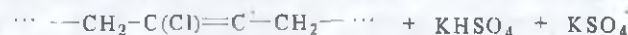
ХПК ^{13}C ЯМР спектрининг $18-50$ м.у. соҳасида $-CH_2-$ гуруҳи углеродининг сигналлари намоён бўлади, $125-150$ м.у. соҳадаги кучсиз сигналлар, 217 м.у. соҳадаги сигнал $=CH-$ гуруҳининг углеродига тегишли.

ХПК-АК сополимерининг ^{13}C ЯМР спектрида: $-CH_2-$ гуруҳлари сигналларининг кимёвий силжиш соҳаси ўзгаради, 64 ва 73 м.у. соҳасида АК углеродига тегишли иккита сигнал пайдо бўлади. Бир вақтда ХПК нинг $=CH-$ гуруҳидаги углеродга тегишли сигналнинг интенсивлиги кескин камаяди.



7-расм. ХПК-АК сополимерининг 1H ЯМР спектри

ИҚ-Фурье, 1H ва ^{13}C ЯМР тадқиқотлари натижаларига кўра пайванд сополимерланишни иницирлаш актив марказлари ХПК нинг $=CH-$ гуруҳидаги водородни ажралиши ҳисобига ҳосил бўлади деб ишонч билан айтиш мумкин. ХПК ва КП ларнинг эркин радикаллар ҳосил бўлиши билан содир бўладиган таъсирлашувини қуйида схема орқали ифодалаш мумкин:



Иницирланиш ва полиакрил кислотаси пайванд занжирларининг ўсиши:



Жараёни чуқур босқичларида персульфатнинг эркин радикаллари тугайди, занжирни ўсиши асосан пайвандланган занжирларда содир бўлади.

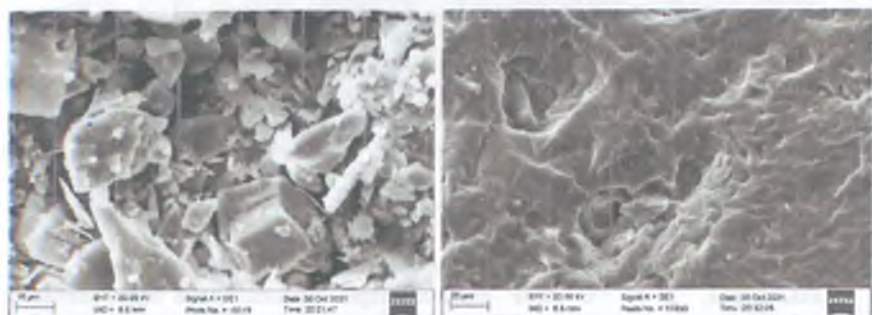
Элемент таҳлил маълумотларига кўра ХПК-ПАК пайванд сополимерида элементар звеноларнинг масса ва моляр улуши ҳисобланди (3-жадвал). Пайванд сополимер таркибидаги мономер звеноларининг массаси бўйича ва модда миқдори бўйича нисбати уларнинг бошланғич нисбатига мос равишда ўзгаради. Бунда турли таркибли сополимерларда ПАК звеноларининг масса улуши пайвандланиш даражасига ҳам мос келади.

Синтез қилинган сополимерлар юзасининг морфологияси намуналарнинг СЭМ тасвирлари орқали ўрганилди (8-расм).

3-жадвал

ХПК-ПАК пайванд сополимери таркибини бошланғич аралашмадаги ХПК и АК ларнинг нисбатига боғлиқлиги

Бошланғич аралашмадаги ХПК : АК нисбати		Сополимердаги ХПК : ПАК нисбати	
Масса	Моляр	Масса	Моляр
67 : 33	60 : 40	86 : 14	83 : 17
50 : 50	44 : 56	66 : 34	61 : 39
40 : 60	35 : 65	52 : 48	46 : 54
33 : 67	28 : 78	41 : 59	36 : 64



8-расм. ХПК (chapда) ва ХПК-АК сополимери (уигда) юзаси морфологияси

8-расмдан кўринишича ХПК ноаниқ шаклли донадор заррачалардан иборат. Алоҳида заррачаларнинг ўлчамлари бир неча микрондан ўнлаб микронгача ўзгаради. ХПК ни АК билан пайванд сополимерлари юзаси ғадур-будир силлиқ бўлиб, ХПК нинг донадорлиги йўқолади. Пайванд сополимерлар микроғовакли деярли гомоген, бирфазали массадан иборат. Юза морфологияси ХПК-ПАК сополимери ҳосил бўлганлигини аниқ кўрсатмоқда. Рентгенофазавий таҳлил натижаларига кўра сополимерлар ХПК га нисбатан тартиблироқ, кристаллик соҳаси юқорироқ бўлган структурага эга.

ХПК ва ХПК-АК сополимерларининг термогравиметрик таҳлили уларни 200°C температурагача қиздирилганда термик барқарор эканлигини кўрсатди. Бу температурада ХПК 16% массасини йўқотса, сополимер атиги 8% массасини йўқотади. 230°C температурадан юқорида интенсив масса камайиши кузатилади, 300°C га бориб, ХПК нинг 40% ва сополимернинг 25% массаси камаяди. Полимер намуналарида содир бўладиган жараёнлар дифференциал сканерловчи калориметрия (ДСК) эгрлари орқали тавсифланди. ДСК эгрисидagi биринчи эндотермик чўққи ХПК учун 52.4°C да ва ХПК-АК сополимери учун 48.4°C да намуналарнинг суюқланиш жараёнини билдиради. Бинобарин, ХПК ҳам, унинг АК билан сополимери ҳам юқори парчаланиш температурасига эга, бунга мос равишда 373.6°C ва 369.3°C температуралардаги экзотермик чўққилар тўғри келади. Паст суюқланиш температураси ва юқори

парчаланиш температураси пайвандланган сополимерларни ҳам эритмада, ҳам суюқланмада елим сифатида фойдаланиш имконини беради.

Синтез қилинган сополимерлар чарм ва мато юзасига нисбатан аъло даражада адгезияни намён этди (4-жадвал). Сополимер елимнинг адгезион мустаҳкамлиги тоза ХПК каучуги ва саноатда қўлланиладиган ХПК асосидаги «Наирит» елимига нисбатан аниқланди.

4-жадвал

Елимланувчи юзалар	Елимли бириктиришнинг адгезион мустаҳкамлиги, Н			
	ХПК	ХПК-АК сополимери	ХПК-ММА сополимери	Наирит
Чарм-чарм	38	118	96	75
Чарм-мат	5.2	64	58	26

4-жадвалдан маълум бўлишича, елим сифатида сополимер эритмаси, айниқса ХПК-ПАК ишлатилганда елимли бириктиришнинг адгезион мустаҳкамлиги бир неча мартаба ортади. Бунга ПАК ва ПММА нинг ХПК га юқори пайвандланиш даражаси имкон беради. ПАК нинг кутбли карбоксил гуруҳлари кутбли молекулалардан ташкил топган чарм юзаси билан ҳам, тўқимачилик материали юзаси билан ҳам мустаҳкам боғланса керак. Юзанинг гидрофиллиги ортганда сув билан ҳўлланиш бурчаги камайишлиги маълум, адабиётларда табиий кучукка нисбатан унинг акрил мономерлари билан пайванд сополимерини ҳўлланиш бурчаги 1.43 марта камайганлиги тўғрисида маълумот бор. Бизнинг ҳолатда чарм юзасига сингдирилган тоза ХПК нинг ҳўлланиш бурчаги 67° га тенг. Чарм юзасидаги ХПК-АК сополимерининг сув билан ҳўлланиш бурчаги 36° га тенг, яъни тоза ХПК га нисбатан 1.86 марта кам. Тоза ХПК ни ҳаво ва сув чегарасидаги сирт таранглиги фарқи $28.1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² га тенг. ХПК-АК пайванд сополимери учун бу кўрсаткич $58.2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м² га тенг. Демак, пайванд сополимернинг сирт энергияси тоза ХПК га нисбатан 2.07 марта кўп.

Елимли бирикма адгезион мустаҳкамлигини яхшиланиши пайванд сополимернинг бошқа таркиблари учун ҳам сақланиб қолади. Бинобарин, сополимер таркибида пайвандланган звеноларнинг масса улуши ортганда адгезион мустаҳкамлик кўрсаткичи ҳам ортади. ХПК-АК = 1:0.5 дан 1:2 гача масса нисбатда олинганда елимли бирикманинг адгезион мустаҳкамлиги сезиларли ортиши аниқланди. АК нинг миқдори бундан кам бўлса, сополимернинг гидрофиллиги, мос равишда елимланиш мустаҳкамлиги сезиларсиз ортади. АК нинг миқдорини кўрсатилгандан кўпроқ олинганда адгезион мустаҳкамлиги деярли ортмайди, чунки бу кўрсаткич асосан пайвандланган ПАК занжирлари билан белгиланади. Бунда сополимернинг адгезион хусусияти "тўйинади".

ХПК ни АК ва ММА билан пайванд сополимерлари "DARITAL" МЧЖ корхонасида ёзги пойабзал деталларини елимлаш учун ва "TUPROQAL'A TEKSTIL" МЧЖ корхонасидаги йиғиш цехи амалиётида пойабзалнинг ички деталларини елимлаш учун тадбиқ этилган.

