

UOT 678.7.038

Yüksək molekullu birləşmələr kimyası**DESİLMETAKRİLATIN ORTO - ALLİLFENOLLA BİRGƏ
POLİMERLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI****Azərbaycan MEA-nın akademiki V.M.Fərzəliyev,
Ə.İ.Əhmədov, E.İ.Həsənova**

Desilmetakrilatın o-allilfenolla birgə polimerinin sintezi radikal mexanizm üzrə, inisiyator azo (bis) izoyağ turşusunun dinitrilinin iştirakı ilə aparılmışdır. Prosesə təsir edən amillər öyrənilmiş, tələb olunan xassələrə malik birgə polimerlər alınmışdır. Sintez edilən birgə polimerlər neft yağlarının özlülük-temperatur xassələrinin yaxşılaşdırılmasında istifadə edilmişdir.

Sürtkü yağlarının mühüm istismar keyfiyyətlərindən biri olan özlülük-temperatur xassələrinin yaxşılaşdırılmasında müxtəlif vinil monomerlərinin yağda həll olan polimerlərindən – poliizobutilen, polialkilmetakrilatlar və s. istifadə edilir. Ancaq göstərilən polimerlər özlülük aşqarlarına qarşı irəli sürülən müasir tələblərə cavab vermir – istismar zamanı asan destruksiya uğrayaraq qatılaşdırılmış yağın özlülüynün normadan aşağı düşməsinə səbəb olur [1, 2].

Məlumdur ki, polimer birləşmələrin destruksiya qarşı davamlılığı onların molekulyar kütləsi ilə yanaşı molekulyar kütlə paylanması və monomer qruplarının polimer zəncirində yerləşmə ardıcılığından da asılıdır. Allil monomerlərini alkilmetakrilatlarla birgə polimerləşməyə cəlb etməklə özlülük aşqarları alınmasında istifadə edilən birləşmələrin xammal ehtiyatını genişləndirməklə yanaşı, daha molekulyar kütlə paylanmasına malik müntəzəm növbələnən monomer qruplarından təşkil edilmiş birgə polimerlər almaq olar, belə ki, allil monomerləri homopolimer əmələ gətirmir və polimer zəncirinə birgə polimerləşmə hesabına daxil olur. Metakrilatlar kimi butil -, desilmetakrilatlar və onların qarışığı, allil monomerləri kimi naften turşularının və C₆ – C₁₀ karbon turşularının allil efirləri, o-allilfenol istifadə edilmişdir. İstifadə edilən monomer cütünün kimyəvi quruluşunu dəyişməklə istər sintetik mürəkkəb efir yağları, istərsə də neft yağları üçün özlülük aşqarları işlənilib hazırlanmışdır [3-5].

Sintez edilmiş birgə polimerlər məlum özlülük aşqarlarından destruktiv təsirlərə qarşı yüksək davamlılıqları ilə fərqlənir [6-8]. Alkilmetakrilatların o-allilfenolla birgə polimerləri isə əlavə olaraq, sürtkü yağlarının tərkibində, antioksidant xassəsinə də malikdir [9].

Təqdim olunan məqalədə neft yağları üçün termiki stabil, yaxşı özlülük-temperatur xassələrinə malik özlülük aşqarının sintezi və quruluşunun öyrənilməsi istiqamətində aparılan tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Özlülük aşqarı almaq üçün desilmetakrilat o-allilfenolla radikal mexanizm üzrə birgə polimerləşdirilmişdir.

Desilmetakrilatın birgə polimerləşmə reaksiyası azo-(bis) izoyağ turşusunun dinitrilinin (DİNİZ) iştirakı ilə 60-70°C temperatur hədlərində aparılmışdır. Başlanğıc monomerlərdən desilmetakrilat laboratoriya şəraitində sintez edilmiş, o-allilfenol isə reaktiv şəkildə götürülmüş və təzə qovulmuş halda istifadə edilmişdir. Birgə polimerləşmə prosesinin nəticələri cədvəl 1-də ümumiləşdirilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi, temperaturun 60°C-dən 80°C-yə qədər yüksəldilməsi molekulyar kütləsinin 15000-dən 12000-ə qədər azalmasına səbəb olur. Çıxım isə bu zaman dəyişmir.

İlkin monomerlər qarışığında o-allilfenolun miqdarının artırılması alınan birgə polimerin həm molekulyar kütləsinin, həm də çıxımının azalmasına səbəb olur ki, bu da allil monomerlərinin polimerləşmə prosesinə tormozlayıcı təsiri ilə izah edilir.

