

AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ  
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİ

AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI  
POLİMER MATERİALLARI İNSTİTUTU

*Sumqayıt Dövlət Universitetinin  
yaradılmasının 55 illiyinə həsr olunur*

FUNKSIONAL MONOMERLƏR VƏ XÜSUSİ  
XASSƏLİ POLİMER MATERİALLAR: PROBLEMLƏR,  
PERSPEKTİVLƏR VƏ PRAKTİKİ BAXIŞLAR

BEYNƏLXALQ ELMİ KONFRANSIN

# MATERİALLARI

(15-16 noyabr 2017-ci il)

SUMQAYIT - 2017



**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ**  
**SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**POLİMER MATERİALLARI İNSTİTUTU**

*Sumqayıt Dövlət Universitetinin  
yaradılmasının 55 illiyinə həsr olunur*

**FUNKSIONAL MONOMERLƏR VƏ XÜSUSİ**  
**XASSƏLİ POLİMER MATERİALLAR:**  
**PROBLEMLƏR, PERSPEKTİVLƏR VƏ PRAKTİKİ**  
**BAXIŞLAR**

**BEYNƏLXALQ ELMİ KONFRANSIN**

# **MATERİALLARI**

15-16 noyabr 2017-ci il



*SUMQAYIT - 2017*

**AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ**  
**SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİ**

**AZƏRBAYCAN MİLLİ ELMLƏR AKADEMİYASI**  
**POLİMER MATERİALLARI İNSTİTUTU**

*Sumqayıt Dövlət Universitetinin  
yaradılmasının 55 illiyinə həsr olunur*

**FUNKSIONAL MONOMERLƏR VƏ XÜSUSİ XASSƏLİ**  
**POLİMER MATERİALLAR:**  
**PROBLEMLƏR, PERSPEKTİVLƏR VƏ PRAKTİKİ BAXIŞLAR**

**BEYNƏLXALQ ELMİ KONFRANSIN**

# **MATERİALLARI**

15-16 noyabr 2017-ci il



*SUMQAYIT - 2017*

**МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ АЗЕРБАЙДЖАНСКОЙ  
РЕСПУБЛИКИ**

**СУМГАИТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ**

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА  
ИНСТИТУТ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

*Повящается 55-летию Сумгаитского  
государственного университета*

**ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ МОНОМЕРЫ И ПОЛИМЕРЫ  
С ОСОБЫМИ СВОЙСТВАМИ:  
ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРАКТИЧЕСКИЙ ВЗГЛЯД**

# **МАТЕРИАЛЫ**

**МЕЖДУНАРОДНОЙ НАУЧНОЙ КОНФЕРЕНЦИИ**

15-16 ноября 2017-го года



*СУМГАИТ - 2017*

**MINISTRY OF EDUCATION OF AZERBAIJAN REPUBLIC  
SUMGAYIT STATE UNIVERSITY**

**AZERBAIJAN NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES  
INSTITUTE OF POLYMER MATERIALS**

*Dedicated to 55<sup>th</sup> Anniversary  
of Sumgayit State University*

**FUNCTIONAL MONOMERS AND POLYMER MATERIALS  
WITH SPECIFIC PROPERTIES:  
PROBLEMS, PERSPECTIVES AND PRACTICAL VIEWS**

**INTERNATIONAL SCIENTIFIC CONFERENCE**

November 15-16, 2017

**MATERIALS**



*SUMGAYIT - 2017*

# TƏŞKİLAT KOMİTƏSİ

## **HƏMSƏDRLƏR:**

<i>Elxan Hüseynov</i>	Sumqayıt Dövlət Universitetinin rektoru, professor
<i>Bəxtiyar Məmmədov</i>	Polimer Materialları İnstitutunun direktoru, AMEA-nın müxbir üzvü, professor

## **SƏDR MÜAVİNLƏRİ:**

<i>Ramazan Məmmədov</i>	Sumqayıt Dövlət Universitetinin Elm və innovasiyalar üzrə prorektoru, professor
<i>Abasqulu Quliyev</i>	Polimer Materialları İnstitutunun laboratoriya müdiri, AMEA-nın müxbir üzvü, professor

## **ÜZVLƏR:**

<i>Natiq Talıbov</i>	SDU-nun Tədrisin təşkili və təlim texnologiyaları üzrə prorektoru, dosent
<i>Qafar Atayev</i>	SDU-nun Qiyabi, distant və əlavə təhsil üzrə prorektoru, dosent
<i>Ramiz Hüseynov</i>	SDU-nun Humanitar məsələlər üzrə prorektoru, dosent
<i>Naib Hacıyev</i>	SDU-nun İqtisadi məsələlər üzrə prorektoru
<i>Mahal Muradov</i>	SDU-nun Kimya və biologiya fakültəsinin dekanı, dosent
<i>Əkbər Ağayev</i>	SDU-nun Neft kimyası və kimya mühəndisliyi kafedrasının müdiri, professor
<i>Dursun Aşurov</i>	SDU-nun Neft kimyası və kimya mühəndisliyi kafedrasının professoru
<i>Qafar Ramazanov</i>	SDU-nun Neft kimyası və kimya mühəndisliyi kafedrasının professoru
<i>Kazım Quliyev</i>	Polimer Materialları İnstitutunun laboratoriya müdiri, professor
<i>Nəcəf Qəhrəmanov</i>	Polimer Materialları İnstitutunun laboratoriya müdiri, professor
<i>Samir Orucov</i>	SDU-nun Elmi hissəsinin müdiri, dosent
<i>Sabir Xəlilov</i>	SDU-nun Doktorantura və magistratura şöbəsinin müdiri, dosent
<i>Turqay Hüseynov</i>	SDU-nun Beynəlxalq əməkdaşlıq şöbəsinin müdiri, dosent
<i>Musa Mustafayev</i> <i>(məsul katib)</i>	SDU-nun Kimya və onun tədrisi metodikası kafedrasının müdiri, dosent

# ОРГАНИЗАЦИОННЫЙ КОМИТЕТ

## **СОПРЕДСЕДАТЕЛИ:**

<i>Эльхан Гусейнов</i>	ректор Сумгаитского государственного университета, профессор
<i>Бахтияр Мамедов</i>	директор Института полимерных материалов НАНА, член-корр. НАНА, профессор

## **ЗАМЕСТИТЕЛИ ПРЕДСЕДАТЕЛЯ:**

<i>Рамазан Мамедов</i>	проректор по науке и инновациям Сумгаитского государственного университета, профессор
<i>Абасгулу Гулиев</i>	заведующий лабораторией Института полимерных материалов НАНА, член-корр. НАНА, профессор

## **ЧЛЕНЫ ОРГКОМИТЕТА:**

<i>Натиг Талыбов</i>	проректор по организации учебного процесса и технологиям обучения СГУ, доцент
<i>Гафар Атаев</i>	проректор по заочному, дистанционному и дополнительному образованию СГУ, доцент
<i>Рамиз Гусейнов</i>	проректор по гуманитарным вопросам СГУ, доцент
<i>Наиб Гаджиев</i>	проректор по экономическим вопросам СГУ
<i>Махал Мурадов</i>	декан факультета химии и биологии СГУ, доцент
<i>Акбар Агаев</i>	заведующий кафедрой нефтехимии и химической инженерии СГУ, профессор
<i>Дурсун Ашуров</i>	профессор кафедры нефтехимии и химической инженерии СГУ
<i>Гафар Рамазанов</i>	профессор кафедры нефтехимии и химической инженерии СГУ
<i>Казым Гулиев</i>	заведующий лабораторией Института полимерных материалов НАНА, профессор
<i>Наджаф Гахраманов</i>	заведующий лабораторией Института полимерных материалов НАНА, профессор
<i>Самир Оруджев</i>	заведующий научной частью СГУ, доцент
<i>Сабир Халилов</i>	заведующий отделом докторантуры и магистратуры СГУ, доцент
<i>Тургай Гусейнов</i>	заведующий отделом международного сотрудничества СГУ, доцент
<i>Муса Мустафаев</i> (ответст. секретарь)	заведующий кафедрой химии и методика его преподавания СГУ, доцент

## ORGANIZING COMMITTEE

### **CO-CHAIRMEN:**

*Elkhan Huseynov*

Rector of Sumgayit State University, professor

*Bakhtiyar Mammadov*

Director of ANAS Institute of Polymer Materials,  
associate member of ANAS, professor

### **VICE-CAIRMEN:**

*Ramazan Mammadov*

Vice-Rector on Science and Innovations of Sumgayit  
State University, professor

*Abasgulu Guliyev*

Head of the Laboratory of Polymer Materials Institute,  
associate member of ANAS, professor

### **MEMBERS:**

*Natig Talibov*

Vice-Rector on Education management and training  
Technologies of SSU, associate professor

*Gafar Atayev*

Vice-Rector on Correspondence, distant and extra-  
education of SSU, associate professor

*Ramiz Huseynov*

Vice-Rector on Humanitarian Issues of SSU,  
associate professor

*Naib Hajiyev*

Vice-Rector on Economic Issues of SSU

*Mahal Muradov*

Dean of Faculty of chemistry and biology of SSU,  
associate professor

*Akbar Aghayev*

Head of Department of petrochemistry and chemical  
engineering of SSU, professor

*Dursun Ashurov*

Professor of Department of petrochemistry and  
chemical engineering of SSU

*Gafar Ramazanov*

Professor of Department of petrochemistry and  
chemical engineering of SSU

*Kazim Guliyev*

Head of the Laboratory of Polymer Materials  
Institute, professor

*Najaf Gahramanov*

Head of the Laboratory of Polymer Materials  
Institute, professor

*Samir Orujov*

Head of Scientific Section of SSU, associate  
professor

*Sabir Khalilov*

Head of Doctorate and master's program of SSU,  
associate professor

*Turgay Huseynov*

Head of the International Cooperation Office of SSU,  
associate professor

*Musa Mustafayev*

*(executive secretary)*

Head of Department of chemistry and its teaching  
methods of SSU, associate professor



## PROQRAM KOMİTƏSİ

<i>Dilqəm Tağıyev</i>	akademik, Azərbaycan
<i>Vaqif Abbasov</i>	akademik, Azərbaycan
<i>Vaqif Fərzəliyev</i>	akademik, Azərbaycan
<i>Ramil Baxtizin</i>	akademik, Rusiya
<i>Omari Mukbaniani</i>	professor, Gürcüstan
<i>Eldar Dahnavi</i>	professor, Rusiya
<i>Olqa Vodyankina</i>	professor, Rusiya
<i>Abasqulu Quliyev</i>	AMEA-nın müxbir üzvü, Azərbaycan
<i>Ziyafəddin Əsədov</i>	AMEA-nın müxbir üzvü, Azərbaycan
<i>Nizami Zeynalov</i>	AMEA-nın müxbir üzvü, Azərbaycan
<i>Tatyana Prosoçkina</i>	professor, Rusiya
<i>Əkbər Ağayev</i>	professor, Azərbaycan
<i>Dursun Aşurov</i>	professor, Azərbaycan
<i>Qafar Ramazanov</i>	professor, Azərbaycan
<i>Nəcəf Qəhrəmanov</i>	professor, Azərbaycan
<i>Kazım Quliyev</i>	professor, Azərbaycan
<i>Oktay Əkbərov</i>	professor, Azərbaycan
<i>Mahal Muradov</i>	dosent, Azərbaycan
<i>Musa Mustafayev</i>	dosent, Azərbaycan

## ПРОГРАММНЫЙ КОМИТЕТ

<i>Дильгам Тагиев</i>	академик, Азербайджан
<i>Вагиф Аббасов</i>	академик, Азербайджан
<i>Вагиф Фарзалиев</i>	академик, Азербайджан
<i>Рамиль Бахтизин</i>	академик, Россия
<i>Омари Мукбаниани</i>	профессор, Грузия
<i>Эльдар Дахнави</i>	профессор, Россия
<i>Ольга Водянкина</i>	профессор, Россия
<i>Абасгулу Гулиев</i>	член-корр. НАНА, Азербайджан
<i>Зияфаддин Асадов</i>	член-корр. НАНА, Азербайджан
<i>Низами Зейналов</i>	член-корр. НАНА, Азербайджан
<i>Татьяна Просочкина</i>	профессор, Россия
<i>Акбар Агаев</i>	профессор, Азербайджан
<i>Дурсун Ашууров</i>	профессор, Азербайджан
<i>Гафар Рамазанов</i>	профессор, Азербайджан
<i>Наджаф Гахраманов</i>	профессор, Азербайджан
<i>Казым Гулиев</i>	профессор, Азербайджан
<i>Октай Акбаров</i>	профессор, Азербайджан
<i>Махал Мурадов</i>	доцент, Азербайджан
<i>Муса Мустафаев</i>	доцент, Азербайджан

## PROGRAM COMMITTEE

<i>Dilgam Taghiyev</i>	academician, Azerbaijan
<i>Vagif Abbasov</i>	academician, Azerbaijan
<i>Vagif Farzaliyev</i>	academician, Azerbaijan
<i>Ramil Bakhtizin</i>	academician, Russia
<i>Omari Mukbaniani</i>	professor, Georgia
<i>Eldar Dahnavi</i>	professor, Russia
<i>Olga Vodyankina</i>	professor, Russia
<i>Abasgulu Guliyev</i>	associate member of ANAS, Azerbaijan
<i>Ziyafaddin Asadov</i>	associate member of ANAS, Azerbaijan
<i>Nizami Zeynalov</i>	associate member of ANAS, Azerbaijan
<i>Tatyana Prosochkina</i>	professor, Russia
<i>Akbar Aghayev</i>	professor, Azerbaijan
<i>Dursun Ashurov</i>	professor, Azerbaijan
<i>Gafar Ramazanov</i>	professor, Azerbaijan
<i>Najaf Gahramanov</i>	professor, Azerbaijan
<i>Kazim Guliyev</i>	professor, Azerbaijan
<i>Oktay Akbarov</i>	professor, Azerbaijan
<i>Mahal Muradov</i>	associate professor, Azerbaijan
<i>Musa Mustafayev</i>	associate professor, Azerbaijan

# **PLENAR MƏRUZƏLƏR**

## НОВЫЕ ПАВ-ПОЛИМЕРНЫЕ КОМПОЗИЦИИ ДЛЯ НЕФТЕПРОМЫСЛОВОЙ ХИМИИ

<sup>1</sup>Просочкина Т.Р., <sup>2</sup>Прочухан К.Ю., <sup>1,2</sup>Прочухан Ю.А.

*ФГБОУ ВО «Уфимский государственный нефтяной технический университет»,  
г. Уфа, Россия*

*ФГБОУ ВО «Башкирский государственный университет», г. Уфа, Россия*

В настоящее время 80-90% всего фонда скважин РФ находятся на стадии «завершения разработки», а подавляющее количество новых разрабатываемых и перспективных нефтегазовых месторождений расположены в северных, северо-восточных регионах и шельфе морей. В этой связи добыча нефти сопровождается рядом объективных трудностей — обводненностью пласта, и, следовательно, обводнением и эмульсификацией добываемой продукции, наличием органо-минеральных отложений и биогенного сероводорода, сложными геолого-физическими условиями, которые характеризуются неньютоновскими свойствами из-за большого содержания асфальтосмолопарафиновых компонентов. Все это обуславливает снижение коэффициента извлечения нефти (в РФ коэффициент извлечения нефти составляет 0,30-0,35, тогда, как в США — более 0,5) и дебета скважины. Поэтому интенсификация добычи углеводородов на освоенных месторождениях, сопровождающаяся увеличением удельного объема трудноизвлекаемых запасов нефти на промыслах является актуальной задачей.

В сложившейся ситуации решающая роль принадлежит нефтепромысловому химии — науке о химических процессах, сопровождающих добычу, транспорт, подготовку нефти, предупреждение и ликвидацию осложнений с использованием химических веществ с учетом горно-геологических условий разработки, эксплуатации месторождений и свойств пластовых флюидов с их временными техногенными изменениями. Для повышения эффективности эксплуатации скважин возможно применение как неорганических (вода, соли, кислоты, щелочи, комплексообразователи, целевые компаундированные продукты, специальные вещества), так и органических веществ (растворители, поверхностно-активные вещества (ПАВ), полимеры, специальные вещества, кислоты и основания). Часто в различных технологиях повышения нефтеотдачи пласта предпочтение отдают добавкам ПАВ или композициям на их основе, поскольку они оказывают положительное влияние на физико-химические свойства получаемого продукта, а также процесс подготовки и транспортировки нефти. В РФ перед учеными поставлена задача разработки отечественных импортозамещающих реагентов — индивидуальных веществ и сложных композиций на основе отечественного сырья и продуктов нефтегазохимии.

ПАВ — органические соединения с разветвленными углеродными радикалами и различными полярными группами, подразделяющиеся по виду полярной группы и состоянию в растворах на анионные, катионные, амфолитные, неионные и полимерные. Реагенты на основе ПАВ играют важную роль в технологических процессах добычи и транспорта нефти. Помимо основного целевого назначения — повышения нефтеотдачи пласта, использование ПАВ способствует стабилизации эмульсий, пен и суспензий, деэмульсации нефти, гидрофилизации или гидрофобизации твердых поверхностей, ингибированию коррозии металлов, АСПО, солеотложения и гидратообразования, биоцидному действию на микрофлору, загущению жидкостей, гашению турбулентности (эффект Томса) и расклинивающему действию на минералы (эффект Ребиндера). Часто находят применение не индивидуальные ПАВ, а многофункциональные композиции на основе ПАВ, в которых компоненты смеси проявляют синергетический эффект, что положительно сказывается на интенсификации технологических процессов нефтедобычи.

Для составления многофункциональных ПАВ-полимерных композиций могут применяться разнообразные полимеры, повышающие нефтеотдачу пласта. Например, водорастворимыми (гидрофильными) являются такие полимеры, как гуар гумм,

гидроксиэтилцеллюлоза, ксантан гумм, гидролизованный полиакриламид, натриевая соль карбоксиметилцеллюлозы, натриевая соль карбоксиметилгидроксиэтилцеллюлозы, амилоза, амилопектин, поливинилацетат, полиакрилонитрил, поливиниловый спирт и полиметилметакрилат. При составлении ПАВ-полимерных композиций компоненты-полимеры тестируются по ряду свойств: загущающей способности в водных растворах, устойчивости к минерализации водной фазы, стабильности к гидролизу (по потере вязкости) в водных растворах при обычных условиях и при повышенных температурах, степени адсорбции из растворов на минеральных и металлических поверхностях, влиянию на подготовку нефти, устойчивости к биологической деструкции, способности к пространственной сшивке, совместимости с другими веществами при потенциальной возможности их контакта. Как правило, применение растворов ПАВ совместно с низкоконцентрированными растворами полимера дает возможность одновременного снижения межфазного натяжения на границе фаз, увеличения подвижности нефти и улучшения вытеснения ее водой, повышения вязкости водного раствора вытесняющего агента, снижения его подвижности, и, за счет этого, выравнивания профиля приемистости скважины и повышения охвата нефтеносных пластов заводнением.

**I. Система «ПАВ – полиглицерин»**, позволяющая осуществить подбор реагентов для любых пластов и пород путем регулирования ее вязкостные свойства.

Новые ПАВ-полимерные композиции синтезированы в турбулентном реакторе (рисунок 1):

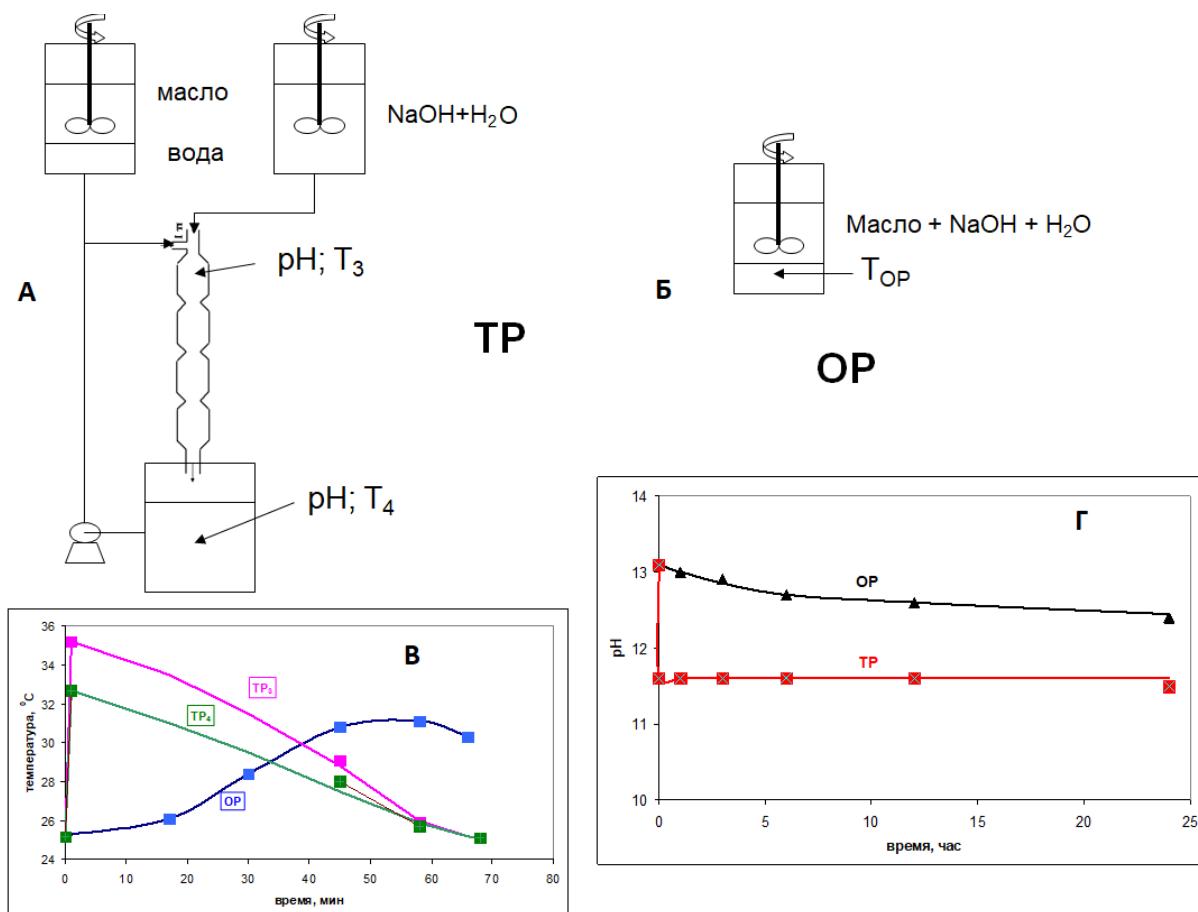
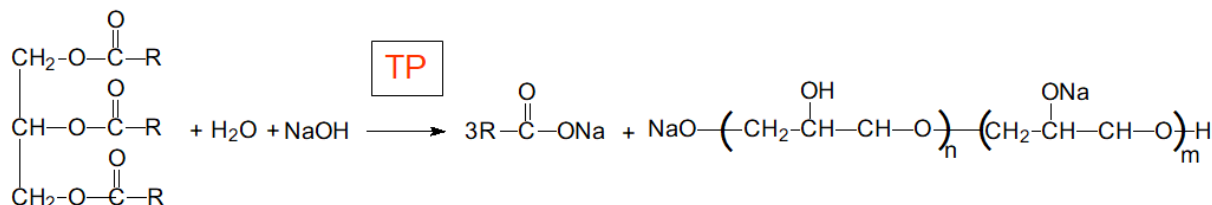
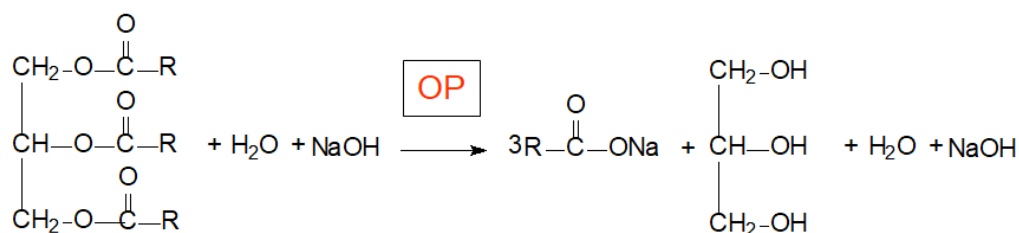


Рисунок 1 - А – Схема турбулентного реактора (ТР); Б – Схема объемного реактора (ОР); В – Кинетические кривые протекания реакции гидролиза триглицеридов в реакторах (ТР<sub>3</sub> – на входе в ТР, ТР<sub>4</sub> – на выходе из ТР, ОР – в объемном реакторе); Г – Кинетическая кривая изменения pH системы.

Этот реактор, в отличие от традиционного объемного аппарата смешения, позволяет, используя созданные турбулентные потоки и рекуперацию тепла в зоне реакции, интенсифицировать химический процесс и направить реакцию щелочного гидролиза

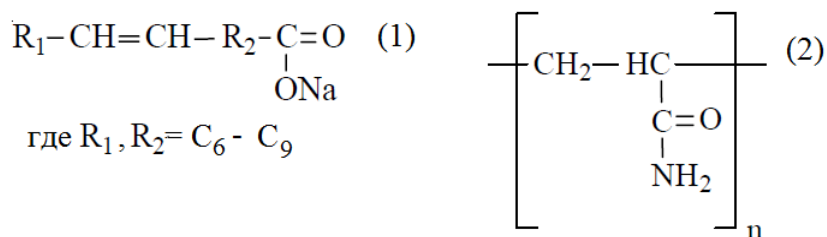
триглицеридов ненасыщенных жирных кислот (растительное масло) в сторону получения комплексного однофазного продукта поликонденсации:



Образуется композиция, представляющая собой смесь натриевых солей щелочных металлов карбоновых кислот C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub> (ПАВ) с частично нейтрализованным полимером — полиглицерином, что увеличивает устойчивость реагента в минерализованной воде. Для повышения нефтеотдачи пласта используется этот продукт в виде геля (30% водный раствор). Несомненным преимуществом реагента является подавление процесса высаливания путем замены ионов Ca<sup>2+</sup> на Na<sup>+</sup>, поэтому его можно применять для высокоминерализованной пластовой воды (с концентрацией солей ≤ 200 мг/л).

**II. Система «ПАВ – полиакриламид (ПАА)»**, позволяющая осуществить квалифицированный подбор реагентов для любых пластов и пород путем регулирования ее вязкостные свойства.

Реологические свойства ПАВ-полимерной композиции, состоящей из анионного поверхностно-активного вещества, синтезированного из смеси натриевых солей жирных карбоновых кислот растительного происхождения C<sub>14</sub>-C<sub>18</sub>, (P-30) (ПАВ) (1) и полиакриламида (ПАА) (2):



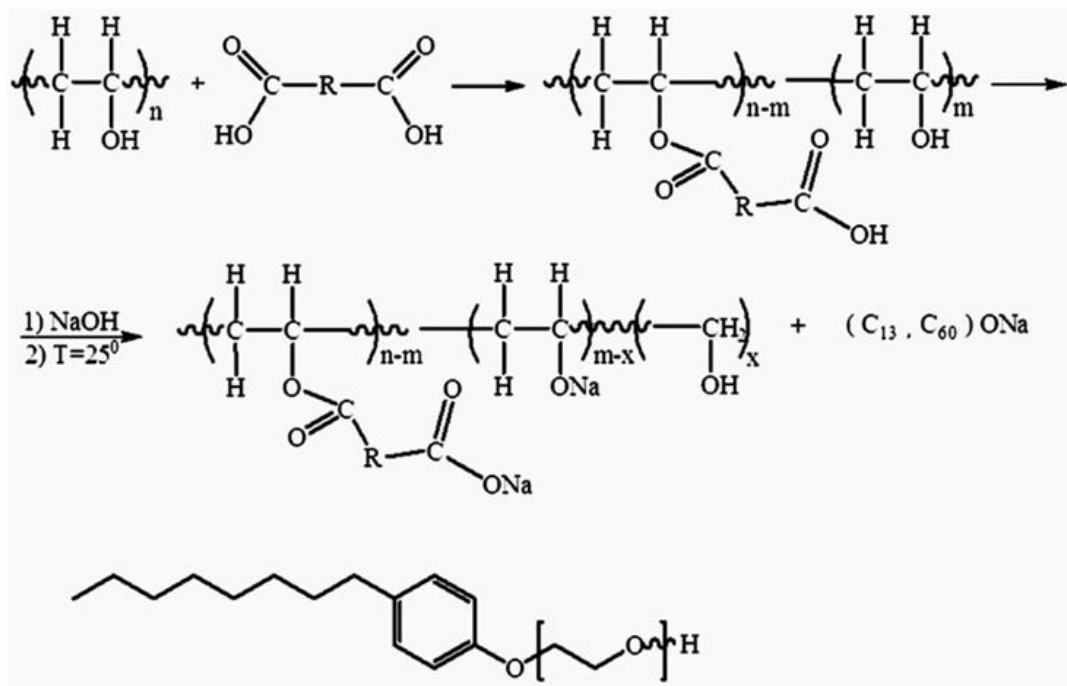
Исследованы при различных пластовых температурах на реометре HAAKE MARS III. Изучено влияние температуры пласта (Т), концентрации (С), молекулярной массы ПАА (ММ) и плотности его анионного заряда (Z) на вязкостные характеристики смеси. Объекты исследования: образец ПАВ с концентрацией действующего вещества (P-30) С<sub>ПАВ</sub> = 1,0 % (масс.) и три образца анионного геля ПАА, отличающиеся величинами ММ и Z: образец № 1 – ММ = 16,5 млн., Z = 25%; образец № 2 – ММ = 12,7 млн., Z = 23,2%; образец № 3 – ММ = 12,3 млн., Z = 44,7%.

Результаты исследования показывают, что при введении ПАВ в раствор полимера изменяется динамическая вязкость системы, на которую оказывают влияние различные факторы: Т пласта, С, ММ и Z (ПАА). Так, при С<sub>ПАА</sub> = 0,05% (масс.) у образца чистого полимера с Z = 44,7% при введении ПАВ зафиксировано резкое увеличение динамической вязкости, а у образца ПАА с Z = 23,2%, наоборот, введение ПАВ способствует снижению динамической вязкости. При этой же С<sub>ПАА</sub> = 0,05 % (масс.) у образца ПАА с ММ = 12,7 млн.

динамическая вязкость выше, чем у смеси ПАВ+ПАА; введение ПАВ в раствор полимера с  $MM = 16,5$  млн. увеличивает динамическую вязкость системы «ПАВ – полимер». При  $S_{ПАА} = 0,09\%$  (масс.) введение ПАВ к полимеру с низкой  $Z = 23,2\%$  и к полимеру с относительно невысокой  $MM = 12,7$  млн. значительно увеличивает динамическую вязкость. При температуре  $T = 90$  °С у всех образцов смеси ПАВ+ПАА зафиксировано увеличение динамической вязкости, в то время как у образцов раствора чистого полимера динамическая вязкость уменьшается с ростом  $T$ .

Таким образом, разработана система «ПАВ – полимер», позволяющая осуществить правильный подбор реагентов для любых пластов и пород: при высокой обводненности пласта целесообразно использовать систему, содержащее большее количество полимера с более высокой  $MM$  и меньшее количество ПАВ, тогда как при невысоком содержании воды в пластах необходимо применять систему с меньшей  $MM$ , снижая содержание полимера и увеличивая количество ПАВ в системе. Однако недостатком системы является то, что ее нельзя применять для высокоминерализованной пластовой воды (концентрация солей не должна превышать  $\leq 30$  мг/л). Для предотвращения процесса высаливания в систему рекомендуется добавлять лимонную кислоту, что позволяет на 24 часа приостановить эффект образования солей.

**III. Система «ПАВ – наноглерод (НУ)»** (Дуглерав ИПУ-34). ПАВ получено по реакции:



Наноглерод добавляется в системы перед процессом желирования в количестве от 1 до 50% по массе. Система обладает как свойствами ПАВ (отмывает АСПО, разжижает глины без ингибирования, гидрофобизирует коллектор, снижает поверхностное натяжение), так и сорбирующими свойствами (сорбция АСПО, глин, оксидов Al и Fe, изменение жесткости системы путем удаления Ca, Mg). Кроме того, образуется устойчивый коллоидный раствор, происходит разрушение и унос глинистого слоя, облегчается транспортировка ПАВ вглубь пласта из-за увеличения его проницаемости в 1,5-2 раза, предотвращается коагуляционное агрегирование. В результате физико-химические свойства реагента, вытесняющего нефть из пласта, приближаются к свойствам нефти, а фильтрационные потоки перенаправляются из промытых водонасыщенных зон в застойные нефтенасыщенные зоны пласта. Все это позволяет вовлекать застойные зоны в разработку, повышая производительность добывающих скважин.

**IV. Система «ПАВ – нанодисперсный полиэтилен (ПЭ)»**,

ПАВ-полимерная композиция получена путем добавления в систему I «ПАВ –



полиглицерин» (на базе Р-30) нанодисперсного полиэтилена. В результате применения реагента коэффициент проницаемости по воде снизился с 53,6 до 2,2 мД (т.е. в 24,36 раза) для песчаников. Прирост коэффициента вытеснения нефти из песчаников составил 17,7%. Испытания показывают сохранение высокой нефтеотмываемости пласта при одновременном разрушении водонефтяной эмульсии (содержание H<sub>2</sub>O снижается на 23-25% масс.).

Таким образом, путем квалифицированного использования нового ассортимента отечественных ПАВ-полимерных композиций, предложенных нами, реализуется конечная цель нефтепромышленной химии – извлечение большего количества нефти лучшего качества с минимальными затратами.

## COMB-TYPE POLYMERS WITH ELECTRO DONOR HOST GROUPS AND SOLID POLYMER ELECTROLYTE MEMBRANES

<sup>1,2</sup>Mukbaniani O.V., <sup>2</sup>Aneli J., <sup>1,2</sup>Markarashvili E., <sup>1,2</sup>Tatrishvili T.

*Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Faculty of Exact and Natural Sciences, Institute of Chemistry, Department of Macromolecular Chemistry, Ilia Chavchavadze Ave., 1, Tbilisi 0179, Georgia*

*Institute of Macromolecular Chemistry and Polymeric Materials, Ivane Javakhishvili Tbilisi State University, Faculty of Exact and Natural Sciences, Ilia Chavchavadze Ave., 13, Tbilisi 0179, Georgia*

*E-mail: omar.mukbaniani@tsu.ge*

Polysiloxanes are promising components for comb polyelectrolytes because they possess a flexible backbone that enhances the transports of ions. Their amorphous and highly flexible [Si-O]<sub>n</sub> backbone results in glass transition temperatures as low as -100<sup>0</sup>C; there is little or no crystallinity at room temperature. In addition, each monomer unit has two sites for cross-links or functional side chains through bond formation with silicon. Simulations indicate that comb polyelectrolytes should display higher conductivity values than their analogs to local motion of the bound anions in comb systems.

Presented paper is dedicated to synthesis of comb-type methylsiloxane polymers with donor host groups, containing reactionable functional groups. Via sol gel processes of doped with lithium trifluoromethylsulfonate (triflate) or lithium bis(trifluoromethylsulfonyl)imide polymer systems obtaining of solid polymer electrolyte membranes. The dependence of ionic conductivity as a function of temperature and salt concentration has been studied. The electrical conductivity of these materials at room temperature belongs to the range of  $7 \times 10^{-8}$  -  $4 \times 10^{-3}$  S·cm<sup>-1</sup> and depends on the structures of grafted anion receptors and the polymer backbones.

**Acknowledgement.** The financial support of the Georgian National Science Foundation Grant STCU-2016-16 is gratefully acknowledged.

# FUNKSIONALLAŞDIRILMIŞ TSİKLOPROPİLSTİROL MONOMERLƏRİNİN SİNTEZİ, POLİMERLƏŞMƏSİ VƏ TƏTBİQ İMKANLARI

**Quliyev K.Q.**

*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
quliyev.kazim.pm@mail.ru*

Tsiklopropan və onun törəmələrinə diqqət və marağın artması bir çox səbəblərlə bağlıdır. Onların əsasını tsiklopropan halqasının spesifik quruluşu və onların xüsusi xassələrə malik olması təşkil edir. Bu xassələr tsiklopropanın xüsusi elektron quruluşu ilə yanaşı onun böyük praktiki əhəmiyyəti ilə (herbisid, inseksid), dərman və digər bioloji xassələri ilə xarakterizə olunması ilə səciyyələnir [1].

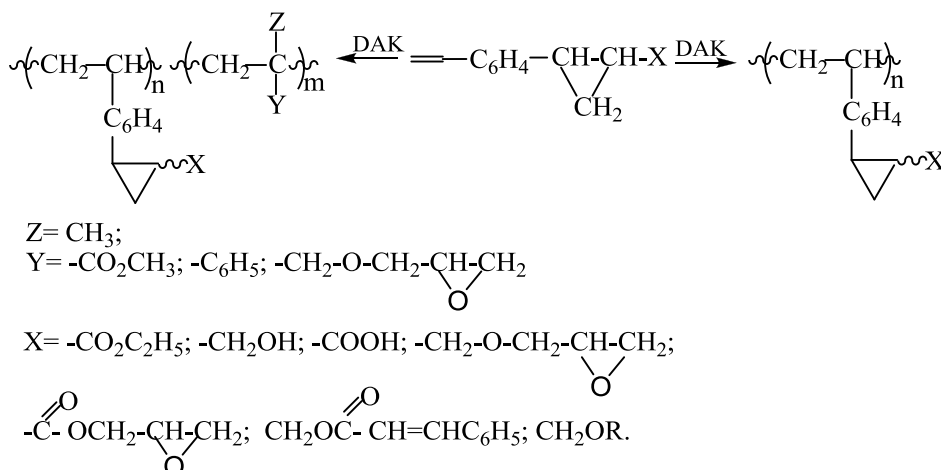
Son vaxtlar tsiklopropan tərkibli yeni monomerlərin sintezi və onların polimerləşməsi əsasında alınmış yüksəkmolekullu birləşmələr xüsusi xassələr kompleksinə malik polimerlərin alınmasına böyük zəmin yaradır və bu materiallar geniş istifadə olunma imkanlarına malik olurlar [2, 3].

Hal-hazırda mikroelektronika və optikanın tələblərinə cavab verən yüksək litoqrafik və optiki şəffaf polimerlərin sintezinə böyük ehtiyac duyulur.

Təqdim edilən işin əsas məqsədi müəyyən quruluşlu funksionallaşdırılmış tsiklopropan halqası saxlayan stirol monomerlərinin sintez metodlarının işlənib hazırlanması, polimerləşmə reaksiyalarında onların quruluşu ilə reaksiyaya girmə qabiliyyəti arasında əlaqənin müəyyən edilməsi, makromolekulların yan hissəsində asqılar şəklində tsiklopropan qrupları saxlayan funksional polimerlərin alınması, bu proseslərin qanunauyğunluğunun müəyyən edilməsi və alınmış məhsulların mümkün praktiki istifadə sahələrinin aşkar edilməsidir.

*Para*-(2-əvəzli)tsiklopropilstirol monomerlərinin sintez edilməsi məqsədi ilə başlanğıc ilkin maddə olaraq 1,4-divinilbenzolun susuz CuSO<sub>4</sub> katalizatorunun iştirakı ilə yeni qovulmuş etildiazoasetatla 323 K temperaturunda 4 saat müddətində reaksiyası aparılmış və 95% çıxımla *para*-(2-etoksikarbonil)tsiklopropilstirol (EKTPS) monomeri alınmışdır. Daha sonra EKTPS-nin reduksiya və sabunlaşma reaksiyaları həyata keçirilmiş və çevrilmə yolu ilə müvafiq olaraq funksionallaşdırılmış tsiklopropilstirol monomerləri sintez edilmişdir.

Monomerlər və alınan polimerlər aşağıdakı quruluşdadır:



Polimerləşmə prosesi inisiyator olaraq azobisisizoyağ turşusunun dinitrili iştirakı ilə 70°S-də, kütlədə və həlledicidə aparılmışdır. Aşkar edilmişdir ki, funksionallaşdırılmış tsiklopropilstirol monomerlərinin makromolekulyar zəncirə daxil olması yalnız vinil qrupunun hesabına reallaşır və nəticədə tsiklopropan halqası funksional qrupla birlikdə makromolekulun yan hissəsində toxunulmaz olaraq qalır.

Sintez edilmiş monomer birləşmələrinin və onların əsasında alınmış homo- və birgəpolimerlərin quruluşları spektral, tərkibləri isə element analiz üsulları ilə tədqiq edilərək

təsdiq olunmuşdur. Birgəpolimerlərin sürət sabitlərinin qiymətləri təyin edilmiş, həmçinin Alfrey-Praysın Q-e sxemi üzrə aktivlik və polyarlıq faktorları hesablanmışdır.

Aşkar edilmişdir ki, birgəpolimerlərin tərkibləri ilkin monomerlərin mol nisbətindən asılı olub, statistik quruluşa malik makromolekul əmələ gətirir. Sübut edilmişdir ki, birgəpolimerləşmə zamanı bütün hallarda tsiklopropan tərkibli monomerlər özlərini daha aktiv monomer kimi aparırlar ( $r_1 > r_2$ ).

Sintez edilmiş homo- və birgəpolimerlərin praktiki istifadə sahələri müəyyən edilmişdir. Aşkar edilmişdir ki, tsiklopropan tərkibli bu monomerlər UB-şüaların təsirindən asanlıqla tikilmə prosesinə məruz qalır və nəticədə neqativ tipli rezist material əmələ gətirirlər.

Müəyyən edilmişdir ki, bu polimerlərin ftohəssaslığı ( $45-48 \text{ sm}^2/\text{C}$ ), optiki şəffaflığı ( $n_d^{20} = 1.5985$ ), fiziki-mexaniki və teplofiziki xassələri birgəpolimerlərin tərkibindəki monomer mənzələrinin mol miqdarından asılıdır. Aşkarlanmışdır ki, bu polimerlər ftohəssaslıq və optiki şəffaflıqla yanaşı yüksək adgeziya, yaxşı örtük əmələ gətirmək və digər litoqrafik xassələrə malikdirlər.

Sintez edilmiş tsiklopropan tərkibli polimerlər neqativ tipli rezist material kimi mikroelektronikada inteqral mikrosxemlərin hazırlanmasında, MMA və stirolla birgəpolimerləri isə optiki şəffaf polimer materiallar kimi optoelektronikada istifadə edilə bilər.

## ƏDƏBİYYAT

1. Яновская Л.А., Домбровский В.А., Хусид А.Х. Циклопропаны с функциональными группами. - М.: Наука, 1980. – 197 с.

2. Гулиев К.Г., Пономорева Г.З., Гулиев А.М. Синтез свойства эпоксисодержащих полициклопропилстиролов. //Высокомолек. соед., серия Б, 2007, т. 49, № 8, с. 1577-1581.

3. Guliyev K.G., Aliyeva A.M., Guliyev A.M., Ponomaryova G.Z., Nurullayeva D.R.. Investigation of photosensitivity of copolymer with (p-vinylphenyl) cyclopropyl methyl cinnamate. //American Journal of Applied Chemistry, vol.3, No.1, 2015, pp.21-24

## NANOÖLÇÜLÜ RUTENIUM-TİTAN TƏRKİBLİ KATALİZATOR İŞTİRAKI İLƏ FENOL VƏ ANİLİNİN MÜQAYİSƏLİ METİLLƏŞMƏSİ

**Muradov M.M.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
mailglu@mail.ru*

Fenol və anilinin metilləşmə prosesini aparmaqda əsas məqsəd onların metil homoloqlarını almaqdır. Fenolun monometil homoloqlarına anizol və krezollar, anilinin monometilləşmə reaksiyasının məhsullarına isə N-metil anilin və toluidinlər aiddir. Sadələdiyimiz məhsullar əsas üzvi və neft-kimya sintezi sənayesinin qiymətli məhsulları və yarım məhsulları sayılırlar. Onlar əsasında aqrokimyəvi məhsullar, pestisidlər, qatranlar, boyalar, ətirli maddələr, vitaminlər, dərman preparatları, aşqarlar, polimerlər istehsal olunur [1-3].

Fenol və anilinin metilləşmə prosesində metilləşdirici kimi metil halogenidlər, metanol, dimetilefiri, formaldehid, quruluşunda metilol qrupları olan sulfoturşuların duzları, tərkibində mütəhərrik metil qrupu olan karbohidrogenlərdən (məsələn metil-, dimetil-, trimetilbenzollar və s.) istifadə olunur [4-6]. Tədqiqatlarda katalizator kimi müxtəlif metalların halogenidləri, oksidləri, onların kombinasiyası, həmçinin alümosilikatlar seolitlər və onların modifikasiya olunmuş nümunələri, heteropoliturşular götürülmüş [7-12] və bəzi hallarda praktik əhəmiyyət kəsb edən nəticələr əldə olunmuşdur.

Məqələdə fenol və anilinin metanolla alkülləşmə reaksiyasına ilk dəfə olaraq nanoölçülü rutenium-titan tərkibli oksid katalizatoru iştirakı ilə aparılmış tədqiqatlarının nəticələri verilir. Bu

katalitik sistem elektrokimya sənayesində istifadəsini tapmış xüsusi metodika əsasında sintez edilmişdir. Katalizatorada rutenium oksidin titan oksidinə olan mol nisbəti 0.43:1 təşkil edir. Kontaktın morfoloji quruluşunun tədqiqi [13] nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, nümunənin müxtəlif sahələrində iki növ səthlər mövcuddur. Bu səthlərə hamar səthlər və qlobullar aiddir. Hamar səthlərin müxtəlif yerlərində atomlar müxtəlif cür yığılırlar. Atomların müxtəlif qəfəslərdə yerləşməsi ciddi tənzim olunur. Hamar atom qəfəslərinin fonunda ayrı-ayrı həcmli nanoklasterlər olur ki, onların ölçüləri 3 nm təşkil edir. Qlobullara gəldikdə qeyd etmək lazımdır ki, onlar bir neçə ölçülü səviyyələrə malikdirlər. Aşağı səviyyədə onlar bir-biri üzərində yerləşmiş, ölçüləri 1-3 nm olan həcmli klasterlərdən ibarətdir. Göründüyü kimi rutenium-titan kontaktı nanoölçülü tərkib hissələrinə malik olan kompozitdir.

Təcrübələr axar növlü reaktoru olan laborator qurğusunda aparılmış, alınan məhsulların analizi xromotoqrafik və spektral üsullarla həyata keçirilmişdir.

Rutenium-titan tərkibli katalizator iştirakı ilə anilinin metanolla alkilləşmə reaksiyasının nəticələri 1 sayılı cədvəldə fenolun metanolla qarşılıqlı təsirinin nəticələri isə 2 sayılı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1. Rutenium-titan kontaktı iştirakı ilə anilinin metanolla alkilləşmə reaksiyasına temperaturun təsiri. Reaksiyanın şəraiti:  $\nu=0.8 \text{ st}^{-1}$ ,  $\nu=1:2.5 \text{ mol/mol}$ .

Reaksiyanın temperaturu, $^{\circ}\text{C}$	Reaksiya məhsullarının çevrilmiş anilinə görə hesablanmış çıxımları				Anilinin konversiyası, %
	Toluidinlər			N-metil anilin	
	orto	meta	para		
240	-	-	-	98.0	8.5
280	10.0	-	1.5	87.5	15.4
320	19.2	-	5.5	74.0	23.0
380	21.5	1.0	8.0	32.0	28.0

1 sayılı cədvəldən göründüyü kimi, rutenium-titan tərkibli katalizator iştirakı ilə anilinin metanolla alkilləşməsi digər katalizatorlarla müqayisədə daha aşağı temperaturda baş verir. Belə ki, 240  $^{\circ}\text{C}$  temperaturda anilinin konversiyası 8.5 %, 320  $^{\circ}\text{C}$  temperaturda 23.0 %, 380  $^{\circ}\text{C}$  temperaturda isə cəmi 28.0 % təşkil edir. Temperaturun 140  $^{\circ}\text{C}$  qaldırılması anilinin çevrilmə dərəcəsinə ~19.5 %, 80  $^{\circ}\text{C}$  artması isə konversiyanı 14.5 % çoxaldır. 320  $^{\circ}\text{C}$ -dən sonra prosesin temperaturunun qaldırılması anilinin konversiyasını cəmi 4.5 % artırırsa da, bu zaman reaksiya məhsullarının tərkibi və onlara görə selektivlik xeyli aşağı düşür. Belə ki, 320  $^{\circ}\text{C}$  temperaturda N-metilanilinə görə selektivlik 74.0 %, 380  $^{\circ}\text{C}$ -də isə 32.0 % olur. Bu zaman anilin molekulundakı karbona görə metilləşmə məhsullarının selektivliyi cəmi 5.8 % artır. Bu da temperaturun sonrakı artması ilə yan çevrilmələrin sürətinin artdığını göstərir. Deməli, temperaturun 320  $^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarı qaldırılması rutenium-titan kontaktının alkilləşmə qabiliyyətini xeyli aşağı salır və onun xassələrinə mənfi təsir göstərir. Aşağı temperaturda (240  $^{\circ}\text{C}$ ) nanoölçülü katalizatorun N-alkilləşmə reaksiyasını yüksək selektivliklə (98.0 %) həyata keçirməsi də bu katalizatorun maraqlı cəhəti sayılmalıdır. 280  $^{\circ}\text{C}$  temperaturda alınan alkilatın da tərkibi maraqlıdır. Əsasən N-metilanilindən (87.5 %) ibarət olan qarışıqda 2-metilanilin və 4-metilanilin çevrilmiş anilinə görə hesablanmış çıxımları uyğun olaraq 10.0 və 1.5 % təşkil edir ki, onların da bir-birindən rektifikasiya yolu ilə ayrılması texnoloji çətinlik törətmir.

Beləliklə, tədqiq etdiyimiz üsul çevrilməyən anilin və metanolun sistemdə çoxdəfəlik dövr etdirilməsi yolu ilə onların tam çevrilməsinə nail olmağa imkan verir və alınan məhsulların təmizliyinin tələb olunan səviyyədə olmasına şərait yaradır.

Cədvəl 2. Rutenium-titan kontaktı iştirakı ilə fenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasına temperaturun təsiri. Reaksiyanın şəraiti:  $\nu=0.8 \text{ st}^{-1}$ ,  $\nu=1:2 \text{ mol/mol}$ .

Reaksiyanın temperaturu, °C	Reaksiya məhsullarının çevrilmiş fenola görə hesablanmış sxemləri					Fenolun konveksiyası, %
	Anizol	2-metil-fenol	3- və 4-metil-fenollar	2.6-dimetil-fenol	İdentifikasiya olunmuş maddələr	
280	-	71.0	-	17.8	10.0	18.0
300	-	73.5	-	20.0	5.5	20.0
320	-	75.0	-	20.5	3.5	25.5
360	-	74.0	1.0	22.0	2.5	26.0

2 sayılı cədvəldə verilən nəticələrin təhlillərindən aydın olur ki, əsasi xassəli anilindən fərqli olaraq daha çox turşuluğa malik olan fenolun nanoölçülü katalizator və metanol iştirakı ilə katalitik çevrilməsi anilinlə müqayisədə xeyli fərqlidir.

İlk növbədə fenolun metanolla qarşılıqlı təsirinin 280 °C temperaturdan başlayaraq gerçəkləşməsi anilinlə müqayisədə 40 °C fərqi olduğunu göstərir. Qeyd etmək lazımdır ki, digər katalizatorlardan fərqli olaraq nanoölçülü katalizator bu reaksiyanı da nisbətən aşağı temperaturda gerçəkləşdirir.

Anilindən fərqli olaraq fenolun metanolla alkülləşməsindən alınan katalizatda oksigenə (O-) görə alkülləşmə məhsullarına, o cümlədən, anizola rast gəlinir. Anilin olan halda azota (N-) görə alkülləşmə katalitik prosesin əsas çevrilməsi kimi müşahidə olunmuşdur.

Digər tərəfdən fenol olan halda nanoölçülü katalizator iştirakı ilə m- və n-krezollar da alınmır və əsas reaksiya məhsullarına fenol nüvəsindəki o- vəzəyyətdə olan karbonlarda elektrofil əvəzetmə reaksiyası hesabına əmələ gələn 2-metilfenol və 2.6-dimetilfenolu göstərmək olar. Proses zamanı temperaturun artması ilə (280 °C-dən 320 °C-yə) 2-metilfenola görə reaksiyanın selektivliyi əvvəlcə 4.0 % artaraq 75.0 %-ə çatır, daha sonra isə 360 °C-də 2-metilfenola görə prosesin selektivliyi az dəyişir. 2-metilfenoldan fərqli olaraq 2.6-dimetilfenolun çevrilmiş fenola görə hesablanmış çıxımı temperaturun artması ilə çoxalır. Göründüyü kimi temperaturun 280 °C-dən 360 °C-yə qaldırılması bu məhsula görə selektivliyi 4.2 % artıraraq 22.0 %-ə çatdırır.

Alkülləşmə prosesində substrant kimi fenol götürüldükdə onun konversiyası da anilinlə müqayisədə bir qədər yüksək olur. Hər iki halda alınan məhsulların müqayisəsi onu da göstərmişdir ki, fenolun metanolla alkülləşmə prosesində tərkibi dəqiq müəyyənəlməyən maddələr də alınır ki, onların çıxımı temperaturun artması ilə azalır. Anilin olan halda bu kimi birləşmələr əmələ gəlmir. Güman olunur ki, mühitin hidrogenlə durulaşdırılması katalizatorun tərkibi və xassələrinə bilavasitə təsir göstərir və anilindən fərqli olaraq fenolun qismən hidrogenləşməsi hesabına identifikasiya olunmamış məhsulların alınması ilə nəticələnir. Digər tərəfdən müəyyən edilmişdir ki, durulaşdırıcı olmayan halda nanoölçülü kontaktın alkülləşmə reaksiyasındakı aktivliyi çox azalır və istismar xassələri aşağı düşür. Çox güman ki, durulaşdırıcı olmayan mühitdə katalizatorun quruluş və tərkibində də qismən dəyişikliklər baş verir.

Anilin və fenolun metanolla alkülləşmə prosesində alınan katalizatlarda metanolun kənar çevrilməsi hesabına ( $2\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{HCOOCH}_3 + 2\text{H}_2$ ) metilformiat alınır. Temperaturun artması (>320 °C) ilə onun parçalanmasının sürəti artır və qaz halında alınan məhsullar içərisində karbon oksidlərinin və suyun miqdarı çoxalır. Maraqlıdır ki, nanoölçülü katalizator iştirakı ilə fenolun metilformiatla qarşılıqlı təsirindən anizolun 62.0-96.0 % selektivliklə alındığı əvvəlki tədqiqatlarımız [14] nəticəsində təsdiq edilmişdir. Bu zaman fenolun konversiyası temperaturun 240 °C-dən 320 °C artırılması ilə 8.3 %-dən 22.5 %-ə qalxır və alınan alkilatlarla krezolların bütün izomerlərinə rast gəlinir.

Beləliklə, fenol və anilin metanolla alkülləşmə reaksiyasının durulaşdırıcı və nanoölçülü rutenium-titan tərkibli oksid sisteminin iştirakı ilə tədqiqinin nəticələri yuxarıda müəyyən etdiyimiz ümumi və fərqli qanunauyğunluqları üzə çıxarmışdır. Katalizatorun tərkibi və ölçülərinin

nanosəviyyədə olması, turşu əsası xassələri bir-birindən fərqlənən, lakin hər ikisi birinci növ əvəzləyici olan substantların metanolla qarşılıqlı təsirinin xüsusiyyətləri durulaşdırıcının prosesin özünə və katalizatorun katalitik xassələrinə bilavasitə təsiri son nəticədə katalitik səthdə gedən alkilləşmə reaksiyasının baş vermə sxeminin aromatik birləşmənin təbiətindən asılı olaraq fərqli olduğunu göstərir. Beləliklə, fenol və anilin metanolla alkilləşmə reaksiyasının nəticələrinin müqayisəli təhlili ümumi və fərqli qanunauyğunluqları müəyyən etsə də, gələcəkdə bu istiqamətdə daha incə tədqiqatların aparılmasına ehtiyac vardır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Dean Haymond Ernest. Cresols and other alkylphenols. //J.Chem. Insight and forecasting 2012, № 2, p. 17-21.
2. Патент № 6485799 США. Производные анилина жидкокристаллические композиции, их содержащие и жидко-кристаллические элементы дисплея. /Fijita Atsuko, Taliura Norio, Fereachi Hirojuki, Tareshita Tusayuki/ опубл. в РЖХим. 03.18.19Н91П.
3. Haas Carl. Aniline the builder. //Eur. Chem. News, 2011, N 8, № 3750, p. 17-20.
4. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. - М.: Химия, 1994. - 376 с.
5. Yhothi T.M., Kaya T.N., Talavawar M.B., Sreekumar K.M. Selective methylation of phenol, aniline and catechol with dimethyl carbonate over calcined Mg-Al hidrotalcites. //Synth. Commun. 2000, 30, № 21, p. 3929-3924.
6. Индюков Н.М., Майстер Э.И., Агаев А.А. Получение крезолов трансметилированием фенола полиметилбензолами. //Докл. АН Азерб ССР, 1979, №7, с. 51-54.
7. Патент №4085150 США. Способ о-алкилирования фенолов в присутствии смеси оксидов меди, цинка и алюминия в качестве катализатора. /Smith William Eduard/ опубл в РЖХим, 1978, 24Н127.
8. Агаев А.А., Тагиев Д.Б. Алкилирование фенола метанолом на высококремнеземных цеолитах. //ЖПХ, 1985, 59, №5, с. 2734-2736.
9. Патент 2275353 Россия. Способ получения N-метиланилина. /Горбунов Б.Н., Слепов С.К., Власов С.В., Утробин А.Н., Листин Н.А. /опубл в РЖХим, 06. 15 – 19Н106П.
10. Sreekumar K.I., Iyothi T.M., Kiran B.A. Selective monomethylation of aniline using ZnO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. /App. Cat. 11/1995, p. 133-142.
11. Рамишвили И.М., Князева Е.Т., Ющенко Н.Н., Пономарева О.А. Алкилирование фенола на модифицированных цеолитах и мезопористых материалах. //Нефтехимия, 2005, 45, № 3, с. 219-224.
12. Патент № 726867 США. Процесс алкилирования с использованием цеолита UZM-8. /Jan-Deng Jang, Jonson James / опубл в РЖХим, 08-10 – 19Н85П.
13. Кудрявый В.Г., Кондриков Н.Б., Щитовская Е.В., Бузник В.М. Перспективные материалы. 2006, № 4, с. 36-38.
14. Агаев А.А., Байрамов А.А., Мурадов М.М. Каталитическое метилирование фенола // ЖПХ, 2011, 84 №1, с. 107-110.

# I BÖLMƏ

## MONOMERLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

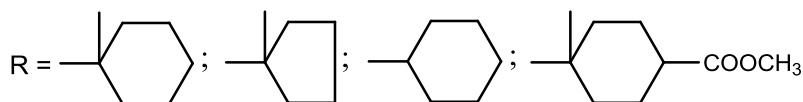
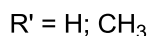
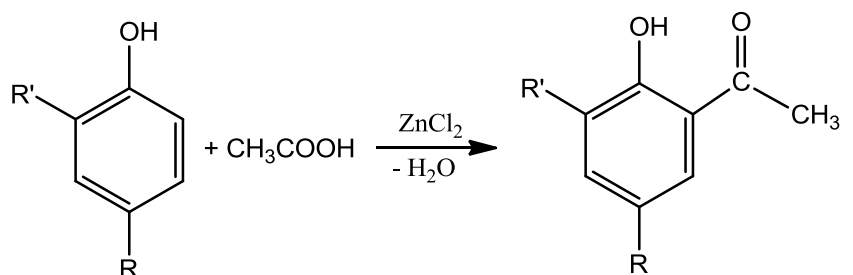
### 2-HİDROKSİ-3(5)-METİLSİKLOALKİLASETOFENONLARIN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

Ağamaliyev Z.Z., Bağırzadə R.Z., Nağıyeva M.V., Salmanova Ç.Q., Rəsulov Ç.Q.  
AMEA Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu, Bakı s., Azərbaycan  
E-mail: zaur\_agamaliyev@hotmail.com

Polimer materiallara, kauçuklara, yağlara əlavə olunan kimyəvi birləşmələr içərisində alkilfenol əsaslı antioksidantlar, stabilizatorlar xüsusi yer tutur. Ədəbiyyat mənbələrindən məlumdur ki, tərkibində asetofenon fraqmentləri olan kimyəvi birləşmələr poliolefinlərdə işığın təsirinə qarşı geniş istifadə olunur [1-3].

Təqdim olunan işdə para-tsikloalkilfenolların və 2-tsikloalkil-4-metilfenolların sirkə turşusu ilə asilləşmə reaksiyalarından 2-hidroksi-3(5)-metilsikloalkilasetofenonların alınıb polistirola stabilizator kimi sınaqdan çıxarılməsından bəhs edilir.

Para-(metilsikloalkil)-fenolların və 2-tsikloalkil-4-metilfenolların asilləşmə reaksiyaları sirkə turşusu ilə  $ZnCl_2$  katalizatorunun iştirakı ilə 145-155 °C temperaturda, 40-60 dəqiqə müddətində aparılmışdır. Bu zaman məqsədli məhsulların çıxımı götürülən metilsikloalkilfenollara görə 50-55% təşkil edir. Reaksiya aşağıdakı tənlik üzrə gedir:



Asilləşmə reaksiyaları nəticəsində 2-hidroksi-5-(metilsikloalkil)- və 2-hidroksi-3-tsikloalkil-5-metilasetofenonlar sintez olunmuşdur. Sintez olunmuş asetofenonların müasir üsullarla kimyəvi strukturları və fiziki-kimyəvi xassələri təyin edilmişdir.

Nümunə üçün bəzi tsikloalkilasetofenonların fiziki-kimyəvi xassələri aşağıda verilir:

2-Hidroksi-5-(1-metilsiklopentil)asetofenonun fiziki-kimyəvi göstəriciləri:  $T_{\text{qay.}} 150-152$  °C (10 mm c.st.),  $T_{\text{ər.}} 113.3$  °C, mol kütlə 218.

2-Hidroksi-5-(1-metilsikloheksil)asetofenonun fiziki-kimyəvi göstəriciləri:  $T_{\text{qay.}} 166-168$  °C (10 mm c.st.),  $T_{\text{ər.}} 114.8$  °C, mol kütlə 232.

Asetofenonlar polistirola fotostabilizator kimi sınaqdan çıxarılmışdır. 2-Hidroksi-5-(1-metilsikloalkil)asetofenonlar polistirola 0.5% kütlə miqdarında əlavə edilib məlum stabilizatorlarla müqayisəli yoxlanılmışdır. Nəticədə asetofenonlar əlavə edilmiş polistirol nümunələrinin 8 saat fotoşüalanmadan sonra optiki sıxlıqları sabit qaldığı müəyyən edilmişdir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Сардарова С.А., Мамедов Ф.А., Османова С.Ф., Агамалиева М.М. //Азерб. нефт. хоз.-ва, 2011, №1, с.38-41.
2. Агамалиев З.З., Багирзаде Р.З., Мирзоев В.Г., Расулов Ч.К. Материалы 7-й международной научно-технической конференции по теме: «Техника и технология нефтехимического и нефтегазового производства». Омск, 24-28 апреля 2017, с. 25.
3. H.Naeimi and L.Moradi. //Russian Journal of Organic Chemistry, 2007, vol.43, №3, p. 1757-1759.

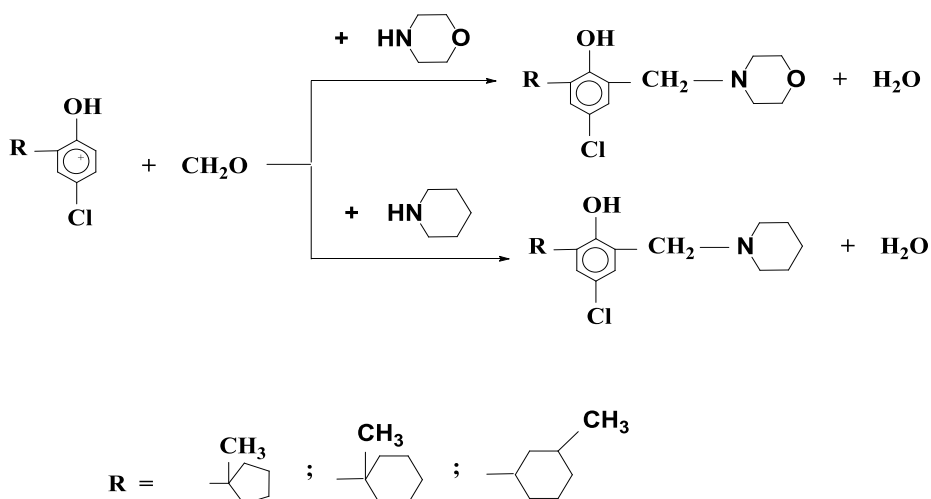
### 2-MORFOLİN(PİPERİDİN)METİL-4-XLOR-6-[1(3)- METİLSİKLOALKİL]FENOLLARIN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİ

**Şahmuradov S.T., Xamiyev M.C., Xanmətov Ə.Ə., Əliyeva R.V., Rəsulov Ç.Q.**  
AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan  
shahmuradov\_samir@mail.ru

Alkilfenol əsaslı kimyəvi birləşmələrin polimer materiallara, kauçuklara, yağlara və yanacaqlara səmərəli antioksidant, stabilizator, aşqar, plastikator və s. kimi istifadəsi haqqında kifayət qədər məlumat var. Son vaxtlar alkilfenolların amin törəmələrinin olifenlərinin oliqomerləşmə və polimerləşmə proseslərində istifadə olunan katalizatorların liqand kimi istifadəsinə tez-tez rast gəlinir [1,2].

Təqdim olunan iş 2-morfolin(piperidin)metil-4-xlor-6-[1(3)-metilsikloalkil]fenolların sintezinə və etilenin oliqomerləşmə proseslərində istifadə olunan katalitik prekursorların liqand kimi istifadəsinə həsr olunmuşdur.

Liqandların sintezi iki mərhələdə həyata keçirilmişdir. İlkin mərhələdə para-xlorfenolun KY-23 katalizatorunun iştirakı ilə 1-metilsiklopentenlə, 1- və 3- metilsikloheksenlərlə tsikloalkilləşmə reaksiyaları nəticəsində 2-metilsikloalkil-4-xlorfenollar sintez edilmişdir. Növbəti mərhələdə 2-metilsikloalkil-4-xlorfenollar formaldehid və morfolin (piperidin) ilə aminmetilləşmə reaksiyalarına uğradılaraq Mannix əsasları alınmışdır:



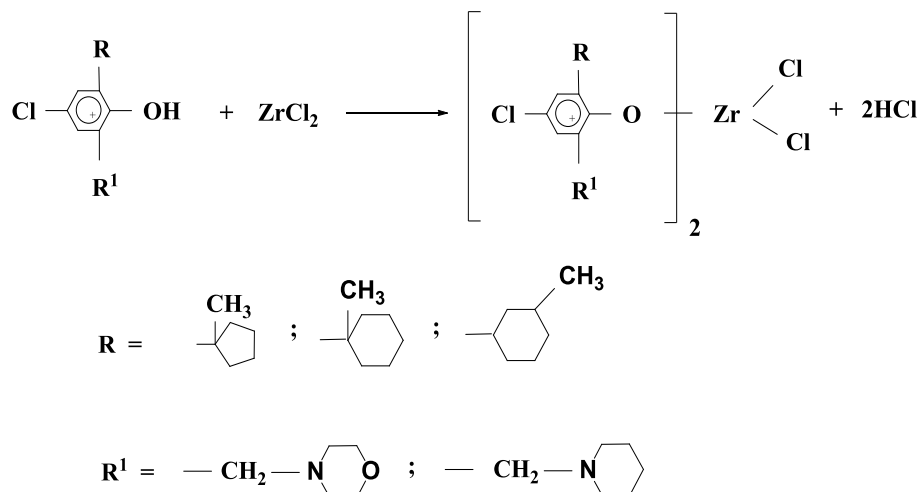
Sintez olunmuş 2-morfolin(piperidin)metil-4-xlor-6-[1(3)-metilsikloalkil]fenolların fiziki-kimyəvi xassələri və element tərkibləri müəyyən edilmişdir.

Nümunə üçün aşağıdakı cədvəldə 2-morfolinmetil-4-xlor-6-[1(3)-metilsikloalkil]fenolların fiziki-kimyəvi xassələri verilmişdir.



	Empirik formulu	Qayn. temp., °C 10mm c.st.	$n_D^{20}$	$\rho_4^{40}$	Mol kütlə	Hesablanıb,%		
						Tapılıb,%		
						C	H	N
	C <sub>17</sub> H <sub>24</sub> ONCl	208-212	1.5185	1.0156	309	$\frac{66.0}{66.7}$	$\frac{7.8}{7.5}$	$\frac{4.5}{4.2}$
	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> ONCl	217-221	1.5367	1.0325	323	$\frac{66.9}{66.6}$	$\frac{8.1}{7.8}$	$\frac{4.3}{4.0}$
	C <sub>18</sub> H <sub>26</sub> ONCl	213-216	1.5274	1.0303	323	$\frac{66.9}{66.5}$	$\frac{8.1}{7.6}$	$\frac{4.3}{3.8}$

2-Morfolin(piperidin)metil-4-xlor-6-[1(3)-metiltsikloalkil]fenolların ZrCl<sub>4</sub> ilə qarşılıqlı təsirdən müvafiq kompleks duzlar sintez olunmuşdur:



Sintez olunmuş sirkoniumun kompleks xlorid duzları etilenin oliqomerləşməsi prosesində katalitik prekursorlara liqand kimi istifadə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, sintez olunmuş kompleks duzlar oliqomerləşmə prosesində katalizatora liqand kimi istifadə olunduqda məqsədli məhsulların çıxımı məlum katalizatordan fərqli, (70-75%) daha yüksək (80-85%) olur.

## ƏDƏBİYYAT

1. Azizov A.H., Khamiyev M.J., Khanmetov A.A., Aliyeva R.V., Aliyev B.M. Oligomerization of the ethylene in the presence of new heterogenized Zr-containing complex catalytic systems. //European Chemical Bulletin, 2015, № 4, p. 503-511.
2. Khamiyev M.J., Azizov A.H., Khanmetov A.A., Alieva R.V., Mammadov A.M. Synthesis and investigation of zirconium complexes with "grafted" ionic - liquid type containing amino- and iminohydrochloride ligands. //Azerbaijan Chemical Journal, 2016, №1, p. 54-59.

# TALL YAĞI QATRANLI TURŞU FRAKSIYASI VƏ PROPİLEN OKSİDİ (PO) ƏSASINDA YENİ SƏTHİ-AKTİV OLİQOMERLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

Əsədov Z.H., Zərbəliyeva İ.A.

AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan  
e-mail: Ilhamachem447@hotmail.com

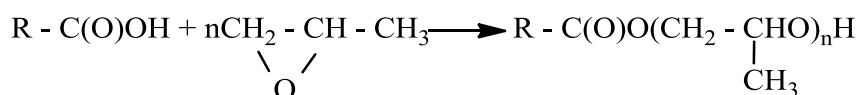
Hal-hazırda bəşəriyyəti ən cox narahat edən ekoloji problemlər arasında, sübhəsiz ki, müxtəlif miqyaslı təbii su hövzələrinin (oceanların, dənizlərin, çayların və göllərin) neftlə və neft məhsulları ilə çirklənməsi ön sırada durur. Bu növ çirklənmənin müxtəlif səbəbləri vardır. Neftin nəqli üçün işlədilən boru kəmərlərində, neftin hasilatını təmin edən istismar quyularında, neft və neft məhsullarını daşıyan gəmilərdə (xüsusilə də, tankerlərdə) dövrü olaraq baş verən qəza halları, insan amilləri ilə əlaqədar olan səhvlər və s. buraya aiddir. Su magistralları üzrə hərəkət edən gəmilərdən neft və neft məhsulları ilə çirklənmiş tullantı sularının hidrosferə axıdılması da çirklənmə dərəcəsinin yüksəlməsinə gətirib çıxarır. Bu baxımdan qalın neft laylarının mexaniki yollarla yığılmasından sonra qalan nazik neft təbəqələrinin su səthindən kənar edilməsinə imkan verən kolloid-kimyəvi üsulların təkmilləşdirilməsinə, o cümlədən yeni və daha səmərəli, daha ekoloji zərərsiz neftiyyəci və neftdispersləyici reagentlərin yaradılmasına böyük ehtiyac vardır. Təqdim olunan iş bu problemin həllinə yönəlmişdir və burada xammal kimi tall yaği və propilen oksidi götürülmüşdür.

Ədəbiyyatdan məlum olduğu kimi, tall yağının tərkibində 30-35%-ə qədər sərbəst turşu fraksiyası olur. Odur ki, tall yağının özünün turşu ədədi təyin olunmuşdur: 219,33 mq KOH/q.

Tall yağını məlum metodika üzrə qələvi ilə hidroliz etdikdən sonra üç laydan ibarət məhsul alınır. Alt lay (bərk hissə-NaCl-in sulu məhlulu), orta lay (qatranlı tall yaği karbon turşuları fraksiyası) və üst lay (tall yaği ali xətti karbon turşuları fraksiyası). Alt lay ayrıldıqdan sonra üst layın - ali xətti karbon turşuları fraksiyasının sıxlığı ( $\rho^{20}=0,7291\text{q/sm}^3$ ), turşu ədədi (259,84 mqKOH/q) təyin olunmuş və səthi-aktivlik xassələri stalaqmmometr vasitəsilə müəyyənləşdirilmişdir. Tall yaği qatranlı turşu fraksiyasının sıxlığı ( $\rho^{20}=0,9447\text{q/sm}^3$ ), turşu ədədi (221,56 mq KOH/q) təyin edilmişdir. Bu fraksiya 1% qatılıqda 13<sup>0</sup>C-də su-kerosin sərhədində səthi gərilməni 46.5mN/m-dən 7.08 mN/m -ə qədər aşağı salaraq müəyyən səthi aktivlik nümayiş etdirir.

Tall yağının qatranlı karbon turşuları fraksiyası və ali xətti karbon turşuları fraksiyalarının neftiyyəmə və dispersləmə qabiliyyəti Ramanı neftindən istifadə edilməklə üç keyfiyyətdə sudan: distillə, içməli və dəniz suları səthlərində öyrənilmişdir. Qatranlı turşu fraksiyası distillə və içməli sularda kifayət qədər neftiyyəmə qabiliyyətinə malikdir. İçməli suda 2 gün ərzində ilkin neft təbəqəsi səthinin neçə dəfə kiçildiyini göstərən neftiyyəmə əmsalı K-nın qiyməti 11.5-16.0 arasında dəyişir. Bu iki fraksiya durulaşdırılmamış halda distillə suyunda daha yaxşı nəticə göstərir ( $K_{maks}=30,40$ ,  $\tau=24$  saat).

Tall yaği qatranlı turşu fraksiyası PO ilə müxtəlif nisbətlərdə oksipropilləşdirilmiş və müxtəlif oksipropilləşmə dərəcəsinə malik olan oliqomerlər ( $n=1,71$ ,  $2,21$  və  $5,64$ ) alınmışdır. Reaksiyanın ümumi sxemi aşağıdakı kimdir:



burada R-karbohidrogen radikalı, n-oksipropilləşmə dərəcəsidir.

Alınmış məhsulların bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri (turşu ədədi, həllolması və s.) cədvəl 1-də ümumiləşdirilmişdir.

Oksipropilatların su-kerosin sərhədində səthi aktivlik xassələrinin stalaqmmetriya üsulu ilə tədqiqat nəticələri Cədvəl 2-də verilmişdi. Cədvəldən məlum olur ki, qatranlı turşu fraksiyasının bütün oksipropilatları yüksək səthi-aktivlik nümayiş etdirir. Qatranlı turşu fraksiyasının  $n=1.71$  olan oksipropilatı su-kerosin sərhədində səthi gərilməsi 46.5 mN/m-dən 0.38 mN/m-ə qədər sala bilir.

Bu oksipropilatların neftiğmə və dispersləmə qabiliyyəti distillə, içməli və dəniz sularında öyrənilmişdir. Reagentin təsir müddəti - 76 saata bərabər olur. n=2.21 olan oksipropilat 100%-li vəziyyətdə içməli suda yaxşı neftiğicilik (K=20,26.  $\tau=142.5$  saat) nümayiş etdirir.

Cədvəl 1. Tall yağı qatranlı karbon turşuları fraksiyasının oksipropilatlarının alınma şəraiti və onların bəzi fiziki-kimyəvi göstəriciləri

Turşu fraksiyası: PO ilkin mol nisbəti	PO-nin konversiyası, %	Oksipropil-ləşmə dərəcəsi	Oksipropilatın həllolma qabiliyyəti	Turşu ədədi, mq KOH/q	Refraksiya əmsalı, $t=(27^{\circ}\text{C})$
1:3	57.08	1.71	CCl <sub>4</sub> , aseton, izopropil spirti, benzol və kerosində həll olur, suda emulsiya, izooktada bulanıq məhlul verir	5,6	1,4745
1:5	44.23	2.21	CCl <sub>4</sub> , aseton, izopropil spirti, benzol, kerosində yaxşı həll olur, suda emulsiya, izooktada bulanıq məhlul verir	2.85	1,4621
1:10	56.40	5.64	CCl <sub>4</sub> , izopropil spirti, benzol, kerosində yaxşı həll olur, suda emulsiya, izooktada bulanıq məhlul verir	5.64	1,4580

Cədvəl 2. Tall yağı qatranlı turşu fraksiyasının və onun oksipropilatlarının səthi aktivliyinin stalaqometr vasitəsilə tədqiqatının nəticələri

Ragent	Temperatur, $^{\circ}\text{C}$	Oksipropilatın qatılığı, % kütlə				
		0,025	0,05	1	3	5
		Kerosin-su fazalararası sərhəddə səthi gərilmə, mN/m				
Qatranlı turşu fraksiyası	19.5	20.21	23.24	7.08	30.32	27.29
n=1.71	23.0	5.35	3.06	2.29	1.53	0.38
n=2.21	23.0	20.67	16.08	14.55	8.42	7.66
n=5.64	23.0	11.49	7.67	6.89	5.36	3.83

## СИНТЕЗ НОВЫХ МОНОМЕРОВ – БИЦИКЛОГЕПТЕНИЛМЕТИЛ- И БИЦИКЛОГЕПТИЛОКСИЭТИЛАКРИЛАТОВ

Мамедов М.К., Расулова Р.А., Махмудова Э.Г., Кадырлы В.С., Керимова Ф.С.

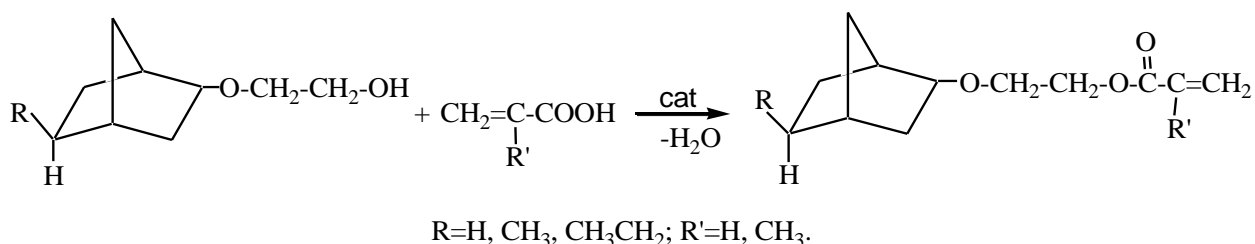
Институт нефтехимических процессов им. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,

г. Баку, Азербайджан

e-mail: rena.rasulova@mail.ru

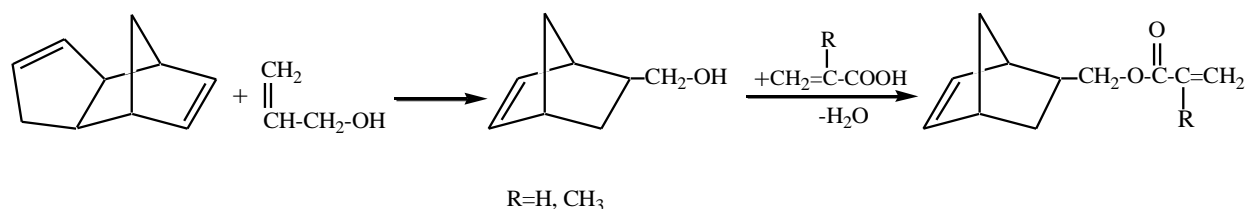
В развитых странах все больше возрастает производство различных эфиров (мет)акриловых кислот, являющихся одним из самых ценных мономеров. Практически доказано, что функциональные заместители акриловых эфиров придают полученным на их основе олигомерам и (со)полимерам особые свойства и значительно улучшают их физико-механические показатели. В последние годы широкое применение получили циклоалкилсодержащие (мет)акрилаты. Наличие в структуре этих мономеров норборненового фрагмента придает полученным на их основе полимерам специфические свойства, такие как высокая прозрачность и твердость. На основе циклоалкилакрилатов производят лакокрасочные материалы, оптические линзы, жидкокристаллические дисплеи и др. Высокая термическая и химическая стабильность гибридных полимеров, полученных на основе этих мономеров, позволяет их применение при изготовлении стоматологических материалов.

Нами разработаны условия синтеза бицикло[2.2.1]гепт-2-илоксиэтилакрилатов, полученных этерификацией бициклических простых моноэфиров этиленгликоля с акриловыми кислотами в присутствии различных катализаторов:



Установлено, что из примененных нами катализаторов самым эффективным для синтеза бицикло[2.2.1]гепт-2-илоксиэтилакрилата является нафталин-1,5-дисульфокислота, так как при его использовании выход продукта достигает 91,2%. При использовании в качестве исходного сырья алкилзамещенного бициклогептилового моноэфира этиленгликоля с увеличением молекулярной массы выход акрилатов и метакрилатов относительно уменьшается.

Найдены также условия синтеза бицикло[2.2.1]гепт-5-ен-2-илметанола с дальнейшей этерификацией его с акриловой кислотой по схеме:



Для упрощения технологии процесса в качестве исходного циклопентадиена использован его димер, который в условиях реакции мономеризуется. Образовавшийся циклопентадиен вступает в реакцию [4+2]-циклоприсоединения с аллиловым спиртом с образованием бициклометилового спирта. На второй стадии процесса проведена

этерификация синтезированного спирта с (мет)акриловыми кислотами в присутствии катализатора нафталин-1,5-дисульфокислоты и катионита КУ-2-8. Выход эфиров составляет 70,8-92,4%.

Состав и степень чистоты синтезированных соединений определены ГЖХ анализом, их структура подтверждена ИК, ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  спектральными методами анализа.

Полученные акрилаты и метакрилаты могут быть применены для получения новых видов высокомолекулярных соединений, содержащих бицикло[2.2.1]гепт-2-илокси группу.

## ANTİBAKTERIAL AKRİL MONOMERLƏRİNİN ALINMASI REAKSİYALARININ TƏDQİQİ

<sup>1</sup>Rəsulzadə N.Ş., <sup>1</sup>Dostuyeva V.M., <sup>2</sup>Kəsəmənli E.Y.

<sup>1</sup>AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan

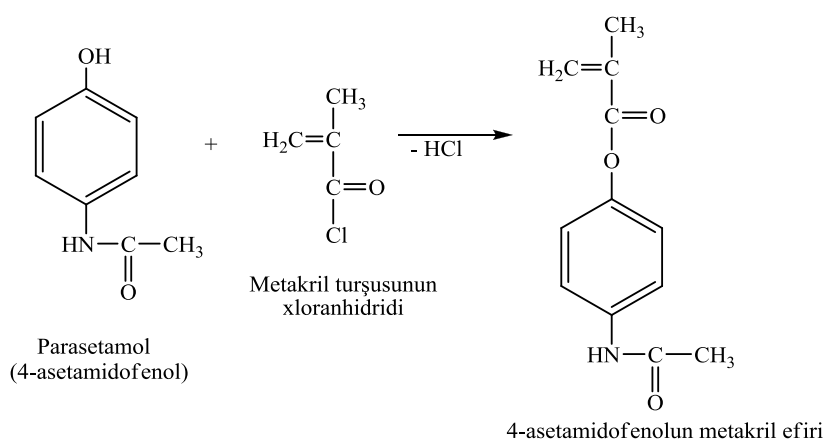
<sup>2</sup>Gəncə Texnoloji Universiteti, Gəncə ş., Azərbaycan

azeri-77@inbox.ru

Polimer materiallarında yüksək fiziki-kimyəvi və mexaniki xassələrlə yanaşı, antibakterial xassələrin də olması vacib məsələ hesab olunur. Xüsusilə, tibdə, kənd təsərrüfatında, qida sənayesində antimikrob polimerlər (AMP) əvəzolunmaz materiallar hesab edilir. Bu tip polimerlərin alınmasında müxtəlif üsullardan istifadə olunur ki, onlardan biri də polimerlərin sintezi mərhələsində makromolekulyar zəncirə bioloji aktivliyə malik elementar üzvlərin daxil edilməsidir. AMP-nin alınması üçün bioloji aktiv monomerlərin birgəpolimerləşmə reaksiyalarından istifadə olunması geniş yayılmış üsullardandır. Bioloji aktiv monomerlərin sintezi də mühüm mərhələlərdən biridir. Belə monomerlərdən akril və metakril turşularının amidləri, salisil efirləri, quandinakrilatlar kimi monomerləri göstərmək olar.