ХУЛОСА

1. Изопрен, хлоропрен, бутадиен-стирол ва бутадиен-нитрил каучукларнинг акрил мономерлари билан пайванд сополимерланиши бензол ёки толуол эритмасида 50-70°C температурада, инициатор сифатида ДАК иштирокида содир бўлишлиги кўрсатилди. Сополимерланиш тезлиги ва сополимер унуми БСК-30<СКИ<БНК-26<БНК-40<ХПК қаторида ортиб боради.

2. ДМФ ва бензолнинг ҳажмий нисбати 2 : 3 бўлган аралашмаси ХПК, АК, ММА ва КП ни эритади. Олинган эритмани 50-70°C температурагача қиздирилганда мономерларни каучук макромолекулаларига пайвандланиши содир бўлади. Реакция тартибларини АК (2.0), ММА (2.03) ва КП (1.05-1.2) бўйича олинган қийматлари одатдаги радикал полимерганишга нисбатан деярли икки марта кўп бўлиб, инициаторни каучук макромолекуласи билан таъсирлашуви натижасида актив марказларнинг ҳосил бўлишлигини, иницирлаш вақтларида полихлоропрен макрорадикали ва акрил мономерлари қатнашишлигини кўрсатади. Жараёнинг умумий активланиш энергияси (22.6-24.4 кДж/моль) инициаторни эркин парчаланиш энергиясидан анча кам ва актив марказларни энергетик қулай шароитда ҳосил бўлишлиги кўрсатилди.

3. Мономер концентрацияси ва жараён вақтининг ортиши билан пайвандланиш даражасининг кескин ортиши кузатилди. Бунда пайвандланиш самарадорлиги бироз ортади, мономернинг кичик концентрациялари ва қисқа вақт ичида ҳам юқори қийматга эга бўлди. КП концентрацияси ва температуранинг ортиши мос равишда пайвандланиш даражасининг ортишига олиб келди, бунда пайвандланиш самарадорлиги бироз камайди, бироқ инициатор концентрациясининг кенг диапазонида анча юқори қийматга эга бўлди.

4. Умумий активланиш энергиясининг кичик қиймати, пайвандланиш даражаси ва пайвандланган занжирлар молекуляр массасини ўзгартириш мумкинлиги ХПК нинг берилган тузилиш ва хоссали сополимерларини синтез қилиш имконини берди. Пайвандланиш самарадорлигининг юқорилиги натижасида пайвандланган занжирларнинг нисбатан юқори молекуляр массаси (25000-38000) олинди.

5. ИҚ-Фурье, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопия маълумотларига кўра пайвандланиш актив марказлари КП билан таъсирлашгандан сўнг полихлоропрен молекуласидаги =СН дан протонни гомолитик ажралиши натижасида ҳисол бўлишлиги изоҳланди.

6. Пайвандланиш даражаси ва самарадорлигининг юқори қиймати, сополимер таркибидаги пайвандланган занжирларда қутбли гуруҳларнинг мавжудлиги пайванд сополимер билан чармни чарм ва мато билан елимланиш мустаҳкамлигини тоза хлоропрен каучугига нисбатан оширади. Каучук – акрил мономерлари = 1:0.5 дан 1:2 гача масса нисбатида, пайванд сополимернинг концентрацияси 20% бўлганда елимли бирикманинг адгезион мустаҳкамлиги сезиларли (3.1÷12.3 марта) ортишлигини кўрсатилди.

НАУЧНЫЙ СОВЕТ DSc.03/30.09.2020.K.82.02 ПО ПРИСУЖДЕНИЮ
УЧЕНЫХ СТЕПЕНЕЙ ПРИ ЧИРЧИКСКОМ ГОСУДАРСТВЕННОМ
ПЕДАГОГИЧЕСКОМ УНИВЕРСИТЕТЕ

ТАШКЕНТСКИЙ ИНСТИТУТ ТЕКСТИЛЬНОЙ И ЛЕГКОЙ
ПРОМЫШЛЕННОСТИ

ХОДЖАЕВА САОДАТ ОДИЛБЕКОВНА

СИНТЕЗ, СВОЙСТВА И ПРИМЕНЕНИЕ В ОБУВИ СОПОЛИМЕРОВ
КАУЧУКА

02.00.06 – Высокомолекулярные соединения

АВТОРЕФЕРАТ ДИССЕРТАЦИИ ДОКТОРА ФИЛОСОФИИ (РФД)
ПО ХИМИЧЕСКИМ НАУКАМ

Чирчик – 2022

Тема диссертации на соискание ученой степени доктора химических наук зарегистрирована в Высшей аттестационной комиссии при Кабинете Министров Республики Узбекистан за номером В2021.3.PhD/K421.

Диссертация выполнена в Ташкентском институте текстильной и легкой промышленности. Автореферат диссертации на трех языках (узбекский, русский, английский (резюме)) размещен на веб-странице Научного совета (www.cspi.uz.ilmiv-kengash) информационно-образовательном портале «ZiyoNET» (www.ziyo.net).

Научный руководитель: Ибрагимов Абдусаттар Тургунович
доктор технических наук, доцент

Официальные оппоненты: Бекчанов Давронбек Жуманазарович
доктор химических наук, профессор

Кудышкин Валентий Олегович
доктор химических наук, профессор

Ведущая организация: Ташкентский химико-технологический институт

Защита диссертации состоится «24» XII 2022 года в 15⁰⁰ часов на заседании Научного совета DSс.03/30.09.2020.K.82.02 при Чирчикском государственном педагогическом университете (Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул.о Амир Темура, 104. Тел.: (0370) 716-68-05, факс: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdri_k_kengash@mail.uz).

С диссертацией можно ознакомиться в Информационно-ресурсном центре Чирчикского государственного педагогического университета (Адрес: 111720, Ташкентская область, г.Чирчик, ул. Амир Темура, 104. Тел.: (0370) 716-68-05, факс: (0370) 716-68-11 (зарегистрирована за №1528).

Автореферат диссертации разослан «9» 12 2022 года.
(реестр протокола рассылки №12 от «9» 12 2022 года).


О.Б.Зиядуллаев
Председатель научного совета по
присуждению учёных степеней,
д.х.н., доцент

Г.К.Оттамухамедова
Ученый секретарь научного совета по
присуждению учёных степеней, (PhD)
доктор философии по химическим наукам

А.С.Рафиков
профессор Председатель научного семинара
при научном совете по присуждению
учёных степеней, д.х.н., профессор

ВВЕДЕНИЕ (аннотация диссертации доктора философии (PhD))

Актуальность и востребованность темы диссертации. В мире исследования процессов привитой сополимеризации натурального и синтетического каучука, как наиболее доступного способа получения термопластичных эластомеров, уделяется особое внимание. Способ привитой сополимеризации служит не только для модификации свойств крупнотоннажных промышленных полимеров, но и для целенаправленного регулирования свойств полимерных материалов для различных отраслей экономики.

В мире одним из самых крупных потребителей полимеров является обувная промышленность. При производстве современных и инновационных обувных изделий природные и синтетические полимеры в виде кожи и кожзаменителей, термопластичных композиций, текстильных полотен, растворов и латексов используются для основных деталей низа, верха, подкладки обуви и для их прикрепления. Особенно ответственным считается полимерный клей при клеевом производстве изделия, который определяет качественные характеристики обуви в целом. В этом отношении все более расширяются исследования направленные на синтез новых и более эффективных клеевых составов. Особое внимание уделяется достижению физико-химической совместимости клеев с основными деталями обуви на стадии их синтеза, вопросам коллоидно-химических процессов на границе раздела фаз. Различные каучуки, в том числе хлоропреновый каучук, раствор которого широко используется в качестве обувного клея, будучи не полярным полимером, не имеет достаточной адгезии к поверхности кожи и ткани. Синтез привитых сополимеров каучука с функционально активными мономерами может оказаться удачным решением этой актуальной проблемы.

На сегодняшний день обувная промышленность Республики Узбекистан является одной из ведущих и динамично развивающихся отраслей, где интенсивно проводятся исследования по разработке технологии получения различных полимерных веществ для обуви, новых ассортиментов кожаных изделий на основе местного сырья. При этом, несмотря на очевидный прогресс в развитии обувной отрасли, ее вклад в экономический рост страны пока еще значительно ниже имеющегося потенциала. Задачи освоения принципиально новых видов продукции и технологий, обеспечение конкурентоспособности национальных товаров на внутреннем и внешнем рынке указаны в Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы¹. В связи с этим особую значимость приобретает производство высококачественных, экспорт ориентированных повседневных и специальных обувных изделий. А также в реализации поставленных задач, в том числе, огромное значение имеют клеевые реагенты для обуви.

¹ Указ Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы»

Данное диссертационное исследование в определенной степени служит выполнению задач, предусмотренных в Указе Президента Республики Узбекистан УП-60 от 28 января 2022 года «О Стратегии развития Нового Узбекистана на 2022-2026 годы», в Постановлениях Президента Республики Узбекистан ПП-3693 от 3 мая 2018 года «О мерах по развитию и дальнейшему стимулированию повышения экспортного потенциала кожевенно-обувной и меховой отраслей», ПП-4453 от 16 сентября 2019 года «О мерах по стимулированию дальнейшего развития легкой промышленности и производства готовых изделий» и ПП-4341 от 28 мая 2019 года «О мерах по организации производства швейно-трикотажных изделий, обеспечению занятости населения на территориях Республики», а также в других нормативно-правовых документах, принятых в данной сфере.

Соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики. Данное исследование выполнено в соответствии с приоритетным направлением развития науки и технологий республики – VII. «Химия. Химические технологии и нанотехнологии».

Степень изученности проблемы. Синтезу и исследованию свойств термопластичных эластомеров посвящены научные исследования зарубежных учёных A.K. Bhowmick, S.Yuan, Fu Meng, Z. Zhang, J. Roh, A.M. Begum, M. Schroedner, A. Rossella, K.J. Arrington, Y. Huang, W. Lu и других. Вопросы модификации свойств натурального каучука и синтетических каучуков путем привитой сополимеризации с акриловыми мономерами освещены в работах N. Surendra, R. Promsung, S. Kongparakul, D.R. Burfield, S. Salaeh, V. Gui, D.C.Hong, P. Saramolee, G. Lu, S. Zhang, W. Arayaprane, A. Faraj и других ученых. Улучшение адгезионных свойств каучуковых клеев, в том числе хлоропренового каучука, путем прививки полярных мономеров рассматривается в работах F. Ameen, N. Radhakrishnan, P.R. Perivakuruppan, Ch.B. Huang, V. Zeys и других ученых.

В Республике Узбекистан исследования привитой сополимеризации функционально-активных мономеров с природными и синтетическими полимерами проводят С.Ш. Рашидова, М.А. Аскарлов, А.С. Рафиков, В.О. Кудышкин и другие ученые.

При изучении привитой сополимеризации особое внимание уделяется установлению параметров прививки, таких как степень и эффективность прививки, которые определяют молекулярные характеристики и свойства продуктов. Привитые цепи другого полимера придают совершенно новые, порой уникальные, свойства полимерному материалу. Потенциал повышения клеящей способности каучука, предназначенного для склеивания кожи и текстильного материала, видится в придании гидрофильности его макромолекулам. В этом отношении акриловые мономеры, особенно акриловая кислота, способствуют повышению гидрофильности, и, соответственно, адгезионного взаимодействия на поверхности раздела фаз.

Связь диссертации с научно-исследовательскими работами высшего образовательного учреждения, где выполнена диссертация.

Диссертационное исследование выполнено в рамках плана научно-исследовательских работ фундаментальных и прикладных проектов Ташкентского института текстильной и легкой промышленности по темам ОТ-Ф-7-16 «Получение, свойства и применение термоэластопластов и слоистых материалов с использованием местных сырьевых ресурсов» (2017-2020 гг.) и А-12-9 «Получение волокнистых материалов на основе натуральных и синтетических привитых сополимеров» (2015-2017 гг.).

Целью исследования является синтез привитых сополимеров синтетических каучуков с акриловыми мономерами, определение их физическо-химических свойств и повышения адгезионной прочности детали обуви при склеивании.

Задачи исследования:

синтез привитых сополимеров изопренового, хлоропренового, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрильного каучуков с акриловыми мономерами;

определение выхода привитого сополимера от природы каучука и инициаторов – динитрилового эфира азоизомаляной кислоты и персульфата калия;

определение параметров прививки (степени и эффективности прививки) акриловых мономеров к синтетическому каучуку;

определение кинетических параметров привитой сополимеризации и молекулярных характеристик привитых цепей акриловых мономеров к хлоропреновому каучуку;

определение механизма прививки акриловых мономеров к хлоропреновому каучуку в присутствии персульфата калия;

определение адгезионных свойств привитого сополимера хлоропренового каучука к поверхности кожи и ткани;

применение синтезированного привитого сополимера хлоропренового каучука в качестве обувного клея.

Объектом исследования являются хлоропреновый, изопреновый, бутадиен-стирольный и бутадиен-нитрильный каучуки, динитриловый эфир азоизомаляной кислоты, персульфат калия, акриловая кислота, эфиры метакриловой кислоты, кожа, ткань, растворители.

Предметом исследования являются процессы синтеза привитых сополимеров, кинетика и механизм процессов синтеза, параметры прививки акриловых мономеров к каучуку, адгезионные свойства привитых сополимеров.

Методы исследования. В диссертации использованы физико-химические и механические методы исследований, ИК спектроскопия с Фурье-преобразованием (FT-IR), ^1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия, оптическая и сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия.

Научная новизна исследования заключается в следующем:

впервые синтезирован привитой сополимер хлоропренового каучука с акриловой кислотой и метилметакрилатом в присутствии персульфата калия в

среде смеси растворителей бензол - диметилформамид при объемном соотношении 3 : 2;

определены порядки скорости реакции привитой сополимеризации по концентрациям акриловой кислоты (2.0), метилметакрилата (2.03) и персульфата калия (1.05-1.2), общая энергия активации процесса (22.6-24.4 кДж/моль), значения которых свидетельствуют об участии в актах образования активных центров и инициирования макромолекул каучука, не диссоциировавших молекул персульфата калия в оптимальных энергетических условиях процесса;

установлено, что степень прививки возрастает до 135% с увеличением концентрации мономера, инициатора, температуры и времени процесса, эффективность прививки незначительно изменяется с изменением условий синтеза и имеет высокое значение (70-95%) в широком диапазоне концентраций, температуры и времени;

установлено, что активные центры радикального характера образуются в результате гомолитического отрыва протона из $=CH$ - молекулы полихлоропрена после взаимодействия с персульфатом калия.

Практические результаты исследования заключаются в следующем:

определена молекулярная масса привитых цепей, которая увеличивается до 38000 с увеличением концентрации акриловой кислоты от 0.7 до 2.8 моль/л и времени процесса от 2 до 8 часов, и до 28000 с увеличением концентрации метилметакрилата от 0.5 до 1.9 моль/л;

установлено, что с увеличением концентрации персульфата калия от $1.85 \cdot 10^{-3}$ до $5.56 \cdot 10^{-3}$ моль/л молекулярная масса привитых цепей сначала увеличивается, проходит через максимум а потом понижается;

показана возможность изменения степени прививки и молекулярной массы привитых цепей полиакриловой кислоты и полиметилметакрилата, что позволяет синтезировать привитые сополимеры полихлоропренового каучука с заданной структурой и свойствами при низком значении общей энергии активации полимеризации;

определена отличная адгезия к поверхности кожи и текстильного материала сополимеров, синтезированных при массовом соотношении каучук : акриловая кислота от 1:0.5 до 1:2.

Достоверность результатов исследования обоснованы соответствием результатов современной теории привитой сополимеризации, проведением экспериментальных исследований с привлечением физико-химических методов – ИК спектроскопия с Фурье-преобразованием, 1H и ^{13}C ЯМР спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, термогравиметрия и дифференциально-сканирующая калориметрия.

Научная и практическая значимость результатов исследования. Научная значимость результатов исследования заключается в установлении механизма синтеза привитых сополимеров синтетического каучука с акриловыми мономерами с участием персульфата калия в смеси органических растворителей и в определении кинетических параметров процесса.

Образование активных центров радикального характера образуется не за счет раскрытия двойных связей в молекуле каучука, а за счет отрыва протона метинильной группы при взаимодействии с персульфатом калия.

Практическая значимость результатов исследования заключается в определении условий синтеза привитых сополимеров каучуков, параметров прививки и молекулярных характеристик привитых цепей, морфологии и полярности поверхности сополимеров, термических свойств сополимеров, адгезионной прочности склеивания сополимерами поверхности кожи и текстильного материала. Адгезионная прочность склеивания поверхности кожи с помощью привитого сополимера хлоропренового сополимера увеличивается до 3.7 раз по сравнению с чистым полихлоропреном.

Внедрение результатов исследования. На основании полученных научных результатов по синтезу, определении их физическо-химических свойств и применении привитых сополимеров каучуков в обуви:

привитой сополимер хлоропренового каучука с акриловой кислотой и метилметакрилатом внедрен для склеивания деталей низа летней обуви внедрен на предприятии ООО "DARITAL" (справка ассоциации «УЗЧАРМСАНОАТ» №ФБ-7/3054 от 12 сентября 2022 года). В результате, применения 20%-ного раствора привитого сополимера позволило улучшить прочность склеивания низа обуви;

привитой сополимер хлоропренового каучука с акриловой кислотой и метилметакрилатом внедрен в практику сборочного цеха предприятия ООО "TUPROQQAL'A TEKSTIL" для склеивания внутренних деталей обуви (справка ассоциации «УЗЧАРМСАНОАТ» №ФБ-7/3054 от 12 сентября 2022 года). В результате применения привитых сополимеров позволило улучшить прочность склеивания внутренних деталей обуви.

Апробация результатов исследования. Результаты данного исследования были обсуждены на 10 международных и 11 республиканских научно-практических конференциях.

Опубликованность результатов исследования. По теме диссертации опубликовано всего 29 научных работ. Из них 9 научных статей, в том числе 5 в республиканских и 3 в зарубежных (1 из которых входит в базу данных Скопус) журналах, рекомендованных Высшей аттестационной комиссией Республики Узбекистан для публикации основных научных результатов диссертаций.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, заключения, списка использованной литературы, приложения. Объем диссертации составляет 115 страниц.