Desilmetakrilatın (DMAK) o-allilfenolla (o-AF) birgə polimerləşməsi

Birgə polimerləşmənin şəraiti			Birgə polimer	
DMAK : o-AF, %	T, °C	İnisiyator sərfi, %	Çıxım, %	Molekul kütləsi
90:10	60	0,7	92,5	15000
90:10	70	0,7	92,8	14000
90:10	80	0,7	92,8	12000
80:20	70	0,7	84,3	11000
70:30	70	0,7	76,9	9000
90:10	70	0,3	72,4	17000
90:10	70	0,5	89,1	16000

Birgə polimerləşmədə həlledici kimi istifadə edilən toluolun miqdarının təsiri də öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki, monomerlər qarışığına nəzərən toluolun miqdarının artırılması molekul kütləsinin azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, toluolun və o-allilfenolun miqdarını dəyişməklə alınan birgə polimerin molekul kütləsinin qiymətini tənzimləmək olur.

İnisiyatorun miqdarının azalması molekul kütləsini artırırsa da bu zaman birgə polimerin çıxımı azalır ki, bu da radikal polimerləşmə üçün ümumi qanunauyğunluqdur.

Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində 72,4 - 92,5% çıxımla molekul kütləsi $(9 - 17) \cdot 10^3$ olan birgə polimerlər sintez edilmişdir.

Sintez etdiyimiz birgə polimerlərin quruluşu İQ, PMR və C^{13} NMR spektroskopiya metodları ilə öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, birgə polimerlərin tərkibində efir qrupları və o-əvəzli benzola uyğun gələn udulma zolaqları var: 720 sm^{-1} zolağı $-(CH_2)-$ qruplarını ($n > 4$ olduqda), $1240, 1610, 2960\text{ sm}^{-1}$ udulma zolaqları orto əvəzli benzol həlqəsini və fenol fraqmentlərini, 1390 sm^{-1} (metakril manqasının $-CH_3$ qrupu), 1720 sm^{-1} (mürəkkəb efir) zolaqları isə desilmetakrilat manqalarını xarakterizə edir.

Birgə polimerin quruluşunun təhlili göstərdi ki, aparılan proses nəticəsində desilmetakrilatın o-allilfenolla birgə polimerinin polidesilmetakrilatla qarışığı alınır. Birgə polimerin tərkibində monomer manqaları müntəzəm paylanır, yəni müəyyən sayda desilmetakrilat manqalarından sonra o-allilfenol manqaları po-

limer zəncirinə birləşmiş olur, kimyəvi modifikasiya baş verir.

Yüksək molekullu birləşmələrin müxtəlif molekul kütləli polimerhomoloqlardan ibarət olması polimerlərin daha bir mühüm xassəsini – polidispersliyi müəyyən edir və qeyd etdiyimiz kimi polimer birləşmələrin fiziki-mexaniki xassələri onların tərkib və molekul kütləsi ilə yanaşı molekul kütləsinə görə paylanması ilə də xarakterizə edilir, belə ki, yüksək molekullu birləşmə molekul kütləsinə görə nə qədər biricinsli olarsa, onun fiziki-mexaniki göstəriciləri də bir o qədər yüksək olar.

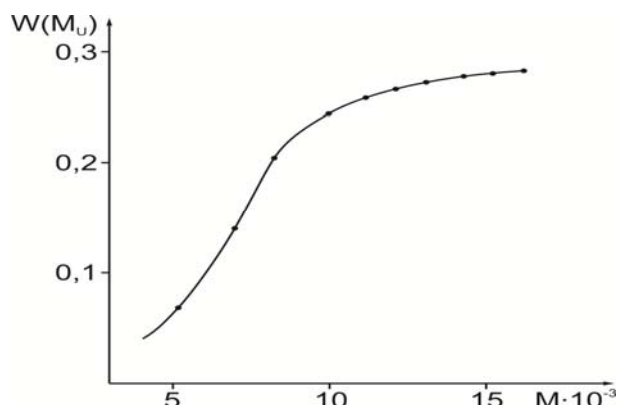
Deyilənlərə əsaslanaraq, sintez edilmiş desilmetakrilat-o-allilfenol birgə polimerinin bir nümunəsinin (DMAK:AF=90:10, $M=14000$) molekul kütləyə görə paylanması öyrənilmişdir. Bunun üçün hissəli çökdürmə üsulundan istifadə edilmişdir, yəni müəyyən miqdarda birgə polimer uyğun həlledicidə (benzol) həll edilərək, qarışdırıcı ilə təchiz edilmiş xüsusi kolbaya yerləşdirilir. Qarışdırıcı işə salınmaqla damcı qıfından məhlul üzərinə sabit temperaturda çökdürücü (etil spirti) verilir. Çökdürücünün verilməsi itməyən bulantı alınana qədər davam etdirilir. Sonra qarışdırıcı dayandırılır, çöküntünün ayrılması gözlənilir. Çöküntü ayrıldıqda məhlul şəffaflaşır. Çöküntü xüsusi kranla kolbadan kənarlaşdırılır və yuxarıdakı əməliyyat davam etdirilir. Sonuncu fraksiyanı çökdürməklə ayırmaq mümkün olmadığından o həlledici və çökdürücünü qovmaqla ayrılır. Çalışmaq lazımdır ki, ayrılan fraksiyaların miqdarı bir-birindən kəskin fərqlənməsin.