Təqdim olunan işdə metakril turşusunun xloranhidrinin 4-asetamidofenolla (parasetamol) efirləşməsi nəticəsində yeni növ potensial bioloji aktiv monomerin-parasetamolun (4-asetamidofenol) metakriloil efirinin alınması reaksiyalarının nəticələri müzakirə olunur.

Akril və metakril turşularının xloranhidridləri məlum üsullarla sintez olunmuşdur. Efirləşmə reaksiyası xloroform məhlulunda  $65^{\circ}\text{C}$  temperaturda həyata keçirilmişdir.



Alınan akril monomerinin İQ-spektrində  $1700\text{ cm}^{-1}$  (amid qrupu),  $1640\text{ cm}^{-1}$  (qoşa rabitə),  $1730\text{ cm}^{-1}$  (mürəkkəb efir) udulma zolaqları müşahidə olunur.

Yeni monomer açıq palıd rəngli kristal maddə olub, MEK, etilasetat, DMFA kimi həlledicilərdə yaxşı həll olur. İlkin sınaqlar alınan monomerlərin funqisid xassələrinə malik olmasını göstərir.

## СИНТЕЗ НОВЫХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ НА ОСНОВЕ 3,4-ДИГАЛОГЕНПРОПЕНИЛКЕТОНОВ

Алиев А.Г., Нагиева Ш.Ф., Сафарова Г.М., Алиева Ш.К.

Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан  
aaliyev39@hotmail.com

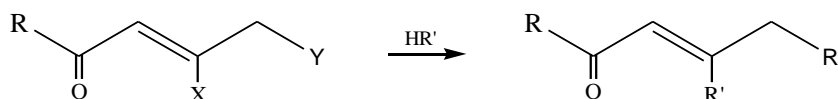
Из литературы известно, что азот, кислород и серосодержащие гетероциклические соединения играют важную роль в процессах жизнедеятельности, широко используются в медицинской практике, технической промышленности и сельском хозяйстве.

В связи с вышеизложенным, учитывая разнообразные практические и полезные свойства соединений рядов производных изоксазолов, пиразолов, пиримидинов и никотиновых кислот, нами изучены возможности целенаправленного синтеза таких соединений на основе легкодоступного нефтехимического сырья. 1-Алкил(арил)-3,4-дигалоген-2-бутен-1-онов полученных по реакции Кондакова.

На основании экспериментальных данных установлено, что при кипячении эквимольных количеств 1-алкил(арил)-3,4-дигалоген-2-бутен-1-онов и солянокислого гидроксиламина в среде этилового спирта приводит к образованию смеси изомеров 3,5-дизамещенных изоксазолов 70-85%-ными выходами.

При исследовании реакций конденсации 1-алкил(арил)-3,4-дигалоген-2-бутен-1-онов с первичными аминами, гидрозингидратами и гуанидинами найдено, что перечисленными нуклеофильными реагентами реакции протекают очень экзотермично. Первоначально образовавшийся продукт реакции легко подвергается осмолению, поэтому таких в условиях не было возможности выделить и идентифицировать целевой продукты.

Для предотвращения этого явления с целью получения 2,4,6-тризамещенных пиримидинов, одного изомера 3,5-дизамещенного изоксазола, 1,2,4-тризамещенных пирролов и пиразола в дальнейшем было исследовано взаимодействие гуанидина, гидразингидрата, этиламина, солянокислого гидроксиламина и этилового эфира  $\beta$ -аминокротоновой кислоты с 1-алкил(арил)-3,4-(диалкиламино)-2-бутен-1-онов получаемых обработкой 1-алкил(арил)-3,4-дигалоген-2-бутен-1-онов с вторичными аминами по ранее разработанному нами способу [1]:



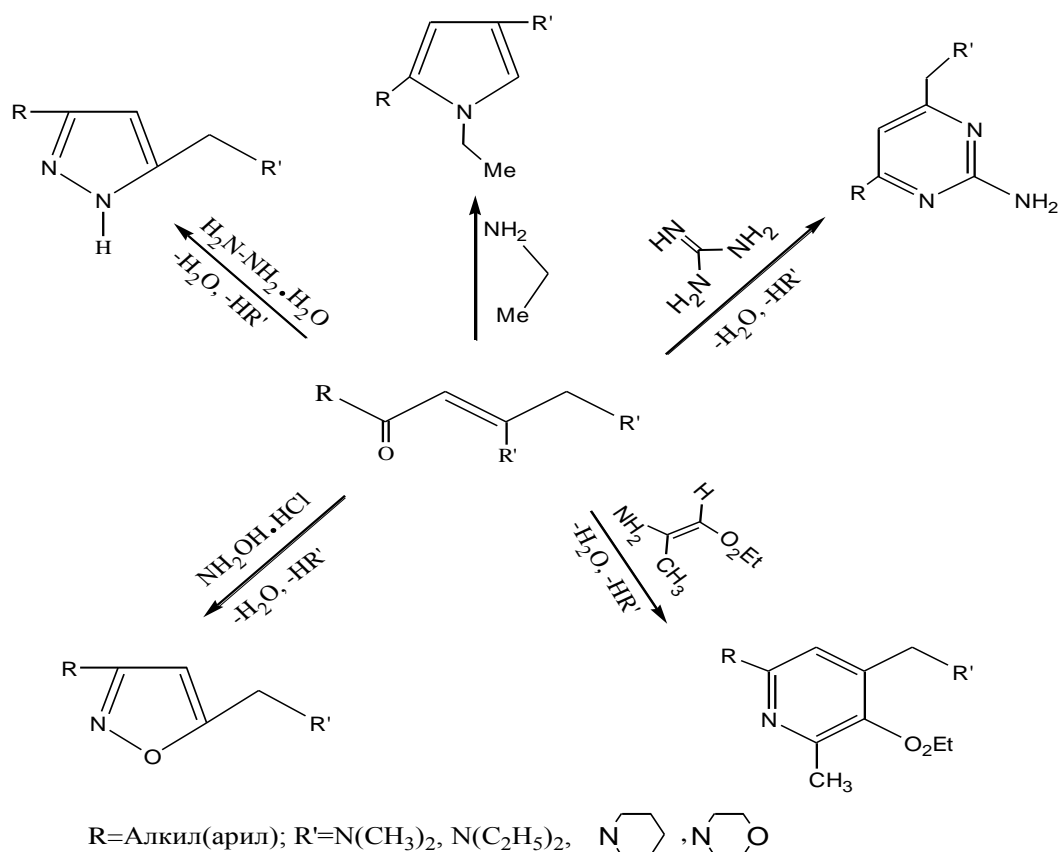
На основании проведенных экспериментальных данных установлено, что при взаимодействии 1-алкил(арил)-3,4-(диалкиламино)-2-бутен-1-онов с гуанидинами и гидразингидратом в эквимольном количестве в среде этилового спирта при температуре 75-80 °С в течение 6 часов легко приводит к получению 2-амино-4-диалкиламинометил-6-алкил(арил)пиримидины с 70-75%-ными выходами и 3-алкил(арил)-5-диалкиламинометилпиразолы 70-80%-ными выходами.

В таких же условиях при конденсации 1-алкил(арил)-3,4-(диалкиламино)-2-бутен-1-онов с солянокислого гидроксиламинама присутствии  $\text{K}_2\text{CO}_3$  30%-ный водного раствора этилового спирта – при температуре 80 °С, в течение 4 часа синтезировано 3-алкил(арил)-5-диалкиламинометилизоксазолов с 60-70%-ными выходами.

Выявлено, что при взаимодействия 3,4-(диалкиламино)-2-бутен-1-онов с этиламином при температуре 65-70 °С в среде изопропилового спирта приводит к образованию 1,2,4-тризамещенных пирролов с 60-68%-ными выходами.

При взаимодействии 1-алкил(арил)-3,4-(диалкиламино)-2-бутен-1-онов с этиловым эфиром  $\beta$ -аминокротоновой кислоты мольного соотношения эквимольных количеств в среде этилового спирта при кипячении в течение 5 часов образуется этиловый эфир 4-диалкиламинометил-6-алкил(арил)никотиновой кислоты с хорошими выходами.

На основании биологических испытаний установлено, что 2-амино-4-морфолинометил-6-метилпиримидин обладает гипокоагуляционной активизирующей фибринолиз и ингибирующей агрегацию тромбоцитов активностью и может найти применение в качестве лекарственного препарата для профилактики и лечение тромбоэмболических заболеваний сердечно-сосудистой системы.



Структура синтезированных соединений подтверждена данными ИК-, ЯМР  $^1\text{H}$  спектров элементного анализа. Чистота определялась с помощью тонкослойной хроматографией (ТСХ) на пластинках "Silufol UV-254".

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А.с. 472125. Способ получения аминокетонов. Б.И. №20, 1975.

## IONIC LIQUIDS AS SOLVENTS FOR THE DISSOLUTION OF CELLULOSE

**Mashayeva S.S., Hasanova S.S., Nagiyeva A.A., Madadova T.B.**

*Institute of Polymer Materials of ANAS, Sumgayit, Azerbaijan*

*sevil.mashayeva@gmail.com*

Cellulose is a widely used material. However, its applications are limited due to a small amount of solvents to dissolve it. For example, it is insoluble in water and most common organic solvents. Also, it is separated from natural lignocellulosic biomass difficult by. Dissolving cellulose is difficult due to its highly ordered fibril structure and strong hydrogen bonding network. Discovering renewable and environmentally friendly resources to dissolve cellulose has become a matter of concern.

Due to the drawbacks associated with the current methodologies used to dissolve and process cellulose, environmentally friendly and more efficient solvents are required. In the last decade, ionic liquids have emerged as effective and green solvents, mainly due to their high thermal and chemical stability, nonflammable nature and miscibility with many other solvent systems. In the early 2000s Swatloski et al. discovered the ability of some ionic liquids to dissolve cellulose, which afterwards provoked a high interest in this area. In this study, ionic liquids combining 1-butyl-3-methylimidazolium cation with different anions were investigated as solvents of cellulose. It was found out that chloride, as a small hydrogen bond acceptor, was the most effective anion to dissolve cellulose in comparison to large, non-coordinating anions.

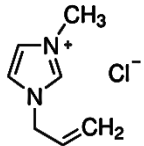
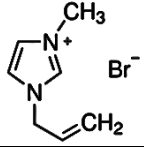
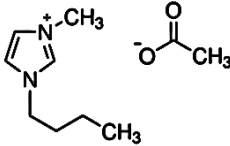
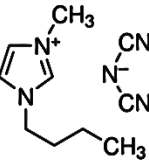
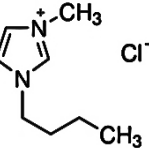
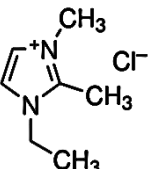
Since the first report showing the power of ionic liquids to dissolve cellulose, many ionic liquids have been investigated either to dissolve or to create an appropriate media for the functionalization of cellulose. Some commonly used ionic liquids are shown in table 1. Many ionic liquids have been reported in the literature with the ability to efficiently dissolve cellulose, such as the ones with halide counter ions like 1-butyl-3-methylimidazolium chloride and other counter anions such as phosphate, formate and acetate. One disadvantage associated with the ionic liquids with halide anions is relatively high viscosities which bring processing difficulties during the dissolution process. However ionic liquids with anions such as acetate, formate and phosphate possess lower viscosities that facilitate their use for various applications. Therefore, commercially available cellulose solutions today are prepared with 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate ionic liquid due to its lower viscosity and high cellulose dissolving ability. It was foreseen that the anion is of great importance and responsible for the dissolution of cellulose and the role of the cation was not that important. However, some recent studies have shown that not only the structure of the anion is important but also the structure of the cation is relatively significant in the solvation process. Thus, acidic protons on the heterocyclic rings increase substantially the solubility by forming hydrogen bonds with hydroxyl and ether oxygen of cellulose. While 1-butyl-3-methylimidazolium acetate, known nowadays as one of the best ionic liquids, displayed 23 g/mol solubility at 40°C, changing the cationic structure to 1-methoxyethyl-3-methylimidazolium resulted in a dramatic decrease to 8 g/mol solubility at the same temperature. Nowadays, the maximum values of solubility of cellulose were found to be 14.5wt% for 1-allyl-3-methylimidazolium chloride at 80°C and 16 wt% for 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate at 90°C, which can be increased up to 25 wt% with microwave heating. For rational design of ionic liquids for efficient cellulose dissolution, anions possessing strong hydrogen bond acceptability, cations including strong acidic protons without having high electro negativity atoms such as oxygen and bulky groups that can create steric hindrance should be given priority. The presence of electronegative atoms on the cation will decrease the acidity of the protons causing a decrease in the solvation efficiency.

The use of ionic liquids for cellulose dissolution stems from the unique properties of ionic liquids to interact with the strong hydrogen bonds of polysaccharides. The scientific discovery of the dissolution of cellulose in ionic liquids is being translated in to new processing technologies, cellulose functionalization methods and new cellulose materials including blends, composites, fibers and iongels. However, due to the chemical versatility of both cellulose and ionic liquids new



developments leading to the next generation of cellulosic materials are expected in the near future.

**Table 1.** Some ionic liquids and their structure

Name	Structure	Empirical formula	Molecular weight
1-allyl-3-methylimidazolium chloride		$C_7H_{11}ClN_2$	158.63
1-allyl-3-methylimidazolium bromide		$C_7H_{11}BrN_2$	203.08
1-butyl-3-methylimidazolium acetate		$C_{10}H_{18}N_2O_2$	198.26
1-butyl-3-methylimidazolium dicyanamide		$C_{10}H_{15}N_5$	205.26
1-butyl-3-methylimidazolium chloride		$C_8H_{15}ClN_2$	174.67
1-ethyl-2,3-dimethylimidazolium chloride		$C_7H_{13}ClN_2$	160.64

## ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ДИЭТИЛДИТИОКАРБАМАТЫ-КЛАСС ПЛАСТИФИКАТОРОВ ДЛЯ ПОЛИВИНИЛХЛОРИДА

**Оруджева А.Т., Керимов А.Х., Алекперов Н.А., Исмайылов И.А.**  
 Институт полимерных материалов НАНА, г Сумгаит, Азербайджан  
 alekperov-nadir@rambler.ru

Поливинилхлорид (ПВХ), являясь одним из важнейших многотоннажных термопластов, отличается уникальным комплексом свойств и прежде всего способностью к разнообразным модификациям.

Среди общей массы добавок к полимерам более 60 % составляют пластификаторы, причем, 70 % этих добавок используются в полимерных материалах на основе ПВХ. Несмотря на это, отсутствует однозначность в оценке эффективности пластификатора, так как в разных случаях конкретная цель различна и, соответственно, различны критерии

оценки. Следует отметить, что пластификатор модифицирует не только механические свойства полимерного материала, но также довольно существенно влияет и на другие свойства, чаще всего в отрицательную сторону. Поэтому разработка пластификаторов для ПВХ, обладающих комплексом положительных свойств, является актуальной как для теории, так и практики пластификации. Очевидно, подобный пластификатор должен быть полифункциональным с точки зрения химической структуры и хорошо совмещаться с ПВХ в достаточно широком интервале концентрации. В достаточной степени этим требованиям отвечают полифункциональные диэтилдитиокарбаматы. Указанные соединения обладают комплексом практически важных свойств и некоторые из них представлены в патентной и научной литературе как присадки к смазочным маслам для улучшения их трибологических свойств, антиоксидантов, физиологически активных соединений, ускорителей вулканизации каучуков, инифертеров в процессах радикальной полимеризации.

Нами были синтезированы S-(2, 3-эпителиопропокси)алкил-N,N-диэтилдитиокарбамат путем взаимодействия Na-соли диэтилдитиокарбаминовой кислоты с соответствующим хлорсодержащим глицидиловым эфиром.

Было установлено, что указанное соединение хорошо совмещается с ПВХ вплоть до 40 масс. ч. Предварительно, при комнатной температуре, ПВХ в среде пластификатора подвергался набуханию и далее смесь подвергалась пластификации на лабораторных вальцах. Из полученной композиции отпрессовывали листы толщиной 1-1,5 мм, вырубали стандартные образцы для проведения физико-механических испытаний.

Для сравнения при тех же условиях и весовом соотношении были приготовлены образцы пластика с диоктилфталатом (ДОФ) в качестве стандартных образцов. Установлено, что синтезированный пластификатор при одинаковом весовом соотношении является более эффективным в композициях ПВХ чем ДОФ, обеспечивая более высокие прочностные свойства при высоких деформационных показателях. Причем, зависимость прочности и деформационных свойств от количества пластификатора свидетельствует о том, что без ущерба качеству пластика можно существенно снизить содержание пластификатора. Это позволит значительно улучшить огнестойкость пластика при минимальном использовании антипиренов в композиции.

Проведенные ускоренные испытания на термостарение даже при температурах выше порога начала дигидрохлорирования ( $\sim 100$  °С) позволяют сделать вывод о том, что изученный пластификатор одновременно обеспечивают высокую стойкость к термостарению полученной композиции. Этот вывод вполне согласуется с функциональным составом изученной композиции.

## ЛИТЕРАТУРА

1. «Полимерные добавки-2012», Полимерные материалы. 2012, № 10, с. 46-47.
2. Шторкман Б.П.. Пластификация поливинилхлорида. - М.: Химия, 1975. – 247 с.
3. Шеков А.А., Анненков В.В. // Пластические массы, 2007, № 9, с. 42.
4. Tian C., Wang H., Liu X., Maz., Guo H., Xu J. //Journal of applied polymer science. 2003, vol. 89, № 11, p. 3137-3142.

## ПОТЕНЦИАЛЬНЫЕ АНТИПИРЕНЫ – ПРОДУКТЫ ОКСИБРОМИРОВАНИЯ ДИАМИНОВ

**Мустафаева Ф.А.**

*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан  
mustafayevafatima@mail.ru*

На сегодняшний день многие полимерные материалы нашли применение в авиационной и космической технике, в различных отраслях строительства, в противопожарной защите кабельного хозяйства, на АЭС и ТЭС, радиотехнике, автомобиле- и самолетостроении. Для улучшения огне- и термостойкости свойств этих полимерных материалов в их состав вводились наполнители – антипирены.

Несмотря на то, что некоторые галогенсодержащие антипирены являются стойкими органическими загрязнителями, вызывающими глобальную озабоченность, в настоящее время бромированные антипирены являются самой продаваемой группой огнезащитных составов из-за их эффективности и низкой стоимости, представляя собой большую группу различных веществ, используемых во многих продуктах для предотвращения пожаров.

Общим требованием, которое предъявляется к галогенсодержащим замедлителям горения, является наличие достаточно большого содержания хлора или брома в данном соединении [1]. Обычно содержание брома в соединении составляет не менее 40-50% .

Исследования, проводимые нами, показали, что при оксигенировании ароматических диаминов (о, м, п -фенилендиамины, 4, 4'- диаминодифенилметан, 4, 4'- диамин- 3, 3'-диметоксидифенилметан) с бромистым водородом и перекисью водорода получают полибромированные ароматические соединения. Из-за содержания в их составе достаточного высокого количества атомов брома и наличия двух аминогрупп нами предполагается, что эти соединения могут быть применены как антипирены. В связи с этим, мы планируем продолжить наши исследования в направлении изучения антипирентности этих веществ. Выше приведенный метод получения бромированных диаминов является экологически безопасным, позволяющим использовать промышленные отходы (HBr), в связи с чем использование этих соединений как антипиренов является экономически эффективным.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кодолов В.И.. Замедлители горения полимерных материалов. М.: Химия,1980. 274 с.

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНЕНОВ АЦЕТИЛЕНОВОГО РЯДА

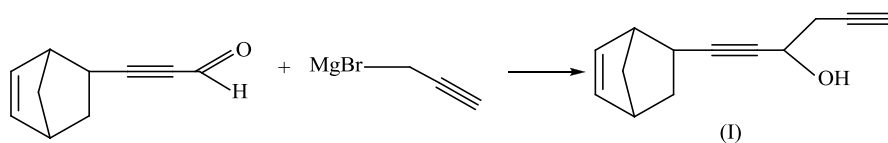
<sup>1</sup>Шатирова М.И., <sup>2</sup>Мовсумзаде М.М., <sup>2</sup>Джафарова У.Ш.

<sup>1</sup>Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан

<sup>2</sup>Институт химии присадок им. А.М.Кулиева НАНА, г. Баку, Азербайджан  
mshatirova@mail.ru

Повышенный интерес исследователей к полифункциональным производным ацетилена объясняется их высокой реакционной способностью и широким спектром применения. В этой связи представляет интерес разработка методов синтеза и исследование норборненов ацетиленового ряда, которые могут найти широкое применение в качестве ингибитора коррозии металлов, бактерицидных препаратов и т.д. [1, 2].

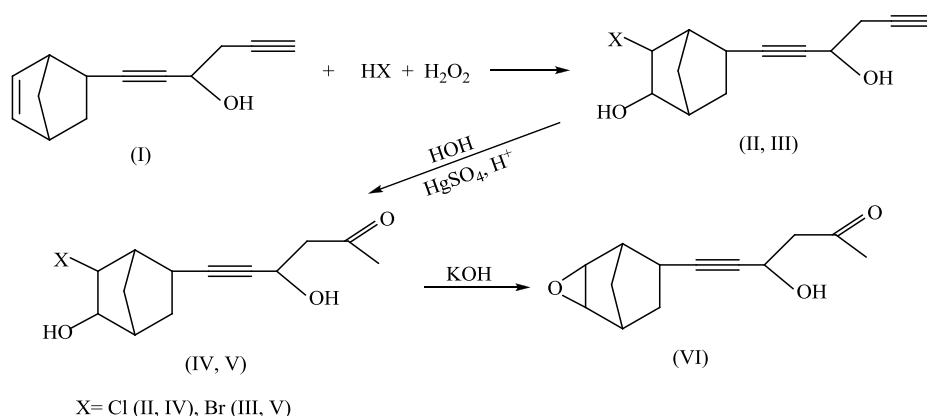
Продолжая ранние исследования [3, 4], в данной работе нами изучена реакция взаимодействия норборнена, содержащий в боковой цепи пропинальный фрагмент с магний производным пропаргилбромида, который приводит к получению диацетиленового спирта норборненового ряда (I) с выходом 74.3 % по схеме:



Строение соединения (I) доказано ИК и ЯМР<sup>1</sup>H спектральными методами.

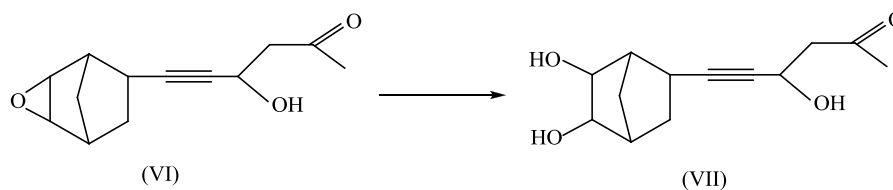
В ЯМР<sup>1</sup>H- спектре соединения (I) в области сильных полей проявляется мультиплетный сигнал с химическим сдвигом при  $\delta$  1.32 м.д., отвечающий *эндо*-протону при атоме С<sup>6</sup>, а в слабом поле с при  $\delta$  2.09 м.д. проявляется триплетный сигнал протона С<sup>6</sup>H<sub>эндо</sub>. Протон С<sup>5</sup>H<sub>экзо</sub> дает мультиплетный сигнал при  $\delta$  2.75 м.д.. Значения констант спин-спинового взаимодействия (КССВ) ( $J_{6,6'}$  12.2-12.5 Гц,  $J_{5,6}$  *эндо* 5.0-5.3 Гц,  $J_{5,6}$  *экзо* 9.5-9.7 Гц) свидетельствуют об *эндо*-конфигурации полученного продукта. В области сильных полей при  $\delta$  1.70 м.д. проявляются протоны Н<sup>7</sup><sub>анти</sub> и Н<sup>7</sup><sub>син</sub>. Сигналы протонов при атомах С<sup>2</sup> и С<sup>3</sup> проявляются при  $\delta$  3.65 м.д. и  $\delta$  3.88 м.д. Величина вицинальной КССВ этих атомов  $J_{2,3}$  равна 4.5-4.7 Гц.

Синтезированный диацетиленовый спирт (I), благодаря реакционноспособным центрам, вступает в различные реакции, образуя новые производные. В частности, показано, что диацетиленовый спирт норборненового ряда (I) реагирует при 30-55°C с HOCl и HOBr в момент их образования (*in situ*) в индуцированной системе HCl(HBr)+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> и образует соответствующие галогенгидрины (II, III). При гидратации хлор- и бромгидринов (II, III) в водном метаноле в присутствии каталитических количеств HgSO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> с практически количественным выходом образуются соответствующие галогенсодержащие диацетиленовые кетогликолы норборненового ряда (IV, V). Синтезированные хлор-, бромгидрины бициклогептанового ряда (IV, V) дегидрогалогенируются в присутствии порошкообразного гидроксида калия с образованием соответствующего эпоксикетоспирта (VI) с выходами 84,6 (X=Cl) и 93,8% (X=Br) соответственно.



В ИК- спектре соединений (II - V) обнаружены полосы поглощения в областях 3360-3460, 2235-2250, 760-600 см<sup>-1</sup>, характерные для связей О-Н, С≡С, С-Br и С-Cl соответственно. Наряду с этим отсутствуют полосы поглощения валентных колебаний связи С=С в области 1635-1650 см<sup>-1</sup>, а также в ИК- спектре соединений (IV, V) отсутствуют полосы в области 2100-2140 и 3300 см<sup>-1</sup>, характерные для терминальной ацетиленовой связи. В ИК спектре соединения (VI) присутствие оксиранового цикла подтверждается наличием полос поглощения при 915, 3065, 1255 см<sup>-1</sup>, обусловленные колебаниями связи С-Н метиновой и метиленовой группы эпоксидного цикла.

Гидролиз эпоксида (VI) в присутствии 10%-ного водного раствора серной кислоты приводит к образованию норборнанового гликоля ацетиленового ряда (VII) с хорошим выходом (85,8 %) по следующей схеме:



В ИК- спектре соединения (VII) обнаружены полосы при 3400 и 1165 см<sup>-1</sup>, свойственные ассоциированной (О-Н), а также валентным (С-О) и деформационным (О-Н) колебаниям гидроксильной группы. Вместе с тем, протекание реакции по оксирановому циклу подтверждено исчезновением в ИК- спектре соединения (VII) полосы поглощения, характерной для оксиранового цикла.

Полученные галогенгидрины, эпоксины, эпоксикетоны и диолы ацетиленового ряда могут широко использоваться в органическом синтезе для получения различных полифункциональных соединений с практически полезными свойствами.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Wei Sha and Robert G. Salomon. // J. Org. Chem., 2000, v. 65, №17, p. 5315-5326.
2. Parisa Azerang, Ali Hossein Rezayan, Soroush Sardari et al.//DARU Journal of Pharmaceutical Sciences, 2012, v. 20, № 1, p. 90-116.
3. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Садыгов О.А., Алимарданов Х.М. //Журн. орг. хим., 2008, т. 44, вып. 9, с. 1298-1307.
4. Велиев М.Г., Шатирова М.И., Чалабиева А.З., Везирова И.А., Гаджиева М.И. //Нефтехимия, 2010, т.50, № 6, с. 492-496.

### СИНТЕЗ СУЛЬФОИМИДОВ САХАРИДИКАРБОНОВЫХ КИСЛОТ И ИХ ХЛОПРОИЗВОДНЫХ

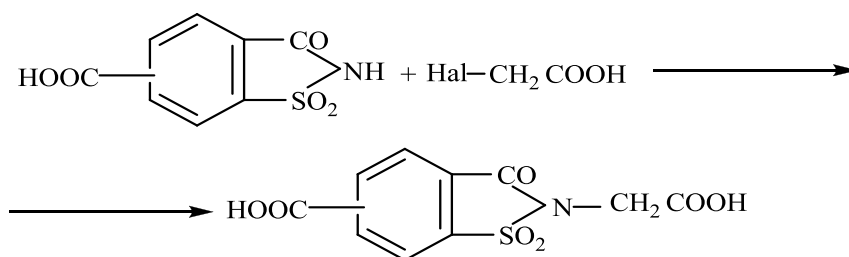
**Асланова Э.Т., Асланов Т.А., Мамедов Б.А.**

*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан  
e-mail: ipoma@science.az*

Известно, что высокоразветвленные полимеры часто называют полимерами нового поколения, им предсказывают большое будущее как материалам специального назначения [1]. Такие полимеры обладают низкой вязкостью растворов и расплавов, что означает снижение энергозатрат при переработке полимеров в готовое изделие, возможность производства более экологичных материалов с пониженным содержанием растворителей [2]. Регулярное строение некоторых высокоразветвленных полимеров и возможность управлять их физико-химическими свойствами стимулируют значительный интерес к их дальнейшему изучению и применению на практике. Выбор периферических групп позволяет менять химическую, физическую и биологическую функциональность макромолекул [3,4].

С целью синтеза новых термостойких полимеров линейной и высокоразветвленной структуры нами были разработаны методы синтеза сульфоимидов сахариндикарбонновых кислот, а также их хлорпроизводных. Для синтеза сульфоимидов сахариндикарбонновых кислот могут быть использованы моногалогидроксилированная кислота или этиленхлоргидрин.

Реакция протекала по следующей схеме:



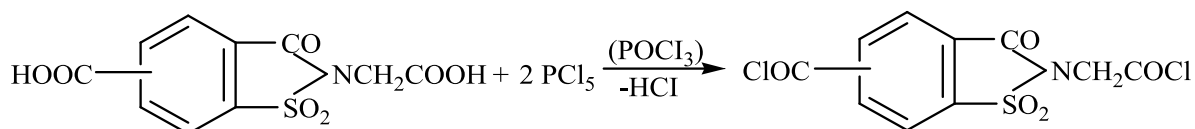
где Hal=Cl, Br

Реакция галогенирования проводилась в среде различных апротонных растворителей, но высокий выход (70%) продуктов достигался при использовании в качестве растворителя ДМАА.

Состав и структура полученных соединений подтверждены данными элементного анализа и ИК-спектроскопии [5].

В ИК-спектре соединений присутствует широкая полоса поглощения в области 1730-1690  $\text{см}^{-1}$ , которую можно отнести к объединенным полосам С=О сахаринового цикла и С=О карбоксильных групп. Полосы поглощения в области 1350-1170  $\text{см}^{-1}$  соответствуют асимметричным и симметричным валентным колебаниям  $-\text{SO}_2-$  группы в сахариновом цикле.

Взаимодействие синтезированного сульфоимида сахариндикарбоновой кислоты с пентахлоридом фосфора в присутствии трихлороксида фосфора приводит в образованию дихлорангидрида дикислоты, который представляет собой серый порошкообразный продукт, растворимый в апротонных растворителях [6]:



В ИК-спектре дихлорангидрида сульфоимида сахариндикарбоновой кислоты содержится характерные полосы имидного цикла при 1380, 1720, 1789, 1210-1130 и 3230  $\text{см}^{-1}$  и колебания в области 675-720  $\text{см}^{-1}$ , характерные для С-Cl связи.

Синтезированные соединения могут быть использованы для получения линейных и разветвленных ароматических сульфоимидсодержащих гетероциклоцепных полимеров.

## ЛИТЕРАТУРА

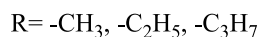
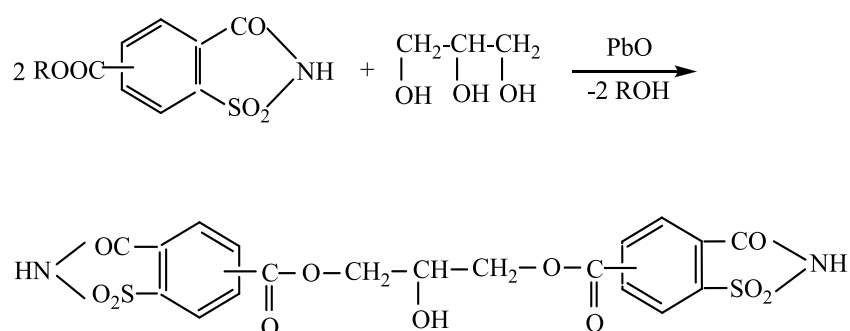
1. С. Gao, D. Yan . Hyperbranched polymers: from synthesis to applications // Prog. Polym. Sci. 29, 2004, p. 183–275.
2. Boas U., Christensen J.B., Heegaard P.M.H. Dendrimers in Medicine and Biotechnology.
3. New Molecular Tools. Chapter 1: Dendrimers: Design, Synthesis and Chemical Properties //J. Mater. Chem. 2006, v. 16, p. 3785-3798.
4. Асланова Э.Т., Асланов Т.А., Мамедов Б.А., Азизов А.Г. Высокорастворимые полимеры //Журн. «Процессы нефтехимии и нефтепереработки», № 17, 2 (66), 2016, с. 121-128.
5. Казицина Л.А., Куплетская Н.Б. Применение УФ-, ИК-, ЯМР- и масс-спектроскопии в органической химии. М.: Изд-во МГУ, 1979. – 236 с.
6. Асланов Т.А. Синтез сульфодиамидоимидов на основе хлорангидрида имида 2-сульфотерефталевой кислоты. // Журн. прикл.химии, 2003, т. 76, №2, с. 340-341.

## СИНТЕЗ ТРИЭФИРОТРИСУЛЬФОИМИДОВ САХАРИН-6-КАРБОНОВОЙ КИСЛОТЫ

**Асланова Э.Т., Асланов Т.А., Мамедов Б.А., Рашидова М.Н., Мамедова А.А.**  
*Институт полимерных материалов НАНА г. Сумгаит, Азербайджан*  
*e-mail: ipoma@science.az*

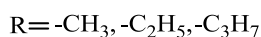
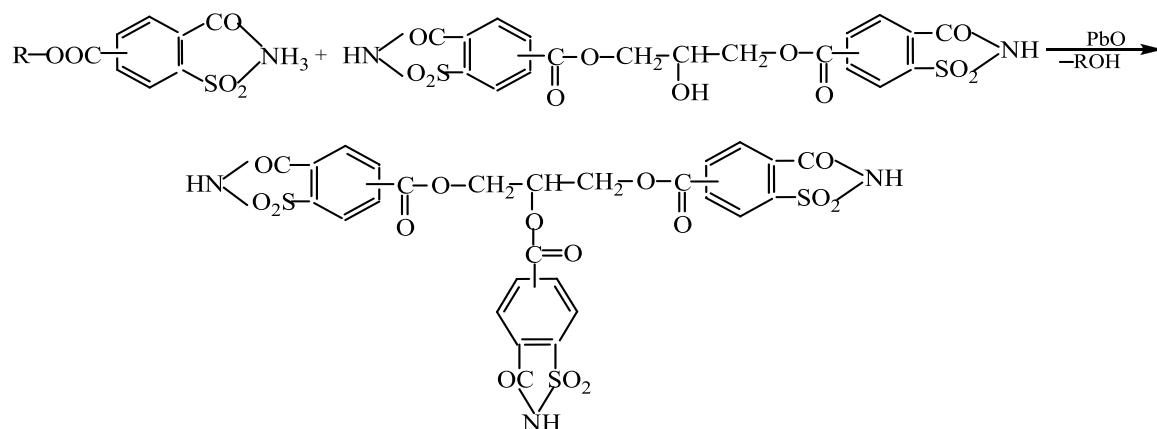
В данной работе описывается реакция переэтерификации некоторых алифатических эфиров сульфоимида сахарин-6-карбоновой кислоты глицерином с целью синтеза новых разветвленных мономеров на основе сульфоимида сахарин-6- карбоновой кислоты, для их дальнейшего применения при получении термостойких высокоразветвленных полимеров. Процесс производился в две стадии.

На первой стадии был получен 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиросульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты:



В результате переэтерификации получен 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиросульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты, имеющий в своем составе сложноэфирные и сульфоимидные группы. Состав и структура 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиросульфоимида сахарин-6- карбоновой кислоты были определены элементным анализом и ИК- спектроскопией.

Во второй стадии путем взаимодействия полученного 2-гидроксипропил-1,3-бис-эфиро-сульфоимида с эфирами этой же кислоты при более жестких условиях был синтезирован триэфиротрисульфоимид сахарин-6-карбоновой кислоты.



Выход основного продукта составляет 85%, а его температура плавления равняется 159 °С.

Было выяснено, что полученный продукт представляет собой порошок светло-кофейно-молочного цвета, растворимый только в апротонных растворителях, таких, как ДМФА, ДМАА, ДМСО и т.д.

## KARBOKSİLAT QRUPU SAXLAYAN ALKİLFENOL ƏSASINDA ALINAN ÇOXFUNKSIYALI AŞQAR

Nağıyeva E.Ə., Məmmədyarova X.N., Kazımzadə Ə.K., Qədirov Ə.Ə.,  
İbadova S.Y., Məmmədova R.Ə.

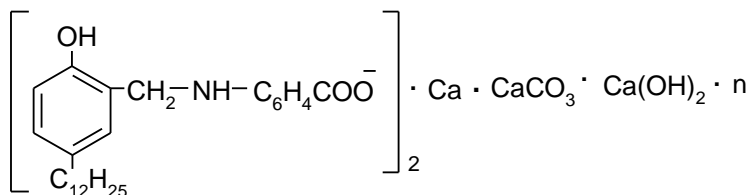
AMEA akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan  
E-mail: aki05@mail.ru

Müasir maşın və mexanizmlərin yeni növləri yaradılarda keyfiyyətli sürtkü yağlara ehtiyac duyulur, onları isə keyfiyyətli çoxfunksiyalı aşqarlarla yaratmaq mümkündür.

Çoxfunksiyalı aşqarların istifadəsi aşqar paketlərinin hazırlanması məsələlərini yüksək dərəcədə asanlaşdırır və onların tərkibini sadələşdirərək sürtkü kompozisiyasının maya dəyərini aşağı salır.

Bunları nəzərə alaraq, AKİ-156<sub>1</sub> aşqarı sintez edilmişdir. Bu, alkilfenolun formaldehid və p-aminobenzoy turşusunun kondensləşmə məhsulunun karbonatlaşmış kalsium duzudur.

Aşqarın nəzərdə tutulan formulu aşağıdakı kimidir:



Aşqar aşağıdakı mərhələlərlə alınır:

- alkilfenol, formaldehid və p-aminobenzoy turşusunun birgə kondensləşməsi;
- kondensləşmə məhsulunun neytrallaşması;
- neytrallaşma məhsulunun karbonatlaşması;
- karbonatlaşmış məhsulun qurudulması və fuqolaşma ilə aşqarın mexaniki qarışıqlardan ayrılması.

Alınan aşqar özülü mayedir, qələvi ədədi 145-165mqKOH/q, sulfat külü 15.5-17.5%-dir, kalsiumun miqdarı -5.2-5.8%, özlülüyü 60-70mm<sup>2</sup>/s.

Aşqarın fiziki-kimyəvi xassələri standart metodlarla təyin edilmişdir.

AKİ-156<sub>1</sub> aşqarı yüksək korroziyaya, oksidləşməyə qarşı, yuyucu xassələrə malikdir və korroziyaya qarşı xassələrinə görə OLOA-218A və MACK aşqarlarında üstündür.

AKİ-156<sub>1</sub> aşqarı və əmtəə aşqarları istifadə etməklə M-10Γ<sub>2</sub> motor yağı işlənib hazırlanmışdır. Bu yağ ГОСТ 8581-92-yə uyğundur və analoqu olan Shell firmasının yağından geri qalmır.



## ГИДРОКСИАЛКИЛБЕНЗИЛСУЛЬФОНАТЫ НА ОСНОВЕ ОЛИГОМЕРОВ ПРОПИЛЕНА И ЭТИЛЕНА В КАЧЕСТВЕ МНОГОФУНКЦИОНАЛЬНЫХ ПРИСАДОК К СМАЗОЧНЫМ МАСЛАМ

Кулалиев И.Д., Велиева С.М., Нагиева Э.А., Зейналова Н.Н.

*Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева НАНА, г. Баку, Азербайджан*

*e-mail: aki05@mail.ru*

Ужесточение требований к современным маслам и присадкам обуславливает необходимость применения для их производства синтетических продуктов. Среди этих продуктов важное место занимают производные низших олефинов, имеющих обширную сырьевую базу, основанную на крупнотоннажных процессах нефтехимии.

Основными производными низших олефинов являются димеры, олигомеры и их ароматические производные. Так, олигомеры низших олефинов являются важными компонентами синтетических моторных и других масел, а также полупродуктами в производстве сукцинимидных, алкилфенольных и сульфонатных присадок.

С целью получения эффективных многофункциональных присадок сульфонатного типа нами изучена возможность их синтеза на основе технических нонилфенола и алкил (C<sub>8</sub>–C<sub>12</sub>)фенола, которые вырабатываются с использованием тримера пропилена и полимер-дистиллята и представлены в основном моноалкилпроизводными.

Ранее считалось, что указанные алкилфенолы непригодны для синтеза сульфонатных присадок, так как их соли недостаточно растворимы в маслах и имеют неудовлетворительные моюще-диспергирующие свойства.

Повышение маслорастворимости и эффективности присадок достигалось тем, что исходные алкилфенолы подвергали повторному алкилированию олигомерами этилена фракции C<sub>10</sub>-C<sub>14</sub> в присутствии кислотного катализатора при температуре 100-105 °С в течение 5 ч. Сульфометилирование диалкилфенолов проводили гидроксиметансульфонатом натрия в мольном соотношении 1:1 в присутствии катализатора – гидроксида натрия при температуре 70-80 °С в течение 10 ч в растворе нонана. В данном процессе образование кислого гудрона не происходит. Полученные сульфонаты натрия после реакции обменного разложения с водным раствором гидроксида кальция, сушки и центрифугирования превращены в основные сульфонаты со следующими показателями: щелочное число, мг КОН/г – 40-43; массовая доля сульфоната кальция, % – 53-55; зольность сульфатная, % масс. – 12,1-12,3; массовая доля механических примесей, % – 0,07.

Карбонатацией основных сульфонатов диоксидом углерода в присутствии избытка гидроксида кальция, промотора – уксусной кислоты, масла – разбавителя, растворителя – толуола при температуре 85–90 °С получены среднещелочные присадки СС-150<sub>ДФ1</sub> и СС-150<sub>ДФ2</sub>, которые представляют собой вязкие жидкости темно-коричневого цвета. Характеристики разработанных присадок представлены в таблице, из данных которой видно, что синтезированные на основе диалкилфенолов сульфонаты кальция полностью растворимы в масле и имеют хорошие физико-химические и функциональные свойства. Являясь присадками многофункционального действия, они значительно улучшают моющие, диспергирующие, противокоррозионные свойства и стабильность против окисления масла М-11 и по эффективности превосходят зарубежный аналог – присадку Хайтек 6060М, которая проявляет лишь моюще-диспергирующие свойства. Так, при введении в масло М-11 среднещелочных гидроксикалбензилсульфонатов в концентрации 5% коррозия на свинце составляет 20-23 г/м<sup>2</sup>, осадок после окисления – 0,3-0,4%, а для присадки Хайтек 6060М эти показатели равны 85г/м<sup>2</sup> и 0,9% соответственно.

Стабильность коллоидной дисперсии к действию воды у среднещелочных присадок составляет 75-76% и находится на уровне зарубежного аналога (74%).

## Характеристики среднещелочных сульфонатных присадок

Показатели	Среднещелочные сульфонатные присадки		
	СС-150 <sub>ДФ1</sub>	СС-150 <sub>ДФ2</sub>	Хайтек 6060М
Щелочное число, мг КОН/г	151	153	142
Массовая доля, % сульфоната кальция	30.5	31.7	30
Механических примесей	0.04	0.04	0.05
Зольность сульфатная, % мас.	23.1	23.5	23.1
Моющие свойства на установке ПЗВ, баллы *	0	0	0.5
Диспергирующая способность при 250°C, % *	70	70	60
Коррозия на свинце, г/м <sup>2</sup> *	20	23	85
Стабильность по индукционному периоду осадкообразования, 30 ч: осадок, %	0.4	0.3	0.9
Стабильность коллоидной дисперсии, %	75	76	74
Растворимость в масле	Полная		

\* Масло М-11 с 5% присадки

Основные и среднещелочные гидроксилалкилбензилсульфонаты являются эффективными ингибиторами коррозии стали в агрессивных средах (3%- ный водный раствор хлорида натрия и 0,04%-ный раствор уксусной кислоты), насыщенных сероводородом и без него. Степень защиты стали в присутствии этих соединений в концентрации 100 мг/л составляет 89-95%.

Таким образом, использование для синтеза сульфонатов диалкилфенолов на основе олигомеров пропилена и этилена обеспечивает улучшение их растворимости в масле, образование устойчивых коллоидной систем и повышение эффективности действием.

## BİRGƏ POLİMERLƏR BUXARLANMANIN QARŞISINI ALAN REAGENT KİMİ

**Həsənova E.İ., Həmidova C.Ş., İsakov E.İ.**

*AMEA Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan  
amea.elnara@mail.ru*

Neft məhsullarının buxarlanma zamanı itkisinin qarşısının alınması istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır. Məlum olduğu kimi, neft məhsullarının rezervuarlarda saxlanması, bir rezervuardan digərinə keçirilməsi, nəqli, emalı və s. zamanı buxarlanma hesabına böyük itkilərə yol verilir. Elmi mənbələrdən belə əməliyyatların növləri və onlarla mübarizə yollarının müxtəlif üsullarla aparılması yaxşı məlumdur. Bizim tərəfimizdən bu problemin aradan qaldırılması kimyəvi üsulla həll edilmişdir, yəni bəzi kimyəvi maddələrin çox kiçik qatılıqlarından istifadə etməklə, buxarlanmanın qarşısı alınmışdır.

Göstərilən üsulun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, istifadə edilən maddə neft və neft məhsulunda həll olmur, lakin onların səthində elastik pərdə əmələ gətirir və nəticədə buxarlanmanın qarşısı alınır. Bu məqsədlə istifadə olunan reagentlər, əsasən, kompozision tərkibli polimer maddələrdir.

Sintez etdiyimiz butilakrilat-stirol və butilakrilat-o-allilfenol birgə polimerləri neft məhsullarında həll olmadıqından buxarlanmanın qarşısını alan reagent kimi tədqiq edilmişdir. Təcrübələrin nəticələri əsasında müəyyən edilmişdir ki, reagentlərin molekulyar kütləsinin artması

onun effektivliyinin yüksəlməsinə səbəb olur. Bu molekulların kütləsinin artması möhkəm qoruyucu örtüyün əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır. Temperaturun artması ilə buxarlanma sürətləndiyindən reagentlərin effektivliyi özünü nisbətən yuxarı temperaturda daha yaxşı göstərir. Müqayisə üçün bu məqsədlə istifadə edilən butadien-stirol kauçuku və sintetik lateksdən olan rəqəmlərdən istifadə edilmiş və müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən yeni nümunələr məlum reagentlər qarşısında xeyli üstünlüyə malikdir. Əgər sintetik lateks neft məhsullarının buxarlanmasının qarşısını 57-58% aşağı salırsa, təklif olunan reagentlər 80-93% buxarlanmanın qarşısını alır.

Beləliklə, kimyəvi quruluşundan və tərkibindən asılı olaraq, polimer birləşmələr neft sənayesində qarşıya çıxan bu və ya digər texnoloji problemlərin həllində istifadə edilə bilər.

## BƏZİ DIARİLTIAZOLIDONLARIN SİNTEZİ VƏ ANTIOKSIDLƏŞDİRİCİ XASSƏLƏRİNİN TƏDQIQI

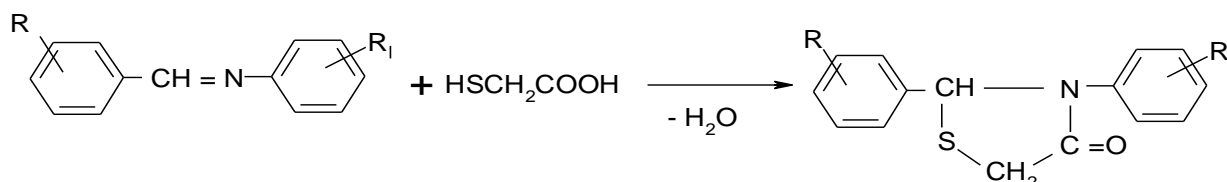
**Qədirov Ə.Ə., Kazımzadə Ə.K., Nağıyeva E.Ə.**

*AMEA-nın Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş, Azərbaycan*

*E-mail: aki05@mail.ru*

Müasir kimyanın daha çox intensiv inkişaf edən istiqamətlərindən biri tərkibində azot olan 5- və 6-hədləli heterotsiklik kimya sahəsində aparılan tədqiqatlardır ki, bu da həmin sahənin özünəməxsus xüsusiyyətləri və praktiki cəhətdən dəyərinin yüksək olması ilə bağlıdır. Belə ki, heterotsiklik birləşmələr içərisində, xüsusilə, tiazol qrupuna məxsus birləşmələr geniş spektrli bioloji fəal maddələr hesab edildiyindən kimyaçı-sintetiklərin həmişə diqqət mərkəzində olmuşdur.

Amma ədəbiyyatda bu tip heterotsiklik birləşmələrin sürtkü yağlarına aşqar kimi tətbiqinə az rast gəlinir. Bununla əlaqədar olaraq, sintetik sürtkü yağlarına yüksək effektiv antioksidləşdirici aşqarların axtarışı məqsədlə tərəfimizdən bəzi yeni diariltiazolidonlar sintez edilərək onların xassələrinin öyrənilməsinə cəhd edilmişdir. Tiazolidonların müxtəlif alınma üsulları məlumdur. Aşqar kimi təqdim ediyimiz birləşmələr isə ən çox istifadə edilən və əlverişli hesab edilən metodika ilə - azometinlərin merkaptosirkə turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən alınmışdır:



R=H, o-, p-F, p-OH, p-OCH<sub>3</sub>, p-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R<sub>1</sub>= H, p-CH<sub>3</sub>, p-CH<sub>3</sub>CO-, p-COOCH<sub>3</sub>, C<sub>10</sub>H<sub>7</sub>[≡ ar.həlqə]

Alınan yeni birləşmələrinin molekulların quruluşları İQ-spektroskopiyaya metodu və element analizi vasitəsilə təsdiq edilmişdir. Maddələr rəngli və kristallik olub, üzvi həlledicilərin əksəriyyətində və sintetik yağda yaxşı həll olur.

Diariltiazolidonların antioksidləşdirici xassələri sintetik sürtkü yağında DÜİST\_27797-79 ilə müəyyən edilmiş standart üsulla alüminium, mis və polad metal lövhəciklərinin iştirakı ilə 225 °C-də 20 saat müddətində yoxlanılmışdır. Sintetik sürtkü yağı kimi, C<sub>5</sub>–C<sub>9</sub> yağ turşuları fraksiyası ilə pentaeritritdən alınan mürəkkəb efir – pentaeritrit efiri istifadə olunmuşdur.

Aparılan sınaqlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, tədqiq olunan aşqar nümunələri məlum əmtəə aşqarı fenil-α-naftilaminlə müqayisədə üstünlük təşkil edərək oksidləşməyə məruz qalan sintetik sürtkü yağının özlülük, çöküntü və digər istismar xassələrini əhəmiyyətli dərəcədə yaxşılaşdırır.

## МАЙЕ ПІРОЛІЗ МƏHSULLARINDAN ALINAN ALKİLSTİROLLAR ƏSASINDA ÖZLÜLÜK AŞQARLARININ ALINMASI

**Həmidova C.Ş., İsakov E.İ., Abdullayeva L.Ə., Həsənova E.İ., Musayeva M.Ə.**  
*AMEA akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan*  
*E-mail: aki05@mail.ru*

Son dövrlər polimerlərin kimyəvi çevrilmələri, həmçinin onların xassələrinin dəyişdirilməsi – kimyəvi modifikasiyası sahəsindəki tədqiqatlar genişləndirilmişdir. Geniş yayılmış polimerlərdən biri də polistiroidur ki, onun da kimyəvi reaksiyaları sistematik olaraq öyrənilir. Məsələn: kiçikmolekullu polistirolun Fridel-Krafts katalizatorunun ( $AlCl_3$  və s.) iştirakı ilə  $\alpha$ -olefinlərlə alkülləşdirərək yağda həll olan alkilpolistirolların alınması və özlülük aşqarları kimi tədqiqı bu tədqiqatların sırasındadır.

Alkilpolistirolları almaq üçün xammal resurslarını genişləndirmək məqsədilə maye piroliz məhsullarının vinilaromatik fraksiyaları maraq döğurduğundan bu işdə onlar tədqiqat obyektı kimi seçilmişdir. Bu məqsədlə maye piroliz məhsullarının 130-160 °C intervalında qaynayan stirol fraksiyasından istifadə edilmişdir. Stirol fraksiyası sərbəstradikalı inisiatorun (üçlü butil peroksidi) iştirakı ilə 120-130 °C temperaturda və 20 saat müddətində aparılmışdır. Alkenilaromatik monomerlərin bu şəraitdəki konversiyası 90% olmuşdur. Alınmış kiçikmolekullu polistirolun yumşalma temperaturu (kapilyarda) 70-75 °C, xarakteristik özlülüğü (benzolda, 25 °C-də təyin edilmişdir) isə 0,08-0,1 –dir.

Sintez edilmiş polistirolun  $\alpha$ -olefinlərdən sərbəst resursu olsn heksen-1-lə alüminium xlorid ( $AlCl_3$ ) katalizatorunun iştirakı həlledici (tsikloheksan) mühitində alkülləşmə reaksiyası aparılaraq alkilpolistirol alınmışdır. Temperaturun, reaksiya komponentlərinin nisbətinin, katalizatorun və həlledicinin miqdarının, olefinin verilmə sürətinin alkilpolistirolun çıxımına təsiri öyrənilmişdir.

Alınmış alkilpolistirol (mol. kütləsi ~10000) yağlara özlülük aşqarı kimi məlum və sənaye aşqarları ilə müqayisəli şəkildə tədqiq olunmuşdur. Müəyyən olunmuşdur ki, alınmış alkilpolistirol öz özlülük xarakteristikasına görə məlum aşqarlardan geri qalmır.

## СИНТЕЗЫ ЧЕТВЕРТИЧНЫХ СОЛЕЙ ПИРИДИНИЯ И ЕГО ПРОИЗВОДНЫХ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИХ В КАЧЕСТВЕ ИНГИБИТОРОВ КОРРОЗИИ

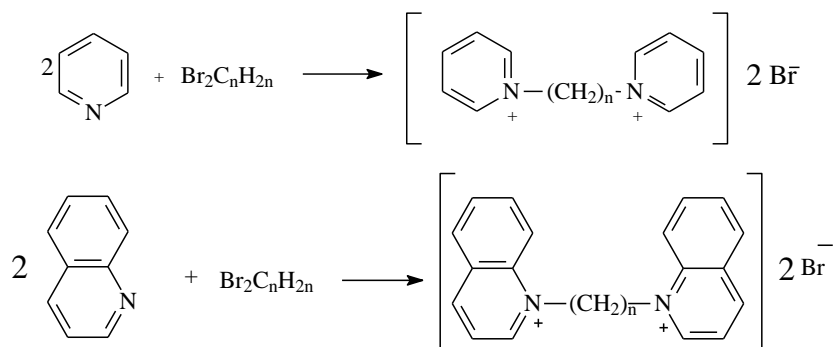
**Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Аскарлова Г.М., Гасанова Г.М.,  
Исмаилова П.И., Гулиева Ш. Дж.**

*Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан*  
*e-mail: gull.askar@mail.ru*

В последние годы значительно возрос интерес к солям пиридиния, что обусловлен их высокой биологической активностью. Производные пиридиния обладают антимикробными и противоопухолевыми свойствами и используются в медицине для доставки генетического материала *in vivo*. Кроме того, соли пиридиния могут быть использованы в качестве лигандов в координационной химии, а также как ионные жидкости различного назначения.

В нашей работе приводятся результаты синтезов четвертичных солей пиридиния и хинолиния и по исследованию их в качестве ингибиторов коррозии стали Ст.3, а эти соединения были получены по известной методике: взаимодействием пиридина и хинолина с дигалогеналканами, при их соотношении 2:1моль. Смесь кипятили в среде растворителя (ацетонитрила) в течение 15 часов.

Синтезы осуществлены по схеме:



где n=3-4

Целевые соединения выделяли из реакционной массы с помощью ацетона.

Структуры их были доказаны ЯМР-спектроскопией.

Результаты противокоррозионных испытаний (гравиметрический метод при 25 °С в течение 5 час) показали их высокие защитные свойства по отношению к стали Ст.3 в водно-солевых растворах. При их концентрации 100 мг/л степень защиты от коррозии в присутствии пиридиниевых солей составляет 85-89%, а солей хинолина– 87-93%, что можно объяснить наличием в их структурах потенциально необходимых для хемосорбции фрагментов.

Установлено, что наилучшими ингибирующими свойствами обладают соединения, содержащие в метиленовом фрагменте C=3.

## MERKAPTOSİRKƏ TURŞUSU EFİRLƏRİ VƏ AKRİLİNİTRİL ƏSASINDA AŞQARLARIN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

Məmmədova S.İ., Hüseynova Q.Z., Əsədova P.H.

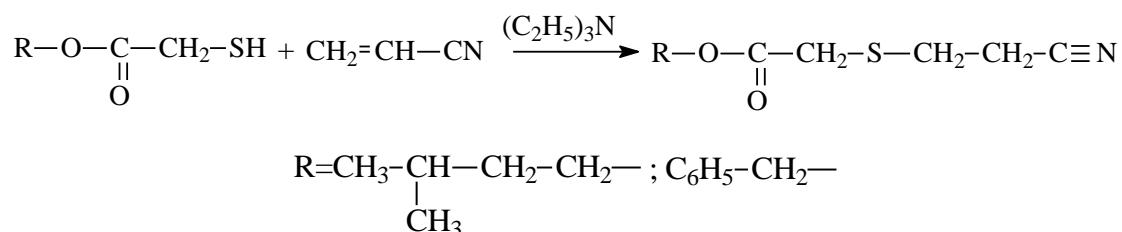
Bakı Dövlət Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan

e-mail: pakiza.asadova@mail.ru

Molekulunda kükürd və azot atomları saxlayan aşqarlar, onların ayrı-ayrılıqda olduğu aşqarlarla müqaisədə daha yüksək antikorroziya və antioksidləşdirici xassəyə malikdir. Bu mənada merkaptosirkə turşusunun efirləri (MSTE-ri) ilə akrilonitrilin qarşılıqlı təsiri nəticəsində 2-sianoetilalkoksikarbonilmetilsulfidlərin sintezi və sürtkü yağlarına aşqar kimi tədqiqi həm nəzəri, həm də praktiki əhəmiyyət kəsb edir. Bu məqsədlə merkaptosirkə turşusunun izoamil və benzil efirlərinin akrilonitrillə reaksiyası aparılmışdır. Katalizator kimi trietilamindən istifadə olunmuşdur, temperatur 70-80°C, reaktivlərin nisbəti 1:1 mol, vaxt 3 saat.

Müəyyən olunmuşdur ki, göstərilən reaksiyalar nəticəsində müvafiq olaraq 2-sianoetilizopentiloksikarbonilmetilsulfid və 2-sianoetilbenziloksi karbonilmetilsulfidlər əmələ gəlir.

Reaksiyanın sxemi:



Alınan sulfidlərin quruluşu qarşılıqlı sintez yolu ilə də təsdiq edilmişdir. Hər iki üsuldən istifadə etməklə alınan 2-sianoetilizopentiloksikarbonilmetilsulfidin fiziki-kimyəvi sabitlərinin eyni olması həmin sulfidin quruluşunu təsdiq edir.

Trietilaminin katalizator kimi iştiraki ilə MSTE-nin akrilonitrilə birləşməsi yolu ilə tərkibində mürrəkəb efir və nitril qrupları olan sulfidlərin alınma üsulunu perspektivli hesab etmək olar. Çünki bu halda proses birmərhələlidir və reaksiya məhsulunun yuyulması, habelə qurudulması kimi əməliyyatların aparılmasına ehtiyac qalmır.

Alınan maddələrin çıxımı 82-85% təşkil edir. Hər iki birləşmə antikorroziya və yağlayıcı aşqarlar kimi M-8 motor yağının tərkibində sınaqdan keçirilmişdir (qatılıq 0,5-1%) və müsbət nəticə alınmışdır.

## SYNTHESIS OF RUTHENIUM COMPLEXES

**Mikayilova M.R.**

*Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan*

*E-mail:mehriban-mikayilova@mail.ru*

Nicotinic acid, capable of different types of coordination in complex education, has been and remains attractive to researchers in the field of coordination compounds. The researchers are interested in studying the method of nicotinic acid coordination. Such d-elements as Ni (II), Co (II), Mn (II), Mo (V) form complexes whose ligand is bound either through carboxylic oxygen or through the nitrogen atom of the pyridine ring. The common thing for these reactions is that the ligand is always coordinated monodentally [1]. The complexes in which the acid forms two types of compounds include complexes of some lanthanides.

In the present work, the results of the study of the reaction of the complex of formation of ammonium nitrosopentachloro-ruthenate with nicotinic acid (HL) in various media are presented [2]. The RuNO (HL) (L) Cl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O (a) compound was prepared by reacting aqueous solutions of HL and ruthenate (a). The RuNO (HL) (L) Cl<sub>3</sub> (c) complex was isolated upon exposure to a solution of 3M HCl in (a). RuNO (L<sub>2</sub>) Cl · 2H<sub>2</sub>O (c) complex was obtained by the interaction of alkaline solutions (NaOH), HL and ruthenate. The compound NH<sub>4</sub> RuNO (L) 2 (OH) 2 (d) is isolated by evaporation at 600 ° C of solution (a) in 1M NH<sub>4</sub> OH.

To determine the composition, the type of coordination of ligands, and the structure of the complexes obtained, we used, in addition to the methods of elemental and thermogravimetric analysis, the IR spectroscopy method [3]. Thermogravimetric studies (a) showed that at 80-1000<sup>0</sup> C the loss of mass is 5%, which corresponds to the removal of one molecule of water. For complex (c), the presence of water is established by the same method. At 1250 there is a loss of one water molecule (4.0% of mass), at 1500 C the loss of mass was 7.9%, which corresponds to the loss of two water molecules.

An analysis of the IR spectra of the complexes of p-c showed that in all cases bands in the 450-400 cm<sup>-1</sup> region characteristic for the metal-nitrogen coupling confirming the coordination of H-L through the nitrogen atom are observed. In the spectra of compounds a, b, c, the bands in the 355-285 cm<sup>-1</sup> region relate to the Ru-Cl bonds; for the d compound, the bands related to the metal-chlorine bond are absent. Significant changes in the ligand environment of the central atom in all the complexes obtained are indicated by lower frequencies at 1880-1850 cm<sup>-1</sup>, referring to the NO group with respect to the frequencies in the initial ruthenate ( $\nu = 1900 \text{ cm}^{-1}$ ) [4]. The bands in the 1730-1700 cm<sup>-1</sup> and 1650-1300 cm<sup>-1</sup> regions in the IR spectra allow reliable determination of the character of binding of carboxyl groups. In the spectra of compounds a, c and d, the frequency difference between the vibrations  $\nu_{\text{as}}(\text{COO}^-)$  and  $\nu_{\text{s}}(\text{COO}^-)$  is 350 cm<sup>-1</sup>, which is characteristic of the monodentate coordination of the carboxylate group through an oxygen atom. In spectrum a, the band at 1730 cm<sup>-1</sup> indicates the presence of a ligand with a free carboxyl group coordinated by the central atom through the nitrogen of the hetero ring [5].

As a result of the analysis of the vibrational bands in the IR spectra, it can be stated that the carboxyl groups in the complexes a, c and d are monodentally coordinated as a carboxylate through an oxygen atom. For compound a, along with a deprotonated carboxyl group, the presence of free

carboxyl in the nicotinic acid molecule coordinated by ruthenium through the nitrogen atom of the ring was established.

#### LITERATURE

1. Aghahuseynova M.M., Mamedova N.L. "Investigation of the features of coordination of nicot acids in Ru (IV) complexes" //Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii Az. №2, 2014, p. 24-27.
2. Purser G.H., Edward E., King L. Equilibrium and Kinetics of Complexes of Aquachromium (III) with Nicotinate Ion Inorg. Chem. 1987, v. 26, № 3, p. 392.
3. Panzner M.J., Fronczek F.R., Wesdemiotis, Newkome G.R.. Share persistent, ruthenium (II) - and iron (II) -bisterpyridine metallodendrimers: synthesis, traveling-wave ion-mobility mass spectrometry and photophysical properties. New J. Chem. 2012, v. 36, p. 484-491.
4. Aghahuseynova M.M., Mamedov G.M."Synthesis and study of nano composites based on ruthenium complexes" //October 3-6, 2012. VIII Baku International Mamedaliyev Conference on Petrochemistry of the Azerbaijan National Academy of Sciences p. 370.
5. Agaguseynova M.M., Jabbarova N.E., Coordination compounds of transition metals in catalysis Baku, Publishing house Elm, 2006. - 244 p.

#### SPECTROPHOTOMETRIC CHARACTERIZATION OF SOME NEW TERNARY ION-ASSOCIATION COMPLEXES OF COBALT (II)

<sup>1</sup>Maharramov A.M., <sup>2</sup>Verdizadeh N.A., <sup>3</sup>Aliyev S.G., <sup>2</sup>Zalov A.Z., <sup>1</sup>Ibrahimova Sh.A.,  
<sup>2</sup>Suleymanova G.S., <sup>2</sup>Mamedova R.A.

<sup>1</sup>Baku State University, Baku, Azerbaijan

<sup>2</sup>Azerbaijan State Pedagogical University, Baku, Azerbaijan

<sup>3</sup>Azerbaijan State University of Oil and Industry, Baku, Azerbaijan

Zalov1966@mail.ru

Cobalt is a transition element of high industrial importance, because of its valuable alloying, dyeing, magnetic, catalytic and plating properties. It is also of biological significance thanks to its ability to be an active center of coenzymes, e. g. vitamin B12. A great variety of photometric reagents is known for the determination of cobalt. However, the studies aiming to find and investigate new photometric reagents with different functional groups are still going on. In this respect, a very promising reagent is o-hydroxythiophenols, which contains one hydroxyl and one sulphohydril groups and is a sulfur-containing analogue of mononuclear polyphenols with one oxygen atoms replaced with sulfur atoms. The real work is devoted to studying of reaction of a complex formation of Cobalt (II) with o-hydroxythiophenols (HP) in the presence of hydrophobic amines (Am). From HP 2-hydroxythiophenol (HTP) and 4-Nitro-2-hydroxythiophenol (HNTP) were used, in the presence of hydrophobic amines (Am). As hydrophobic amine 3,4-xylidine (o-Xyl) and 2,4-xylidine (m-Xyl) were used.

**The Choice of the Extractant.** For the extraction of complexes we used CHCl<sub>3</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>, isobutanol and isopentanol. The extractivity of the complexes was estimated by the distribution coefficient and recovery. Chloroform, dichloroethane and chlorobenzene appeared to be the best extractants. All the further investigations were carried out with chloroform. The concentration of cobalt in the organic phase was determined with 2-nitroso-1-naphthol by photometric measurements after back extraction, while in the aqueous phase it was determined by the difference. The basicity of Am hardly influences the recovery of cobalt. After a single extraction with chloroform, 96.9-99.2% of cobalt was extracted as an ion associate (Table ).

**Influence of the pH.** The absorbance was found to be maximum in the pH range 1.9-5.5. Hence further analytical investigations were carried out in media of pH 3. Extraction of Co (II) enhanced with the increase in the acidity of the initial solution; the further increase in acidity lead to the gradual decrease of recovery, which was obviously associated with a decrease in the concentration of the ionized form of HP. Probably, it is present in the solution in the non-dissociated state. At  $\text{pH} \geq 7$ , the complexes were hardly extracted, obviously because of the decrease in the degree of Am protonation.

**Influence of Reagent Concentration and Incubation Time.** The optimal conditions for formation and extraction of these compounds are provided by  $1.0 \times 10^{-3}$  M HP and  $1.2 \times 10^{-3}$  M Am. Unlike single-ligand complexes, mixed-ligand complexes of Co(II) with HP and Am were stable in aqueous and organic solvents and did not decompose for two days, or over a month after extraction. The required duration of the phase contact was 10 min.

**Electronic Absorption Spectra.** Neither the metal ion nor the reagent has appreciable absorbance at specified wave-lengths. Hence further studies were carried out at 545-560 nm. The reagent has minimum absorbance at the maximum absorbance of the complex. Hence further absorbance measurements were made at 540 nm. The molar absorptivity of the complex was calculated with Komar method to be  $\epsilon = (2.55-3.12) \times 10^4$  (Table).

**Table: Optical characteristics, precision and accuracy of the spectrophotometric determination of Co(II) with HP and Am**

Compound	$\text{pH}_{\text{max}}$	R, %	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	$\epsilon \cdot 10^{-4}$	$\lg K_{\text{eq}}$	$\lg \beta$	$\lg K_{\text{ex}}$	Working range / $\mu\text{g}/5\text{ml}$
Co-HTP- o-Xyl	3.2-5.5	96.9	545	2.55	8.46	10.72	10.56	0.5-70
Co-HTP-m -Xyl	3.1-5.4	98.5	550	2.77	8.49	10.85	10.58	0.5-80
Co-HNTP- o-Xyl	2.0-4.0	97.9	552	2.90	7.96	9.24	10.61	0.5-85
Co-HNTP-m-Xyl	1.9-3.6	99.2	560	3.12	7.98	9.83	10.65	0.6-80

**Stoichiometry of the Complexes and the Mechanism of Complexation.** Starik-Barbanel relative yield method, equilibrium shift method, crossed lines method and Asmus methods were employed to elucidate the composition of the complex. The results suggest the complex composition of 1:2:2 (Co:HP:Am). The formation of MLC can be presented in the following way. When cobalt ion interact with two molecules of HP, they form doubly-charged anionic complexes, which are extracted with two molecules of protonated Am. Formed ion-association complex between anionic chelates of cobalt (II) with HP and hydrophobic aromatic amines. The stability constant of Co(II)-HP-Am complexes was calculated and found to be  $\lg \beta = 9.24-10.85$  at room temperature. The equilibrium constants describing these processes are shown in Table. The stability constant was determined by crossed lines method. The sizes of equilibrium constant  $K_e$  calculated on a formula  $\lg K_e = \lg D - 2 \lg [\text{AmH}^+]$  were presented in table. Calculation of extent of polymerization of complexes was carried out on the equation. The made calculations showed that mixed-ligand complexes in an organic phase won't be polymerized and are in a monomeric form ( $\gamma=1.05-1.12$ ). Using the Nazarenko method it was found that Co(II) in the complexes was present in the form of  $\text{Co}^{2+}$ . The number of protons replaced by cobalt in one HP molecule appeared to be one.

The disappearance of the pronounced absorption bands in the  $3200-3600 \text{ cm}^{-1}$  with a maximum at  $3460 \text{ cm}^{-1}$  observed in the spectrum of HP, says that the -OH group is involved in the formation of the complex. The observed decrease in the intensity, absorption bands in the area  $2580 \text{ cm}^{-1}$  shows that -SH groups were involved in the formation of coordination bond in the ionized state. Detection of the absorption bands at  $2380 \text{ cm}^{-1}$  indicates the presence of a protonated Am.

**Influence of Interfering Ions.** It can be assumed that large amounts of alkaline ions, alkaline-earth ions,  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ , tartrate, citrate, oxalate and tiron; moderate amounts of Cr(VI), Cr(III), Zn(II) and Cd(II); and small amounts of Mn(II), Sn(II),



Cu(II), Al(III), ascorbic acid and  $\text{SCN}^-$  are tolerable. Ni(II), Fe(II,III), V(IV,V), W(VI), Mo(VI), Ti(IV) and Nb(V) interfere determination of Co(II). However, the interfering effect of some of these ions can be reduced by masking with oxalate, citrate or EDTA.

**Effect of Cobalt(II) Concentration.** The adherence to Beer's law was studied by measuring the absorbance value of the series of solutions containing different concentrations of the metal ion. A linear calibration graph drawn between absorbance and the metal ion concentration indicates that Co ( Co(II) may be determined in the range 0.5-85  $\mu\text{g}/5 \text{ ml}$  (Table). The proposed method compares favourably with the existing ones and offers the advantages of better simplicity, rapidity, sensitivity and selectivity.

**Analytical Applications.** The proposed method under the already established optimum conditions was applied for the determination of Co(II) in various objects.

**Determination of Cobalt (II) in Steel.** A weighed sample of 0.2 g (Steel M 441 (0.012% Co) was dissolved in 20 ml of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1: 1) was oxidized with a few drops of concentrated nitric acid and evaporated twice to vapor  $\text{SO}_3$ . The precipitated salt was dissolved in 20 ml of 15% tartaric acid under heating, the solution was cooled, adjusted with water to 100 ml in a volumetric flask, stirred and filtered. An aliquot of 5 ml was put into a separatory funnel, was added 1 ml of 10% hydroxylamine solution, 1 ml of 3% ascorbic acid and was determined cobalt using the proposed procedures ( $\bar{X} = 0.0125$ ;  $S_r = 0.025$ ).

**Determination of Co (II) in Sewage.** Water and Bottom Sediments 11 taken for analysis of waste water is evaporated to obtain a precipitate, not to boil. The precipitate was dissolved in 5 ml of  $\text{HNO}_3$ , was transferred to a 50 ml flask and diluted to the mark with water {Sewage water: Added =2  $\mu\text{g}$ , Found=2.45  $\mu\text{g}$ , Found in the sample  $\bar{X} \pm t_p S / \sqrt{n} = 0.45 \pm 0.05 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $S_r = 0.07$ ; Bottom sediments: Added =4.3  $\mu\text{g}$ , Found=5.91  $\mu\text{g}$ , Found in the sample  $\bar{X} \pm t_p S / \sqrt{n} = 1.45 \pm 0.05 \mu\text{g}/\text{kg}$ ,  $S_r = 0.04$ }.

## ЭКСТРАКЦИОННОЕ И СОРБИЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РАЗНОЛИГАНДНОГО КОМПЛЕКСА ХРОМА(VI) 2-ГИДРОКСИ-5- БРОМТИОФЕНОЛОМ И АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНАМИ

<sup>1</sup>Магеррамов А.М., <sup>2</sup>Вердизаде Н.А., <sup>3</sup>Гасанова Н.С., <sup>2</sup>Залов А.З., <sup>2</sup>Новрузова Н.А.

<sup>1</sup>Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан

<sup>2</sup>Азербайджанский государственный педагогический университет, г. Баку, Азербайджан

<sup>3</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,

г. Баку, Азербайджан

Zalov1966@mail.ru

Поскольку ионы  $\text{Cr}^{3+}$  и  $\text{Cr}^{6+}$  обладают хромофорными свойствами, в большинстве методов используют реагенты, не содержащие хромофорных групп. Cr (VI) образует с 2-гидрокси-5-бромтиофенолом (ГБТФ) и ароматическими аминами (АА) – *o*-ксилидином (*o*-Ксил) и *m*-ксилидином (*m*-Ксил) разнолигандные комплексы (РЛК).

**Определение знака заряда комплекса.** Заряд комплекса был установлен методом электромиграции ионов и по анионному обмену на анионообменнике ЭДЭ-10 П. При изучении электромиграции данного комплекса, наблюдалось движение окрашенных в оранжевый цвет ионов к положительному полюсу, на основании чего был сделан вывод о том, что окрашенный комплекс является анионом. Электролиз проводили на протяжении 3 час. При определении знака заряда однороднолигандных комплексов методом ионообменной хроматографии анионообменник ЭДЭ-10 П полностью поглощает окрашенную часть раствора. При введении в систему АА наблюдается экстракция анионного комплекса в органическую фазу в виде РЛК. При электролизе растворов РЛК не наблюдалось их

передвижения ни к аноду, ни к катоду даже после длительного пропускания тока, т. е. они электрически нейтральны.

**Восстановлении Cr(VI) до Cr(III).** ГБТФ в кислой среде обладает восстановительными свойствами. Для выяснения того, не меняется ли валентность Cr(VI) при взаимодействии с ГБТФ, проведены две серии опытов. Проводили реакцию с ГБТФ Cr(VI), полученного восстановлением аскорбиновой кислотой, в солянокислом растворе и без применения дополнительных восстановителей. Продукты обеих реакций имели максимумы поглощения при 480 нм. Следовательно, Cr(VI) при образовании комплекса с ГБТФ восстанавливается до Cr(III) самим реагентом.

**Влияние pH.** Нужные значения pH устанавливали ацетатным буферным раствором. Ионную силу растворов ( $\mu = 0.1$ ) создавали добавлением 1.0 М KNO<sub>3</sub>. Образование РЛК протекает при pH 2.2-6.8. Максимальная оптическая плотность соответствует полному переходу хрома в органическую фазу. РЛК Cr(III) экстрагируются в хлороформ в диапазоне pH 3.3-4.9; экстракция уменьшается как при уменьшении, так и при увеличении pH водной фазы. Возрастание степени экстракции в интервале pH 3.3-4.9 можно объяснить существованием протонированного АА. При pH выше 6.8 амины находятся исключительно в свободном состоянии. Поэтому экстракция уменьшается.

**Выбор экстрагента.** Для выяснения возможности экстракции РЛК испытаны неводные растворители: CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Наилучшими экстрагентами оказались CHCl<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CCl<sub>4</sub>. Для экстракции комплексов был использован хлороформ. В оптимальных условиях при однократной экстракции хлороформом извлекается 98.0-98.5% Cr(III) в виде РЛК.

**Влияние концентрации лигандов и времени выдерживания.** Для образования и экстракции РЛК Cr(III) с ГБТФ и АА необходимы следующие концентрации растворов:  $1.12 \cdot 10^{-3}$  М ГБТФ и  $8.8 \cdot 10^{-4}$  М АА. Соблюдение закона Бера наблюдается в интервале концентрации хрома 0.5-22.4 мкг/мл, что позволяет использовать их для фотометрического определения хрома. РЛК устойчивы в водных и органических растворителях и не разлагаются в течение трех суток, а после экстракции – больше месяца. Максимальная оптическая плотность достигается в течение 10 минут.

**Спектры поглощения.** Максимумы в спектре поглощения комплексов Cr(III) - ГБТФ-*o*-Ксил и Cr(III)-ГБТФ-*m*-Ксил находятся при 482 нм ( $\epsilon = 3.6 \times 10^4$ ) и 485 нм ( $\epsilon = 3.7 \times 10^4$ ) соответственно. В присутствии АА резко увеличивается молярный коэффициент поглощения комплекса, батохромно сдвигается полоса поглощения, pH комплексообразования смещается в более кислую область.

**Состав комплексов и механизм комплексообразования.** Молярные соотношения компонентов в молекулах комплексов, устанавливали методами прямой линии, сдвига равновесия и относительного выхода. Состав РЛК соответствует Cr(III):ГБТФ:АА=1:3:3. Комплексообразующим ионом является Cr<sup>3+</sup>. Произведенные расчеты показали, что РЛК в органической фазе не полимеризуются и находятся в мономерной форме ( $\gamma = 1.02-1.06$ )

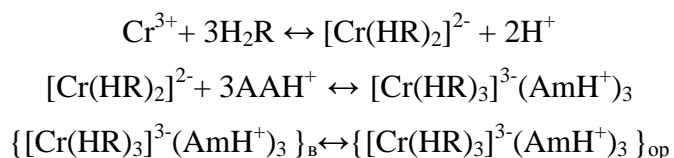
Синтезирован и исследован методами химического анализа, термогравиметрии и ИК-спектроскопии комплекс Cr(III) с ГБТФ и *o*-Ксил.

Исчезновение ярко выраженной полосы при 2580 см<sup>-1</sup>, наблюдаемое в спектре ГБТФ и появление в спектрах комплекса Cr(III)-ГБТФ-АА полос поглощения, которые смещены в сторону меньших частот, означает, что -SH группа участвует в образовании комплекса. Ярко выраженная полоса валентных колебаний -ОН группы в области 3200-3600 см<sup>-1</sup> с максимумом при 3460 см<sup>-1</sup> смещается в область меньших волновых чисел до 3050-3140 см<sup>-1</sup> с одновременным уменьшением интенсивности, что свидетельствует об участии этой группы в образовании координационной связи в ионизированном состоянии. Обнаружение полос поглощения при 2415-2425 см<sup>-1</sup> указывает на наличие протонированного АА.

Термогравиметрическое исследование показало, что термическое разложение РЛК протекает в три стадии: при 50-130°C улетучивается вода, при 320-540°C разлагается *o*-Ксил,

а при 650-670°C- ГБТФ. Конечным продуктом термолитза комплекса является Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Учитывая молярное соотношение компонентов в составе комплексов, комплексообразующую форму центрального иона, мономерность комплексов в органической фазе, а также данные ИК-спектроскопического и химического анализа, можно предположить, что Cr(III) с ГБТФ и АА образует РЛК. Учитывая состояние реагента в растворе и комплексообразующую форму иона Cr (III), образование и экстракции РЛК хрома можно выразить нижеследующими уравнениями:



**Влияние посторонних ионов.** Мешающее влияние Cu(II), Fe(III) и Mn(VII) устраняли тиомочевинной; Ti(IV) - аскорбиновой кислотой, Zr(IV), Nb(V) и Ta(V) - фторид-ионами. Если анализируемый раствор содержит V(V), Mo(VI) и W(VI), то необходимо проводить две экстракции. Экстракцией при pH<1.5 отделяют указанные ионы и последующей экстракцией при pH 3.5 – 6.0 переводят в органическую фазу соединение Cr(III) с ГБТФ.

**Определение хрома в почве.** Навеску, тонко растертую в агатовой ступке (5 г), прокаливали в муфельной печи в течение 3 ч. После охлаждения навеску обрабатывали смесью из 16 мл конц. HF, 5 мл конц. HNO<sub>3</sub> и 15 мл конц. HCl и растворяли в графитовой чашке при 50–600С. С целью удаления избытка фтороводорода трижды добавляли в раствор по 8 мл конц. HNO<sub>3</sub> и выпаривали каждый раз до 5– 6 мл. Затем раствор переводили в мерную колбу емкостью в 100 мл, и объем доводили до метки дистиллированной водой. Отбирали аликвотную часть полученного раствора, переносили в делительную воронку, добавляли 1 М HCl до получения pH 5 и 2.0 мл 0.01 М ГБТФ. После тщательного перемешивания прибавляли 2.2 мл 0.01 М АА. Объем органической фазы доводили до 5 мл хлороформом, а общий объем – до 25 мл дистиллированной водой. Смесью встряхивали 5 мин. После расслаивания фаз светопоглощение экстрактов измеряли на КФК-2 при 490 нм в кювете толщиной 0.5 см. Содержание хрома находили по градуировочному графику. Разработанные методики определения содержания хрома в почве контролировали фотометрическими методами (ФМ) и атомно-абсорбционным методом (ААС).

Результаты предлагаемой методики (2.72×10<sup>-2</sup>%; S<sub>r</sub> =0.039), ААС (2.64×10<sup>-2</sup>%; S<sub>r</sub> =0.041) и ФМ (2.66×10<sup>-2</sup>%; S<sub>r</sub> =0.037) хорошо согласуются между собой.

## POLİBROM TƏRKİBLİ BİTSİKLİK YANMA ZƏİFLƏDİCİLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ XASSƏLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

<sup>1</sup>Şahgəldiyev F.X., <sup>1</sup>Mustafayev M.M., <sup>2</sup>Mustafayev A.M.

<sup>1</sup> Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan

<sup>2</sup> AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan

E-mail: fizuli.shahgeldiyev@inbox.ru

Müasir dövrdə sintetik polimer materialların yanmasını zəiflətmək, odadavamlılıq xassələrini yüksəltmək, modifikasiya yolu ilə fiziki-mexaniki göstəricilərini və bununla da mövcud antipirenların çeşidini artırmaq məqsədilə yeni daha effektiv antipirenların axtarışı davam etdirilir.