Автор выражает благодарность д.к.и., проф. А.С.Рафикову за научные консультации при выполнении диссертации.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ

Во введении обосновывается актуальность и востребованность проведенного исследования, цель и задачи исследования, характеризуются объект и предмет, показано соответствие исследования приоритетным направлениям развития науки и технологий республики, излагаются научная новизна и практические результаты исследования, раскрываются научная и практическая значимость полученных результатов, внедрение в практику результатов исследования, сведения по опубликованным работам и структуре диссертации.

В первой главе диссертации «Привитая сополимеризация – способ модификации свойств полимерных материалов» приведена оценка научных исследований и результаты анализов по источникам опубликованных работ, связанных с темой диссертации. Анализируются исследования по синтезу, составу, структуре, свойствам термопластичных эластомеров, привитых сополимеров и их применению в качестве адгезивных материалов.

Во второй главе диссертации «Методика синтеза и исследований свойств полимерных материалов» описаны характеристика объектов исследований, методы синтеза привитых сополимеров каучуков с акриловыми мономерами, методы исследований свойств синтезированных привитых сополимеров и образцов склеенных материалов.

В третьей главе «Синтез, кинетика, параметры прививки, адгезия и прикладные свойства сополимеров каучука» обсуждены результаты исследований по синтезу привитых сополимеров каучуков с акриловыми мономерами в присутствии динитрилового эфира азонизомасляной кислоты (ДАК) и персульфата калия (ПК).

В растворе бензола происходит гомогенная привитая сополимеризация акриловых мономеров – акриловой кислоты (АК), метилметакрилата (ММА) и н-бутилметакрилата (БМА) с синтетическими каучуками – изопренового (СКИ), бутадиен-стирольного (СКС-30), бутадиен-нитрильного (СКН-26 и СКН-40), хлоропренового (ХПК) в присутствии ДАК в качестве инициатора. Определена зависимость выхода сополимера от природы каучука и мономеров (табл. 1).

Таблица 1

Зависимость степени превращения и степени прививки для сополимеров каучука с акриловыми мономерами от природы каучука и мономеров в растворе бензола. Температура – 60°C, время – 6 часов, инициатор – ДАК

№	Каучук	Мономеры					
		АК		ММА		БМА	
		Степень превращения, %	Степень прививки, %	Степень превращения, %	Степень прививки, %	Степень превращения, %	Степень прививки, %
1	СКИ	67	46	61	37	60	35
2	СКС-30	66	24	63	21	52	18
3	СКН-26	75	31	67	30	56	25
4	СКН-40	79	34	72	29	58	23
5	ХПК	82	57	74	48	61	36

В целом степень превращения мономеров в полимер увеличивается в ряде каучуков СКС-30<СКИ<СКН-26<СКН-40<ХПК. Активные центры иницирования полимеризации образуются, в результате взаимодействия каучука с инициатором. Такое взаимодействие более выгодно при наличии полярных заместителей в макромолекуле каучука, таких как СКН и ХПК. Самое высокое значение степени прививки обнаружено для хлоропренового каучука.

Среди мономеров наибольший выход сополимера обнаружен в случае полимеризации АК. Видимо, здесь также на процесс оказало влияние полярные карбоксильные группы АК, которые в органических растворителях не подвергаются диссоциации. Меньший геометрический размер заместителя ММА в сравнении с БМА способствует увеличению выхода сополимера каучук-ПММА. Оказалось, что степень прививки в большей степени зависит от природы каучука и общей степени превращения мономера в полимер, чем от природы мономера.

Очень интересные результаты получены в случае проведения процесса в присутствии ПК, который в качестве инициатора используется, обычно в водном растворе. Каучук и исследованные мономеры не растворяются в воде, за исключением АК. Наши попытки перевести синтетические каучуки в водную эмульсию не увенчались успехом. Применение эмульгаторов, таких как натриевая соль сульфолканов или сульфокислот, тоже не способствовали получению стабильной эмульсии. Поэтому путем подбора мы нашли систему растворителей, в которой растворяются все каучуки, мономеры и ПК. Такой системой оказалось смесь диметилфосамина (ДМФ) и бензола при объемном соотношении 2:3. Произведена совместная полимеризация каучуков с акриловыми мономерами в смеси ДМФ и бензола в присутствии ПК в качестве инициатора (табл. 2).

Таблица 2

Зависимость степени превращения и степени прививки для сополимеров каучука с акриловыми мономерами от природы каучука и мономеров в растворе смеси ДМФ и бензола. Температура – 60°C, время – 6 часов, инициатор – ПК.

№	Каучук	Мономеры					
		АК		ММА		БМА	
		Степень превращения, %	Степень прививки, %	Степень превращения, %	Степень прививки, %	Степень превращения, %	Степень прививки, %
1	СКИ	79	57	77	45	70	49
2	СКС-30	76	42	69	37	58	32
3	СКН-40	62	-	61	-	53	-
4	ХПК	89	75	81	63	76	55

Как видно из данных таблицы 2 ряд возрастания степени превращения подтвердился и в случае привитых сополимеров с участием ПК в качестве

инициатора. Следует отметить, что СКН-40 не вступает в привитую сополимеризацию с акриловыми мономерами. Видимо, нитрильные группы АН образуют промежуточный комплекс с ПК, распад которых приводит к образованию свободных радикалов, а не радикалов в молекулах каучука. Другие каучуки, особенно ХПК, очень хорошо реагируют с ПК с образованием инициирующих радикалов на их макромолекулах. Редуцируемые активные центры при этом служат для прививки акрилового мономера.

В соответствии с целью диссертационной работы проведены предварительные исследования по определению адгезионных свойств синтезированных сополимеров для склеивания обувной кожи. Наибольшая клеящая способность обнаружена для сополимеров ХПК с АК и ММА. Для этой системы выход привитого сополимера также имеет высокое значение. Следующие исследования проведены с целью выяснения кинетических параметров привитой сополимеризации ХПК с акриловыми мономерами.

По результатам гравиметрических исследований определены кинетические порядки реакций (рис. 1, 2).

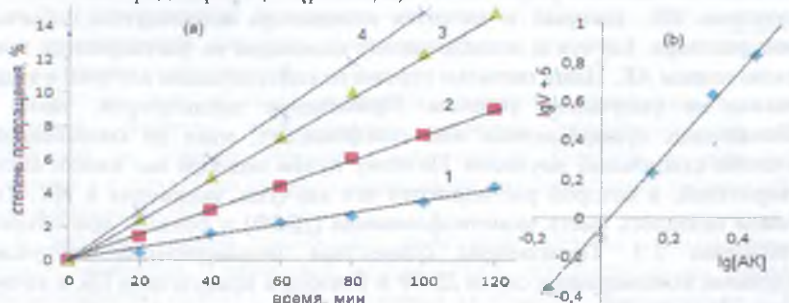


Рис. 1. Зависимость степени превращения от времени (а) и логарифма скорости привитой сополимеризации ХПК от концентрации АК (б); $[ПК] = 3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $T = 333K$; $[АК] = 1) 0,7; 2) 1,4; 3) 2,1; 4) 2,8$ моль/л

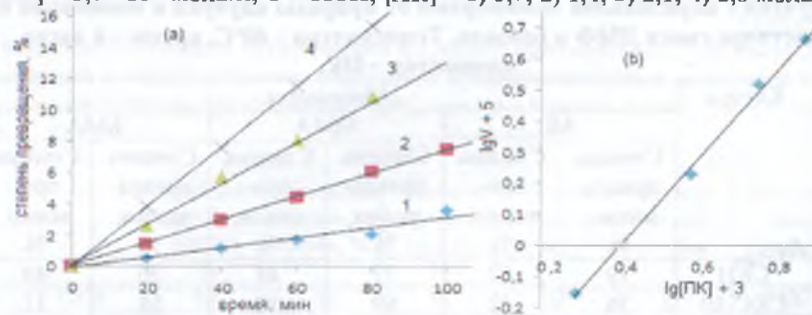


Рис. 2. Зависимость степени превращения от времени (а) и логарифма скорости привитой сополимеризации ХПК от концентрации ПК (б); $[АК] = 1,4$ моль/л; $T = 333K$; $[ПК] \cdot 10^3 = 1) 1,85; 2) 3,7; 3) 5,56; 4) 7,4$ моль/л

По результатам зависимостей получены следующие кинетические уравнения полимеризации:

$$v = k[АК]^{2,0}[ПК]^{1,2} \quad v = k[MMA]^{2,03}[ПК]^{1,05}$$

Полученные показатели примерно в два раза больше, чем в случае радикальной полимеризации мономера в присутствии ПК. В литературе известны такие кинетические порядки реакций привитой сополимеризации, которые свидетельствуют о взаимодействии мономера и ПК с макромолекулой ХПК, об их участии в актах инициирования и роста привитых полимерных цепей в результате такого взаимодействия.

По зависимости логарифма скорости прививки и обратной величины температуры определена общая энергия активации привитой сополимеризации. Общая энергия активации реакции привитой сополимеризации оказалась равной 24,4 кДж/моль для АК и 22,6 кДж/моль для ММА, что соответствует с литературным данным и значительно меньше, чем энергия свободного распада инициатора. Полученная величина энергии активации свидетельствует о том, что образование активных центров прививки происходит в энергетически выгодных условиях в результате взаимодействия макромолекул ХПК с ПК.

Кинетический порядок скорости реакции по концентрации ПК показывает, что значительная часть молекул инициатора распадается после взаимодействия с молекулой каучука, и обрыв цепи происходит в результате передачи протона к радикалу инициатора. В связи с этим определенный интерес вызывают параметры прививки, такие как степень и эффективность прививки акриловых мономеров к макромолекулам каучука. Следующие исследования посвящены определению именно этих параметров.