Alınmış fraksiyalar qurudulur, çıxım və molekulyar kütlələri təyin edilir. Sonra məlum metodika üzrə integral və differensial molekulyar kütlə paylanması ayrılır (şək. 1 və şək. 2).

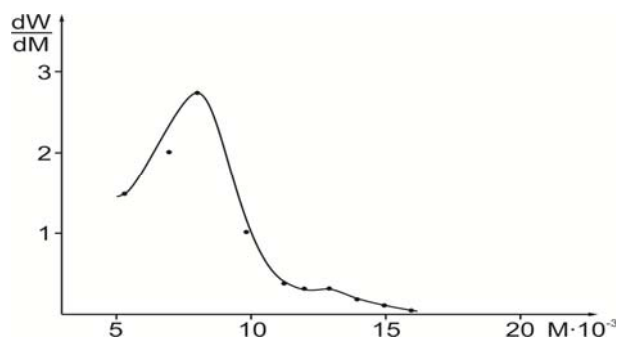
Fraksiyalanmanın nəticələri cədvəl 2-də ümumiləşdirilmişdir.

Differensial əyridən göründüyü kimi, fraksiyalanmış birgə polimerin dar fraksiya paylanması ilə xarakterizə edilir və birgə polimeri təşkil edən fraksiyaların əsas hissəsi molekulyar kütləsi 7500–10000 olan fraksiyaların payına düşür. Aparılmış tədqiqatların nəticələrinə əsasən molekulyar kütləsinə görə polidisperslik əmsalı hesablanmışdır və onun qiyməti $U=1,27$ -dir. Analoji tədqiqatlar polidesilmetakrilat üçün də aparılmış və polidisperslik əmsalının qiyməti $U=2,01$ olmuşdur. Deməli, birgə polimer homopolimerə nisbətən daha dar fraksiya paylanmasına malikdir və birgə polimerin homopolimerə nisbətən yüksək termiki davamlılığı bu kəmiyyətlə də bağlıdır. Birgə polimerin homopolimerə nisbətən dar fraksiya paylanmasına malik olması, təbii ki, polimer zəncirinə allil monomeri məqəllərinin daxil olması ilə əlaqədardır. Artıq qeyd etdiyimiz kimi, allil monomerləri ayrılıqda polimerləşmir və birgə polimerləşməyə tormozlayıcı təsir göstərir, nəticədə reaksiyanın ümumi sürəti azalır, fluktuasiyaların qarşısı alınır və nisbə-

tən bərabər molekulyar kütləsinə malik polimer homoloqlar qarışığı alınır.



Şək. 1. DMAK-o-AF birgə polimerinin molekulyar kütləsinə görə paylanmasının integral əyrisi



Şək. 2. DMAK-o-AF birgə polimerinin molekulyar kütləsinə görə paylanmasının differensial əyrisi

Cədvəl 2

DMAK-o-AF birgə polimerinin molekulyar kütləsinə görə fraksiyalanmasının nəticələri

Fraksiyaların sayı	Fraksiyanın çıxımı, qr	Fraksiyanın kütlə payı	Kumulyativ kütlə payı	Fraksiyanın molekulyar kütləsi
1	0,0875	0,075	0,03625	5320
2	0,1205	0,0998	1,0496	7100
3	0,1428	0,1184	0,2315	8870
4	0,1145	0,0949	0,2422	10200
5	0,1244	0,1031	0,2529	11530
6	0,1335	0,1106	0,2533	12860
7	0,1248	0,1034	0,2572	13500
8	0,1154	0,0956	0,2618	14250
9	0,1324	0,1097	0,2730	15400
10	0,1106	0,0917	0,2739	16700