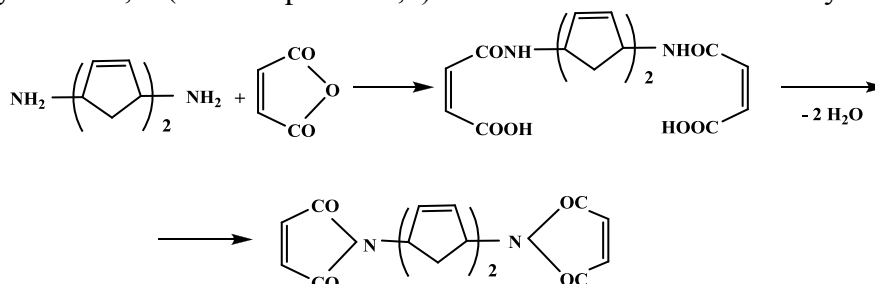
Elmi və patent ədəbiyyatlarının təhlili göstərir ki, halogen tərkibli antipirenların sintezi və istifadəsi aktual olaraq qalır. Heksaxloritsiklopentadien və bir sıra doymamış birləşmələr əsasında Dils-Alder reaksiyası məhsulları xarici praktikada polimer materialları üçün yüksək keyfiyyətli yanma zəiflədiciləri kimi geniş istifadə olunur [1]. Nəzəri və praktiki göstəricilər onu göstərir ki,

xlorüzvi birləşmələrlə müqayisədə bromtərkibli üzvi birləşmələrə maraq daha çoxdur. Belə birləşmələrin tərkibində, adətən, xlor 50%-dən, brom isə 40-50%-dən aşağı olur. O da qeyd olunmalıdır ki, bromtərkibli zəiflədicilər xlorərkibli zəiflədicilərlə müqayisədə 2,5-3,0 dəfə polistirolda, 2 dəfə poliiolefinlərdə və epoksid qətranlarında və təqribən 1,5 dəfə poliefirlərdə daha effektivdir. Digər tərəfdən praktikada geniş miqyasda tərkibində bismut və halogen olan sinergik xassəyə malik qarışıqlar da istifadə olunur  $Sb_2O_3$ .

Polibromtərkibli bitsiklik doymamış bisimidlərin alınması üçün əsas komponentlərdən biri doymamış diaminlər və onlar əsasında bismaleinimidlərdir. Əvvəllər tərəfimizdən doymamış diaminlər oksidləşmə-reduksiya sistemində dördxlorlu titanın iştirakında hidrosilaminlə tsiklopentadienin qarşılıqlı təsiri yolu ilə sintez edilmişdir [2, 3]. Təklif olunan elmi tədqiqat işində tərəfimizdən N,N-(bistsiklopenten-2,7) bismaleinimidin sintezi iki mərhələdə həyata keçirilmişdir.

Birinci mərhələdə 1,9-diaminbistsiklopenten-2,7-nin malein anhidridi ilə qarşılıqlı təsirindən N,N-(bistsiklopenten-2,7) bismalein amin turşusu alınmışdır.

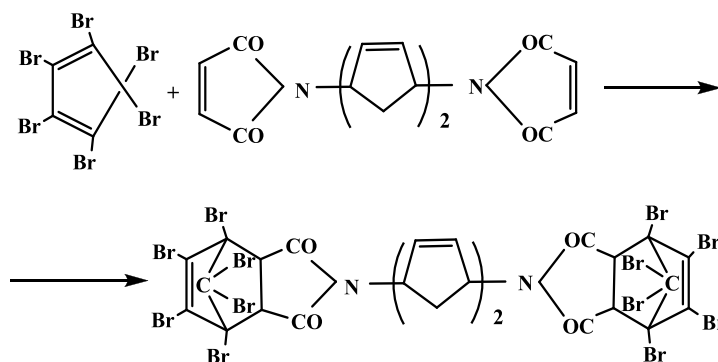
İkinci mərhələdə isə sintez olunmuş N,N-(bistsiklopenten-2,7) bismalein amin turşusunun dehidratasiyası yolu ilə N,N-(bistsiklopenten-2,7) bismaleinimidin sintezi reaksiyası aparılmışdır.



Məlum olmuşdur ki, reaksiya ancaq dehidratasiya edə biləcək reagentin və katalizatorun iştirakı ilə gedir. Aparılan eksperimentlərin nəticələrinə görə, aydın olmuşdur ki, N,N-(bistsiklopenten-2,7) bismaleinimidin alınması üçün prosesin optimal şəraiti (mollarla) : malein anhidridi : sirkə anhidridi : trietilamin : sirkə turşusunun natrium duzu (nikel) : dioksan uyğun olaraq 1 : 2,5 : 2,5 : 1 : 0,05 və 100 ml. Prosesin halqalaşma temperaturu  $55-60^{\circ}C$ , reaksiyanın aparılma vaxtı isə 1 saatdır.

Sintez olunmuş N,N-(bistsiklopenten-2,7) bismaleinimidin quruluşu İQ və NMR-spektroskopiyası ilə təsdiq olunmuşdur. Alınan birləşmənin fərdiliyinə (təmizliyinə) NTX ilə nəzarət edilmişdir.

Polimer materialların fiziki-mexaniki xassələrini yüksəldə biləcək polibrom tərkibli bitsiklik yanma zəiflədicilərinin alınması üçün tərəfimizdən eyni zamanda yeni doymamış polibromtərkibli bitsiklik bisimidlərin N,N-(bistsiklopenten-2,7) bismaleinimidin heksabrom tsiklopentadienlə dien kondensasiyası əsasında qarşılıqlı təsir reaksiyası aparılmışdır.



Sintez olunmuş yeni birləşmənin İQ və NMR-spektroskopiyası göstərilmişdir ki, reaksiya zamanı tsiklopenten nüvəsində olan ikiqat rabitə birləşmənin əmələgəlmə mexanizmində toxunulmamış qalır. Göstərilmişdir ki, polibromtərkibli bitsiklik bisimidlərin N,N-(bistsiklopenten-2,7) bismaleinimidin heksabrom tsiklopentadienlə xlorbenzolda qızdırılması zamanı alınan

adduktun çıxımı 87% təşkil edir.

Tərəfimizdən sintez olunmuş polibromtərkibli bitsiklik birləşmələr aşağı sıxlıqlı və orta təzyiqli polietilen üçün antipiren kimi sınaqdan keçirilmişdir. Polymer materialların odadavamlılığı üfiqi yerləşdirilmiş nümunələrdə alovun yayılması metodu ilə qiymətləndirilmişdir.

Yerinə yetirilən təcrübələrin nəticələri onu deməyə əsas verir ki, bromüzvi antipirenlərlə  $Sb_2O_3$ -nün birgə istifadəsi zamanı bromüzvi antipirenlərin effektivliyi daha da yüksəlir. Br : Sb = 3 : 1 (b q-ekv) nisbətində olan kompozisiyaların odadavamlılığı maksimum olur.

## ƏDƏBİYYAT

1. Кодолов В.И. Замедлители горения полимерных материалов. М. Химия, 1980, с. 78-79.

2. Mustafayev A.M., Hüseynov İ.Ə., Ramazanov E.Ə., İsmayılova R.İ., Şahgəldiyev F.X. Bromtərkibli doymamış poliefirlərin sintezi və xassələri. //”Ekologiya və həyat fəaliyyətinin mühafizəsi” üzrə VIII ənənəvi Beynəlxalq elmi konfransın materialları. Sumqayıt, 2014, s. 98-102.

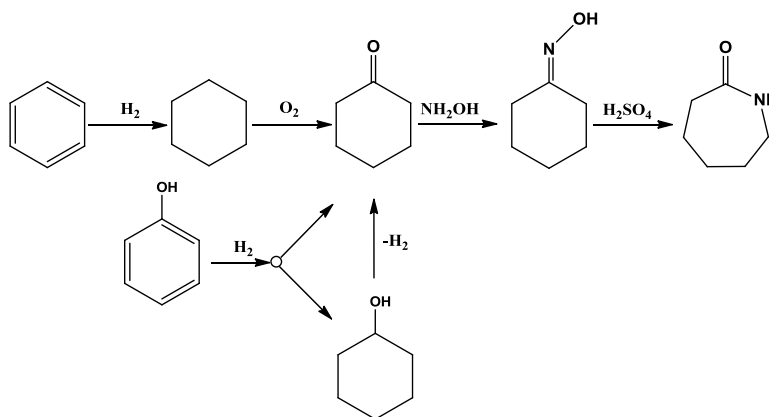
3. Шахгелдиев Ф.Х., Мустафаев М.М., Исмаилова Р.И., Мустафаев А.М. Ненасыщенные циклические amino-эпоксидные смолы, синтез и свойства //Материалы Международной научно-практической конф., посвященной 1150-летию Абу Бакра Мухаммада ибн Закария Рази. Душанба, 27-28 мая 2015, с. 156-157.

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ПРОИЗВОДСТВА КАПРОЛАКТАМА: ПРОБЛЕМЫ, ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРАКТИЧЕСКИЕ ВЗГЛЯДЫ

Дахнави Э.М.

Национальный исследовательский Томский государственный университет,  
г. Томск, Россия  
dahnavi@rambler.ru

Современное производство капролактама является многотоннажным (6.881 млн тонн по данным 2016 г.) и многостадийным процессом, который базируется на промежуточном образовании циклогексанона из циклогексана или фенола, с его дальнейшим оксимированием и перегруппировкой получаемого оксима в капролактама (**Asahi Process**) [1]:



Доля использования бензольного сырья в производстве капролактама составляет около 78 %, фенольного – 19 %, остальное приходится на толуол. В настоящее время около 95 % мирового производства капролактама базируется на классической технологии - **Asahi Process**, а менее 5 % - на технологии прямого синтеза циклогексаноноксида из циклогексана фотонитрозированием (**Toray Process**) и на технологии прямого синтеза из толуола

последовательными реакциями окисления, восстановления и нитрозирования (**SNIA – Viscosa Process**).

Практически все мировые лидеры по производству капролактама, такие как, BASF (с долей мирового производства 11.5 %), Sinopec (10.6 %), Fibrant (10.1 %), Shandong Nail (5.8 %), CPDC (5.8 %), Honeywell (5.8 %) и ряд других испытывают трудности в кардинальном изменении используемых ими технологий. Несмотря на некоторые достижения в области усовершенствования, производство капролактама все еще остается очень энергоемким с высокими расходными нормами сырья и с образованием большого количества побочных и сопутствующих продуктов. Некоторые производства находятся на грани остановки по причине несовершенства используемой технологии и нерентабельности производства, а существуют, благодаря собственной переработке капролактама в более маржинальный продукт – искусственное волокно.

Один из лицензиаров технологии капролактама – компания DSM (Голландия) – декларирует разработку революционной технологии под названием **Altam process**. Новая технология разработана совместно с компаниями DuPont и Shell, она полностью отличается от традиционного способа, так как основана на использование доступного и относительно дешевого вида сырья, включающего бутадиен, CO, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>. **Altam process** находится на завершающей стадии разработки и, по мнению специалистов, может стать доминирующим мировым технологическим процессом получения капролактама.

Анализ патентной литературы и других открытых источников информации за последних 20 лет показал, что интерес к развитию производства капролактама в основном связан с необходимостью повышения эффективности ключевой стадии, а именно, процесса окисления циклогексана. Наибольшее количество найденных документов приходится на заявки/патенты Китая, США, Японии, России, а также на международные заявки. Несмотря на отлаженную технологию и длительный опыт эксплуатации, эффективность превращения циклогексана в промежуточный продукт капролактама – циклогексанон – остается низкой. Стадия окисления циклогексана характеризуется наибольшими энергозатратами из-за низкой конверсии – 4 ÷ 6% и необходимости рецикла циклогексана, а также образованием большого количества побочных продуктов (селективность – 75 ÷ 85%).

В работе приводятся сведения о крупных мировых производителях капролактама, сравнительные показатели существующих технологий, результаты усовершенствования отдельных стадий, преимущественно по стадиям окисления циклогексана и выделения циклогексанона из оксидата. Более подробно рассказывается о существующих проблемах и о потенциале улучшения производственных показателей на примере конкретного производства.

Особое место в данной работе уделено обсуждению результатов лабораторных исследований и вопросам селективного окисления циклогексана в присутствии различных каталитических систем, моделирования и масштабирования ключевых стадий, а также показаны пути достижения высоких показателей производства капролактама.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Евразийский химический рынок. Международный деловой журнал № 154 (07), 2017.

# НОВЫЕ ТИПЫ ПОЛИДЕНТАТНЫХ ЛИГАНДОВ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ, СОДЕРЖАЩИХ ФЕНИЛКАРБАМАТНЫЕ И АМИДОФОСФАТНЫЕ ГРУППИРОВКИ

<sup>1</sup>Гатаулина А.Р., <sup>1</sup>Кутырева М.П., <sup>1</sup>Хасанова Э.М., <sup>2</sup>Кутырев Г.А., <sup>2</sup>Максимов А.Ф.,  
<sup>1</sup>Улахович Н.А.

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет,  
Химический институт им. А.М.Бутлерова, г. Казань, Россия

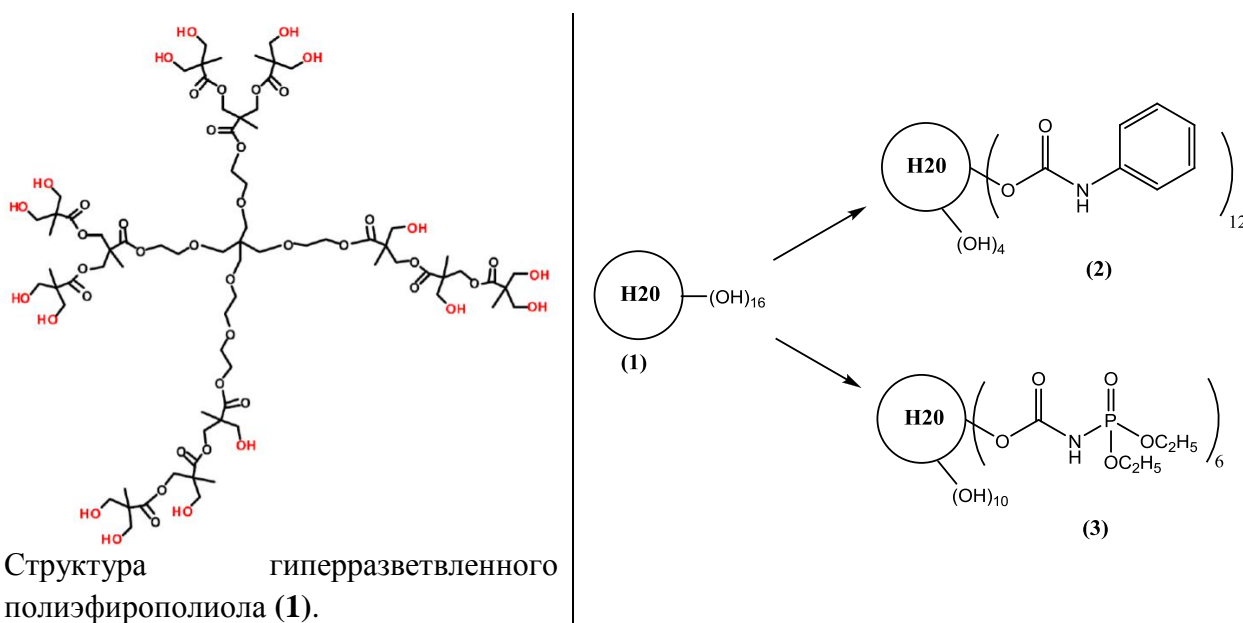
<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет,

г. Казань, Россия

E-mail: agatauli@gmail.com

Создание и исследование структур сложных гиперразветвлённых синтетических полимеров обусловлено особыми перспективами их применения в медицине, фармации, биотехнологии. Карбаматные и амидофосфатные препараты используют в качестве промежуточных продуктов для синтеза гербицидов, фунгицидов и различных природных и синтетических биологически активных веществ. Модификация карбаматными и амидофосфатными фрагментами гиперразветвленных полиэфирополиолов (1) позволит расширить сферу их применения.

Реакцией замещения гидроксильных групп на фенилкарбаматные и амидофосфатные группы синтезированы гиперразветвленные полиэфирополи(N-фенилкарбамат) (2) и полиэфирополиамидофосфат (3).



Структуры синтезированных соединений (2, 3) исследованы рядом физико-химических методов: ЯМР <sup>1</sup>H-, ИК-, УФ-вид спектроскопии. По данным ЯМР <sup>1</sup>H-спектроскопии степень функционализации составила 75% для соединения (2) и 37.5% – (3). Гиперразветвленные полидентатные полиэфирополи(N-фенилкарбамат) (2) и полиэфирополиамидофосфат (3) использованы для синтеза новых металлополимерных комплексов с ионами 3d-металлов. Оценены параметры комплексообразования фенилкарбаматных и амидофосфатных производных гиперразветвленного полиэфирополиола с ионами Cu(II).

## АДДУКТЫ ГЕМДИХЛОРВИНИЛЦИКЛОПРОПАНОВ С ТИОЛАМИ В КАЧЕСТВЕ АКТИВНЫХ ДОБАВОК К БУТАДИЕН–СТИРОЛЬНОМУ КАУЧУКУ

Рамазанов Г.А., Гулиев Т.Д., Абушова З.Б., Ахмедов Э.Н.

Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, Азербайджан

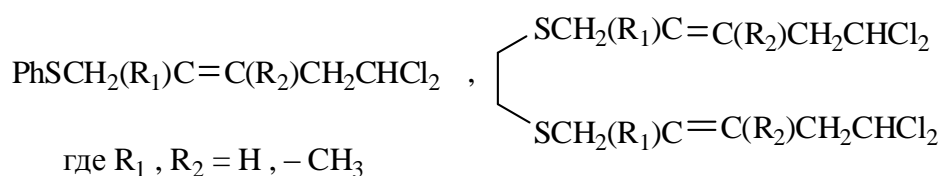
Бутадиен-стирольный каучук, благодаря доступности и дешевизне исходных компонентов для его производства, а также хорошим рабочим свойствам, и сегодня остается ценнейшим продуктом среди синтетических эластомеров.

Бутадиен-стирольный каучук, хотя и обладает улучшенными физико-механическими свойствами, тем не менее, он не удовлетворяет сегодняшним требованиям, предъявляемым к резинам, изготовленным на его базе. Следовательно, требуется модификация его с различными низко- и высокомолекулярными соединениями или же олигомерами, содержащими в своем составе функционально-активные, т.е. реакционно-способные группы.

Следует подчеркнуть, что процесс подвулканизации резиновых смесей является одним из основных явлений, препятствующих нормальному производству резинотехнических изделий. Обычно для подавления скорости преждевременной вулканизации в резиновую композицию добавляют специальные вещества из класса органических соединений – так называемые замедлители подвулканизации. Имея в своем составе различные функциональные группы и атомы хлора и серы и, учитывая протекание процесса вулканизации по радикальному механизму, в качестве замедлителя мы использовали моно- и бис-аддукты 1,1-дихлор-2-винилциклопропана с тиофенолом и этандитиолом соответственно.

Пути влияния этих веществ на скорость присоединения серы по двойным связям каучука могут быть различными, однако действие всех замедлителей преждевременной вулканизации сводится к уменьшению скорости присоединения серы (подавлению радикальных реакций при температуре переработки, что имеет место при взаимодействии образующихся в процессе радикалов с атомом серы, ускорителя или полимера). С повышением температуры действие используемого вещества, как замедлителя преждевременной вулканизации, уменьшается.

Испытанию подвергались соединения общей формулы:



Аддукты с вышеприведенными структурами получали взаимодействием 1,1-дихлор-2-винил-(I), -2-метил-2-винил-(II) и -2-метил-2-изопропенил-(III) циклопропанов с тиофенолом и этандитиолом в присутствии ДАК при температуре 80 °С в течение 3 часов.

Вулканизацию каучук-модификаторных композиций, полученных путём смешения на вальцах бутадиен-стирольного каучука, соответствующих ингредиентов и взятых аддуктов осуществляли при 143 °С в течение 40,60 и 80 минут при давлении пресса не менее 12.0 МПа.

Эксперименты показали, что при введении в состав резиновых композиций до 5.0 масс.ч. аддукта, время подвулканизации возрастает с 25 до 44 мин. При этом оптимальное время вулканизации уменьшается с 60 до 15-20 мин, улучшаются также физико-механические показатели вулканизатов. Оптимальное количество замедлителя составляет 3.0



масс.ч. на 100 масс.ч. БСК. Дальнейшее увеличение количества замедлителя не приводит к существенному изменению прочностных показателей. Процесс сопровождается либо ингибированием, (преждевременной подвулканизацией), либо сшивкой под действием аддуктов.

Из данных таблицы 5.5 видно, что физико-механические показатели резин при оптимальном количестве модифицированного соединения возрастают на 30-40%, а относительное удлинение увеличивается в 1.17-1.20 раза, по сравнению со свойствами резин, изготовленных без участия модификаторов. К тому же изготовленная резиновая смесь имеет высокую стойкость к тепловому старению. Так, коэффициент сопротивления тепловому старению возрастает по пределу прочности от 0.61 до 0.93, по относительному удлинению от 0.73 до 0.91 по сравнению с композицией на основе только бутадиен-стирольного каучука.

Замедленное действие аддуктов связано, вероятно, с присутствием в их молекулах атомов S и Cl. Наличие же непредельных связей улучшает физико-механические показатели из-за участия их в процессах сшивки эластомера.

## II BÖLMƏ

### MONOMERLƏRİN VƏ POLİMERLƏRİN SİNTEZİNDƏ KATALİTİK PROSESLƏR

#### CARBON DIOXIDE UTILIZATION BY THE REACTION OF ALKYLENE OXIDE TO ALKYLENE CARBONATES IN THE PRESENCE OF THE NEW ZINC PHENOLATE CATALYSTS

**Nasirli E.F., Ibrahimova M.J., Rafiyeva S.R., Tagiyeva A.M., Mamedov M.Kh., Nasirov F.A.**  
*Institute of Petrochemical Processes of ANAS, Baku, Azerbaijan*

Carbon dioxide is one of the gases in our atmosphere, which is uniformly distributed over the earth's surface at a concentration of about 400 ppm. Most commercial carbon dioxide is recovered as a by-product of other processes, such as the production of ethanol by fermentation and the manufacture of ammonia. Carbon dioxide is released into our atmosphere when carbon-containing fossil fuels such as oil, natural gas, and coal are burned in air. As a result of the tremendous worldwide consumption of such fossil fuels, the amount of CO<sub>2</sub> in the atmosphere has increased over the past century, and is now rising at a rate of about 2 ppm per year. Major changes in global climate could result from a continued increase in CO<sub>2</sub> concentration.

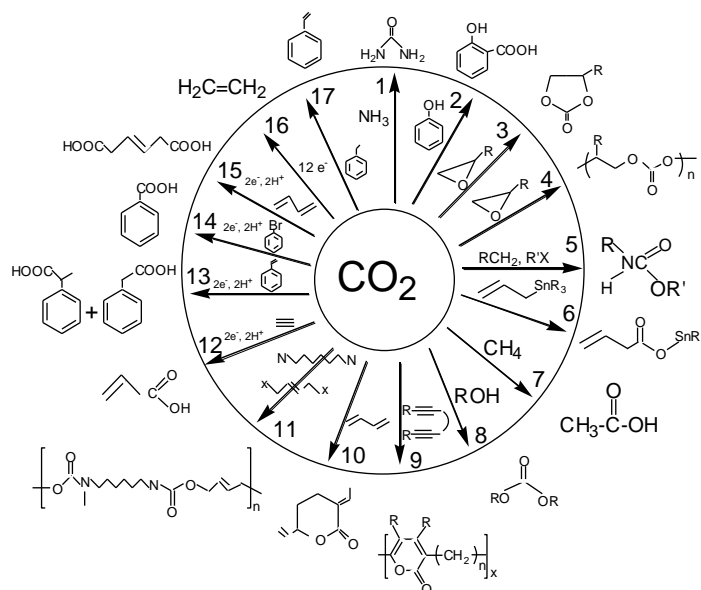
Taking such environmental considerations into account, the chemical utilization of excess CO<sub>2</sub> is an important topic. Carbon dioxide is considered to be a renewable source of carbon but conversely, it is inert (CO<sub>2</sub> is the most stable form of oxidized carbon compounds) and hard to activate. To overcome the high energy barrier, the electrophilicity of the carbonyl carbon should be enhanced and the electron density on the catalyst should also be increased. In order to use carbon dioxide in a more benign and practical manner, efficient transformations with less activated substrates under mild conditions must be developed. Obviously, reactions of CO<sub>2</sub> that require a high energy input are not benign because in general this energy leads also to formation of CO<sub>2</sub>. The utilization of carbon dioxide as a source of carbon in synthetic chemistry has been a practice exploited at the industrial level since the second half of the 20<sup>th</sup> century for the synthesis of urea and salicylic acid. CO<sub>2</sub> has also long been used for making inorganic carbonates and pigments. A renewed interest in the industrial utilization of CO<sub>2</sub> as a source of carbon arose after the 1973 oil crisis.

Carbon dioxide reacts with hydrogen, alcohols, acetals, methanol, epoxides, amines, carbon-carbon unsaturated compounds, and other reagents in supercritical carbon dioxide or in other solvents in the presence of catalysts. The products of these reactions are formic acid, formic acid esters, formamides, dimethyl carbonate, alkylene carbonates, carbamic acid esters, lactones, carboxylic acids, cyclic carbonate, polycarbonate (bisphenol-based engineering polymer), aliphatic polycarbonates, and other compounds (Scheme).

One of the more successful processes for CO<sub>2</sub> utilization for material synthesis is the catalytic production of cyclic carbonates and polycarbonates from epoxides, which has also been industrialized. Incorporation of CO<sub>2</sub> into carbonates is a potentially significant transformation for the decrease of carbon dioxide level in the atmosphere.

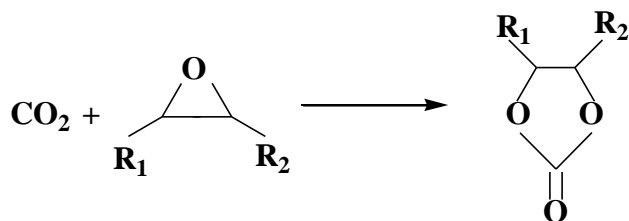
Synthesis of cyclic carbonate has been commercialized and is industrially important; example of industrial important carbonates: dimethyl carbonate (DMC), diphenyl carbonate (DPC), ethylene carbonate (EC) and propylene carbonate (PC). Cyclic carbonates can be used as electrolytes in lithium ion batteries. Five- and six membered cyclic carbonates are excellent aprotic polar solvents which are used extensively as intermediates in the production of fine chemicals such as plastics, and pharmaceutical materials. Furthermore, cyclic carbonates are important raw

materials for polyurethane synthesis, and as alternatives to phosgene or dimethyl sulphate for methylation reactions.



The production of five-membered cyclic carbonates from CO<sub>2</sub> has been industrialized since the 1950s. The history of coupling CO<sub>2</sub> with epoxide has been known since 1969 when Inoue et al. combined ZnEt<sub>2</sub>, water, CO<sub>2</sub>, and propylene oxide (PO) to yield a small quantity of polymeric material. The subsequent investigations in this area were frequently frustrated by low catalytic activities and competitive formation of polycarbonates and/or undesired by-products, such as high degrees of ether linkages in the polymer chains. Furthermore, many systems that show polymer formation with the cyclohexene oxide (CHO)/CO<sub>2</sub> system, only yield cyclic carbonate or show no conversion at all with PO/CO<sub>2</sub> as monomers. A wide range of catalysts have been explored for the generation of cyclic carbonates using CO<sub>2</sub>. The most effective of these were found to be organometallic and salen complexes, metal oxides, alkali metal salts, supported phase catalysts, phosphines, quaternary onium salts, ionic liquids and metal organic frameworks.

Many new methodologies for cyclic carbonate synthesis from CO<sub>2</sub>/epoxide coupling have been developed. In particular, the fixation of the CO<sub>2</sub> by different metal based ligands. The two most active catalyst families are based on the series of bis(salicylaldiminato)-metal complexes and tetra-dentate metal complexes. Catalysis based on (salen)-metal complexes have seen significant progress. Salen-metal catalysts originally evolved from the metal porphyrinate catalysts. They have measured one of the highest TOFs for homogeneous metal based catalysts. In particular, a TOF of 100-5000 mol AK/mol Cat•hour were observed.



The recent challenges in cyclic carbonate synthesis have focused on limiting the use of inorganic catalysts or replacing them with new, environmentally benign free metal media in a view to develop green chemical synthesis. In addition, the organocatalytic reactions can be carried out under air and the catalysts are usually inexpensive and stable.

In the present work, the coupling reactions of carbon dioxide with epoxides to produce five-membered cyclic carbonates (ethylene, propylene, 1-hexene, cyclohexene, styrene, etc, carbonates) were efficiently catalyzed by Zn-phenolates. These catalytic systems were found to be efficient catalysts without any co-catalyst for the coupling reactions of CO<sub>2</sub> with neat epoxides. At

conditions:  $P_{\text{CO}_2}=1,0-10,0$  MPa;  $T = 20-120^\circ\text{C}$ ;  $\tau = 30-120$  min and the concentration of Zn-phenolate  $[\text{Zn}] = 0,5 \cdot 10^{-3}-1,0 \cdot 10^{-3}$  mol/l the activity and productivity of these catalysts were: 92-99% of conversion (with stereospecificity of 95-99%) and  $\text{TOF} = 600-3000$  mol AK/mol Cat $\cdot$ hour, respectively.

The Zn-phenolate catalytic systems were also applicable to other terminal epoxides with good yield of cyclic carbonates. The work reported has the potential to improve the catalytic efficiency and reduce cost of products for larger applications.

## SELECTIVE OXIDATION OF CO IN THE PRESENCE OF OLEFINS OVER AG/SIO<sub>2</sub> CATALYSTS

<sup>1</sup>Mamontov G.V., <sup>1</sup>Grabchenko M.V., <sup>1</sup>Litvyakova N.N., <sup>1</sup>Gorbunova A.S.,  
<sup>1</sup>Dutov V.V., <sup>2</sup>Zaikovskii V.I., <sup>1</sup>Vodyankina O.V.

<sup>1</sup> Tomsk State University, 36, Lenin ave., 634050, Tomsk, Russia;

<sup>2</sup>Boreskov Institute of Catalysis, 5, Lavrentieva ave., 630090 Novosibirsk, Russia  
 e-mail: vodyankina\_o@mail.ru

Carbon monoxide is a poison for many chemical processes, catalysts, fuel cells, etc. The presence of CO in the atmosphere is also harmful for people. Purification of the reagents, crude products (hydrogen, propylene, etc.) from CO is an urgent problem for industry and makes scientists find new sorbents and catalysts. Pd catalysts are promising for low-temperature CO oxidation; however, they have low selectivity and poor resistance to moisture. The heat, released during exothermic conversion of CO into CO<sub>2</sub>, leads to increase of the temperature in the catalyst bed in real reactor, which also decreases the selectivity. Thus, only a catalyst providing conditions for CO oxidation at temperatures far from the one for propylene oxidation may be used for industrial purification of olefins from CO. The present work is devoted to design of Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts for selective oxidation of CO in the presence of propylene under wet conditions. Series of Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts were prepared by the impregnation of silica with aqueous solutions of silver nitrates with addition of nitrates of transition metals as modifiers. The catalysts were studied by low-temperature N<sub>2</sub> adsorption, XRD, TEM HR, TPR and TPO, UV-vis spectroscopy and tested in oxidation of CO, propylene, and CO-propylene mixtures. It was shown that the CO oxidation took place over small silver particles (<5 nm, Fig. 1a) starting from 30 °C with a total CO conversion at 70-115 °C (depending on CO concentration, moisture, Ag loading in the catalyst). Propylene oxidation took place at temperatures above 130 °C (Fig. 1b). It allowed selectively oxidizing CO in the presence of propylene at 50-115 °C under wet conditions. Also, it was shown that Ag/SiO<sub>2</sub> catalysts were stable during 24 h oxidation of CO under wet conditions (moisture > 50 %).

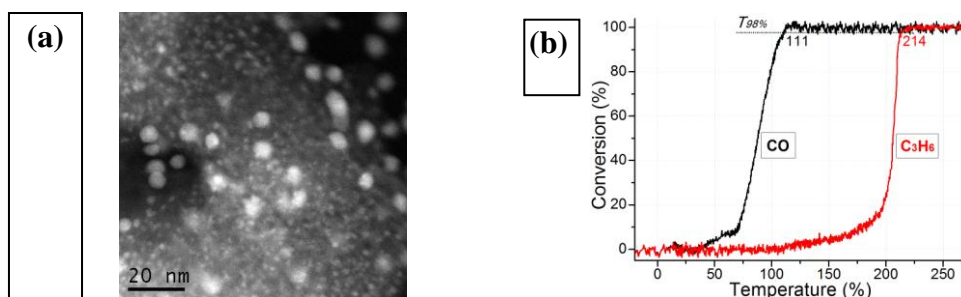


Fig. 1. STEM image of Ag/SiO<sub>2</sub> catalyst (a) and activity in CO and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> oxidation: 1.2 % CO, 1.2 % C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>, 10.5 % O<sub>2</sub>, 86.5 % N<sub>2</sub>, moisture of 100 %, 6000 h<sup>-1</sup> (b)

Thus, the Ag/SiO<sub>2</sub> are promising catalysts for purification of hydrocarbons from CO. Optimisation of the catalyst structure, moulding conditions, loading of silver is necessary to be used for real industrial applications.

# İON MAYE TIPLİ POLİMER-KOMPOZİT KATALİTİK SİSTEMLƏRİN İŞTİRAKI İLƏ ALINAN (OLİQO)ALKİLTLƏRİN MOLEKULYAR GÖSTƏRİCİLƏRİ

<sup>1</sup>Əliyeva R.V., <sup>1</sup>Məmmədova Y.M., <sup>2</sup>Bektaş N.R., <sup>1</sup>Bağirova Ş.R., <sup>1</sup>Qarayeva E.M.

AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,

Bakı ş., Azərbaycan

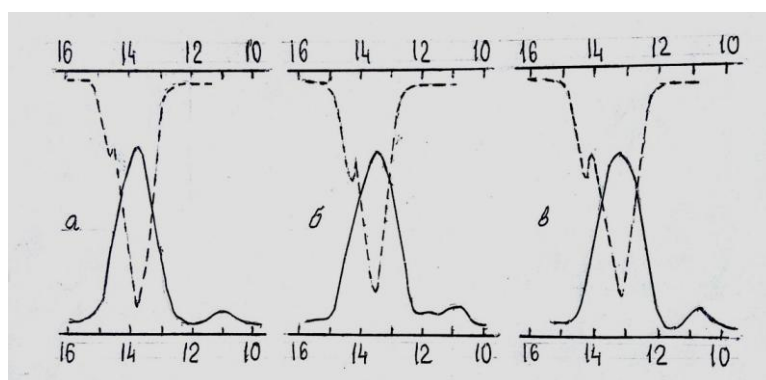
AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan

alreyhan@yahoo.com

Son illərdə ion mayeləri müxtəlif neft-kimya prosesləri üçün ekoloji əlverişli həlledicilər, katalizatorlar, mühitlər və s. kimi geniş tədqiq olunur. İon mayeləri bir çox maddələr ilə birgə istifadə oluna bilər və resirkulyasiya olunmaq imkanına malikdirlər. İon mayelərinin unikal xassələrindən biri onların bir sıra (birgə) polimerlər ilə uyğunluq xüsusiyyətlərinin olmasıdır.

Təqdim olunan məruzə, ion maye tipli polimer-kompozit katalitik sistemlərin iştirakı ilə (oligo) alkilaromatik məhsulların sintezinə və molekulyar xassələrinin araşdırılmasına həsr olunmuşdur. Alkillaşmış ilkin komponentlər kimi benzol, toluol, ksilol və neft fraksiyaları, alkillaşdırıcı kimi isə müxtəlif olefinlərdən, o cümlədən heksen-1, okten-1, desen-1-dən istifadə olunmuşdur. İon mayeləri müxtəlif aminhidroksidlərin  $AlCl_3$  ilə qarşılıqlı təsirdən alınmış, həm sərbəst, həm də polimer səthlərə çəkilmiş formada istifadə olunmuşdur. Polimer səthlər kimi tərkibində Zn-, Ti- və Cu-saxlayan polietilen (nano) kompozitlərindən istifadə olunmuşdur.

Reaksiya məhsullarının (RM) molekulyar göstəriciləri eksklüzion xromatoqrafiya vasitəsilə gel-maye xromatoqramında təyin edilmişdir (şəkil 1).



Şəkil 1. o-Ksilolun heksen-1 (a) və okten-1 (b və b') ilə (oligo)alkillaşmasından alınan məhsulların xromatoqramları - detektorlar: refraktometr (düz xəst), UF-spektrofotometr ( $\lambda=254$  nm) (qırıq xəst).

Xromatoqramlara əsasən RM-nin tərkibindəki alkillaşmış aromatik karbohidrogenin miqdarına müvafiq alkillaşma dərəcəsi müəyyən edilmişdir. Oligoalkilatların orta molekulyar kütləsinə əsasən onların aromatik karbohidrogen molekullarına görə orta ədədi funksionallığı (fn) təyin edilmişdir. Alınmış reaksiya məhsullarının əsasən ucları aromatik həlqələrlə qapanmış dimerdən tetramerədək,  $Ar-(O)_{n-}Ar$  tipli oligomer zəncirlərindən ibarət olduğu müəyyən edilmişdir. Aromatik qruplara görə orta ədədi funksionallığın  $fn=2$ -dən aşağı olması reaksiya məhsullarının tərkibində göstərilən tip oligoalkilatdan başqa orta ədədi funksionallığı  $fn=1$ -ə bərabər olan və tri-, tetra- və pentamerdən ibarət yan zəncirə malik  $Ar-(O)_{n}$  tipli alkillaşmış makromolekullardan ibarət fraksiyaların da olduğu müəyyən edilmişdir.

Beləliklə, ion mayelərinin və onların müxtəlif (birgə)polimer (nanometal)kompozitlərinin səthlərinə çəkilmiş formalarının aromatik karbohidrogenlərin (və həmçinin aromatik karbohidrogenlər ilə zəngin olan neft fraksiyalarının) olefinlər ilə (oligo)alkillaşması üçün səmərəli, təkrar istifadə oluna bilən katalitik sistemlər olduğu müəyyən edilmiş və gələcək perspektivlər araşdırılmışdır.

# SİRKONİL NAFTENATLAR ƏSASINDA KOMPLEKS KATALİTİK SİSTEMLƏRİN İŞTİRAKINDA ETİLENİN XƏTTİ $\alpha$ -OLEFİNLƏRƏ OLİQOMERLƏŞMƏSİ

**Xanmətov Ə.Ə., Hacıyeva K.Ş., Xamiyev M.C., Əliyeva R.V.**

*AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft Kimya Prosesləri İnstitutu,*

*Bakı ş., Azərbaycan*

*h.kama91@mail.ru*

Xətti  $\alpha$ -olefinlər, əsasən, buten-1, heksen-1, okten-1 və onların qarışıqları orta və aşağı sıxlığa malik müxtəlif markalı polietilenlərin alınmasında geniş istifadə olunur [1]. Xətti  $\alpha$ -olefinlərin alınmasının ən əlverişli üsulu prosesi yumşaq şəraitdə həyata keçirməyə imkan verən metal kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsidir.

Tədqim olunan məruzədə təbii neft turşuları əsasında alınmış sirkonil naftenatlardan və alkilalüminiumxloridlərdən ibarət kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin oliqomerləşməsi yolu ilə xətti  $\alpha$ -olefinlərin alınması prosesinin tədqiqi zamanı alınmış nəticələr verilmişdir. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sirkonil naftenatlardan və  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ -dən ibarət katalitik sistemlər aromatik və alifatik həlledicilərdə 50-150 °C temperatur intervalında və katalizator komponentlərinin Zr:Al=1:(5-50) molyar nisbətində etilenin oliqomerləşmə prosesində yüksək katalitik aktivlik nümayiş etdirirlər və bu zaman alınan etilenin oliqomer məhsulu əsasən xətti  $\alpha$ -olefinlərdən ibarətdir.

Təbii naften turşularının müxtəlif fraksiyaları əsasında alınmış sirkonil naftenatlardan və  $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$ -dən ibarət katalitik sistemlərin aktivliyinə və etilenin oliqomer məhsulun (molekul kütlə paylanmasına (MKP) və struktur quruluş tərkibinə prosesin aparılma temperaturunun, həlledicinin və modifikatorun təbiətinin, reaktorda etilenin təzyiqinin, katalizator komponentlərinin molyar nisbətinin və başqa faktorların təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, oliqomer məhsulun tərkibi və katalizatorun aktivliyi katalizator komponentlərinin molyar nisbətindən xeyli dərəcədə asılıdır. Prosesi katalitik sistem komponentlərinin Zr:Al=1:30 molyar nisbətində, 90°C-də, etilenin 35 atm. təzyiqində, toluol mühitində 30 dəqiqə müddətində apardıqda katalizatorun aktivliyi 6200qr/qrZr×saat təşkil etmişdir. Bu halda alınan oliqomer məhsul 86% C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> və 14 % isə C<sub>20+</sub> olefinlərdən ibarət olmuşdur. Oliqomer məhsulun İQ və NMR spektroskopik üsullarla analizi nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, oliqomer məhsulun C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> fraksiyası əsasən (97-98 %) xətti  $\alpha$ -olefinlərdən ibarətdir. Oliqomerləşmə prosesini katalizator komponentlərinin Zr:Al=1:10 nisbətində, 90°C-də və etilenin 25 atm. təzyiqində apardıqda katalizatorun aktivliyi 2300 qr/qrZr×saat təşkil etmişdir. Prosesi tsikloheksan mühitində etilenin 15 atm. təzyiqində 1 saat müddətində apardıqda katalizatorun aktivliyi 1080 qr/qrZr×saat olmuşdur. Alınan oliqomer məhsulun tərkibində C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> olefinlərin miqdarı 78,5 %, yüksək molekulyar oliqomerlərin (C<sub>10-20+</sub>) miqdarı isə 21,5 % olmuşdur. C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub> fraksiyasının tərkibində  $\alpha$ -olefinlərin miqdarı 97-98 %, C<sub>10</sub>-C<sub>18</sub> fraksiyasında isə 93-95 % təşkil etmişdir. C<sub>20+</sub> və daha yüksək molekulyar oliqomerin tərkibində daxili ikiqat rabitə və viniliden tərkibli olefinlərin olduğu müəyyən edilmişdir.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar nəticəsində etilenin xətti  $\alpha$ -olefinlərə oliqomerləşməsi üçün təbii neft turşuları əsasında alınmış sirkonil naftenat tipli kompleks katalitik sistemlər sintez edilmiş və yüksək aktivliyi aşkarlanmışdır.

*İş Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/25/4-M-48 nömrəli qrantının dəstəyi ilə yerinə yetirilmişdir.*

## ƏDƏBİYYAT

1. Плаксунов Т.К., Белов Г.П., Потапов С.С. Высшие линейные  $\alpha$ -олефины и сополимеры этилена на их основе. Производство и применение. /ИПХФ РАН, Московская обл. г. Черноголовка, 2008. - 292 с.

# YENİ “CALANMIŞ” İON MAYE LİQANDLI N,O-ATOMLARI SAXLAYAN HETEROGENLƏŞDİRİLMİŞ SİR KONİUM KOMPLEKSLƏRİ İŞTİRAKINDA ETİLENİN OLİQOMERLƏŞMƏSİ

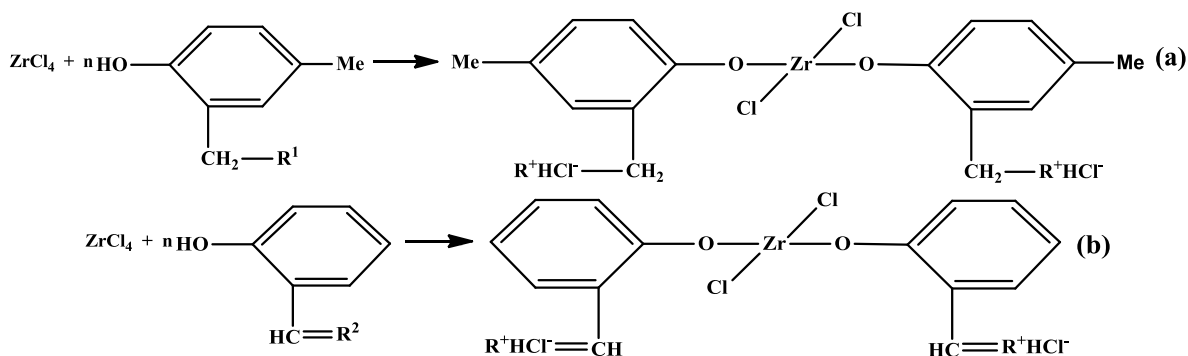
**Əzizov A.H., Xanmətov Ə.Ə., Xamiyev M.C., Əliyeva R.V., İbrahimova M.C.,  
Əliyev B.M., Əhmədbəyova S.F.**

*AMEA akademik Y.H.Məmmədəliyev adına Neft- Kimya Prosesləri İnstitutu,  
Bakı ş., Azərbaycan  
mxamiyev@yahoo.com*

Keçid metal kompleksləri əsasında etilenin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi prosesləri geniş tədqiq olunmuş və bu proseslər üçün çoxlu sayda katalizatorlar mövcuddur. Bu tip komplekslərə nümunə kimi 4-cü qrup keçid metalları əsasında karboksilat, fenoksimin, piridin və s. tərkibində N- və O- atomu saxlayan kompleksləri misal göstərmək olar. Homogen metal kompleks katalizatorların etilenin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi prosesində geniş istifadə olunmasına baxmayaraq, onların müəyyən çatışmazlıqları vardır. Belə ki, bu tip katalizatorları alınan oliqomer məhsuldan ayıraraq təkrar istifadə etmək mümkün deyil. Bundan əlavə, homogen katalizatorların etilenin polimerləşməsi prosesində nisbətən aşağı stabilliyə malik olması, reaksiya məhsulunun katalizator qalıqları ilə çirklənməsi, alınan polimerin morfolojiyasına nəzarətin çətinliyi kimi problemləri mövcuddur. Bu kimi çatışmazlıqları aradan qaldırmaq üçün metallosen katalizatorlar bərk səthlər (SiO<sub>2</sub>, MgCl<sub>2</sub> Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> və s.) və həmçinin polimer materiallar üzərində yerləşdirilir. Homogen katalizatorların heterogenləşdirilməsi qeyd olunan çatışmazlıqları aradan qaldırmağa imkan verir. Bu səbəbdən son zamanlar ion maye mühitində və ya ion mayeləri üzərinə keçirilməklə heterogenləşdirilmiş metal kompleks katalitik sistemlər iştirakında etilenin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi istiqamətində tədqiqatlar aparılmaqdadır.

Təqdim olunan tezisdə imin və aminfenolların ZrCl<sub>4</sub> ilə qarşılıqlı təsirdən tərkibində amin və iminhidroksid əvəzedicilər saxlayan “calanmış” ion maye tipli sirkonium komplekslərinin sintezi və onların iştirakında etilenin oliqomerləşməsi prosesinin tədqiqinin nəticələri verilmişdir.

Sirkonium kompleksləri “in-situ” üsulu ilə inert atmosferdə ZrCl<sub>4</sub> ilə amin və iminfenolların (sxem 1. a və b) müvafiq olaraq 2 ÷ 3 mol nisbətində, 50 – 60<sup>0</sup>C temperaturda, 2 saat müddətində, tetrahidrofuran (THF) mühitində qarşılıqlı təsirdən sintez edilmişdir. ZrCl<sub>4</sub> ilə amin və iminfenolların qarşılıqlı təsirdən ayrılan HCl liqandın azot atomu ilə birləşərək dördlü ammonium duzu əmələ gətirir. Reaksiya nəticəsində çöküntü şəklində ayrılmış sirkonium kompleksləri sadə dekantasiya üsulu ilə həlledicidən ayrılır. Dördlü ammonium duzlarının alınmasını nümunənin İQ spektrində 2536 sm<sup>-1</sup>, 2573 sm<sup>-1</sup>, 2636 sm<sup>-1</sup> valent və 1614 sm<sup>-1</sup> deformasiya rəqslərinə müvafiq udulma zolaqları, <sup>1</sup>H NMR spektrində 10.05 m.h. də kimyəvi sürüşmə siqnallarının olması sübut edir.



Burada n = 2 (SB1, SB3, SB4) və n=3 (SB2), R<sup>1</sup> – piperidinil, morfolil, dietilamin, R<sup>2</sup> - 2,6-di(izopropil) fenilimin radikallarıdır (SB5, n=2).

Sxem 1. “Calanmış” ion maye liqandlı amin (a) və iminfenolların (b) sintezi.

Tərkibində amin və iminhidrokslorid əvəzedicilər saxlayan “calanmış” ion maye liqandlı sirkonium kompleksləri və alkilalüminium üzvi birləşmələr iştirakında etilenin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi proseslərindən alınmış nəticələr aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1. Amin və iminhidrokslorid liqandlı Zr kompleksləri və müxtəlif alüminiumüzvi birləşmələr iştirakında etilenin oliqomerləşməsi və polimerləşməsi

SB	Alüminium üzvi birləşməsi	Həlləddici	Aktivlik, q oliqomer/ q Zr s <sup>-1</sup>	Oliqomer məhsulun paylanması, %			
				C <sub>4</sub>	C <sub>6</sub>	C <sub>8</sub> -C <sub>18</sub>	C <sub>20+</sub>
SB1	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> Cl <sub>3</sub>	Toluol	420	41,3	15,8	35,8	7,1
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	Toluol	1438	15,2	27,1	57,7 (C <sub>8</sub> -25,1, C <sub>10</sub> -17,2)	-
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>	Heptan	378	4,1	10,6	23,1	62,2
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> Al	Toluol	91000	P o l i m e r			
SB2	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>	Heptan		10,4	14,5	22,5	52,6
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	Toluol	850	26,3	28,6	45,1 (C <sub>8</sub> -18,2, C <sub>10</sub> -14,5)	-
SB3	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>	Heptan	385	7,2	12,3	23,5	57,0
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	Toluol	1720	19,8	28,2	48 (C <sub>8</sub> -24,3, C <sub>10</sub> -16,3)	
SB4	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>	Heptan	1250	15,2	40,0	30,8	14,0
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	Toluol	2521	17,8	28,2	54 (C <sub>8</sub> -20,6, C <sub>10</sub> -19,1)	-
SB5	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )AlCl <sub>2</sub>	Heptan	1100	5,6	62,9	25,5	6,0
	(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> AlCl	Toluol	1820	5,6	20,4	74 (C <sub>8</sub> -32,2, C <sub>10</sub> -30,6)	-

Cədvəldən görüldüyü kimi, amin və iminhidrokslorid əvəzedicilər saxlayan “calanmış” ion maye liqandlı sirkonium kompleksləri iştirakında müxtəlif alüminiumüzvi birləşmələrdən istifadə etməklə alınan məhsulun tərkibi həm Zr birləşməsindən həm də götürülmüş alkilalüminium xloridin tərkibindən asılıdır. Birgəkatalizator kimi (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl – dən istifadə etdikdə alınan oliqomer məhsul, əsasən, C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub> olefinlərdən ibarət olur. Reaksiya temperaturundan, etilenin təzyiqindən və Zr/Al molyar nisbətindən asılı olaraq, (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>AlCl iştirakında alınan oliqomer məhsulda C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> fraksiyasının çıxımı 65,9-85,2% intervalında dəyişir. Cədvəldən görüldüyü kimi, aminhidrokslorid liqandları saxlayan SB1, SB2, SB3 və SB4 sirkonium kompleksləri iştirakında alınan oliqomer məhsul, əsasən, C<sub>4</sub>-C<sub>10</sub> oliqomer fraksiyasından ibarət olduğu halda, tərkibində iminhidrokslorid liqandları saxlayan komplekslər iştirakında alınan oliqomer məhsul, əsasən, C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> olefinlərdən ibarət olur. Həmçinin cədvəldən görüldüyü kimi, həmkatalizator kimi (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Al iştirakında reaksiya məhsulu xətti quruluşa malik bərk polietiləndən ibarət olub katalizatorun aktivliyi 91 kq polietilen / kq Zr s<sup>-1</sup> saat təşkil edir.

Müəyyən edilmişdir ki, etilenin oliqomerləşmə prosesi aminhidrokslorid liqandlı sirkonium kompleksləri və (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)AlCl<sub>2</sub> – dən ibarət heterogenləşdirilmiş katalitik sistemlər iştirakında alifatik həlləddicilərdə, katalitik sistemin komponentlərinin Al:Zr=(25-30):1 molyar nisbətində, 1,8-5,0 MPa etilen təzyiqində, 90 °C reaksiya temperaturunda apardıqda etilenin oliqomerləşmə məhsulu çevrilmiş etilənə görə 57,5-67,5% çıxımla, özlülük indeksi 62-68, kinematik özlülüyü 100 °C – də 8,70 – 16,2 mm/s<sup>2</sup>, 40 °C – də 78,62 – 240,38 mm/s<sup>2</sup>, alışma temperaturu 198 – 215 °C və donma temperaturu mənfə 12 – 25 °C olan poliolefin yağından ibarətdir. Göstərilmişdir ki, katalitik sistemlərə müxtəlif molyar nisbətlərdə π – elektrodonor modifikatorlarının əlavə edilməsi ilə yağ fraksiyasının çıxımının və özlülük indeksinin müvafiq olaraq 75,6 % - ə və 94 vahidə kimi atmasına nail olmaq olur. Müəyyən edilmişdir ki, alınan polietilen yağlarının M<sub>n</sub> və M<sub>w</sub> müvafiq olaraq 317÷390 və 423÷484 intervalında olub dar, molekul kütlə paylanmasına (M<sub>w</sub>/M<sub>n</sub>=1.17 ÷ 1.37) malikdir. Alınmış yağ fraksiyalarının qrup-struktur tərkibləri öyrənilmiş və müəyyən edilmişdir ki,



makromolekullar şəxəli quruluşa malik olub, 14,8 – 25,9% monotsiklik (4 – 6 üzvlü) naften karbohidrogen fraqmentləri saxlayır.

Sintez olunmuş “calanmış” ion maye liqandlı hetrogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri etilenin  $\alpha$  – olefinlərə və polietilen yağlara oliqomerləşməsi prosesində 10 dəfə təkrar istifadə olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, katalizatorun aktivliyində və alınan oliqomer məhsulun paylanması ciddi dəyişiklik baş vermir.

*İş Azərbaycan Respublikasının Prezidenti yanında Elmin İnkişafı Fondunun EIF-KETPL-2-2015-1(25)-56/25/4-M-48 nömrəli qrantının dəstəyi ilə yerinə yetirilmişdir.*

## **ГЕТЕРОГЕНИЗИРОВАННЫЕ КОБАЛЬТ-, НИКЕЛЬ- И НЕОДИМСОДЕРЖАЩИЕ КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ ГАЗОФАЗНОЙ ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БУТАДИЕНА**

**Тагизаде З.Я., Салманов С.С., Гасанова Г.Н., Тагиева А.М.,  
Рафиева С.Р., Насиров Ф.А.**

*Институт Нефтехимических Процессов НАНА, г. Баку, Азербайджан  
fizuli\_nasirov@yahoo.com*

Известно, что процессы газофазной полимеризации олефинов с использованием гетерогенизированных металлокомплексных катализаторов широко внедрены в промышленности. Но, в процессе газофазной полимеризации диеновых углеводородов аналогичные процессы все еще не применяются. Это прежде всего связано с тем, что остатки гомогенных металлокомплексных каталитических систем, применяемых в промышленности, приводят к окислительным процессам светового и теплового старения и ухудшают качество конечного продукта. Поэтому, требуется тщательная отмывка полимеризата от остатков катализатора. Для устранения этих недостатков известных каталитических систем нужно было разработать или очень высокоактивные каталитические системы и тем самым использовать ничтожно малые количества катализатора, не требующего отмывки, или же такие катализаторы, остатки которых не ухудшали бы свойства целевого полимера.

С 1994-го года в научной литературе встречаются сообщения о газофазной полимеризации бутадиена в присутствии гетерогенизированных на оксидных носителях металлокомплексных каталитических систем на основе углеводородорастворимых соединений кобальта и редкоземельных элементов. Но, эти каталитические системы имеют сложный состав, их приготавливают по специальной методике, они обладают умеренной активностью, поэтому применяют повышенные их дозировки и при этом возникает необходимость в отмывке их остатков от полимера. Поэтому, разработка новых гетерогенизированных на различных носителях металлокомплексных каталитических систем, обладающих высокой каталитической активностью в процессе газофазной полимеризации диеновых углеводородов и не требующих отмывки полимера, является одним из приоритетных направлений современной промышленной химии полимеров.

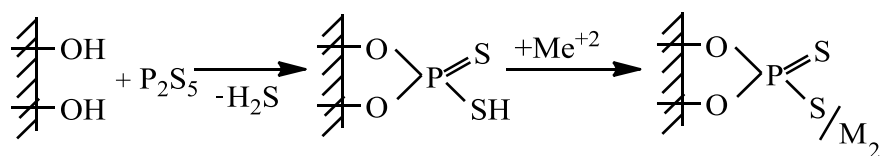
В ИНХП НАНА нами проводятся исследования по гетерогенизации никель, кобальт- и неодимсодержащих каталитических дитиосистем на носителях различных типов. С этой целью нами использованы оксиды металлов ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  и т.д.), цеолиты ( $\text{HAlY}$ ,  $\text{HNaY}$  и т.д.), сажа и т.д. Результаты этих исследований опубликованы в различных научных изданиях и доложены на различных конференциях.

В настоящем докладе приводятся результаты газофазной полимеризации бутадиена на гетерогенизированных на различных наноносителях (нанооксиды алюминия, титана,

кремния, наноцеолитах типа монтмориллонит, халлойсит, HNaY, HLnY и т.д.) никель-, кобальт- и неодимсодержащих катализаторах. Гетерогенизацию проводили по способам:

- 1) Нанесением соединения переходного металла из раствора на наночастицу;
- 2) Нанесением каталитического комплекса, полученного взаимодействием соединения переходного металла, алюминийорганического соединения и бутадиена, на наночастицу;
- 3) Синтезом дитиосоединения на наночастице методом предварительного фосфорирования свободных гидроксильных групп на наночастицах (оксид алюминия-силикагель, наномонтмориллонит, нанохаллойсит, HNaY, HLnY и т.д.) и обмена металлов.

Последний метод гетерогенизации осуществляется по реакции:



(здесь, М – никель, кобальт или неодим).

Результаты исследований показывают, что гетерогенизированные на наночастицах катализаторы обладают несколько раз более высокой активностью в газофазной и жидкофазной полимеризации бутадиена, чем их обычные аналоги. Так, производительность нанокатализаторов достигает 1000-10000 кг полимера/г Me · час, против 100-700 кг полимера/г Me · час в обычных носителях.

Необходимо отметить, что после газофазной полимеризации полученные частицы готового продукта не отмываются и остатки катализатора не только не ухудшают качество конечного продукта, а наоборот, играя роль антиоксиданта предохраняют полимер от тепло- и светового старения.

Еще одним преимуществом газофазной полимеризации бутадиена на нанокатализаторах является возможность осуществления процесса при температурах 20-80°C и низких давлениях – 0,1-2,5 МПа. Все эти преимущества гетерогенизированных нанокатализаторов открывают перспективы для создания промышленных процессов газофазной полимеризации диенов.

## AMİNOHİDROKSİBENZOLLARIN NaOCl İŞTİRAKI İLƏ OKSİDLƏŞMƏ POLİKONDENSLƏŞMƏSİNİN TƏDQIQI

**Əhmədova R.Ə., Məmmədova S.S., Əliyeva D.N., Məmmədov B.Ə.**

*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
ipoma@science.az*

Aromatik polikonyuqə olunmuş əlaqələr saxlayan polifunksional homo- və birgə oliqomerlər, həmçinin onların termoplastlarla, qatranlarla, liflərlə və elastomerlərlə kompozisiyaları sensorlar, dəyişdiricilər və smart materialların yaradılmasında və toxuculuq sənayesində müvəffəqiyyətlə istifadə edilir [1,2]. Bu tip oliqomerlərin yeni nümayəndələrini sintez etmək məqsədi ilə aminohidroksibenzolların (AHB) NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsi həyata keçirilmişdir. Bu reaksiyalar zamanı temperaturun 343-dən 368 K-ə, monomerin qatılığının 1,16 mol/l-dən 1,55 mol/l-ə kimi, həmçinin NaOCl: AHB mol nisbətinin 1.0÷3.0 intervalında artırılması oliqomer məhsulların çıxımının nəzərəcarpacaq dərəcədə yüksəlməsinə səbəb olur (cədvəl 1).

Cədvəl 1. Aminohidroksibenzolların NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsi şəraitinin alınan oliqomerlərin çıxımına təsiri

№	[AHB] <sub>0</sub> mol/l	[NaOCl] <sub>0</sub> mol/l	T, K	T saat	Oliqomerlərin çıxımı, % (uyğun monomer əsasında)		
					3- AHB	2- AHB	4- AHB
1	1.0	1.0	343	4	28.6	37.5	41.6
2	1.0	1.0	353	4	45.7	57.4	66.3
3	1.0	1.0	363	4	60.2	70.8	81.6
4	1.0	1.0	368	4	69.4	78.2	86.8
5	1.0	1.5	363	4	70.8	80.5	88.1
6	1.0	2.0	363	4	75.2	83.8	92.5
7	1.0	3.0	363	4	84.3	88.6	97.8
8	1.0	1.0	363	2	39.5	44.4	50.4
9	1.0	1.0	36,3	3	51.8	63.8	70.8
10	1.0	1.0	363	5	61.7	73.0	82.4

Cədvəldə verilmiş nəticələr əsasında aminohidroksibenzolların oksidləşmə polikondensləşməsinin optimal şəraiti aşağıdakı kimi seçilə bilər: [ AHB ]<sub>0</sub>=1.0 mol/l, [NaOCl]<sub>0</sub>=3 mol/l, T=368 K və T=4 saat.

Molekul-kütlə göstəricilərinin təyini aminohidroksibenzolların NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsində oliqomer məhsulların alındığını göstərir (cədvəl 2).

Element analizlərin nəticələri göstərir ki, oliqomer məhsulların element tərkibi AHB -nin element tərkibinə çox yaxındır və onların tərkibində 14.1÷15.2 hidroksil qrupları vardır.

Sintez olunmuş oliqomerlərin İQ spektrlərində maksimumları 3014, 3168 və 3398 sm<sup>-1</sup> –də olan 3000÷3600 sm<sup>-1</sup> intervalında geniş intensiv pik assosasiya olunmuş hidroksil qruplarının valent rəqslərinə uyğun gəlir. 1217 sm<sup>-1</sup>-də müşahidə olunan udma zolağı da bu qrupların deformasiya rəqslərini xarakterizə edir. Spektrdə 1424, 1509 və 1593 sm<sup>-1</sup> –də meydana çıxan udma zolaqları isə -NH<sub>2</sub> qruplarının valent rəqslərinə, 1360 sm<sup>-1</sup>-də qeydə alınan udma zolağı onların deformasiya rəqslərinə uyğun gəlir. Müxtəlif izomer aminohidroksibenzolların əmələ gətirdiyi oliqomerlərin İQ spektrlərində əsas fərq 688÷860 sm<sup>-1</sup> intervalında mövcud olan udma zolaqlarında müşahidə edilir. Bu udma zolaqları benzol halqalarında C-H əlaqələrinin qeyri-müstəvi deformasiya rəqslərinə xarakterizə edir.

Cədvəl 2. İzomer aminohidroksibenzolların əsasında oliqomerlərin element tərkibləri və molekul-kütlə göstəriciləri (monomer: 1-(4- AHB); 2-(2- AHB) və 3(3- AHB)

№	Miqdarı, %		Molekul kütlə göstəriciləri								
	N	OH	Aşağı molekullu fraksiya			Yüksək molekullu fraksiya			Ümumi		
			$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	Miqdarı, %	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\frac{\overline{M}_w}{\overline{M}_n}$
1	13.12	14.1	700	550	62	6240	4800	1.30	2480	760	3.26
2	12.41	13.8	620	440	67	5950	4600	1.29	1860	500	3.21
3	12.82	15.2	560	420	75	5380	3460	1.55	1680	560	3.0

AHB-nin NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının kinetik ayrılardan və 3 sayılı cədvəldən aydın olur ki, temperaturun 343K-dən 368K-y kimi artması ilə aminofenolların oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyaları nəzərəcarpacaq dərəcədə (4-, 2- və 3- AHB üçün uyğun olaraq 6.1, 7.6 və 12.2 dəfə) sürətlənir. Aminohidroksibenzolların oksidləşmə polikondensləşmə

reaksiyaları həm AHB-nin, həm də natrium hipoxloridin qatılığına görə birinci tərtiblə reallaşır, yəni yekun ikinci tərtibə malik olur:  $W=k[AHB][NaOCl]$

3-, 2- və 4-AHB-nin NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşmə reaksiyalarının aktivləşmə enerjisi müvafiq olaraq 110.2, 99.8 və 94.3 kC/mol təşkil edir.

Bu proseslərin kinetikasının, alınan oliqomerlərin tərkibi quruluşu və molekul-kütlə göstəricilərinin tədqiqindən aydın olur ki, ilkin mərhələdə AHB və NaOCl molekulları arasında aralıq kompleks yaranır və natrium hipoxloridin AHB-nin təsiri ilə parçalanması, sonra isə aminofenoksil radikallarının rezonans formalarının rekombinasiyası baş verir. Bu qayda ilə aminofenoksil radikallarının mezomer formaları müxtəlif variantlarda birləşib dimerlər verir.

Cədvəl 3. Aminohidroksibenzolların NaOCl iştirakı ilə oliqomerləşmə reaksiyalarının sürətinin monomerin və oksidləşdiricinin ilkin qatılıqlarından asılılığı

№	[AHB] <sub>0</sub> mol/l	[NaOCl] <sub>0</sub> mol/l	T, K	W <sub>max</sub> · 10 <sup>4</sup> , mol/(l·dəq)		
				3- AHB	2- AHB	4- AHB
1	0.20	0.30	363	17.1	52.6	72.3
2	0.15	0.30	363	12.0	36.5	48.5
3	0.10	0.30	363	8.3	25.2	35.1
4	0.30	0.2	363	18.5	44.5	70.0
5	0.30	0.15	363	11.5	35.0	46.5
6	0.30	0.10	363	8.3	23.1	37.0

Cədvəl 4. Aminohidroksibenzolların NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsinin bəzi kinetik parametrləri ([AHB]<sub>0</sub>=[NaOCl]<sub>0</sub>=0,2 mol/l)

№	T, K	W <sub>max</sub> · 10 <sup>4</sup> , mol/(l·dəq)			k · 10 <sup>2</sup> , l/(mol·dəq)		
		3- AHB	2- AHB	4- AHB	3- AHB	2- AHB	4- AHB
1	368	21.0	57.0	65.1	5.2	13.8	15.6
2	363	14.1	40.1	53.3	3.5	10.0	13.4
3	353	3.65	25.1	27.1	1.25	5.75	6.9
4	343	1.72	7.5	4.0	0.48	1.81	3.15

Alınmış dimerlər prosesin sonrakı mərhələsində, NaOCl ilə analogi təsirdə olub, aralıq radikal əmələ gətirir və bu radikalların rekombinasiyası ilə zəncirin uzanması baş verir, nəticədə, oliqomer məhsullar əmələ gətirir. Qeyd etmək lazımdır ki, aralıq fenoksil tipli radikalların rezonans formalarının rekombinasiyasından sonra yaranan keton quruluşunun enol formaya izomerləşməsi baş verir (aromatik quruluşun termodinamik cəhətdən daha əlverişli olmasına görə) və nəticədə alınan oliqomerin hər manqası reaksiya qabiliyyəti hidroksil və amin qrupları saxlayır. Bu prosesdə monomerə və oksidləşdiriciyə görə tərtibin birə bərabər olması onun limitləşdirici mərhələsinin, aralıq komplekslərin parçalanması yolu ilə aminofenoksil tipli radikalların əmələ gəlməsi mərhələsinin olduğunu göstərir.

## ƏDƏBİYYAT

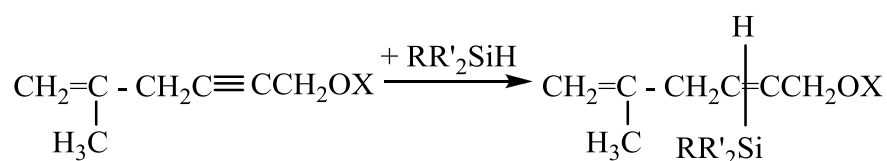
1. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval Q. / Prog. Polym. Sci. 2003, V. 28, p. 1701-1758.
2. Valipour A.Ya., Modhaddam P.N., Mamedov B.A. Life Sci. J. 2012, V. 9, N 4, p. 409-421.

## ГИДРОСИЛИЛИРОВАНИЕ МЕТАЛЛИЛЭТИНИЛКАРБИНОЛА И ЕГО ФУНКЦИОНАЛЬНО-ЗАМЕЩЕННЫХ ПРОИЗВОДНЫХ

Гараманов А.М., Гусиев Н.Х., Абдуллаев Д.Г., Аллахвердиева С.Н.,  
Балаева Х.М., Рзаева С.А.

*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан*  
*ipoma@science.az*

С целью синтеза кремнийорганических 1,4-диеновых соединений и изучения их свойств мы детально исследовали реакцию присоединения различных гидридсиланов к металилэтинилкарбинолу (МАЭК) и его функционально-замещенным производным (ФЗП) в присутствии  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  и (ацац) $\text{Rh}(\text{CO})_2$  с соотношением реагирующих компонентов 1:1. Гидросилилирование МАЭК и его ФЗП в присутствии указанных катализаторов показало, что реакция протекает по тройной связи. При этом можно было ожидать образование двух изомерных продуктов (относительно атома кислорода) по схеме:



X=H, COCH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CN, CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>Cl,



R=CH<sub>3</sub>, R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>, -(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>-, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; R=R'=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

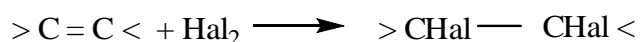
Для выявления структур полученных продуктов мы исследовали их ИК-спектры и спектры ЯМР <sup>1</sup>H. В ИК-спектрах отсутствуют полосы в области 1940–1970 и 2190–2260 см<sup>-1</sup> характерные для связи C=C=C и C≡C. По данными ТСХ и ГЖХ установлено, что получается смесь из двух веществ. В спектре ЯМР <sup>1</sup>H (на приборе “Tesla BS-487 B”) смеси спиртов CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>CH=C(CH<sub>2</sub>OH)[Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>] и CH<sub>2</sub>=C(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>C(=CHCH<sub>2</sub>OH)[Si(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)CH<sub>3</sub>], где метиленовые протоны фрагмента CH<sub>2</sub>OH проявляются при 4.10 и 4.06 м.д. в виде синглета (β-изомер) и дублета (γ-изомер). Судя по интегральной интенсивности метиленовых протонов фрагмента и данными хроматографического анализа, соотношение изомеров (γ-изомер):(β-изомер) составляет 8:92. С помощью препаративной хроматографии (длина колонки 800 мм, диаметр 21 мм, 1 г вещества 200 г адсорбента, адсорбент Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> элюент – бензол:эфир – 5:1, проявитель – пары иода) выделен β-изомер, в спектре ЯМР <sup>1</sup>H которого отсутствует дублет при 4.06 м.д.

Гидросилилирование МАЭК и его ФЗП нами подробно исследовано в присутствии 0.1 н. раствора H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O в изопропиловом спирте и (ацац)Rh(CO)<sub>2</sub>. Из экспериментальных данных следует, что наиболее эффективным катализатором изучаемых реакций является (ацац)Rh(CO)<sub>2</sub>, который позволяет провести реакцию за короткое время, при более мягких условиях, без растворителя, с высокими выходами продуктов. При использовании (ацац)Rh(CO)<sub>2</sub> в качестве катализатора количество γ-изомера, возрастает и в некоторых случаях достигает 50%. Минимальное количество γ-изомера, образованного при проведении реакции в присутствии H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O в бензоле можно объяснить только более гладким протеканием реакции, так как при проведении реакции без растворителя количество γ-аддукта увеличивается.

Установлено, что выход продуктов присоединения гидридсиланов к МАЭК и его ФЗП в присутствии H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O зависит, главным образом, от характера заместителей у атома кремния и падает в случае алкоксисилангидридов. Так, реакция

метилтетраметилсилана с гексен-5-ин-2-илацетатом протекает экзотермично и общий выход аддуктов составляет уже 70%. Повышенную реакционную способность метилтетраметилсилана можно объяснить лишь большой стерической доступностью атома кремния в его молекуле. Низкие выходы в случае алкоксисилангидридов не могут быть объяснены только пространственным влиянием этоксильных групп. Заниженный выход (50%), видимо связан с реакцией диспропорционирования триэтоксисилана, приводящей к образованию тетраэтоксисилана, который не способен участвовать в реакции гидросилилирования.

Кроме физических методов, ненасыщенность синтезированных 1,4-диеновых кремнийорганических соединений, были подтверждены химическими методами. Известно, что реакции галогенирования широко применяются в аналитической химии органических веществ для количественного определения двойных связей в ненасыщенных соединениях:



Все эти данные однозначно указывают на то, что гидросилилирование МАЭК и его ФЗП, осуществляемые в присутствии  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$  и  $(a\alpha)cRh(CO)_2$ , протекают по тройной связи с образованием смеси  $\beta$ - и  $\gamma$ -изомеров, с преобладанием  $\beta$ -изомера.

Изучены некоторые химические свойства синтезированных 1,4-ениновых и кремнийорганических диеновых соединений. Установлено, что 1,4-ениновые и кремнийорганические диеновые спирты реагируют с борной кислотой с образованием триборатов. Взаимодействие кремнеэпоксидов с диалкиламинами приводит к вторичным аминоспиртам. А реакция с тиомочевинной протекает с замещением кислорода серой.

Установлено, что 1,4-ениновый и кремнийорганические диеновые оксираны могут являться эффективными модификаторами для фенолформальдегидной смолы. 1,4-Ениновые, кремнийсодержащие 1,4-диеновые спирты, нитрилы и бораты обладают сильно выраженной антимикробной активностью.

## **КАТАЛИЗАТОР СОВМЕСТНОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ АЦЕТИЛЕНА И 1,2- ДИХЛОРЕТАНА В ХЛОРИСТЫЙ ВИНИЛ**

**Амиров С.Г., Исмаилова С.С.**

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,*

*г. Баку, Азербайджан*

*Sabir.54@mail.ru*

В настоящее время в мире производится около 40 млн. тонн/год хлористого винила. Основным сырьём для его получения являются этилен и ацетилен. На ацетилен приходится до 30% мирового выпуска винилхлорида. Для синтеза хлористого винила из ацетилена используют катализатор- сулему, нанесённую на активированный уголь. В промышленности катализатор готовят пропиткой активированного угля водным раствором сулемы с последующей сушкой. Ядовитость сулемы подталкивала исследователей к разработке новых катализаторов.

В промышленном масштабе основным методом производства хлористого винила является дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана. Предложен ряд способов дегидрохлорирования как в жидкой так и паровой фазе.

Сбалансированному же по хлору процесс получения хлористого винила положены две концепции:

- сбалансированный процесс на основе этилена;
- сбалансированный процесс на основе этилена и ацетилена

Первый процесс включает в себя три основные реакции, осуществляемые в отдельных

реакционных аппаратах: прямое хлорирование этилена до 1,2- дихлорэтана, окислительное хлорирование этилена до 1,2-дихлорэтана и дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана до хлористого винила.

Второй процесс также зиждется на трех реакциях, осуществляемых в отдельных аппаратах прямого или окислительного хлорирования этилена до 1,2-дихлорэтана, термическое или каталитическое дегидрохлорирование 1,2-дихлорэтана до хлористого винила и газофазное гидрохлорирование ацетилен до хлористого винила с использованием катализатора хлорида ртути.

Одним из важных путей интенсификации процессов дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана и гидрохлорирования ацетилен с целью получения хлористого винила в одном реакторе является создание каталитической системы одновременно активной для обеих реакций в идентичных технологических условиях.

Одним из серьезных недостатков разработанных до настоящего времени солевых катализаторов дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана является то, что они не позволяют селективно получать винилхлорид. Причиной этого является, по-видимому, не солевая добавка, а химический состав и структурная характеристика применяемых носителей.

Это обстоятельство и определяет невозможность использования имеющихся каталитических систем в сопряженных реакциях дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана и гидрохлорирования ацетилен.

Исследованы каталитические активности оксидных систем в реакциях дегидрохлорирования 1,2-дихлорэтана и гидрохлорирования ацетилен в хлористый винил-оксиды алюминия, силикогели, активированные угли и керамзиты, а также их солевые производные.

Установлено активирующее действие хлорида цинка. Керамзит с нанесением 3,0-масс, % хлорида цинка позволяет осуществить процесс совместного превращения 1,2-дихлорэтана и гидрохлорирования ацетилен в хлористый винил при температуре 400<sup>0</sup>С, времени контакта 3 сек., соотношении 1,2- дихлорэтана к ацетилену равному 0,5 с максимальной конверсией 1,2 – дихлорэтана 75,0%, ацетилен 100%, с выходом хлористого винила на сумму прореагировавших веществ 97,5%.

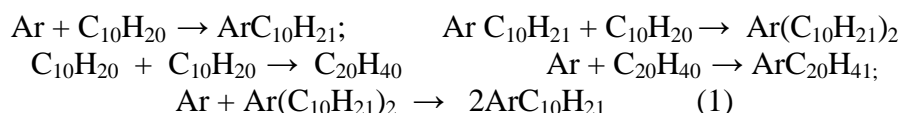
## **BENZİN VƏ KEROSİN FRAKSIYALARINDAKI AROMATİK KARBOHİDROGENLƏRİN DESEN-1 İLƏ ALKİLLƏŞMƏSİ PROSESİNİN KİNETİK MODELİ**

**Məmmədov Z.A., Hacıyeva S.R., Aliyev N.Ə, İsmayılov N.R., Cəfərov A.A., Nəcəfov F.İ.**  
*SOCAR "Azərikimya" İB, Sumqayıt ş., Azərbaycan*  
*zakirA.mammadov@socar.az*

Benzin və kerosin fraksiyalarındakı aromatik karbohidrogenlərin desen-1 ilə alkilləşməsi prosesinin kinetik modelini qurmaq üçün, prosesin gedişi haqqında aşağıdakı fərziyyələr irəli sürülmüşdür.

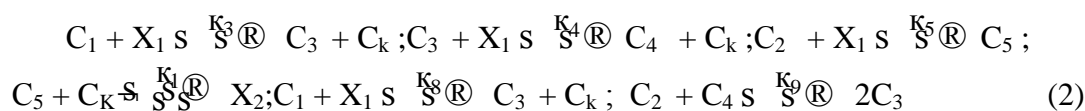
Məlum olduğu kimi, benzin və kerosin fraksiyalarının tərkibində 10÷ 30 % kütlə miqdarında müxtəlif C<sub>6</sub>÷ C<sub>10</sub> aromatik karbohidrogenləri vardır. Aromatik karbohidrogenlərin çox olması piroliz prosesi zamanı kiçik molekullu olefinlərin çıxımlarını aşağı salmaqla yanaşı, sobalarının iş müddətinin azalmasına və koksun artmasına səbəb olur [1]. Problemin həlli üçün benzin və kerosin fraksiyalarının tərkibində olan aromatik karbohidrogenlərin alüminium xlorid katalizatorunun iştirakı ilə α-olefinlərlə alkilləşdirilməsi istiqamətində işlər aparılmışdır. Bu məqsədlə aparılan təcrübə materiallarından istifadə etməklə, benzin və kerosin fraksiyalarının tərkibindəki aromatik karbohidrogenlərin α-olefinlərlə alkilləşdirilməsi prosesində gedən əsas reaksiyalar alkilləşmə, oliqoalkilləşmə, transalkilləşmə reaksiyalardan ibarətdir. Benzin və kerosin fraksiyalarının

tərkibindəki aromatik karbohidrogenlərin desen-1 ilə alkülləşdirilməsi prosesinin kinetik tənliklərini qurmaq üçün prosesdə aşağıdakı reaksiyaların gedə bilməsi qəbul edilmişdir:



1. Başlanğıcda olefinlə katalizator kompleksi birləşərək aktiv aralıq komplekslər əmələ gətirir.
2. Alkülləşmə prosesində əvvəlcə mono-, sonra isə dialkilaromatik birləşmələr yaranır.
3. Olefin karbohidrogenləri (desen-1) bir-biri ilə birləşərək oliqomer birləşmələr (burada əsasən dimer) verir.
4. Olefin oliqomer ilə aromatik karbohidrogenlər birləşərək oliqoalkilat verir.
5. Xammaldakı ilkin aromatika ilə prosesdə alınan dialkilaromatika arasında transalkülləşmə reaksiyaları gedə bilər.

Yuxarıdakı fərziyyələrə əsasən (1) mexanizminə görə prosesin mərhələlər üzrə aşağıdakı reaksiyalarını yazmaq olar:



(2) Mexanizmlərində C<sub>1</sub>-aromatik karbohidrogenlərin; C<sub>2</sub>-desen-1-in; C<sub>3</sub>-monodesilaromatikanın; C<sub>4</sub>-didesilaromatikanın; C<sub>5</sub>-oliqomerin; C<sub>6</sub>-oliqoalkilatın; C<sub>k</sub>-AlCl<sub>3</sub> katalizator kompleksinin; X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub> isə aralıq katalitik komplekslərin qatılıqlarını (mol/l) ifadə edir.

$$\frac{dc_1}{d\tau} = -K_3C_1X_1 - K_8C_1X_2 - K_9C_1X_4; \quad \frac{dc_2}{d\tau} = -K_1C_2X_k + K_2X_1 - K_5C_2X_1;$$

$$\frac{dc_3}{d\tau} = K_3C_1X_1 - K_4C_3X_1 + 2K_9C_1X_4; \quad \frac{dc_4}{d\tau} = K_4C_3X_1 - K_9C_1C_4; \quad \frac{dc_5}{d\tau} = K_5C_2X_1 + K_6C_5C_k + K_7X_2;$$

$$\frac{dc_6}{d\tau} = K_8C_1X_2;$$

$$\frac{dX_1}{d\tau} = K_1C_2C_k - K_2X_1 - K_3C_1X_1 - K_4C_3X_1 - K_5C_2X_1; \quad \frac{dX_2}{d\tau} = K_6C_5C_k - K_7X_2 - K_8C_1X_2 \quad (3)$$

(3) Tənliklər sistemində X<sub>1</sub> və X<sub>2</sub> aralıq komplekslərin balans tənliklərinə Bodenşteynin aralıq komplekslərin qatılığı nəzəriyyəsini [2] tətbiq etsək, aşağıdakı xətti tənlikləri alırıq:

$$K_1C_2C_k - K_2X_1 - K_3C_1X_1 - K_4C_3X_1 - K_5C_2X_1 = 0 \quad (4)$$

$$K_6C_5C_k - K_7X_2 - K_8C_1X_2 = 0$$

(4) Tənliklərin həllindən X<sub>1</sub> və X<sub>2</sub> üçün aşağıdakı ifadələri alırıq:

$$X_2 = \frac{K_6K_8C_1C_5C_k}{K_7 + K_8C_1} \quad (5)$$

(4) Tənliklərini (3) sistemində nəzərə alsaq, onda prosesin aşağıdakı kinetik modelini alırıq:



$$\begin{aligned} \frac{dc_1}{d\tau} &= -\frac{K_1 K_3 C_1 C_2 C_K}{K_2 + K_3 C_1 + K_4 C_3 + K_5 C_2} - \frac{K_6 K_8 C_2 C_5 C_K}{K_7 + K_8 C_1} - K_9 C_1 C_4 \\ \frac{dc_2}{d\tau} &= -K_1 C_2 C_K + \frac{(K_2 - K_5 C_2)(K_1 C_2 C_K)}{K_2 + K_3 C_1 + K_4 C_3 + K_5 C_2} \\ \frac{dc_3}{d\tau} &= (K_3 C_1 - K_4 C_3) \frac{K_1 C_2 C_K}{K_2 + K_3 C_1 + K_4 C_3 + K_5 C_2} + 2K_9 C_1 C_4 \\ \frac{dc_4}{d\tau} &= \frac{K_1 K_4 C_2 C_3 C_K}{K_2 + K_3 C_1 + K_4 C_3 + K_5 C_2} - K_9 C_1 C_4 ; \\ \frac{dc_5}{d\tau} &= \frac{K_1 K_5 C_2^2 C_K}{K_2 + K_3 C_1 + K_4 C_3 + K_5 C_2} + \frac{K_6 K_7 C_5 C_K}{K_7 + K_8 C_1} - K_6 C_5 C_K \\ \frac{dc_6}{d\tau} &= \frac{K_6 K_8 C_1 C_5 C_K}{K_7 + K_8 C_1} \end{aligned} \quad (6)$$

(6) Kinetik modelinə daxil olan kinetik parametrlərin ( $K_i$ ) qiymətlərini tapmaq üçün qeyri-xətti proqramlaşdırma metodlarından olan, Pauelin [3], Rozenbrokun [4] və Mak-Kormikin alqoritmlərinin kombinasiyalarından istifadə olunmuşdur. Adları çəkilən metodların hər üçündə də funksiyanın minimumunu tapmaq üçün yalnız funksiyanın qiymətindən istifadə olunur. Bu da onların daha dayanıqlı işləməsinə imkan verir. Prosesin kinetik modelini təşkil edən (6) qeyri-xətti diferensial tənliklər sistemini həll etmək üçün Kutta-Merson alqoritmindən istifadə olunmuşdur [5]. (6) kinetik modelinə daxil olan kinetik parametrlərin ( $K_i$ ) qiymətlərini tapmaq üçün məqsəd funksiyanın, yəni modellə təcrübi verilənlərin uzlaşması kriteriyasını aşağıdakı şəkildə qəbul etmişik. Burada  $C'_{ji}$  və  $C''_{ji}$  - komponentlərin uyğun olaraq təcrübi və modellə hesablanmış qiymətləridir. Benzın fraksiyası üçün (6) kinetik modelinə daxil olan reaksiyaların sürət sabitlərinin loqarifmaslarının müxtəlif temperaturlar üçün qiymətləri tapılmışdır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Мухина Т.Н., Барабанов С.Е., Бабаш С.Е., Меньшиков В.А., Аврех Г.А. «Пиролиз углеводородного сырья». М. Химия, 1987. с. 41-51, 224.
2. Кубасов А.А. Химическая кинетика и катализ. Часть 1. Статические равновесная феноменологическая кинетика (pees://WWW.chemnet.ru/rus/teaching/kubasov/05.pdf)
3. Вержбицкий В.М. Численные методы. Линейная алгебра нелинейные уравнения. М. Высшая школа, 2000. – 268 с.
4. Безденижный А.А. Инженерные методы составления уравнений скоростей реакций и расчета кинетических константы. М.: Химия, 1973, с.187-190.
5. Рыжиков Ю.И. Программирование на Fortran Power Station для инженеров: практическое рук –СПб. корона принт, 1999.