Степень и эффективность прививки АК к ХПК определены при различных концентрациях АК (рис. 3), ПК (рис. 4), при различной температуре (рис. 5) после 2 и 8 часов реакции.

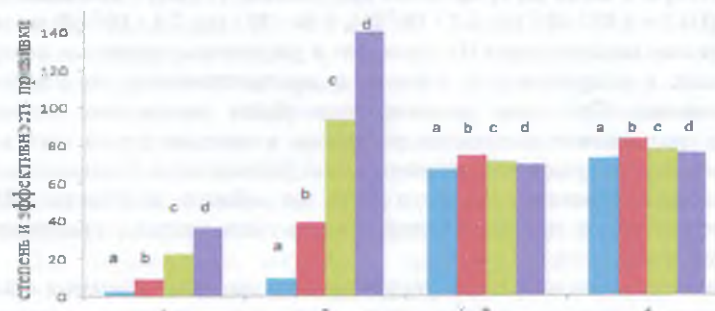


Рис. 3. Зависимость степени (1, 2) и эффективности (3, 4) прививки после 2 часов (1, 3) и 8 часов (2, 4) процесса при условиях: $[ПК] = 3,7 \cdot 10^{-3}$ моль/л; $T = 333K$; $[АК] = 0,7$ (а), 1,4 (б), 2,1 (с), 2,8 (д) моль/л

Степень прививки значительно увеличивается с увеличением концентрации мономера и времени процесса. Обнаруженная зависимость соответствует общим закономерностям полимеризации, увеличение концентрации мономера и времени процесса приводит к увеличению длины привитых полимерных цепей и, соответственно, степени прививки. При этом эффективность прививки увеличивается незначительно, показывает высокую величину даже при низких концентрациях мономера и на начальных стадиях процесса. Эффективность прививки определяется молярной долей привитых молекул мономера по отношению от общего количества молекул мономера, вступивших в реакцию полимеризации. Значит, доля привитых молекул остается почти без изменения в широком диапазоне концентраций мономера и времени процесса.

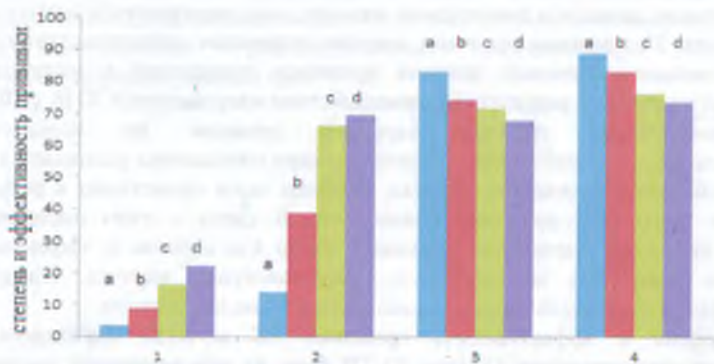


Рис. 4. Зависимость степени (1, 2) и эффективности (3, 4) прививки после 2 часов (1, 3) и 8 часов (2, 4) процесса при условиях: $[AK] = 1.4$ моль/л; $T = 333K$; $[PK] = 1.85 \cdot 10^{-3}$ (a), $3.7 \cdot 10^{-3}$ (b), $5.56 \cdot 10^{-3}$ (c), $7.4 \cdot 10^{-3}$ (d) моль/л

Увеличение концентрации ПК приводит к увеличению активных центров иницирования в макромолекуле каучука и соответственному возрастанию степени прививки. При этом увеличивается общее количество активных центров, но соотношение количества радикалов в макромолекуле каучука к количеству свободных радикалов незначительно уменьшается. Соответственно уменьшается доля привитых молекул ПАК от общего количества ПАК. Поэтому эффективность прививки незначительно уменьшается с увеличением концентрации инициатора.

При повышении температуры увеличиваются скорости основных стадий полимеризации: скорости образования активных центров, скорости иницирования и скорости роста привитых и не привитых цепей. Поэтому повышение температуры синтеза приводит к существенному увеличению степени прививки, и к незначительному увеличению эффективности прививки. Обнаруженная зависимость соответствует увеличению количества активных центров иницирования и количества привитых молекул АК с повышением

температуры и увеличением продолжительности процесса. Здесь также заслуживает внимания высокий показатель эффективности прививки.

Весьма интересным является факт увеличения эффективности прививки с увеличением времени реакции, что можно объяснить следующим образом. В начале процесса конкурируют две реакции: рост привитых и не привитых цепей ПАК. Через некоторое время свободные радикалы ПК заканчиваются, начинает преобладать присоединение молекул мономера к макрорадикалам в привитых цепях ХПК. Это также является причиной высокого значения эффективности прививки. Молекулярная масса привитых цепей полимера зависит от условий синтеза сополимера и определяется кинетикой и параметрами прививки.

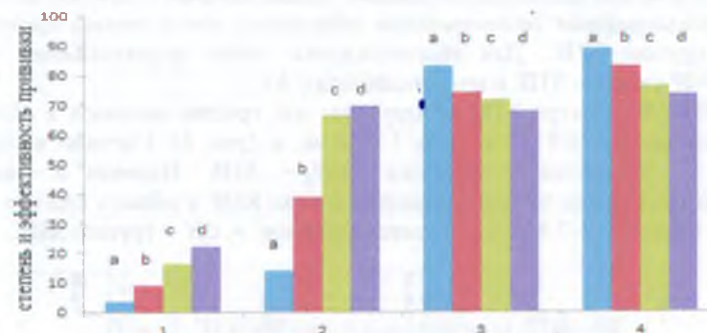


Рис. 5. Зависимость степени (1, 2) и эффективности (3, 4) прививки после 2 часов (1, 3) и 8 часов (2, 4) процесса при условиях: $[AK] = 1.4$ моль/л; $[PK] = 3.7 \cdot 10^{-3}$; $T = 323K$ (a), $333K$ (b), $343K$ (c)

Закономерность изменения параметров прививки АК к ХПК с изменением концентрации мономера, ПК и температуры повторяется в случае привитой сополимеризации MMA с ХПК. Таким образом, параметры прививки акриловых мономеров к ХПК в большей степени определяются условиями синтеза, такими как концентрация мономера и инициатора, температура и время полимеризации. Получены довольно высокие показатели степени (до 140%) и эффективности (до 90%) прививки, особенно в случае привитой сополимеризации АК на ХПК. Молекулярная масса привитых цепей ПАК и ПММА имеет высокое значение – 10^4 у.е. Следующие исследования посвящены установлению механизма процессов привитой сополимеризации.

Для установления механизма прививки мы использовали методы ИК-Фурье и ЯМР спектроскопии. Задача этих исследований заключается в определении схемы образования активных центров иницирования полимеризации: за счет разрыва π -связей или отрыва протона из молекулы ХПК.

В ИК-Фурье ХПК имеются следующие полосы поглощений: $\nu_{=CH_2, =CH-}$ ($2920-2853 \text{ см}^{-1}$), $\nu_{C=C}$ ($1693-1659 \text{ см}^{-1}$), ν_{C-Cl} ($1013-881-824-777 \text{ см}^{-1}$).

В ИК-Фурье АК имеются следующие полосы поглощений: ν_{O-H} (3067 см^{-1}), $\nu_{C=O}$ (1697 см^{-1}), $\nu_{C=C}$ (1634 см^{-1}), ν_{C-H} ($2986-2886 \text{ см}^{-1}$), ν_{C-O-C} ($1067-1043-976 \text{ см}^{-1}$), $\delta_{-CH=CH_2}$ ($1429-1294-1236 \text{ см}^{-1}$).

В спектре привитого сополимера ХПК-АК имеются характеристические полосы поглощения связей ХПК и ПАК, некоторые из которых незначительно смещены. В сополимере сохраняется полоса поглощения валентных колебаний $C=C$ связей ХПК при 1655 см^{-1} , в то время как полоса поглощений $C=C$ связей АК при 1634 см^{-1} исчезает. Уменьшается число и интенсивность полос поглощения в области $2900-2800 \text{ см}^{-1}$, отнесенные к валентным колебаниям связей $-CH=CH_2$ групп. По результатам ИК-Фурье спектроскопических исследований сделано предположение о том, что активные центры инициирования полимеризации образуются после отрыва протона от $=CH-$ группы ХПК. Для подтверждения этого предположения сняты 1H и ^{13}C ЯМР спектры ХПК и его сополимера с АК.

В 1H ЯМР спектре ХПК обнаружены две группы сигналов в областях химических сдвигов 0,9-2,9 м. д. и 7,1-7,4 м. д. (рис. 6). Сигналы в области 0,9-2,9 м. д. относятся к протонам $-CH_2-$ ХПК. Наличие π -связи и электроотрицательного элемента сдвигает сигнал ЯМР в область слабого поля, сигналы в области 7,1-7,4 м. д. относятся к протону $=CH-$ группы ХПК.