Sintez edilmiş birgə polimerlər mineral yağlarda asan həll olan, azacıq qəhvəyi rəngli özlü mayelərdir. Alınmış polimer birləşmələr mineral yağlara özlülük aşqarları kimi tədqiq edilmişlər. Müəyyən edilmişdir ki, molekul kütləsi təxminən 10000 olan birgə polimerdən 100°C-də kinematik özlülüüyü 6 mm²/s olan yağa 1% əlavə etdikdə, onun 100°C-də kinematik özlülüüyü 7 mm²/s-yə qədər artır, özlülük indeksinin qiyməti isə baza yağının təbiətindən asılı olaraq 10-12 vahid artır. Bu göstəricilərinə görə sintez edilmiş birləşmələr məlum özlülük aşqarları səviyyəsində olub, termiki və mexaniki təsirlərə qarşı davamlılıqlarına görə onlardan üstünlüklər.

Beləliklə, birgə polimerləşmənin effektiv kimyəvi modifikasiya üsulu olduğu bir daha təsdiqlənmiş olur. Birgə polimerləşməyə məruz ediləcək monomer cütünün düzgün seçilməsi, göründüyü kimi, həm kimyəvi təbiətinə (aromatik fraqment), həm də polimerləşmə qabiliyyətinə görə sintez edilmiş polimer birləşmənin xassələrinin arzu olunan istiqamətdə dəyişməsinə təsir göstərir.

ƏDƏBİYYAT

1. *Ахмедов А.И., Фарзалиев В.М., Алигулиев Р.М.* Полимерные присадки и масла. Б.: Элм, 2000, 175 с.

2. *Ахмедов А.И.* О синтезе стабильных к деструктивным воздействиям вязкостных присадок // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2005, №1, с. 40-46.
3. *Ахмедов А.И., Гасанова Э.И., Гамидова Д.Ш. и др.* Вязкостные присадки к смазочным маслам на основе алкилметакрилатов и аллиловых мономеров // Журнал прикладной химии, 2007, т. 80, вып. 8, с.1403-1404.
4. *Ахмедов А.И., Лачинова З.А., Гамидова Д.Ш.* Сополимеры аллилнафтенатов и виниловых мономеров как вязкостные присадки к смазочным маслам // Химия и технология топлив и масел, 2007, № 4, с.35.
5. *Гасанова Э.И., Ахмедов А.И.* Сополимеры бутилметакрилата с о-аллилфенолом как вязкостные присадки к синтетическим сложноэфирным маслам // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2008, № 3, с. 52-54.
6. *Ахмедов А.И., Гасанова Э.И., Гамидова Д.Ш. и др.* Термическая деструкция сополимеров бутилметакрилата со стиролом // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2008, № 4, с. 60-62.
7. *Ахмедов А.И.* Сополимеры алкилметакрилатов со стиролом как вязкостные присадки к маслам // Химия и технология топлив и масел, 1994, № 1, с.26-28.
8. *Ахмедов А.И., Гасанова Э.И., Акчурина Т.Х. и др.* Изучение термической устойчивости сополимеров алкилметакрилатов с о-аллилфенолом // Журнал прикладной химии, 2011, т. 84, вып. 4, с.639-643.
9. *Гасанова Э.И., Рзаева И.А., Ахмедов А.И.* Антиокислительные свойства сополимера бутилметакрилата с о-аллилфенолом // Азербайджанское нефтяное хозяйство, 2007, № 9, с. 61-63.

*AMEA-nın akad. Ə.M.Quliyev adına
Aşqarlar Kimyası İnstitutu*

SYNTHESIS AND INVESTIGATION OF COPOLYMERS OF DECYLMETHAKRYLATE WITH ORTO - ALLYLPHENOL

V.M.Farzaliyev, A.I.Akhmedov, E.I.Gasanova

Synthesis of copolymers of decylmethacrylate with o-allylphenol by radical mechanism in the presence initiator – dinitrile azo (bis) – izobutric acid was conducted. The influence of various factors on the results of the process was investigated. The conditions, providing the preparation of copolymers with the given characteristics of petroleum oils were used.

СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ СОПОЛИМЕРОВ ДЕЦИЛМЕТАКРИЛАТА С ОРТО - АЛЛИЛФЕНОЛОМ

В.М.Фарзалиев, А.И.Ахмедов, Э.И.Гасанова

Проведен синтез сополимеров децилметакрилата с о-аллилфенолом по радикальному механизму в присутствии инициатора – динитрила азо (бис) – изомасляной кислоты. Изучено влияние различных факторов на результаты процесса, найдены условия, обеспечивающие получение сополимеров с заданными характеристиками. Синтезированные сополимеры использовали для улучшения вязкостно - температурных характеристик нефтяных масел.