# Dİ-, TETRAHİDROPİRİMİDİNTİONLARIN SİNTEZİNDƏ MÜXTƏLİF KATALİZATORLARIN İŞTİRAKI İLƏ ALINMIŞ NƏTİCƏLƏRİN MÜQAYİSƏLİ TƏHLİLİ

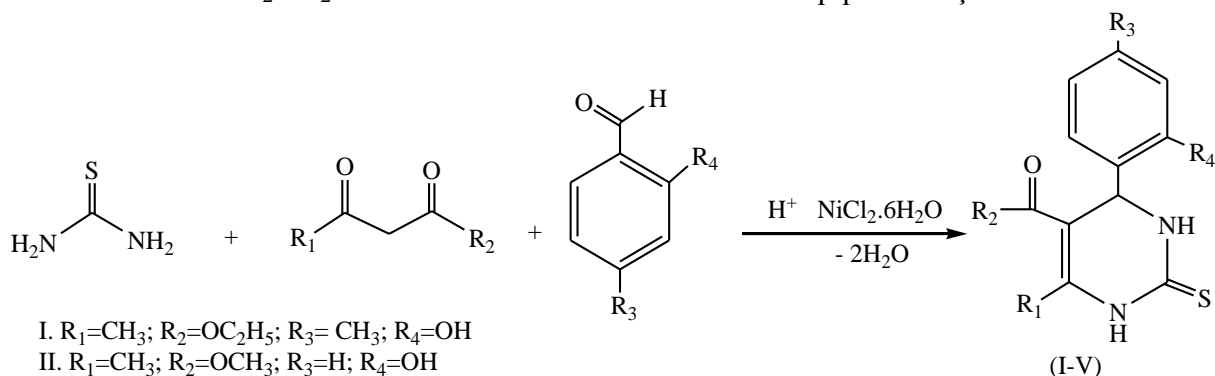
**Fərzəliyev V.M., Sucayev Ə.R., Əliyeva M.N., Məhərrəmov G.M.**

*AMEA Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan*

*s.afsun@mail.ru*

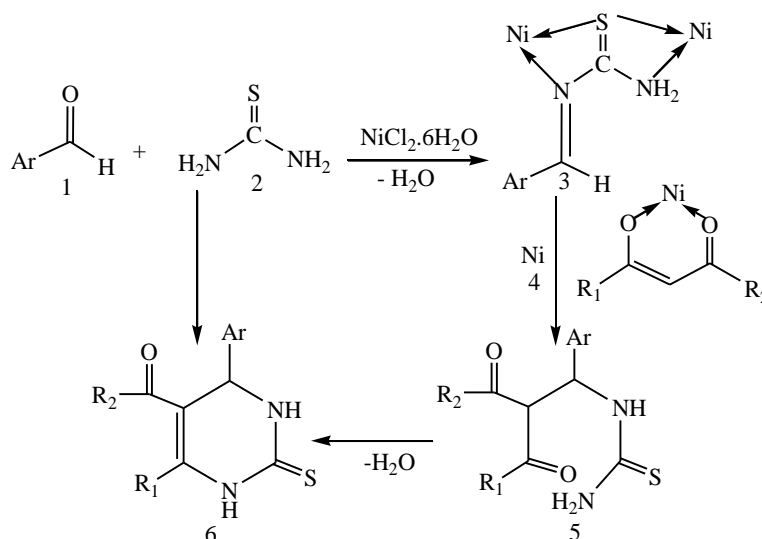
Birmərhələli üçkomponentli kondensləşmə reaksiyalarının gedişində katalizator həlledici amillərdən biridir. İstər triazintion, istərsə də pirimidin(on)tionların sintez reaksiyalarında qarışıq üzərinə müxtəlif hallogen turşularının (triflüor-, trixlorosirkə turşuları) hesablanmış miqdarının əlavə edilməsi daha məqsəduyğundur.

Tsiklik tiokarbamid törəmələrinin sintezində hallogenli turşulardan başqa, heterogen katalizatorlardan –  $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  istifadə etməklə onların da rolu tədqiq olunmuşdur.



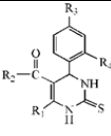
- I.  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2=\text{OC}_2\text{H}_5$ ;  $\text{R}_3=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}_4=\text{OH}$
- II.  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2=\text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_3=\text{H}$ ;  $\text{R}_4=\text{OH}$
- III.  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2=\text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_3=\text{H}$ ;  $\text{R}_4=\text{CH}_3$
- IV.  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2=\text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_3=\text{H}$ ;  $\text{R}_4=\text{Cl}$
- V.  $\text{R}_1=\text{CH}_3$ ;  $\text{R}_2=\text{OCH}_3$ ;  $\text{R}_3=\text{H}$ ;  $\text{R}_4=\text{NO}_2$

Reaksiyanın mexanizminə görə, N-asiliminiumtion aldehyd və tiokarbamidin  $\text{NiCl}_2$  katalizatoru ilə stabiləşdirilmiş reaksiyası vasitəsilə formalaşmış asil imin vasitəçisinin yaranması nəticəsində formalaşır. Sonra tsiklləşmə və suyun ayrılması baş verir, daha sonra  $\beta$ -ketoefir enolat asil iminə birləşərək müvafiq pirimidintion əmələ gətirir.

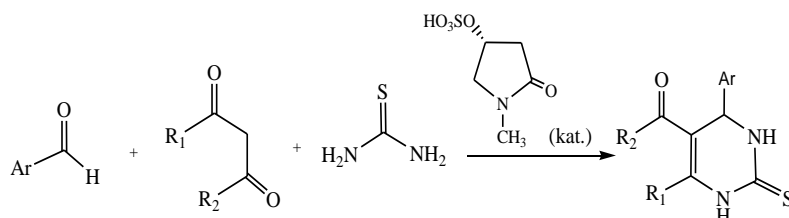


Bu şərtlər altında məhsuldarlıq klassik Biginelli proseduru ilə müqayisədə xeyli dərəcədə yüksək olur. Belə ki, *orto*, *meta*, və *para* vəziyyətlərdə həm elektron verən, həm də elektron alan əvəzedicilər daşıyan bir neçə aromatik aldehyd yüksək məhsuldarlıq əldə etməyə imkan verir. Əldə olunan nəticələr Cədvəl 1-də öz əksini tapmışdır.

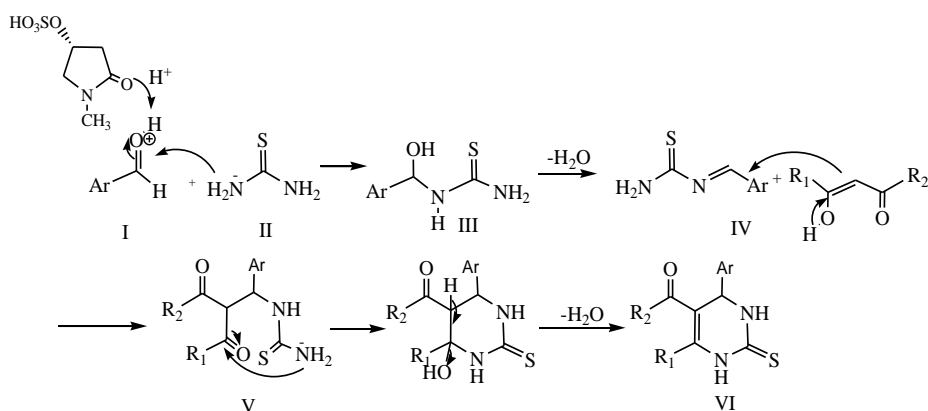
Cədvəl 1. Radikallardan asılı olaraq, pirimidintionların çıxımı

Ümumi formul	Radikal				Birləşmə №	Çıxım, %
	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>		
	CH <sub>3</sub>	OC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	CH <sub>3</sub>	OH	I	80
	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	OH	II	85
	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	III	74
	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	Cl	IV	76
	CH <sub>3</sub>	OCH <sub>3</sub>	H	NO <sub>2</sub>	V	82

Zərif üzvi sintezin əsas problemlərindən biri birləşmələrin asan əldə olunan ilkin maddələrdən sadə, təhlükəsiz, ekoloji və iqtisadi cəhətdən əlverişli üsullarla alınmasıdır. Aparılan araşdırmalar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, müxtəlif ion mayelərindən katalizator kimi istifadə eyni anda həm çıxımın, həm reaksiya müddətinin azaldılması, həm də ekoloji tərzliyin qorunmasına səbəb olur. Biz də bu üsulu, müvəffəqiyyətlə tiokarbamid əsasında tətbiqlə, yüksək nəticə əldə etmişik.



Reaksiyanın mexanizmi aşağıdakı kimi ehtimal edilir. Birinci mərhələdə katalizatorun iştirakı ilə aminokarbonil (III) əmələ gətirməklə, tiokarbamid (I) aromatik halqaya (II) birləşir və sonradan dehidratlaşır (IV). İkinci mərhələdə asetilasetonun N-bezaltiokarbamidlə (IV) reaksiyasından qapanmamış tioureid (V) əmələ gəlir və sonra əsas məhsula (VI) tsiklləşir.



Bu yolla ion mayesi katalizatorun çıxıma təsiri öyrənilmişdir. Digər katalizatorlarla birlikdə alınan nəticələrin müqayisəsi isə Cədvəl 2-də öz əksini tapmışdır.

Cədvəl 2. Müxtəlif katalizatorlardan istifadə olunmaqla alınmış nəticələrin müqayisəsi

Katalizatorun növü	Katalizatorun miqdarı (ml)	Reaksiyanın müddəti (saat)	Əsas məhsulun çıxımı, %
CCl <sub>3</sub> COOH	0.05	4	60-65
CF <sub>3</sub> COOH	0.05	2	75-80
NiCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.05	2.5	70
N-MPHS	0.05	1	95

Müqayisəli təhlil göstərir ki, ion maye kimi N-MPHS katalizatoru istifadə etdikdə çıxım 95%-ə yüksəlir və katalizator katalitik aktivliyini saxlamaqla 4-5 dəfə təkrar istifadə oluna bilər.

## ДЕГИДРИРОВАНИЕ АЛКАНОВ МОЛЕКУЛЯРНЫМИ КОМПЛЕКСАМИ МЕТАЛЛОВ

Автандил А. Коридзе

Институт металлоорганической химии, Факультет точных и естественных наук,  
Тбилисский государственный университет им И.Джавახишвили,  
0179 Тбилиси, проспект Чавчавадзе 3, Грузия  
E-mail: avthandil.koridze@tsu.ge

Олефины являются исходными соединениями во многих химических процессах, таких как производство полимеров, детергентов, лубрикантов, а также в тонком органическом синтезе. Существующие промышленные процессы получения олефинов дегидрированием алканов на гетерогенных катализаторах протекают в жестких условиях (400-600°C) и не отличаются селективностью. Поэтому разработка гомогенных процессов является важной задачей с точки зрения селективности, энергосбережения и экологии.

К настоящему времени наиболее эффективными комплексами переходных металлов для дегидрирования алканов являются так называемые пинсерные комплексы, в особенности производные иридия. Крейг Дженсен и Уильям Каска [1] впервые описали применение бис(фосфинового) пинсерного комплекса иридия  $\text{IrH}_2[2,6-(t\text{-Bu}_2\text{PC}_6\text{H}_3)_2\text{C}_6\text{H}_3]$  ( $\text{IrH}_2[\text{P},\text{C},\text{P}]$ , **1**) в дегидрировании циклооктана (COA) с образованием циклооктена, в присутствии *трет*-бутилэтилена (ТВЕ) как акцептора водорода.

В последующем были синтезированы термически более устойчивые и каталитически более активные пинсерные комплексы различного типа [2]. Так, Морис Брукхарт [3] показал, что бис(фосфинитый) комплекс иридия  $\text{IrH}_2[2,6-(t\text{-Bu}_2\text{PO})_2\text{C}_6\text{H}_3]$  (**2**) является примерно на порядок более активным катализатором в стандартной реакции с COA/ТВЕ, чем его бис(фосфиновый) аналог **1**. Еще более активными катализаторами оказались полученные в лаборатории А.А.

Коридзе [4] бис(фосфиновые) пинсерные комплексы иридия на основе металлоценов  $\text{IrH}_2[\{2,5-(t\text{-Bu}_2\text{PC}_6\text{H}_3)_2\text{C}_5\text{H}_2\}\text{M}(\text{C}_5\text{H}_5)]$  ( $\text{M}=\text{Fe}$ , **3**;  $\text{M}=\text{Ru}$ , **4**). Значения продуктивности 3300, 2571 и 1893 были достигнуты в дегидрировании циклооктана, при 180 °C за 8 ч, для комплексов **3**, **4**, и **2**, соответственно [4].

А.А.Коридзе также показал, что существенные различия в каталитической активности комплексов **1**, **2** и **3** являются не следствием электронных свойств соответствующих пинсерных лигандов, а определяются в основном стерическим фактором – величиной угла P-Ir-P в комплексах, т.е. доступностью каталитического центра для субстрата (алкана) [4,5].

Возможность безакцепторного дегидрирования алканов пинсерными комплексами иридия была продемонстрирована Аланом Голдманом [6]. Примечательно, что в случае *n*-алканов кинетическими продуктами дегидрирования являются наиболее ценные терминальные олефины, которые далее изомеризуются в интернальные [2,6].

Полагают, что высокая эффективность дегидрирования алканов пинсерными комплексами иридия является следствием их повышенной термической устойчивости (что обусловлено прочным связыванием металла тридентатным пинсерным лигандом), меридионального расположения лигандов, и наличия богатого электронами каталитического центра Ir (I). Однако высокоактивные частицы  $\text{Ir}[\text{P},\text{C},\text{P}]$  не только активируют химически инертные связи C-H алканов путем окислительного присоединения к металлу, эти же ненасыщенные частицы легко реагируют с водой, олефинами (продуктами дегидрирования алканов) и даже  $\text{N}_2$ , с образованием вполне стабильных аддуктов. Кислород, возможно наиболее желательный реагент для крупномасштабной функционализации алканов, легко и

необратимо присоединяется к частицам Ir[P,C,P]. Очевидно, что эти свойства не благоприятствуют применению указанных комплексов иридия в промышленности.

В связи с этим интерес представляет недавнее сообщение [7], согласно которому производные иридия (III) также способны дегидрировать алканы. Так, N,C,N пинсерный комплекс иридия (III) (Phebox)Ir(OAc)2H2O (**5**; Phebox=2,6-бис(4,4-диметилизоксазолинил)-3,5-диметилфенил) активирует связь С-Н алкана, но при этом устойчив к действию воды.

Более того, как показали Карен Голдберг и Алан Голдман [7], в реакции **5** с *n* – октаном при 200 °С образуются гидридный комплекс (Phebox)Ir(OAc)H (**6**) и октены; далее гидрид **6** может реагировать с O<sub>2</sub>, регенерируя исходный комплекс **5**.

Еще одно перспективное направление в разработке практически важных катализаторов дегидрирования алканов заключается в получении таких комплексов с бидентатными и тридентатными пинсерными лигандами, для которых возможна кооперация между атомом металла и *ipso* углеродным атомом металлированного ароматического кольца [8,9].

В настоящее время ведутся интенсивные исследования в указанных направлениях.

В свете огромного прогресса, достигнутого за последние два десятилетия в металлокомплексном дегидрировании алканов, можно ожидать что дальнейшие исследования в этой области приведут к еще большим успехам и в результате созданию новой технологии производства олефинов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Gupta M., Hagen C., Flesher R.J., Kaska W.C, Jensen C.M.. *Chem. Commun.* 1996, p. 2083-2084.
2. Choi J., MacArthur A.H.R., Brookhart M., Goldman A.S.. *Chem. Rev.* 2011, *111*, p. 1761-1779.
3. Öttinger-Schnetmann I.G., White P., Brookhart M. *J. Am. Chem. Soc.* 2004, *126*, p. 1804-1811.
4. Kuklin S.A., Sheloumov A.M., Dolgushin F.M., Ezernitskaya M.G., Peregudov A.S., P.V.Petrovskii, Koridze A.A.. *Organometallics* 2006, *25*, p. 5466-5476.
5. Polukeev A.V., Petrovskii P.V., Peregudova S.M., Smol'yakov A.F., Dolgushin F.M., Koridze A.A.. *Dalton Trans.* 2011, *40*, p. 7201-7209.
6. Liu F., Goldman A.S.. *Chem. Commun.* 1997, p. 2283-2274.
7. Allen K., Heinekey D.M., Goldman A.S., Goldberg K.I.. *Organometallics* 2014, *33*, p. 1337-1340.
8. Ghatak K., Mane M., Vanka K.. *ACS Catal.* **2013**, *3*, p. 920-927.
9. Koridze A.A., Polezhaev A.V., Safronov S.V., Sheloumov A.M., Dolgushin F.M., Ezernitskaya M.G., Lokshin B.V., Petrovskii P.V., Peregudov A.S.. *Organometallics* 2010, *29*, 4360-4368.

## ОКИСЛЕНИЕ ЦИКЛОГЕКСАНОНА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ КОМПЛЕКСОВ ПОЛИЭТИЛЕНИМИНА

**Сулейманова Р.Г., Зейналов Н.А., Бадалова О.Т., Кулибекова Л.Н.,  
Кулиева А.Р., Исазаде А.Ф.**

*Институт катализа и неорганической химии имени академика М.Нагиева  
НАНА, г. Баку, Азербайджан  
suleyman.rena@gmail.com*

В лаборатории разработан метод синтеза полимеров с комплексообразующими функциональными группами для использования их в качестве сорбентов, селективных к

ионам металлов. Он основан на использовании «памяти» полимерной композиции и заключается в предварительной настройке макромолекул несшитого комплексообразующего полимера для сорбируемых ионов положения с последующей фиксацией оптимальных для сорбции ионов конформацией посредством межмолекулярного сшивания и удаления шаблонных ионов из сшитых сорбентов. Сшитые таким образом сорбенты могут «запоминать» свою предысторию.

Нами исследована каталитическая активность полимерных сорбентов, содержащих именные функциональные группы, предварительно настроенные на сорбцию ионов меди (НСu) и никеля (HNi) в реакции жидкофазного окисления циклогексанона.

Проведены опыты в присутствии комплексов полиэтиленimina (ПЭИ) настроенных и ненастроенных на медь (НСu и HNCu). При идентичных условиях активность комплексов (НСu) выше, чем (HNCu). При изменении концентрации комплекса (НСu) было установлено, что уменьшение количества катализатора приводит к подавлению скорости протекания вторичных реакций, что соответственно приводит к повышению селективности процесса. Так при понижении концентрации катализатора вдвое, количества образующихся лактонов резко уменьшается, однако, скорость образования кислот остается практически без изменения. Также реакция окисления циклогексанона в жидкой фазе рассмотрена в присутствии комплексов (HNi) и (HNCu). Выявлено, что каталитическая активность комплексов (HNi) больше по сравнению с комплексом (HNCu), но уступает активности комплексов (НСu).

Таким образом, исследование жидкофазного окисления циклогексанона в присутствии комплексов меди и никеля со сшитым ПЭИ настроенными и ненастроенными на ионы металлов показали, что указанные комплексы обладают каталитической активностью, причем сорбенты, предварительно настроенные на ионы металлов каталитически более активны. Применение настроенных сорбентов значительно повышает селективность процесса, подавляя скорость нежелательных вторичных реакций.

## **ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ МОНОМЕРОВ НА ОСНОВЕ АЛКЕНИЛФЕНОЛОВ И СИММЕТРИЧНЫХ ДИБРОМАЛКАНОВ**

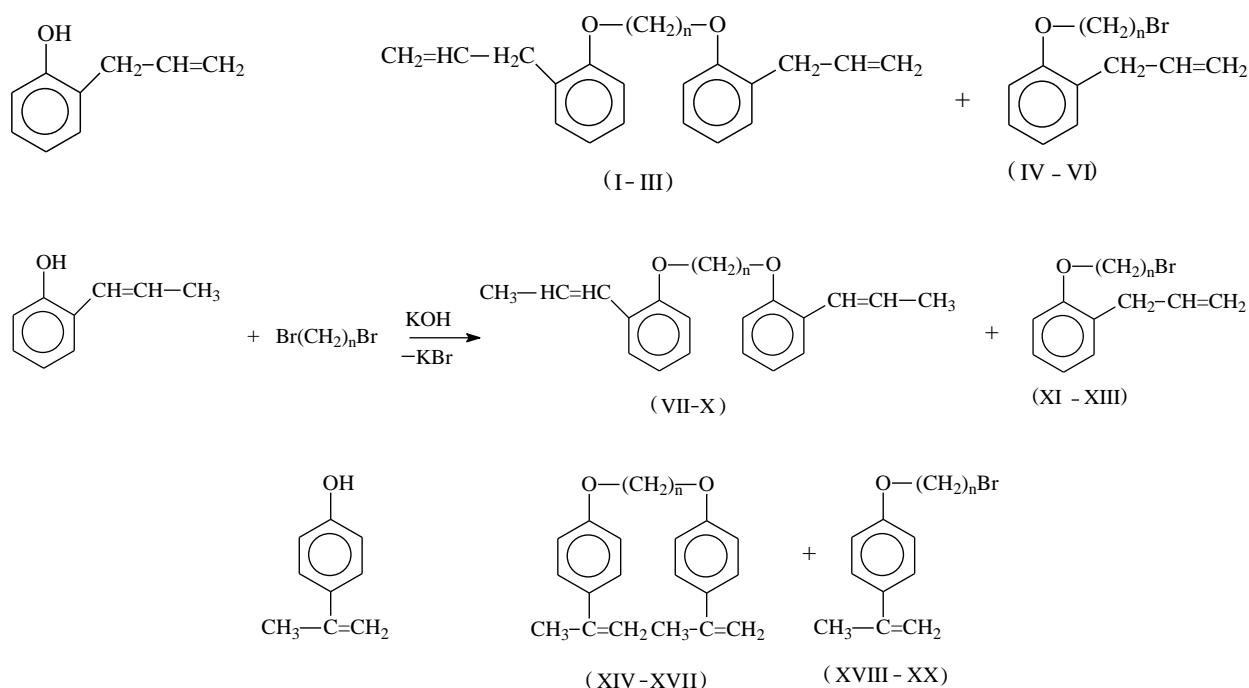
**Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Ибрагимов И.Г., Гасанова Г.М.,  
Алиева С.Г., Аскарва Г.М., Гусейнова Р.А.**

*Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан  
e-mail: gull.askar@mail.ru*

В процессах синтеза многочисленных структурированных (сшитых) полимерных материалов, используемых в качестве матриц для создания сорбентов, катализаторов и др. ценных продуктов, широкое применение нашли сшивающие сомомеры, в частности, дивинилбензолы.

Следует отметить, что физико-химические и эксплуатационные свойства конечных сшитых структур зависят не только от строения исходных мономеров и условий синтеза, но и от строения используемого сшивающего агента. При получении полимерных материалов с заданной удельной поверхностью и частотой сетки важным является регулирование частоты сетки. Несмотря на широкое использование дивинилбензолов, как сшивающих агентов, в процессах свободно-радикальной сополимеризации и сополимеризации винильных мономеров (стирола, акрилонитрила, винилацетата и др.), им присущи существенные недостатки. Из-за высокой экзотермичности реакции трудно осуществлять отвод тепла и регулирование молекулярно-массового распределения полимерных цепей конечных соединений.

В развитии современной полимерной химии идет поиск новых мономеров и сомономеров (сшивающих агентов) и многие синтезы базируются на известных классических реакциях органической химии. Так, опираясь на известные реакции синтеза простых эфиров по Вильямсону, можно провести реакции нуклеофильного замещения между аленилфенолами различного строения и симметричными дигалогеналканами и синтезировать целый ряд новых полифункциональных мономеров:



Реакция двойной конденсации проводилась в среде изопропанола в присутствии спиртового раствора KOH и промотора КУ при температуре  $80^\circ\text{C}$ . Процесс завершается в течение 30 мин с образованием соединений двух типов- бис(алкенилфеноксилканов) и (алкенилфенокси)бромалканов (их соотношение зависит от реагентов). Первые из них, как видно из структуры, содержат в структурах две алкенильные группы. Поэтому они могут найти применение в качестве сшивающих сомономеров при синтезе трехмерных полимерных материалов на основе винильных мономеров. При их использовании в основном образуются редкосетчатые материалы (в отличие от дивинилбензола, образующего густосетчатые структуры).

В частности они были использованы при синтезе сшитых сополимеров стирола с малеиновым ангидридом, которого после гидролиза обладают высокими комплексообразующими свойствами по отношению к уранил-ионам, что позволяет их рекомендовать в качестве сорбентов для очистки водных систем от урановых соединений.

Соединения, содержащие подвижный атом брома, легко вступают в реакции с аминами (в присутствии триэтиламина) и пиридином с образованием соответствующих аминокпроизводных и пиридиновых солей.

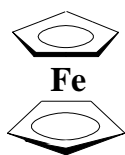
# КОМПЛЕКСНО-РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ СТИРОЛА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА В ПРИСУТСТВИИ МЕТАЛЛОЦЕНОВ

Пузин Ю.И., Пузин П.Ю.

Уфимский государственный нефтяной технический университет  
450062 г. Уфа, ул.Космонавтов, 1, Россия  
e-mail: ppuziny@mail.ru

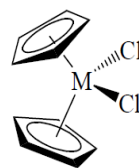
Регулирование процессов радикальной полимеризации – одно из наиболее активно развивающихся направлений полимерной химии и технологии. Оно дает возможность влиять на процесс синтеза (со)полимеров заданного строения и микроструктуры. Для получения гомо-полимеров такой метод в последние годы проработан – это метод комплексно-радикальной полимеризации [1]. К его достоинствам относится возможность получения полимеров с заданными значениями молекулярных масс [2], с узким молекулярно-массовым распределением [3], улучшенными физико-химическими, в частности термическими свойствами [4], синтез привитых и блок-сополимеров на основе различных мономеров [5,6], а также синтез макромолекул определенного состава и строения [7,8].

В настоящее время в качестве веществ – регуляторов полимеризации изучаются различные элемент- и металлоорганические соединения. Среди последних особое внимание привлекают иницирующие системы на основе металлоценов (схема 1). Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что в присутствии последних существенно меняются не только параметры иницирования полимеризации [3], но и роста, и обрыва цепей [9], а также меняются молекулярно-массовые характеристики полимера и его микроструктура [10], что важно для получения полимерных материалов с рядом ценных физико-химических свойств.



(ГЦ)

Ферроцен (ФЦ)



M = Ti (ТЦ); Zr (ЦЦ); Hf

Металлоценодихлориды

Схема 1. Структура исследуемых металлоценовых соединений

Важным достоинством металлокомплексных катализаторов является возможность управления их активностью за счет изменения как атома металла, так и лигандов. Металлоценовые соединения активны в полимеризации за счет, прежде всего, способности к донорно-акцепторному взаимодействию как с инициатором, особенно пероксидным [3], так и с первичными и радикалами роста цепи [9,10]. О возможности таких взаимодействий в случае ферроцена свидетельствуют и квантово-механические расчеты [11].

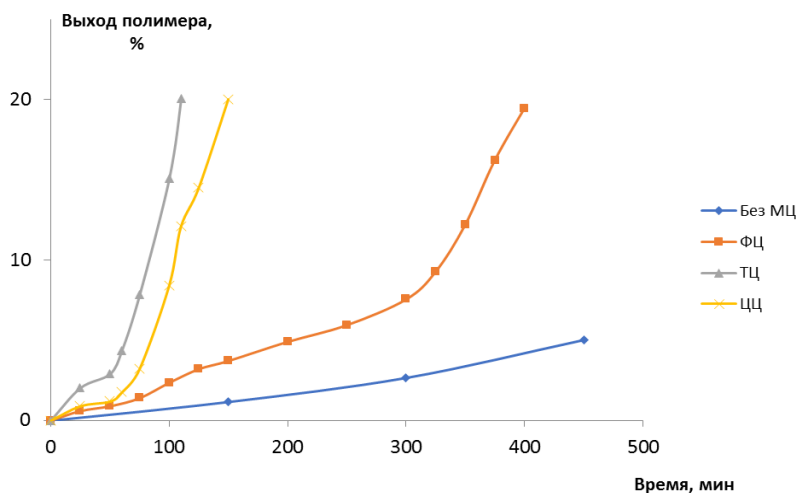
Работ по комплексно-радикальной сополимеризации опубликовано немного. Но известно [12], что металлоцены способны регулировать активность мономера в различных реакциях процесса, взаимодействия с ним, а также менять активность радикалов роста определенного строения [12,13], что позволяет менять состав сополимеров.

Учитывая большую ценность сополимеров малеинового ангидрида (МА), а также его способность вступать в процессы комплексообразования, было проведено исследование его сополимеризации со стиролом в присутствии металлоценов – ферроцена, титаноцен- и циконоцендихлоридов (схема 1). Соплимеризацию изучали гравиметрически методом отбора проб; в качестве инициатора использовали пероксид бензоила (ПБ).



Оказалось, что в присутствии исследованных металлоценов выход сополимера сильно растёт (рис. 1), причём наибольший он в присутствии титаноцендихлорида, несколько ниже - в присутствии цирконоцендихлорида, и наименьший из трёх соединений - в присутствии ферроцена. Также можно видеть, что в присутствии всех исследованных металлоценов скорость сополимеризации наиболее сильно растёт в начале процесса.

Рис. 1. Выход сополимера стирол –малеиновый ангидрид во време-ни в присутствии металлоценов.  $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; инициатор ПБ,  $2 \times 10^{-3}$  моль/л; состав мономерной смеси 1:1 (мольн. доли); соотношение ПБ:металлоцен = 1:1 (мольн.).



При повышении температуры скорость процесса сополимеризации растёт, и наиболее сильно – в случае ферроцена (табл. 1).

Таблица 1. Скорость сополимеризации стирола и малеинового ангидрида при различных температурах. Инициатор пероксид бензоила,  $2 \times 10^{-3}$  моль/л; состав мономерной смеси 1:1 (мольн. Доли)

Параметр	Т, °С	Металлоцен			
		Без добавки	Ферроцен	Титаноцен-дихлорид	Цирконоцен-дихлорид
Скорость сополимеризации, $\times 10^2$ , %/мин	50	0,30	0,93	5,33	1,95
	60	0,77	1,90	8,10	3,61
	70	1,91	3,98	13,92	6,96
Энергия активации, $\pm 0,5$ кДж/моль		84,3	68,5	44,4	58,9

Исходя из представленных данных, были рассчитаны значения эффективной энергии активации сополимеризации, которая существенно падает в присутствии металлоценов, что открывает возможность низкотемпературного синтеза сополимера. Важно, что процесс обработки данных базируется на классической теории радикальных процессов. Это было обнаружено ранее [1,3] для процессов гомополимеризации, инициируемых системами «пероксиды – металлоцены».

Т.о., металлоцены пригодны для проведения комплексно-радикальной сополимеризации малеинового ангидрида и стирола, включая температуры, близкие к комнатной.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Гришин Д.Ф., Гришин И.Д. // Успехи химии. 2015. Т. 84. № 7. С. 712-736.
2. Крайкин В.А., Ионова И.А., Пузин Ю.И., Юмагулова Р.Х., Монаков Ю.Б. // Высокомолек. соед. Сер. А. 2000. Т. 42. № 9. С.1569.

3. Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Kraikin V.A., Ionova I.A., Prochukhan Yu.A. // Polymer Science. Ser. B, 2000, V. 42, N 3-4, p. 90-93.
4. Kraikin V.A., Ionova I.A., Puzin Yu.I., Yumagulova R.Kh., Monakov Yu.B. // Polymer Science. Ser. A, 2000, V. 42, N 9, p. 1042.
5. Пузин Ю.И., Егоров А.Е., Хатченко Е.А., Кириллов Г.А., Кудашев Р.Х., Крайкин В.А. // Высокомолек.соедин. Сер. А, 2000, т. 42, № 9, с. 1461-1471.
6. Пузин Ю.И., Смольникова Т.В., Сыркин А.М. //Известия ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. 2002. Т. 45. № 6. С. 76.
7. Ярмухамедова Э.И., Пузин Ю.И., Ионова И.А., Монаков Ю.Б. //Журн. прикладной химии. 2011. Т. 84. № 5. С. 844-847.
8. Пузин Ю.И., Гафарова З.Р., Сыркин А.М. //Известия ВУЗов. Сер. Химия и хим. технология. 2007. Т. 50. № 1. С. 104.
9. Колесов С.В., Сигаева Н.Н., Газеева Д.Р., Ермолаев Н.Л., Юмагулова Р.Х. //Вестник Башкирского университета. 2009. Т. 14. № 3. С. 746.
10. Puzin Yu.I., Prokudina E.M., Yumagulova R.Kh., Muslukhov R.R., Kolesov S.V. //Dokl. Phys. Chem. 2002. V.386. N 1-3. P. 211.
12. Фризен А.К. Автореф. дис... канд. хим. наук. Уфа, 2007. 23 с.
13. Пузин Ю.И., Гафуров М.А., Голованов А.А., Кунафин Р.Г., Смольникова Т.В. // Башкирский химич. журнал. 2016. Т. 23. № 2. С. 54.
14. Пузин Ю.И., Гафуров. М.А. // Журнал общей химии. 2015. Т. 85. № 10. С. 1704.

## **ПРЕВРАЩЕНИЕ ЭТАНОЛА НА ЦИНК МЕДНЫХ ОКСИДНЫХ КАТАЛИЗАТОРАХ**

**Мамедова С.Г., Герайбейли С.А**

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
г. Баку, Азербайджан  
vagif\_bagiev@yahoo.com*

В последние годы все большее количество химических соединений в промышленности получают из этанола. Это обусловлено тем что этанол в большом количестве получают из биомассы и в будущем он будет одним из основных источников сырья для химической промышленности. Для реакций превращения этанола применяют различные каталитические системы на основе оксидов ванадия, цинка, меди и др. Ранее нами было показано что этанол с высокой скоростью превращается в ацетон, уксусную кислоту на различных бинарных цинк и ванадий содержащих катализаторах. Из периодической литературы известно, что медь содержащие катализаторы широко применяются в химической промышленности. В связи с этим настоящая работа посвящена изучению активности медь содержащих оксидных катализаторов с добавками оксида цинка в реакции превращения этанола.

Бинарные цинк медь оксидные катализаторы различного состава готовили методом соосаждения из водных растворов цинка и меди азотнокислого. Полученную смесь последовательно выпаривали и высушивали при 100-120 °С, разлагали до полного выделения оксидов азота при 250 °С, а затем прокачивали при температуре 600 °С в течение 10 часов. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке с трубчатым реактором в интервале температур 100-500 °С. В реактор загружали 5 мл исследуемого катализатора с зернением 1.0-2.0 мм и изучали его активность в реакции превращения этанола.

Проведенные исследования показали, что основным продуктом превращения этанола на цинк медных оксидных катализаторах является уксусный альдегид. В качестве побочного

продукта также образуются этилен, ацетон, этилацетат, углекислый газ и при температурах выше 350 °С монооксид углерода и другие продукты разложения. Проведенные исследования показали, что распределение продуктов реакции сильно зависит как от температуры реакции так и от атомного соотношения цинка к меди. Исследование влияния температуры реакции на выходы продуктов превращения этанола на катализаторе Cr:Cu=1:9 показало, что реакция превращения этанола на изученном катализаторе начинается при температуре 150 °С и при этой температуре наблюдается образование только уксусного альдегида в количестве 9.6%. Повышение температуры реакции приводит к образованию и остальных продуктов реакции. Как видно из рисунка 1 на катализаторе Cr:Cu=1:9 в наибольшем количестве образуется уксусный альдегид. Максимальный выход уксусного альдегида достигает 38.4% при 300 °С. Образование этилена, ацетона и углекислого газа начинается с температуры 300 °С. Выходы этилена и ацетона проходит через максимум с ростом температуры реакции. Наибольшие выходы этилена и ацетона наблюдаются при температуре и соответственно равны 8.2 и 12.5%. Образование углекислого газа с ростом температуры реакции растет во всем изученном интервале температур и при температуре 450 °С достигает 14.7%. Образование этилацетата наблюдается только при 400 и 450 °С и не превышает 2.2%. Максимальная конверсия этанола на катализаторе Cr:Cu=1:9 достигает 63.2%

Изучение влияния состава катализатора на его активность показало, что выход уксусного альдегида с ростом содержания цинка в составе катализатора уменьшается с 38.4% на катализаторе Cr:Cu=1:9 до 8.9% на катализаторе Cr:Cu=5:5 и затем возрастает до 21.8% на катализаторе Cr:Cu=6:4 и после чего практически не меняется. Выход же углекислого газа с увеличением содержания цинка в составе катализатора возрастает и на катализаторе Cr:Cu=5:5 составляет 31.5%. На катализаторах же богатых оксидом меди образование углекислого газа при 300 °С не наблюдается. Образование этилена на цинк медных катализаторах как видно из таблицы наблюдается только на нескольких образцах и не превышает 3.4%.

Образование ацетона наблюдается на образцах, обогащенных цинком или медью. На катализаторах богатых медью выход ацетона достигает до 5.8%, а на образцах богатых цинком 2.9%. Также установлено, что при 300°C на цинк медных образцах образование этилацетата не наблюдается. Проведенные исследования показали, что аналогичные зависимости по влиянию состава катализаторов на их активность получены и при других температурах.

Таким образом на основании проведенных исследований можно сказать что на цинк медных катализаторах основным продуктом реакции является уксусный альдегид и его выход достигает 38.4% при селективности 80.7%. Выход и распределение продуктов реакции на цинк медных катализаторах зависит как от температуры реакции, так и от атомного отношения цинка к меди.

## **BİNAR NİKEL- MAQNEZIUM OKSİD KATALİZATORLARI ÜZƏRİNDƏ BUTEN-1-İN BUTEN-2-YƏ İZOMERLƏŞMƏSİ REAKSİYASININ ÖYRƏNİLMƏSİ**

**Həsənova F.Ç., Bağiyev V.Q.**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan  
vagif\_bagiev@yahoo.com*

Əvvəlcədən apardığımız araşdırmalar göstərir ki, qliserinin hidrogenə buxar konversiya reaksiyasında binar nikel maqnezium katalizatorları yüksək aktivlik göstərir. Məlumdur ki, katalizatorların aktivliyi onların səth xassələrindən biri olan səthin turşu əsaslı xassələrindən asılı ola bilər. Son illər oksid katalizatorların turşu əsaslı xassələrinin xarakteristikası kimi buten-1 sis və trans buten-2 yə izomerləşmə reaksiyasında onların aktivliyinin dəyişməsindən istifadə edirlər. Bununla əlaqədar olaraq, Ni-Mg oksid katalizatorlarının səthinin turşu xassələrini qiymətləndirmək

üçün biz buten-1-in buten-2 yə izomerləşmə reaksiyasında onların aktivliyini tədqiq etmişik.

Nikel-maqnezium oksid katalizatorları nikel nitrat və maqnezium nitratın sulu məhlullarının birgə çökdürülməsi üsulu ilə hazırlamışıq. Alınmış qarışığı 95-100 °C-də buxarlandırırıq, sonra əmələ gələn çöküntünü 100-120 °C-də quruduruq və sonra isə azot və nikel oksidləri tam ayrılana qədər 250 °C temperaturda parçalayırıq. Alınmış bərk kütlə 700 °C-də 10 saat ərzində közərdirik. Bu yolla element atomlarının Ni:Mg=1:9dan Ni:Mg=9:1 ə kimi nisbətlərində katalizator sintez etmişik. Buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyası xammalın verilməsinin 1200 saat<sup>-1</sup> həcmi sürətində, 150-400 °C temperatur intervalında inteqral reaktor ilə axın tipli laboratoriya qurğusunda aparılmışdır.

Nikel maqnezium oksid katalizatorlarının aktivliyinin buten -1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasında öyrənilməsi üzrə məlumatlar Cədvəl 1-də göstərilmişdir.

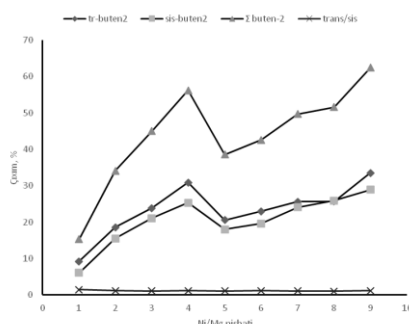
Cədvəl 1. Buten-1-in izomerləşməsi reaksiyasında Ni-Mg=1-9 katalizatorlarının aktivliyi

T, °C	Çıxım, %			Trans/sis butenlərin nisbəti
	Trans-buten-2	Sis-buten-2	Trans+sis butenlərin cəmi	
200	0	0,1	0,1	0
250	9,2	6,1	15,3	1,5
300	9,9	7,1	17,0	1,4
350	5,4	4,1	6,5	1,3

Cədvəldən göründüyü kimi, Ni-Mg=1-9 katalizatorunda buten-1-in izomerləşməsi 200°C temperaturda başlayır və bu zaman 0.1% trans-buten-2 əmələ gəlir. Reaksiya temperaturunun artması ilə həmçinin sis-buten-2 alınmağa başlayır. Temperaturun artması ilə buten-2-nin ümumi çıxımı artır və maksimal çıxım 17% 300 °C-də əldə olunur. Temperaturun sonrakı artımı buten-2-nin çıxımının 6.5%-dək kəskin azalmasına gətirib çıxarır. Digər nümunələrdə də təxminən eyni asılılıqlar alınmışdır.

Alınmış nəticələrdən görünür ki, tədqiq edilən katalizatorlar üzərində buten-2-nin sis- və trans-izomerlərinin çıxım nisbəti ümumilikdə təqribən 1.3 – 1.5 hədlərində dəyişir.

Ni-Mg-O katalizatorunun tərkibinin trans və sis buten-2-lərin çıxımına təsiri şəkil 1-də göstərilmişdir. Şəkildən görünür ki, katalizatorun tərkibində nikelin miqdarının artması ilə buten-2-nin ümumi çıxımı Ni-Mg=4-6 katalizatorunda 55%-dək artır, bundan sonra Ni-Mg=5-5 katalizatorunda 40%-dək azalır və sonra yenidən Ni-Mg=9-1 katalizatorunda %-dək artır. Məlum olduğu kimi, MgO əsaslı oksid, NiO isə ona nisbətən daha turş xassəlidir, ona görə də katalizatorun tərkibində nikel oksidin miqdarının artması ilə izomerləşmə reaksiyasında onun aktivliyi və uyğun olaraq səthin turşuluğu artır.



Şəkil 1. Trans və sis buten-2-nin çıxımının Ni-Mg-O katalizatorlarının tərkibindən asılılığı.

# İNTEQRAL REAKTORDA PROPİLENİN SİRKƏ TURŞUSUNA KATALİTİK OKSIDLƏŞMƏSİNİN TƏDQIQI

**Əliyeva M.İ., Bağiyev V.L.**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan  
vagif\_bagiev@yahoo.com*

Propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesinin optimal şəraitinin müəyyən edilməsi üçün tərəfimizdən propilen, oksigen, su buxarının parsial təzyiqi və kontakt müddətinin propilenin oksidləşməsi prosesinə təsiri öyrənilmişdir. Texnoloji parametrlərin propilenin oksidləşməsi prosesinə təsiri  $S_n:V=1:9$  tərkibli qalay-vanadium oksid katalizatoru üzərində öyrənilmişdir.

Aparılmış tədqiqatlardan görünür ki, propilenin parsial təzyiqinin artması ilə sirkə turşusuna çevrilmə dərəcəsi azalır, belə ki, propilenin 0.025 atm parsial təzyiqində sirkə turşusunun çıxımı 48.8% təşkil etdiyi halda, 0.20 atm parsial təzyiqdə sirkə turşusunun çıxımı 15.6% təşkil edir. Propilenin parsial təzyiqinin artması həmçinin asetonun çıxımının 7.3-dən 0%-dək azalmasına gətirib çıxarır. Propilenin parsial təzyiqinin artması ilə qalan digər reaksiya məhsulları kimi, karbon qazının çıxımı azalır. Propilenin parsial təzyiqinin artması ilə propilenin sirkə turşusuna oksidləşmə selektivliyi artır ki, bu da propilenin parsial təzyiqinin artması propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsində özünü göstərir. Reaksiya qarışığında propilenin parsial təzyiqinin artması ilə ona gətirib çıxarır ki, propilenin əlavə reaksiyalar istiqamətində oksidləşməsində cavabdeh olan digər mərkəzlərdə propilen adsorbsiya etməyə başlayır.

Oksigenin parsial təzyiqinin artması propilenin asetona çevrilməsi dərəcəsinin azalmasına gətirib çıxarır. Propilenin asetona çevrilməsi dərəcəsinə fərqli olaraq, sirkə turşusunun çıxımı oksigenin parsial təzyiqinin artması ilə əvvəlcə artır, belə ki, parsial təzyiq 0.025-dən 0.15 atm-dək artması sirkə turşusunun çıxımının 20-dən 31.0%-dək artmasına gətirib çıxarır, sonra isə azalmağa başlayır. Oksigenin parsial təzyiqinin artması ilə propilenin karbon qazına çevrilmə dərəcəsi artır. Oksigenin parsial təzyiqi 0.2 atm olduqda karbon qazının çıxımı 20.5%-ə bərabər olur. Oksigenin parsial təzyiqinin artması ilə propilenin sirkə turşusuna oksidləşmə selektivliyi propilenin əlavə məhsullara (karbon qazı) çevrilmə dərəcəsinin artması nəticəsində maksimumdan keçir. Belə ki, propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsinin maksimal selektivliyi oksigenin 0.2 atm parsial təzyiqində 72%-ə bərabərdir.

Beləliklə, oksigenin parsial təzyiqinin 0.15 atm-dən yuxarı artması eyni zamanda propilenin sirkə turşusuna oksidləşmə selektivliyinin azalması ilə propilenin sirkə turşusuna və karbon qazına destruktiv oksidləşməsinə səbəb olur.

Su buxarı olmadıqda yalnız propilenin sirkə turşusu və karbon qazına dərin oksidləşməsi müşahidə olunur. Müəyyən olunub ki su buxarının parsial təzyiqinin artması ilə propilenin sirkə turşusuna çevrilmə dərəcəsi 300 °C temperaturda 29,5%-dək artır. Su buxarının parsial təzyiqinin sonrakı artması verilən propilenə görə sirkə turşusunun çıxımının azalmasına gətirib çıxarır. Su buxarının təsiri yüksək temperaturlarda daha güclü müşahidə edilir. Propilenin asetona və asetaldehidə çevrilmə dərəcəsi həmçinin maksimumdan keçir. Su buxarının parsial təzyiqinin 0.20 atm-dək artması aseton və asetaldehidin çıxımının artmasına gətirib çıxarır. Parsial təzyiqin 0.20-0.35 atm intervalında su buxarı propilenin çevrilmə dərəcəsinə, demək olar ki, təsir göstərmir. Su buxarının parsial təzyiqinin sonrakı artımı digər reaksiya məhsullarının çıxımının azalmasına gətirib çıxarır. Su buxarının 0.40 atm parsial təzyiqində sirkə turşusunun maksimal çıxımı 29.5%-ə çatır. Su buxarının parsial təzyiqinin artması propilenin karbon qazına çevrilmə dərəcəsinin monoton azalmasına gətirib çıxarır. Belə ki, su buxarının parsial təzyiqinin artması propilenin karbon qazının çevrilmə dərəcəsinin 8.6-dan 5.2%-dək azalmasına gətirib çıxarır. Su buxarı propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi selektivliyini artırır. Su buxarının parsial təzyiqinin artması propilenin oksidləşmə selektivliyini 67-dən 80%-dək artırır. Su buxarı propilenin konversiyasına müsbət təsir göstərir. Su buxarının parsial təzyiqinin 0.5 atm-dək artması propilenin konversiyasını 40.5%-dək artırır. Su buxarının parsial təzyiqinin sonrakı artımı propilenin konversiyasının azalmasına gətirib çıxarır ki, bu da propilendə olduğu kimi, su buxarının eyni aktiv mərkəzlərdə adsorbsiyası ilə

əlaqədardır.

Yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirsək, söyləmək olar ki, su buxarı propilenin ümumi konversiyasını artırır və eyni zamanda tam oksidləşmə reaksiyasının qarşısını alır, daha doğrusu, su buxarı propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsinə müsbət təsir göstərir.

Müəyyən edilmişdir ki, aşağı temperaturlarda kontakt müddətinin artması ilə asetonun çıxımı və sirkə turşusu, asetona görə selektivlik artır, yüksək temperaturlarda isə maksimumdan keçir, karbon qazının və sirkə turşusunun çıxımı artır.

Təcrübə dəlillərinin cəmi göstərir ki, su buxarı və oksigenin parsial təzyiqinin müəyyən həddə qədər artması propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesinə müsbət təsir göstərir. Lakin propilenin parsial təzyiqinin artması propilenin sirkə turşusuna çevrilmə dərəcəsini azaldır.

Aparılmış tədqiqatlar əsasında propilenin sirkə turşusuna oksidləşməsinin aşağıdakı optimal şəraitini təklif etmək olar:

- propilenin həcmi sürəti 100-150 saat<sup>-1</sup>;
- propilen : hava : su = 1:8:4 mol nisbəti;
- kontakt müddəti 1,5-2,5 san;
- temperatur 250-350 °C.

## ETANOLUN BUXAR FAZADA ÇEVİRİLMƏ REAKSİYALARININ TERMODİNAMİKİ TƏDQIQI

**Əhmədova D.V., Bağiyev V.L.**

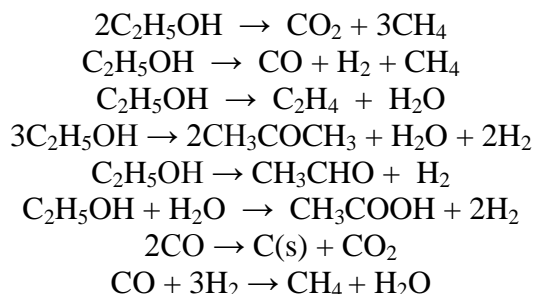
*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan  
vagif\_bagiev@yahoo.com*

Məlumdur ki, üzvi birləşmələrin hidrogenə buxar çevrilməsi gələcəkdə əsas perspektivli üsullarından biri hesab edilir. Məlum spirtlərdən ən çox istifadə edilən etil spirtidir, bu da onunla izah olunur ki o bərpa edilən bioresurslardan alınır. Etil spirtinin buxar konversiyası zamanı müxtəlif reaksiyaların şərtlərinin aşkar edilməsi məqsədi ilə tədqiq edilmiş reaksiya, termodinamik araşdırmaları həyata keçirilmişdir.

Etil spirtinin hidrogenə buxar çevrilməsi reaksiyası aşağıdakı sxem üzrə baş verir:



Reaksiya zamanı hidrogendən başqa müxtəlif yan məhsullar alınır məsələn etilen, sirkə aldehidi, aseton metan, karbon monoksid və koks:



Buna görə də tərəfimizdən həm də mümkün yan reaksiyaların termodinamiki hesabları həyata keçirilmişdir.

Termodinamik hesabların həyata keçirilməsi üçün 298°K temperaturda uyğun reagentlərin və reaksiya məhsullarının termodinamik funksiyalarına uyğun gələn qiymətləri məlumat kitabçalarından götürülmüşdür: maddələrin əmələ gəlməsinin entalpiya dəyişməsi  $\Delta H_{298}^0$ , mütləq

entropiyası  $\Delta S_{298}^0$ , eləcə də verilmiş maddələrin istilik tutumundan asılılığı reaksiyalara aid olan əmsal qiymətlərini təsvir edən tənlikdən götürülür. Götürülən qiymətlər Cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Əvvəlcədən aparılmış hesablar əsasında göstərilmişdir ki etanolun buxar çevrilməsi reaksiyası endotermikdir və reaksiyanın entalpiyasının dəyişikliyi 174210 C bərabər olur. Nəzərə alaraq ki reaksiyada molların qiymətləri artırıldığından təzyiğin artması nəticəsində reaksiyanı əks istiqamətə getməyə yönəldir.

Kimyəvi reaksiyanın izobar izotermik potensialının dəyişikliyi Temkin – Şvarsman tənliyi ilə hesablanmışdır:

$$\Delta G_{T^0} = \Delta H_{298^0} - T(\Delta aM_1 + \Delta cM_2)$$

Cədvəl 1. Etanolun buxar çevrilmə reaksiyasında alınan maddələrin termodinamik xassələri

Maddə	$\Delta H_{298}$	$S_{298}$	$C_p = f(T)$			
			A	$b \cdot 10^3$	$c \cdot 10^{-5}$	$c \cdot 10^6$
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH	-234800	281,38	10,99	204,70	0	-74,20
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O	-166000	264,20	13,00	153,50	0	-53,70
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	52300	219,45	11,32	122,01	0	-37,90
H <sub>2</sub> O	-241810	188,72	30,00	10,71	0,33	0
CO <sub>2</sub>	-393510	213,66	44,14	9,04	-8,54	0
H <sub>2</sub>	0	130,52	27,28	3,26	0,50	0
CO	-11053	197,55	28,41	4,10	-0,46	0
CH <sub>4</sub>	-74850	186,27	14,32	74,66	0	-17,43

Hibbsin enerjisinin dəyişikliyinə qiymətini hesabladıqdan sonra tənlikdə tarazlıq sabitini təyin edirlər:

$$\Delta G_T^0 = RT \ln K_p$$

Tarazlıq sabitlərinin qiymətlərinə əsasən hidrogenin müxtəlif temperaturlarda nəzəri çıxımlarını təyin edirlər.

Cədvəl 2 – də müxtəlif temperaturlarda etil spirtinin hidrogenə, sirkə aldehidinə, etilenə, karbon monoksidinə və metana çevrilmə reaksiyaları üçün Hibbs enerjisinin hesablanmış qiymətləri göstərilmişdir.

Cədvəl 2. Etanolun hidrogenə buxar çevrilmə prosesində Hibbsin enerjisinin hesablanmasının qiymətləri

Spirtin çevrilmə reaksiyası	Hibbsin enerjisi, $\Delta G$ , Kc				
	500	600	700	800	900
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH + 3H <sub>2</sub> O → 2CO <sub>2</sub> + 6H <sub>2</sub>	-12,6	-53,3	-94,9	-137,2	-179,9
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	-18,6	-31,8	-44,9	-58,0	-71,0
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH → CH <sub>3</sub> CHO + H <sub>2</sub>	11,3	-0,89	-13,2	-25,6	-38,0
CO + 3H <sub>2</sub> → CH <sub>4</sub> + H <sub>2</sub> O	-96,62	-72,8	-48,4	-23,7	1,3
CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> → CO + H <sub>2</sub> O	20,4	16,7	13,0	9,5	6,1

Cədvəldən də məlum olmuşdur ki, aşağı temperaturlarda spirtin hidrogensizləşməsinin və hidratasiyasının həyata keçmə reaksiyası hidrogenin əmələ gəlməsi ilə buxar çevrilməsi nəticəsində baş vermişdir. Lakin 600 K-dən başlayaraq etanolun hidrogenə buxar konversiyasının mümkünlüyü etil spirtinin digər məhsullara çevrilmə reaksiyaları ilə münasibətdə üstünlük təşkil edir.

## АКТИВНОСТЬ Тi-W-O КАТАЛИЗАТОРОВ В РЕАКЦИИ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТАНОЛА

Агаева К.Х., Багиев В.Л.

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
г. Баку, Азербайджан  
vagif\_bagiev@yahoo.com*

Как известно, что одним из широко применяемых в промышленности возобновляемым сырьем является этанол. Ранее нами было показано что различными реакциями превращения этанола можно получать такие соединения как уксусная кислота, водород, ацетон и др. Продолжением этих исследований является настоящая работа, которая посвящена изучению активности титан-вольфрам оксидных катализаторов в реакции превращения этанола в такие соединения как диэтиловый эфир, уксусный альдегид и этилен.

Смешанные титан вольфрам оксидные катализаторы различного состава готовили методом соосаждения из водных растворов хлористого и аммония вольфрамовокислого. Полученную смесь последовательно выпаривали и высушивали при 100-120 °С, разлагали при 250 °С до полного выделения паров хлора и оксидов азота, а затем прокачивали при температуре 600 °С в течение 10 часов. Таким образом, были синтезированы 9 катализаторов с атомным отношением элементов от Ti:W=1:9 до Ti:W=9:1. Активность синтезированных катализаторов изучали на проточной установке с трубчатым реактором в интервале температур 100-500 °С. В реактор загружали 5 мл исследуемого катализатора с зернением 1.0-2.0 мм и изучали его активность в реакции превращения этанола. Превращение этанола проводили в токе воздуха и водяного пара.

Продуктами превращения этанола на титан-вольфрам оксидных катализаторах как показали проведенные исследования, являются этилен, уксусный альдегид и диэтиловый эфир. Выход и распределение продуктов превращения этанола сильно зависит как от температуры реакции, так и от атомного соотношения титана к вольфраму в составе катализатора. Исследование влияния температуры реакции на выходы продуктов превращения этанола на катализаторе Ti:W=1:9 показало, что реакция превращения этанола на изученном катализаторе начинается при температуре 150 °С с образованием 4.5% уксусного альдегида и 8.5% диэтилового эфира. Конверсия этанола при этой температуре равна 13%. Дальнейшее повышение температуры реакции приводит к образованию также и этилена. Найдено, что выходы уксусного альдегида и диэтилового эфира симбатно изменяются с ростом температуры реакции. Так выходы уксусного альдегида и диэтилового эфира проходят через максимум с ростом температуры реакции. Наибольшие выходы уксусного альдегида и диэтилового эфира наблюдаются при температуре 250 °С и соответственно равны 22.4 и 33.9%. Выход же этилена с увеличением температуры реакции возрастает, достигая своего максимального значения при 400°С (~70%) и после чего практически не меняется. Так на катализаторе Ti:W=1:9 в конверсия этанола достигает порядка 78%. Таким образом на основании влияния температуры реакции на превращение этанола можно сказать что при низких температурах протекает реакция дегидрирования этанола в то время как при высоких температурах реакции основным направлением превращения этанола является его дегидратация с образованием этилена.

Как было сказано выше, на активность титан-вольфрам оксидных катализаторов в реакции превращения этанола сильно влияет также атомное соотношение титана к вольфраму. Установлено, что выход диэтилового эфира с увеличением количества титана в составе бинарного титан-вольфрам оксидного катализатора сначала возрастает и на образце Ti:W=3:7 достигает своего наибольшего значения равного 49.8%. С дальнейшим увеличением содержания титана в составе катализатора выход диэтилового эфира снижается, а на образце Ti:W=7:3 его выход равен нулю и на катализаторах с более высоким содержанием титана реакция образования диэтилового эфира не протекает. Выход же



этилена с ростом содержания титана в составе бинарного катализатора возрастает. Также найдено, что выход уксусного альдегида для образцов с преобладанием вольфрама мало зависит от атомного отношения титана к вольфраму, в то время как на образцах с преобладанием титана максимальный его выход наблюдается на образце Ti:W=8:2. Таким образом, на катализаторах богатых титаном протекает реакция образования этилена в то время как на образцах богатых вольфрамом протекает реакция образования диэтилового эфира. Из данных, приведенных на рис.2, также можно сказать что при 200 °С максимальная конверсия этанола на изученных образцах достигает до 70%.

Таким образом на основании проведенных исследований можно сказать что на титан-вольфрам оксидных катализаторах при низких температурах преобладает реакция дегидрирования этанола с образованием диэтилового эфира и уксусного альдегида, в то время как при высоких температурах превалирует реакция дегидратации с образованием этилена. Также надо отметить, что катализаторы богатые титаном активны в реакции образования этилена в то время как образцы богатые вольфрамом активны в реакции образования диэтилового эфира.

## BROMTƏRKİBLİ SPIROBİTSİKLOHEPTENƏVƏZLİ OKSAZOLİDONUN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

**Mustafayev A.M., Kərimova S.S.**

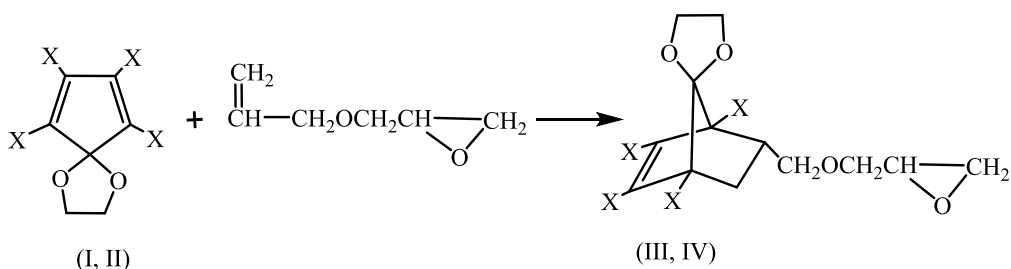
*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
e-mail: seidekerimova26@gmail.com*

Tərkibində qlisid efirləri olan birləşmələr reaksiyaya qabil olub, müxtəlif nukleofil və elektrophil reagentlərin qarşılıqlı təsirindən qlisid halqasının açılması ilə funksionaləvəzli birləşmələrin sintezində çox əhəmiyyətli və maraqlı sintonlardır.

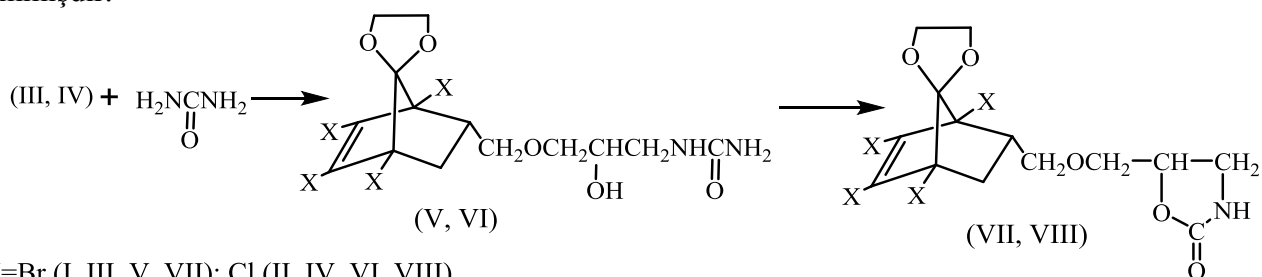
Odur ki, halogentərkibli spirobitsiklik quruluşlu qlisid efirlərinin alınma üsulunun işlənilib hazırlanması onların bəzi nukleofil və elektrophil reagentlərlə qarşılıqlı reaksiyasının öyrənilməsi və onların əsasında funksionaləvəzli heterotsiklik birləşmələrin sintezi həm elmi, həm də praktiki cəhətdən çox əhəmiyyət kəsb edir.

Təqdim olunan iş yeni bioloji aktiv maddə almaq məqsədilə 1,4,5,6-tetrabrom(və ya tetraxlor) 7,7-dioksietilenspirotsiklo[2.2.1]-hept-5-en-2-metilqli-sid efiri (II, III) və nukleofil reagent olan karbamidin tsiklobirləşmə reaksiyası əsasında eyni vaxtda həm əvəz olunmuş karbamat (IV, V), həm də halogentərkibli spirobitsiklometiləvəzli oksazolidon (VI, VII) halqası saxlayan heterotsiklik birləşmələrin sintezinə həsr olunmuşdur.

Bu məqsədlə əvvəlcə 5,5-dioksietilen-1,2,3,4-tetrabrom (və ya tetraxlor) spiroitsiklopenta-1,3-dienlə (I, II) allil qlisid efirini xlorbenzolda 120-125<sup>0</sup>C-də 8 saat qızdırmaqla 1,4,5,6-tetrabrom (və ya tetraxlor) 7,7-dioksietilen spiro-tsiklo[2.2.1]-hept-5-en-2-metilqlisid efirləri (III, IV) sintez edilmişdir.



Sintez edilmiş qlisid efirinə (III, IV) karbamidlə təsir etməklə brom (və ya xlor) tərkibli spirobitsiklik quruluşlu hidrosipropil əvəzli karbamatlar (V, VI) və oksazolidonlar (VII, VIII) alınmışdır.



X=Br (I, III, V, VII); Cl (II, IV, VI, VIII)

Sintez reaksiyası karbamidin ərimə temperaturunda 130-135<sup>0</sup>C-də 3 saat müddətində aparılmışdır. Reaksiyanın gedişinə nazik təbəqəli xromatoqrafiya (NTX) və İQ spektrlə nəzarət edilmişdir. Təyin olunmuşdur ki, reaksiya zamanı 2 maddə alınır. Qarışıqlar qaynar xloroformun köməyiylə ayrılmışdır. Ayrılmış özlül maddənin İQ-spektrində epoksid qrupuna aid olan 860sm<sup>-1</sup> udulma zolağı müşahidə olunmur. Spekrtdə müşahidə olunan 3390-3450sm<sup>-1</sup> zolaqlar molekul daxili hidrogen rabitəsində iştirak edən hidrosil qrupunun valent rəqslərini xarakterizə edir.

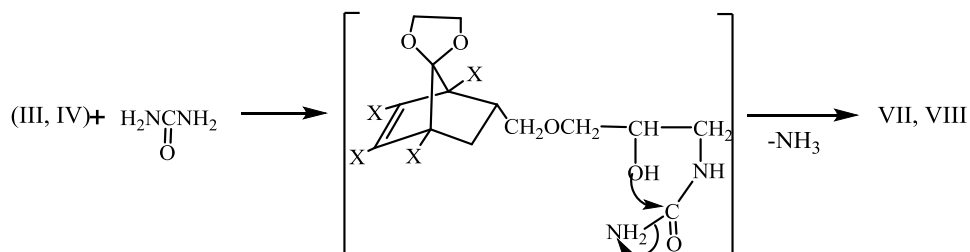
Xloroformda həll olmayan qalığı DMEA kristallaşdırıldıqdan sonra alınan maddənin İQ-spektrində "NH" qrupuna aid olan 3325sm<sup>-1</sup> udulma zolağı müşahidə olunur. 1635-1640sm<sup>-1</sup> sahəsindəki zolaqlar oksazolidon halqasında karbonil qrupunun valent rəqslərini xarakterizə edir.

Sintez olunmuş maddələrin (III-VIII) <sup>1</sup>H NMR spektrləri onlar üçün xarakterik olmaqla quruluşlarını təsdiq edir. Dioksietilendə-OCH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>O-olan protonlar 3.15; 4.05 m.h. sahəsində siqnal verirlər. Bitsiklohepten halqasının 2-vəziyyətində yerləşən qrupunda CH protonu 2.27 m.h.-də, CH<sub>2</sub> protonu isə 3.46; 3.21 m.h.-də, 3-vəziyyətində >CH-CH<sub>2</sub>- yerləşən CH<sub>2</sub> protonu 2.05; 1.80 m.h. sahəsində siqnallar verir. Sintez edilmiş birləşmənin (V, VI) molekulunda yerləşən hidrosipropiləvəzli karbamatda olan OCH<sub>2</sub>-, CH-OH, CH<sub>2</sub>N protonlarının siqnalları müvafiq olaraq 3.46, 3.21; 4.17, 3.58; 3.48, 3.23 m.h. sahəsində meydana çıxır.

$-\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}_2$  fraqmentinin  $\left( -\text{OCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{NHC}(=\text{O})\text{NH}_2 \right)$  siqnalları nisbətən zəif sahədə  $\delta=6.0$  m.h.-də özünü göstərir.

Sintez edilmiş halogen tərkibli spirobitsiklik quruluşlu oksazolidonların (VII, VIII) <sup>1</sup>H NMR spektrində -CHO- fraqmentindəki proton 4.91 m.h.-də, CH<sub>2</sub>N-dəki iki proton 3.38, 3.30 m.h.-də dublet şəklində müşahidə olunur.

Aparılan çoxsaylı təcrübələr göstərdi ki, karbamidlə III və ya IV maddələrin qarşılıqlı reaksiyası zamanı əvvəlcə aralıq maddə olan (V, VI) birləşmələr alınır.



Güman etmək olar ki, reaksiya zamanı (III, IV) maddəsində olan epoksid həlqəsindəki metilen qrupu tərəfdən karbamiddə olan amin qrupundan biri həmlə edir və nəticədə həlqə açılır aralıq maddə olan halogen tərkibli spirobitsiklik quruluşlu aminospirt (V, VI) alınır. Sonra isə termiki parçalanma nəticəsində aralıq maddədən ammoniyak ayrılır və nəticədə molekul daxili

tsiklləşmə nəticəsində oksazolidonun törəməsi (VII, VIII) əmələ gəlir.

Sintez olunan bu birləşmələr epoksid qətranlarında modifikator kimi sınaqdan keçirilmiş və onlardan yüksək fiziki-mexaniki göstəricilərə malik, istiliyə davamlı və yanmayan polimer kompozitlər alınmışdır.

## КИНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СИНТЕЗА ГЛИОКСАЛЯ НА СЕРЕБРЯНОМ КАТАЛИЗАТОРЕ ЗОЛЬ-ГЕЛЬ ТИПА

**Абиль-заде А.Э., Мамонтов Г.В., Князев А.С., Водянкина О.В., Дахнави Э.М.**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет,*

*г. Томск, Россия*

*E-mail: dahnavi@rambler.ru*

Бифункциональность молекулы глиоксаля обеспечивает широкий круг его применения в синтезе гетероциклических соединений, смол, лаков, клеев, текстильной, кожевенной, фармацевтической, деревообрабатывающей промышленности и др. В промышленности глиоксаль производится, в основном, путем газофазного окисления этиленгликоля на серебряных катализаторах. Состояние и достижения химической технологии в области синтеза и применения глиоксаля, а также существующие проблемы производств отражены в [1-2]. Процесс каталитического окисления этиленгликоля протекает стадийно, причем лимитирующей стадией является хемосорбция кислорода. Суммарная скорость данного процесса существенно зависит от скорости адсорбции и природы форм адсорбированного кислорода, определяющих направление превращения интермедиатов. Поэтому наиболее значимым фактором в окислительных процессах является начальная концентрация кислорода ( $[O_2]_0$ ).

Новые каталитические системы [2,3], разработанные в лаборатории каталитических исследований Томского государственного университета, проявляют высокую активность и селективность окисления спиртов, в т.ч. этиленгликоля. Известно, что сравнение каталитических систем должно проводиться по результатам, полученных в оптимальных условиях, достигнутых для каждого катализатора. Так как рассматриваемый процесс является быстротекущим (0.03 – 0.1 сек), очень экзотермичным и чувствительным к изменениям технологических параметров, и потому задача поиска оптимальных условий на макрокинетическом уровне для данного катализатора, является достаточно сложной. Наиболее эффективным способом поиска оптимального условия при фиксированных расходах этиленгликоля и кислородсодержащего газа на заданную загрузку катализатора, является варьирование  $[O_2]_0$  в исходной смеси, что легко реализуется.

В данной работе исследовано влияние концентрации кислорода путем изменения соотношения воздуха и азота, при сохранении общей загрузки этиленгликоля и газового потока. Как видно из рисунка 1, увеличение доли кислорода приводит к значительному росту температуры в слое катализатора: с ростом  $[O_2]_0$  меняются температурный профиль по высоте слоя катализатора, увеличивается температура на входе в слой ( $T_{нач}$ ), в «горячей точке» ( $T_{ГТ}$ ) и на выходе из слоя катализатора ( $T_{вых}$ ). Интересным является тот факт, что при этом положение «горячей точки» (ГТ) в слое катализатора снизу-вверх (от выхода) проходит через максимум. Смещение ГТ вверх до 14 мм связано с увеличением скорости окисления этиленгликоля с соответствующим разогревом слоя катализатора. Дальнейшее увеличение  $[O_2]_0$  приводит к смещению ГТ вниз, что может быть связано со снижением селективности процесса с образованием продуктов более глубокого окисления и деструкции ( $CO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $H_2$ ), за счет которых увеличивается объем образующихся газов. При изобарических условиях и относительно высокой температуре происходит увеличение объемной скорости потока,

при этом снижается время пребывания реакционной смеси и происходит смещение ГТ в сторону выхода потока из слоя катализатора.

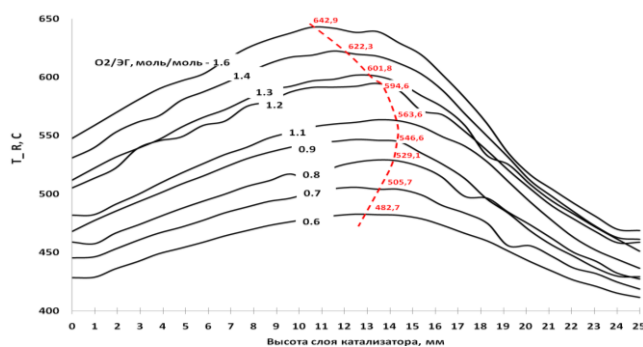
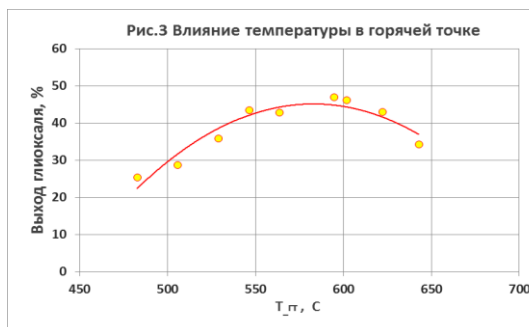
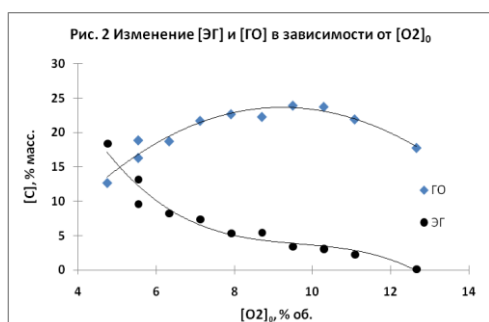


Рис.1 – Температурный профиль реактора в зависимости от  $[O_2]/[ЭГ]$ .  $T_{\text{печи}} = 450 \text{ } ^\circ\text{C}$



В принципе, температурный профиль и положение ГТ могут быть использованы для оценки кинетических параметров, а также конверсии и селективности данного процесса. Анализ реакционной смеси показывает, что максимальная концентрация глиоксала в условиях процесса достигается при  $[O_2]_0 = 10 \pm 0.5 \text{ } \%$  об (рис.2). Селективность процесса образования глиоксала коррелирует с положением и температурой в «горячей точке»: чем выше  $T_{\text{ГТ}}$ , тем выше скорость превращения этиленгликоля и ниже селективность его расходования в глиоксаль. Таким образом, варьируя концентрацию кислорода можно установить оптимальный температурный режим реактора, управлять скоростью и селективностью процесса синтеза глиоксала.

## ЛИТЕРАТУРЫ

1. Водянкина О.В., Курина Л.Н., Петров Л.А., Князев А.С. Глиоксаль. М.: Academia, 2007. - 248 с.
2. Salayev M.A., Krejker A.A., Magayev O.V., Malkov V.S., Knyazev A.S., Borisova E.S., Khanaev V.M., Vodyankina O.V., Kurina L.N. Ethylene Glycol Oxidation over Supported Catalyst in Tubular Reactor // Chemical Engineering Journal. 2011, V. 172, p. 399-409.
3. Mamontov G.V., Magayev O.V., Knyazev A.S., Vodyankina O.V. Influence of the phosphate addition on the activity of Ag and Cu catalysts for partial oxidation of alcohols // Catalysis Today. 2013, V. 203, p. 122-126.

## Sn-V-O KATALİZATORLARI ÜZƏRİNDƏ ETANOLUN SİRKƏ TURŞUSUNA OKSİDLƏŞMƏSİ

**Muradxanlı V.Q., Nadirov P.A., Bağiyev V.L.**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan  
vmuradkhanova@yahoo.com*

Sirkə turşusu kimya sənayesinin çoxtonnajlı məhsullarından olub, asetilsellüloza, aseton və müxtəlif sintetik boyalar istehsalında həlledici kimi, bir sıra dərman maddələrinin alınmasında, müxtəlif üzvi maddələrin oksidləşməsi zamanı reaksiya mühiti kimi, asetat anhidridi istehsalında, vinilasetat və s. kimi monomerlərin alınmasında, kitab çapı və boyamada, yeyinti sənayesində istifadə edilir. Son illərdə sənaye miqyasında bərpa olunan bitki mənşəli xammaldan alınan bioetanolun tətbiq sferasının genişlənməsi tendensiyası müşahidə olunduğundan, sirkə turşusunun alınması üçün alternativ xammal kimi etanoldan istifadə daha perspektiv hesab edilir. Sirkə turşusunun etanoldan biokimyəvi alınma üsulu az rentabelli olduğundan, katalitik alınma üsulu daha böyük maraq doğurur. Katalitik prosesin reallaşması zamanı qarşıya çıxan əsas çətinlik aktiv və selektiv katalizatorların işlənilib hazırlanması ilə bağlıdır.

Təqdim olunmuş tədqiqat işi mürəkkəb qalay-vanadium-oksit sistemlərinin sintezinə və onlar üzərində etanolun oksidləşməsi prosesinin öyrənilməsinə həsr olunmuşdur. Müxtəlif tərkibli qalay-vanadium katalizatorları ammonium metavanadat ilə qalay 4-xloridin sulu məhlullarından birgəçökmə yolu ilə hazırlanmışdır. Alınan qarışıq buxarlandırılmış, 100-200°C temperaturda qurudulmuş, sonra isə 250°C temperaturda azot oksidləri tam ayrılanadək qızdırılmışdır. Daha sonra isə 500°C temperaturda 10 saat ərzində közərdilmişdir. Bu yolla tərkibində elementlərin atom nisbəti Sn:V=9:1-dən Sn:V=1:9-dək olan 9 katalizator nümunəsi sintez olunmuşdur. Hazırlanmış katalizatorların etanolun qaz fazada sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesində aktivliyi müəyyən olunmuşdur. Proses axınlı qurğuda, 150-400°C temperatur intervalında, xammalın verilmə sürətinin 1800 saat<sup>-1</sup> qiymətində aparılmışdır. Müəyyən olunmuşdur ki, qalay-vanadium-oksit katalizatorları iştirakında etanolun qaz fazada çevrilməsi zamanı əsas reaksiya məhsulu asetaldehid və sirkə turşusudur. Yan məhsul qismində etilen və karbon qazı əmələ gəlir.

Tədqiq olunan bütün katalizator nümunələri üzərində etanolun oksidləşməsi prosesi 100°C temperaturda başlayır. Lakin bu temperaturda yalnız az miqdarda asetaldehid əmələ gəlməsi müşahidə olunur. Prosesin temperaturunun yüksəlməsi ilə digər reaksiya məhsulları da əmələ gəlməyə başlayır. Bütün katalizator nümunələri üzərində sirkə turşusunun və asetaldehidin tədqiq olunan temperatur intervalında çıxımı maksimumdan keçir və bu qiymət asetaldehid üçün 200°C, sirkə turşusu üçün isə 250-300°C-yə təsadüf edir. Etanolun və karbon qazının çıxımı isə temperaturun yüksəlməsi ilə artır. 250°C temperaturdan başlayaraq, etanolun konversiya dərəcəsi 100% təşkil edir.

Katalizatorun tərkibində Sn və V-un nisbətindən asılı olaraq, sirkə turşusunun və asetaldehidin çıxımında dəyişikliklər müşahidə olunur. Aşağıdakı cədvəldə 250 °C temperaturda müxtəlif tərkibli Sn-V-O katalizatorları üzərində etanolun sirkə turşusuna çevrilməsinin nəticələri göstərilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi, tərkibində Sn-un miqdarı çox olan nümunələr asetaldehidin çıxımı istiqamətində yüksək aktivlik nümayiş etdirirlər. Katalizatorun tərkibində Sn:V nisbətindən asılı olaraq, sirkə turşusunun çıxımının dəyişməsinə isə iki halda artım müşahidə olunur. Bu, katalizatorun tərkibində qalayın və ya vanadiumun miqdarının yüksək olduğu hallara uyğun gəlir (Sn:V=7:3 və Sn:V=2:8). Göstərilən tərkibli katalizatorların yüksək aktivliyi, çox güman ki, katalizatorun hazırlanması prosesində elementlərin ekvivalent nisbətlərində mexaniki qarışıq, hər hansı birinin miqdarı çox olduqda isə bərk məhlul əmələ gəlməsi ilə əlaqədardır.

Aparılan tədqiqatların nəticələrinə əsasən sirkə turşusunun oksidləşməsi prosesi üçün katalizator kimi tərkibində Sn:V atom nisbəti 2:8 olan nümunə seçilmişdir. Həmin katalizator üzərində sirkə turşusunun çıxımı maksimal olub, 55,2% təşkil edir və bu, reaksiya məhsullarının tərkibində asetaldehidin çıxımının 30,1%-dək azalması fonunda müşahidə olunur. İlk tədqiqatlara

əsasən seçilmiş bu katalizator nümunəsini modifikasiya etməklə, onun üzərində prosesin göstəricilərini daha da yaxşılaşdırmaq mümkündür.

Cədvəl 1. Katalizatorun tərkibində Sn:V nisbətinin etanolun sirkə turşusuna oksidləşməsi prosesinin göstəricilərinə təsiri

Katalizatorun tərkibində Sn:V atom nisbəti	Çıxım, %				Konversiya, %
	Asetaldehid	Etilen	Karbon 4-oksidi	Sirkə turşusu	
9:1	50,2	3,2	7,6	39	100
8:2	42,1	3,2	5,5	49,2	100
7:3	34,1	4,1	7,7	54,1	100
6:4	32	15,1	11	41,9	100
5:5	31,2	16,5	15,1	37,2	100
4:6	31,1	13,1	10,5	45,3	100
3:7	30,8	12,3	7,7	49,2	100
2:8	30,1	8,4	6,3	55,2	100
1:9	33,4	9,5	6,9	50,2	100

## MODİFİKASIYA OLUNMUŞ FERRİT KATALİZATORU VƏ 2,6-DİMETİLFENOLUN METİL EFİRİ İŞTİRAKI İLƏ 2,6-KSİLENOLUN METANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİ

**Şirinova X.N., Qarayeva İ.E., Mürşüdü N.A., Ağayev Ə.Ə.**  
*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan*  
*parvana.suleymanova80@mail.ru*

Sinklə modifikasiya olunmuş kobalt ferrit katalizatoru (SMOKFK) iştirakı ilə 2,6-dimetilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyası təfəssilatı ilə tədqiq edilərək 2,4,6- və 2,3,6-trimetilfenolların effektiv alınma üsulu işlənilib hazırlanmışdır.  $\text{Co}_{0,9}\text{Zn}_{0,1}\text{Fe}_2\text{O}_4 \cdot \gamma \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  tərkibli katalizator iştirakı ilə alkilləşmə prosesində alınan 2,4,6- və 2,3,6-mezitollar qarışığına görə ümumi selektivlik 90.5-94.7 %, ümumi çıxım isə 33.5 -45.2 % təşkil edir. Proses zamanı 1.0-2.0 % selektivliklə əmələ gələn 2,6-dimetilfenolun metil efiri hal-hazırda istifadə sahəsinə malik olmadığından onun prosesdə dövr etdirməsi nəzərdə tutulmuş və bu istiqamətdə tədqiqatlar aparılmışdır.