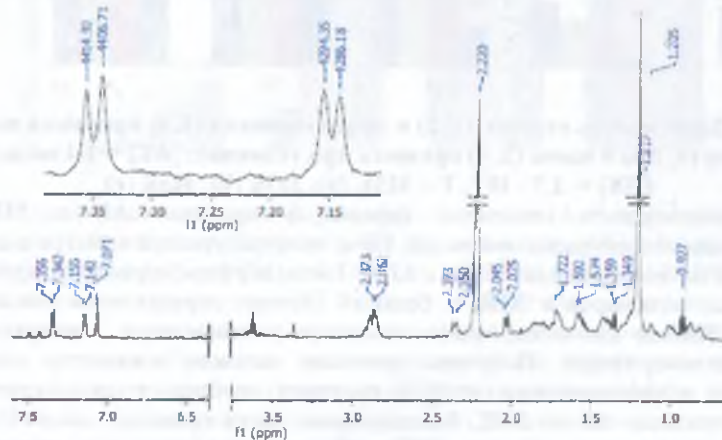


Рис 6. 1H ЯМР спектр ХПК

В 1H ЯМР спектре сополимера ХПК-АК изменяется значение и интенсивность сигналов химических сдвигов протонов $-CH_2-$ групп ХПК, видимо, из-за изменения степени поляризации связей под влиянием АК (рис. 7). Появляются новые сигналы в области 2,3-2,5, 3,4-3,7 м. д., которые относятся химическим сдвигам протонов CH_2 и CH АК. Одновременно исчезают сигналы при 7,1-7,4 м. д., которые были отнесены к протону $=CH-$ группы ХПК.

В спектре ^{13}C ЯМР ХПК обнаружены сигналы в области 18-50 м. д., которые относятся к атому углерода $-CH_2-$ групп, слабые сигналы в области 125-150 м. д., сигнал при 217 м. д., который относится к атому углерода

$=CH-$ группы. В спектре ^{13}C ЯМР сополимера ХПК-АК обнаружены: изменение значения химического сдвига атома углерода $-CH_2-$ групп ХПК, появление двух интенсивных новых сигналов при 64 и 73 м. д., которые относятся к атомам углерода АК. Одновременно значительно уменьшается интенсивность сигнала атома углерода $=CH-$ группы ХПК.

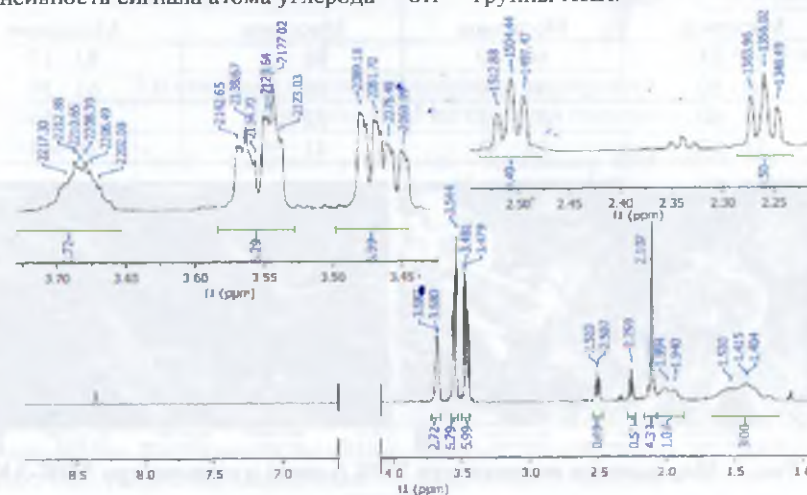
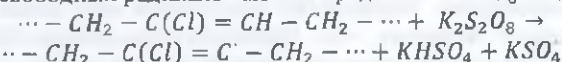
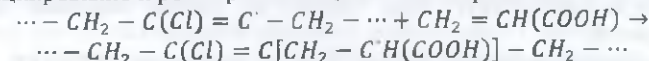


Рис. 7. 1H ЯМР спектр сополимера ХПК-АК

По результатам ИК-Фурье, 1H и ^{13}C ЯМР исследований можно с уверенностью говорить о том, что активные центры инициирования привитой сополимеризации образуются в результате отрыва атома водорода из $=CH-$ группы ХПК. Взаимодействие макромолекулы ХПК с ПК с образованием свободных радикалов можно представить следующей схемой:



Инициирование и рост привитых цепей полиакриловой кислоты:



В глубоких стадиях процесса происходит исчерпывание свободных радикалов персульфата, и рост цепи происходит преимущественно по привитым цепям.

По данным элементного анализа рассчитано массовое и молярное соотношение звеньев в составе привитого сополимера ХПК-ПАК (табл. 3). Наблюдается адекватное изменение соотношения мономерных звеньев в составе привитого сополимера с изменением их исходного соотношения, как по массе, так и по количеству вещества. Причем, массовая доля звеньев ПАК для различных составов совпадает с показателем степени прививки.

Морфологию поверхности синтезированных сополимеров изучали по увеличенным изображениям сканирующая электронная микроскопии (СЭМ) образцов (рис. 8).

Таблица 3
Зависимость состава привитого сополимера ХПК-ПАК от соотношению ХПК и АК в начальной смеси

Соотношение ХПК : АК в начальной смеси		Соотношение звеньев ХПК : ПАК в сополимере	
Массовое	Молярное	Массовое	Молярное
67 : 33	60 : 40	86 : 14	83 : 17
50 : 50	44 : 56	66 : 34	61 : 39
40 : 60	35 : 65	52 : 48	46 : 54
33 : 67	28 : 78	41 : 59	36 : 64

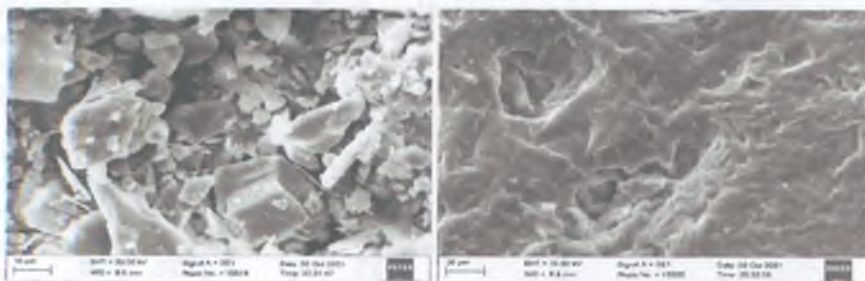


Рис. 8. Морфология поверхности ХПК (слева) и сополимера ХПК-АК (справа)

Как видно из рисунка 8 ХПК состоит из зернистых частиц не определенной формы. Размер отдельных зерен колеблется от нескольких до десятков микрон. Привитые сополимеры ХПК с АК имеют гладкую шероховатую поверхность, зернистость ХПК в сополимерах исчезает. Привитые сополимеры представляют почти гомогенную, однофазную массу с некоторыми микропорами. Морфология поверхности явно свидетельствует об образовании одного вещества, т.е. привитого сополимера ХПК-ПАК. По данным рентгенофазового анализа привитой сополимер имеет более упорядоченную структуру, чем ХПК с более высокой областью кристалличности.

Термогравиметрический анализ ХПК и сополимера ХПК-АК, показал, что они термически стабильными остаются при нагревании до температуры 200°C. При этой температуре потеря массы ХПК составляет 16%, а его сополимера 8%. Выше температуры 230°C начинается интенсивная потеря массы образцов, к 300°C обнаружена значительная потеря массы – 40% ХПК и 25% сополимера соответственно. Процессы, происходящие с образцами полимеров, охарактеризованы кривыми дифференциально-сканирующая калориметрии (ДСК). Первый эндотермический пик на кривой ДСК – 52.4°C для ХПК и 48.4°C для сополимера ХПК-АК соответствует процессу плавления образцов. Причем, как ХПК, так и его сополимер с АК имеют высокую температуру разложения, которым соответствуют экзотермические пики при 373.6°C и 369.3°C. Низкая температура плавления при высокой температуре

разложения дают возможность использования привитых сополимеров в качестве клея раствора или расплава.

Синтезированные сополимеры имеет превосходную адгезию к поверхности кожи и ткани (таблица 4). Адгезионная прочность склеивания определена в сравнении с ХПК и промышленного клея «Наирит» на основе ХПК.

Таблица 4

Склеиваемые поверхности	Адгезионная прочность клеевого соединения			
	Вид клея и его адгезионная прочность, Н			
	ХПК	Сополимер ХПК-АК	Сополимер ХПК-ММА	Наирит
Кожа с кожей	38	118	96	75
Кожа с тканью	5,2	64	58	26

Как видно из таблицы 4, при использовании в качестве клея раствора сополимеров, особенно ХПК-АК происходит многократное увеличение адгезионной прочности клеевого соединения. Этому способствует высокая степень прививки ПАК и ПММА к макромолекулам ХПК. Видимо, полярные карбоксильные группы ПАК прочно связываются как с поверхностью кожи, так и с поверхностью текстильного материала, которые состоят также из полярных молекул. При увеличении гидрофильности поверхности уменьшается краевой угол смачивания водой, сообщается об уменьшении угла контакта в 1.43 раза на поверхности привитого сополимера по сравнению с чистым натуральным каучуком. В нашем случае чистый ХПК, нанесенный на поверхность кожи имеет краевой угол смачивания водой 67°. Краевой угол смачивания водой сополимера ХПК-АК на поверхности кожи равен 36°, т.е. в 1.86 раз меньше чем чистого ХПК. Разность поверхностного натяжения чистого ХПК на границе воздуха и воды составляет $28.1 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Для привитого сополимера ХПК-АК этот показатель равен $58.2 \cdot 10^{-3}$ Дж/м². Значит, поверхностная энергия привитого сополимера в 2.07 раза больше, чем чистого ХПК.