Təcrübələr axar növlü reaktoru olan laborator qurğusunda aparılmış, alınan məhsulların analizi xromatoqrafik və spektral üsullarla həyata keçirilmişdir. Alkillaşma prosesində alınan 2,6-dimetilfenolun metil efiri alındığı miqdarda ilə xammalın tərkibinə əlavə edilmiş və süni yaradılan başlanğıc komponentlər qarışığının çevrilməsi seçilmiş SMOKF katalizatoru iştirakı ilə öyrənilmişdir. Hazırlanmış xammalın tərkibində 2,6-dimetilfenolun metil efrinin kütlə payı  $0,8 \div 1,2$  %, 2,6-ksilenolun metanola olan mol payı 1:1, reaksiyanın temperaturu  $360^\circ\text{C}$ , xüsusi yükləmə isə  $0,6 \text{ st}^{-1}$  götürülmüşdür.

Alınmış nəticələrin (cədvəl 1.) təhlili göstərir ki, xammalın tərkibinə 1.0-2.0 kütlə % 2,6-ksilenolun metil efrinin daxil edilməsi prosesin göstəricilərinə cüzi təsir edir. 2,6-dimetilfenolun konversiyası 0.5-2.0 % azalsa da 2,4,6- və 2,3,6-trimetilfenollar qarışığına görə prosesin ümumi selektivliyi az da olsa (1.5-2.5%) artır. Mezitolun alınan əsas izomerlərinin mol nisbəti də az dəyişir. Ksilenolun metilefrinin xammaldakı qatılığı artdıqda alınan alkilatlarla trimetilfenolların digər izomerlərinə də rast gəlinir.

Cədvəl 1. 2,6-Ksilenolun metanolla alkülləşmə reaksiyasının nəticələri ilə onun metil efiri və metanolla qarşılıqlı təsirindən alınan nəticələrin müqayisəsi

Adı	Xammalın tərkibi		
	2,6-dimetilfenol metanol 1:1 mol/mol	2,6-dimetilfenol metanol 1:1 mol/mol + 2,6-dimetilfenolun metil efiri (x)	
		X=1.0 kütlə%	X=2.0 kütlə%
Reaksiya məhsullarının çevrilmiş 2,6-dimetilfenola görə hesablanmış çıxımları			
2,4,6-trimetilfenol	40.0	41.0	43.0
2,3,6-trimetilfenol	50.5	52.0	49.0
Digər trimetilfenollar	-	-	1.0
2,3,4,6-tetrametilfenol	6.2	5.5	5.0
2,6-diimetilfenolun konversiyası, %	50.0	48.0	49.5

Beləliklə aparılmış tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, alkülləşmə prosesində paralel mexanizm üzrə alınan ksilenolun metil efiri prosesin göstəricilərinə xələl gətirmədiyindən sistemdə uğurla dövr etdirilə bilər.

## VANADIUM- XROM-ALÜMINIUM OKSİD KATALİZATORUNUN İŞTİRAKI İLƏ 2-METİLANİLİNİN METANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİ

**Mustafayeva N.A., Nəzərova M.K., Muradov M.M., Ağayev Ə.Ə.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
parvana.suleymanova80@mail/ru*

Alınmış vanadium-xrom-alüminium oksid (VXA) katalizatorunun iştirakı ilə 2-metilanilinin metanolla alkülləşmə reaksiyasının tədqiqi ksilidinlərin, o cümlədən, o-ksilidinin sintezi üçün optimal şəraitin seçilib əsaslandırılması məqsədi ilə aparılmışdır. Alınan nəticələrin əyani təhlilini aparmaq üçün biramilli planlaşdırma üsulu ilə reaksiyanın əsas göstəricilərinə temperaturun (320-410 °C), xüsusi yükləmənin ( $\nu$  - 0,5-2.0 st<sup>-1</sup>) və xammaldakı komponentlərin mol nisbətinin (1:1≠ 8) təsiri öyrənilmişdir.

Təcrübələr axar növlü reaktoru olan laborator qurğusunda 1 saat ərzində həyata keçirilmiş, alınan məhsulların analizi xromatoqrafik və spektral üsullarla aparılmışdır.

Reaksiya məhsullarına N-,2-dimetilanilini, N-,N-, 2-trimetilanilini, 2,6- və 2,4-dimetilanilinləri və ksilidinlərin digər izomerlər qarışığını (əsasən, 2,5- və 2,3-dimetilanilinlər) misal göstərmək olar. Birinci və ikinci reaksiya məhsulları N-alkülləşmə məhsullarına, digərləri isə C-alkülləşmə məhsullarına aiddir. Deməli, 2-metilanilinin metanolla qarşılıqlı təsiri mürəkkəb proses olub, bir sıra ardıcıl və paralel gedışlərin cəmindən ibarətdir.

Temperatur, xüsusi yükləmə və xammaldakı komponentlərin mol nisbətinin dəyişməsi bu çevrilmələrə müxtəlif cür təsir edir.

Məruzədə bu təsir ətraflı araşdırılır və 2-metilanilinin selektiv sintezi üçün müəyyən edilmiş şərait açıqlanır. Həmin şəraitdə alınan (T-380 °C,  $\nu$  -1.0 st<sup>-1</sup>  $\nu$  = 1:2.5≠ 3) C-alkülləşmə məhsullarının çevrilmiş və başlanğıc 2-metilfenola görə hesablanmış çıxımları uyğun olaraq 94.0-95.0% və 83.6-89.3%, 2.6 və 2.4 izomerlərinin mol nisbəti isə 1:0,08≠ 0,09 təşkil edir.

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, metanolun xammaldakı mol nisbətinin bir neçə dəfə artırılması 2-metilanilinin konversiyasını xeyli artırır. Belə ki,  $\nu$  =1:2 mol/mol olan halda birdəfəlik kontakt nəticəsində bu göstərici 62.0%, xammalda metanolun üçqat çox olan mol

nisbətində 94.0%,  $\nu = 1:4$  mol/mol olan halda isə 100 % olur. Digər tərəfdən, xammaldakı metanolun mol payının bu cür artması onun kənar çevrilmələrinin də payını artırır. Nəticədə alınan katalizatlarda qaz halında olan məhsulların və itginin miqdarı artır, identifikasiya olunmamış maddələrin qatılığı çoxalır. Bununla yanaşı xammaldakı spirtin qatılığının artırılması çevrilmiş metanola görə hesablanmış reaksiya məhsullarının çıxımına özünəməxsus şəkildə təsir edir.

Bu zaman C-alkilləşməyə görə daha yüksək çıxım (70,6-73,7%) xammaldakı metanolun parsial təzyiqinin 2.5-3.0 qat artımında, N-alkilləşmə məhsullarının çevrilmiş metanola görə hesablanmış çıxımı (7,2-13,5 %) isə

N-alkilləşmə məhsullarının çevrilmiş metanola görə hesablanmış çıxımı (7.2-13.5%) isə  $\nu = 1::3.5 \approx 4$  olan halda əldə edilmişdir.

Beləliklə, xammalın yuxarıda müəyyən edilmiş tərkibinin nəinki 2-metilnilinə görə həm də çevrilmiş metanola görə əlverişli olduğu tədqiqatlar nəticəsində təsdiq edilmişdir. Deməli, VXA katalizatoru iştirakı ilə 2-metilnilin və metanol əsasında 2.6-dimetilanilin və ya 2.6- və 2.4 ksilidinlər qarışığının yüksək çıxım və selektivliklə alınması praktiki əhəmiyyət kəsb etdiyindən onun gələcəkdə sənayedə tətbiqi bu qiymətli yarım məhsullara olan tələbatı qismən ödəyə bilər.

## 2,4,6-TRİMETİLFENOLUN KATALİTİK ÇEVİRİLMƏSİ

**Şirinova X.N., Ağayeva N.Ə., Şahtaxinskaya P.T., Mütəllimova K.M.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
parvana.suleymanova80@mail.ru*

2-Metil- və 4-metilfenolların metanolla qarşılıqlı təsirdən əvvəlcə 2,6- və 2,4-dimetilfenollar, daha sonra isə 2,4,6-trimetilfenol əmələ gəlir. Xammaldakı metanolun qatılığından asılı olaraq, reaksiya məhsullarının tərkibi dəyişir. 2-metil və 4-metilfenolların metanolla ekvimolyar nisbətə olan xammallarının çevrilməsində dimetilfenollar əsas məhsullar olsa da, alınan alkilatlarla müəyyən qədər 2,4,6-trimetilfenol da olur. Xammaldakı metanolun parsial təzyiqinin  $2 \approx 4$  dəfə artırılması 2,4,6-trimetilfenolu əsas reaksiya məhsuluna keçirir. Başqa sözlə desək, birinci mərhələdə alınan 2,6- və 2,4-dimetilfenollar yüksək sürətlə ikinci mərhələdə ardıcıl alkilləşmə hesabına mezitolun bu izomerinə çevrilirlər.

2,4,6-Mezitolun sintezinin nisbətən asan olduğunu nəzərə alaraq, onun katalitik çevrilməsi ilə digər trimetilfenolların, xüsusən də, 2,3,6-izomerin alınması istiqamətində tədqiqatlar aparılmışdır.

Katalizator kimi pentasil sinfindən olan deqatyonlaşmış formalar götürülmüş və palladiumla modifikasiya edilmişdir. Modulu 60 və tərkibində 1.5 kütlə % palladium olan HSVM katalizatorunda 15-20% alüminium oksidi də vardır. Tədqiqatlar axar növlü reaktorda aparılmışdır. Təcrübələrdən əvvəl katalizator əvvəlcə quru hava iştirakında 450 °C temperaturda, daha sonra isə hidrogen mühitində 410 °C temperaturda və 1.0 MPa təzyiq altında saxlanılmışdır. Təcrübələr 1 saat ərzində aparılmış və alınan məhsulların analizi xromatoqrafik və spektral üsullarla həyata keçirilmişdir.

Əsas və yan çevrilmələrə tam aydınlıq gətirmək üçün 2,4,6-mezitolun daha dərin konversiyası əldə edilmişdir. 400 °C temperaturda, 1.0 MPa təzyiqdə və hidrogenin trimetilfenola olan mol nisbətinin  $6 \approx 8:1$  qiymətlərində onun konversiyası 60.0-71.0% təşkil etmişdir.

Pd, HSVM katalizatorunun iştirakı ilə 2,4,6-trimetilfenol yüksək selektivliklə (84.5%) 2,3,6-izomerə çevrilmişdir. Onun dimetilfenola və tetrametilfenollara disproporsionlaşması aşağı sürətlə baş verir. Bu reaksiyanın selektivliyi 8.0% təşkil edir. Digər tərəfdən 2,4,6-mezitolun dehidratasiyası ilə aromatik efirlərin alınması və onların sonrakı hidrokrekinqi də katalitik prosesdə kifayət qədər sürətlə gedir. Alınan aromatik karbohidrogenlər icərisində ksilollara və trimetilbenzollara rast gəlinir. Prosesdə kontakt vaxtının azaldılması arenlər qarışığında olan ksilolların qatılığını xeyli aşağı salır.



Beləliklə Pd- HSVM katalizatoru iştirakı ilə 2.4.6-trimetilfenolun hidro çevrilməsi nəticəsində onun digər qiymətli izomerinin -2.3.6-mezitolun yüksək çıxım və selektivliklə sintezinə nail olunmuşdur.

## DOYMAMIŞ ƏLAQƏLİ β-SİANETİL EFİRLƏRİNDƏN XLORHİDRİNLƏŞMƏ ÜSULU İLƏ EPOKSİNİTRİLLƏRİN SİNTEZİ

**Bayramov Q.K., Məmmədova S.B., Süleymanova Ə.A., Osmanova D.H.**

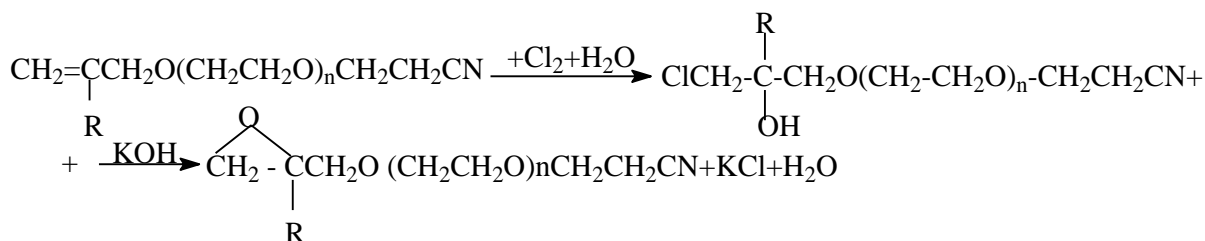
*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
parvana.suleymanova80@mail.ru*

Əvvəlki tədqiqatlarımızda bir qrup epoksinitrilləri sintez etməkdən ötrü nitril qrupu olan olefinləri üzvi peroksidlərlə oksidləşdirmək üsulundan istifadə etdiyimizi göstərmişdik [1,2].

Oksidləşdirici agent kimi persirkə turşusundan, nitriltərkibli olefin kimi isə allil və metallil spirtlərinin β-sianetil efirindən, həmçinin 1-alliloksi-2-(β-sianetiloksi)etiləndən istifadə edilmişdir.

Lakin bu üsulun müsbət cəhətləri ilə yanaşı, prosesin təhlükəsizliyi baxımından çatışmayan cəhətləri də aşkar olunmuşdur. Persirkə turşusunun sintezi prosesində hidrogen-peroksiddən, epoksinitrillərin sintezi prosesində isə persirkə turşusundan istifadə olunduğundan prosesdə partlayış baş verməsi ehtimalı yüksək olduğu üçün əlverişli üsul sayıla bilməz.

Epoksinitrillərin həm nəzəri və həm də təcrübi baxımdan əhəmiyyət kəsb etməsini nəzərə alaraq, biz bu birləşmələri təhlükəsiz üsul sayılan xlorhidrinləşmə üsulu ilə sintez etməyi qərara aldığımız. Reaksiya aşağıdakı sxem üzrə iki mərhələdə gedir. İlk mərhələdə aralıq birləşmə olan xlorhidrin alınır. Sonra alınan xlorhidrini qələvi ilə işləyərək epoksinitrili sintez edirik:



R= H; -CH<sub>3</sub>; n= 0,1.

Müəyyən edilmişdir ki, epoksinitrillərin çıxımına bir sıra amillər təsir edir. Bu amillərə C=C əlaqəsinin yanında olan əvəzəcilərin təbiəti və reaksiyaya girən komponentlərin bir-birinin üzərinə tökülmə qaydası aid edilə bilər.

Məsələn: olefin kimi allil spirtinin β-sianetil efirini götürdükdə (n=0;R=H) çıxım 70 % olduğu halda, metallil spirtinin β-sianetil efirini götürdükdə isə (n=0 ; R=CH<sub>3</sub>) çıxım 87% təşkil edir.

Qələvini xlorhidrinlərin üzərinə tökdükdə çıxım 85-87% təşkil etdiyi halda, əksini etdikdə isə çıxım azalaraq 15-20%-ə düşür.

Birinci halda çıxımın (R=CH<sub>3</sub>) artmasına səbəb elektrodonor metil qrupunun təsiri, ikinci halda isə çıxımın azalmasına səbəb əlavə reaksiyaların getməsidir.

Sintez olunan epoksinitrillərin İQ-spektrində -CN-, -C-O-C-, -C-C- qruplarına xas olan tezliklərə rast gəlinir.

Beləliklə, qeyd etmək olar ki, epoksinitrillərin sintezində xlorhidrinləşmə üsulundan istifadə etmək daha əlverişlidir.

### ƏDƏBİYYAT

1. Байрамов Г.К., Мустафаев М.М., Исрафилов Я.М. Окисление цианосодержащих

олефинов органическими надкислотами. //Журнал Химия и нефтехимия. Баку, 2004, № 1, с. 23-27.

2. Epoksinitrillərin sintezini bəzi qanunauyğunluqları. //SDU–nun Elmi xəbərləri, təbiət və texniki elmlər bölməsi, Sumqayıt, 2008, cild 8, № 2, s.

## 2,3- VƏ 2,5-DİMETİLFENOLLAR QARIŞIĞININ SİNTEZİ

Hüseynova İ.H.

Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
parvana.suleymanova80@mail.ru

Dimetilfenolların sənayedə alınan alkilfenollar içərisində xüsusi yeri vardır. Pestisidlər, qatranlar, stabilizator, plastifikator, yapışqan, ətirli maddələr istehsalında qiymətli yarım məhsullar olan bu birləşmələrə ehtiyac artır, daş kömür qatranları isə onlara olan tələbatı ödəmir. Ona görə də fenolların metil törəmələrinin alınması üçün sintetik üsulların yaradılması və təkmilləşdirilməsi istiqamətində davamlı tədqiqatlar aparılır. Alkilfenolların alınmasında fenolların spirtlərlə alkilləşmə reaksiyasına əsaslanan üsul digər üsullardan (sulfolaşma, oksidləşmə və s.) öz əlverişliliyi ilə fərqlənir. Lakin bu üsulun bir sıra məsələləri, o cümlədən, səmərəliliyinin aşağı olması, texnologiyanın mürəkkəbliyi, əlavə tsikllərin yaradılmasına ehtiyacın olması onun təkmilləşdirilməsini, yeni və effektiv katalitik sistemlərin işlənilib hazırlanmasını tələb edir [1,2].

Məruzədə 3-metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyası üçün aktiv və selektiv katalitik sistemlərin alınması və onların iştirakı ilə ksilenolların məqsədyönlü izomerlərinin yüksək çıxım və selektivliklə sintezinə nail olmaq məqsədilə aparılmış tədqiqatların nəticələri öz əksini tapmışdır.

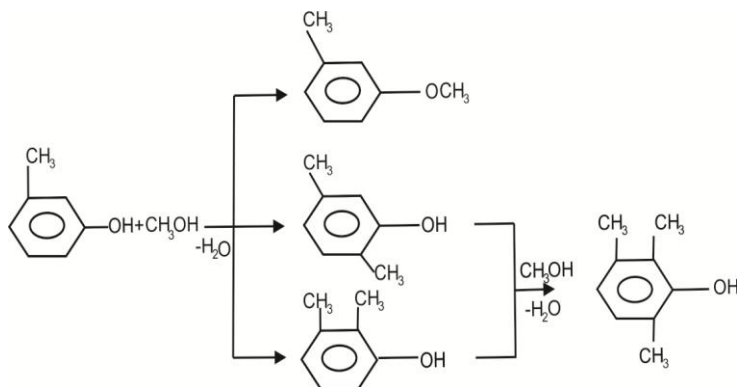
Təcrübələr axan növlü reaktorla təchiz olunmuş laboratoriya qurğusunda aparılmış, reaksiya məhsullarının analizi xromatoqrafik və spektral üsullarla həyata keçirilmişdir.

3-Metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyası 300-380 °C temperaturda tədqiq edilmiş, xüsusi yükləmə ( $\nu$ ) 0,5-2.0 st<sup>-1</sup> hüdudlarında götürülmüş xammal komponentlərinin mol nisbəti ( $\nu$ ) 2-1:1-4 olmuşdur.

Katalizator kimi Zr, H-mordenit götürülmüş və sirkoniumun mordenitdəki daha əlverişli qatılığının 1,5 kütlə% olması tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir.

3-Metilfenolun metanolla alkilləşmə reaksiyasında alınan əsas məhsullara 3-metilfenolun metil efirini, 2,5-;2.3-dimetilfenolları və 2.3.6-trimetilfenolu misal göstərmək olar. Bu məhsulların alınması katalitik sistemdə aşağıdakı çevrilmələrin baş verdiyini göstərir.

Göründüyü kimi, Zr, H-mordenitin iştirakı ilə 3-metilfenolun metanolla alkilləşməsi nüvədəki oksigen (O-) və karbon (C-) atomlarına görə gedir. O-görə alkilləşmədən 3-metilfenolun metil efiri, C-görə alkilləşmədən isə birinci mərhələdə 2.5- və 2.3-dimetilfenollar qarışığı, ikinci mərhələdə isə ardıcıl alkilləşmə hesabına bu qarışıqdan 2.3.6 trimetilfenol alınır.



Başqa sözlə desək, sirkonium mordenit iştirakı ilə katalitik çevrilmələri şərti olaraq paralel (O-görə alkilləşmə) və ardıcıl (C-görə alkilləşmə) reaksiyalara bölmək olar. Katalitik prosesdə bu və ya digər çevrilmənin üstünlük təşkil etməsi reaksiya şəraitindən və katalizatorun tərkibindən asılıdır. Aşağı temperaturda ( $\leq 320^{\circ}\text{C}$ ) və xüsusi yükləmənin yüksək qiymətində ( $\geq 1,0 \text{ st}^{-1}$ ) oksigenə görə alkilləşmə C-görə alkilləşmə ilə rəqabətdə olur. Temperaturun artması ( $> 320^{\circ}\text{C}$ ) və xüsusi yükləmənin azalması ( $< 1,0 \text{ st}^{-1}$ ) ardıcıl mexanizm üzrə baş verən çevrilmələrin payını kəskin artırmaqla yanaşı, 3-metilfenolun etil efrinin alkilatdakı çıxımını gözəçarparaq dərəcədə aşağı salır və  $> 340^{\circ}\text{C}$  temperaturda reaksiya məhsulları içərisində bu efirə rast gəlinmir. Temperaturun artması, xüsusi yükləmənin azalması və xammaldakı spirtin parsial təzyiqinin 2-4 dəfə artırılması ardıcıl alkilləşmənin payını çoxaltmaqla yanaşı, spirtin kənar çevrilmələrə (dehidratasiya, dehidrogenləşmə, krekinq) meylini də artırır.

Məruzədə reaksiya rejiminin ( $T, \nu, \vartheta$ ) alınan məhsulların çıxım, selektivlik və izomer tərkibinə təsiri öyrənilmiş və müəyyən edilmiş şəraitdə reaksiyanın məqsədli məhsula görə (2.5 və 2.3 dimetilfenollar qarışığı) ümumi selektivliyinin 83,5-95,0%, çıxımının isə 32,0-47,0% təşkil etdiyi göstərilmişdir.

Alınmış nəticələr praktiki əhəmiyyət daşıyır və gələcəkdə bu prosesin daha ətraflı tədqiqinə yol açır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Харлампович Г.Д., Чуркин Ю.В. Фенолы. М.: Химия 1994. - 376 с.
2. Dean Haymond Ernest Cresols, xyleneols and other alkylphenols //J.Chem. insight and forecatsting 2012, 2, p.17-21

## 2-NAFTOLUN ETANOLLA ALKİLLƏŞMƏSİ

**Süleymanova P.V.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
parvana.suleymanova80@mail.ru*

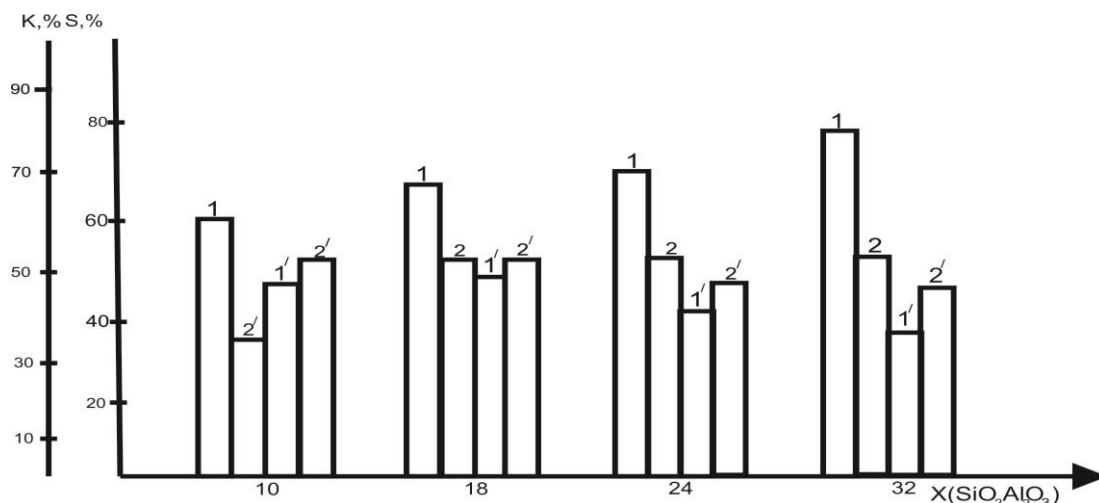
Naftolların aşağı molekullu alkil ( $\text{C}_1\text{-C}_2$ ) törəmələri boyalar, baytarlıqda geniş istifadə olunan K növlü vitaminlər, aşqarlar, dərman preparatları kimi vacib məhsulların istehsalında qiymətli yarım məhsul kimi istifadə olunur [1,2]. Ona görə də onların səmərəli alınma üsullarının tədqiqi və işlənilməsi maraqlıdır. Üstəlik qeyd etmək lazımdır ki, hal-hazırda naftolun xammal mənbəyi ölkəmizdə mövcuddur.

Naftolların metil və etil törəmələrinin alınmasında onların spirtlərlə ( $\text{C}_1\text{-C}_2$ ) alkilləşmə reaksiyası əlverişli sayılsa da, bu istiqamətdə aparılan az saylı tədqiqatların nəticələri göstərir ki, prosesdə baş verən bir sıra kənar çevrilmələrin payının çoxluğu onun texnologiyasını xeyli mürəkkəbləşdirir və alınan məqsədli məhsulların təmizliyini aşağı salır.

Məruzədə 2-naftolun etanolla alkilləşmə reaksiyasına H-mordenitin tərkibindəki  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  nisbətinin təsirinə nəticələri verilir. Bu məqsədlə Na-mordenitdən ( $x=8$ ) alınmış silisium oksidinin alüminium oksidə mol nisbəti 10,18,24 və 32 olan sintetik H-mordenitlər götürülmüş və onların katalitik xassələri 2-naftolun etanolla alkilləşmə reaksiyasında tədqiq edilmişdir. Təcrübələr  $320\text{-}360^{\circ}\text{C}$  temperaturda  $1,0 \text{ st}^{-1}$  həcmi sürətdə və xammaldakı komponentlərin mol nisbətinin 1:6 qiymətində 1 saat ərzində aparılmışdır. Katalizatorların sintezi qaydası və alınan məhsulların analizi üsulları kafedramızda işlənilmişdir.

H-mordenit katalizatorunun iştirakı ilə 2-naftolun etanolla alkilləşmə reaksiyasının nəticələrinin təhlili göstərir ki, (şəkil) H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə alkilləşmə reaksiyasından alınmış katalizatorların tərkibi praktiki olaraq eynidir. Mordenitdə alüminiumsuzlaşma dərəcəsinin artması alınan maddələrin çıxımlarına və xammalın konversiyasına təsir edir. Alüminiumsuzlaşma

dərəcəsinin artması ümumi halda 2-naftolun konversiyasını azaldır və onun məqsədli məhsula görə selektivliyini yüksəldir. Bu zaman H-mordenitdəki turşu əsası xassəli aktiv mərkəzlərin katalitik təsirinin qismən tənzimlənməsi müşahidə olunur. Temperaturun artması bütün hallarda 1-etil-2-naftola görə reaksiyanın selektivliyinə mənfi təsir edir. X=10 olan halda temperaturun 320°C-dən 360°C-yə qaldırılması məqsədli məhsula görə selektivliyi 60%-dən 37,0%-ə qədər aşağı salır. X=18 olduqda azalma 68,0%-dən 49,0%-ə, X=24 olan halda 71,3%-dən 50%-ə, X=32 olduqda isə selektivliyin 77%-dən 53,0%-ə düşməsi müəyyən edilmişdir. Bütün hallarda 1-etil-2-naftola görə selektivliyin azalması alkilnaftalinlərin çevrilmiş 2-naftola görə hesablanmış çıxımlarının artması ilə müşahidə olunur.



Şəkil. H-mordenit katalizatoru iştirakı ilə 2-naftolun etanolla alkilləşmə reaksiyasının nəticələri:  
1-etil-2-naftola görə reaksiyanın selektivliyi 1 (320 °C), 2 (360 °C)  
2-naftolun konversiyası 1'(320 °C), 2' (360 °C)

Seçilmiş 340 °C temperaturda 2-naftolun etanolla alkilləşmə reaksiyasının müxtəlif tərkibli mordenitlər, iştirakı ilə aldığımız nəticələrin müqayisəli təhlili X=24 olan mordenitin daha aktiv olduğunu təsdiq etmişdir. Alüminiumsuzlaşmanın dərinliyindən asılı olaraq, 2-naftolun konversiyasının kəskin dəyişməsi, alınan məhsulların kimyəvi tərkibi və çıxımları arasında fərqin yaranması, çox güman ki, mordenitin adsorbsion xassələrinin turşu mərkəzlərinin gücü və qatılığının, reagentlərin daxili kristallik qəfəsdə diffuziya sürətinin dəyişdiyini göstərir. Alüminium seolitdən çıxarıldıqda ümumi proton turşu mərkəzlərinin sayı da azalır, lakin onların gücü artmağa başlayır. Nəticədə katalizatorun turşu əsası xassələri tənzimlənir və onların katalitik prosesdə məqsədyönlü və fəallığı yaxşılaşır. İstifadə etdiyimiz H-mordenitlər içərisində X=24 olan nümunənin daha optimal turşu əsası xassələrə malik olması dediklərimizi təsdiq edir. Bu katalizatorun iştirakı ilə 1-etil-2-naftolun çıxımı və selektivliyi uyğun olaraq 27,1 və 71,3 % təşkil edir. Bu nəticələr tədqiq etdiyimiz üsulun gələcəyi olduğunu və praktiki əhəmiyyət kəsb etdiyini göstərir.

## ƏDƏBİYYAT

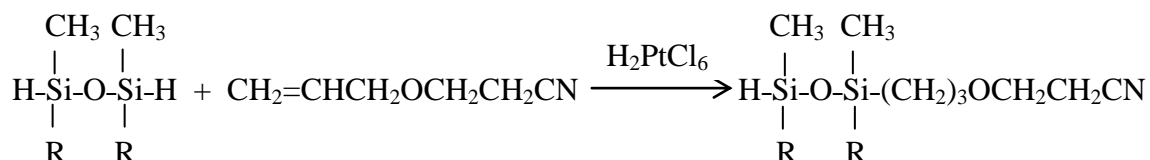
1. Заломеева О.В., Ивангикова И.Д., Холдеева О.А., Сорокин А.Б. Экологически чистые методы получения витаминов и функционализированных хинонов // Рос.хим.жур. т L, 2008, №1, с. 57-66.
2. Kulkarni S.Y., Murthy K.V., Nagaiah K.M., Raghavan K.V. Alkylation of 1-naphthol with methanol over modified zeolites // Microporous and Mesoporous Materials 21 (1998), p. 53-57.

## КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИЕ НИТРИЛЫ С РЕАКЦИОННОСПОСОБНОЙ СВЯЗЬЮ Si-H

Агаев А.А., Рустамов К.М., Ахмедова А.М., Юсифова З.Ф.

Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, Азербайджан  
kamal\_rustamov\_43@mail.ru

Настоящее исследование посвящено синтезу кремнийнитрилов со связью Si-H присоединением тетраалкилдигидриддисилоксанов к цианоэтиловому эфиру аллилового спирта в присутствии  $H_2PtCl_6$  и изучению некоторых свойств полученных аддуктов:



R=C<sub>2</sub>H<sub>5</sub> (I), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (II), изо-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub> (III), C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (IV), изо-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (V), C<sub>5</sub>H<sub>11</sub> (VI), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (VII).

Приведенная структура аддуктов (I-VII) доказана физическими и химическими методами. Так, в ИК-спектре кремнийнитрила (I) чистота которого, по данным ГЖХ, составляла 98,9%, содержится интенсивная полоса поглощения при 2110 см<sup>-1</sup> характерная для валентных колебаний связи Si-H. Эта полоса исчезает при присоединении к группе Si-H хлористого пропаргила и в спектре кремнийхлорида появляется полоса при 1610 см<sup>-1</sup>, присущая колебаниям C=C в группировке Si-C=C-. Смещение полосы 1610 см<sup>-1</sup> в область низких частот, по сравнению с дизамещенным этиленом X-CH=CH-Y, колебания которого проявляются в диапазоне частот 1665-1680 см<sup>-1</sup>, по-видимому, является результатом оттягивания π-электронов связи C=C на вакантные орбитали атома Si в группировке Si-C=C-. Наличие N=C группы подтверждается полосой при 2260 см<sup>-1</sup>.

Во всех случаях при реакции тетраалкилдигидриддисилоксанов с исследуемым цианосодержащим олефином образуются и аддукты обеим связям Si-H, выделение которых не проводилось вследствие высокой температуры их кипения. Однако при использовании в качестве гидросилилирующего агента H(CH<sub>3</sub>)C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Si-O-Si-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>(CH<sub>3</sub>)H нам удалось выделить и охарактеризовать соответствующий динитрил с выходом 12%. Максимальный выход (71%) указанного динитрила достигается при соотношении реагирующих компонентов дигидродисилоксан: олефин=1:2

Как и следовало ожидать, в полученных моонитрилах (1- VIII) связь Si-H оказалась весьма реакционноспособной по отношению к нуклеофильным и электрофильным реагентам.

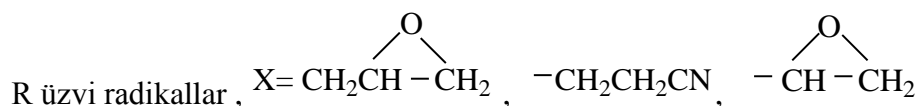
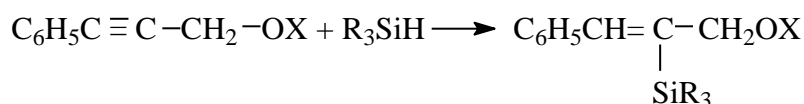
Установлено, что присоединение тетраалкилдигидриддисилоксанов к β-цианоэтиловому эфиру аллилового спирта в присутствии H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub> · 6H<sub>2</sub>O протекает по связи C=C аллильного радикала с образованием кремнийорганических моно-и динитрилов.

## EPOKSI VƏ SİAN QRUPLAR SAXLAYAN SİLİSIUMÜZVI MONOMERLƏR

Ağayev Ə.Ə., Tarverdiyev Ş.Ə., Nəsirova İ.M.  
Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
parvana.suleymanova80@mail.ru

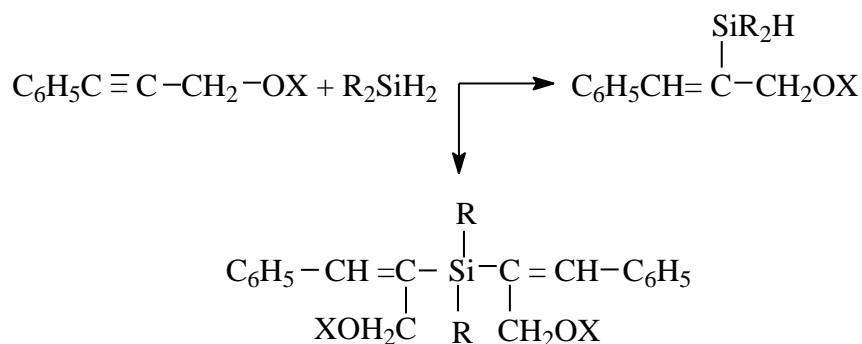
Müxtəlif üzvi əvəzləyicili mono və dihidrosilanların platin əsaslı katalizator iştirakında 1-fenil-qlisidloksibutin-1 və 1-fenil-4-butin-1 ilə reaksiyaları tədqiq olunur.

Müəyyən edilmişdir ki, silisium atomundakı əvəzləyicinin təbiəti və quruluşundan asılı olmayaraq monohidrosilanlar asanlıqla atomundakı əvəzləyicilərin təbiəti və quruluşundan asılı olmayaraq monohidrosilanlar asanlıqla tədqiq olunan birləşmələrin C=C əlaqəsinə birləşir və stiolun silisiumüzvi sian- və epoksi törəmələrini əmələ gətirirlər.



Sintez olunmuş adduktorların tərkib və quruluşu fiziki-kimyəvi, kimyəvi analiz və digər sintez üsulları ilə sübut olunur. Addukatların yüksək çıxımlığını nəzərə alaraq, onlara ikinci molekulula hidrosilan birləşdirmək cəhdi baş tutmadı.

Tədqiq olunan birləşmələrin aromatik radikal tərəfindən aktivliyi müəyyən qədər məhdudlaşdırılmış C=C əlaqəsi dihidrosilanlarla reaksiyalarda da hidrosilləşmə hərisliyi göstərir və reagentlərin nisbətindən asılı olaraq Si-H əlaqəli mono və həm də dibirləşmə məhsulları əmələ gəlir:



Silisiumüzvi doymamış sian- və epoksisilanlarda, aktiv epoksid və nitril qruplarının olması, onlar əsasında silisium atomlu yeni sinif birləşmələrin alınmasında və polimer qətranlarının yaxşılaşdırılmasında modifikar kimi istifadə etməyə imkan verir.

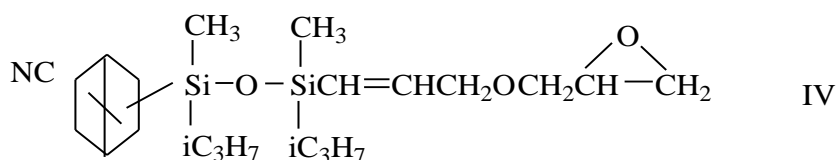
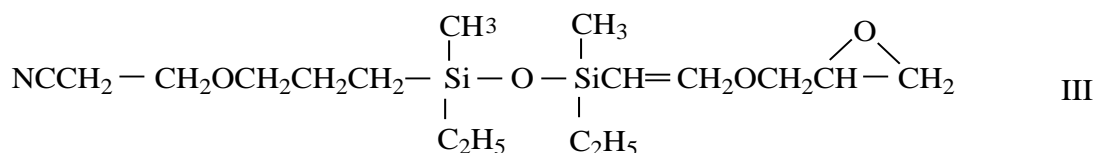
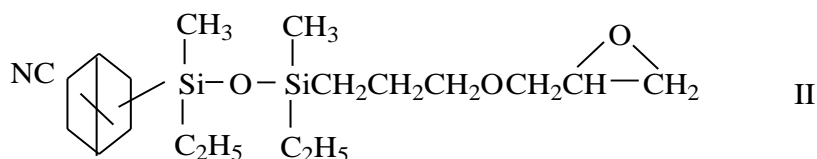
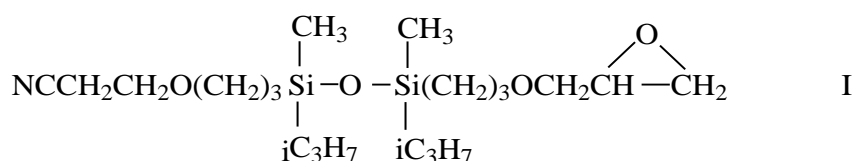
## ИССЛЕДОВАНИЕ МОДИФИЦИРУЮЩИХ СВОЙСТВ СИЛОКСАНСОДЕРЖАЩИХ ЭПОКСИНИТРИЛОВЫХ МОНОМЕРОВ

**Агаев А.А., Рустамов К.М., Насирова И.М., Рзаханова С.И**

*Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, Азербайджан  
kamal\_rustamov 43@mail.ru*

Эпоксидиановые смолы, обладая высокой адгезией к различным материалам, хорошими прочностными свойствами, низкой усадкой при отверждении и отличными диэлектрическими показателями, находят широкое применение во многих отраслях промышленности. Несмотря на это, указанные смолы не удовлетворяют требованиям по теплостойкости.

С учетом сказанного и для устранения упомянутых недостатков, нами осуществлена химическая модификация некоторых свойств эпоксидиановой смолы ЭД-20 ниже перечисленными силоксансодержащими эпоксинтрилами алифатического и бициклического рядов:



Предполагалось, что различные строения этих соединений и наличие в их молекуле Si-O-Si группировки, NC-, CH=CH связи и эпоксидных групп должны оказать существенное влияния на свойства отвержденной смолы. Результаты проведенных испытаний приведены в таблице.

Таблица 1. Прочностные свойства модифицированных компаундов

Модификатор	Вес. сод. модификатора на 100 в частеи смолы	Предел прочности при разрыве, КГС/см <sup>2</sup>	Относит удлинение при разрыве,%	Твердость по Бриннелю, КГ/мм <sup>2</sup>	Теплостойкость по Вика °С
I	2,5	515	3,2	11	125
	5,0	545	3,9	13	135
	7,5	530	3,6	10	120
II	2,5	470	2,9	12	130
	5,0	525	3,1	15	170
	7,5	435	3,0	15	150
III	2,5	530	4,2	13	105
	5,0	570	4,6	15	140
	7,5	525	4,1	12	125
IV	2,5	640	5,8	11	165
	5,0	755	6,6	13	195
	7,5	690	5,1	12	150
Немодифицированная звосмола		360	0,7	10	105

Из данных таблицы 1 следует, что наилучшим модифицирующим свойством обладают силоксонсодержащие эпоксинитрилы бициклического ряда II и IV, в особенности эпоксинитрилы IV, введение которых в компаунд повышает его теплостойкость. Одновременно с этим наблюдается повышение предела прочности и эластичности. Так, предел прочности возрастает с 360 КГС/см<sup>2</sup> для немодифицированной смолы до 755 КГС/см<sup>2</sup>, для смолы модифицированной 5,0 вес ч.эпоксинитрила IV, относительное удлинение при этом возрастает с 0,7 до 6,6 %, а теплостойкость от 105 до 195 °С.

В связи с тем, что органические соединения изменяют диэлектрические показатели компаундов, мы исследовали и диэлектрические свойства смолы, модифицированных выбранными соединениями. Результаты этих исследований отражены в таблице.

Таблица 2. Диэлектрические свойства модифицированных компаундов

Модификатор (5,0 в.ч.)	Элетрическая прочность, КВ/мм	Тангенс угла диелектрич. потерь при =10 <sup>3</sup> Гц	Диелектрическая проницаемость при f=10 <sup>3</sup> Гц	Удельное объемное электр. сопротивление, ом.см
I	25	0.014	4.11	4.0 10 <sup>13</sup>
II	23	0.013	4.05	4.1 10 <sup>13</sup>
III	21	0.021	4.12	4.1 10 <sup>13</sup>
IV	39	0.026	4.63	4.2 10 <sup>13</sup>
Немодифицированная смола		0.004	3.90	

Данные таблицы 2 свидетельствует о том, что диэлектрические свойства, в частности элетрическая прочность компаундов, модифицированных кремнийорганическими эпоксинитрилами, повышаются более чем в 2 раза по сравнению с немодифицированной смолой.



Таким образом, установлено, что компаунды на основе силоксансодержащих эпоксинтрилов бициклического ряда, обладая улучшенными физико-механическими и диэлектрическими показателями, могут быть рекомендованы для практического использования.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов К.М., Мустафаев М.М., Аскеров А.Б., Адыгезалова Х.А., Мамедова А.А. // Научные известия СГУ, 2005, т. 5, № 4, с.
2. Бажант В., Хваловски В., Ратоуски Н. Силиконы. – М.: Госхимздат, 1980. – 480 с.

### MÜXTƏLİF FUNKSIONAL QRUPLAR SAXLAYAN SİLİSIUM-ÜZVİ MONOMERLƏR

<sup>2</sup>Alagözöglü M., <sup>1</sup>Tarverdiyev Ş.Ə., <sup>1</sup>Ağayev Ə.Ə.

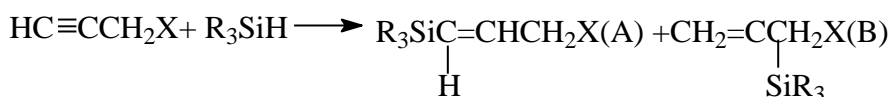
<sup>1</sup>Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan

<sup>2</sup>Ankara Texniki Kolleci, Ankara ş., Türkiyə

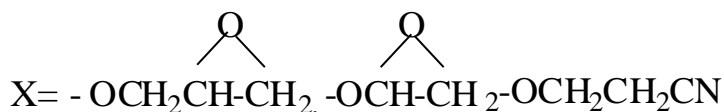
parvana.suleymanova80@mail.ru

Olefinlərin oksidləri hazırda sənayedə istehsal edilən epoksid qatranlarının və onlar arasında qiymətli xassələrə malik materialların alınmasında geniş istifadə olunur. Lakin materialların sərt mühitlərə davamsız olmaları, istismar şəraitində bəzi xassələrini dəyişmələri onların geniş istifadəsini məhdudlaşdırır. Epoksid qatranlarının bu çatışmazlıqların aradan qaldırmaq üçün silisium üzvi birləşmələrin sintezi üsullarının öyrənilməsi həm sintetik və həm də tətbiqi kimyada mühüm əhəmiyyət kəsb edir.

Epoksi- və sian qrupları saxlayan asetilen sırası karbofunktional birləşmələrin platinhidrogenxlorid turşusunun katalizatorluğu R<sub>3</sub>SiH tipli monohidrosilanlarla qarşılıqlı təsiri reaksiyaları tədqiq olunur. Müəyyən edilmişdir ki, monohidrosilanlar digər funksional qruplara toxunmadan, ancaq üçqat karbon-karbon əlaqəsinə birləşərək doymamış silisium-üzvi epoksi və siano birləşmələr əmələ gətirirlər.

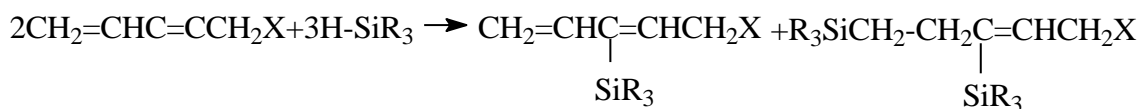


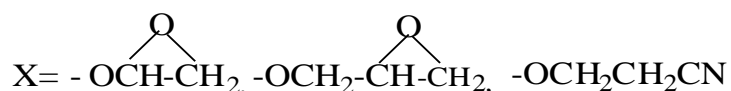
R - üzvi radikal;



Məhsulların quruluşlarının təyini göstərdi ki, silisium atomundakı üzvi əvəzləyicilərin təbiətindən asılı olmayaraq, bütün hidrosilanlar asetilen rabitəsinə hər iki istiqamətdə birləşərək 3-1 nisbətində birləşmələr əmələ gətirirlər.

Vinilasetilen sıralı epoksi və sian qrupları saxlayan birləşmələrin üçünün əvəzləyici hidrosilanlarla reaksiyalarda qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin nisbətindən asılı olaraq, tərkibində bir və ya iki silisium atomu saxlayan silisium üzvi dien sırası maddələri alınır.





Синтез edilmiş maddələrin kimyəvi xassələrinin öyrənilməsi göstərdi ki, onlarda epoksi və silan qrupları yüksək aktivliyə malikdir və asanlıqla hidrifik və elektrofil birləşmələr ilə qarşılıqlı təsirə girirlər.

Hidrosilləşdirmə və kimyəvi çevirmələr ilə sintez edilmiş yeni silisium üzvi monomerlərin tərkib və quruluşları kimyəvi və müasir fiziki kimyəvi analiz üsulları ilə sübut edilir.

## ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПОЛИМЕРИЗАЦИИ БИЦИКЛО-2,2,1-ГЕПТ-2-ЕН-6-ИЛ МЕТИЛАКРИЛАТА

**Ибрагимова М.Д., Мамедов М.К., Ибрагимова Т.А., Алиева Н.М.,  
Ахмедбекова С.Ф., Исмаилова Дж.Н.**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАНА,  
г. Баку, Азербайджан  
e-mail: tehmine-ibrahimova@rambler.ru*

Норборнен и его производные благодаря их доступности и широкому набору присущих им физико-химических свойств, таких как термическая, химическая стабильность, высокая прозрачность, низкое влагопоглощение и т.д. представляют огромный практический и теоретический интерес.

Синтез этого класса мономеров осуществляется на базе циклопентадиена, продукта пиролиза нефтяных фракций и виниловых мономеров - этилена, алкенов, акрилатов.

С учетом сказанного нами исследована полимеризация бициклогептенил акрилата, синтезированного взаимодействием бицикло-2,2,1-гепт-2-енкарбонила с акриловой кислотой.

Полимеризация указанного мономера осуществлена как в блоке, так и в растворе толуола или воды с использованием в качестве инициатора перекиси бензола (ПБ), перекиси третбутила (ПТБ), динитрилазобисизомасляной кислоты (ДИНИЗ) а также аммонийперсульфата при температуре 80-130 °С и времени полимеризации 1-5 часов.

В исследуемых условиях процесс полимеризация бициклогептенилакрилата, в структуре которой содержатся две неэквивалентные кратные связи винильного и циклического фрагмента протекает с образованием «сшитого» полимера.

В ИК-спектре полимера, выделенного методом экстракции от непрореагировавшей части мономера отсутствуют полосы поглощения, относящийся в деформационным (929, 967 и 984 см<sup>-1</sup>) и валентным колебанием (1635 и 3059 см<sup>-1</sup>) С=С связи акриловой группы, а также к деформационным колебаниям С=С связи цикла.

Установлено, что независимо от условий полимеризации полученные полимерные продукты характеризуются высокой температурой стеклования, что связано с жесткостью макроцепи.

Полимер синтезированный в присутствии:	Температура начало потери веса, °С	Температура разложения, °С	Температура стеклования, °С	
			начало	Конец
ПТБ	101.9	599.3	477.4	490.8
ПБ	116.9	598.7	441.8	485.4
ДИНИЗ	104.4	598.5	345.4	541.6

### III BÖLMƏ

## XÜSUSİ TƏYİNATLI POLİMERLƏR VƏ POLİMER MATERİALLAR

### 8-ASETOKSİTETRATSİKLODODES-3-İLAKRİLAT MONOMERİNİN POLİMERLƏŞMƏSİ

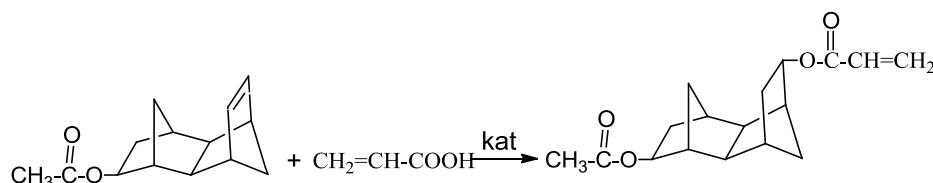
**Məmmədov M.K., Mahmudova E.Q., Qədirli V.S, Rəsulova R.A., Abdullayeva A.C.**

*AMEA-nın akad.Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,*

*Bakı ş., Azərbaycan*

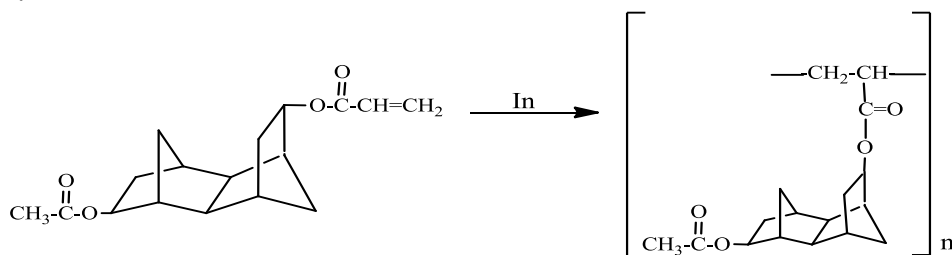
*meh\_nur@mail.ru*

Akril efirləri geniş tətbiq sahələrinə malikdir və reaksiyaqabiliyyətli ikiqat rabitə sayəsində qiymətli sənaye məhsullarının sintezi üçün ilkin xammaldır. Akrilatlardan sintetik boyaların, lakların, tipografiya rənglərinin, optiki linzaların və eynəklərin hazırlanmasında istifadə etmək olar. Bunları nəzərə alaraq, bizim tərəfimizdən 8-asetoksitetrasiklododesen monoefirinə katalizator  $\text{BF}_3 \cdot \text{OEt}_2$  iştirakı ilə akril turşu birləşdirməklə, yeni tetratsiklik akrilat – asetoksitetrasiklododesilakrilat monomeri 87.5% çıxımla sintez olunmuşdur:



Sintez olunmuş 8-asetoksitetrasiklododes-3-ilakrilatın polimerləşməsi reaksiyasında inisiyator kimi kaliumpersulfat ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ), benzoilperoksid (BP), üclübutilperoksid (ÜBP) və amoniumpersulfat ( $\text{NH}_4$ ) $_2\text{S}_2\text{O}_8$  tədqiq olunmuş və ÜBP inisiyatorunun iştirakı ilə daha yüksək nəticə əldə edildiyi müəyyən edilmişdir.

Asetoksitetrasiklododesilakrilat monomerinin polimerləşmə reaksiyasının sxemi aşağıda göstərilmişdir:



Polimerləşmə prosesinə təsir edən amillər: inisiyatorun miqdarı, temperatur və vaxt öyrənilmiş və praktiki tam polimerləşməni təmin edən şərait müəyyən edilmişdir: ÜBP-nin miqdarı 0,1% (monomerin kütləsinə görə), reaksiyanın müddəti 4 saat, temperatur 140°C.

Poliasetoksitetrasiklododesilakrilatın quruluşu İQ- analiz üsulu ilə təsdiq olunmuşdur. Analizin nəticələri polimerin tərkibində vinil qrupuna aid olan 1640  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolağının olmadığını göstərmişdir.

Bu tip polimerlərdən müxtəlif cihazlarda şüşələrin, tibdə süni dişlərin hazırlanmasında yüksək adgeziyalı yapışqanlar kimi istifadə olunur.

## AZOTLU BİRLƏŞMƏLƏRLƏ FUNKSIONALLAŞDIRILMIŞ FENOLFORMALDEHİD OLİQOMERLƏRİ

**Əmiraslanova M.N.**

*AMEA akademik Y.H.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,  
Bakı ş., Azərbaycan  
amenzer@mail.ru*

Fenolformaldehid oliqomerləri məişətdə və sənayenin bir çox sahələrində geniş tətbiq edilən yüksək molekululu birləşmələrdəndir. Zaman keçdikcə onların xassələrinə fərqi və ya kompleks şəkildə tələbat dəyişdiyindən tədqiqatlar bu və ya digər istiqamətdə yönəldilmiş, lakin aktuallığını itirməmişdir. Dünya miqyasında fenol oliqomerlərinin istehsalı ilə məşğul olan yeni obyektlərin tikilib istifadəyə verilməsi, mövcud olanların təkmilləşdirilməsi, istehsal proseslərinin daha da müasirləşdirilməsi məqsədilə yeni layihələrin həyata keçirilməsi, planlaşdırılması buna sübutdur.

Fenolformaldehid oliqomerlərinin tədqiqat obyektini kimi maraqlı olması müəyyən səbəblərlə əlaqədardır. Birinci, lazım olan bütün ilkin maddələr: fenol, fenolun törəmələri, formaldehid bəşəriyyətin yaxın gələcəkdə tükənmək təhlükəsi ilə qarşılaşa biləcəyi neft və qaz mənbəli birləşmələrin çevrilməsi ilə yanaşı, ehtiyatları yüzilliklərlə proqnozlaşdırılan daş kömürdən alınır ki, bu, etibarlı xammal mənbələrinin mövcudluğu deməkdir. İkinci, proseslər texnoloji baxımdan kifayət qədər sadədir. Üçüncü, reaksiya qabiliyyətli olduğundan kimyəvi modifikasiya, analoji çevrilmə imkanları onların xassələrinin idarə olunmasına, tənzimlənməsinə müsbət təsir göstərir. Dördüncü, bu birləşmələrin örtükəmələgətirici, yapışqan, əlaqələndirici tərkiblərin hazırlanmasında istifadəyə, mineral yağlara müxtəlif təyinatlı aşqarlar və s. kimi tövsiyə olunması və qeyd edilən təyinatlı materialların məişətimizin, xalq təsərrüfatının ayrılmaz hissəsini təşkil etməsi tətbiq sahələrinin əhəmiyyətini, istehlak tələbatının varlığını göstərir.

Fenolformaldehid oliqomerlərinin alınması və tövsiyə edilən sahələrdə tətbiqində qarşıya çıxan problemlər bir çox məsələlərə diqqət yetirilməsinin vacibliyini aşkara çıxarmışdır. Belə ki, mövcud fenolformaldehid oliqomerlərində ilkin komponentlərin sərbəst miqdarının yüksək olması ekoloji təhlükə mənbəyi olmaqla yanaşı, materialların stabilliyini aşağı salır, bu birləşmələr qeyri-polyar həlledicilərdə həll olmadığından tətbiqində çətinliklər yaranır və sənaye-istehsal sahələrində geniş istifadə olunan aromatik əsaslı həlledicilərin əvəzinə, digər sahələrdə əhəmiyyətli tətbiqi olan həlledicilərin istifadəyə cəlb edilməsi zərurəti yaranır, ən mühüm göstəricilərdən biri olan saxlanma müddətinin, xüsusilə, rezollarda az olması onların tətbiqində məhdudiyət yaradır və bu göstərici strukturlaşma, və ya öz-özünə bərkimənin baş verməsi ilə əlaqədar olduğundan, bərkiməni nizamlayan funksional qrupların miqdarının və yerləşməsinin tənzimlənməsinə diqqət yetirilməsi ehtiyacı yaranır.

Qeyd edilən problemlərin həll edilməsi fenolformaldehid oliqomerlərinin azotlu birləşmələrlə modifikasiyası, eləcə də digər çevrilmələrin həyata keçirilməsi vasitəsilə yeni tərkib və quruluşlu birləşmələrin alınması ilə mümkündür və bu istiqamətdə tədqiqat işləri aparılmışdır. Bu tədqiqatlar sırasında qeyri-polyar həlledicilərdə həlölmanın təmin edilməsi və qeyri-polyar təbiətli qatranlarla yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik olan kompozisiya tərkiblərinin yaradılması məqsədilə benzilaminlə modifikasiya olunmuş və n-butanolla efirləşdirilmiş fenolformaldehid oliqomerlərinin sintezi üsulunun işlənilib hazırlanmasında vardır. Bu birləşmələr oksidləşdirilmiş bitki yağı, alkid, poliefir qatranı nümunələri ilə yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik olan kompozisiya tərkibləri kimi əhəmiyyət kəsb edir.

Əlverişli bərkimə göstəricilərinin təmin edilməsi məqsədilə novolak və rezol tipli fenolformaldehid oliqomerləri əsasında hibridləşmiş oliqomerlərin və onların azot saxlayan analoglarının molekulyar dizayn üsulu ilə alınması və n-butanolla efirləşdirilməsi üsulunun işlənilib hazırlanması rezol tipli oliqomerlərdə sürətlə bərkimə fəsadlarının, novolak tipli oliqomerlərdə isə temperatur və bərkidicinin mütləq təsiri və iştirakı ehtiyacının aradan qaldırılması nöqtəyindən əhəmiyyət kəsb edir. Aromatik əsaslı həlledicilərdə yaxşı həll olan, uzun zaman müddətində strukturlaşmayan hibridləşmiş fenolformaldehid oliqomerləri və onların

benzoquanaminlə funksionallaşdırılmış analoqları epoksi-fenol örtük, yapışqan, əlaqələndirici kompozisiya tərkibləri kimi müsbət nəticələrə malikdir.

Endometilentetrahidroftal anhidridi ilə modifikasiya olunmuş azot saxlayan fenolformaldehid oliqomerlərinin alınma üsulunun işlənilib hazırlanması və tədqiqi istiqamətində tədqiqatlar benzilamin, benzamid, benzoquanamin kimi azotlu üzvi birləşmələrin istifadəsi ilə həlledicidə ikimərhələli üsulla həyata keçirilmiş, alınan məhsullar rezinin mexaniki göstəricilərinə müsbət təsir edən əlavələr kimi sınaqdan keçirilmişdir.

Bitki yağlarındakı təbii triqliseridlərlə, eləcə də fərdi turşu və bir-, iki-, üç-atomlu spirtlərin mürəkkəb efir nümunələri ilə /olein turşusu və qliserin, etilenqlikol, etanolun qeyri-tam və tam mürəkkəb efirləri/calaq olunmuş monoalkil(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)fenolformaldehid oliqomerlərinin iki mərhələli sintezi həyata keçirilmişdir. Mexanizmin araşdırılması nəticəsində calaq olunma prosesinin oliqomer makromolekullarındakı metilol qrupları ilə triqliseridlərdə oksidləşmə nəticəsində alınan hidrosil qruplarının qarşılıqlı təsiri ilə baş verməsi, gel-nüfuzedicilə xromatoqrafiyanın nəticələrinə əsasən prosesin eyni zamanda qismən destruksiya ilə müşayiət olunması müəyyən edilmişdir. Bu oliqomerlər əsasında örtük materialları yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik olmaqla yanaşı, müxtəlif aqressiv mühitlərdə davamlı olduğu üçün müvafiq mühitlərlə təmasda olan metal avadanlıqların səthində qoruyucu örtük vasitəsi kimi praktiki əhəmiyyətə malikdir.

Tədqiqatlarda alınan müsbət nəticələr sintez olunan oliqomerlərin yeni tərkib və quruluş xüsusiyyətləri ilə bərabər, azotlu funksional qrupların bilavasitə təsiri ilə bağlıdır.

Məlumdur ki, FFO-ların N-, P-, Si-, Ti-, S- və s. kimi hetero-atomlu birləşmələrlə modifikasiyası fərdi xassə və ya xassələr kompleksinin yaxşılaşdırılması məqsədi daşıyır və bunların sırasında azotlu birləşmələrin xüsusi yeri vardır. Azotun spəşifik elektron quruluşu, yüksək elektromənfiliyi, azotlu funksional qrupların əsasən yüksək reaksiya qabiliyyətli olması bunun başlıca səbəblərindən biridir. Bu amilləri nəzərə alaraq örtük kompozisiya tərkiblərinin alınması məqsədilə FFO-ların benzilaminlə funksionallaşdırılmaqla çevrilmələri həyata keçirilmişdir.

## **BENZİLAMİNLƏ FUNKSIONALLAŞDIRILMIŞ FENOLFORMALDEHİD OLİQOMERLƏRİNİN SİNTEZİ**

**Əliyeva A.P., Əmiraslanova M.N., İbrahimova M.C., Rüstəmov R.Ə.,  
Əliyeva Ş.R., Məmmədşadə F.A.**

*AMEA akad. Y.H.Məmmədəliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu,  
Bakı ş., Azərbaycan  
amenzer@mail.ru*

Xalq təsərrüfatında və məişətdə örtük, boya-lak materiallarına olan tələbatın böyük bir hissəsi fenolformaldehid oliqomerlərinin (FFO) hesabına ödənilir və dünyanın inkişaf etmiş ölkələrində onların istehsalının təşkili və ya təkmilləşdirilməsi istiqamətində səmərəli işlər aparılır. Ədəbiyyat mənbələrində FFO-ların sintezinə dair tədqiqat işlərinin mütəşəkilliyi, məqsədyönlülüyü və mütəmadi nəşrlərin dərc olunması bu tədqiqatlara olan tələbatdan irəli gəlir.

FFO-ların və modifikasiya məqsədilə istifadə olunan azotlu birləşmənin xammal və alınma üsullarının təhlili tədqiqat işinin istiqamətini müəyyənləşdirmişdir.

Proses iki mərhələdə aparılmışdır. I mərhələdə benzilaminlə funksionallaşdırılmış rezol və ya novolak tipli FFO-ların sintezi həyata keçirilmiş, II mərhələdə həlledici olaraq dioksendən istifadə etməklə sintez məhsullarının təkrar polikondensləşməsi məqsədilə tədqiqatlar aparılmışdır. Rezol alındığı halda proses fenol:formaldehid:benzilaminin 1:1,2: 0,1-0,4 mol nisbətində qələvi mühitdə (pH=8-9), novolak tipli oliqomerlərin sintezi zamanı müvafiq olaraq komponentlərin 1:0,85:0,1-0,4 mol nisbətində turş mühitdə (pH=2-3) həyata keçirilmişdir. Benzilamin reaksiya qarışığına ilkin oliqomer zəncirinin formalaşmasının əlaməti olan bulantı müşahidə edildikdən sonra hissələrlə daxil edilmiş, qatranın əmələ gəlməsi məlum qaydada təsdiqlənmişdir. İlkin

komponentlərin artıq miqdarı yuyulmaqla kənar edildikdən sonra qatranın həlledicidə turş mühitdə (pH=3-4) təkrar polikondensləşməsi 3-4 saat müddətində davam etdirilmişdir. Polikondensləşmə zamanı ayrılan su Dina-Stark suayrıcısına toplanmaqla kənar edilmişdir. Son məhsul oliqomerin dioksanda məhlulu şəklində alınmış, proseslərin material balansı tərtib edilmişdir. Həlledici qovulduqdan sonra alınan birləşmənin quruluşu fiziki-tədqiqat üsulları ilə araşdırılmış, fiziki-kimyəvi göstəriciləri təyin edilmişdir: I mərhələdə alınan oliqomerlərin sıxlığı 1.19-1.21 q/sm<sup>3</sup>, damcıdüşmə temperaturu 44-57.5°C, uçucu olmayan birləşmələrin miqdarı 3.1-20.2 %, II mərhələdə sintez məhsullarının müvafiq göstəriciləri 1.10-1.22 q/sm<sup>3</sup>, 24-35.8°C, 12.0-32.7 % təşkil edir.

## **MODIFIED POLYIMINE AS A NEW REAGENT FOR REMOVING EMULSIFIED PETROLEUM FROM INDUSTRIAL WASTE-WATERS**

**Asadov Z.H., Rahimov R.A., Allahverdiyeva L.A., Poladova T.A., Zarbaliyeva I.A.**

*Y.H.Mammadaliyev Institute of Petrochemical Processes (IPCP) of Azerbaijan National Academy of Sciences; Az 1025, Khojaly ave, 30, Baku, Azerbaijan  
e-mail: teranepoladova@hotmail.com*

Waste-waters of petroleum-refining enterprises are inevitably polluted with petroleum and petroleum products. Treatment of such waters with the purpose of removal of petroleum and its products is a difficult task because very often they form emulsion with water. So, creation of new reagents for cleaning industrial waste-waters from petroleum and petroleum products is very actual and challenging.

In IPCP (laboratory of surfactants), a new reagent for removing emulsified petroleum from waste-waters of Baku Oil Refinery (BOR) named after H.Aliyev has been developed. This reagent is based on polyimine(PI) which is an industrially-produced chemical and the first component of the reagent. This polyimine is chemically modified via two steps. In the first step, it is propoxylated with propylene oxide (PO). Due to the used excessive amount of PO, propoxy-group appears in each unit: As the reaction proceeds, viscosity of the system increases and the colour darkens. The final product of this step-a propoxylated PI (PPI) is a very viscous, brown substance. The unreacted amount of PO is removed by evaporation at mild temperatures till reaching a constant mass. PPI dissolves well in water, ethanol and acetone. Its structure is confirmed by IR- spectroscopic method (FT-IR Spectrum BX spectrometer). In the second step, PPI is quarternized by methyl iodide with formation of units including fragments of the quaternary salt (depicted below). The structure of the quarternized PPI (QPPI) is clarified using IR- spectroscopy and electroconductometry. According to the results of electroconductance ( $\kappa$ ) measurements, in the case of aqueous solution 0.01 mol/l concentration, the value of  $\kappa$  for PI, PPI and QPPI is respectively 122.1, 60.4 and 1281.0 mS/cm. As is seen from these results, electroconductance of QPPI (1281.0  $\mu$ S/cm) is significantly (~21 times) higher than that for PPI (60.4  $\mu$ S/cm). This circumstance confirms an existence of the charged fragments in the structure of QPPI.

The second component of the proposed reagent is an inorganic aluminium salt (normal or double). It exerts a coagulating action. A donor-acceptor interaction between two components should be mentioned as nitrogen atoms of the first component (PI) possess a free electron pair whereas aluminium cations of the second component have free electron orbitals.

The worked-out reagent is used as 20% wt. aqueous solution. The following results of the treatment of the waste-water from BOR (the initial content of petroleum and petroleum products-58.4 mg/l, pH of the waste-water-10.0) were obtained. When the concentrations of QPPI and Al double salt are respectively 40 and 400 mg/l, the residual amount of petroleum after treatment becomes 22.4 mg/l (pH=8.5). If concentrations of the reagent components are increased up to correspondingly 50 and 500 mg/l, the content of the residual petroleum is registered at the level of

19.0 mg/l (pH=8.5). As is seen, an admissible extent of removal of petroleum is attained in both cases.

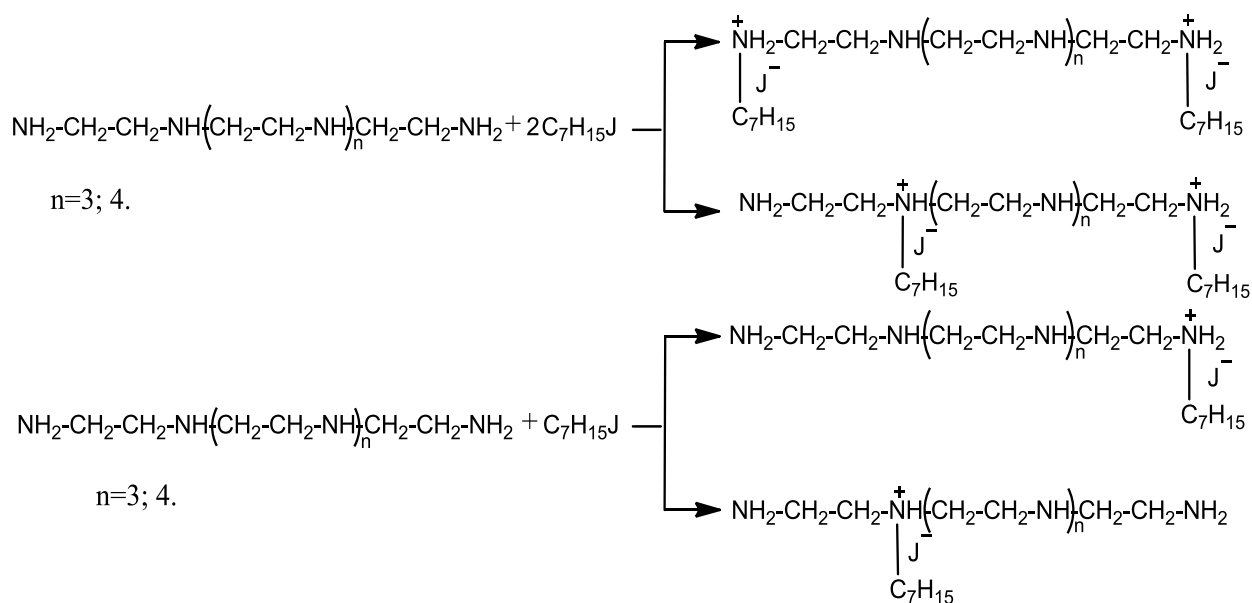
## POLİETİLENPOLİAMİN VƏ HEPTİLYODİD ƏSASINDA YENİ SUDA HƏLL OLAN SƏTHİ-AKTİV POLİELEKTROLİTLƏRİN SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI

**Nəsibova Ş.M., Əsədov Z.H.**

*AMEA Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Az1025, Xocalı pr. 30, Bakı ş., Azərbaycan  
E-mail: nesibova.sefiqe@mail.ru*

Müasir dövrümüzdə suda həll olan polimerlərdən xalq təsərrüfatının müxtəlif sahələrində geniş istifadə olunur. Məsələn: onlar sulu boyaların istehsalında, dərman preparatlarının kapsullaşdırılmasında, eləcə də neftçixarma sənayesində neftsıxışdırıcı, izoləedic reagent kimi, qazma məhlullarında stabilizator kimi, neftlə çirklənmiş su hövzələrinin təmizlənməsində neftıyığıcı və digər məqsədlərlə neftdispersləyici reagent kimi müvəffəqiyyətlə tətbiq olunur.

Təqdim olunan iş səthi-aktiv polielektrolitlərin yeni nümayəndələrinin sintezinə, fiziki-kimyəvi xassələrinin və həmçinin vacib tətbiq sahələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur. Yeni kation-aktiv səthi-aktiv polielektrolitlər polietilenpoliaminlə (PEPA) hetilyodidin 1:1 və 1:2 mol nisbətində kvaternizasiya reaksiyası ilə alınmışdır. Hər iki hal üçün sintez intensiv qarışdırma yolu ilə otaq temperaturunda aparılmışdır. Prosesin ilk anlarında reaksiya qarışıqının qızması müşahidə olunur. Bu reaksiyaların ekzotermik olması ilə izah olunur. 1:1 nisbətində alınmış yeni oliqomerin çıxımı təqribən 97% təşkil edir. Əsas məhsullardan bəzilərinin alınma reaksiyalarını sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Əvvəlcə maddə tünd-sarı rəngli duru maye şəklində olur. Lakin 10 saat müddətində bu maye tədricən qırmızı-qəhvəyi rəngli qətrana çevrilir. Alınmış maddə suda və etil spirtində yaxşı həll olur.

Maddənin tərkibi İQ-spektroskopiya üsulu ilə təsdiq edilmişdir. Spekrtdə 2430-2770  $\text{sm}^{-1}$ -də  $\text{N}^+\text{-H}$  valent rəqsləri zolaqları müşahidə olunur. Alınmış yeni dördlü duz qrupları olan oliqomerin 0,5 %-li sulu məhlulunun 22  $^{\circ}\text{C}$ -də xüsusi və molyar elektrik keçiriciliyi təyin edilmişdir. Yeni maddənin xüsusi elektik keçiriciliyi – (  $\kappa$  ) 165 mks/sm (bu göstərici su üçün 4 mks/sm-dir), molyar elektrik keçiriciliyi (  $\mu$  )  $2,22 \cdot 10^{-3} \text{ m}^2/(\text{Om}\cdot\text{mol})$ -dur. Alınmış nəticələr maddənin ion-maye xassəli olduğunu təsdiqləyir. Sintez edilmiş yeni oliqomerin səthi-aktiv xassəli

олması onun müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullarının 20 °C-də kerosin sərhədində səthi gərilmə əmsalının ( $\sigma$ ) stalaqmetrik üsulla təyin edilməsi ilə təsdiqlənmişdir. Reagentin 0,25%-li məhlulu üçün  $\sigma = 5,04$  mN/m, 0,5%-li məhlulu üçün 2,78 mN/m, 1,0%-li məhlulu halında isə 2,22 mN/m təşkil edir. Bu da reagentin yüksək səthi aktivliyə malik olmasını təsdiqləyir.

PEPA ilə heptilyodidin 1:2 nisbətində də yeni dördlü duz qrupları olan oliqomer sintez edilmişdir. Heptilyodidin konversiyası bu hal üçün təqribən 92% təşkil edir. Reaksiya qarışığı əvvəlcə açıq-sarı rəngli duru maye şəklində olur, lakin 7 gün müddətində qatılaşaraq tünd-narıncı rəngli qatrana çevrilir. Alınmış yeni oliqomer suda, etil spirtində yaxşı həll olur. Maddənin tərkibi İQ-spektroskopiya üsulu ilə identifikasiya edilmişdir. Alınmış spektroskopik nəticələr ekvimolyar nisbətdə sintez edilmiş oliqomerin nəticələri ilə oxşardır.

Sonuncu yeni maddənin ion-maye tipli olması onun 0,5%-li sulu məhlulunun xüsusi və molyar elektrik keçiriciliyinin təyini ilə təsdiqlənmişdir. Xüsusi elektrik keçiriciliyi 93,5 mks/sm, molyar elektrik keçiriciliyi  $1,1 \cdot 10^{-3}$  m<sup>2</sup>/(Om·mol) olmuşdur.

1:2 nisbətində sintez edilmiş yeni maddənin müxtəlif qatılıqlı sulu məhlullarının 20 °C-də kerosin sərhədində səthi gərilmə əmsallarının təyini ilə onun səthi aktivlik xassəsi təsdiqlənmişdir. Reagentin 0,25%-li məhlulu üçün səthi gərilmə əmsalı 47,5 mN/m-dən 4,44 mN/m-ə, 0,5%-li məhlul halında 2,78 mN/m-ə, 1,0%-li məhlulda isə 2,26 mN/m-ə endirilmiş olur. Bu da reagentin yüksək səthi aktivliyə malik olmasını təsdiqləyir.

Hər iki yeni oliqomer nazik neft təbəqəsi ilə çirklənmiş su (minerallaşma dərəcəsi müxtəlif olan) səthinin təmizlənməsində istifadə edilən reagent kimi laboratoriya şəraitində tədqiq edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, hər iki reagent güclü neftdispersləyici xassəyə malikdir və onların təsir müddəti təqribən 4-5 gündür.

## **ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ МОНОАЛКИЛ(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФЕНОЛФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ**

**Абдуллаева Н.Р., Аббасов В.М., Амирасланова М.Н., Алиева Л.И.,  
Рустамов Р.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П.**  
*Институт нефтехимических процессов НАНА, г. Баку, Азербайджан  
ab.narmina@gmail.com*

Истинные убытки от процесса коррозии в промышленности нельзя определить, оценив только прямые потери, к которым относятся стоимость разрушившейся конструкции, стоимость замены оборудования, затраты на мероприятия по защите от коррозии. Ещё больший ущерб составляют косвенные потери. Простои оборудования при замене прокорродировавших деталей и узлов, утечка продуктов, нарушение технологических процессов. В различных сферах эксплуатации для защиты металлов от коррозии используются нержавеющие металлические сплавы, лакокрасочные покрытия, ингибиторы. При использовании минеральных масел в последние годы широко применяются специализированные маслорастворимые ингибиторы коррозии на основе нефтяных продуктов [1,2].

Согласно литературным данным модифицированные аминами, амидами, триазидами, аминокислотами, аминспиртами и т.д. фенолформальдегидные олигомеры (ФФО) [3-5], обладают комплексом ценных свойств. С нашей стороны проведен процесс функционализации ФФО имидазолинами полученными на основе дистиллированных природных нефтяных кислот (ДПНК) смеси Бакинских нефтей фракции 250-400<sup>0</sup>C и полиаминов (ПА) – диэтилентриамина (ДЭТА), триэтилентетраамина (ТЭТА), полиэтиленполиамина (ПЭПА) [6]. Учитывая природу функциональных центров синтезированных ФФО проведены исследования по получению нового композиционного состава консервационной жидкости на основе турбинного масла с их применением.



Получены положительные результаты.

В предлагаемой работе с целью достижения хорошей растворимости в неполярных растворителях в качестве фенольного компонента использованы алкилфенолы C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub> с алкильными группами в пара - положении.

Исследованы плотность, температура каплепадения, количество нелетучих веществ, растворимость в различных растворителях полярного и неполярного характера, а также элементный состав моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО, функционализированных имидазолинами различного состава. Конечные продукты представляют собой смолообразную массу светло-, тёмно-коричневого, а также бурого цвета. Как показали результаты анализов, при увеличении количества модификатора – имидазолина на 1 моль алкилфенолов, температура каплепадения повышается, но плотность, в основном снижается. Однако, при увеличении числа имидазолиновых циклов при одинаковом мольном количестве имидазолина на 1 моль алкилфенолов наблюдается значительное повышение как плотности от 951 кг/м<sup>3</sup> до 1054 кг/м<sup>3</sup>, так и температуры каплепадения от 35 до 47<sup>0</sup>С. Количество нелетучих веществ колеблется от 80.96 до 95.72% в зависимости от состава синтезированных продуктов. Функционализированные имидазолинами моноалкил(C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>)ФФО хорошо растворяются в различных растворителях (ацетон, этанол, диметилформамид, бензол, толуол, бензин, турбинное масло марки Т-30). Элементный состав выбранных образцов определён на приборе TrusPec Micro, LECO. В зависимости от состава исследованных продуктов количество углерода (С) меняется от 69.4 до 79.9%, водорода (Н) от 8.40 до 9.38%, а смеси кислорода с азотом (О+N) от 10.97 до 21.59%.

Проводятся исследования синтезированных олигомеров в качестве ингибиторов коррозии в составе минеральных масел.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. Москва, Физматлит, 2006. - 376 с.
2. Юдин П.Е. Причины разрушения, методы оценки качества и идентификации состава внутренних антикоррозионных покрытий нефтепроводных труб. Дисс. на соиск. уч. степ. канд. тех. наук. Самара -2014. – 176 с.
3. Hu X.M., Wang D.M., Cheng W.M., Zhou G. Effect of polyethylene glycol on the mechanical property, microstructure, thermal stability, and flame resistance of phenol-urea-formaldehyde foams. // *Journal of Materials Science*, 2014, v.49, № 4, p. 1556-1565.
4. Li Sheng Fang. Synthesis of benzoxazine-based phenolic resin containing furan groups. // *Chem. Let.*, 2010, vol. 21, № 7, p. 868-871.
5. Nahid Nishat, Swati Dhyani, Sumaiya Hasnain, Manisha. Development of antimicrobial aminoacid-modified bisphenol – A formaldehyde resin and its transition–metal complexes. // *Polymer Bulletin*, 2010, vol. 64, № 6, p. 523-536.
6. Abbasov V.M., Abdullayeva N.R., Amiraslanova M.N., Aliyeva L.I., Mustafayev A.M.. Imidazolinaminy modifying agents in the process of establishing conservation liquids. VI Russian scientific-practical conference with international participation "Practical aspects of oilfield chemicals", Ufa, 25-26 May, 2016.

# ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ ПОЛИМЕРЫ НА ОСНОВЕ МОДИФИЦИРОВАННОГО ПОЛИВИНИЛОВОГО СПИРТА

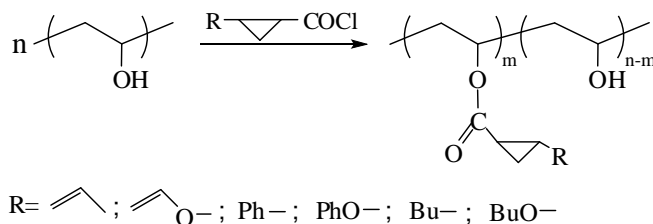
Шахназарли Р.З., Гулиев А.М.

Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан

E-mail: ipoma@science.az

Фоточувствительные полимеры, макромолекулы которых содержат реакционноспособные группы, способные структурироваться под воздействием различных источников облучения, широко применяются в технике, в том числе и микроэлектронике при изготовлении интегральных микросхем. К примеру, можно отметить работу [1,2], где полимеры, содержащие в эфирной части макромолекулы двойные связи, циклические фрагменты и другие реакционноспособные группы, проявляют фоточувствительность и могут быть использованы в микроэлектронике в качестве резистивных материалов. Для создания рельефного изображения на подложке при изготовлении фоторезистов помимо фоточувствительности, такие полимеры должны обладать химической стойкостью, высокой адгезией их пленок к различным подложкам и термостойкостью.

В предложенной работе нами на основе полимеров, синтезированных путем этерификации ПВС хлорангидридами замещенных циклопропанкарбоновых кислот, были получены фоточувствительные материалы и исследованы их свойства. Модифицированные полимеры имели различную степень этерификации и были получены по приведенной ниже схеме:



При изучении фоточувствительности синтезированных модификатов найдено, что с увеличением степени этерификации их фоточувствительность увеличивается. Показано, что фоточувствительность зависит от природы заместителя у циклопропановой группы.

При сравнении фоточувствительности полимеров, содержащих в боковых цепях макромолекулы винил- и винилокси- заместители, обнаружено, что эти полимеры проявляют большую реакционную способность по сравнению с полимерами, содержащими другие заместители.

Спектральными методами анализа установлено участие циклопропанового кольца в процессе сшивки под воздействием УФ-облучения.

Проведенные исследования показали, что наличие в макромолекуле (в виде боковых ответвлений) реакционноспособных двойных связей, циклопропановой и карбонильной групп способствуют их участию в процессах структурирования. По этой причине можно считать, что эти полимеры могут быть использованы в фотолитографических процессах при изготовлении негативных фоторезистов.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Tudorachi N., Lipsa R. Copolymers based on poly(vinyl alcohol) and acrylamide. //Journal of optoelectronics and advanced materials. 2006. V. 8, № 2, p. 659-662.
2. Fernández M. D., Fernández M. J. Cyclic ureas as solvents for esterification of poly(vinyl alcohol) and vinyl acetate-vinyl alcohol copolymers with acid chlorides. //Journal of Applied Polymer Science. 2008, V. 107, № 4, p. 2509-2519.

# ЭТЕРИФИКАЦИЯ СОПОЛИМЕРОВ ВНИЛОКСИЦИКЛОПРОПАНОВ С МАЛЕИНОВЫМ АНГИДРИДОМ И СИНТЕЗ БИОЛОГИЧЕСКИ АКТИВНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

<sup>1</sup>Шахназарли Р.З., <sup>2</sup>Гулвердашвили Ц.Д., <sup>1</sup>Гулиев А.М.

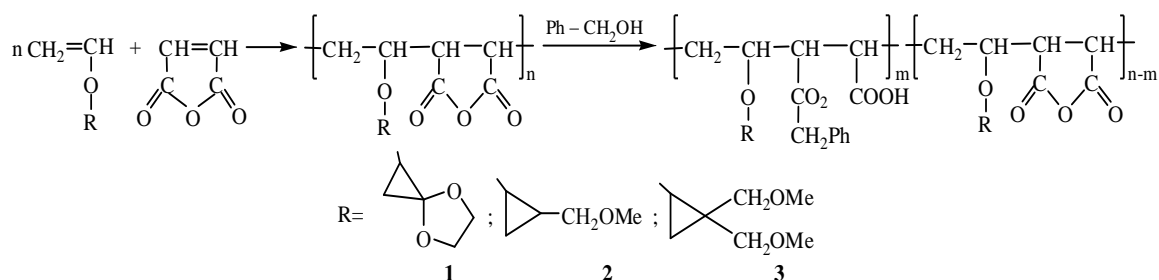
<sup>1</sup>Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан

<sup>2</sup>Азербайджанский медицинский университет, кафедра биофизической и биоорганической химии, г. Баку, Азербайджан

E-mail: ipoma@science.az

Сополимеры, полученные радикальной сополимеризацией малеинового ангидрида (МА) с различными виниловыми мономерами, являются функциональными полимерами с чередующейся и четко воспроизводимой химической структурой. Следует отметить, что эти сополимеры являются многофункциональными. Во-первых, они содержат ангидридный цикл, из которого можно получить кислотную или солевую форму. Во-вторых, сополимеры МА включают один и более компонентов, также с различными функциональными группами, такие как N-винилпирролидон, винилацетат, алкил виниловые эфиры и т.д. Кроме этого, получение этих сополимеров удобно, благодаря легкому синтезу и доступности мономеров. Медицинское и фармацевтическое применение сополимеров МА также предпочтительно, благодаря таким свойствам, как биосовместимость, водорастворимость, возможность изменять гидрофильно-гидрофобный баланс изменением выбранного сомономера или последующими химическими реакциями в макромолекуле самого сополимера. Сополимеры МА, благодаря своей многофункциональности и высокой реакционной способности ангидридного цикла, легко вступают в различные химические реакции с лекарственными соединениями, протеинами, ферментами и т.д. Химической модификацией этих сополимеров получают материалы с новыми специфическими свойствами для применения в различных областях промышленности, медицине, сельском хозяйстве и т.д. [1,2]. Широкое практическое применение сополимеры МА, в частности с алкил-виниловыми эфирами в их полу-эфирной форме, нашли в разработке составов для контролируемого высвобождения лекарства, где полимер не взаимодействует химически с лекарственным соединением, а является его носителем. Так, были разработаны полимерные системы с контролируемым выделением активного вещества – регулятора роста растений, химической иммобилизацией его на полимерный носитель [3].

Целью представленной работы является разработка новых биологически активных полимеров на основе сополимеров МА с некоторыми замещенными винилоксициклопропанами (ВОЦП). Чередующиеся сополимеры МА с ВОЦП **1-3** были выбраны в качестве полимера-носителя, а модифицирующим агентом служил бензиловый спирт (фенилкарбинол). Модификацию сополимеров МА с ВОЦП **1-3** осуществляли при различных температурно-временных режимах (70-90°C, продолжительность – 30–180 мин) в отсутствие катализатора.



Строение продуктов химической модификации сополимеров бензиловым спиртом подтверждено данными ИК-спектроскопии и элементного анализа. В ИК-спектрах продуктов реакции появляются новые полосы поглощения в областях: 1720 и 1020 см<sup>-1</sup>,

соответствующие колебаниям карбонильной и –С–О–С– групп в сложных эфирах. Присутствие в ИК-спектре продуктов модификации полос поглощения в области 1780 и 1860 см<sup>-1</sup>, соответствующих колебаниям карбонильной группы ангидридного фрагмента, свидетельствует о неполном протекании процесса этерификации, т.е. в результате реакции образуется трехкомпонентный сополимер, состоящий из звеньев винилового эфира, малеинового ангидрида и его эфира. Степень этерификации ангидридных звеньев определяли методом титрования свободных карбоксильных групп. Экспериментальные результаты показали, что сополимеры МА с ВОЦП 1-3 легко этерифицируются фенолкарбинолом с достаточно высокой степенью раскрытия ангидридных звеньев. При оптимальных условиях (соотношение карбинол : сополимер = 4:1, температура реакции 80 °С, продолжительность 180 мин) степень превращения ангидридных звеньев достигает 80-88%. При избытке карбинола степень превращения ангидридных звеньев в макромолекулярной цепи за 3 часа достигает 85-92%.

Выявлено, что модифицированные сополимеры проявляют высокую биологическую активность, обладают гелеобразующими свойствами в водном растворе и могут быть использованы в водных средствах защиты растений, а также в составах регуляторов роста растений с целью пролонгирования их действия.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Кабанов В.А., Зубов В.П., Семчиков Ю.Д. Комплексно-радикальная полимеризация. М.: Химия. 1987. - 256 с.
3. Мейрова Г., Мухамедова Р.Ф., Бойко Г.И., Жубанов Б.А. О некоторых закономерностях взаимодействия 1,2,5-триметил-4-диметилфосфонпиперида-4 с сополимером стирола и малеинового ангидрида. //Изв. НАН РК, Сер.хим. 1993, № 3, с. 51-53.
3. Штильман М.И. Полимеры медико-биологического назначения. -М.: ИКЦ «Академкнига», 2006. - 399 с.

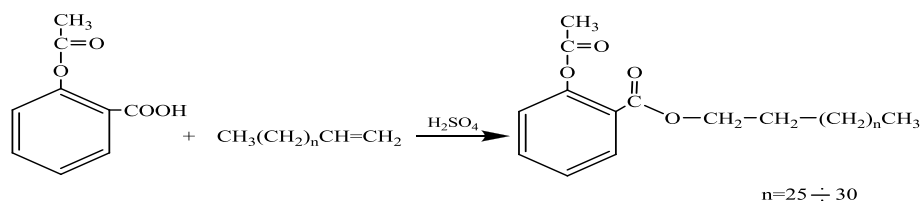
### ASETİLSALİSİL TURŞUSUNUN OLİQOOLEFİNLƏRLƏ EFİRLƏŞMƏ REAKSİYALARININ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

**Səfərova G.M., Rəsulzadə N.Ş.**

*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
gulgunseferova@gmail.com*

Antibakterial monomerlər və polimerlər içərisində salisil turşusunun (ST) efirləri, xüsusilə, allil, vinil efirləri və onlar əsasında alınan birgəpolimerlər mühüm əhəmiyyətə malikdir. Bu monomerlər və polimerlərin ən mühüm xüsusiyyətlərdən biri polimerlərin zəhərsiz olması, bir çox üzvi həlledicilərdə yaxşı və suda qismən həll olması, yüksək adgeziv xassələrə malik olması, bir çox birləşmələrlə kompleks əmələ gətirməsidir.

Əvvəlki tədqiqatlarımızda asetilsalisil turşusunun (AST) polietilen makromonomerləri (PEMM) ilə kondensləşməsi reaksiyası nəticəsində AST-nin oliqoetilen efirlərinin alınması və fiziki-mexaniki xassələrinin öyrənilməsi haqqında məlumat verilmişdir [1]. AST-nin mürəkkəb efirlərinin sintezi üçün onların olefinlərlə efirləşməsi reaksiyası həyata keçirilmişdir. Reaksiya turşu mühitdə aparılmışdır:



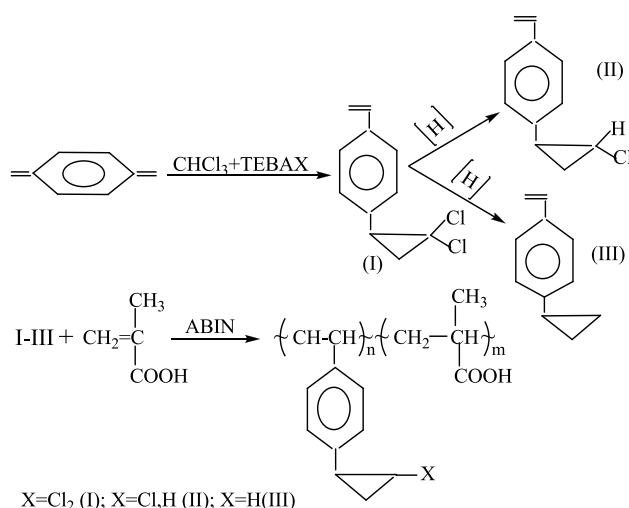
Təqdim olunan işdə isə AST və PEMM-nin kondensləşmə reaksiyalarının optimal şəraitini müəyyən etmək üçün aparılan tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Reaksiya DMFA, n-dekan, liqroin kimi həlledicilərdə həyata keçirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ən yüksək çıxım (68%) 65 °C temperaturda həlledici olaraq DMFA götürüldükdə, başlanğıc maddələrin (AST-oligoetilen) 2:1 nisbətində müşahidə olunur.

## FOTOHƏSSAS TSİKLOPROPAN TƏRKİBLİ POLİMERLƏRİN SİNTEZİ

**Quliyev K.Q., Məmmədli S.B., Rzayeva A.E., Xamədova Ü.A., Əliyeva A.M., Quliyev A.M.**  
*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan*  
*E-mail: ipoma@science.az*

Tsiklopropan tərkibli birləşmələr bir çox xüsusi xassələrə malik olub, sənayenin və texnikanın müasir tələblərini ödəmə imkanlarına malikdir. Bunların bəzi nümayəndələri, əsasən, tibbdə dərman kimi, kənd təsərrüfatında insektisid və funqisid kimi tətbiq olunur. Digər tərəfdən son illər tsiklopropan tərkibli birləşmələrin bəzi nümayəndələri monomer kimi polimerləşmə proseslərində uğurla istifadə olunur.

Təqdim olunan hazırki iş tsiklopropilstirol (III) və onun mono (II) və hemdixlor (I) törəmələrinin sintezinə, onların metilmetakril turşusu ilə birgəpolimerləşmə reaksiyalarının qanunauyğunluqlarının öyrənilməsinə və alınan birgəpolimerlərin litoqrafik xassələrinin tədqiqinə həsr olunmuşdur.



Sintez edilmiş I-III birləşmələrin və alınmış birgəpolimerlərin quruluşları spektral analiz (İQ- və NMR-), tərkibləri isə element analiz üsulu ilə təsdiqlənmişdir. I-III birləşmələrinin sintezinin optimal şəraiti müəyyən edilmiş və bu seçilmiş şəraitdə yalnız I-III birləşmələri alınmışdır və kənar reaksiyaların getməsi praktiki olaraq baş verməmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, polimerləşmə prosesi yüksək çıxımla (88-92%) reallaşır. Spektral analizlərin nəticəsi sübut edir ki, polimerləşmə reaksiyası yalnız monomerlərə məxsus olan vinil qruplarının hesabına baş verir və nəticədə makromolekulun yan hissəsində tsiklopropan halqası xlorəvəzləyicisi ilə birlikdə toxunulmaz vəziyyətdə saxlanılır. Turbodimetrik titrləmənin nəticələri göstərdi ki, birgəpolimerləşmə zamanı yalnız birgəpolimer makromolekulları yaranır. Alınmış birgəpolimerlərin xarakteristik özlülüyü  $\eta=0,95-1,1$ dl/g olmuşdur. Birgəpolimerləşmə sabitləri element (xlor) analizinə və karboksil qruplarının təyininə əsasən Fayneman-Ross metodu ilə hesablanmış və  $r_1=0.3-0.35$ ;  $r_2=0.54-0.6$  qiymətlərinə malikdir. Makromolekulun yan hissəsində işığa həssas fraqmentlərin varlığı bu birgəpolimerlərdən fotorezistlərin alınmasını mümkün edir. Alınmış birgəpolimerlərin fotohəssaslığı 50-52 sm<sup>2</sup>/C təşkil edir. Aşkar edilmişdir ki, UB şuaların təsirindən bu polimerlər asanlıqla strukturlaşaraq neqativ tipli rezistlər əmələ gətirir.

Tsiklopropan tərkibli bu birgəpolimerlər eyni zamanda yüksək fiziki-mexaniki və adgeziya xassəsinə malik polimerlərdir.

Beləliklə, tsiklopropan tərkibli birgəpolimerlər mikroelektronikada rezist material kimi və optikada optiki şəffaf polimerlər kimi istifadə oluna bilər.

## HEKSEN-1, DİTSİKLOPENTADIEN VƏ DESİLMETAKRİLAT ÜÇLÜ BİRGƏ POLİMERLƏRİNİN ALINMASI, XASSƏLƏRİ VƏ İSTİFADƏ İMKANLARI

<sup>1</sup>Həsənova A.M., <sup>2</sup>Məmmədli S.B., <sup>1</sup>Əliyev F.Y., <sup>2</sup>Məmmədov B.Ə.

<sup>1</sup>AMEA Gəncə Bölməsi, Gəncə ş, Azərbaycan

ms.azizli@mail.ru

<sup>2</sup>AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş, Azərbaycan

ipoma@science.az

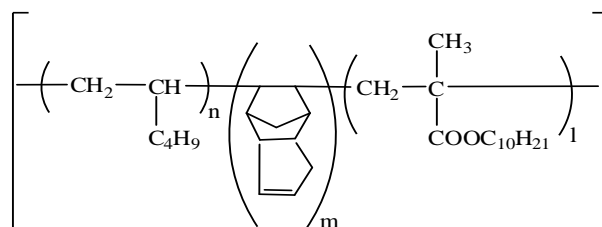
Yağların tərkibində oliqomer və birgə oliqomerlərdən sintetik komponent kimi istifadə etməklə, yüksək özlülük indeksinə malik yağlar əldə etmək mümkündür. 1-Alkenlərin bir sıra vinil monomerləri və ditsiklopentadienlə birgə oliqo- və polimerlərinin neft yağlarına aşqar kimi istifadə olunması istiqamətində çoxsaylı tədqiqatlar həyata keçirilmişdir [1-3]. Bununla bağlı olaraq, heksen-1, desilmetakrilat və ditsiklopentadien əsasında üçlü birgə polimerləşməsinin qanunauyğunluqları və məhsulları tədqiq olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, monomerlər qarışığında ditsiklopentadienin miqdarının yüksəlməsi üçlü birgə polimerin çıxımının və molekul kütləsinin azalmasına səbəb olur (cədvəl 1).

Cədvəl 1. Heksen-1(M<sub>1</sub>), ditsiklopentadien (M<sub>2</sub>) və desilmetakrilatın (M<sub>3</sub>) üçlü birgə polimerləşməsi

Monomerlərin miqdarı, mol			Reaksiya şəraiti			Birgə polimerin xarakteri				
M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	T, K	τ, saat	İnisiatorun miqdarı, %	Mənbələrin sayı			Çıxım, %	Orta molekul kütləsi
						m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>	m <sub>3</sub>		
0.10	0.10	0.10	343	4	1.0	40	27	39	85.1	11000
0.15	0.05	0.10	343	4	1.0	45	19	35	80.3	10000
0.05	0.05	0.20	343	4	1.0	20	15	60	95.6	12500
0.05	0.05	0.20	353	4	1.0	20	15	60	96.2	13000
0.05	0.05	0.20	343	6	1.0	20	15	60	97.8	12000
0.05	0.05	0.20	343	4	0.7	18	13	62	76.3	12300

Analoji təsir heksen-1-in miqdarının artırılmasında da müşahidə edilir. Temperaturun 343÷353 K intervalında dəyişdirilməsi və polimerləşmə müddətinin artırılması prosesə kəskin şəkildə təsir etmir, inisiatorun miqdarının 1%-dən az götürülməsi isə çıxımın azalmasına və molekul kütləsinin müəyyən qədər artmasına səbəb olur. Ona görə də yüksək çıxım və molekul kütlə göstəricilərini, təmin edən reaksiya şəraiti aşağıdakı kimi seçilə bilər: heksen-1:ditsiklopentadien:desilmetakrilat= 0.05 : 0.05 : 0.2 mol temperatur 343÷353 K prosesin davam etmə müddəti 4-6 saat, inisiatorun miqdarı monomerlər qarışığına görə 1.0%.

Sintez edilmiş birgə polimerlərin quruluşu İQ və NMR-spektroskopiyası üsulları və tərkibi element analizi vasitəsilə öyrənilmişdir. Əldə edilmiş nəticələrə əsasən alınmış birgə polimerlər üçün aşağıdakı ümumi formul təklif edilmişdir:



burada  $n=32\div38$ ;  $m=20\div25$ ;  $l=30\div35$

Bu şəkildə verilən ümumi formul sxematik xarakter daşıyır, yəni yalnız makromolekullarda müxtəlif monomer məqalarının sayını əks etdirir, əslində, isə monomer məqalarının birgə polimer zəncirində paylanması statistik xarakter daşıyır.

2 Saylı cədvəldə heksen-1, ditsiklopentadien və desilmetakrilat üçlü birgə polimerinin bəzi göstəriciləri verilmişdir. Cədvəldən görüldüyü kimi, monomerlər qarışığında desilmetakrilatın miqdarının 0.60-dan 0.70 mol.hissəyə qədər artması molekul kütləsi və çıxımın uyğun olaraq 9700-dən 12500-ə və 85.1%-dən 97.1%-ə kimi artmasına səbəb olur.

Cədvəl 2. Heksen-1( $M_1$ ), ditsiklopentadien ( $M_2$ ) və desilmetakrilatın ( $M_3$ ) üçlü birgə polimerinin bəzi göstəriciləri

Monomerlərin miqdarı, mol hissə			Brom ədədi. qBr/100q	Çıxım, %	Molekul kütləsi
$M_1$	$M_2$	$M_3$			
0.10	0.10	0.80	8.54	97.1	12500
0.10	0.20	0.70	16.38	95.2	10300
0.10	0.30	0.60	24.49	93.8	9400
0.20	0.10	0.70	8.19	86.1	8150

Sintez olunmuş üçlü birgə polimer nümunələrinin neft yağlarına özlülük aşqarı kimi tədqiqi, yəni onların yağların özlülük-temperatur xassələrinə təsiri müəyyən edilmişdir. Müqayisə üçün sənaye aşqarları ilə yanaşı, desilmetakrilatın ditsiklopentadien və heksen-1-lə binar birgə oliqomerlərindən də istifadə edilmişdir. Tədqiqatlar H-12A yağında aparılmış və əldə edilmiş nəticələr Cədvəl 3-də verilmişdir.

Cədvəl 3. H-12A yağının heksen-1-ditsiklopentadien-desilmetakrilat üçlü birgə oliqomeri və məlum qatılardırıcı aşqarlarla özlülük-temperatur göstəriciləri

Birgə oliqomerin göstəriciləri		Qatılardırılmış yağın xarakteristikası		
monomer tərkibi, mol.hissə		kinematik özlülük, $\text{mm}^2/\text{s}$		özlülük indeksi
ditsiklopentadien	heksen-1	373 K-də	255 K-də	
-	0.20	8.26	1200	150
-	0.10	5.21	1210	152
0.10	-	8.03	1280	148
0.20	-	8.14	1350	147
0.10	0.10	8.00	1240	150
0.10	0.20	7.79	1190	150
0.20	0.10	8.01	1320	148
Viskopleks V-2-670		7.30	1400	120
Calaq birgə polimer		8.23	1230	150
Polidesilmetakrilat		8.10	1200	150

И-12А yağı göstərilən polimer nümunələri ilə 373 K-də təxminən 8 mm<sup>2</sup>/s özlülük qiymətinə qədər qatılaşıdırılmışdır. Nümunələrin hamısının molekul kütləsi 10000-dir. Cədvəldən görüldüyü kimi, И-12А yağının özlülük-temperatur xassələrini yüksəltmək qabiliyyətinə görə tədqiq edilən nümunələr bir-birindən kəskin şəkildə fərqlənir. Eyni zamanda qeyd etmək lazımdır ki, üçlü birgə oliqomerin tərkibində ditsiklopentadienin quruluş vahidlərinin miqdarının artması onunla qatılaşıdırılmış yağın 255 K-də kinematik özlülüynü yüksəldir. Belə ki, neft yağlarının tərkibinə tsiklik fraqmentlərin daxil edilməsi onların özlülük-temperatur göstəricilərini pisləşdirir. Tədqiq olunan nümunələrdə göstəricilərin qiymətləri norma daxilindədir.

373 K-də kinematik özlülüynü 8mm<sup>2</sup>/s olan qatılaşıdırılmış yağın özlülük indeksinin qiyməti 125-dən az, 255 K-də isə kinematik özlülüynün qiyməti 2600 mm<sup>2</sup>/s-dən yüksək olmamalıdır. heksen-1-ditsiklopentadien-desilmetakrilat üçlü birgə polimerləri ilə qatılaşıdırılmış yağların qeyd edilən göstəriciləri uyğun olaraq 147÷148 və 1320÷1350 intervallarıdadır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Йанович З., Йукич А., Видович Э. Тройные сополимеры малеинового ангидрида и длинноцепных алкилметакрилатов как вязкостные присадки и длинноцепных алкилметакрилатов как вязкостные присадки к минеральным маслам //Химия и технология топлив и масел, 2009, №4, с. 33-37.

2. Ахмедов А.И., Лачинова З.А., Гамидова Д.Ш. Соплимеры алкилметакрилатов с α-олефинами в качестве вязкостных присадок //Азерб. химич. журнал, 2006, № 4, с. 117-119.

3. Ганиева Т.Ф., Фахрутдинов Р.З. Присадки к нефтяным маслам //Нефтепереработка и нефтехимия, 2012, № 8, с. 38-39.

## METAKRİLOİLSALİSİLATIN RADİKAL POLİMERLƏŞMƏSİ REAKSİYALARININ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

**İbadov E.Ə., Rəsulzadə N.Ş.**

*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
ibadovelvin1984@mail.ru*

Metakriloilsalisilatın (MST) polimerləşmə reaksiyaları şüşə ampulada radikal inisiatorların iştirakı ilə həlledici mühitində həyata keçirilir.

Monomer və inisiator qatılıqlarının polimerləşmə reaksiyasının sürətinə və polimerləşmə dərəcəsinə təsiri öyrənilmişdir.

MST-nin benzoil peroksid (BP) iştirakı ilə həlledici mühitində radikal polimerləşməsi reaksiyasında reaksiya sürətinin inisiatorun  $[I]$  və monomerin qatılığından  $[M]$  asılılığı reaksiyanın monomərə ( $m$ ) və inisiatora ( $n$ ) görə tərtibini müəyyən etməyə imkan verir. Bu göstəricilər uyğun olaraq aşağıdakı kimidir:

$$m = 1.05 \text{ və } n = 0.51$$

Alınmış təcrübi nəticələr MST-nin radikal polimerləşmə reaksiyasının sürət tənliyini aşağıdakı şəkildə yazmağa imkan verir:

$$v = K[I]^{0.51}[M]^{1.05}$$

Polimerləşmə dərəcəsinin qiymətinin nisbətən aşağı olması zəncirin monomer vasitəsilə ötürülməsi ehtimalının yüksək olmasını göstərir.

Bu ehtimalı təsdiq etmək üçün MST radikal polimerləşməsi reaksiyasında zəncirin monomer vasitəsilə ötürülməsi sabiti ( $C_m$ ) hesablanmışdır. Polimerləşmə dərəcəsinin ( $P$ ) polimerləşmə



sürətindən ( $\nu$ ) asılılığı qrafikindən  $C_m$  hesablanmışdır:  $C_m = 3.2 \cdot 10^{-3}$

Təcrübi nəticələrin müzakirəsi üçün alınan polimerlərin mol. kütləsinin qiymətlərinin təyin olunması vacibdir. Bunun üçün polimer məhlullarının xarakteristik özlülüyünün qiymətinə əsaslanan Mark-Xuvink tənliyindən istifadə olunur:

$$[\eta] = KM^\alpha$$

Tənlikdəki empirik sabitlər ( $K$  və  $\alpha$ ) aşağıdakı kimi təyin olunmuşdur. Hissəli çökdürmə yolu MST homopolimerini (poliMST) 5 fraksiyaya ayırmaqla mol. kütlələri və xarakteristik özlülülükə müəyyən edilmişdir.

$\bar{P} - [\eta]$  asılılığından istifadə edərək  $K$  və  $\alpha$  - nın qiymətləri hesablanmışdır. PoliMST üçün Mark-Xuvink tənliyi aşağıdakı şəkildə yazıla bilər:  $[\eta] = 10^{-4} [KM]^{-1.1}$

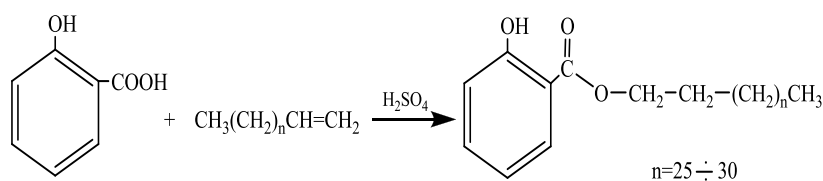
## SALİSİL TURŞUSUNUN OLİQOOLEFİNLƏRLƏ EFİRLƏŞMƏ REAKSİYALARININ XÜSUSİYYƏTLƏRİ

**Rəsulzadə N.Ş., Abbasova L.Ş., Səfərova G.M.**

*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
gulgunseferova@gmail.com*

Antibakterial aşqarlar saxlayan polimer kompozisiyaların alınması üçün çox sayda üsullar məlumdur ki, bulardan biri də polimerlərin emalı prosesində onların içərisinə antibakterial aşqarların əlavə olunmasıdır. Bu da məlumdur ki, alçaq molekullu aşqarlardan istifadə olunaraq hazırlanmış antibakterial kompozisiya materialların səthindən aşqarların qısa müddət ərzində yuyulub getməsi onların istismar müddətini azaltmaqla digər xassələrinə də mənfi təsir göstərir. İstismar müddətinin artırılması üçün antibakterial polimer kompozisiyaların hazırlanmasında antibakterial əlavə olaraq bioloji aktiv qrup saxlayan polimerlərdən istifadə olunması bu sahədə yeni istiqamət hesab olunur. Bu cəhətdən potensial antibakterial salisiloligoolefin efirləri də böyük maraq doğurur.

Əvvəlki tədqiqatlarımızda asetilsalisil turşusunun oliqoetilen makromonomerləri (PEMM) ilə ( $M \approx 400$ ) kondensləşməsi reaksiyaları nəticəsində oliqoetilen efiri sintez olunmuşdur. Təqdim olunan işdə isə salisil turşusunun (ST) oliqoolefin makromonomerləri ilə kondensləşməsi reaksiyalarının xüsusiyyətləri öyrənilmiş və reaksiyanın optimal şəraiti müəyyən olunmuşdur:



Təcrübi yolla kondensləşmə reaksiyasının kinetik və termodinamik parametrləri təyin edilmişdir.

Reaksiya DMFA, n-dekan, liqroin kimi həlledicilərdə həyata keçirilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, ən yüksək çıxım (62%) DMFA-də, başlanğıc maddələrin (ST-oligoetilen) 2:1 nisbətində müşahidə olunur.

Reaksiya sürətinin başlanğıc maddələrin qatılıqlarından və temperaturdan asılılığı əyrilərinin köməyi ilə reaksiyanın tərtibi və aktivləşmə enerjisi hesablanmışdır. Reaksiya ikitərtibli olub

aşağıdakı kinetik tənliklə ifadə olunur:

$$v = K[ST]^{1.08} \cdot [PEMM]^{0.98} \quad \text{və} \quad E_a = 52.6 \text{ kC/mol}$$

## SUDA ÇƏTİN VƏ ASAN HƏLL OLAN GÜBRƏ DƏNƏLƏRİNİN KAPSULLAŞDIRILMASI ÜÇÜN XÜSUSİ POLİMERİN SİNTEZİ VƏ PROSESLƏRİN TEKNOLOGİYASININ TƏHLİLİ

<sup>1</sup>Rüstəmov Y.İ., <sup>1</sup>Qurbanov M.Ş., <sup>2</sup>Məmmədova Ş.H., <sup>1</sup>Mirzəyeva V.N., <sup>1</sup>Səlimova A.A.

<sup>1</sup>AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan

<sup>2</sup>Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan

yavuz.rustamov@mail.ru

Gübrə dənələrinin kapsullaşdırma prosesi gübrələrin torpaqda qalma müddətini tənzimləməyi həll etmək üçün dünya miqyaslı mühüm məsələdir. Kapsullaşma prosesini həyata keçirmək üçün xüsusi polimerlərin sintez edilməsi əhəmiyyət kəsb edir. Xüsusi polimer halında təbii polimer sellülozun törəmələrinin pambıqtəmizləmə zavodlarının tullantılarından və ağac yonqarından alınması iqtisadi cəhətdən sərfəlidir. Bunun üçün həmin tullantıların kondisiya edilərək, sərfəli xammal şəklinə gətirilməsi lazımdır. Kondisiya prosesi bizim tərəfimizdən tullantıların 1-4%-li natrium hipoxloridin su məhlulu ilə aparılmışdır. Bu proses 70°C temperaturda atomar oksigenin təsiri ilə qarışdırıcı aparatda aparılır.

Yuxarıda qeyd olunan tullantıların kondisiya prosesinin bəzi göstəriciləri cədvəl 1-də öz əksini tapmışdır.

Cədvəl 1. Sellülozun tullantılarda kondisiyadan əvvəl və sonrakı miqdarı, % .

№	Materialların adı	Quru materialda sellülozun miqdarı, % - lə	
		İlkin təbii material	Kondisiyadan sonra
1	Ağac yonqarı	48-50	81-85
2	Pambıq təmizləmə zavodlarının tullantıları	85-86	93-95

Cədvəl 1-dən görüldüyü kimi kondisiyadan sonra götürülmüş materiallarda sellülozun miqdarı yüksəlir, hansı ki, bu da öz növbəsində onlardan karboksimetilsellülozun natrium duzunun alınmasına imkan yaradır.

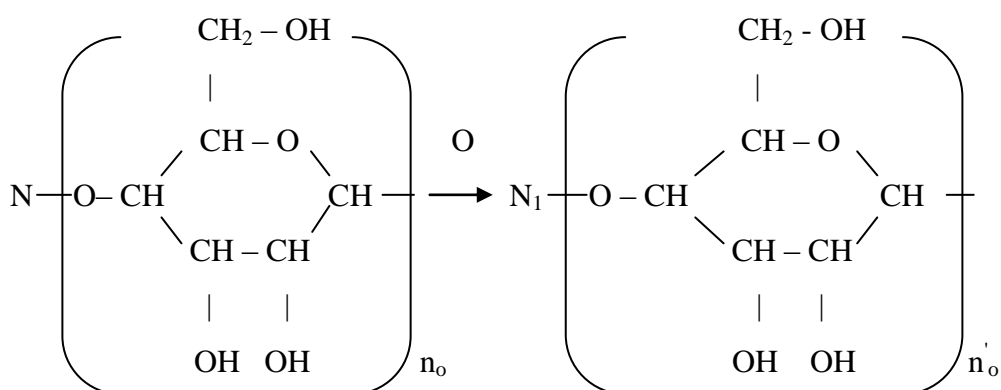
Pambıqtəmizləmə zavodlarının tullantılarının kondisiyadan sonra əsas xammal kimi istifadə olunan göstəricilərin müqayisəsi cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Karboksimetilsellülozun natrium duzunun sintezinin və əsas xammal olan viskoz sellülozun göstəriciləri

№	Xammal materialı	Orta molekulyar kütlə	Polimerləşmə dərəcəsi	Kütləkeçirmə əmsalı, $\text{kq} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{c}^{-1}$	Sellülozun miqdarı, %	Rəngi
1	Viskoz sellülozu	150000	926	$0,6 \cdot 10^{-2}$	95	Ağ
2	Pambıqtəmizləmə zavodlarının tullantıları kondisiyadan sonra	140000	864	$0,69 \cdot 10^{-2}$	93-95	Ağ

2 sayılı cədvəlin analizi göstərir ki, kondisiyadan sonra polimerlərin makromolekulu parçalanır və kütləkeçirmə əmsalı yüksəlir.

Makromolekulun parçalanması aşağıdakı kimyəvi reaksiya ilə baş verir:



Verilmiş kimyəvi reaksiyadan istifadə edərək aşağıdakı ifadələri yazmaq mümkündür:

$$N \cdot n_0 = N_1 \cdot n'_0 \quad \text{və ya} \quad N_1 = \frac{N \cdot n_0}{n'_0} \quad (1)$$

Burada,  $n_0$  və  $n'_0$  – sellülozun kondisiyadan əvvəl və sonrakı makromolekulunda elementar manqaların sayıdır;  $N$  və  $N_1$  – kondisiyadan əvvəl və sonra sellülozun makromolekullarının sayıdır. Sellülozun makromolekulunun parçalanma əmsalını aşağıdakı ifadələrlə hesablamaq olar:

$$K_p = \frac{N_1}{N} \quad \text{və ya} \quad K_p = \frac{n_0}{n'_0} \quad (2)$$

Hesablamaların düzgün aparılmasını iki müxtəlif yolla hesablanmış nəticələrin üst – üstə düşməsi ilə təsdiq etmək olar.

Gübrə dənələrinin sintez olunmuş natrium karboksimetilsellüloz (Na-KMS) ilə kapsullaşdırılması əhəmiyyət kəsb edir. Bu məqsədlə suda çətin həllolan və asan həllolan gübrə dənələri istifadə edilmişdir. Göstərilmişdir ki, suda çətin həllolan dənələrin baraban tipli aparatda və asan həllolan dənələrin isə “qaynar - lay” aparatında kapsullaşdırılması məqsədəuyğundur.

“Qaynar – lay” aparatında kapsullaşdırma nəticəsində dənələrin kütləsinin və kütlə sıxlığının dəyişməsi baş verir. Bizim tərəfimizdən müvafiq parametrlərin dəyişməsinə ifadə edən riyazi tənliklər təklif edilmişdir. Göstərilən dəyişiklikləri nəzərə alaraq “qaynar - lay” aparatının hidrodinamikası öyrənilmişdir. Yekunlaşdıraraq qeyd etmək lazımdır ki, tədqiqatlar nəticəsində suda çətin və asan həllolan gübrə dənələrinin Na-KMS ilə kapsullaşdırılması üçün elmi konsepsiya irəli sürülmüşdür. Göstərilmişdir ki, çətin həllolan dənələrin baraban aparatında, asan həllolan dənələrin isə “qaynar - lay” aparatında aparılması texnoloji və iqtisadi cəhətdən səmərəlidir.

## РАДИКАЛЬНАЯ СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ХЛОРМЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛСТИРОЛА СО СТИРОЛОМ И ИХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНОСТЬ

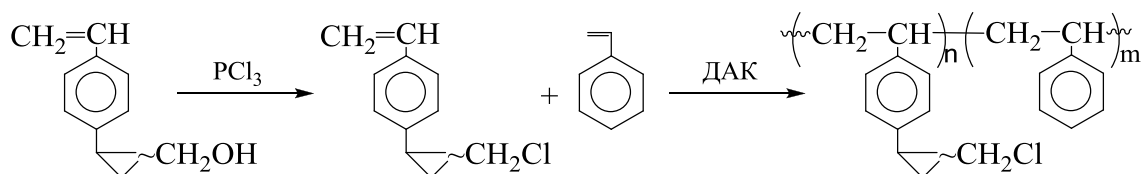
Гулиев К.Г., Хамедова У.А., Рзаева А.Е., Алиева А.М., Гулиев А.М.  
Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан  
E-mail: ipoma@science.az

Сополимеры, содержащие реакционноспособные группы в боковых цепях, обладают ценным комплексом свойств и применяются для создания терморезистивных композиций и пленкообразующих материалов. Возможность сшивания таких полимеров под воздействием излучения позволяет получать на их основе фоторезисты, используемые для производства точных интегральных микросхем.

Функциональнозамещенные циклопропаны привлекают большое внимание исследователей своими специфическими свойствами [1-4].

Основной проблемой при создании фоточувствительных полимеров является получение материалов, обладающих достаточно высокой степенью светочувствительности в сочетании с высокой разрешающей способностью, стойкостью к агрессивным средам, высокими физико-механическими и термофизическими свойствами. Это делает перспективными исследования в области синтеза производных циклопропана с целью поиска новых фоторезистов с высокой чувствительностью к воздействию света.

Данная работа посвящена исследованию сополимеризации п-(винилфенил)2-хлорметилциклопропилстирола (ХМЦПС) со стиролом и изучению структуры и свойств сополимера, полученного на их основе, с разработкой новых фоточувствительных полимеров. Синтез осуществляли по следующей схеме:



Установлено, что продуктом реакции является смесь двух индивидуальных соединений. С помощью ГЖХ и спектральных данных было выявлено, что эти соединения представляют собой геометрические цис- и транс-изомеры при соотношении транс:цис=70:30.

Синтез ХМЦПС был осуществлен взаимодействием п-дивинилбензола с этилдиазоацетатом в присутствии катализатора – безводного  $\text{CuSO}_4$ . Вначале был получен этоксикарбонилциклопропилстирол (ЭКЦПС). Затем, действием  $\text{LiAlH}_4$  в кипящем эфире ЭКЦПС был превращен в соответствующий оксиметилциклопропилстирол с выходом 95%. Высокая селективность  $\text{LiAlH}_4$ , используемого в качестве восстанавливающего реагента, позволила осуществить реакцию восстановления только по карбонильной группе исходного эфира, не затрагивая при этом двойную связь и циклопропановую группу.

Установлено, что выбор оптимальных условий играет большую роль при получении ХМЦПС с хорошим выходом. Выявлена неустойчивость циклопропанового кольца по отношению к электрофильным реагентам, в том числе к  $\text{HCl}$  и  $\text{PCl}_3$ , в отсутствие растворителя даже при  $0^\circ\text{C}$ . При хлорировании спирта (II) образуются побочные продукты, поэтому оптимальное хлорирование спирта (II) осуществляли прибавлением  $\text{PCl}_3$  к спирту в абс. Эфире при  $-40^\circ\text{C}$ . Выход хлорида (III) составлял 85%.

Сополимеризацию ХМЦПС со стиролом проводили при различных соотношениях исходных мономеров в растворе бензола при  $70^\circ\text{C}$  в присутствии ДАК.

Состав и структура исходных мономеров и полученных на их основе сополимеров установлены по данным спектроскопии. Выявлено, что сополимеризация протекает только за счет раскрытия двойных связей винильных групп с сохранением реакционноспособных функциональных групп. Сополимер после очистки и сушки представлял собой белый порошок, растворимый в ацетоне, ароматических и хлорсодержащих углеводородах и нерастворимый в эфире и спиртах. Структура полученных сополимеров установлена на основе спектральных анализов. Константы сополимеризации исследуемых мономеров ( $r_1=1.03$ ;  $r_2=0.5$ ) определяли по данным элементного анализа. Также были вычислены значения Q-e схемы Алфрея-Прайса ( $Q_1=3.2$ ;  $e_1=-1.5$ ). Эти данные характеризуют большую активность ХМЦСт, по сравнению со стиролом. Данный факт, вероятно, связан с наличием в исследуемых мономере сопряженного циклопропанового цикла с заместителями. Наличие в макромолекуле синтезированных сополимеров реакционноспособных групп позволило создать на базе сополимера материал с высокой фоточувствительностью и другими улучшенными литографическими свойствами.

Установлено, что синтезированный сополимер во-первых, проявляет достаточно высокую фоточувствительность, а во-вторых, фоточувствительность находится в прямой зависимости от содержания ХМЦПС.

Показано, что синтезированный сополимер проявляет высокую фоточувствительность, обладает хорошей пленкообразующей способностью и адгезионными свойствами и может использоваться в качестве резистного материала в микроэлектронике.

Синтез ХМЦПС был осуществлен взаимодействием п-дивинилбензола с этилдиазоацетатом в присутствии катализатора – безводного  $\text{CuSO}_4$ . Вначале был получен этоксикарбонилциклопропилстирол (ЭКЦПС). Затем, действием  $\text{LiAlH}_4$  в кипящем эфире ЭКЦПС был превращен в соответствующий оксиметилциклопропилстирол с выходом 95%. Высокая селективность  $\text{LiAlH}_4$ , используемого в качестве восстанавливающего реагента, позволила осуществить реакцию восстановления только по карбонильной группе исходного эфира, не затрагивая при этом двойную связь и циклопропановую группу.

Установлено, что выбор оптимальных условий играет большую роль при получении ХМЦПС с хорошим выходом. Выявлена неустойчивость циклопропанового кольца по отношению к электрофильным реагентам, в том числе к  $\text{HCl}$  и  $\text{PCl}_3$ , в отсутствие растворителя даже при  $0^\circ\text{C}$ . При хлорировании спирта (II) образуются побочные продукты, поэтому оптимальное хлорирование спирта (II) осуществляли прибавлением  $\text{PCl}_3$  к спирту в абс. эфире при  $-40^\circ\text{C}$ . Выход хлорида (III) составлял 85%.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Яновская Л.А., Домбровский В.А., Хусид А.Х. Циклопропаны с функциональными группами. М. Издательство «Наука», 1980. – 197 с.
2. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Гулиев А.М. Синтез и свойства эпоксисодержащих полициклопропилстиролов. //Высокомолекул. соед. серия Б, 2007, т. 49, № 8, с. 1577-1581.
3. Guliyev K.G., Aliyeva A.M., Ponomaryova G.Z., Nurullayeva D.R., Guliyev A.M. //American Journal of Applied Chemistry, 2015, vol. 3, № 1, p. 21-24.
4. Гулиев К.Г., Алиева А.М., Гулиев А.М. Синтез и полимеризация (п-винил-фенил)циклопропилметилциннамата. // ЖПХ, 2013, т. 86, вып. 1, с. 101-104.

# TSİKLOPROPAN TƏRKİBLİ BİRGƏPOLİMERLƏR ƏSASINDA FOTO- VƏ OPTİKİ ŞƏFFAF POLİMERLƏRİN SİNTEZİ

<sup>1</sup>Quliyev K.Q., <sup>1</sup>Məmmədli S.B., <sup>1</sup>Xamədova Ü.A., <sup>2</sup>Qulverdaşvili Ss.D.,  
<sup>2</sup>Tağıyev D.B., <sup>2</sup>Sadıqova A.İ.

<sup>1</sup>AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan

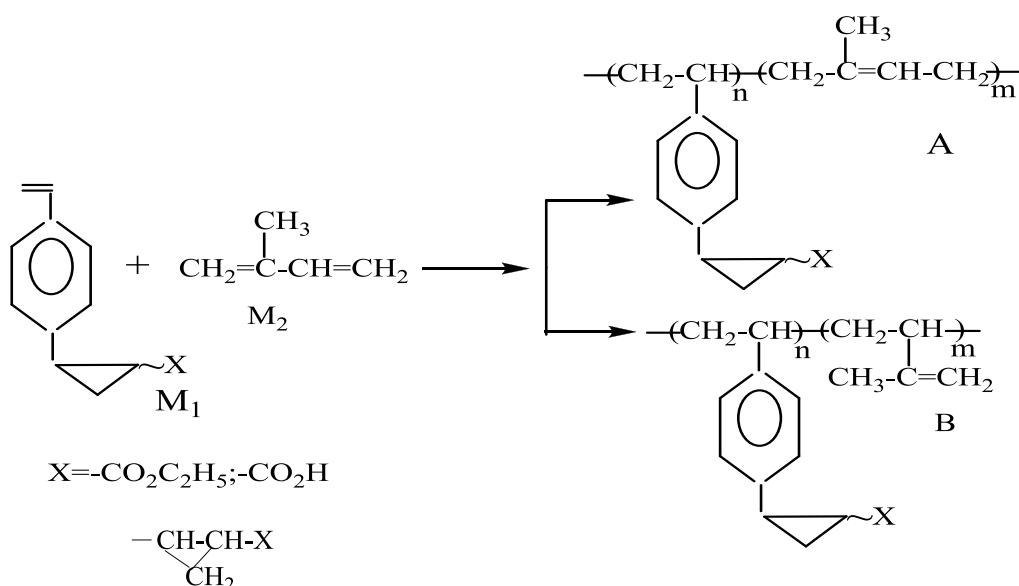
<sup>2</sup>Azərbaycan Tibb Universiteti, Biofiziki və bioüzvi kimya kafedrası, Bakı ş., Azərbaycan

E-mail: ipoma@science.az

Müasir mikroelektronikanın dinamik inkişafı ilə bağlı olaraq fətohəssas polimerlərin mühüm xassələrini daha yaxşılaşdırmaq məqsədilə ilə yeni polimerlərin sintezinə xüsusi diqqət yetirilir. Belə lazımi xüsusi xassələr göstərən yüksəkmolekullu maddələr sırasına makromolekulun tərkibində UB-şuaların təsiri ilə strukturlaşmaya məruz qalan reaksiyaqabiliyyətli fraqmentlərə malik polifunksional polimerlər və birgəpolimerləri daxil etmək olar. Bu baxımdan makromolekulun tərkibində ikiqat rabitə ilə yanaşı, həm də tsiklopropan halqası və digər fraqmentlərə malik polimerlərin sintezi, onların fətohəssaslığının, fiziki-mexaniki, teplofiziki, optiki şəffaflığı və digər xassələrinin tədqiq edilməsi böyük maraq doğurur. Bu zaman müasir mikroelektronikanın tələblərini ödəmək imkanı yaranır.

Təqdim olunan iş 2-etoksikarbonil, karbohidroksil-p-tsiklopropil-stirolun sintezinə və onların 2-metil butadien-1,3 ilə birgəpolimerləşməsinə həsr olunmuşdur.

Etildiazoasetatın susuz CuSO<sub>4</sub> katalizatorunun iştirakı ilə p-divinilbenzolla qarşılıqlı təsirdən 2-etoksikarbonil p-tsiklopropilstirol (EKTPS) birləşməsi sintez edilmişdir. Sonuncu birləşməni sabunlaşma reaksiyası vasitəsi ilə 2-karbohidroksil p-tsiklopropilstirol monomeri sintez edilmişdir. Birgəpolimerləşmə reaksiyası benzol məhlulunda, dinitrilazobisizoyağ turşusunun iştirakında aparılmışdır. Polimerləşmə reaksiyası aşağıdakı sxemlə realizə olunur:



Sintez edilmiş birgəpolimerlər pentanda (yaxud metil spirtində) çökdürülmüş, sonra vakuum şkafında qurudulmuşdur. Alınmış birgəpolimerlərin tərkibi element, quruluşu isə spektral analiz (İQ və NMR) üsulları ilə təsdiqlənmişdir. Spektral analizin əsasında əldə edilmiş nəticələrə görə birgəpolimerləşmə reaksiyası, əsasən, iki (A və B) istiqamətində baş verir. Birgəpolimerləşmə sabitlərinin qiymətləri (EKTPS+M<sub>2</sub> üçün r<sub>1</sub> = 0.3 və r<sub>1</sub> = 0.6) hesablanmış (ikiqat rabitənin brom ədədinə görə və karbohidroksidin təyininə əsasən) və tapılmış bu qiymətlər əsasında Q-e parametrləri hesablanmışdır. Alınmış nəticələrin əsasında belə aydın olur ki, birgəpolimerləşmə prosesində 2-metilbutadien monomeri tsiklopropan tərkibli monomerlərə nisbətən özünü daha fəal monomer kimi göstərir. Birgəpolimerlərin tərkibində ikiqat rabitənin və makromolekul zəncirinin yan hissəsində fraqmentinin varlığı onun fotorezist kimi istifadə olunma imkanlarını genişləndirir.

Bu cür polimerlər UB şuaların təsirindən asanlıqla strukturlaşmaya məruz qaldığından onlar əsasında yüksək fəthəssas polimer fotorezistlərin alınması mümkünlüyü müəyyən edilmişdir.

Alınmış birgəpolimerlərin fəthəssaslığının qiyməti  $47-52 \text{ sm}^2/\text{C}$  olur. Müəyyən edilmişdir ki, eyni zamanda EKTPS əsasında alınmış birgəpolimer optiki şəffaflığa  $n_D^{20}=1.5985$  malik olub, yüksək adgeziya və digər litoqrafik xassələr də göstərir. Aşkar edilmişdir ki, bu birgəpolimerlərin yüksək fəthəssaslığa və optiki şəffaflığa malik olması onların mikroelektronikada və optikada istifadə olunmasına geniş imkan yaradır.

## СОПОЛИМЕРИЗАЦИЯ п-(ВИНИЛФЕНИЛ)-2-ХЛОРМЕТИЛЦИКЛОПРОПИЛСТИРОЛА С МЕТИЛМЕТАКРИЛАТОМ И СВОЙСТВА ПОЛУЧЕННОГО СОПОЛИМЕРА

Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Рзаева А.Е., Искандерова Р.М.,  
Гусейнова Т.Н., Гусейнова Ф.И.

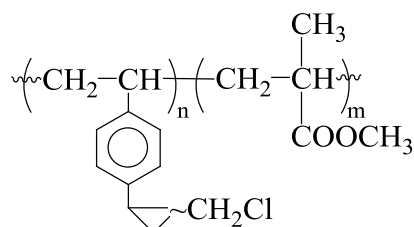
*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан*

*E-mail: ipoma@science.az*

Продолжая исследования по изучению полимеризационной активности функционально замещенных циклопропилстиролов и свойств полученных при этом сополимеров, в настоящей работе исследована сополимеризация п-(винилфенил)-2-хлорметилциклопропилстирола (ХМЦПС) с метилметакрилатом и изучены свойства полученного сополимера с целью создания новых типов фоточувствительных полимеров для микроэлектроники.

Сополимеризация осуществлялась при различных соотношениях исходных мономеров при неглубоких превращениях их в сополимеры ( $\leq 10\%$ ).

На основании данных спектроскопии (ИК, ПМР) и химических анализов предполагается следующая структура синтезированного сополимера.



Полученный сополимер растворим в бензоле, хлорированных углеводородах, в метилэтилкетоне и др. растворителях.

Состав сополимера определялся по данным элементного анализа и анализа функциональных групп.

Для оценки полимеризационной активности сополимеризующихся мономеров были рассчитаны значения констант относительной активности мономеров по составам исходной мономерной смеси по методу Файнмана-Росса и параметры Q-e по Алфрею и Прайсу.

Установлено, что ХМЦПС более активен в сополимеризации относительно ММА, ввиду наличия заместителя у циклопропанового кольца.

Синтезированный полифункциональный сополимер, содержащий весьма чувствительные к УФ-облучению группы (C=O, CH<sub>2</sub>Cl) и циклопропановое кольцо, представляет собой ценный объект фотохимических исследований.

Из данных ИК-спектроскопических исследований фотохимического превращения сополимера установлено, что фотоструктурирование протекает с участием

циклопропановых, карбонильных и хлорорганических групп.

Концентрация двойных связей, а также наличие циклопропанового кольца в сочетании с  $\text{CH}_2\text{Cl}$  группой и карбонильной группой в ММА придают сополимеру такие свойства, как фоточувствительность, устойчивость к химическим воздействиям, хорошая адгезия пленок к подложке на его основе и улучшенные деформационно-прочностные характеристики.

Обладая высокой фоточувствительностью ( $50\text{-}51 \text{ см}^2 \cdot \text{Дж}^{-1}$ ), синтезированный сополимер может быть применен в качестве светочувствительной основы для негативных фоторезистов в микроэлектронике.

## **ТЕРМИЧЕСКАЯ ДЕСТРУКЦИЯ МЕТАЛЛОСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИПРОПИЛЕНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ**

**Курбанова Н.И., Алимйрзоева Н.А., Алыев А.Т., Кулиев А.М.**

*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан  
ipoma@science.az; kurbanova.nushaba@mail.ru*

В последние годы проявляется значительный интерес к композиционным материалам на основе полимерных матриц и наноразмерных частиц металлов, что обусловлено широким спектром их применения – от катализа до нанотехнологии в информационной технике. Развитие нанотехнологии открыло возможность проведения исследований в области композиционных наноматериалов и в настоящее время позволило перейти к созданию и использованию перспективных полимерных материалов для сенсоров, катализа, микроэлектроники и др.

В представленной работе нами изучено влияние малых добавок нанонаполнителей (НН), содержащих наночастицы (НЧ) оксида меди, стабилизированного на полимерной матрице полиэтилена на особенности термических свойств термопластичных эластомеров на основе ПП/СКЭПТ. Соотношение исходных компонентов (мас.ч.): ПП/СКЭПТ/НН = 50/50/1.

Полимерные смесевые композиты (ТПЭ) получены путем смешения в скоростном смесителе закрытого типа «Брабендер» при  $T=190 \text{ }^\circ\text{C}$  и скорости вращения ротора 100 об/мин в течение 10 мин, а вулканизованные (ТПВ) - методом динамической вулканизации в тех же условиях с применением серосодержащей вулканизирующей системы.

Получены новые нанокompозиты на основе ПП/СКЭПТ с применением НЧ оксида меди. Проведены исследования теплофизических и термических свойств полученных нанокompозитов с применением комбинированного термического анализа, включающего методы ДСК и ТГА.

Анализ ДСК кривых на термограммах ДТА - ДСК показал, что для всех исследованных образцов термоэластопластов температура плавления ( $T_{\text{пл}}$ ) одинакова и равна  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Исследование теплофизических и термических свойств полученных нанокompозитов показало, что образцы исследованных ТПЭ термостабильны в атмосфере воздуха до  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , а ТПЭ с НН - до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ; ТПВ стабилен до  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ , а ТПВ с НН - до  $400 \text{ }^\circ\text{C}$ . Температура начала термоокислительной деструкции возрастает для ТПЭ и ТПВ на  $50 \text{ }^\circ\text{C}$ , что свидетельствует о высокой термостойкости полученных нанокompозитов.

Авторы выражают благодарность д.х.н., проф. Прут Э.В. за помощь при получении и исследовании свойств нанокompозитных термоэластопластов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Фонда развития науки при президенте Азербайджанской Республики - Грант № EIF-Mob-1-2013-1(7)-16/13/4.



## ТЕРМООКИСЛИТЕЛЬНЫЕ СВОЙСТВА МЕТАЛЛСОДЕРЖАЩИХ ПОЛИЭТИЛЕНОВЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ

Курбанова Н.И., Алимирзоева Н.А., Гусейнова З.Н., Кулиев А.М., Ищенко Н.Я.  
Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан  
ipoma@science.az; kurbanova.nushaba@mail.ru

Одним из перспективных направлений в науке о полимерах и материаловедении последних лет является разработка принципов получения полимерных нанокomпозитов и исследование их свойств. Развитие науки о наноразмерных и кластерных металлсодержащих частицах в матрицах полимеров стимулируется постоянно растущим интересом к данной проблеме во многих областях химии, физики и материаловедения. Развитию таких исследований во многом способствовало создание металлополимерных композиционных материалов, обладающих специфическими физико-механическими и эксплуатационными свойствами: повышенной тепло- и электропроводностью, высокой магнитной восприимчивостью, способностью экранировать ионизирующее излучение.

Методом высокоскоростного термического разложения солей металлов органических кислот в условиях высоких сдвиговых деформаций получены наночастицы металлов в матрице полиэтилена высокого давления. Фазовый состав и структура полученных нанокomпозитов исследованы РФА и СЭМ методами. Показано, что в исследованных нанокomпозитах наблюдались отражения от плоскостей кристаллической решетки металлов, соответствующие по картотеке ASTM ряду  $d_{hkl}$  оксида меди I ( $Cu_2O$ ) и оксида цинка ( $ZnO$ ).

Микрофотографии полученных нанокomпозитов свидетельствуют об образовании слоистых структур, которые обладают высокой вязкостью разрушения.

В представленной работе нами изучены термоокислительные свойства металлсодержащих нанокomпозитов. Термостабильность полученных образцов металлсодержащих нанокomпозитов оценивалась по энергии активации ( $E_a$ ) распада термоокислительной деструкции, рассчитанной методом двойного логарифмирования по кривой TG, по температуре 10%-ого ( $T_{10}$ ), 20%-ого ( $T_{20}$ ) и 50%-ого ( $T_{50}$ ) распада исследуемых образцов, а также по времени их полураспада -  $\tau_{1/2}$ . Полученные в результате дериватографических исследований данные приведены в таблице.

Таблица. Термические свойства исследуемых образцов

Композиция	$T_{10}$	$T_{20}$	$T_{50}$	$\tau_{1/2}$ , мин.	$E_a$ , кДж/моль
ПЭ	290	340	380	72	129.35
ПЭ+нч Cu	300	350	400	76	140.86
ПЭ+нч Zn	310	360	410	78	145.57

Как видно из данных табл., введение наночастиц оксидов меди и цинка в состав полиэтиленовой композиции способствует повышению температуры распада образцов:  $T_{10}$  и  $T_{20}$  на 10-20 °С,  $T_{50}$  на 20-30 °С; время полураспада  $\tau_{1/2}$ , увеличивается от 72 до 76 мин. для ПЭ+нч Cu и от 72 до 78 мин. для ПЭ+нч Zn, энергия активации ( $E_a$ ) распада термоокислительной деструкции полученных нанокomпозитов повышается на 11.5-16.2 кДж/моль.

Показано, что введение наночастиц меди и цинка в состав ПЭ стабилизирует композицию, повышая температуру начала термоокислительной деструкции на 20-30 °, при этом температура плавления практически не изменяется и равна 100 °С.

Дериватографические исследования показали, что введение наночастиц оксидов металлов в состав ПЭ способствует улучшению термоокислительной стабильности полученных нанокomпозитов.

## KARBONİL FUNKSIONAL QRUPLU POLİMERLƏR VƏ BİRGƏPOLİMERLƏR XÜSUSİ TƏYİNATLI BİRLƏŞMƏLƏRDİR

<sup>1</sup>Rəsulov N.Ş., <sup>1</sup>Qasımov İ.Q., <sup>2</sup>Ələsgərov İ.Ə.

<sup>1</sup>AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan

<sup>2</sup>AMEA Gəncə Bölməsi, Gəncə ş. Azərbaycan

Elesgerov.55@mail.ru

Nanotexnologiyalar dövründə yaşadığımız XXI əsrdə dəqiq elmlərin sürətli inkişafı davam edir. Bir sıra sahələrdə olduğu kimi, polimerlər kimyasında da maraq doğuran, nəzəri və təcrübi əhəmiyyət kəsb edən çox saylı uğurlu elmi nəticələr əldə olunmuşdur və bu istiqamətdə araşdırmalar öz səmərəsini verir.

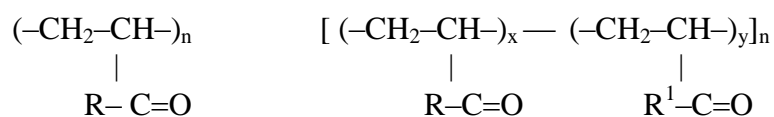
Artıq həyatımızda polimer materiallarının oynadığı müstəsna rol hər birimizə yaxşı məlumdur. Əldə olunan elmi nəticələr uğurla istehsalata tətbiq edilir, insanların rifahının daha da yüksəlməsinə, cəmiyyətin tərəqqisinə öz müsbət təsirini göstərir.

Karboksil funksional qrupuna malik olan polimerlər və birgəpolimerlər də özünəməxsus xüsusi xassələrə malikdirlər. Burada >C=O qruplu yüksək molekullu birləşmələrin (YMB) müxtəlif dalğa uzunluğuna malik işıq şüasının təsirinə qarşı həssaslıq ayrıca qeyd olunmalıdır. Tərəfimizdən sintez olunmuş vinil (- və δ-xlor) tsikloheksilketonlar əsasında alınan polimer və birgəpolimerlərdə digər yüksək fiziki-mexaniki xassələrlə yanaşı, elektron seli (axını) və rentgen şüalarına qarşı kifayət qədər yüksək həssaslıq göstərmələri müəyyən edilmişdir. Qeyd olunan xassələr həmin polimer və birgəpolimerlərin mikroelektronika, litoqrafik proseslərdə istifadə olunmasına, bu qəbildən olan cihazların hazırlanmasına imkan yaradır. Həmin polimer və birgəpolimerlərdən nazik polimer örtük-rezistlər (pozitiv xarakterli) kompozisiyası hazırlanmasını mümkün edir. Bu məqsədlə reaksiya kolbasına hazırlanmış miqdarda vinilketon yerləşdirilib üzərinə benzoil-peroksid, dimetil efiri, dietilenqlikol əlavə edilir. Qarışıq 368<sup>0</sup>K temperaturda qarışdırmaqla, 10-17 saat monomerlərin 99,8% çevrilməsinə qədər reaksiya davam etdirilir.

Monomerlərin sərfinə nəzarət Maye-qaz xromatoqrafiya üsulu ilə Xrom-5 xromatoqrafında aparılmışdır. Alınmış 25-30%-li polimer və ya birgəpolimer dimetil efiri ilə 12% qatılığa qədər durulaşdırılmışdır. Durulaşdırmadan sonra polimer (və ya birgəpolimer) ölçüləri 0,25 mkm olan filtdən süzölmüşdür. Göstərilən üsul ilə alınmış vinilketon homo- və birgəpolimerləri məhsullarından silisium lövhələri üzərində nazik örtük formalaşdırılmışdır. Proses eni 76 mm olan Si lövhədə sentrafuqa üsulu ilə (2,5-4,0)x10<sup>3</sup>dövr/dəq yerinə yetirilmişdir. Qurudulduqdan sonra 30 dəq (443<sup>0</sup>K) rezistin qalınlığı 0,4 mkm olmuşdur. Üzərinə rezist çəkilmiş lövhələr elektron-şüa qurğusunda gərginlik həddi 30 kv olan sahədə yerləşdirilmişdir. Elektron selinə məruz qalmış rezistlər metiletilketon (MEK)-izopropil spirti(i-PrSp) 1:2 nisbətində aydınlaşdırılmışdır.

Rezistlərin həssaslığı şüalanmanın minimal həddi əsasında qiymətləndirilmişdir. Yenidən bərpanın mümkünlüyü fotorezistlərdə əksolunma örtüklü lövhələrin sahələrində eninə baş verən dəyişmələrə əsasən təyin edilmişdir. Elmi araşdırmanın nəticəsi aşınmaya qarşı davamlılıq 450 wt gücündə civə lampası ilə müəyyən olunmuşdur. Müqayisə üçün rezist kimi metilmetakrilatin metakril turşusu ilə sopolimeri götürülmüşdür.

Cədvəldə homo və birgə polimerlərin (α- və δ-xlor) tsikloheksilketonların litoqrafik parametrləri verilmişdir:



Parametrlər. R= -C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>; -C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-Cl; R<sup>1</sup>= -C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>-Cl; -C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>;

X=0,3; 0,5; 0,7.

Y=0,7; 0,5; 0,3.

Fotohəssaslıq, c/sm <sup>2</sup>	5,6	6,4	10,0	11,2	10,8
Kvant çıxımı, eynşteyn/mol	0,9	0,6	1,8	2,7	2,2
Elektron selinə həssaslıq, kul/sm <sup>2</sup>	3,9	4,2	3,6	2,5	2,8
Örtükdə baş verən dəyişmə	0,9	1,0	0,9	0,8	1,1

Cədvəldən göründüyü kimi, homopolimerlərlə müqayisədə birgə polimerlər yüksək litoqrafik xarakteristikalara malik olması ilə fərqlənilir. Aparılmış elmi araşdırmaların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, birgə polimerlərdə V-6-XTHK miqdarının (>0,7) qiymətində fotohəssaslığın az olmasına, <0,3 qiymətində isə elektrona həssaslığın pisləşməsinə gətirir. Verilmiş tərkibdə birgəpolimerlər litoqrafik parametrlərin optimal qiymətlərini təmin edir. Vinilsikloheksilketonların metakril monomerləri ilə birgəpolimerləri yüksək davamlılığa malikdir. Daha yüksək elektrona (rentgeno) həssaslıq özünü V-6-XTHK-MMA birgəpolimerində göstərir. Bu göstərici 2 dəfəyə qədərdir.

Alınmış nəticələr onu söyləməyə əsas verir ki, karbonil funksional qrupuna malik olan THVK və onların xlorəvəzli törəmələri əsasında alınan homo və birgəpolimerlərdə müxtəlif dalğa uzunluğuna malik olan elektromaqnit şüalara qarşı yüksək həssaslıq vardır. Fotohəssaslıq qeyd olunduğu kimi elektron, rentgen və bu kimi fotorezislər hazırlanmasına geniş imkanlar verir.

Beləliklə, karbonil funksional qrupu saxlayan (>C=O) vinil ketonların müxtəlif dalğa uzunluğuna malik işıq şüalarının təsirlərinə qarşı həssaslıqları araşdırılmış, tətbiq sahələri müəyyən olunmuşdur.

## СИНТЕЗ БИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ УГЛЕВОДОРОДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ В ПОЛЯРНОЙ СРЕДЕ

**Бадалова О.Т., Зейналов Н.А., Сулейманова Р.Г.,  
Кулибекова Л.Н., Кулиева А.Р.**

*Институт катализа и неорганической химии имени академика М.Нагиева  
НАНА, г. Баку, Азербайджан  
suleyman.rena@gmail.com*

Последние годы характеризуются нарастающим влиянием исследователей к разработке методов синтеза полимеризационноспособных олигомеров с целью переработки их в готовые полимерные изделия методами химического формования.

В ряду полимеризационноспособных олигомеров важное значение приобрели «жидкие каучуки» - олигодиены, имеющие на обоих концах цепи функциональные группы типа -ОН, -COOH и др.

Разработанная нами методика синтеза бифункциональных олигомеров позволяет синтезировать олигодиены с заданной молекулярной массой (ММ) широким и узким молекулярным массовым распределением (ММР). Для этой цели применена проточная установка с реактором типа «идеального» вытеснения. В подобной системе имеет место непрерывная генерация активных центров по длине насадки лития, что обуславливает широкое ММР. Экспериментально показано, что соотношение средневесовой молекулярной массы к среднечисловой  $M_w/M_n > 1,5$ .

Задача синтеза бифункциональных олигомеров с узким ММР была также решена олигомеризацией на металлическом литии в среде тетрагидрофурана. Для этого непрерывный процесс в режиме вытеснения осуществляли по двухступенчатой схеме: на первой – в реакторе с насадкой лития синтезировали дилитиевый катализатор, а на второй – в реакторе без насадки лития проводили наращивание цепи по заданной ММ. Режимные параметры обеих ступеней были найдены математическим моделированием и затем проконтролировали экспериментально.

Результаты исследования ММР полученных олигодиенов проведены методом гелипроникающей хроматографии.

Среднечисленную  $M_n$  определяли измерением теплового эффекта конденсации, а содержание –ОН групп – изоцианатным методом. Эти данные позволили получить более точную оценку средней функциональности  $f_n$ . Исследования, проведенные методом ПМР - спектроскопии, показали наличие в олигоизопреновых цепях до 75-85% (1,2+3,4) винильных звеньев.

## **POLİ-N-VİNİLPİRROLİDON ƏSASLI HİDROGELİN MÜXTƏLİF QATILIQLI DOKSORUBİSİNƏ GÖRƏ SORBSİYA TUTUMU VƏ SORBSİYA DƏRƏCƏSİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ**

**Məmmədova S.M., Hümbətova S.F., Tapdıqov Ş.Z., Məmmədova A.İ., Zeynalov N.A.**

*AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu*

*Bakı ş., H.Cavid pr.113, Azərbaycan*

*e-poçt samira\_m@mail.ru*

İndiki dövrdə selektiv antimikrob polimerlərə geniş maraq yaranmışdır. Bakteriyalara qarşı aktivliyin və heyvan hüceyrələrinə münasibətdə qeyri-toksikliyin olması onları polimer biosidlərin güclü zəhərli olan böyük bir qismindən fərqləndirir. Onlar insan və ya heyvan dərisindən çətin diffuziya edir, mövcud olan bir çox antibakterial agentlərin effektivliyini yüksəldir, ekoloji problemləri minimallaşdırır. Biotibbi polimerlər sahəsində biomateriallar tibbi implantların tətbiqində geniş yer tutur. Ona görə də antimikrob xassəli polimer materialların istifadəsi həm nəzəri, həm də praktiki istifadə olunması nöqtəyi nəzərdən böyük maraq doğurur. Bu polimerlər antimikrob agentlər saxlayan materiallar üçün matris ola bilərlər. Son zamanlar dərman preparatlarının daşınması üçün mühitə həssas hidrogellər alınmışdır. Bu baxımdan, antibakterial polimer kimi tikilmiş bir sıra sintetik polimerlər istifadə olunmuşdur. Strukturuna, yüksək polyarlığın olmasına, həmçinin proton qəbul etmək xüsusiyyətinə görə yaxşı tikilmiş belə polimerlər kimyəvi komplekslər əmələ gətirir və maksimum şişmə qabiliyyətinə malikdir. Buna görə də, onlardan matrisə kimi dərman preparatlarının immobilizə olunmasında istifadə olunur.

Tədqiqat zamanı 10% nisbətində N,N'-metilen-bis-akrilamidlə (MBAA) tikilmiş orta molekulyar kütləsi 360 kDa olan poli-N-vinilpirrolidonun (PVP) 50 mq ilə pH=8-də doksorubisin (DOK) antibiotikinə 0.1÷15 mq/l qatılıq intervalında 293 K-də sorbsiya prosesi öyrənilmişdir. Müxtəlif miqdar MBAA iştirakında tikilmiş PVP əsaslı hidrogellərin şişmə dərəcələrinin qiymətlərini müqayisə etdikdə məlum olur ki, 10 % MBAA ilə tikildikdə gel maksimum şişmə dərəcəsinə malik olur. Bu nöqtəyi-nəzərdən antibiotikin adsorbisiya prosesi bu nümunələrdə öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, antibiotikin məhlulda qatılığı 0.1 mq/l-dən 15 mq/l-ə qədər artdıqca sorbsiya dərəcəsi uyğun olaraq 89 %-dən 24 %-ə qədər azalır, gel sorbsiya tutumu isə 0.3 mq/q-dan 12.8 mq/q-dək artır. Sorbsiya dərəcəsinin sorbsiya tutumuna nəzərən azalması, başlanğıc qatılıqla adsorbent miqdarı arasındakı nisbət fərqli olması ilə əlaqədardır. Bundan əlavə sabit gel kütləsində sorbsiya tarazlığının yaranması üçün antibiotikin qatılığının 0,5 mq/l miqdarının kifayət etməməsi sorbsiya tutumunun artmasına gətirib çıxarır. Qatılığın sonrakı artım qiymətlərində isə adsorbisiya tarazlığı yarandığından sorbsiya tutumu sabitləşir. Bu, onu göstərir ki, əvvəlcə daxili məsələlərdə gedən DOK-nin sorbsiyası, daha sonra səthdə sorbsiya olunmaqla dinamik tarazlıq prosesi yaranır.

## **POLİ-N-VİNİLPİRROLİDON ƏSASLI HİDROGELƏ DOKSORUBİSİNİN IMMOBİLİZƏ OLUNMASI VƏ BİOLOJİ AKTİVLİYİNİN TƏDQIQI**

**Məmmədova S.M., Tapdıqov Ş.Z., Hübətova S.F., Səfəraliyeva S.F., Zeynalov N.A.**  
*AMEA akad. M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu*  
*Bakı ş., H.Cavid pr.113, Azərbaycan*  
*e-poçt samira\_m@mail.ru*

Dokсорubisin antrasiklin sırası antibiotik olub, tərkibində çoxlu sayda hidrosil və amin qrupları saxlayan şiş əleyhinə antibiotikdir. Baxmayaraq ki, ondan xərçəng xəstəliyinin bir çox növlərinin müalicəsində istifadə olunur, yüksək toksikliyinə olmasa xəstələrin həyat keyfiyyətini aşağı salır. Bu baxımdan, dokсорubisinin terapevtik effektivliyini artırmaq, toksikliyinə isə azaltmaq üçün onu polimer hidrogellərə immobilizə edərək yeni antrasiklinlərin sintezi dünya alimlərinin diqqət mərkəzindədir.

Təqdim olunan işdə orta molekulyar kütləsi 360 kDa olan poli-N-vinilpirrolidon əsaslı hidrogel sintez olunmuş, bu hidrogellərə dokсорubisin antibiotiki immobilizə olunmuş və polimerin antibiotikə görə sorbsiya tutumu, sorbsiya dərəcəsi müxtəlif pH-larda öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, sorbsiya dərəcəsi 10% nisbətində N,N'-metilen-bis-akrilamidlə tikilmiş poli-N-vinilpirrolidon pH=8-də 96-97% təşkil edir. Turş mühitdə isə antibiotikin sorbsiya dərəcəsi nisbətən aşağı faizlə müşahidə olunur. Buna səbəb, qələvi mühitdə gelin şişmə dərəcəsinin yüksək olması ilə əlaqədar daha çox miqdarda dokсорubisinin sorbsiyasının baş verməsidir. Həmçinin, tikici agentin miqdarı artdıqca, sorbsiya dərəcəsinin qiyməti azalır. Bu isə tikilmə nəticəsində polimer makromolekullarının sıxlaşması ilə əlaqədar antibiotik molekulyarının daxilə diffuziyasının çətinləşməsinə səbəb olur. Müşahidə olunmuşdur ki, 10% kütlə nisbətində N,N'-metilen-bis-akrilamidlə tikilməsindən alınan hidrogelin dokсорubisinə görə sorbsiya tutumu pH=8-də ən yüksək olub, 16,68 mq/q təşkil edir. Antibiotikin tərkibində turşu və əsas xassəli funksional qrupların olması onun turşu və qələvi mühitdə ionlaşmasına səbəb olur ki, bu da dokсорubisinin hidrogel tərəfindən sorbsiya olunmasına gətirib çıxarır. Eyni zamanda antibiotikin hidrogelin tərkibindən desorbsiya prosesinin vaxtdan asılılığı öyrənilmişdir və müəyyən olunmuşdur ki, dokсорubisinin hidrogeldən ayrılması 48 saat ərzində müşahidə olunur. Bu onu göstərir ki, antibiotik hidrogelin tərkibində öz aktivliyini uzun müddət saxlayır.

Poli-N-vinilpirrolidon əsaslı hidrogellə dokсорubisin arasında funksional qrupların qarşılıqlı təsirini müəyyən etmək üçün (UB) (UV-VIS 1800, SHIMADZU) spektroskopiyası, Furiye çevrilməyə malik infraqırmızı (FTİR) spektroskopiya və skanedici elektron mikroskopiya (SEM) üsullarından istifadə olunmuşdur. Göstərilmişdir ki, həm turşu, həm də qələvi mühitdə dokсорubisinin sorbsiya olunması nəticəsində yaranan qarşılıqlı təsiri, əsasən hidrogen rabitəsi, hidrofob qarşılıqlı təsiri və elektrostatik qüvvələr hesabına baş verir.

## **ВОДОРАСТВОРИМЫЕ СОПОЛИМЕРЫ ПАА ДЛЯ БУРЕНИЯ**

**Ахмедов Р.К., Курбанбаева А.Э., Ахмедов У.К., Смирнова Л.Д.**  
*Институт общей и неорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,*  
*г. Ташкент, Узбекистан*  
*e-mail: 19ap60@mail.ru*

Полиакриламид (ПАА) относится к числу доступных и сравнительно недорогих водорастворимых полимеров с уникальным комплексом технико-эксплуатационных свойств. Полиакриламидные реагенты являются высокоэффективными флокулянтами при извлечении и обогащении полезных ископаемых, при очистке питьевой и промышленных сточных вод. Они нашли широкое применение в качестве загустителей буровых растворов, дегидротантов, реагентов снижающих гидравлическое сопротивление жидкостей в нефти - и

газодобывающей промышленности, в качестве структурообразователей почв в сельском хозяйстве, дорожном строительстве [1], но физико-химические свойства исходного ПАА не всегда отвечают требованиям производителей. Одним из способов улучшения свойств ПАА – его полимераналогичное превращение. Полимераналогичные превращения макромолекул полимеров, в отличие от реакции полимеризации и сополимеризации мономеров, обладают тем преимуществом, что позволяют получить ряд полимергомологов, отличающихся только длиной боковых углеводородных радикалов. Полимераналогичное превращение ПАА является сравнительно простым и доступным методом получения анионных и катионных производных ПАА, которые обладают более ценными прикладными свойствами, чем ПАА. Среди различных полимераналогичных превращений ПАА и его производных наиболее важными и изученными являются реакции кислотного и щелочного гидролиза для получения анионных производных.

В результате щелочного гидролиза ПАА превращается в сложный сополимер, содержащий нитрильные, амидные, карбоксильные и карбоксилатные функциональные группы.

В процессе щелочного гидролиза ПАА образуются макромолекулы сополимеров АА с солями акриловой кислоты (АК), имеющие статическое распределение звеньев в цепи при отсутствии блочных структур. Реакцию щелочного гидролиза ПАА можно представить следующей схемой:



Щелочной гидролиз ПАА протекает в две стадии, наиболее быстрая первая стадия заканчивается при 40 %-ном превращении амидных групп в карбоксилатные. Вторая стадия, несмотря на избыток щелочи, осуществляется в десять раз медленнее первой, не доходит до конца и завершается при степени гидролиза 70%.

Представляет интерес исследование эффективности реагентов на основе ПАА при его высокой степени гидролиза, модифицирование путем редкой сшивки, приводящей к увеличению молекулярной массы без утраты растворимости в воде или синтеза блок сополимеров межмолекулярной реакцией макромолекул. Реакции этого типа протекают либо непосредственно между макромолекулами, либо при участии низкомолекулярного реагента. Наличие в макромолекулах карбоксильных и амидных функциональных групп позволяет легко осуществить их «сшивание» даже малыми количествами реагентов – модификаторов. Реакции полимера с низкомолекулярным соединением (модификатором), не способны к полимеризации или поликонденсации в выбранных условиях. К ним относятся процессы, не сопровождающиеся изменением длины цепи (полимераналогичные превращения, внутримолекулярные превращения, реакции концевых групп), сшивание макромолекул низкомолекулярными соединениями [2].

Многогранность водорастворимых полиэлектролитов, их физико-химических свойств, малый ассортимент производства и недостаточная изученность коллоидно-химических свойств для регулирования свойств дисперсных систем ставят задачу перед исследователями необходимости разработки научных основ синтеза новых полифункциональных модифицированных ВРП на основе промышленно-освоенных полимеров.

В этом плане особый интерес представляет получение полиэлектролитов из продукции местной промышленности, отходов химического производства и регулирование их коллоидно-химических свойств путем целенаправленного создания внутримолекулярной неоднородности функциональных групп в макромолекуле, нахождение рациональной области применения, где их коллоидно-химические свойства могут играть решающую роль, выдача практических рекомендаций по эффективному их использованию [3].

Исходя из изложенного, целью данной работы являлось получение на основе ПАА новых его сополимеров, обладающих термо-солестойкими свойствами в глинистых

системах.

Основным сырьем является: полиакриламид гранулированный сульфатный (ПАА-ГС) TSh 6.100203849-29:1994, изм. №3.

В качестве гидролизующего агента применен натрий едкий технический ТУ-2132-185-00203312-99 (сода каустическая).

С целью увеличения молекулярной массы гидролизованного ПАА путем редкой сшивки и модификации физико-химических свойств конечного продукта, в качестве сшивающего агента и модификатора выбран органический мономер (ОМ), полученный на основе продукции местной промышленности, представляющий собой однородный порошок бело-серого цвета, без запаха, хорошо растворимый в воде.

Определены следующие мольные соотношения реагентов, которые обеспечивают оптимальный выход основного вещества (условно названного реагент К-21Д): ПАА:NaOH:ОМ=1:1:1. Выход конечного продукта при оптимуме соотношений реагентов и технологических параметров процессов составил 90%.

Физико-химические показатели реагента приведены в таблице.

Таблица Физико-химические характеристики модифицированного полимерного реагента К-21Д

№	Наименование показателей	Значение
1	Внешний вид	Вязкое вещество с запахом аммиака желто-коричневого цвета
2	Растворимость в воде	Растворимость полная, без остатка
3	Плотность	1,08-1,09 г/см <sup>3</sup>
4	Сухой остаток	18-20%
5	Содержание воды	80-82%
6	Относительная вязкость 1% раствора при 20 <sup>0</sup> С	29,4 спз
7	рН 1% раствора	11-12
8	Молекулярная масса	2,1 · 10 <sup>6</sup>
9	Содержание активного вещества	80-85%

Выпущена опытная партия реагента К-21Д, лабораторные испытания, которого на АК «Узгеобурнефтегаз» при приготовлении буровых растворов дали положительный результат и реагент был рекомендован для проведения опытно-полевых испытаний.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Абрамова Л.И., Байбурдов Т.А., Григорян Э.П., Е.Н.Зильберман, Куренков В.Ф., Мягченков В.А. Полиакриламид. / Под ред. Куренкова В.Ф. М.: Химия, 1992. - 192 с.
2. Ёдгоров Н., Мирзарахимов М.С., Ёдгоров Н.Н. Технология получения модифицированного полимера на основе местного сырья //Кимё технология назорати ва бошқаруви. Тошкент, 2005, № 1, с. 17-19.
3. Ахмедов К.С., Сатаев И.К. Водорастворимых полиэлектролиты для бурения - Ташкент: Фан. 1982. - 165 с.

# ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОРГАНИЧЕСКОГО СТЕКЛА С ВКЛЮЧЕНИЯМИ ФТАЛИДСОДЕРЖАЩИХ СОЕДИНЕНИЙ

<sup>1</sup>Пузин Ю.И., <sup>2</sup>Кузнецов С.И.

<sup>1</sup>Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, Россия

Уфимский институт химии РАН, 450054, г. Уфа, проспект Октября 69, Россия

e-mail: ppuziny@mail.ru

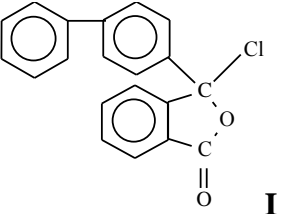
Проблема направленного синтеза полимеров с функциональными группами в основной и(или) боковой цепях макромолекулы продолжает привлекать внимание исследователей. В настоящее время наиболее перспективным представляется целенаправленный синтез полимеров, содержащих функциональные группы, придающие ему те или иные свойства, непосредственно в цепи макромолекулы. Это может быть достигнуто несколькими способами: введением фталидсодержащих соединений – передатчиков цепей – в полимеризующую систему [1,2]; (со)полимеризацией ненасыщенных фталидов [3,4]; через участие соединений, содержащих фталидные группы, во взаимодействии с инициаторами и формировании иницирующих систем [2].

Известно [5], что полимерная матрица способствует проявлению термохромизма, а также влияет на люминесцентные свойства добавок. Однако таких примеров описано немного. Показано [6,7], что присутствие фталидных групп в макромолекулах полимеров можно качественно и количественно определить по длине волны и интенсивности окраски сернокислотных растворов, что дает возможность оценивать и топологию фталидсодержащих гомо- и сополимеров [8]. Установлено также [9], что замещённые дифенилфталиды и лактамы, подвергаемые действию высокого давления в сочетании с напряжениями сдвига, интенсивно окрашиваются. Поэтому актуальным представляется введение фталидсодержащих фрагментов в макромолекулу, что может способствовать усилению указанных физических процессов. Особый интерес представляет получение органических стёкол с различной жёсткостью полимерной матрицы и исследование их оптических (включая люминесцентные) свойств.

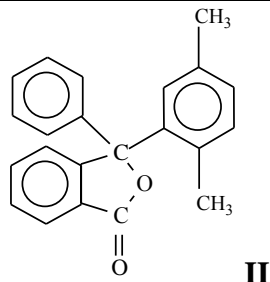
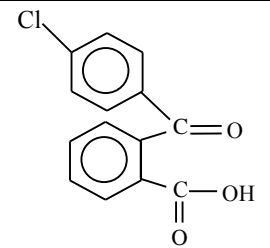
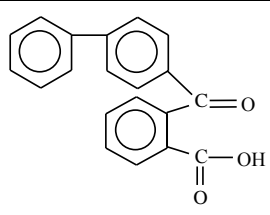
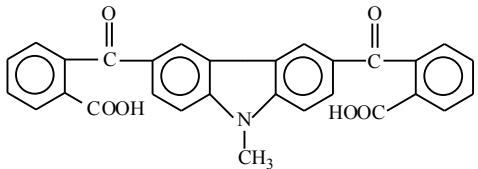
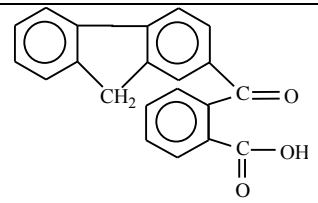
Мы провели синтез органических стёкол на основе метилметакрилата в присутствии ряда фталидсодержащих соединений (таблица 1). Их свойства представлены в [1,2].