Тенденция улучшения адгезионной прочности клеевого соединения сохраняется для других составов привитых сополимеров. Причем, с увеличением массовой доли привитых звеньев в составе сополимера возрастает показатель адгезионной прочности. Значительное улучшение адгезионной прочности клеевого соединения обнаружено при исходном массовом соотношении ХПК-АК = 1:0.5 до 1:2. При меньшем количестве АК гидрофильность сополимера улучшается незначительно, поэтому увеличение прочности клеевого слоя также незначительно. Дальнейшее увеличение количества АК не способствует к возрастанию адгезионной прочности, поскольку свойства клеевого слоя в большей степени определяется привитыми цепями ПАК. При этом адгезионная способность сополимера «насыщается».

Привитые сополимеры ХПК с АК и ММА внедрены для склеивания деталей низа летней обуви внедрены на предприятии ООО «DARITAL» и в практику сборочного цеха предприятия ООО «TUPROQQAL A TEKSTIL» для склеивания внутренних деталей обуви.

ВЫВОДЫ

1. Синтез привитых сополимеров изопренового, хлоропренового, бутадиен-стирольного и бутадиен-нитрольного каучуков с акриловыми мономерами осуществляется в растворе бензола или толуола при температуре 50-70°C в присутствии ДАК в качестве инициатора. Скорость привитой сополимеризации и выход сополимера увеличивается в ряду КС-30 < СКИ < СКН-26 < СКН-40 < ХПК.

2. Смесь растворителей ДМФ и бензола при объемном соотношении 2 : 3 растворяет ХПК, АК, ММА и ПК. При нагревании полученного раствора до температуры 50-70°C происходит прививка мономера к макромолекулам каучука. Полученные значения порядков реакции по концентрации АК (2.0), ММА (2.03) и ПК (1.05-1.2) примерно в два раза больше, чем в случае обычной радикальной полимеризации и свидетельствуют об образовании активных центров в результате взаимодействия инициатора с макромолекулой каучука, об участии в актах инициирования макрорадикала полихлоропрена и акрилового мономера. Общая энергии активации процесса (22.6-24.4 кДж/моль) значительно меньше, чем энергия свободного распада инициатора и свидетельствует об образовании активных центров прививки в более выгодных энергетических условиях.

3. Степень прививки значительно увеличивается с увеличением концентрации мономера и времени процесса. При этом эффективность прививки увеличивается незначительно, показывает высокую величину даже при низких концентрациях мономера и на начальных стадиях процесса. Увеличение концентрации ПК и температуры приводит к соответственному возрастанию степени прививки, при этом эффективность прививки незначительно уменьшается, но все же имеет довольно высокую величину в широком диапазоне концентраций инициатора.

4. Низкое значение общей энергии активации полимеризации, возможность изменения степени прививки и молекулярной массы привитых цепей позволяет синтезировать привитые сополимеры ХПК с заданной структурой и свойствами. Получены относительно высокие значения молекулярной массы привитых цепей (25000-38000) в результате высокой эффективности прививки.

5. По результатам ИК-Фурье, ^1H , ^{13}C ЯМР спектроскопии установлено, что активные центры прививки образуются в результате гомолитического отрыва протона из $=\text{CH}$ молекулы полихлоропрена после взаимодействия с персульфатом калия.

6. Высокие значения степени и эффективности прививки, наличие полярных групп привитых цепей в составе сополимера увеличивает прочность склеивания кожи с кожей и тканью привитым сополимером по сравнению с чистым хлоропреновым каучуком. Значительное улучшение адгезионной прочности клеевого соединения обнаружено при исходном массовом соотношении каучук - акриловый мономер = 1:0.5 до 1:2, при концентрации привитого сополимера 20%.

SCIENTIFIC COUNCIL ON AWARD OF SCIENTIFIC DEGREES
DSc.03/30.09.2020.K.82.02 AT THE CHIRCHIK STATE
PEDAGOGICAL UNIVERSITY

TASHKENT INSTITUTE OF TEXTILE AND LIGHT INDUSTRY

KHODJAEVA SAODAT

SYNTHESIS, PROPERTIES AND APPLICATION OF RUBBER COPOLYMERS IN SHOES

02.00.06 – High molecular weight compounds

**ABSTRACT OF THE DISSERTATION OF THE DOCTOR OF PHILOSOPHY (PhD)
CHEMICAL SCIENCES**

Chirchik-2022

Doctor of Philosophy in chemistry (PhD) dissertation topic registered in the Higher Attestation commission under the Cabinet of Ministers of the Republic of Uzbekistan under the number B2021.3.PhD/K421.

The dissertation was completed at the Tashkent Institute of Textile and Light Industry.

The abstract of the thesis in three languages (Uzbek, Russian, English(summary)) is posted on the website of the Scientific (www.cspi.uz ilmiv-kengash) of the information and education portal (www.zivonet.uz).

Scientific supervisor: Ibragimov Abdusattar
doctor of technical science, docent

Official opponents: Bekchanov Davron
doctor of chemical science, professor

Kudishkin Valentin
doctor of chemical science, professor

Leading organization: Tashkent chemical technology institute

The defense of the dissertation will be held at the meeting of the Scientific Council numbered DSc.03/30.09.2020.K.82.02 at the Chirchik State Pedagogical University on «16» XII 2022 at «13⁰⁰» (Address: 111720, Chirchik city, Tashkent region, Amir Temur street, 104. Tel.: (0370) 716-68-05, fax: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The dissertation can be viewed at the Information Resource Center of Chirchik State Pedagogical University (registered with number 152) (Address: 111720, Chirchik city, Tashkent region, Amir Temur street, 104. Tel.: (0370) 716-68-05, fax: (0370) 716-68-11; e-mail: tvchdpi_k.kengash@umail.uz).

The abstract of the dissertation has been distributed on «9» XII 2022 year
Protocol at the register № 12 dated «9» XII 2022 year



G. Otamuhamedova
Scientific Secretary of the Scientific Council for
Awarding the scientific degree
Doctor of Philosophy (PhD) in chemical sciences

A. Rafikov
Chairman of the Scientific Seminar under Scientific
Council for awarding the scientific degrees,
Doctor of Chemical Science, Professor

INTRODUCTION (abstract of doctor of philosophy (PhD) thesis)

The aim of investigation the aim of the study is the synthesis of graft copolymers of synthetic rubbers with acrylic monomers, the determination of their physical and chemical properties and the increase in the adhesion strength of a shoe part during gluing.

The object of investigation are chloroprene, isoprene, butadiene-styrene and butadiene-nitrile rubbers, azoisobutyric acid dinitrile ester, potassium persulfate, acrylic acid, methacrylic acid esters, leather, fabric, solvents.

The scientific novelty of the research is as follows

for the first time a graft copolymer of chloroprene rubber with acrylic acid and methyl methacrylate was synthesized in the presence of potassium persulfate in a mixture of solvents benzene - dimethylformamide at a volume ratio of 3: 2;

the orders of the rate of the reaction of graft copolymerization were determined by the concentrations of acrylic acid (2.0), methyl methacrylate (2.03) and potassium persulfate (1.05-1.2), the total activation energy of the process (22.6-24.4 kJ/mol), the values of which indicate the participation in the formation of active centers and initiation of rubber macromolecules, non-dissociated potassium persulfate molecules, favorable energy conditions of the process;

it was found that the degree of grafting increases to 135% with an increase in the concentration of the monomer, initiator, temperature and time of the process, the grafting efficiency changes slightly with changes in the synthesis conditions and has a high value (70-95%) in a wide range of concentrations, temperatures and times;

It was established that radical active centers are formed as a result of the homolytic abstraction of a proton from the =CH- polychloroprene molecule after interaction with potassium persulfate.

Implementation of research results.

Based on the results obtained on the synthesis, study of properties and use of grafted rubber copolymers in footwear:

a graft copolymer of chloroprene rubber with acrylic acid and methyl methacrylate was introduced for gluing the details of the bottom of summer shoes at the DARITAL LLC enterprise (certificate of the Uzkozhprom association No. FB-7/3054 dated 12 september of 2022). As a result, the use of a 20% solution of the graft copolymer made it possible to improve the bonding strength of the bottom of the shoe;

A graft copolymer of chloroprene rubber with polyacrylic acid and methyl methacrylate has been introduced into the practice of the assembly shop of the TUPROQQAL'A TEKSTIL LLC enterprise for gluing the internal parts of shoes (certificate of the Uzkozhprom Association No. FB-7/3054 dated 12 september of 2022). As a result, the use of graft copolymers made it possible to improve the bonding strength of the internal parts of the shoe.

The structure and scope of the thesis. The dissertation work consists of an introduction, three chapters, a conclusion, a list of references, an appendix. The volume of the dissertation is 115 pages.