Обнаружено, что при освещении УФ светом все полученные стёкла люминесцируют в видимой части спектра ( $\lambda \approx 450 \div 510$  нм). Типичные спектральные данные приведены на рис.1. При этом обнаружено и явление фосфоресценции стёкол, полученных в присутствии флуорен- и дифенил-содержащих фталидов, причём фталидный цикл может находиться как в циклической, так и в "раскрытой" форме [10]. Длина волны фосфоресценции  $\lambda = 508 \div 510$  нм,  $\tau_{1/2} = 12 \div 15$  сек.

Таблица 1. Длины волн возбуждения и люминесценции, а также время, за которое интенсивность фосфоресценции снижается наполовину ( $\tau_{1/2}$ )

Соединение	Длина волны $\lambda$ , нм		$\tau_{1/2}$ , сек
	Возбуждение	Эмиссия	
1	2	3	4
	375	480 510	12



1	2	3	4
 <p style="text-align: center;"><b>II</b></p>	335	395 480	
	395	452	
	364	478 507	
	396	450	
	375	473 508	15

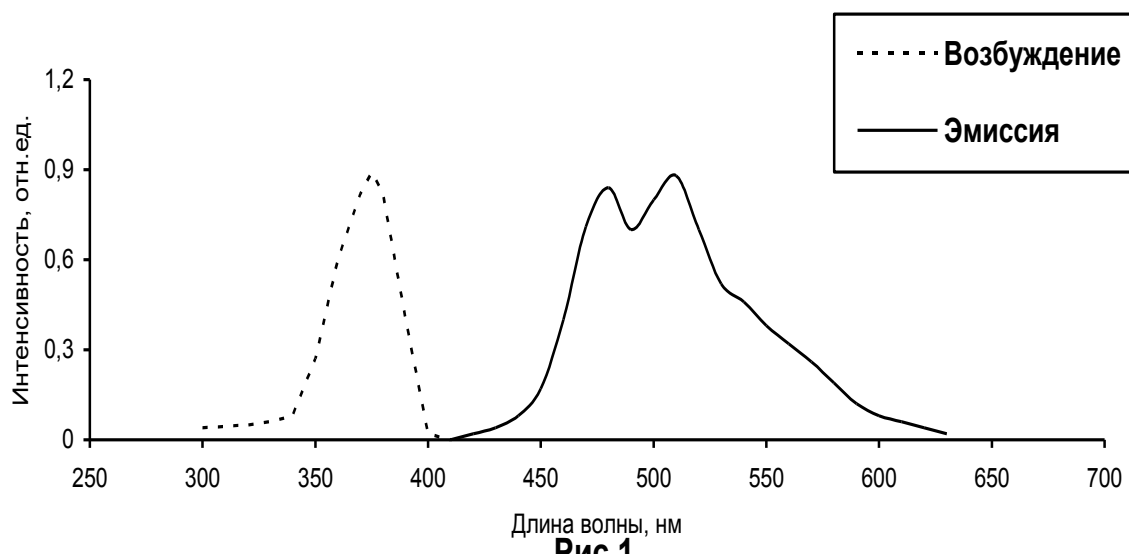


Рис.1. Спектр люминесценции органического стекла, содержащего фталид I

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пузин Ю.И., Егоров А.Е., Хатченко Е.А., Кириллов Г.А., Кудашев Р.Х., Крайкин В.А. //Высокомолек.соедин. сер. А, 2000, т. 42, № 9, с. 1461-1471.
2. Puzin Yu.I., Egorov A.E., Kraikin V.A. //Eur. Polym. J, 2001, V. 37, № 6, p. 1165-1173.
3. Пузин Ю.И., Чебаева Т.В., Егоров А.Е., Хатченко Е.А. // Журн. прикладной химии. 2003, т. 76, № 8, с. 1336-1340.
4. Пузин Ю.И., Чебаева Т.В., Хатченко Е.А., Фатыхов А.А. //Известия высших уч. заведений: серия Химия и химич. технология. 2003, т. 46, № 7, с. 17-19.
5. Nikonov V.V., Leplyanin G.V.. // Sulfur Reports. 1989, v. 9, Part 1, p. 1.
6. Крайкин В.А., Егоров А.Е., Пузин Ю.И., Мусина З.Н., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. // Доклады АН, 2000, т. 372, № 1, с. 66-71.
7. Крайкин В.А., Егоров А.Е., Пузин Ю.И., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. //Доклады АН, 1999, т. 367, № 4, с. 509-512.
8. Крайкин В.А., Мусина З.Н., Седова Э.А., Пузин Ю.И., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. // Доклады АН, 2000, т. 373, № 5, с. 635-638.
9. Петров А.А., Гоникберг М.Г., Салазкин С.Н., Анели Дж.Н., Выгодский Я.С. // Известия АН СССР, сер.химич. 1968, № 2, с. 279.
10. Валтер Р.Э. Кольчато-цепная изомерия в органической химии. Рига: Зинатне, 1978. – 74 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ НЕНСЫЩЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ ПОЛИКОНДЕНСАЦИЕЙ 2,4-ДИЭТИЛ-1,3-ОКТАНДИОЛА И МАЛЕИНОВОГО АНГИДРИДА

Лакеев С.Н., Кочкина Е.С.

Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450062, г. Уфа, ул. Космонавтов 1, Россия  
e-mail: lakeevsn@gmail.com; kate\_kochkina@mail.ru

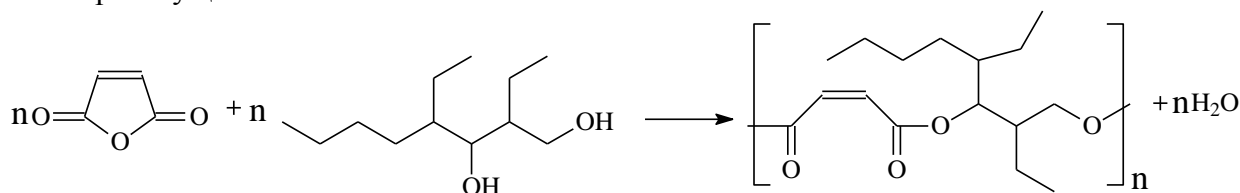
В настоящее время актуальной задачей химических производств является безопасная экологическая и экономически целесообразная переработка и утилизация отходов и побочных продуктов.

Одним из побочных продуктов производства 2-этилгексанола является тяжелый продукт переработки 2-этилгексанола (ТПРД).

Существуют способы получения ненасыщенных полиэфиров путем поликонденсации ненасыщенных дикарбоновых кислот (ангидридов) с гликолями [1]. Известно, что в составе ТПРД находится 2,4-диэтил-1,3-октандиол [2]. Нами была осуществлена попытка синтеза полимерной смолы на основе данного диола.

Методика проведения синтеза заключалась в следующем: на первой стадии из ТПРД выделили фракцию, содержащую 2,4-диэтил-1,3-октандиол. Затем провели синтез ненасыщенного эфира путем нагревания выделенной фракции с малеиновым ангидридом с постепенным увеличением температуры и выделением воды.

Взаимодействие 2,4-диэтил-1,2-октандиола с малеиновым ангидридом с образованием олигомера осуществлялось по схеме:



На второй стадии полученный олигомер отвердили путем сополимеризации ненасыщенных звеньев со стиролом, используя в качестве инициатора гидроперекись изопропилбензола.

В ходе работы была получена полимерная смола на основе 2,4-диэтил-1,3-октандиола, которую можно использовать в качестве пропиточного или клеящего состава, а также как покрытие для металлических, деревянных, керамических поверхностей.

Таким образом, можно сказать, что рассмотренный метод получения смолы может быть использован как один из направлений переработки ТПРД.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Пат. 2049088. Российская Федерация, МПК С07С69/60, С07С67/08, С08С19/28, С08К5/11. Ненасыщенный мономер на основе малеиновой кислоты для олигоэфиров и алкидов и способ его получения / Маслош В.З., Шарун Е.П., Кудюков Ю.П., Мякухина В.Т., Попова И.А., Зубкова Л.П., Попов А.Ф., Замашиков В.В. Заявл. 22.01.1992; опубл. 27.11.1995.

2. Давыдова О. В., Гимранов Г. Г., Федорова А. А., Майданова И. О., Лакеев С. Н. 2,4-Диэтил-1,3-октандиол - неизвестный побочный продукт производства 2-этилгексанола. // Башкирский химический журнал, 2012, том 19, № 1.

## PROPANTRIOL ƏSASLI EPOKSI(MET)AKRILAT OLİQOEFİRLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ BƏRKİMƏ PROSESİNİN TƏDQIQI

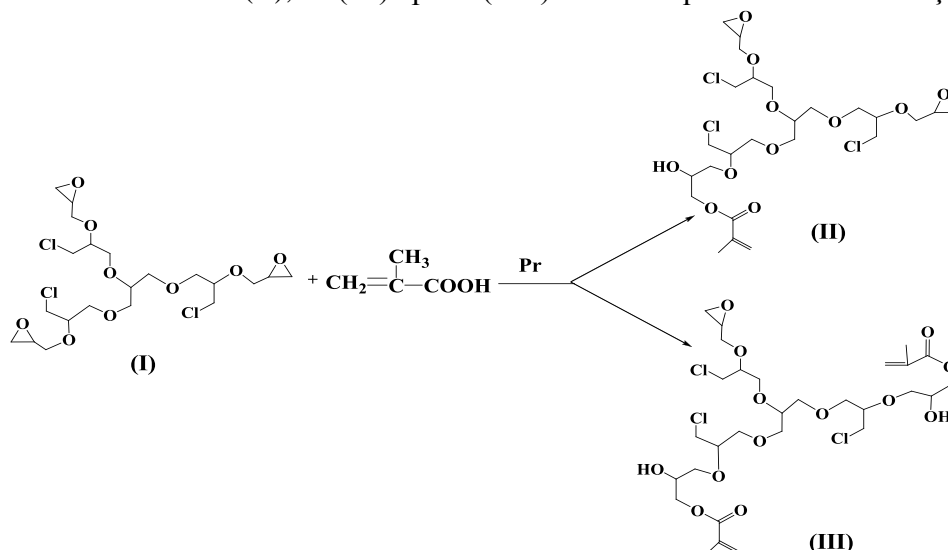
**Mustafayev A.M., İsmayılova R.İ., Hüseynov İ.Ə., Məmmədov B.Ə.**

*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan*

*E-mail: ipoma@science.az*

Propantriol və onun çoxfunksiyalı törəmələri yüksək reaksiyagirmə qabiliyyətinə görə tükənməz sintetik imkanlara malikdir. Propantriol əsasında sintez olunan birləşmələr içərisində alifatik quruluşlu çoxşaxəli qlisid efirləri xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Onların modifikator kimi tətbiqi yüksək elastikliyə, adgeziyaya malik zərbəyə davamlı polimer materialların alınmasına imkan verir.

Propantriolla 1-xlor-2,3-epoksipropanın qarşılıqlı reaksiyasından əvvəlcə polioksixlorpropanın üçqlisid efiri (I), sonra isə həmin qlisid efiri ilə (met)akril turşusunun kondensasiyası əsasında mono-(II), di-(III) epoksi(met)akrilat oliqoefiri sintez edilmişdir:



Sintez olunmuş birləşmələrin quruluş formulu İQ və  $^1\text{H}$  NMR spektroskopiyaya üsulları ilə təsdiq edilmişdir. II,III birləşmələrin İQ-spektrində  $1620\text{ sm}^{-1}$ -də ikiqat rabitəyə uyğun gələn udulma zolağı vardır.  $1180$  və  $724\text{-}748\text{ sm}^{-1}$ -dəki udulma zolaqları C-O-C və C-Cl rabitələrinin varlığını,  $1715\text{ sm}^{-1}$ -dəki xarakterik udulma zolağı isə mürəkkəb efir qrupunun karboksil fraqmentinin varlığını göstərir.  $915\text{ sm}^{-1}$ -dəki zəif zolaq isə II, III birləşmələrdəki epoksid halqasının olduğunu müəyyən edir. İQ- spektrdə  $3460\text{ sm}^{-1}$ -dəki geniş udulma zolağı II-III birləşmələrdə ikili hidrosil qrupunun olduğunu bildirir.

Sintez olunmuş birləşmələrin  $^1\text{H}$  NMR spektrində ilkin götürülmüş xlorhidrinin protonlarının siqnalları ilə bərabər,  $1,75\text{ m.h.}$ -də metil qrupuna, ikiqat rabitənin protonlarına uyğun gələn siqnallar və  $5,2\text{ m.h.}$  multiplet şəklində mürəkkəb efir fraqmentinin protonlarına uyğun gələn  $4,16\text{ m.h.}$ -də siqnallar vardır. II,III birləşmələrin epoksid qrupunun siqnallarına uyğun gələn  $2,64\text{-}2,73\text{ m.h.}$  zəif intensivliyə malik qrup şəklində siqnallar vardır.

Sintez olunmuş epoksi(met)akrilat oliqomerlərinin (II,III) bərkimə prosesi termiki analiz üsulu ilə öyrənilmişdir. Bərkidici kimi N,N- diaminodifenilsulfondan istifadə olunmuşdur. Müəyyən edilmişdir ki, bərkimə prosesi zamanı DTA əyrisi üzərində  $353\text{ K}$ -də və  $473\text{ K}$ -də iki pikin əmələ gəlməsi müşahidə olunur. tədqiqat zamanı isbat olunmuşdur ki,  $353\text{ K}$ -də əmələ gələn pik oliqoefirin tərkibində olan epoksid qrupasının bərkiməsini,  $473\text{ K}$ -də alınmış pik isə epoksi(met)akrilat oliqoefirində olan ikiqat rabitənin polimerləşməsini göstərir.

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, sintez olunan modifikatorlar (II,III) epoksid kompozisiyalarda torvari quruluşun formalaşmasında aktiv iştirak edir və onlara yüksək fiziki- mexaniki, istiliyə davamlılıq və yüksək adgeziya xüsusiyyətləri ilə bərabər, kompozisiyaya öz-özünə sönən xassəsini verir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Мустафаев А.М., Алекперов Н.А., Муршудова С.Д., Некоторые особенности синтеза и свойства хлорсодержащих олигоэфиров на основе пропантриола и 3-хлор-1,2-эпоксипропана // Азерб. хим. журн. 2006, № 2, с. 127.
2. Mustafayev A.M., İsmayılova R.İ., Hüseynov İ.Ə. və b. Oliqoefirlərin sintezi və xassələri” //Azərbaycan kimya jurnalı. 2015, № 1, s. 44-49.

## ПОЛУЧЕНИЕ САМОЗАТУХАЮЩИЙ ПОЛИМЕРНЫЙ МАТЕРИАЛ С ВЫСОКОЙ ТЕПЛОСТОЙКОСТЬЮ И ТВЕРДОСТЬЮ МОДИФИКАЦИЕЙ ЭПОКСИДНОЙ СМОЛЫ ПРИ ОТВЕРЖДЕНИИ

**Оруджев К.Д., Гахраманов Р.Ф., Адыгезалова Х.А.**

*Сумгайтский государственный университет, г. Сумгаит, Азербайджан  
fizuli.shahgeldiyev@inbox.ru*

Эпоксидные полимеры, благодаря возможности их модификации, за счет наличия реакционноспособных гидроксильных и эпоксидных групп, с получением материалов с высокими показателями физико-механических свойств, по-прежнему являются наиболее перспективными среди других органических высокомолекулярных веществ.

Вместе с тем, эпоксидные смолы имеют недостатки, наиболее существенными из которых являются жесткость и высокая горючесть. Устранение данных недостатков предопределяет цель работы, которая является рецептурная модификация эпоксидных составов при создании пожаробезопасных композитов многоцелевого назначения и выбор эффективных химических и физических методов их активации, обеспечивающих высокий комплекс эксплуатационных свойств.

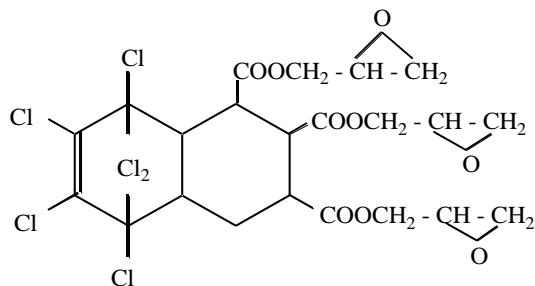
Несмотря на огромное количество работ, посвященных снижению пожарной опасности эпоксидных полимеров, эта проблема и до настоящего времени остается актуальной. Одновременно со снижением горючести эпоксидных полимеров, необходимо решить еще одну задачу, связанную с повышением уровня эксплуатационных характеристик эпоксидных композитов различного функционального назначения.

В связи с этим исследования, направленные на создание пожаробезопасных эпоксидных композитов с повышенным комплексом эксплуатационных свойств, являются актуальными.

Применение различных типов отвердителей позволяет получать эпоксидные композиты с широким набором разнообразных физико-механических и физико-химических свойств – от эластичных до жестких, обладающих высокой прочностью, не теряющих своих прочностных показателей при длительном воздействии повышенных температур.

В настоящее время разработаны различные отверждающие системы для эпоксидных олигомеров, эффективные в широком интервале температур от 0 до 200°C.

С целью создания эпоксидной смолы, способной образовывать при отверждении самозатухающий полимерный материал с высокой теплостойкостью и твердостью мы в качестве исходного сырья огнестойкой эпоксидной композиции использовали триглицидиловые эфиры 1,2,3,4,11,11-гексахлортрицикло (4,2,10<sup>5,10</sup>) – упдцен–2–трикарбоновой 6, 7, 8–кислоты следующей формулы:



Анализ литературных данных показывает, что известен диглицидиловый эфир гексагидрофталевой кислоты, получаемый взаимодействием гексагидрофталевого ангидрида с эпихлоргидрином при температуре 120 °С и мольном соотношении ангидрида к эпихлоргидрину, равном 1:16 соответственно в присутствии тетраметиламмоний хлорида с последующим дегидрохлорированием хлоргидриновых эфиров водном растворе NaOH с одновременной отгонкой воды в течение 6 часов.

Недостатком этих диглицидиловых эфиров является то, что после отверждения полученные полимерные образцы полностью горят из-за отсутствия антипиренирующих элементов в молекуле смолы.

Известен также диглицидиловый эфир хлорэндиковой кислоты, получаемый взаимодействием хлорэндикового ангидрида с эпихлоргидрином при 115÷120°C в мольном соотношении 1:20 соответственно с последующим дегидрохлорированием водным раствором NaOH, при этом выход сырого продукта составляет 95% от теории. Недостатком отвержденного диглицидилового эфира хлорэндиковой кислоты является то, что он не обладает достаточно высокой термостойкостью.

Известны также диглицидиловые эфиры 1,2,3,4,11,11-гексахлор–6–метилтрицикло (4,2,1,0<sup>5,10</sup>)–упдцен–2–дикарбоновой 6,7,8–кислоты (6MeГХТЦУДК), получаемый взаимодействием названной кислоты с эпихлоргидрином при 110÷115°C и мольном соотношении 1:10 в течение 4 последующим дегидрохлорированием K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, выход целевого продукта составляет 92% от теории.

Однако в отвержденном состоянии он имеет не высокие прочностные показатели (теплостойкость по Вика 152<sup>0</sup>, твердость по Бринеллю 18 кгс/мм<sup>2</sup>), что обусловлено низким содержанием эпоксидного числа (17,1%).

Нами предложен триглицидиловый эфир 1,2,3,4,11,11-гексахлортрицикло (4,2,1,0<sup>5.10</sup>) –упдцен–2–трикарбоновой 6,7,8–кислоты структурные особенности, которого обеспечивают высокие прочностные показатели, теплостойкость и самозатухающие свойства в отвержденном состоянии.

В первой стадии окислением 6–метилтрициклоупдцен–дикарбоновой кислоты азотной кислотой получаем 1,2,3,4,11,11–гексахлортрицикло(4,2,1,0<sup>5.10</sup>)–2–трикарбоновой 6,7,8–кислоты.

Во второй стадии взаимодействием полученного соединения с эпихлоргидрином при 110÷115<sup>0</sup>С и мольном соотношении 1: (10±12) соответственно в течение 3–4 ч до достижения кислотного числа 0–5 мг КОН/г с последующей обработке 2 молями К<sub>2</sub>СО<sub>3</sub> на 1 моль кислоты в течение 2-х часов и с помощью фильтрацией и отгонкой избытка эпихлоргидрина триглицидилового эфира получаем данное соединение. С эпоксидным числом 24,4%. Преимуществом данного соединения является то, что в молекуле имеется триглицидиловые группы, в силу чего обеспечиваются высокие прочностные показатели.

Состав и строения полученного соединения утверждены в ИК–спектроскопией. В ИК–спектре синтезированного соединения имеются полосы поглощения в области 1725, 850, 1200, 856–745см<sup>-1</sup>, которые идентифицируют наличие карбонильной группы, эпоксид-ного кольца, эфирной связи и связей С–Сl соответственно.

Таким образом, полученное полифункциональное соединение расширяет ассортимент огнестойких мономеров, выгодно отличается от известных высокими прочностными показателями (теплостойкость 186<sup>0</sup>С против 153<sup>0</sup>С) с одновременным обеспечением самозатухаемости полимерному материалу.

В отличие от базового объекта – диглицидилового эфира метилтетрагидрофталевой кислоты, предложенная смола обладает высокой теплостойкостью (186<sup>0</sup>С против 148<sup>0</sup>С) и относится у самозатухающим полимерным материалам.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Михайлин, Ю.А. Конструкционные полимерные композиционные материалы. – 2-е изд. – СПб.: Научные основы и технологии. 2010, 822 с. –ISBN 978-5-91703-003-6
2. Кадыкова Ю.А. Разработка базальтонаполненных эпоксидных композитов с повышенным комплексом свойств / Ю.А. Кадыкова [и др.] // Дизайн. Материалы. Технология. – 2012, № 5 (25), с. 124-128.
3. Пат. США № 3764584 кл. 260-78,4 1973.
4. Авт. свид. СССР № 869275 кл. С07Д 301/02, 1981

## КИНЕТИКА ОБРАЗОВАНИЯ АЦЕТОНО-ФОРМАЛЬДЕГИДНЫХ СМОЛ

**Анис ур-Рахман, Абиль-заде А.Э., Водянкина О.В., Дахнави Э.М.**

*Национальный исследовательский Томский государственный университет, г. Томск, Россия  
E-mail: dahnavi@rambler.ru*

Продукты реакции альдольной конденсации ацетона с различными альдегидами, в частности с формальдегидом, востребованы в промышленности, и используются в основном как связующие в составе композиционных материалов, в строительстве и ремонте нефтяных скважин, используется в качестве модифицирующих агентов клеев и других полимерных систем. В зависимости от условий синтеза можно получить различные продукты, обладающие управляемым набором полезных потребительских свойств, что очень удобно для создания материалов с заданными свойствами на основе одних и тех же реагентов. В тоже время такая универсальность может создавать технологические проблемы в отсутствии

установления закономерностей протекания процесса и без изучения кинетики данной реакции в различных условиях.

Предварительные эксперименты показали, что на кинетику реакции альдольной конденсации ацетона с формальдегидом наибольшее влияние оказывает температура и концентрация катализатора, а на свойства конечных продуктов (олигомеров) – соотношение реагентов. В данной работе исследована кинетика расходования ацетона и формальдегида, образования промежуточных продуктов их конденсации в щелочной среде, а также влияние температуры на кинетику данного процесса при фиксированных концентрациях компонентов исходной смеси в изотермическом режиме.

Эксперименты проводились с использованием калориметрической установки «ATLAS» (Syrris) в режиме метода компенсации тепла с автоматическим контролем pH, температуры реакционной смеси и энтальпии реакции. Температура реакции варьировалась в пределах  $25 \div 55$  °С, при постоянной начальной концентрации ацетона и формальдегида, в присутствии карбонатов щелочных металлов, используемые в качестве катализатора. Реакционная масса анализировалась методами газовой хроматографии (ГХА-МС), высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЖХА-МС) с масс-спектрометром. Идентификация промежуточных продуктов и олигомеров, также проводилась на времяпролетном масс-спектрометре при электроспрей ионизации (Time of Flight - TOF). Смолы, полученные после концентрирования раствора олигомеров и продукты их полимеризации, дополнительно анализировались методом синхронного ТГ-ДТА/ДСК анализа.

Результаты кинетического анализа показывают, что формальдегид вступает в реакцию с ацетоном в мольном соотношении  $\sim 3/1$ , которое сохраняется независимо от температуры реакции. В структуре промежуточных продуктов – олигомеров обнаружено, что это соотношение сохраняется и для повторяющихся звеньев олигомеров. Детальный анализ масс-спектров TOF (рис.1) реакционной массы позволяет заключить, что структура основных олигомеров включает базовый фрагмент диацетонового спирта (ДАС), что свидетельствует о протекании самоконденсации ацетона на начальной стадии формирования олигомеров (маршрут А). В дальнейшем происходит взаимодействие молекул формальдегида с ДАС образованием соответствующих метилольных производных. Результаты хроматографического анализа показывают о равновесном образовании ДАС. В условиях процесса обнаружены и продукты непосредственной конденсации ацетона с формальдегидом (Маршрут В).

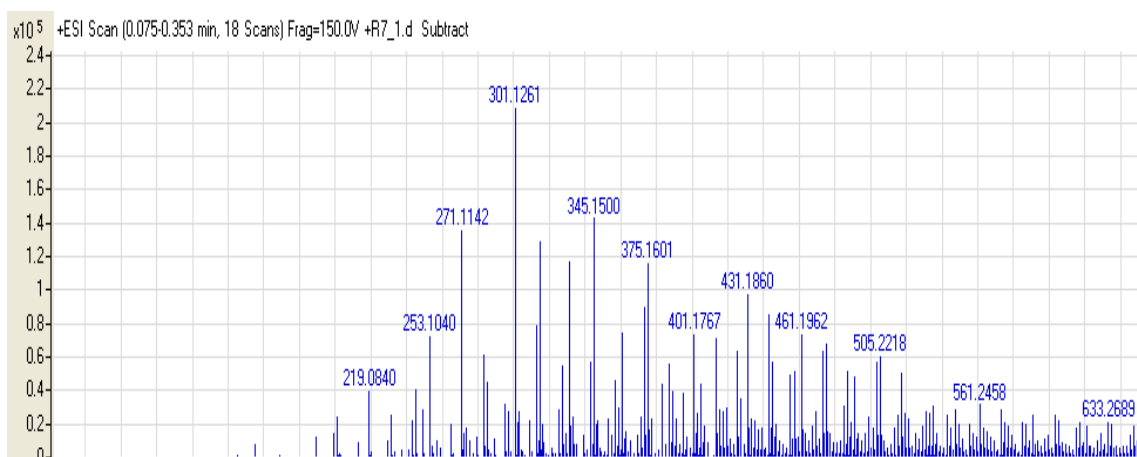
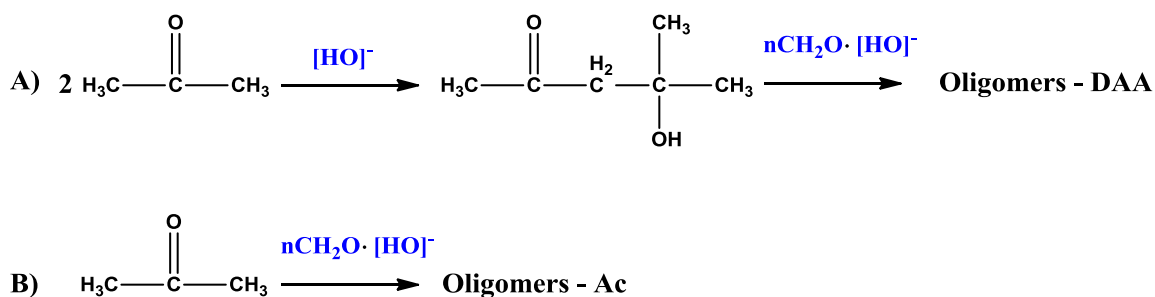


Рис.1 Спектр реакционной смеси (TOF-анализ)

На основании анализа полученных данных предложена схема реакции, идентифицированы промежуточные и стабильные продукты процесса, определены константы скорости основных реакций.



Сопоставление результатов хроматографического и спектральных анализов показали, что увеличение олигомерной цепи происходит в результате последовательного присоединения формальдегида и/или отщепления молекулы воды с образованием ненасыщенных групп С=С в структуре олигомеров.

В работе приводятся результаты расчета термодинамических характеристик и кинетических параметров основных реакций процесса.

## POLİFENİLENOKSİDİN ALINMASI VƏ TƏTBİQ SAHƏLƏRİ

Şirinova Ş.R., Şirinov P.M., Mustafayev M.M., Ağayev Ə.Ə.

Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan

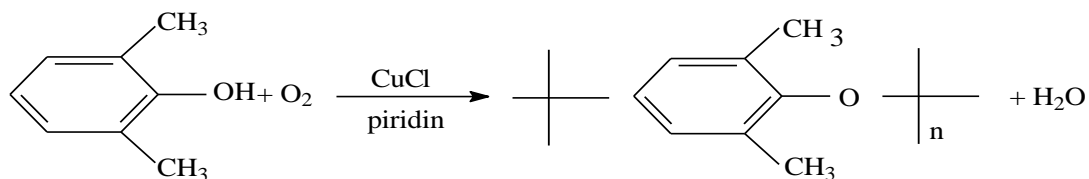
*musa.mustafayev.1962@mail.ru*

Avtomobilqayıрма və maşınqayıрма sənayesində istifadə olunan möhkəm və davamlı konstruksiya materialları olan plastik kütlələr içərisində norilinin xüsusi yeri vardır. Onun tərkib hissəsində açar maddə sayılan polifenilenoksid keçən əsrin axırlarına qədər yalnız ABŞ-da – General- Electric Plastics şirkəti tərəfindən istehsal olunurdu. Hal-hazırda həmin şirkətin bir sıra ölkələrdə (Yaponiya, Böyük Britaniya, Avstraliya, Çin və s.) yaradılmış filiallarında norilin istehsalı bir neçə dəfə artmışdır (800 min ton/il). Bu materialdan elektrotexnikada, radiotexnikada məişət cihazları və məmulatlarının hazırlanmasında geniş istifadə olunur. Termoplastik material olan polifenilen oksid yaxşı dielektrik xassələrinə malik olub, turşu, qələvi və qızmış su buxarı olan mühitlərdə işlədilir. Bir çox plastik kütlələrdən fərqli olaraq, o, 300 °C temperaturdan yuxarı hədlərdə əriyir, mexaniki təsirə davamlı olub, özü söndüyündən izoləedici material kimi də istifadə olunur. O hidrolizə davamlı olmaqla yanaşı, polipirrolla modifikasiya edilərək qazayırcı membranlar kimi də tətbiq sahələrinə malikdir [1-3].

Polifenilen oksidin alınmasında başlanğıc maddə kimi 2,6-dimetilfenol götürülür. Onun fenolun və ya 2-metilfenolun metanolla alkülləşmə reaksiyası ilə alınmasına bir sıra elmi işlər həsr olunmuşdur [4, 5].

Kafedramızda da aparılan elmi tədqiqatlar nəticəsində ferrit katalizatorlarının iştirakı ilə fenolun (və ya 2-metilfenolun) metanolla qarşılıqlı təsirindən yüksək çıxım, selektivlik və təmizliklə 2,6-dimetilfenolun alınma üsulu işlənib hazırlanmışdır [6].

Təmizliyi 99.0 % olan 2,6-dimetilfenolun oksidləşdirici dehidropolikondensləşmə reaksiyası ilə poli-2,6-dimetilfenilenoksid alınmışdır:





Reaksiya homogen mühitdə 20-25 °C temperaturda aparılmışdır. Katalizator kimi misin 1-xloriddən, ikili və üçlü aminlərdən (əsasən piridin), həlledici kimi isə aromatik karbohidrogenlərdən (toluol, ksilol) istifadə edilmişdir.

Prosedə götürülən xammalın tərkibinə digər fenollar (krezol, trimetilfenol) əlavə edildikdə də polikondensləşmə reaksiyasının sürəti praktiki olaraq dəyişmir. Lakin bu zaman alınan qatranın keyfiyyət göstəriciləri aşağı düşür. Alınan poli-2,6-dimetilfenilenoksidin keyfiyyətinə zəncirin uzunluğu və alınan qatranın mol kütləsi bilavasitə təsir edir. Müəyyən edilmişdir ki, zəncirin uzanması polifenilen oksidin özlülüyünü və termiki davamlılığını artırmaqla yanaşı onun mexaniki xassələrini də yaxşılaşdırır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Гунчак С., Воробей С., Шибаева А. Новые полимеры – полифениленоксид. //Евразийский химический рынок. 2009, № 2 (50), с. 8-13.
2. Mong Liang, Yong-Jhao, Chun-Fu Zhang, Wei-Jhuan Tsai. Synthesis and characterization of poli (phenylene oxide) graff copolymers by atom transfer radical polymerization. //European Polymer Journal, 2009, V. 45, issue 8, p. 2348-2357.
3. Yun Jun Kim, Im Sik Chung and Joul Kim. Synthesis of poli (phenylene oxide) containing trifluoromethyl groups via selective and sequential nucleophilic aromatic substitution reaction. //Macromolecules, 2003, 36 (11), p. 3809-3811.
4. Патент № 4301308 США. Способ получения о-крезола и 2,6-ксиленола / Conavesi Roberto, Ligarati Ferdinando, Aglietti Giancarda. /опубл. в РЖХим-е 1982, 17Н146П.
5. А.С № 1122221 СССР. Способ получения о-крезола и 2,6-ксиленола. /Харлампович Г.Д., Виногорова В.И., Донских, С.А., Чуркин Ю.В. / опубл в БИ, 1984, № 126.
6. А.С 1106554 РФ. Способ получения смеси 2,6- и 2,4-ксиленолов /Агаев А.А., Муталлимова К.М., Тагиев Д.Б., Эминов Е.О., Пашаев З.М. /опубл в БИ, 1998, № 174.

## TSİKLOPROPİLMETİL ƏVƏZLİ AKRİLATLAR ƏSASINDA FOTOHƏSSAS POLİMERLƏRİN ALINMASI

**Ramazanov Q.Ə., Əliyeva L.İ., Mustafayeva N.A., Quliyev T.D., Quliyev A.M.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan*

*musa.mustafayev.1962@mail.ru*

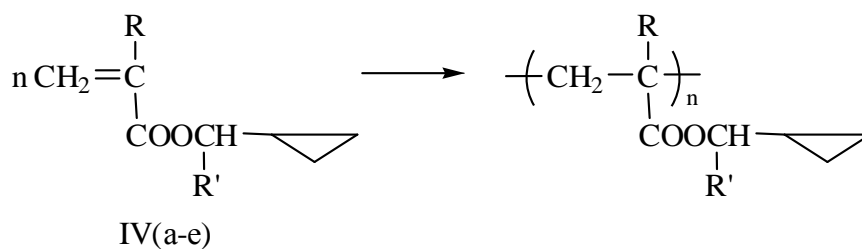
Son zamanlar akrilat monomerləri əsasında alınan yüksəkmolekullu birləşmələr praktikada inteqral mikrosxemlərin hazırlanmasında yüksək effektivə malik foto-, elektron və rentgenorezistlər kimi geniş istifadə olunurlar. Buna görə də müasir dövrdə yeni akrilat monomerlərinin sintezi və onların əsasında müxtəlif şüa mənbələrinə qarşı yüksək həssaslığa malik polimerlərin alınması sahəsində intensiv tədqiqatlar aparılır.

Təqdim olunan işdə monomer kimi akrilat və metakrilat birləşmələrinin yeni sinfi- akril və metakril turşularının tsiklopropilmetil və ditsiklopropilmetil efirləri seçilmişdir.

Güman etmək olardı ki, həmin monomerlər əsasında alınan polimerlərin makromolekullarında funksional aktiv qrupların olması onlara müxtəlif şüa mənbələrinə qarşı yüksək həssaslıq verəcəkdir.

Tsiklopropilmetil akrilatlar tsiklopropilkarbinolların akril və ya metakril turşularının müvafiq xloranhidridləri ilə asilləşməsindən sintez edilmişdir. Sintez edilmiş tsiklopropilmetil akrilatların homopolimerləşməsi benzol məhlulunda DİNİZ iştirakında 60°C temperaturda aparılmışdır.

PMR- spektrinin nəticələri ilə müəyyən edilmişdir ki, tədqiq edilən monomerlərin homopolimerləşməsi yalnız vinil qruplarının iştirakı ilə gedir, üç üzvlü tsikllər isə makromolekulun yan zəncirində toxunulmamış qalır.



Yüksək fiziki-mexaniki xassələrə malik homopolimerlərin alınması üçün polimerləşmə prosesinin optimal şəraiti müəyyənləşdirilmişdir. Sintez edilmiş polimerlərin makromolekullarında xromofor qrupların ( $>C=O$ , tsiklopropan halqası və asimmetrik karbon atomları) olması həmin polimerlərin foto- və elektronorezistlərin hazırlanmasında istifadəsinə imkan verir.

Aparılan tədqiqatlar nəticəsində müəyyən olunmuşdur ki, tərəfimizdən sintez olunmuş polimerlərin makromolekullarında müxtəlif şüa mənbələrinin təsiri ilə tikilmə (üç üzvlü həlqə) və ya destruksiya (asimmetrik karbon atomu) prosesində iştirak edən fotohəssas qrupların olması həmin polimerlərin həm neqativ, həm də pozitiv tipli foto- və elektronorezistlər kimi istifadəsinə imkan verir.

## ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАПСУЛООБРАЗУЮЩЕГО ПОЛИМЕРА В ВОДЕ

<sup>1</sup>Рустамов Я.И., <sup>2</sup>Самедов М.М., <sup>2</sup>Мурадов М.М., <sup>2</sup>Ахмедов В.Н.

<sup>1</sup>Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан

<sup>2</sup>Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, Азербайджан  
mailoglu@mail.ru

Известно, что одним из основных путей управления пролонгированным действием капсулированных удобрений являются изменения в макромолекуле полимерного капсулообразователя числа элементарных звеньев, содержащих гидрофильные группы [1-2]. Поэтому изучение растворимости полимера в воде в зависимости от числа гидрофильных групп в макромолекуле имеет большое теоретическое и практическое значение.

Настоящая работа посвящено изучению растворимости полимеров в жидких растворителях, в частности растворения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы (Na - КМЦ) в воде. Целью исследования является изучение растворимости в воде, ранее синтезированной в лабораторных условиях [2] Na-КМЦ с различным содержанием карбоксиметильных групп в макромолекуле.

Известно, что растворение твердых веществ можно рассматривать как физико-химический процесс, большую роль в котором играют закономерности равновесия и кинетики систем твердого вещества-раствора. Равновесие в указанных системах достигается тогда, когда химические потенциалы твердого растворимого полимера и его раствора равны. При этом концентрация полимера в растворе становится равной концентрации насыщения, а величина последней зависит от свойств растворенного вещества, растворителя и температуры процесса. С этого момента скорости растворения твердого полимера и кристаллизации его из раствора равны,  $\frac{dc}{dt} = const$ , и накопления полимера в растворе не происходит.

Согласно данным работ [1], в котором приведена кинетическая модель массообмена в двухфазных системах, скорости растворения полимеров в системах твердый полимер - раствор, представлены следующим экспоненциальным уравнением:

Где,  $C_T$  – текущая относительная концентрация полимера в системе твердый полимер-растворитель, кг/кг;  $\alpha_0$  и  $\alpha_p$  – начальная и равновесная относительные концентрации твердого полимера в системе твердый полимер - растворитель, кг/кг;  $K$  - кинетический коэффициент растворения полимера, 1/с;  $\tau_T$  – текущее время процесса растворения.

Это уравнение выражает относительные концентрации твердого полимера в смеси и является общим для всех полимеров и справедливо при изменении текущей концентрации полимера в интервале  $\alpha_0 - \alpha_p$ .

Таким образом, разработана кинетическая модель процесса растворения полимеров в системе твердый полимер - растворитель и определены кинетические закономерности процесса растворения Na-КМЦ в воде в зависимости от различных факторов.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов Я.И., Самедова Т.А., Джафаров А.П., Кулиев Т.М. и др. Кинетическая модель и закономерности растворения натриевой соли карбоксиметилцеллюлозы в воде. // Хим. пром., 1993, № 9. с. 4-7.
2. Рустамов Я.И., Самедова Т.А., Оруджов С.С., Карамамедов Г.А. Математическое описание взаимосвязи между основными параметрами процесса получения натрийкарбоксиметилцеллюлозы. //Хим. пром., 1991, № 11, с. 667-671.

## IV BÖLMƏ

# TƏNZİMLƏNƏN QURULUŞLU VƏ XASSƏLİ FUNKSIONAL POLİMERLƏR VƏ ONLARIN TƏTBİQ İMKANLARI

### DODESİLETİLOLAMMONİUM PELARQONAT DUZU VƏ QİSMƏN NEYTRALLAŞDIRILMIŞ POLİAKRİL TURŞUSU ƏSASINDA YENİ NEFTYİĞİCİ REAGENTİN ALINMASI VƏ TƏDQIQI

Əsədov Z.H., Poladova T.Ə., Hüseynova S.M., Musayeva G.M.

AMEA Neft-Kimyə Prosesləri İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan  
teranepoladova@hotmail.com

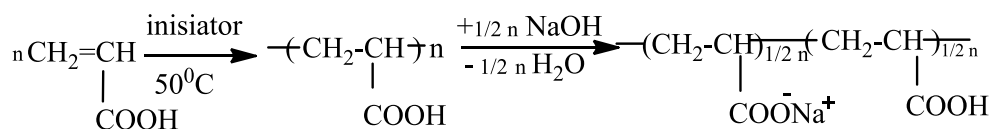
Neftin istehsalı və emalı həcmələrinin daim artması su hövzələrinin çirklənməsinə gətirib çıxarır. Dağılmış neft yayılaraq həm hidrosferdə, həm də atmosferdə ekoloji tarazlığın pozulmasına səbəb olur. Qalın neft təbəqələri mexaniki üsullarla yığılıqdan sonra su səthində nazik neft təbəqəsi qalır. Bu təbəqə yalnız neftyiğici və dispersləyici reagenlərlə yox edilir. Odur ki, hal-hazırda neftin nazik təbəqəsinin su səthindən effektiv şəkildə kənar edilməsini təmin edən yeni reagentlərin alınması üzrə intensiv işlər aparılır. Neft təbəqəsini ləkə şəklində salan və ya bu təbəqəni dispersləyən reagentlərin çeşidlərinin genişləndirilməsi çox aktualdır.

Təqdim olunan iş yeni, katanion tip səthi-aktiv maddə (SAM) olan dodesiletilolammonium pelarqonat (DDEAP) duzunun (sarı, özlü maye) NaOH-la 50% neytrallaşdırılmış poliakril turşusu (NPAT-50) ilə polimer kompleksinin alınmasına həsr olunmuşdur.

Poliakril turşusunun (PAT) sintezi məqsədi ilə akril turşusu (AT) inisiyator-ammonium persulfat (AT-dan kütləcə 5%), su və izopropil spirti (AT-dan həcmcə 25%) iştirakı ilə polimerləşdirilmişdir (izopropil spirti PAT-ın tikilməsinin qarşısını almaq məqsədilə sistemə daxil edilir). Reaksiya azot atmosferində 50°C temperaturda aparılmışdır. Termostatlaşdırılma müddəti 24 saat olmuşdur. Son məhsul özlü, şəffaf mayedir. Quru qalıqın təyin edilməsi nəticəsində məlum olmuşdur ki, PAT-ın miqdarı sistemdə 9.97% (kütləcə) təşkil edir.

Alınmış PAT nümunəsinin molekulyar kütləsi (M) viskozimetrik üsulla təyin edilmişdir. Xarakteristik özlülüğün ( $[\eta]=0.40$  dl/q) qiymətinə görə ədəbiyyatdan məlum olan  $[\eta]=8.5 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0.5}$  tənliyindən (dioksan, 30°C) PAT-ın molekulyar kütləsi hesablanmışdır (M=221.5 min). Polimerin 9.97%-li sulu məhlulunun 30°C-də kerosinlə sərhəddə səthi gərginliyi 18.3 mN/m-dir.

Aparılmış kimyəvi çevrilmələr aşağıdakı sxemlə təsvir edilə bilər:



Daha sonra DDEAP duzu NPAT-50 ilə kompleksləşdirilmişdir. Kationların mübadiləsi ilə əlaqədar olan kompleksləşmə otaq şəraitində (30°C temperaturda), istiliyin intensiv şəkildə ayrılması ilə gedir. Ağ rəngli, iysiz, xamayabənzər SAM-polimer kompleksi alınır.

Alınmış məhsulun səthi-aktivliyi su-hava sərhədində halqanın qopması üsulu ilə tədqiq edilmişdir. Bunun üçün müxtəlif qatılıqlarda sulu məhlulların hava ilə sərhəddə 28 °C-də səthi gərginmə əmsalları təyin edilmişdir. Reagent üçün 0.01%-də 66.7 mN/m, 0.025%-də 61.6 mN/m,

0.05%-də 50.3 mN/m 0.075%-də 38.6 mN/m , 0.025%-də 35.7 mN/m, 0.05%-də 31.3 mN/m səthi gərilmə əmsalları qeydə alınır (həmin şəraitdə suyun səthi gərilmə əmsalı 72.3mN/m-dir).

Alınmış yeni səhi-aktiv reagentin müxtəlif qatılıqlı sulu məhlulları hazırlanmış və elektrokonduktometriya üsulu ilə xüsusi elektrik keçiriciliyi ( $\kappa$ ) təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, məhlulun qatılığı artdıqca  $\kappa$ -nın qiyməti də artır: 0.001%- $\kappa$ =20.3 mkS/sm; 0.005%- $\kappa$ =21.4 mkS/sm; 0.01%- $\kappa$ =33.6 mkS/sm; 0.1%- $\kappa$ =55.8 mkS/sm.

Alınmış reagentin Pirallahı neftinə qarşı neftiyyəmə və neftdispersləmə qabiliyyəti öyrənilmişdir. Tədqiqatlar nəticəsində məlum olmuşdur ki, bu reagentlər üç suda (distillə, içməli və dəniz suyu) 100%-li məhsul halında güclü neftiyyəmə qabiliyyəti göstərir ( $K_{maks}$ =60.8). İlkin neft təbəqəsinin səth sahəsinin reagentin təsirindən əmələ gələn neft ləkəsi səthinin sahəsinə nisbəti olan neftiyyəmə əmsalının maksimal qiyməti 60.8-dir. Reagentin təsir müddəti 8 gündən artıqdır.

## MÜXTƏLİF KATION FRAQMENTLİ, METAKRİL TURŞUSU ƏSASLI İON MAYE MONOMERLƏRİN SİNTEZİ VƏ POLİMERLƏŞMƏSİNİN TƏDQIQI

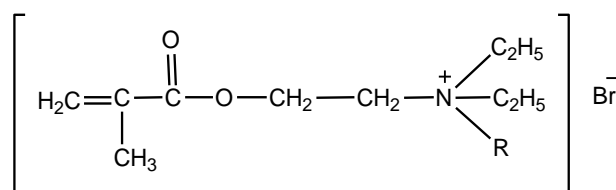
**İbrahimova M.C., Yusifzadə F.Y., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N.**

*AMEA Y.M.Məmmədaliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan*  
*e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru*

Sənayenin müxtəlif sahələrində tətbiqə yararlı, yeni istismar xassələri ilə xarakterizə olunan polimerlərin ekoloji zərərsiz istehsal texnologiyalarının yaradılması yüksək molekullu birləşmələr kimyasının aktual problemlərindəndir. Bu baxımdan spesifik xassələr kompleksi ilə fərqlənən ion maye monomerlərin sintezi və onların polimerləşməsinin tədqiqi böyük maraq kəsb edir.

İon maye monomerlərə və onlar əsasında alınan yüksək molekullu birləşmələrə olan bu maraq onlar əsasında müxtəlif çeşidli materialların: sürtgü materialı, xüsusi təyinatlı qatqılar, antimikrob xassəli preparatlar, istilik, ion keçiriciliyinə malik polimer gəllərin alınma imkanları ilə müəyyən olunur.

Təqdim olunmuş materialda metakril turşusu əsasında kation fraqmentində radikalın təbiəti ilə fərqlənən ammonium bromid tərkibli ion maye monomerlərin sintezi və polimerləşməsi prosesinin tədqiqi əks olunmuşdur. Sintez edilmiş ion maye monomerləri ümumi şəkildə belə ifadə etmək olar:



Burada: R:  $-(\text{CH}_2)_2-\text{Br}$ ,  $(\text{CH}_2)_4-\text{Br}$ ,  $-(\text{CH}_2)_5\text{Br}$ ,  $-(\text{CH}_2)_2\text{OH}$

Sintez edilmiş ion-maye monomerlərin quruluşu İQ- və  $^1\text{H}$  NMR- spektral analiz üsulu ilə təsdiqlənmiş, müxtəlif qatılıqlarda, temperaturda (25-85°C) elektrik keçiricilikləri tədqiq olunmuşdur. Qatılığın 0.1% kütlədən 1% kütləyə dəyişməsi ilə 25°C temperaturda nümunələrin elektrik keçiriciliyinin  $2,3 \cdot 10^{-3} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$ -dən  $3,1 \cdot 10^{-3} \text{ Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$ -ə kimi artması müəyyən edilmişdir. Derivatoqrafik analiz üsulu ilə termiki stabillikləri təyin edilmişdir

Sintez edilmiş ion maye monomerlərin polimerləşmə prosesi həlledici mühitində, inisiyator kimi azobisizoyağ turşusunun dinitrili iştirakında tədqiq olunmuş, prosese müxtəlif amillərin- ion-maye monomerlərin həlledici mühitdə qatılığının, inisiyatorun miqdarının və temperaturun təsiri araşdırılmışdır. Göstərilmişdir ki, N,N-dietil-N-(2(brometil)-N-(2 metakriloksietil)ammonium-bromid tərkibli ion maye monomerin götürülmüş həllediciyə, suya 2:1 kütlə nisbətində inisiyatorun

monomerə görə 2% miqdarında və 5 saat reaksiya müddətində 60 °C temperaturda polimerləşməsi zamanı monomerin konversiyası 67,5, 80°C-də 71,8% kütlə təşkil edir. 120 °C temperaturda isə eyni şəraitdə praktiki olaraq tam polimerləşmə müşahidə edilir və gelvari polimer alınır.

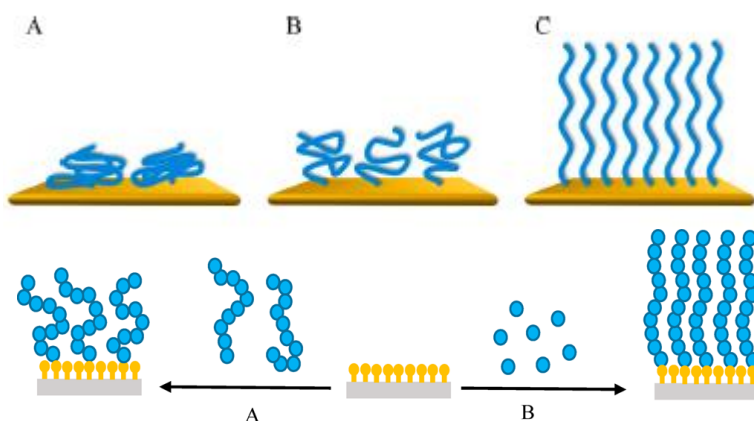
## POLYMER BRUSHES – A VERSATILE TOOL FOR SURFACE MODIFICATION

Alosmanov R.M.

*Baku State University, Baku, Azerbaijan*

*r\_alosmanov@rambler.ru*

Surface modification by means of polymer brushes has become a powerful approach to tailor the chemical and physical properties of interfaces and has given rise to great advances in surface and interface engineering. In the most general sense, polymer brushes are defined as thin polymer films in which the individual polymer chains are tethered by one chain end to a solid interface. Depending on the density at which polymer chains are anchored to the surface and their molecular weight, surface-anchored polymer chains can adopt various conformations, from the so-called “mushroom” or “pancake” regime at low grafting densities to the high density “brush” regime (Figure 1). Polymer brushes can be prepared by “grafting to” as well as “grafting from” methods (Figure 2). While the grafting onto method is experimentally straightforward, grafting from approaches are often preferred as they generally allow access to higher grafting densities and film thicknesses. Grafting densities of polymer brushes prepared via grafting onto methods are limited due to steric hindrance between polymer chains, which makes it difficult to tether chain ends at short intermolecular distances. The film thicknesses of brush films obtained by grafting onto approaches are defined and limited by the molecular weight of the precursor polymers. Grafting from strategies, in contrast, are bottom up approaches in which polymer chains are grown *via* surface-initiated polymerization from a substrate modified with functional groups that can initiate a polymerization reaction. In this way, surface-anchored polymer assemblies with high grafting densities are accessible.



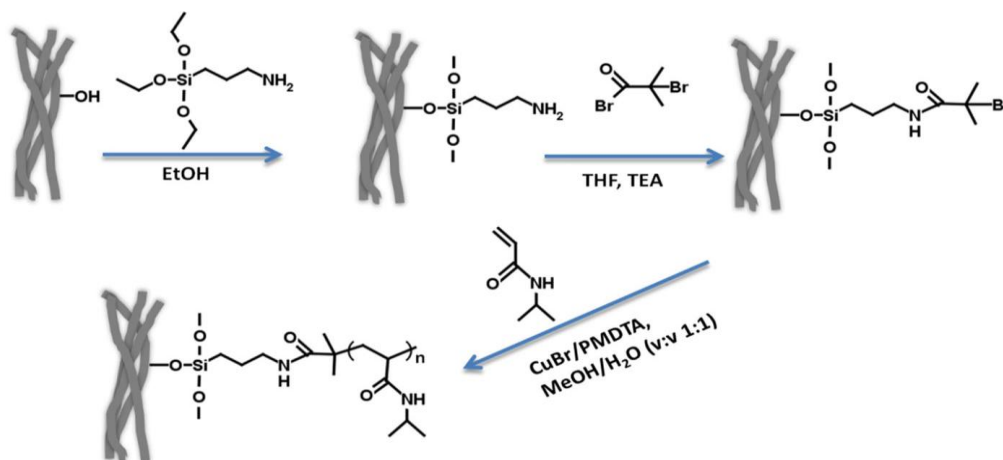
**Figure 1.** Schematic illustration of three different types of conformations of surface-attached polymers: (A) pancake, (B) mushroom, and (C) brush-type surface-anchored polymers.

**Figure 2.** Schematic illustration of the preparation of polymer brushes via (A) the grafting onto and (B) the grafting from strategy.

The “grafting from” method is mostly represented by surface initiated controlled radical polymerizations (SI-CRP), while atom transfer radical polymerization (SI-ATRP) has been the most commonly used on numerous surfaces. Poly(N-isopropylacrylamide) (PNIPAM) is an example of a thermosensitive polymer that may completely change its properties in response to the temperature changes. Below 32 °C in water (the value of the lower critical solution temperature, LCST), PNIPAM chains adopt extended conformation with highly hydrated chains, while above this temperature the polymer chains collapse repelling some water molecules. The switchable structural changes of the PNIPAM and LCST value close to physiological temperature (which may be further tuned by copolymerization with some other monomers) are desired, especially for biomedical applications. Surface-tethered PNIPAM brushes are especially attractive materials that can be easily

synthesized *via* the ATRP method on different surfaces, e.g., flat gold surfaces, aluminum oxide, or polymer nanoparticles.

In the present work, PNIPAM brushes were successfully grafted from wet bacterial cellulose sheets *via* ATRP (Figure 3).



**Figure 3.** Schematic presentation of the formation of PNIPAM brushes on WBC sheets: APTES grafting (first step), BIB treatment (second step) and SI-ATRP of NIPAM (last step)

The applied method resulted in the formation of the PNIPAM layer on the surface of WBC, which protected it from fast drying and enabled its re-swelling even after drying at elevated temperature, which commonly leads to irreversible drying of native WBC. All the modification steps were confirmed using FTIR, elemental analysis and AFM imaging. The reported observations may be explained by the thermoresponsive behavior of PNIPAM chains, which at room temperature are well hydrated, enabling the swelling of WBC but also slowing down its drying. What is more, above 32 °C (LCST value) PNIPAM chains become less hydrated, forming a barrier for water molecules trying to escape from WBC. The reported modification of WBC significantly broadens the range of applications of this biocompatible, natural material, slowing down its drying at relevant temperatures close to the physiological one. It also paves the way for grafting other brushes from the surface of WBC that can bring new functionalities to nanocellulose.

## ИОННЫЕ ЖИДКОСТИ В ПРОЦЕССАХ СИНТЕЗА ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

**Ибрагимова М.Д.**

*Институт нефтехимических процессов им. акад. Ю.Г. Мамедалиева НАНА,*

*г. Баку, Азербайджан*

*e-mail: minaver-ibrahimova@rambler.ru*

Разработка новых экологически приемлемых безотходных технологий, в частности, процессов синтеза высокомолекулярных соединений является одним из актуальных и перспективных путей решения существующей глобальной проблемы человечества – проблемы охраны окружающей среды.

В этом аспекте огромный интерес представляет применение ионных жидкостей, которые соответствуют принципам «зеленой химии» и являются важным элементом экологии. Ионные жидкости, как правило, термически стабильны, стойки к химическим реагентам, практически не летучи и не горючи, хорошо растворяют многие органические, неорганические и металлоорганические соединения, газы, могут быть регенерированы и

использованы повторно. Благодаря комплексу присущих им свойств, ионные жидкости нашли применение в качестве катализатора, реакционной среды, избирательного растворителя и т.д.

С учетом сказанного, в последние 15 лет в ИНХП НАНА ведутся систематические исследования в области синтеза ионных жидкостей различного состава и природы, а также применения их в качестве катализатора и реакционной среды в процессах органического синтеза и полимеризации, а также в области синтеза ионно-жидкостных мономеров и полимерных гелей на их основе.

В частности, с использованием в качестве катализатора хлоралюминатных ионных жидкостей, полученных на основе хлористого алюминия и комплексных солей аминов различного состава (ди-, триэтиламина, анилин, пиридин) с хлористым водородом или трифторуксусной кислотой, разработаны условия синтеза полиальфаолефиновых масел на основе  $\alpha$ -олефинов, в частности децена-1 и октена-1. Полученные с высоким выходом (80-92,3%) масляные фракции характеризовались низким содержанием ненасыщенных фрагментов (0,75-1%), что позволяет их применение в качестве базового масла без предварительного гидрирования.

С использованием в качестве катализатора ионных жидкостей на основе морфолина из серной кислоты- морфолин гидросульфата осуществлен синтез  $C_8$ ,  $C_{10}$  эфиров метакриловой кислоты с высоким выходом целевого продукта.

Циклом проведенных систематических исследований показана перспективность применения нейтральных ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислот и различных аминов в качестве реакционной среды в процессах полимеризации ряда эфиров метакриловой кислоты. Показано, что процесс полимеризации эфиров метакриловой кислоты в ионно-жидкостной среде протекает с получением полиметакрилатов с высоким выходом и молекулярной массой, значительно превышающей результаты полимеризации в среде традиционного органического растворителя-бензола. Возможность выделения обеспечивает получение полиметакрилатов из реакционной массы методом декантации, обеспечивает легкость регенерации и многократность использования ионной жидкости в качестве реакционной среды и тем самым экологичность процесса.

Проведенным исследованием осуществлен синтез ряда метакрилатных ионно-жидкостных мономеров, отличающихся длиной спейсера, а также природой анионного и катионного фрагмента и разработаны условия их полимеризации и сополимеризации с получением полимерных гелей. Выявлено, что полимеры на основе ионно-жидкостного мономера-  $N,N$ -диэтил- $N$ -(2-метакрилоксиэтил) амониумхлорида характеризуются достаточно высокой  $CO_2$  поглощающей способностью. Сопolíмеры на основе указанного ионно-жидкостного мономера и стирола обладают антимикробной активностью и характеризуются антибактериальной и фунгицидными свойствами.

## **ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИЕ СВОЙСТВА ПОЛИМЕТИЛ- И ПОЛИБУТИЛАКРИЛАТОВ, СИНТЕЗИРОВАННЫХ В ИОННО-ЖИДКОСТНОЙ СРЕДЕ**

**Пашаева З.Н., Ибрагимова М.Д., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю.,  
Дадашева С.Д., Нагиев В.А.**

*Институт нефтехимических процессов им. Ю. Г. Мамедалиева НАНА,  
г. Баку, Азербайджан  
e-mail: ziyaret\_chemist@rambler.ru*

На современном этапе развития новых подходов к направленному синтезу известных полимеров с целью влияния на их строение, структуру и молекулярный вес, а также на кинетику и механизм их образования является одной из важнейших проблем химии



высокомолекулярных соединений. Поиск новых безопасных, экологически и технологически приемлемых реакционных сред с регулируемым комплексом физико-химических свойств, представляется важной и актуальной задачей химической промышленности. В последние годы в качестве альтернативы традиционным растворителям в органических реакциях, а также в реакциях синтеза полимеров активно применяют ионные жидкости.

Как известно, акриловые полимеры и сополимеры имеют широкие области применения, в частности, в качестве пленкообразующих материалов, обладающих высокой атмосферостойкостью, стойкостью к действию УФ-излучения, хорошей водостойкостью и устойчивостью к пожелтению, хорошей адгезией и декоративными свойствами.

С учетом этого, нами исследована радикальная полимеризация ряда эфиров метакриловой кислоты (метилловый, бутиловый) в среде ионных жидкостей на основе муравьиной и уксусной кислот. Установлено, что степень конверсии эфиров метакриловой кислоты в среде исследуемых ионных жидкостей значительно выше по сравнению с полимеризацией в идентичных условиях в среде органического растворителя - бензола. В ионно-жидкостной среде наблюдается как рост выхода полимера (до 98%), так и увеличение молекулярной массы (~ 2000000) поли(мет)акрилатов. Покрытия на основе полибутилметакрилата, синтезированного в различных ионно-жидкостных средах характеризуются высокой скоростью высыхания: от пыли - 5 минут, до степени - 3 – 30 минут, высоким показателем прочности при изгибе (1мм), при ударе ( 40-45 см) и адгезией (1-3 балл).

Полибутилметакрилат, синтезированный осуществлением процесса полимеризации в среде органического растворителя бензола, характеризовался относительно низкими пленкообразующими свойствами: прочность при ударе - 35 см, при изгибе - 3 мм, адгезией - 3 балл.

Полученные результаты свидетельствуют о перспективности применения исследуемых ионно-жидкостных составов в качестве реакционной среды в процессах синтеза полиакрилатов, что позволяет синтезировать полимеры с улучшенными эксплуатационными свойствами при относительно меньшей продолжительности реакции с высоким выходом. Помимо того, возможность повторного использования ионных жидкостей по окончании реакции полимеризации обычной декантацией, обеспечивает простоту, а также экологичность технологии синтеза.

## **ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ РАЗЛИЧНЫХ ФУНКЦИОНАЛЬНОЗАМЕЩЕННЫХ НОРБОРНИЛ(МЕТ)АКРИЛАТОВ**

**Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Расулова Р.А., Махмудова Э.Г., Исмаилова Дж.Г.**

*Институт нефтехимических процессов им. акад.Ю.Г. Мамедалиева НАНА,*

*г. Баку, Азербайджан*

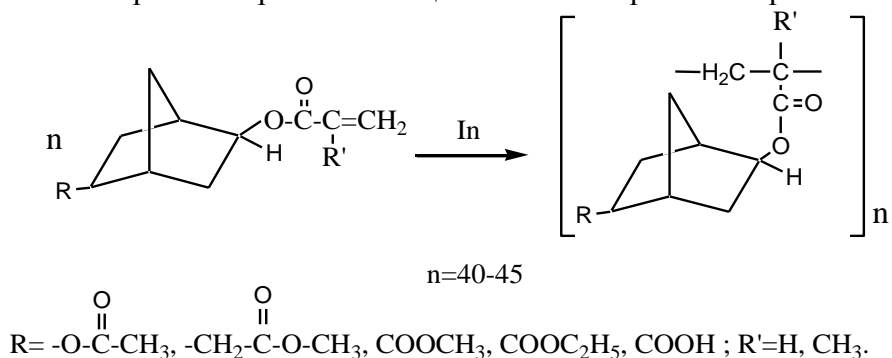
*e-mail: qedirlivusale@mail.ru*

Исследование норборнил, содержащих акриловых мономеров, является динамично развивающейся областью органического и нефтехимического синтеза. Акриловые полимеры, характеризующиеся идеальной прозрачностью, бесцветностью, легкой окрашиваемостью и хорошей растворимостью, нашли широкое практическое применение для создания самых различных материалов. В значительной степени интерес к этим соединениям обусловлен тем, что они являются активными мономерами, способными полимеризоваться по различным механизмам. Управлять свойствами получаемых при этом полимеров можно двумя путями: выбором инициаторов, обеспечивающих одну из возможных схем полимеризации (метатезисной или аддитивной), и, тем самым, ту или иную структуру основной цепи, и изменением природы заместителя в мономерном звене.

На основе норборнил(мет)акрилатов в настоящее время синтезированы полимеры

самого разнообразного назначения - от волокон, адгезивов, термостабильных покрытий до материалов для оптоэлектроники и газоразделительных мембран. Поэтому, синтез новых мономеров данного типа и получение из них новых полимеров являются важной задачей современной полимерной химии.

Учитывая вышесказанное, нами синтезированы различные функциональнозамещенные (ацетокси-, ацетоксиметил-, алкокси-, алкоксикарбонил-, карбоксил-) норборнил-(мет)акрилаты, которые являются новыми реакционноспособными мономерами, так как на их основе были синтезированы практически ценные полимерные материалы.



Полимеризацию проводили в присутствии радикального инициатора – дитретбутилпероксида при температуре 140 °С, концентрации инициатора 0,1% на мономер, а также термически при продолжительности полимеризации 3 ч. Выход полимеров при иницированной полимеризации составляет 98,7-99,8 % мас., а при термической всего 37,4% мас.

Радикальная полимеризация бициклических (мет)акрилатов была проведена также в 40%-ом растворе метилэтилкетона в присутствии дитретбутилпероксида в количестве 0,1% на мономер, в течение 3-х ч при 140°С. В указанных условиях выход полимера составил 80%.

Чистота синтезированных мономеров определена с помощью ГЖХ и составляет 98.6-99.0%, структура мономеров, а также полимеров доказана с помощью ИК- и ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  спектральных методов анализа.

Физико-химические свойства некоторых полученных полимеров изучены в Институте полимеров НАНА. На основе этих данных установлено, что из синтезированных полимеров 5-карбоксинорборн-2-ил(мет)акрилаты обладают оптическими (цвет полимеров прозрачный) и пленкообразующими свойствами. Исследования по синтезу и изучению свойств полимера 5-этоксикарбонилнорборн-2-илакрилата указывают на перспективность его применения в качестве покрытий.

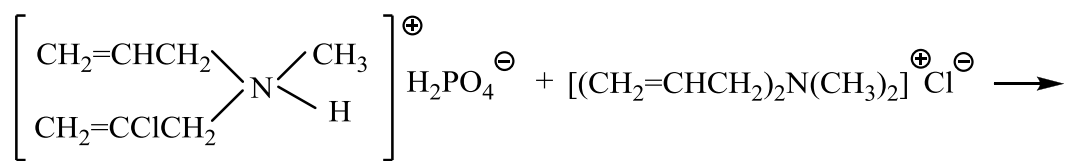
## N-ALLİL-N-(β -XLOR)ALLİL-N-METİLAMMONIUM DİHİDROFOSFATIN N,N-(DİALLİL)-N,N-(DİMETİL)AMMONIUM XLORİDLƏ BİRGƏ POLİMERLƏŞMƏSİ

**Qaramanov Ə.M., Abdullayev D.Q., Hüsiyev N.X., Qurbanov M.Ş., Abdiyev O.B., Allahverdiyeva S.N., Balayeva X.M.**

*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
ipoma@science.az*

Radikal birgəpolimerləşmə reaksiyaları hidrofil-hidrofob balanslı, nizamlana bilən effektiv kationlu polielektrolitlərin – birgəpolimerlərin alınması məqsədi ilə aparılmışdır. Birgəmonomerlər kimi aşkar hidrofil xassəli N,N-(diallil)-N,N-(dimetil)ammonium xlorid (DADMAX) və daha çox hidrofob xassəli N-allil-N-(β-xlor)allil-N-metilammonium dihidrofosfat (MHF) monomerləri seçilmişdir.

Nizamlana bilən hidrofil–hidrofob balanslı effektiv kationlu polielektrolitlərin alınması məqsədi ilə MHF-in DADMAX radikal birgəpolimerləşmə reaksiyası aparılmışdır:



Birgə polimerləşmə homogen mühitdə, ammonium persulfatın  $5 \cdot 10^{-3}$  mol/l suda məhlulundan istifadə etməklə, DADMAX:MHF-in müxtəlif nisbətlərində (90:10, 70:30, 50:50, 30:70, 10:90) 65°C temperaturda, aşağı konversiyalarda (<3%), suda məhlullarda öyrənilmişdir.

Faynman-Ross metodu ilə hesablanmış effektiv birgəpolimerləşmə sabitlərinin qiymətləri uyğun olaraq  $r_1=4.5$  və  $r_2=3.5$ -ə bərabərdir. Bu halda ( $r_1=4.5$  və  $r_2=3.5$ ) sistemdə monomerlərin ardıcıl homopolimerləşməsinə meyllilik müşahidə edilir. Bu MHF radikallarının aşağı reaksiya qabiliyyəti ilə bağlı ola bilər. Məlumdur ki, böyüyən monomer radikallarının son manqasının təbiəti başlıca olaraq onun reaksiya qabiliyyətini müəyyənləşdirir. Buna görə də təklif etmək olar ki, DADMAX:MHF birgəpolimerləşmə sistemində DADMAX radikalları çox fəal radikallardır.

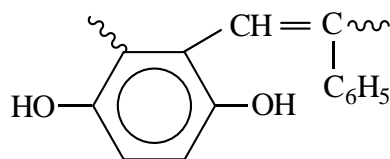
Bu ehtimallar daxil edilən MHF monomerinin miqdarının artırılması zamanı alınmış birgəpolimerin xarakteristik özlülüyünün qiymətinin hiss olunacaq dərəcədə aşağı düşməsi ilə də təsdiqlənir. DADMAX:MHF=90:10, 70:30, 60:40, 50:50, 30:70, 10:90 mol nisbətlərində 65 °C temperaturda  $[\eta]$ -nın qiymətləri uyğun olaraq 0.45, 0.38, 0.32, 0.30, 0.22, 0.10 dl/q-a bərabərdir.

Polimerlərin tərkibini hesablamaq üçün eksperimental element analizi göstəricilərindən istifadə edilmişdir: təklif olunur ki, homopolimerlər qarışığı və ya statistik birgə polimerlər əmələ gəlir.

## ЗАКОНОМЕРНОСТИ СИНТЕЗА И ОКИСЛЕНИЯ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫХ СООЛИГОМЕРОВ 1,4-БЕНЗОКИНОНА С ФЕНИЛАЦЕТИЛЕНОМ

**Ахмедова Г.С., Мирмехтиева М.К., Рагимова М.Р., Мамедов Б.А.**  
*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан*  
*E-mail: ipoma@science.az*

Осуществлена реакция сополимеризации 1,4-бензохинона (БХ) и фенилацетилена (ФА) в среде различных растворителей (бензол, толуол, диоксан, этанол) и в присутствии катализатора катионного типа  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Было выявлено, что наиболее эффективным растворителем является этанол. На основании ИК-спектрального и элементного анализов были выявлены состав и структура продуктов сополимеризации. На основании ИК спектрального и элементного анализов установлено, что полученные продукты являются соолигомерами со средней молекулярной массой  $M_w=1500-3500$  и  $M_n=900-1500$  и состоят из гидрохинонных и фенилацетиленовых звеньев:



Исследованы кинетические закономерности процесса сополимеризации дилатометрическим методом в среде бензола в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ . Из кинетических кривых (рис.1) видно, что сополимеризация БХ с ФА протекает при 313÷333К с высокой скоростью.

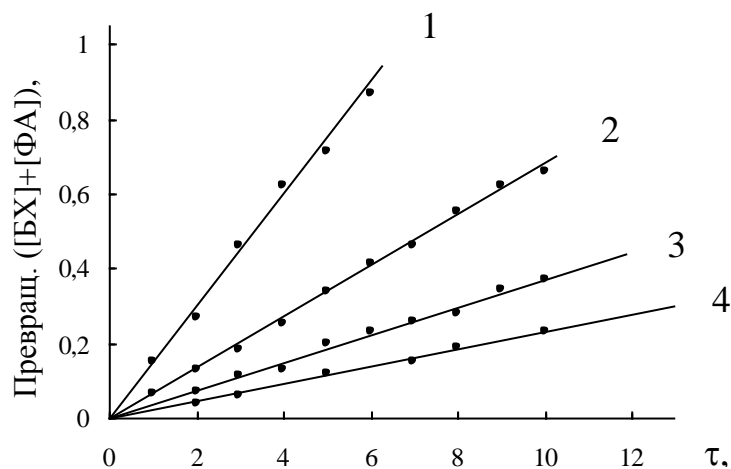


Рис.1. Кинетические кривые сополимеризации БХ и ФА в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ .  $[\text{BX}]_0 = [\text{ФА}]_0 = 0.35$  моль/л,  $[\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_0 = 0.003$  моль/л, T, К: 333(1), 323(2), 313(3), 303(4). Экспериментально найдено, что процесс сополимеризации подчиняется кинетическому уравнению:  $W = k[\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2] \cdot [\text{BX} + \text{ФА}]^2$ . По вышеуказанному уравнению определены значения начальной скорости  $((3.82 \div 11.0) \cdot 10^{-4}$  моль/л·с), константы скорости реакции  $((1.12 \div 5.7) \cdot 10^{-3}$  л/моль·с) и энергия активации (57.7 кДж/моль) (табл.1).

Таблица 1. Значения некоторых кинетических параметров сополимеризации БХ и ФА в присутствии  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  в бензоле

№	$[\text{BX}]_0 + [\text{ФА}]_0$ , моль/л	$[\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_0$ , моль/л	T, К	$W \cdot 10^4$ , моль/л·с	$k \cdot 10^3$ , л/моль·с
1	2	3	4	5	6
1	0.70	0.003	303	3.82	1.12
2	0.70	0.003	313	6.0	1.40
3	0.70	0.003	323	11.0	2.95
4	0.70	0.003	333	24.0	5.75
5	0.60	0.003	313	4.27	
6	0.50	0.003	313	2.83	
7	0.40	0.003	313	1.75	
8	0.70	0.002	313	3.69	
9	0.70	0.0015	313	2.61	
10	0.70	0.001	313	1.60	

$E = 57.7$  кДж/моль

На основании результатов изучения продуктов реакции и кинетических данных, а также учитывая природу катализатора, был предложен катионный механизм сополимеризации БХ с ФА. Обрыв цепи может произойти либо за счёт выброса протона, либо за счёт акта передачи цепи на мономер в основном на БХ.

Синтезированные соолигомеры – порошки коричневого и тёмно-коричневого цвета, обладают высокой реакционной способностью в электрообменных процессах, а также при взаимодействии с эпоксидными соединениями. Они проявляют парамагнитные, антиок-

сидантные, антистатические, антигипоксантные и полупроводниковые свойства. Поскольку полученные сополимеры в составе содержат метилгидрохинонные структурные единицы, то щелочные растворы этих сополимеров интенсивно реагируют с молекулярным кислородом. В то же время, практическое использование таких сополимеров непосредственно связано с их электрообменными свойствами. В связи с этим, была исследована реакция окисления сополимеров БХ с ФА. Их окисление осуществляли молекулярным кислородом в щелочной среде. Кинетику окисления изучали волнометрическим методом при постоянном давлении кислорода (98.8 кПа). Установлено, что окисление синтезированных сополимеров при 303÷323К протекает с высокой скоростью  $W_0=(5.4\div 8.8)\cdot 10^{-5}$  моль/л·с, при этом константа скорости  $k=(1.45\div 2.1)\cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> и энергия активации  $E=19.3$  кДж/моль (табл.2).

Порядок реакции как по концентрации КОН, так и по концентрации гидрохинонных звеньев (~ГХ~) определённый из зависимости  $W_0$  от  $[KOH]_0$  и  $[~ГХ~]_0$  равен единице. На основании результатов изучения кинетики окисления, в совокупности с литературными сведениями предложен механизм реакции окисления сополимеров с  $O_2+OH^-$ . В щелочной среде мгновенно достигается кислотно-основное равновесие с участием гидрохинонных звеньев:

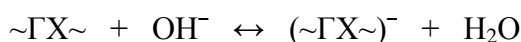
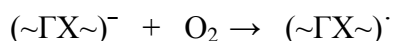


Таблица 2. Кинетические показатели окисления сополимеров БХ и ФА в спиртово-щелочной среде

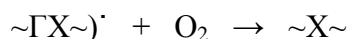
№	[сополимер] <sub>0</sub> , моль/л	[KOH] <sub>0</sub> , моль/л	T, К	$W_0\cdot 10^5$ , моль/л·с	$k\cdot 10^3$ , с <sup>-1</sup>
1	0.045	0.179	323	8.8	2.1
2	0.045	0.179	313	7.0	1.8
3	0.045	0.179	308	6.2	1.6
4	0.045	0.179	303	5.4	1.45
5	0.091	0.179	313	15.3	
6	0.023	0.179	313	3.9	
7	0.011	0.179	313	1.7	
8	0.045	0.06	313	2.4	
9	0.045	0.03	313	1.15	

$E=19.3$  кДж/моль

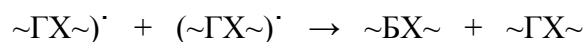
Далее происходит одноэлектронное окисление гидрохинонных звеньев:



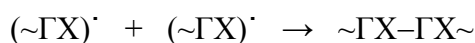
Образующиеся радикальные центры могут вступать в реакции:  
-дальнейшего окисления в хинонную форму:



- диспропорционирования:



- рекомбинации, предпочтительно тогда, когда семихинонные радикальные центры находятся в конце макромолекулы:



Показано, что при окислении соолигомеров БХ с ФА фиксируются синглетные ЭПР сигналы. При этом сверхтонкое расщепление ЭПР сигналов не обнаруживается, что, вероятно, связано с полимерной природой соолигомеров БХ с ФА. Методом ЭПР исследованы кинетические закономерности генерирования радикальных центров при окислении соолигомеров БХ с ФА и определены значения кинетических и активационных параметров этого процесса (начальная скорость  $W_0=(0.025\div 0.32)\cdot 10^{-6}$  моль/л·с, константа скорости  $k=(1.45\div 2.1)\cdot 10^{-3}$  с<sup>-1</sup> и энергия активации  $E=19.1$  кДж/моль). Образцы соолигомера БХ с ФА обладают антиоксидантными, антигипоксантными, антистатическими, полупроводниковыми свойствами и могут применяться в электротехнике, медицине и микроэлектронике.

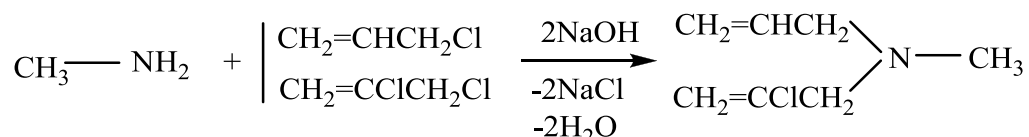
## N-ALLİL-N-(β-XLOR)ALLİL-N-METİLAMMONIUM DİHİDROFOSFATIN POLİMERLƏŞMƏSİNİN TƏDQIQI

**Qaramanov Ə.M., Abdiyev O.B., Qurbanov M.Ş., Abdullayev D.Q.,  
Hüsiyev N.X., Allahverdiyeva S.N., Balayeva X.M.**

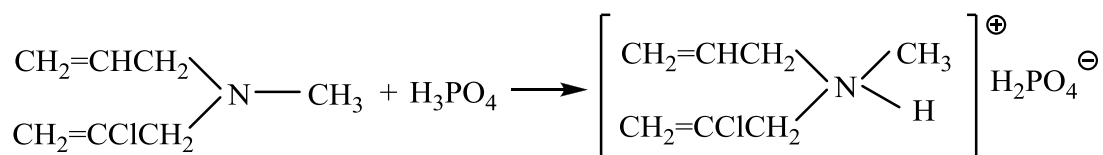
*AMEA Polimer materialları institutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
ipoma@science.az*

Diallil monomerlərinin, xüsusilə, N-alkil-N, N-diallilaminlər əsasında monomerlərin radikal polimerləşməsinin tədqiqi elmi və praktiki maraq doğurur. Qeyd etmək lazımdır ki, ədəbiyyatda hidrofob N-alkil əvəzləyiciləri olan N-alkil-N, N-diallilaminlərin və onların protonlaşdırılmış formada duzlarının polimerləşməsinin kinetik xüsusiyyətlərinin öyrənilməsinə həsr edilmiş az məlumatlar var.

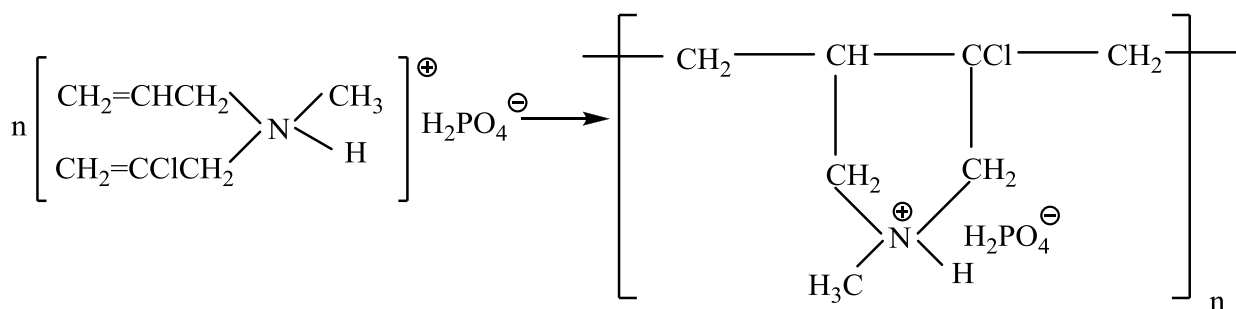
Bu məqsədlə, tərəfimizdən aşağıdakı sxem üzrə N-allil-N-(β-xlor)allil-N-metilamin sintez edilmişdir:



N-allil-N-(β-xlor)allil-N-metilaminin ortofosfat turşusu ilə qarşılıqlı təsirindən aşağıdakı sxem üzrə N-allil-N-(β-xlor)allil-N-metilammonium dihidrofosfat (MHF) sintez edilmişdir:



MHF-in radikal termiki polimerləşməsinin qanunauyğunluqları dilatometrik metodla öyrənilmişdir. Aparılmış təcrübələr nəticəsində MHF-in radikal termiki polimerləşmə reaksiyasının optimal şəraiti müəyyən edilmişdir: temperatur 65°C, ammonium persulfatın (AP)  $(2.5-7.5)\cdot 10^{-3}$  mol/l qatılığında monomerin qatılıq intervalı 0.25–2 mol/l. Bu şəraitlərdə reaksiya gözəçarpan sürətlə ( $\sim 10^{-6}$  mol/l·san) baş verir. İnisitorlaşdırma zamanı AP-nin suda məhlulundan istifadə edilmişdir:



Kinetik ölçmələr, bütün hallarda, polimerlə monomerin aşağı konversiyalarında aparılmışdır, konversiya dərəcəsi 3%-dən yuxarı olmamışdır. Reaksiyanın müddətindən asılı olaraq konversiya dərəcəsi asılılığı xətti xarakter daşıyır. Polimerləşmənin başlanğıc sürətləri dilatometrik metodla hesablanmışdır. Aşağı konversiyalarda xətti asılılıq müşahidə olunur. Müxtəlif temperaturlarda (55, 60 və 65 °C) başlanğıc reaksiya sürətləri uyğun olaraq  $0.7 \cdot 10^{-6}$ ,  $1.2 \cdot 10^{-6}$  və  $1.5 \cdot 10^{-6}$  mol/l·sən-yə bərabərdir.