ЭЪЛОН ҚИЛИНГАН ИШЛАР РЎЙХАТИ
СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ
LIST OF PUBLISHED WORKS

I бўлим (I часть; I part)

1. A.S.Rafikov, S.A.Khodjaeva, S.K.Karimov, A.T.Ibragimov. Molecular characteristics, mechanism of synthesis, adhesive properties of graft copolymer of chloroprene rubber with acrylic acid. // Polymer Engineering and Science, 2022, V. 62, pp. 2909-2921. (Scopus, IF=4,1)

2. С.Ходжаева, А.С.Рафиков, А.Ибрагимов, С.Каримов. Синтез привитых сополимеров синтетических каучуков с акриловыми мономерами, иницированный персульфатом калия // Доклады Академии наук Республики Узбекистан, 2022, № 4, -С. 55-58. (02.00.00., №8)

3. S.O.Khodjaeva, A.T.Ibragimov. Synthesis of rubber glue copolymers and the values of research results for shoes with the required // The Journal of Academic Research and Trends in Educational Sciences (JARTES), 2021, № 1, pp. 115-122. (02.00.00.; №1)

4. А.Ибрагимов, С.Каримов, Д.Б.Сойибова. Создание эластопolyмерных композиций на основе водно-дисперсионных латексных сополимеров // Universum: Химия и биология, 2021, № 5(83), -С. 80-83. (02.00.00., №2)

5. С.О.Ходжаева, А.С.Рафиков, А.Ибрагимов, С.Каримов. Кинетика и параметры прививки акриловой кислоты к полихлоропрену // Химический журнал Узбекистана, 2021, № 6, -С. 20-25. (02.00.00., №6)

6. С.Ходжаева, А.Ибрагимов, С.Каримов. Получение обувных клеевых смесей на основе эластопolyмерных композиций // Композиционные материалы, 2021, № 4, -С. 88-91. (02.00.00., №4)

7. С.Ходжаева, А.Ибрагимов, Б.Ибодуллаев. Разработка способа получения дисперсных латексных материалов в производстве обуви – наукоемкое решение созданию эластопolyмерных клеевых композиций // Узбекистон Миллий Университети Хабарлари, 2021, №3, 305-308 б. (02.00.00., №12)

8. С.О.Ходжаева, А.С.Рафиков, А.Т.Ибрагимов. Синтез термопластичных эластомеров для обуви // Текстильные проблемы, 2019, № 1, -С. 50-55. (05.00.00., №17)

II бўлим (II часть; II part)

1. А.С.Рафиков, С.О.Ходжаева. Синтез и адгезивные свойства привитых сополимеров хлоропреного каучука с акриловыми мономерами // Узбекско-Казахский Симпозиум “Современные проблемы науки о полимерах”, Ташкент, 2022. –С. 31-32.

2. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. “ИК-Спектральные исследования привитых сополимеров синтетических каучуков с акриловыми

мономерами” // “Комплекс бирикмалар кимёси ва аналитик кимё фанларининг долзарб муаммолари” Республика илмий-амалий конференцияси, Термиз, 2022. 47-48 б.

3. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. Утилизация и повторная переработка твердых полимерных отходов важный этап экологической безопасности // “Хаёт фаолияти хавфсизлигини таъминлашда инсон омилининг ўрни” Республика илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021. 88-90 б.

4. С.Ходжаева, А.Ибрагимов, С.Каримов. Ориентационный эффект смесевых термопластичных воднодисперсионных сополимеров на латексной основе эмульсионных каучуков при создании эластопolyмерных клеевых композиций // The Journal of Academic Research in Educational Sciences, 2021, № 5, pp. 739-755. (02.00.00., №1)

5. С.О.Ходжаева, А.С.Рафиков, А.Т.Ибрагимов. Синтетик каучукларнинг акрил мономерлар пайванд сополимерларининг ИК-Спектроскопик таҳлил нанижалари // “Пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил саноат, матбаа ишлаб чиқариш техника-технологияларни модернизациялаш шароитида иқтидорли ёшларнинг инновацион ғоялари ва ишланмалари” Республика илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021. 282-284 б.

6. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. Эффективные клеевые эластопolyмерные композиции на основе каучуковых латексных адгезивов // “Актуальные проблемы инновационных технологий в развитии химической, нефте-газовой и пищевой промышленности” Сборник трудов международной научно-технической конференции, Ташкент, 2021. – С. 37-39.

7. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, И.А.Меҳмонов. Юкори молекуляр бирикмаларнинг кимёси ва технологияси қонуниятлари асосида яратилган полифункционал ҳосилалар елимсимон эластопolyмер композициялари // “Кимё-технология фанларининг долзарб муаммолари” мавзусидаги Халқаро олимлар иштирокидаги Республика илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021. 421-422 б.

8. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, Д.Б.Сойибова. Эластомер қоришмалари елим композициялари // Фан, таълим, ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил саноат, матбаа ишлаб чиқариш инновацион технологиялари долзарб муаммолари ва уларнинг ечими. Республика илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021. 40-42 б.

9. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. Синтез термоэластопласти при сополимеризации синтетического каучука с бутилметакрилатом // “Фан, таълим, ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил саноат, матбаа ишлаб чиқариш инновацион технологиялари долзарб муаммолари ва уларнинг ечими” Республика илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021. 46-47 б.

10. С.О.Ходжаева, А.А.Исламходжаев, А.Т.Ибрагимов. Пойазалнинг юкори когезион хусусиятлари латекссимон дисперс елимли композицияси // “Кимёнинг долзарб муаммолари” илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021. 422 б.

11. С.О.Ходжаева, Д.Б.Сойибова, А.Т.Ибрагимов. Пойабзал ички қисмлари учун купикланувчан синтетик эластоплимер материаллар // “Инновация-2021” XXV Халқаро илмий-амалий анжуман, Тошкент, 2020. 141-144 б.
12. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. Обувные клеевые адгезивы на основе эластоплимерных смесей растворных каучуков // “Фан, таълим, ишлаб чиқариш интеграциялашуви шароитида пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил саноат, матбаа ишлаб чиқариш инновацион технологиялари долзарб муаммолари ва уларнинг ечими” Республика илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2021. 176-178 б.
13. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. Контроль уровня эмиссии в окружающую среду – очистка сточных вод и утилизация твердых отходов в производстве эластомеров // “Пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил саноат, матбаа ишлаб чиқариш техника-технологиялари модернизациялаш шароитида иқтидорли ёшларнинг инновацион ғоялари ва ишланмалари” Республика илмий-амалий онлайн тезислар тўплами, Тошкент, 2020. – С. 100-101.
14. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. Пути этапов кластерной методики освоения передовых технологий эластоплимерных композиционных материалов // Сборник научных трудов международной научно-практической on-line конференции на тему “Актуальные проблемы и инновационные технологии в области естественных наук”, Ташкент, 2020. –С. 315-320.
15. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. Аналитический обзор теоретических аспектов потребительских товаров – обувных изделий // 2Пахта тозалаш, тўқимачилик, енгил саноат, матбаа ишлаб чиқариш техника-технологиялари модернизациялаш шароитида иқтидорли ёшларнинг инновацион ғоялари ва ишланмалари” Республика – амалий онлайн тезислар тўплами, Тошкент, 2020. 288-291 б.
16. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. Современные природоохранные мероприятия при освоении кластерной технологии в производстве эластоплимерных композиционных материалов // Сборник научных трудов международной научно-практической on-line конференции на тему “Проблемы и перспективы инновационной техники и технологий в сфере охраны окружающей среды”, Ташкент, 2020. 262-264 б.
17. Ибрагимов А.Т., Каримов С.Х., Максудова У.М., Аскарлов М.А., Бобоев Ф.А. Инновацион фан ва технологиялар – тарққийнинг муҳим шартлари // “Функционал полимерлар фанининг замонавий ҳолати ва истиқболлари” илмий-амалий анжумани, Тошкент, 2020. 316-317 б.
18. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. Клеевые эластоплимерные композиции на основе смесевых сополимеров термопластичных резин // “Advances in Science and Technology” XXX Международная научно-практическая конференция. Россия, 2020. – С. 64-71.
19. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов, С.Х.Каримов. Учет источников загрязнений и их эффективные методы устранения при охране воздушного

бассейна // Сборник научных трудов международной научно-практической on-line конференции на тему “Проблемы и перспективы инновационной техники и технологий в сфере охраны окружающей среды”, Ташкент, 2020. –С. 342-344.

20. С.О.Ходжаева, А.А.Махкамов, А.Т.Ибрагимов. Синтетик каучук асосида маҳаллий пойабзал елимини тайёрлаш // “Машинасозликнинг долзарб муаммолари ва уларнинг ечими” Республика илмий-амалий конференция, Тошкент, 2019 Сборник Статей. 356-358 б.

21. С.О.Ходжаева, А.Т.Ибрагимов. Акрил мономерларини синтетик каучуклар билан пайванд сополимерланиши // Халқаро илмий-амалий семинар “Кимёвий технология” кафедрасининг 60 йиллик юбилейига бағишланган тезислар тўплами, Тошкент, 2019 й. – С. 224.

Автореферат “Ўзбекистон туқимачилик журнали” илмий-техникавий
журнали таҳририятида таҳрирдан ўтқизилди ва ўзбек, рус, инглиз тилларидаги
матнлар мослиги текширилди (11.11.2022 й).

Босишга рухсат этилди: 7.12.2022 йил.
Бичими 60x45 1/8 «Times New Roman»
Гарнитурада рақамли босма усулида босилди.
Шартли босма табағи 3.Адади 70. Буюртма №58.
ТТЕСИ босмаҳонасида чоп этилди.
Тошкент шаҳри, Шохжаҳон кўчаси, 5 уй.