## POLIALKİL(MET)AKRİLATLARIN MOLEKUL KÜTLƏ TƏNZİMLƏYİCİLƏRİ İŞTİRAKINDA BİRGƏ POLİMERLƏŞMƏ REAKSİYALARI

**İsakov E.U., Həmidova C.Ş., Həsənova E.İ., Həsənova M.A.,  
İsmayılova R.M., Niftəliyeva Q.R.**

*AMEA akademik Ə.M.Quliyev adına Aşqarlar Kimyası İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan  
E-mail: aki05@mail.ru*

Sintetik yüksəkmolekullu polimer kimyasının yeni və perspektiv istiqamətlərindən olan tənzimlənən radikal polimerləşmə prosesləri lazımi quruluşa, gözlənilən molekul kütlə xarakteristikasına və eləcə də yaxşılaşdırılmış kompleks fiziki-mexaniki xassələrə malik polimerlərin, birgə polimerlərin və s. alınmasına imkan verir. Bu proseslər molekul kütlə tənzimləyiciləri – inifertorların iştirakı ilə həyata keçirilir.

Bu tezisdə yüksək keyfiyyətli, müasir tələblərə cavab verən polimetakrilat tipli özlülük aşqarları almaq üçün polialkil(met)akrilatların  $\alpha$ -olefinlərlə birgə polimerləşmə reaksiyaları tərkibində funksional qruplar saxlayan molekul kütlə tənzimləyicilərinin iştirakı ilə aparılmış tədqiqatların nəticələri verilmişdir. Bu reaksiyaları aparmaqda məqsəd həm dar molekul kütlə paylanması (MMP) ilə xarakterizə olunan yüksəkmolekullu birgə polimerlər almaq, həm də alınan birləşmənin tərkibinə funksional qruplar daxil etməkdir. Bu məqsədlə butililmetakrilatın heksen-1-lə birgə polimerinin inifertor iştirakında sintezi prosesi həyata keçirilmiş və alınmış birgə polimerin özlülük aşqarı olmaqla yanaşı, digər funksional xassələri də tədqiq edilmişdir.

İnifertor kimi tərkibində S və N saxlayan tsiklik quruluşlu birləşmələrdən istifadə olunmuşdur. Sintez olunmuş birgə polimerin tərkib və quruluşu fiziki-kimyəvi metodlarla tədqiq və təsdiq olunmuşdur.

Birgə polimerləşmə radikal mexanizmi üzrə inifertor və inisiator – benzoil peroksidi (BP) iştirakı ilə aparılmışdır. Prosesə temperaturun, reaksiyanın davam etmə müddətinin, birgə monomerlər nisbətinin, inifertorun və inisiatorun sərfinin və həlledicinin təsiri öyrənilmişdir.

Müəyyən edilmişdir ki, polimerləşmə 80°C-də aparıldıqda inifertorların miqdarının artması ilə alınan polimerin molekul kütləsi və MKP kimi göstəricilərinin azalması baş verir. İnifertorların iştirakında BP miqdarının artımının MK və MKP göstəricilərinə təsiri müşahidə olunur. Bu onu göstərir ki, inifertorlar polimer zəncirinə birləşərək onun sonrakı polimerləşmə proseslərində iştirakına mane olur.

Alınmış polimerlərin mineral və sintetik yağların özlülük-temperatur və digər funksional xassələrinə təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, yağların özlülük-temperatur xassələri

pisləşmir, əlavə olaraq yağların reoloji və yeyilmə-sürtünmə xassələrində yaxşılaşma müşahidə olunur. Bu sahədə tədqiqatlarımız davam etdirilir.

## **СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ КСАНТОГЕНСОДЕРЖАЩЕЙ НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОЙ ПОЛИМЕРНОЙ ПРИСАДКИ К ТРАНСМИССИОННЫМ МАСЛАМ**

**Мусаева Б.И., Новоторжина Н.Н., Исмаилова Г.Г., Мустафаева Е.С.**

*Институт химии присадок им. акад. А.М.Кулиева НАНА, г. Баку, Азербайджан*

*e-mail: aki05@mail.ru*

В качестве присадок, улучшающих смазывающие свойства трансмиссионных масел применяются различные сера, фосфор, азот, борсодержащие присадки.

Исследованиями установлено, что масла, содержащие в своем составе загущающие присадки обеспечивают меньший износ деталей машин и механизмов. На металлической поверхности, контактирующей с полимерной присадкой в масле образуются адсорбционные слои из молекул полимера, в первую очередь из низкомолекулярных полимеров. Чем ниже молекулярный вес полимера, тем выше его адсорбируемость и лучше противоизносные свойства.

Недостатком полимерных присадок является деструкция их молекул, в результате чего вязкость их растворов уменьшается, что объясняется разрывом главных валентных связей.

Учитывая все это, нами была получена низкомолекулярная полимерная присадка к трансмиссионному маслу, содержащая в своем составе ксантогеновую группу O–C(S)–S. Присадка получена была на основе сополимера изобутилена со стиролом в соотношении (9:1) с молекулярным весом 400-700. Хлоросернением сополимера полухлористой серой при температуре 3-5 °С в течение 3 часов с дальнейшим взаимодействием с этилксантогенатом калия при 80 °С и перемешиванием в течение 7-8 часов, получена серасодержащая присадка. Полученная присадка представляет собой, окрашенное в желтый цвет вещество хорошо растворимое в органических растворителях и минеральных маслах.

Были исследованы смазывающие свойства полученной присадки в 5% концентрации в масле АК-15 по ГОСТ 9490-75 на четырехшариковой машине трения ЧМТ-1. Оценочные показатели – индекс задира ( $I_z$ ), критическая нагрузка ( $I_k$ ), нагрузка сваривания ( $P_c$ ) и диаметр пятна износа ( $D_{и}$ ). Исследования показали, что полученная низкомолекулярная присадка содержащая ксантогеновую группировку обладает довольно эффективными противозадирными и противоизносными свойствами.

Испытания по определению механической деструкции этой присадки в масле АК-15 проводились в течение 60 мин на ультразвуковом низкочастотном диспергаторе УЗДН-2Т по ГОСТ 6794-71 п.3.6. Степень деструкции оценивалась по относительному уменьшению вязкости.

Результаты исследований показали, что вышеуказанная присадка обладает эффективной стабильностью к механической деструкции.



# МОДИФИЦИРОВАННЫЙ ДИБУТИЛАМИНОМ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТ КАК ИНГИБИТОР ОБРАЗОВАНИЯ АСФАЛЬТОСМОЛИСТЫХ И ПАРАФИНОВЫХ ОТЛОЖЕНИЙ

**Пузин П.Ю., Мастобаев Б.Н., Пузин Ю.И.**

*Уфимский государственный нефтяной технический университет*

*450062, ул. Космонавтов 1, г. Уфа, Россия*

*e-mail: ppuziny@mail.ru*

Борьба с отложением парафинов, смол и асфальтенов (АСПО) является серьезной научно-технической проблемой, актуальность которой со временем только нарастает. Отложения парафина в трубопроводах приводят не только к снижению их пропускной способности, возрастанию гидравлических сопротивлений, но и к увеличению стойкости водонефтяной эмульсии, для разрушения которой придется применять более высокие температуры или специальные деэмульгаторы, расход которых может быть значительным [1].

Для удаления АСПО используют различные способы, среди которых распространены механические (удаление щетками скребков), физические (разрушение ультразвуковым воздействием), биологические (ликвидация отложений с помощью аэробных и анаэробных бактерий) [2]. Более эффективным является их сочетание с химическими методами, к которым, чаще всего, относят обработку оборудования растворителями и техническими моющими средствами. Это позволяет существенно интенсифицировать процессы очистки.

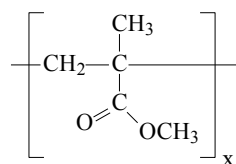
Химические способы борьбы с АСПО, в основном, подразделяются на две группы. Во-первых, это применение реагентов, составов и композиций для удаления смолопарафиновых отложений. С этой целью чаще всего используют органические растворители и их сочетание, а также водно-эмульсионные системы в смеси с поверхностно-активными веществами. Во-вторых, это использование химических веществ, предотвращающих образование АСПО [3].

Химические методы базируются на дозировании в добываемую продукцию химических соединений, уменьшающих, а иногда и полностью предотвращающих образование отложений. Действие ингибиторов парафиноотложений основано, прежде всего, на регулировании адсорбционных процессов, происходящих на границе раздела между жидкой фазой и поверхностью металла трубы. В качестве ингибиторов парафиноотложений используются различные реагенты, например, Efril 317D, Дисолван-4411, полиакриламид, многофункциональный реагент комплексного действия деэмульгатор (РКДмд), концентрат СОЮЗ-3000, реагент для борьбы с АСПО Dewaxol, СОНПАР различных марок [4].

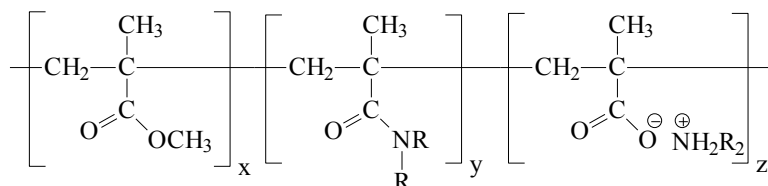
Наиболее перспективными представляются комбинированные реагенты, сочетающие свойства как растворителя и/или эмульгатора, так и ингибитора формирования отложений. В качестве таких объектов представляют интерес материалы, представляющие собой сополимеры, в структуре которых сочетаются как неполярные, так и полярные звенья, способные к дальнейшей модификации. Учитывая особенности полимерных структур и эксплуатационные требования, такие молекулы не должны иметь слишком высокую молекулярную массу, функциональные группы должны достаточно легко вступать в химические реакции с целью их модификации, а также формировать гелеобразные структуры физической природы (физические гели).

Нами на основе промышленного полимера полиметилметакрилата (ПММА) получены новые модифицированные полимерные реагенты, которые ингибируют образование АСПО.

Для модификации использовали ПММА средней степени полимеризации 15700 единиц, синтезированный на ранних стадиях процесса радикальной полимеризации в массе в соответствии с методикой [5]. Строение макромолекулы можно представить формулой:



Переамидирование ПММА проводили по известному методу аминолиза [6,7] дибутиламином. Состав сополимера определяли по данным элементного анализа [8]. Полученный после высушивания полимер представлял собой аморфное воскоподобное вещество светло-желтого цвета. Его строение можно представить следующим образом:



где R = n-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>.

Рассчитанное содержание модифицированных звеньев оказалось равным 41.45 масс% (по содержанию углерода), а по содержанию азота – 43.06 масс%. Видно, что в данном случае переамидирование прошло достаточно глубоко. Полученный продукт растворяется в воде (небольшая часть остается во взвешенном состоянии), значение pH раствора достигает 8.3. Сополимер хорошо набухает в алкановых и растворяется в ароматических углеводородах, что делает его совместимым с нефтями разного состава.

Для изучения влияния полученных веществ на образование АСПО методом «холодного стержня» [9] использовали нефть Федоровского месторождения НК «Сургутнефтегаз», принадлежащей ко II классу (содержание серы 0.91 %масс); плотность 0.867 г/см<sup>3</sup>; содержание (%масс): парафинов 2.1; смол 7.4; асфальтенов 1.9.

Оказалось, что переамидированный ПММА уже в небольших количествах существенно ингибирует процесс формирования АСПО (табл. 1).

Табл. 1. Эффективность действия модифицированных полимерных реагентов по ингибированию АСПО (температура 8 °С). Время эксперимента 10 часов

Реагент	Концентрация, мг/л	Масса АСПО, мг	Эффективность, %
ПММА-модиф	0	22	
	50	12.5	43.2
	100	8	63.6
	150	6	72.7
	200	5	77.3

Известно, что процесс формирования АСПО включает две основные стадии [10]. Во-первых, это зарождение центров кристаллизации и рост кристаллов парафина непосредственно на контактирующей с нефтью поверхности. Во-вторых, происходит осаждение на покрытую парафином поверхность более крупных кристаллов. Большинство исследователей считают, что определяющим фактором при образовании АСПО является снижение температуры. Полимерные молекулы, особенно содержащие в своем составе группы как с гидрофильными, так и гидрофобными свойствами, способны существенно замедлить обе стадии процесса.

Т. о., проведена модификация промышленного полимера полиметилметакрилата дибутиламином и получен продукт, являющийся ингибитором формирования АСПО, что

может быть связано с комплексным влиянием на кристаллообразование АСПО и их рост.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Насыров А.М. Способы борьбы с отложениями парафина. – М.: ВНИИОЭНГ, 1991. – 44 с.
2. Лисин Ю.В., Мастобаев Б.Н., Шаммазов А.М., Мовсум-заде Э.М. Химические реагенты в трубопроводном транспорте нефти и нефтепродуктов. – СПб.: Недра, 2012. – 360 с.
3. Марьин В.И., Акчуринов В.А., Демахин А.Г. Химические методы удаления и предотвращения образования АСПО при добыче нефти. – Саратов: Изд-во ГОС УНЦ "Колледж", 2001 г.
4. Оленев Л.М. Применение растворителей и ингибиторов для предупреждения образования АСПО. – М.: ВНИИОЭНГ, 1994.- 32 с.
5. Пузин Ю.И. //Промышленное производство и использование эластомеров. 2013, № 1, с. 6.
6. Органикум: В 2-х т. -М.: Мир, 2008. т. 2, -488 с.
7. Пузин Ю.И., Мастобаев Б.Н., Пузин П.Ю., Смольникова Т.В. //Нефтегазохимия, 2017, № 1, с. 36.
8. Торопцева А.М., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. -Л.: Химия, 1972. – 415 с.
9. Бешагина Е.В., Юдина Н.В., Лоскутова Ю.В. //Нефтегазовое дело (элект. журн.), 2007, № 2.
10. Тронов В.П. Механизм образования смоло-парафиновых отложений и борьба с ними. - М.: Недра, 1970. - 192 с.

## О ВВЕДЕНИИ ФТАЛИДСОДЕРЖАЩИХ ГРУПП В МОЛЕКУЛУ ПОЛИМЕТИЛМЕТАКРИЛАТА

**Пузин Ю.И., Егоров А.Е., Крайкин В.А.**

*Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
450062, ул. Космонавтов 1, г. Уфа, Россия*

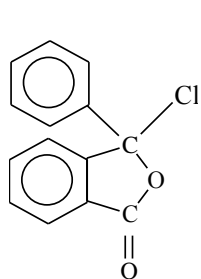
*Уфимский институт химии РАН, 450054, проспект Октября, 69, г. Уфа, Россия  
e-mail: pruziny@mail.ru*

Синтез функциональных полимеров с заданными свойствами – одна из важнейших задач полимерной химии и технологии. Создание полимерных композитов, сочетающих свойства различных компонентов, чаще всего осуществляется смешиванием последних или частичной модификацией основного полимерного составляющего.

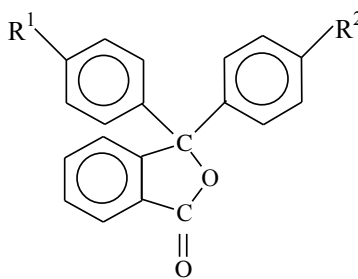
В связи с этим, представляют интерес фталидсодержащие полимеры. Известно [1], что замещённые дифенилфталиды и лактамы, подвергаемые действию высокого давления в сочетании с напряжениями сдвига, интенсивно окрашиваются. Показано [2], что фталидсодержащие полимеры способны переходить в проводящее состояние при изменении внешних факторов. Соединения, содержащие фталидный цикл, интенсивно окрашиваются в концентрированной серной кислоте [3], что является методом их качественного [4] и количественного определения [5]. Фталидсодержащие полимеры, получаемые, чаще всего, методами поликонденсации, обладают и рядом других ценных свойств, прежде всего, высокой термо- и термостойкостью, сочетая их, однако, с высокими температурами стеклования и текучести, а также с плохой растворимостью в подавляющем большинстве растворителей. Логично ожидать, что вводимые в виниловые полимеры фталидные группы будут с целью введения фталидных групп в полимерную молекулу осуществлена

радикальная полимеризация метилметакрилата в присутствии ряда фталидсодержащих соединений: 3-хлор-3-фенилфталида (**1**); 3-(п-хлор-фенил)-3-фенилфталида (**2**); 3,3-бис(п-хлорфенил)фталида (**3**); 3,3-бис(п-фторфенил)фталида (**4**).

Обнаружено, что при полимеризации, инициированной азо-бис-изобутиронитрилом, эти соединения практически не влияют на скорость полимеризации, несколько снижая среднюю степень полимеризации получаемого полимера, то есть ведут себя как слабые передатчики цепи. Определены относительные константы передачи цепей  $C_s$  на них; они равны:  $1,92 \cdot 10^{-3}$  (**1**),  $6,02 \cdot 10^{-4}$  (**2**),  $1,45 \cdot 10^{-3}$  (**3**),  $4,87 \cdot 10^{-4}$  (**4**). Как передатчики цепи все изученные соединения гораздо активнее, чем бензол, хлор- или фторбензол [6].

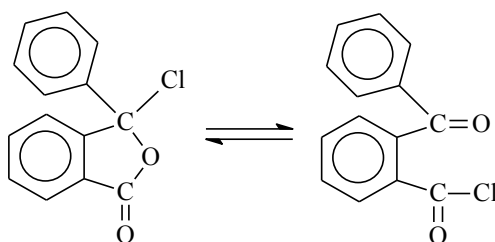


**1**

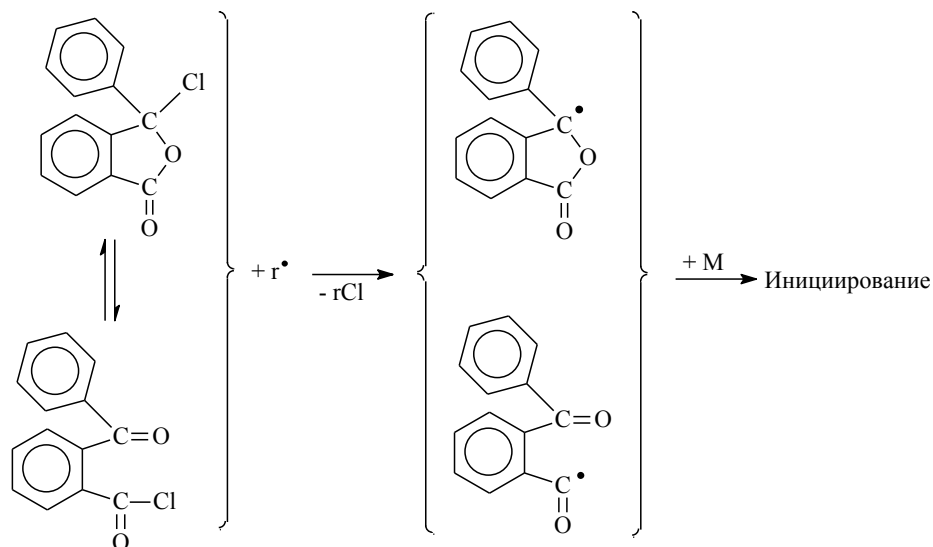


$R^1 = H, R^2 = Cl$  (**2**) ;  $R^1 = R^2 = Cl$  (**3**) ;  $R^1 = R^2 = F$  (**4**)

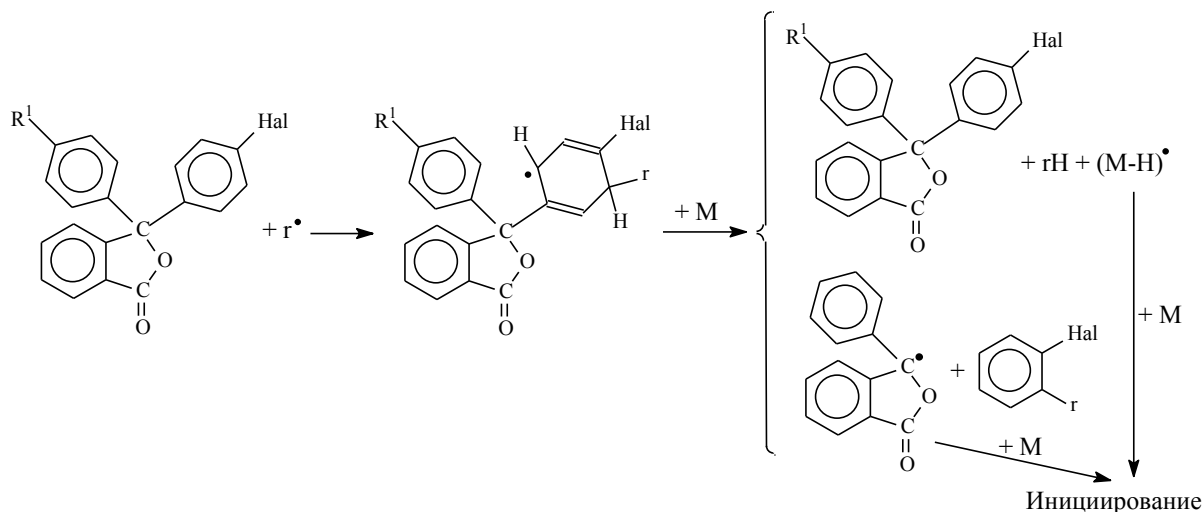
Значения  $C_s$  для соединений **1** и **3** близки друг к другу и заметно выше, чем для соединений **2** и **4**. Это может быть вызвано повышенной активностью атома хлора. Установлено [7], что для химических превращений хлорфталидов характерна двойственная реакционная способность, связанная с их существованием в двух формах – циклической и раскрытой:



Способность атома хлора к миграции, а также более высокая активность хлорангидридов кислот в реакциях передачи цепи, чем у ароматических соединений, позволяет предположить следующую схему процесса передачи цепи на соединение **1** :



Соединения **2** и **4** не являются псевдохлорангидами карбоновых кислот и не имеют подвижного атома галогена. Известно [8], что передача цепи на галоидароматические соединения чаще всего не затрагивает связь C-Hal. С другой стороны, наличие нескольких ароматических заместителей у третичного атома углерода облегчает разрыв связи последнего с ароматическим кольцом. Тогда процесс передачи цепи на фталиды **2** – **4** можно представить следующим образом:



Растворы полимеров, полученные в присутствии соединений **1-4**, в концентрированной H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> приобретают яркую желтую окраску, что характерно для фталидов [5,9] и свидетельствует о включении фталидных групп в макромолекулу в качестве концевых звеньев.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Петров А.А., Гоникберг М.Г., Салазкин С.Н., Анели Дж.Н., Выгодский Я.С. // Известия АН СССР, сер. хим., 1968, № 2, с. 279.
2. Лачинов А.Н., Жеребов А.Ю., Корнилов В.М. //Журнал эксперим. и теор. физики. 1992, т. 102, с. 187.
3. Крайкин В.А., Егоров А.Е., Пузин Ю.И., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. //Доклады АН, 1999, т. 367, № 4, с. 509-512.
4. Крайкин В.А., Егоров А.Е., Пузин Ю.И., Мусина З.Н., Салазкин С.Н., Монаков Ю.Б. //Доклады АН, 2000, т. 372, № 1, с. 66-71.
5. Пузин Ю.И., Крайкин В.А., Ярмухамедова Э.И., Егоров А.Е., Захарова Е.М., Монаков Ю.Б. //Журн. прикладной химии, 2001, т. 74, № 2, с. 286-292.
6. Шур А.М. Высокомолекулярные соединения. - М.: Высшая школа, 1981.
7. Валтер Р.Э. Кольчато-цепная изомерия в органической химии. Рига: Зинатне, 1978. – 74 с.
8. Багдасарьян Х.С. Теория радикальной полимеризации. -М.: Изд-во АН СССР, 1966.
9. Пузин Ю.И., Чебаева Т.В., Егоров А.Е., Хатченко Е.А. //Журн. прикладной химии, 2003, т. 76, № 8, с. 1336-1340.

## СИНТЕЗ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ ГУАНИДИН ПЕКТИНА

**Ахмедов О.Р., Шомуротов Ш.А., Изотова Л.Ю., Тураев А.С.**

*Институт биоорганической химии Академии наук Республики Узбекистан,  
г. Ташкент, Узбекистан  
e-mail: Oliy86@bk.ru*

Одним из важнейших направлений в химии высокомолекулярных соединений, является получение биологически активных полимеров, путем введения ионогенных групп в структуру полисахаридов. При этом ионогенная группа, включенная в структуру полисахарида, придает макромолекуле заряд, величину которого удается регулировать, изменяя некоторые условия проведения реакций (соотношение исходных компонентов, время, рН среды и природу растворителя). Соответственно, такие производные в отличие от исходных полисахаридов имеют иную молекулярную массу, структуру, физико-химические параметры и фармакологические свойства. Так, на сегодняшний день, получены ряд производных полисахаридов содержащих в структуре карбоксильные, amino, фосфатные и сульфатные группы. Некоторые из них обладают противовирусной, кровоостанавливающей и антикоагулянтной активностью, также подавляют рост патогенных бактерий и грибов. Высокая практическая ценность биологически активных производных полисахаридов определяет необходимость исследования структурных особенностей макромолекул в процессе их химической и физической модификации.

С целью пополнения класса биологически активных полимеров новыми представителями, нами получены производные пектина, содержащие в структуре гуанидиновые группы. Процесс получения гуанидин пектина состоял из следующих стадий: окисление цитрусового пектина с помощью  $\text{NaIO}_4$ , присоединение гуанидина к диальдегид производным пектина и восстановление азометиновой связи боргидридом натрия. По содержанию азота, были вычислены степень замещения и количество гуанидина в составе полисахарида, которые составили 42,0-70,0 моль% и 25-42 % соответственно. Микробиологические и фармакологические исследования показали, что 0,25 – 1 % растворы гуанидин пектина обладают антимикробным действием в отношении патогенных бактерий и относятся к классу малотоксичных соединений.

Целью данной работы являлось проведение физико-химического исследования гуанидин содержащих производных пектина методами рентгеноструктурного анализа, УФ, ИК-спектроскопии и термоанализа.

В ИК-спектре пектина имелись полосы поглощения в области 3338, 3388, 3563  $\text{cm}^{-1}$  (-ОН), 2942  $\text{cm}^{-1}$  ( $\nu$  СН), 1749  $\text{cm}^{-1}$  (C=O), 1438  $\text{cm}^{-1}$  (-CH<sub>3</sub>), 1069  $\text{cm}^{-1}$  (C-ОН).

ИК-спектр гуанидин пектина содержал полосы поглощения в областях 3180  $\text{cm}^{-1}$  (-ОН); 2921  $\text{cm}^{-1}$  (-CH<sub>2</sub>-); 1605  $\text{cm}^{-1}$  (-NH-); 1660  $\text{cm}^{-1}$  характерные для -C=N- связи в гуанидиновом фрагменте.

При изучении гуанидин пектина методом УФ-спектроскопии удалось провести детектирование. Максимум поглощения у растворов с концентрацией 10 мкг/мл наблюдалось при длине волны 195 нм, что свидетельствовало о возможности прямого детектирования анализируемых веществ и количественного определения гуанидина в составе пектина. Полоса поглощения при  $\lambda=195$  нм, обусловлена переходом  $n \rightarrow \pi^*$  -C=N- групп, присутствующих в структуре гуанидин пектина.

Известно, что термогравиметрический анализ (ТГА) и дифференциальная сканирующая калориметрия (ДСК), представляют собой методы, позволяющие оценить термическую стабильность химических соединений. С этой целью, нами был проведен термоаналитический анализ исследуемых соединений.

При этом, пектин не претерпевал каких-либо изменений в температурном интервале 25-180 °С. При  $T=181.4$  °С начиналось плавление и следом за этим деструкция (разложение)

пектина в температурном диапазоне 196-360 °С. Это было отражено на кривой ДСК в виде трех пиков – двух эндотермических и одного экзотермического.

Полученный продукт (гуанидин пектина) имел температуру плавления 132.2 °С, при температуре 281.7 °С наблюдался мощный экзотермический выброс, объяснение данному эффекту может быть дано следующее: при температуре 281.7 °С происходит разрыв гликозидных связей и выход большого количества низкомолекулярных продуктов, в том числе свободных радикалов.

ТГ-ДСК исследования однозначно показали, что взаимодействие модифицированного цитрусового пектина с гуанидином прошло с наибольшим выходом конечного продукта, поскольку следов исходных компонентов на термограмме не наблюдалось.

При характеристике строения полисахаридов, а также их производных, рентгеноструктурный анализ позволяет определить степень кристалличности полимеров, показывая долю регулярно упакованных молекул, совокупность которых обуславливается появлением на дифракционной картине пиков различной интенсивности. Результаты рентгеноструктурного анализа показали, что цитрусовый пектин имеет низкую степень кристалличности. На рентгенограмме цитрусового пектина присутствовали два дифракционных пика малой интенсивности в области 13°, 21° и небольшое плечо при 29°, 37°. В отличие от цитрусового пектина дифрактограммы гуанидин пектина показали набор дифракционных пиков в области 2θ - 12°, 15°, 22°, 26° и 33°, что свидетельствовало о повышении степени кристалличности.

## **RU(II) FENANTROLİN KOMPLEKSLƏRİ ƏSASINDA POLİMERLƏRDƏ YÜK KEÇİDİNİ SÜRƏTLƏNDİRƏN AMİLLƏRİN TƏSİRİNİN TƏDQIQI**

**Mikayılova M.R.**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan  
E-mail:mehriban-mikayilova@mail.ru*

Müasir kimyanın perspektivli istiqamətlərindən birinin – koordinasiya doymuş hissəciklərin təşkil edilmiş assosiasiyasını öyrənən supermolekulyar kimyanın meydana gəlməsi və intensiv inkişafı müasir fundamental elm və yüksək texnologiyaların inkişafı ilə bağlıdır. Supermolekulyar kimyada xüsusi yer elektrikkeçirici molekullararası strukturlara – metal-üzvi və keçid metalların kompleks birləşmələri əsasında polimerlərə məxsusdur. Bir qayda olaraq, bu, praktiki mühüm xassələr toplusuna malik, intensiv rəngli maddədir. Belə xassələr polimer komplekslərin redoks-keçiriciliyi, fətohəssaslıq, fəto- və elektro-aktivlik, elektrokataliz qabiliyyəti, elektroxrom xassələri hesab edilir. Praktiki mümkün istifadə nöqtəyi-nəzərindən bərk fəza həcmində yüklərin yüksək sürətli nəql etdirilməsi ilə xarakterizə olunan kimyəvi və fiziki təsirlərə davamlı polimer strukturları xüsusi maraq kəsb edir. Bu tələblərə cavab verən polimer kompleksləri sensor, xəmotron, fəto- və elektrokatalitik qurğular, işıq enerjisinin bərk fəzalılı çeviricilərinin yaradılması üçün perspektivli materiallar kimi nəzərdən keçirmək olar.

Tədqiqat işində verilmiş metodika üzrə Ru komplekslərinin sintezi [Ru(5-Cl-phen)<sub>3</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> (M– Ru, Ru; 5-Cl-phen-5-xlor-1,10-fenantrolin) onların identifikasiyası – element analizi və elektron udulma spektrlərinin dəlilləri əsasında aparılmışdır. Polimer komplekslərin elektrokimyəvi xassələrinin tədqiqi tsiklik volt-ampmetriya üsulu ilə aparılmışdır.

Fon məhlulu kimi işdə göstərilmiş metodika üzrə təmizlənmiş, arqon ilə deaerasiya edilmiş asetonitrildə 0.1m tetrabutylammonium perxlorat Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> məhlulundan istifadə edilmişdir. Fon elektrolitinin təbiətinin polimer fazası həcmində yükün diffuziya əmsalının D qiymətinin öyrənilməsi zamanı asetonitrildə 0,1 m Bu<sub>4</sub>N[BF<sub>4</sub>], Bu<sub>4</sub>N[PF<sub>6</sub>] və CF<sub>3</sub>COOBu<sub>4</sub>N məhlullarından istifadə edilmişdir.

D-nin qiyməti ± 0,5 × 10<sup>-10</sup> sm<sup>2</sup>·san<sup>-1</sup> xəta ilə göstərilmişdir.

Ru(II) kompleks birləşmələrinin 5-xlor-1,10-fenantrolin ilə elektrokimyəvi reduksiyası zamanı platin elektrodunun səthində narıncı polimer pərdələr əmələ gəlir. Onların formalaşmasının mümkün mexanizmi sonradan xlorid-ionun qopması ilə anion-radikala qədər liqandın reduksiyasına əsaslanır. Bu zaman əmələ gələn radikalların rekombinasiyası polimer zəncirinin yenidən yaranmasına və poli-[Ru(5-Cl-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> polimerinin böyüməsinə gətirib çıxarır [2].

Alınmış polimer komplekslər metal mərkəzləşdirilmiş Ru(III)/Ru(II) keçidi potensialları sahəsində elektrokimyəvi aktivlik nümayiş etdirir. Poli-[Ru(5-Cl-phen)<sub>3</sub>]<sup>3+</sup>/poli-[Ru(5-Cl-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> cütünün potensialının qiyməti katod və anod maksimumları potensiallarının yarım cəmi kimi hesablanmışdır. O da +1.36 (Ru) təşkil edir.

Redoks-polimerlərin reduksiya edilmiş vəziyyətdən oksidləşmiş vəziyyətə və əksinə keçidinə elektrod polimer faza ayırıcı sərhəddə elektron keçidi, zəncirin heteroyüklü fraqmentləri arasında elektronların öz-özünə mübadiləsi (redoks-mərkəzlər) və onun makroelektroneytrallığının saxlanması üçün polimer həcmində (və əksinə) fon elektroliti ionlarının diffuziyası daxildir.

Qeyd etmək lazımdır ki, polimer strukturlarının formalaşması və morfolojiyasının istiqamətləndirilmiş dəyişikliyi polimer fazası həcmində yükün diffuziya əmsalının xeyli artmasına gətirib çıxarır. Qarışıq-liqandlı [Ru(4,7-ph<sub>2</sub>-phen)(5-Cl-phen)<sub>2</sub>](ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> kompleksi əsasında polimer üçün *D*-nin qiyməti 4,7 · 10<sup>-10</sup> sm<sup>2</sup>·san<sup>-1</sup> təşkil edir. Görünür ki, ilkin monomer kompleksinin daxili sferasında həcmli fenil əvəzləyicilərinin meydana gəlməsi polimerin sərbəst həcmnin artmasına və polimer fazası həcmində əks-ionların mobilliyinin güclənməsinə gətirib çıxarır.

poli-[M(5-Cl-phen)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup>-nin elektrokimyəvi sintezi prosesində fon elektroliti kimi CH<sub>3</sub>N-də 0.1 m. CF<sub>3</sub>COOBu<sub>4</sub>N məhlulunun istifadə olunması zamanı sonradan onların asetonitrildə 0.1 m Bu<sub>4</sub>NClO<sub>4</sub> keçirilməsi ilə *D*<sub>ct</sub>-nin qiyməti 7,5 · 10<sup>-10</sup> sm<sup>2</sup>·san<sup>-1</sup>-ə qədər artır. Beləliklə, mövcud şəraitdə polimerlərin formalaşması prosesində polimer matrisının sərbəst həcmnin böyük qiyməti verilir.

Aparılan təcrübələr əsasında məlum olur ki, Ru (II) kompleks birləşmələri əsasında polimerlərdə 5-xlor-1,10-fenantrolin ilə yük keçidi sürəti polimer fazası həcmində fon elektrolit ionlarının mobilliyi ilə müəyyən edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, polimer strukturlarının formalaşması və morfolojiyasının istiqamətləndirilmiş dəyişikliyi polimer fazası həcmində yükün diffuziya əmsalının xeyli artmasına gətirib çıxarır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Агагусейнова М.М., Мамедова Н.Л. Исследование особенностей координации никот. кислоты в комплексах Ru (IV). //Известия высших учебных заведений Аз.-на, 2014, № 2, с. 24-27.

2. Агагусейнова М.М., Мамедов Г.М. Синтез и изучение нанокмползита на основе комплексов рутения. //VIII Бакинская междунар. Мамедалиевская конференция по нефтехимии ИНХП НАНА, 3-6 октября, 2012, с. 370.

## ELEKTROKİMYƏVİ SİSTEMDƏ BUTİLKAUÇUKUN POLİMERANOLOJİ ÇEVİRİLMƏSİ

**Hətəmov M.M., Şahgəldiyev F.X., Abdullayeva M.B.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş, Azərbaycan*

*E-mail: bilalqizi@inbox.ru*

Polimeranoloji çevrilmə polimerlərin kimyəvi reaksiyalarında polimerin polimerləşmə dərəcəsinin (uyğun olaraq molekul kütləsinin) dəyişmədiyi, yaxud nəzərə alınmayacaq dərəcədə dəyişildiyi kimyəvi reaksiyalarıdır. Molekulun hər bir elementar manqası bu reaksiyalarda xüsusi reaksiya qabiliyyətli qrup kimi iştirak edir. Polimeranoloji çevrilmə nəticəsində elementar



manqaların təbiəti dəyişir, ancaq buna görə polimerləşmə dərəcəsi dəyişilmir.

Dienlərin (izopren, butadien, xlorpren) və onların vinil monomerlərin (stirol, akril turşusu, izobutilen) tərkiblərindəki C=C rabitəsinin yüksək reaksiya qabiliyyətinə malik olmasına görə (izopren, butadien, butadienstirol, butadien nitril və s) kimyəvi aktiv kauçuklar hesab edilir.

Yüksəkmolekullu doymuş kauçuklar (uretan, polisulfid, siloksan), əsasən, kimyəvi reaksiyaya miqdarı çox az olan və, adətən, polimeranoloji çevrilmə üçün istifadə olunmayan kənar funksional qruplarla daxil olur.

Məlumdur ki, yüksək dielektrik xassələrinə, uzunmüddətli yüksək temperatura davamlılığına, yüksək rütubətə və ozonadavamlılığına və yüksək gərginliyə dözümlülüyünə görə butilkauçuk yüksək və aşağı gərginlikli kabel örtüklərinin (izolyatorun) hazırlanması üçün qiymətli xammaldır.

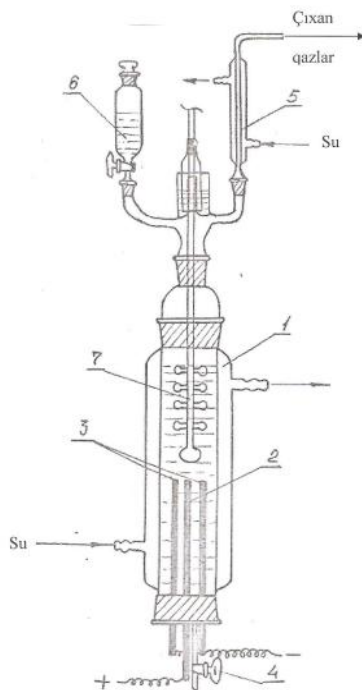
Butilkauçukun çatışmayan cəhəti onun doymamış qeyri-polyar kauçuklarla qarışmaması nəticəsində vulkanlaşa bilməməsidir.

Çatışmayan bu cəhəti aradan qaldırmaq üçün polyar qruplar (Cl, Br) daxil edilməklə butilkauçuk modifikasiya olunur. Xlorlaşmış və bromlaşmış butilkauçuk çoxsaylı rezin məmulatların istehsalında istifadə olunur.

Xlorlaşmış butilkauçukun vulkanlaşma sürəti böyük olduğuna və həmçinin bir sıra xassələri, xüsusən də, digər kauçuklarla qarışması və birgə vulkanlaşması onun istifadə olunma sferasını genişləndirir. Modifikasiya olunmuş bu kauçukun əsas tətbiq olunma sahəsi şin sənayesidir.

İlk dəfə olaraq tərəfimizdən elektrokimyəvi yolla butilkauçukun xlorlaşması həyata keçirilmişdir.

Bu məqsədlə tutumu 200 ml olan silindrik elektrolizərdən istifadə edilmişdir. Elektrolizer termostat, qarışdırıcı və sabit cərəyan mənbəyi ilə təchiz olunmuşdur. Elektrod olaraq ORTA (anod) və qrafitdən (katod) istifadə olunmuşdur (Şəkil 1).



Şəkil 1. Elektroliz qurğusu

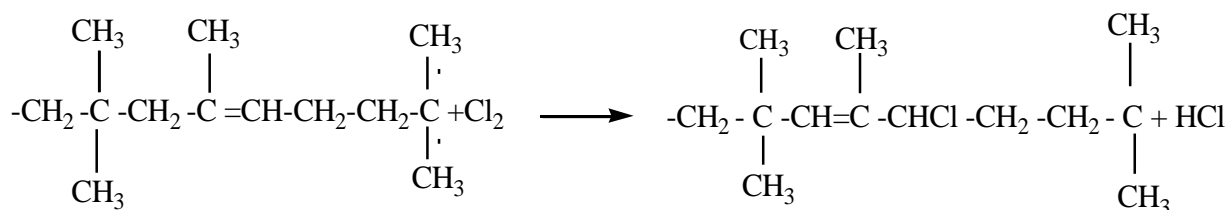
1. elektroliz qurğusunun gövdəsi, 2-anod, 3-katod, 4-kran, 5-əks soyuducu, 6-ayırıcı qıf, 7-qarışdırıcı.

Xlorlaşma vasitəsi olaraq abqaz xlorid turşusundan, həlledici kimi karbon 4- xloridən (CCl<sub>4</sub>), katalizator olaraq FeCl<sub>3</sub> – dən istifadə olunmuşdur. 10 q butilkauçuk xırdalanaraq 120ml CCl<sub>4</sub> – də həll edilir. Alınmış məhlul, 60 ml abqaz HCl və 0,4q FeCl<sub>3</sub> elektrolizərə əlavə edilərək qarışdırılır. Proses sabit cərəyan mənbəyindən 3A cərəyan verməklə 2 saat müddətində, 30-35 °C

temperaturda aparılır. Temperatur elektrolizerə qoşulmuş termostatla tənzimlənilir.

Reaksiya başa çatdıqdan sonra alınmış polimer ayrılır və quruducu şkafda 50 °C-də 10-12 saat müddətində qurudulur.

Xlorlaşma reaksiyanın tənliyi aşağıdakı kimidir:



Doymamış butilkauçukla qarşılıqlı təsirdə olan halogenin miqdarı onun doymamışlıq dərəcəsinə mütənasibdir. Hesablama aşağıdakı tənliklə aparılır:

$$X = \frac{M_3 * L}{(100 - L) * M_1 + L(M_2 + M_3)} * 100$$

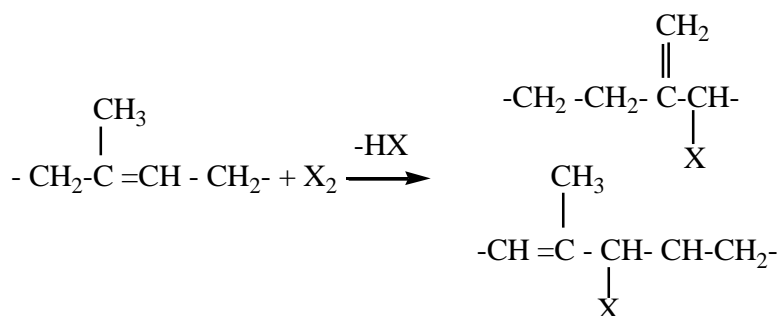
Burada, - X-halogenləşmiş polimerdə halogenin faizlə kütlə miqdarı;

L-butilkauçukda diolefinin faizlə mol miqdarı;  $M_1$ -Butilkauçukda olefinin molekul kütləsi;  $M_2$  -butilkauçukda diolefinin molekul kütləsi;  $M_3$  –halogenin molekul kütləsidir.

Buradan belə nəticəyə gəlmək olur ki, istifadə üçün lazım olan halogenin miqdarı 0,5% -dən X %-ə qədər təşkil edir və daxil edilən halogen elastomerə münasibətdə bu miqdardan iki dəfə artıq olmamalıdır.

Halogenin miqdarının çox olması polimerin destruksiyasına səbəb olduğu üçün məqsədəuyğun hesab olunmur. Bundan başqa, əgər halogen xlor götürülərsə, onda xlorlaşan elastomerin hər ikiqat rabitəsinə bir xlor atomu düşür.

“Kritik” qatılıqlara görə hesablamalarda butilkauçukun halogenləşməsi nəticəsində  $\beta$ -halogenallil strukturun əmələ gəlməsi də ehtimal olunur:



Dihalogenidlərin (1- 5 %) və ikinci dəfə  $\beta$  - halogenallil strukturunun halogenidləşməsi nəzərə alınmır, belə ki, reaksiyanın sürət sabiti birinci reaksiyadan 1000 dəfə az olur.

Yuxarıda deyilənlərə əsasən belə nəticəyə gəlmək olar ki, ilkin ikiqat rabitələrin konversiyası faktiki olaraq halogenli butilkauçukuna birləşmiş halogenin kritik qatılığa olan nisbəti kimi ifadə olunur.

$$K = \frac{[X_{\text{orta}}]}{[X_{\text{kritik}}]} * 100$$

Halogenin praktiki daxil olma həddi hər bir reaksiya üçün ayrıca seçilir.

## TSİKLOALKİL ƏVƏZLİ DİOKSOLANİLAKRİLATLARIN SİNTEZİ VƏ HOMOPOLİMERLƏŞMƏSİ

**Yusifli F.X., Quliyev T.D., Ramazanov Q.Ə., Quliyev A.M.**

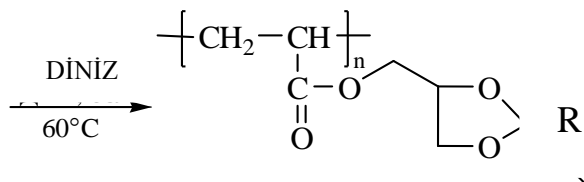
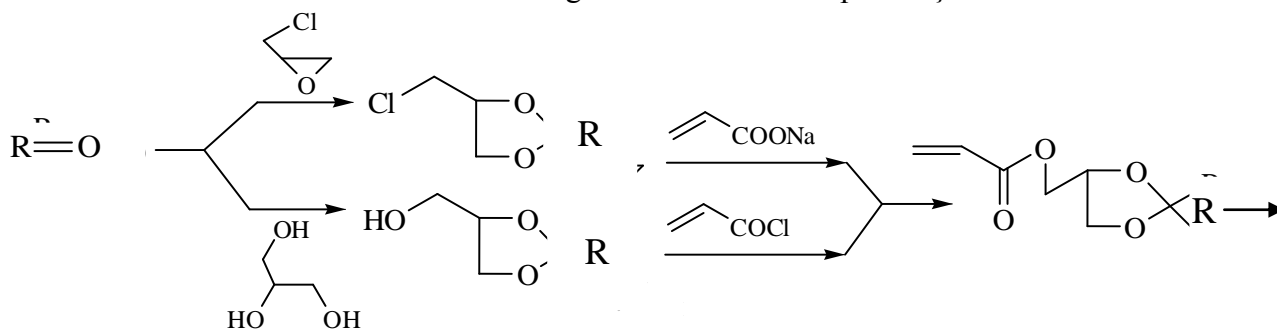
*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan*

*musa.mustafayev.1962@mail.ru*

Müasir dövrdə doymamış turşuların mürəkkəb efirləri geniş yayılmış monomerlər olaraq fotopolimerləşməyə qabil kompozisiyaların tərkibində tikici agentlər kimi geniş istifadə olunurlar. Belə monomerlərdən molekulun efir hissəsində funksional aktiv qruplar saxlayan akril turşusunun mürəkkəb efirləri xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Bununla yanaşı poliakrilatların efir hissəsinə kimyəvi aktiv funksional qrupların, o cümlədən tsiklik fraqmentlərin daxil edilməsi onların əsasında alınan polimerlərin müxtəlif fəthəssas materialların istehsalında istifadəsinə imkan verir.

Bununla əlaqədar olaraq təqdim olunan işdə molekulanın efir hissəsində xromofor qruplar saxlayan fəthəssas poliakrilatların alınması məqsədi ilə tərəfimizdən yeni 2- tsiklopropil (I), 2- tsiklopentil (II) və 2- tsikloheksil (III) -1,3- dioksolan-4-il akrilatlar sintez edilmiş və onların radikal polimerləşməsi tədqiq olunmuşdur.

I-III monomerlərinin sintezi sxemdə göstərilən iki üsulla aparılmışdır.



burada R = (I) , (II) , (III) .

Müəyyən edilmişdir ki, tsiklopropilmetil (met) akrilatların sintezi üçün ikinci üsul daha əlverişlidir.

I-III monomerlərinin polimerləşməsi DİNİZ-iştirakında 60 °C-temperaturda benzol məhlulunda aparılmışdır.

Göstərilmişdir ki, homopolimerləşmə reaksiyası yalnız ikiqat rəbitənin iştirakı ilə gedir, tsiklopropil əvəzli dioksolanil qrupları isə toxunulmamış qalır.

Sintez edilmiş homopolimerlərin bir sıra fiziki-kimyəvi xassələri, o cümlədən orta molekul kütlələri və polidisperslikləri təyin edilmişdir.

I-III monomerlərinin homopolimerləşmə reaksiyalarının sürəti metilakrilatın homopolimerləşmə sürəti ilə müqayisə edilərək göstərilmişdir ki, sintez edilmiş monomerlərin polimerləşmə sürəti metil akrilatdan daha yüksəkdir. Bu hər şeydən əvvəl dioksolan qruplarının polyar effekti ilə əlaqədardır.

# 1,3-DİPROPARGİLOKSI-2-ASETOKSİPROPANIN TETRAALKİL(ARİL)DİSİLOKSANLARLA ADDİTİV POLİMERLƏŞDİRİLMƏSİ

<sup>1</sup>Mustafayev M.M., <sup>1</sup>Sarıyev H.Ə., <sup>1</sup>Cavadova S.H., <sup>2</sup>Şirinova G.S.

<sup>1</sup> Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan

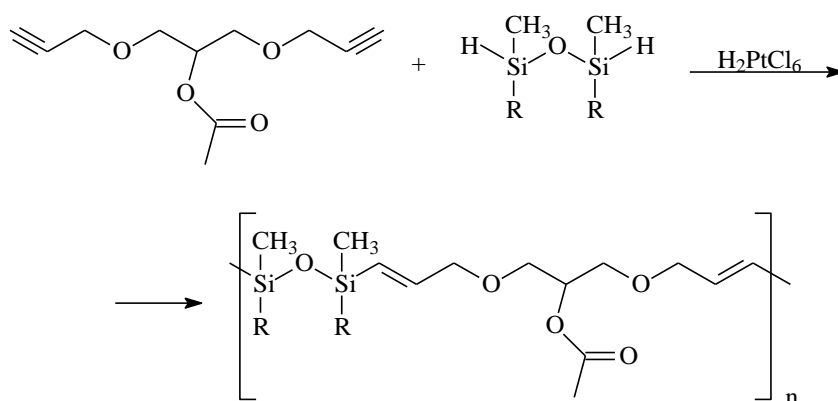
<sup>2</sup> Sumqayıt Dövlət Texniki Kolleci, Sumqayıt ş., Azərbaycan

*musa.mustafayev.1962@mail.ru*

Texnikanın sürətli inkişafı istifadə olunan polimer materiallarının istismar xassələrinə qoyulan tələbləri ildən ilə sərtləşdirir. Bununla əlaqədar olaraq yüksək temperatura, şaxtaya və müxtəlif aqressiv mühitlərə davamlı polimer kompozisiya materiallarının yaradılması aktual məsələlərdən biri kimi qarşıda durur.

Məlumdur ki, doymamış poliefirlər polimer kompozisiya materiallarının hazırlanmasında geniş istifadə olunurlar. Onlar əsasında alınan polimer kompozisiya materialları qiymətli texniki-istismar xassələrinə malik olduqlarından sənaye və texnikanın müxtəlif sahələrində geniş tətbiq olunurlar. Bu materiallar əsasında sənayedə müxtəlif çeşiddə çoxsaylı məmulatlar istehsal olunur ki, onların da mexaniki və dielektrik göstəricilərinin kifayət qədər yüksək olmasına baxmayaraq, termiki və termooksidləşmə stabillikləri bir qədər aşağıdır. Bu məmulatlar həmçinin asanlıqla yanırırlar ki, bu da müəyyən mənada onların tətbiq sahəsinin miqyasını bir qədər məhdudlaşdırır.

Deyilənlər nəzərə alınaraq mövcud tədqiqat işində 1,3-dipropargiloksi-2-asetoksipropan tetraalkil(aril)disiloksanlarla additiv polimerləşdirilmişdir. Reaksiya heksaxlorplatinat turşusunun katalizatorluğu ilə aparılmış və disiloksan qrupu əsas, asetoksi qrupu isə yan zəncirdə olan yeni doymamış oliqomerlər sintez edilmişdir:



R=CH<sub>3</sub> (I), M<sub>orta</sub>=1450, Si 16.18%; R=C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> (II), M<sub>orta</sub>=2485, Si 12.08%.

Bu məqsədlə içərisinin havası oksigəndən azad edilmiş quru azotla sıxışdırılaraq çıxarılmış qalındıvarlı şüşə ampulaya ekvimolyar miqdarda yeni distillə edilmiş 1,3-dipropargiloksi-2-asetoksipropan, tetraalkil(aril)disiloksan və katalizator yerləşdirilmişdir. Ampulanın ağzı azot atmosferində əridilərək bağlandıqdan sonra yağ termostatında 40 saat müddətində 110 °C temperaturda saxlanmışdır. Müəyyən edilmişdir ki, zaman keçdikcə ampulada qarışıq qatılışır, həcmi azalır və rəngi saralaraq tündləşir.

Ampula açıldıqdan sonra alınan qatı kütlə benzolda həll edilir və süzülərək mexaniki qarışıqlardan təmizlənir. Benzol qovulduqdan sonra 170 °C temperaturda Vud ərintisi üzərində 1.5 mm c. süt. qalıq təzyiqdə vakuumlanır. Alınan oliqomerlərin orta molekul kütləsi benzolda krioskopik üsulla təyin edilmişdir.

Qeyd etmək lazımdır ki, sintez olunan doymamış oliqomerlərin molekul kütləsini onların molekulundakı yüksək reaksiya qabiliyyətli Si-H və -CH=CH- qruplarının hesabına asanlıqla artırmaq və hətta həll olmayan üçölçülü polimerlər də almaq mümkündür.

## POLİSTİROLUN ELEKTROKİMYƏVİ SİSTEMDƏ XLORLAŞMASI

**Hətəmov M.M., Muradov M.M., Abdullayeva M.B., Adilova L.İ.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan*

*E-mail: bilalqizi@inbox.ru*

Müasir texniki tərəqqi, sənayenin müxtəlif sahələrində polimer materiallardan geniş şəkildə istifadə etmədən mümkün deyildir. Ancaq çoxlu polimer materiallarının mənimsənilmə tempinin məhdud olması onların bir sıra çatışmazlıqlarından, əsasən də yanma və yanğın təhlükəsindən asılıdır.

Polimerin yanması onun makromolekulundan, tərkibindəki karbon və hidrogenin miqdarından asılıdır. Bunları polimerin yanma və yanmaya davamlılığını artırmaqla azaltmaq olar. Bu məqsədlə antiprenlər, alışmanı çətinləşdirən, alovlanmanın sürətini azaldan əlavələr tətbiq edilir. Antiprenlərin köməyi ilə yanma prosesini zəiflədən bir neçə mexanizm mövcuddur :

- polimerin parçalanması zamanı sərbəst radikalların inhibitorlara təsiri ilə;
- polimerin səthində oksigenin daxil olmasının qarşısını alan qoruyucu təbəqənin yaradılması ilə;
- yanma zonasında oksigenin daxil olmasına mane olan yanmayan inert qazlar vardır ki, onlarda oksigeni yanma zonasından uzaqlaşdırır;
- antiprenlərin parçalanması, yaxud antipren və onların destruksiyası məhsullarının digər maddələrlə qarşılıqlı təsirindən ayrılan istiliyin polimerin udması nəticəsində, alışma nöqtəsindən aşağı temperatura qədər azalda bilməsi ilə.

Yanmanın zəiflədilməsini polimerə xlor, brom, fulor, yod, azot, fosfor və bor daxil etməklə həyata keçirilir. Bu halda prosesin inhibitorlaşması hidrogen, oksigen və hidrosil radikalları atomlarının aktiv mərkəzlərinin məhvi baş verən reaksiyalarla əlaqədardır.

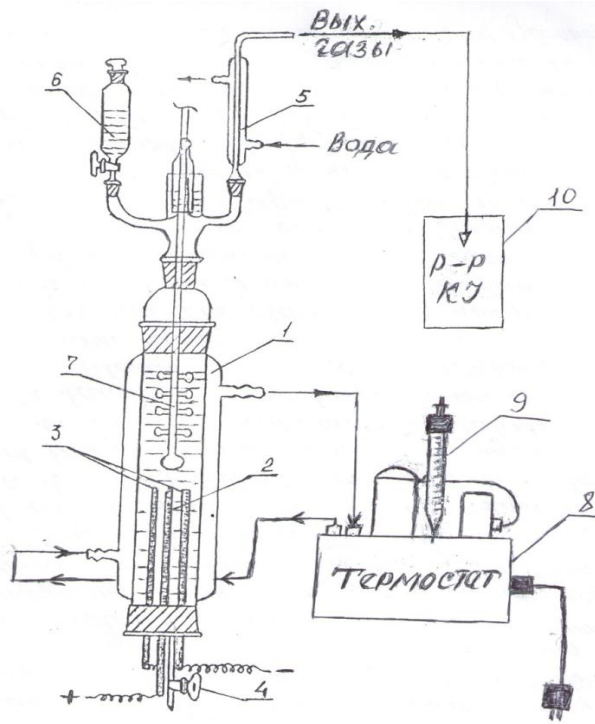
Praktiki olaraq eyni tipli birləşmələr üçün halogenləşmə antiprenlərin təsiri  $J > Br > Cl > F$  sırası ilə azalır. Ən çox praktiki tətbiq olunanlar xlor və brom tərkibli antiprenlərdir. Ən çox effektivliyə karbon – halogen rabitə enerjisi az olan birləşmələr malikdirlər.

Polistirool və onun sopolimerləri yüksək yanğın təhlükəli olduqları üçün onların geniş miqyasda tətbiqi məhduddur. Öz-özünə sönmə xassəli polistiroolun monomer – antipren istifadəsilə alınma metodları məhduddur və onların halogenləşmiş həlqəyə malik olması, yaxud başqa doymamış halogenləşmə sistemlərlə qarşılıqlı təsiri stiroolun birgə polimerləşməsinə gətirib çıxarır.

İlk dəfə olaraq, tərəfimizdən elektrokimyəvi sistemdə polistiroolun polimerləşməsi həyata keçirilmişdir. Bu məqsədlə tutumu 200 ml olan silindrik elektrolizərdən istifadə olunmuşdur. Elektrolizer termostat, qarışdırıcı, sabit cərəyan mənbəyi ilə təchiz edilmişdir. Elektrod olaraq ORTA (anod) və qrafitdən (katod) istifadə olunmuşdur. Sxemin quruluşu şəkil 1-də verilmişdir.

Xlorlaşma agentini kimi abqaz hidrogen xlorid, həlledici olaraq karbon 4-xloriddən ( $CCl_4$ ) katalizator kimi alüminium xloriddən ( $AlCl_3$ ), oksidləşdirici kimi isə prosesin özündə alınan natrium hipoxloritdən istifadə olunmuşdur.

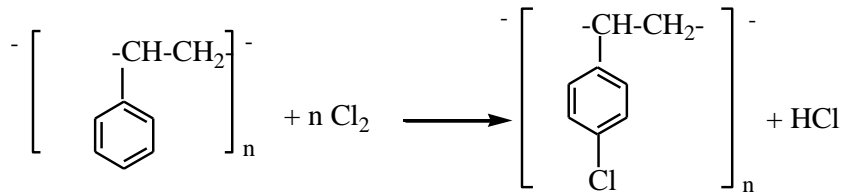
80 q natrium xloridin 5%-li məhlulu, 2 q natrium sulfat, 80 ml həlledicidə həll edilmiş 10 q polistirool məhlulu, 10 ml HCl elektrolizərə tökülür və üzərinə  $AlCl_3$  əlavə edilir. Bundan sonra sabit cərəyan mənbəyindən 2 saat müddətində 4 A cərəyan verilməklə proses  $30 \div 40$  °C temperaturda qarışdırmaqla aparılır. Reaksiya başa çatdıqdan sonra üzvi təbəqə su təbəqəsindən ayrılır və su ilə neytral reaksiyaya qədər su ilə yuyulur. Xlorpolistirool 3 qat artıq həcmdə etil yaxud izopropil spirti ilə məhluldan şökdürməklə ayrılır və qurudulur. Natrium hipoxloritin iştirakı ilə polistiroolun xlorlaşması bir neçə ardıcıl mərhələdən ibarətdir.



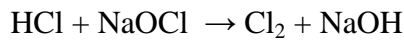
Şəkil 1. Elektroliz qurğusu

1 - elektroliz qurğusunun korpusu, 2 - anod, 3 - katod, 4 - kran,  
5 - əks soyuducu, 6 - ayırıcı qıf, 7- qarışdırıcı, 8- termostat

Birinci mərhələdə polistirol  $\text{Cl}_2$  ilə xlorlaşır:

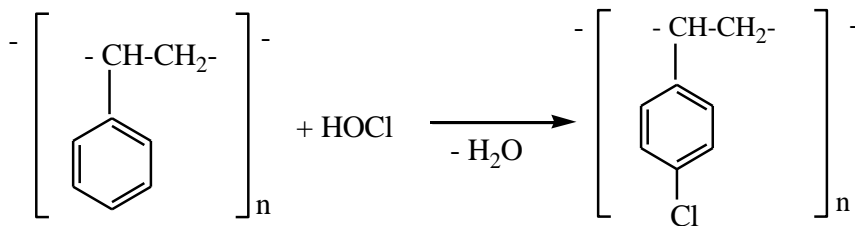
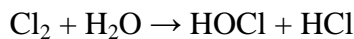


Ayrılmış HCl prosesin sonrakı mərhələsində natrium hipoxloritlə xlorə qədər aşağıdakı reaksiya üzrə oksidləşir:

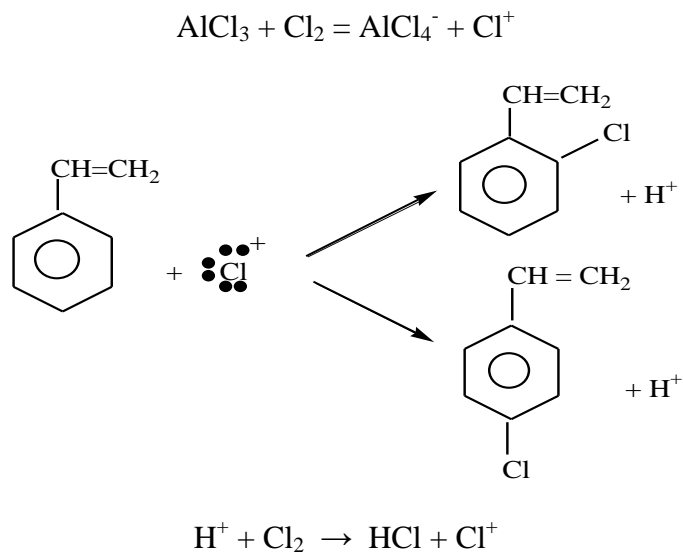


Bu zaman alınan  $\text{Cl}_2$  -də xlorlaşmada istifadə olunur.

Reaksiya su mühitində getdiyinə görə polistirolun xlorlaşmasının həm  $\text{Cl}_2$ , həm də  $\text{HOCl}$  - un təsiri ilə gətməsi ehtimal olunur:



$\text{AlCl}_3$  Katalizatorunun iştirakı ilə xlorlaşma aşağıdakı sxem üzrə gedir:



Polistiroulun xlorlaşdırılmasının optimal şəraitini müəyyən etmək üçün müxtəlif faktorların təsiri öyrənilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, xlorpolistiroulun çıxımı istifadə olunan həlledicinin təbiətindən əhəmiyyətli dərəcədə asılı deyil. Temperaturu  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ -dən yuxarı qaldırmaq məqsədəuyğun sayılmır, çünki temperatur yüksəldikdə natrium hipoxloritin parçalanması nəticəsində xlorpolistiroulun xlorə görə çıxımının azalması müşahidə olunur.

## ELEKTROKİMYƏVİ ÜSULLA BUTİLKAUÇUKUN XLORLAŞDIRILMASI

**Aşurov D.Ə., Rüstəmov Y.H., Həsənova T.Ş.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan*

*e-mail: [toma.qasanova@mail.ru](mailto:toma.qasanova@mail.ru)*

Butilkauçuk bir sıra texniki tələbatla cavab vermədiyi üçün onun kimyəvi üsulla xlorlaşdırılması qaz və yaxud maye xlorla əsasən həlledici mühitində aparılır. Bu zaman həlledicinin tərkibində onun miqdarı 4-7%-dən çox olmur və reaksiya kifayət qədər yüksək temperaturda ( $80\text{-}100\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) getdiyi üçün heç də əlverişli hesab edilmir. Çünki kimyəvi xlorlaşma nəticəsində butilkauçukun orta molekulyar kütləsi hətta 30-40 % aşağı düşür.

Yuxarıda göstərilən problemləri aradan qaldırmaq məqsədilə butilkauçukun elektrokimyəvi üsulla xlorlaşdırılması daha məqsədəuyğundur. Çünki elektrokimyəvi prosesdə üzvi həlledicilərdən və molekulyar xlorlardan istifadə olunmur. Bu zaman xlorlaşdırma su mühitində aparılır və xırdalanmış butilkauçukdan, xlor əvəzinə isə xlotid turşusundan istifadə edilir. Reaksiyanın temperaturu isə adi atmosfer təzyiqində  $20\text{-}35\text{ }^{\circ}\text{C}$  təşkil etdiyi üçün butilkauçukun orta molekulyar kütləsi praktiki olaraq azalmır.

Reaksiyanı aparmaq məqsədilə 2 litirlik işçi həcmi olan elektroliz qurğusundan istifadə edilir. Burada anod materialı kimi titan üzərinə çökdürülmüş rutenium oksidindən, katod kimi isə paslanmayan poladdan istifadə edilir. Qurğuya 1 litr 5%-li xlorid turşusu tökülür. Eyni zamanda sistemə 150 q xırdalanmış butil kauçuk daxil edilir. Reaksiyanın temperaturunu  $20\text{-}30\text{ }^{\circ}\text{C}$  saxlamaqla sistemə 10 saat müddətində 3 Amper gücündə sabit cərəyan verilir və kütlə qarışdırılır. Elektroliz nəticəsində alınan xlorun tam udulması üçün reaksiya kütləsi iki sutka ərzində saxlanılır.

Xam butilkauçukla xlorlu butilkauçukun bəzi xassələri müqaisəli şəkildə aşağıdakı cədvəldə verilmişdir.

Cədvəl 1. Xam butilkauçukla xlorlu butilkauçukun müqaisəli xassələri

S.S.	Göstəricilər	Xam butilkauçuk	Xlorlu butilkauçuk
1	Qırılmaya qarşı möhkəmlik, kq s\sm <sup>2</sup>	1,54	15,0
2	Nisbi uzanma, %	300	110
3	100 °C-də 24 saat müddətində qocalmadan sonra		
4	Qırılmaya qarşı möhkəmlik, kq s\sm <sup>2</sup>	1,71	16,5
5	Nisbi uzanma, %	360	100
6	Elastiklik, %	12	8
7	Benzolda şişmə (20 °C-də 30 dəq. müddətində)	həll olur	şişir

Reaksiyanın sonunda polimer sudan ayrılır, disstillə suyu ilə tam neytral mühitə qədər yuyulur və qurudulur. Alınan polimer benzolda həll edilir və aseton vasitəsilə çökdürülür. Alınan xlorlu butilkauçun xarakterik özlülüüyü (CCl<sub>4</sub> həlledicisində 20 °C-də ölçülmüşdür) 1,155 təşkil edir. Tərkibindəki xlorun miqdarı 1,35- 1,42 % olur. Xam butilkauçukun xarakterik özlülüüyü isə 1,16-dır.

Xlorlu butilkauçukunun xassələrini müqayisə etmək üçün 100 kütlə faizi polimer və 5,0 kütlə faizi sink oksidindən ibarət kompozisiya hazırlanmışdır.

Cədvəldən aydın olur ki, xlor tərkibli butilkauçukun möhkəmliyi xam butilkauçukuna nisbətən daha yüksəkdir.

## ÜÇLÜ-ETİLEN-PROPİLEN SOPOLİMERİNİN XLORLAŞDIRILMIŞ POLİİZOPREN LƏ BİNAR QARIŞIĞININ AXMA GÖSTƏRİCİLƏRİNİN TƏDQIQI

**Mövləyev İ.H., Əliyeva G.A.**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan  
e-mail: gulnaraaliyeva@mail.ru*

Üçlü etilen-propilen sopolimerinin (SKEPT-60) xlorlaşdırılmış poliizoprenlə (XPI) mexaniki qarışığı lpbortoriya vərdənəsində 30-40 °C temperaturda 4-5 dəqiqə müddətində aparılmışdır. SKEPT-60/XPI binar qarışığının tərkibi və nisbəti cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. SKEPT/XPI binar qarışığının tərkibi

	Qarışığın şifri	İnqredientlərin adı						
		1	2	3	4	5	6	7
1	SKEPT-60	100	97,5	95	92,5	90	85	80
2	XPI	-	2,5	5	7,5	10	15	20

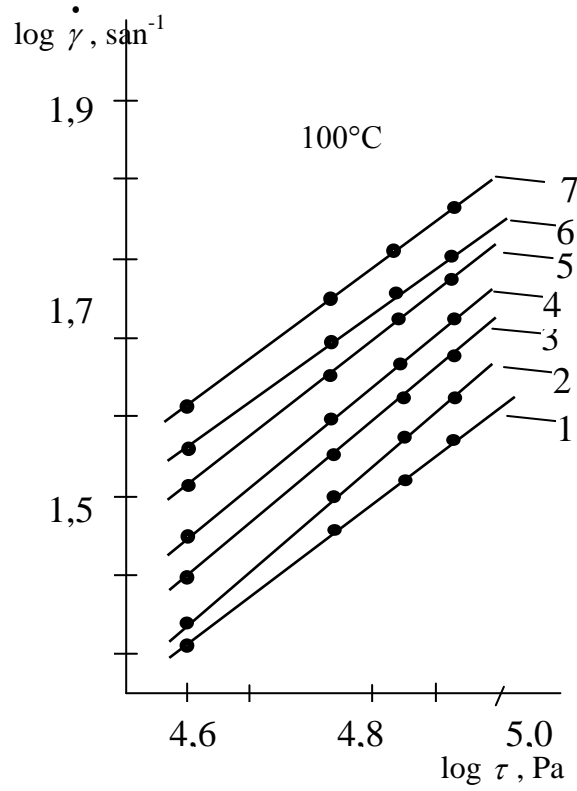
SKEPT-60/XPI binar qarışıqlarının ərintilərinin müxtəlif temperatur və yüklərin təsirindən  $S=20\text{mm}$  uzunluq ölçüsünə sərf olunan zaman göstəricilərini təyin etdikdən sonra müəyyən hesabları aparmaqla binar qarışıqlarının ərintilərinin həcmi sərfinin qarşıqda XPI-nin miqdarından asılılığı müəyyən edilmişdir.

Daha sonra isə SKEPT-60/XPI binar qarışığı ərintisinin düşən yerdəyişmə gərginliyini ( $\tau$ ) və ərintinin yerdəyişmə sürətinin ( $\dot{\gamma}$ ) hesabları aparılmışdır.

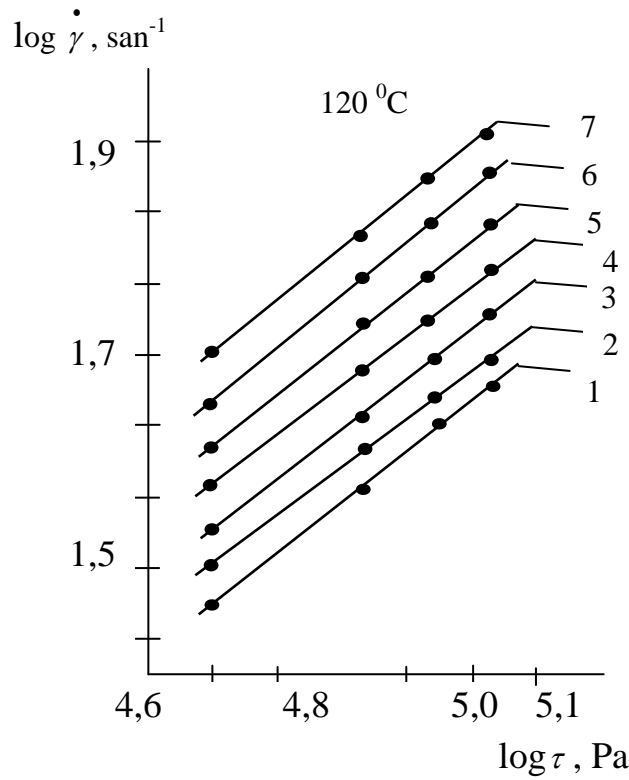
SKEPT-60/XPI binar qarışıqlarının 100, 120, 150 və 170 °C temperaturlarda ərintilərinin yerdəyişmə sürətinin  $\dot{\gamma}$ , yerdəyişmə gərginliyindən ( $\tau$ ) asılılıq əyriləri aparılan hesabatlara əsasən



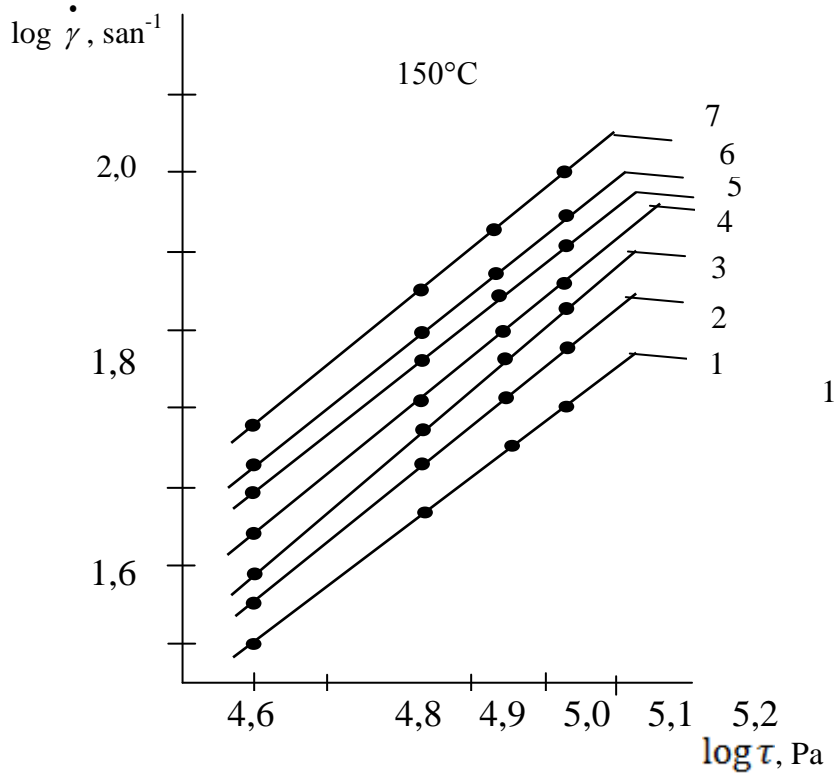
qurulmuşdur (şək.1-4).



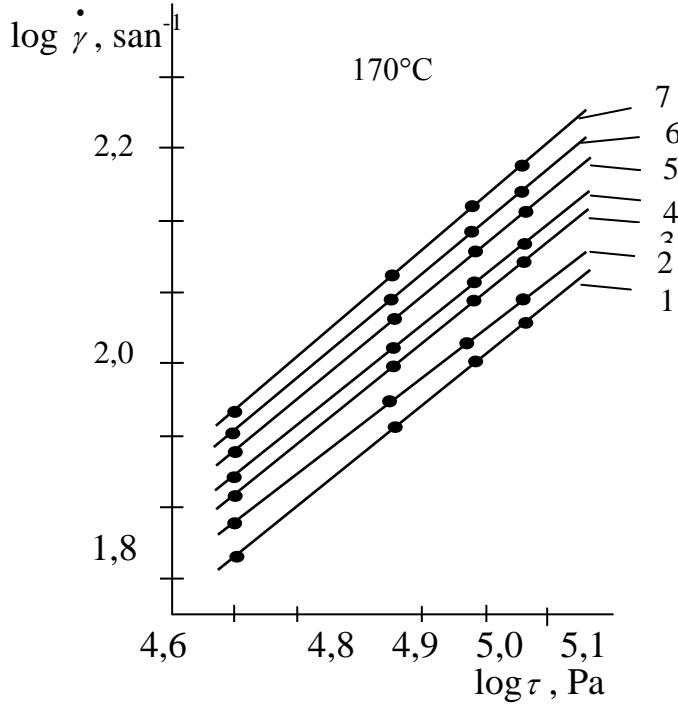
Şəkil 1. 100 °C temperaturda SKEPT/XPI binar qarışıqları (1,2,3,4,5,6,7) ərintilərinin yerdəyişmə sürətinin ( $\log \dot{\gamma}$ ), yerdəyişmə gərginliyindən ( $\log \tau$ ) asılılığı



Şəkil 2. 120 °C temperaturda SKEPT/XPI binar qarışıqları (1,2,3,4,5,6,7) ərintilərinin yerdəyişmə sürətinin ( $\log \dot{\gamma}$ ), yerdəyişmə gərginliyindən ( $\log \tau$ ) asılılığı.



Şəkil 3. 150 °C temperaturda SKEPT/XPI binar qarışıqları (1,2,3,4,5,6,7) ərintilərinin yerdəyişmə sürətinin ( $\log \dot{\gamma}$ ), yerdəyişmə gərginliyindən ( $\log \tau$ ) asılılığı



Şəkil 4. 170 °C temperaturda SKEPT/XPI binar qarışıqları (1,2,3,4,5,6,7) ərintilərinin yerdəyişmə sürətinin ( $\log \dot{\gamma}$ ), yerdəyişmə gərginliyindən ( $\log \tau$ ) asılılığı

Asılılıq əyrilərinin xarakterini təhlil etdikdə müəyyən etmək olur ki, 100, 120°C temperaturlarda  $\log \gamma - \log \tau$  asılılığında nümunələr arası məsafə (addım) böyükdür (1-7 əyriləri) və əyrinin xarakteri qeyri-Nyutondur, aditiv artan istiqamətlidir.

SKEPT/XPI binar qarışıq ərintilərinin effektiv özlülüyünün qarışıqda XPI-nin miqdarından asılılığını öyrəndikdə görürük ki, 100 və 120°C temperaturlarda özlülük düz xətt üzrə azalır. Bu o deməkdir ki, XPI, SKEPT- 60/XPI qarışığında özünü plastifikator kimi aparır, lakin 150-170°C temperatur intervalında əyrilərin xarakteri dəyişir. Belə ki, əyrinin xarakteri düz xətt üzrə deyil, qeyri düz xətdir, yəni qeyri-Nyuton xarakterlidir.

Effektiv özlülüynün qarışığın tərkibində XPI-nin miqdarından asılılıq əyrisinin xarakteri qarışıqda XPI-nin miqdarı 50 k.h.-ə qədər olduqda düz 7,5 k.h.-dən çox olduqda isə qeyri-düz xətdir (əyridir).

Ərintilərin xarakterinin təhlili bizə deməyə əsas verir ki, sistemdə XPI-nin miqdarı 5,0 k.h.-dən çox olduqda 150-170°C temperaturda qarışıqda tikilmə güclü gedir. Deməli, SKEPT- 60/XPI sistemində XPI-nin miqdarını 5,0 k.h.-dən artıq götürmək məqsədə uyğun deyil.

## КАПСУЛИРОВАНИЕ СУПЕРФОСФАТНЫХ ГРАНУЛ ПЛЕНКООБРАЗУЮЩИМ ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛОМ

<sup>1</sup>Рустамов Я.И., <sup>2</sup>Самедов М.М., <sup>3</sup>Мамедова Г.М.

<sup>1</sup>Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан

<sup>2</sup>Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, Азербайджан

<sup>3</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,

г. Баку, Азербайджан

*musa.mustafayev.1962@mail.ru*

Известно, что важным фактором роста сельскохозяйственного производства на современном этапе является увеличение урожая с единицы посевной площади. Интенсификация сельскохозяйственного производства связана с ростом производства минеральных удобрений. Поэтому параллельно с увеличением валового производства удобрений необходимо постоянно совершенствовать качество и повышать степень усвояемости минеральных удобрений растениями. Результаты агрохимических исследований показывают, что степень использования удобрений растениями недостаточно высока, за счет вымывания большого количества питательных веществ, входящих в состав этих удобрений, подпочвенными водами. Такое положение приводит к повышению удельного расхода удобрений на полях без изменения урожайности. С другой стороны, вымывание удобрений в почвенных условиях является нежелательным фактором с экологической точки зрения. Кроме того, некоторые удобрения имеют неудовлетворительные физико-химические свойства, что затрудняет их транспортирование, хранение и внесение в почву. С целью повышения эффективности использования и некоторых свойств удобрений в последние годы ведутся широкие исследования в области капсулирования их гранул различными пленкообразователями [1,2]. При этом улучшение физических и агрохимических свойств удобрений связано со снижением гигроскопичности гранул, устранением их смешиваемости, увеличением механической прочности и приданием этим удобрениям свойства пролонгированного действия. Работы многих исследователей показали, что скорость растворения капсулированных гранул удобрений в почве значительно меньше по сравнению с некапсулированными. Эта скорость определяется диффузной проницаемостью пленки, связанной с природой полимера, концентрацией его раствора и типом растворителя.

Известно, что капсулирование гранул минеральных удобрений, как один из эффективных методов повышения коэффициента их использования растениями, получило широкое применение.

Целью настоящей работы является изучение кинетики роста толщины капсулообразующей полимерной пленки.

Такое исследование имеет теоритическое и практическое значение, так как в аппарате с псевдооживленным слоем процесс капсулирования протекает в сложных технологических условиях.

Кинетика роста толщины полимерной пленки на единичных гранулах сферической формы может быть описана следующим уравнением [3].

$$\delta_k = \frac{1}{2} D_0 \left[ \exp \left( -2,3 K_{nc} \frac{m_{nc}}{m_r} l g x \right) - 1 \right],$$

где,  $\delta_k$ -конечная толщина полимерной пленки на гранулах;  $D_0$ -приведенный диаметр исходных гранул;  $m_r$ ,  $m_{nc}$ -массовая подача капсулированных гранул суперфосфата в аппарат и масса гранул в псевдооживленном слое;  $K_{nc}$ -кинетический коэффициент при капсулировании гранул в аппарате с псевдооживленным слоем;  $x$ -доля загружаемого количества материала, пребывающая в псевдооживленном слое не менее оптимальной продолжительности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Рустамов Я.И. Основные пути интенсификации процессов гранулирования суперфосфатов. Баку, Элм, 1985. - 87 с.
2. Соколовский А.А. Краткий справочник по минеральным удобрениям. -М.: Химия, 1987. - 376 с.
3. Рустамов Я.И., Самедова Т.А., Оруджов С.С., Карамаммадов Г.А. Кинетическая модель роста толщины пленки при капсулировании гранул удобрений полимерными материалами. //Хим. пром—ст, 1997, № 3, с. 171-173.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ГРАНУЛИРОВАНИЯ ПОРОШКООБРАЗНОГО СУПЕРФОСФАТА И КАПСУЛИРОВАНИЕ ГРАНУЛ БИОРАЗЛАГАЕМЫМ ПОЛИМЕРНЫМ МАТЕРИАЛОМ

**Самедов М.М., Аскеров А.Б., Мамедова А.А., Ниязова А.А., Алиева С.Г.**

*Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, Азербайджан  
musa.mustafayev.1962@mail.ru*

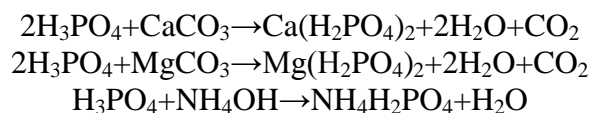
Процесс грануляции порошкообразных материалов начинается при незначительном содержании влаги. Такое сродство к гранулообразованию связано с тем, что в очень тонком пылевидном материале заметно проявляются ван-дер-ваальсовыы силы сцепления частиц. Известно [1], что частицы мельче 1 мкм под действием этих сил агломерируются, т.е. при перемещении материала, например при окатывании его во вращающемся барабане, сцепляются друг с другом, образуя мелкие шарики, комочки. Этому способствует и электростатический заряд частиц, который они могут приобрести вследствие трения при измельчении и перемещении. В процессах гранулирования минеральных удобрений молекулярные силы притяжения и электрический заряд действуют как дополнительные факторы при агломерировании порошкообразного материала и не имеют самостоятельного значения, так как размеры частиц обычно не превышают 1 мкм, а расстояния между ними сравнительно велики.

Целью данного исследования является улучшение качественных и количественных показателей гранулированного суперфосфата путем использования добавки-смеси природного цеолита с гидроксидом аммония для уменьшения пористости, увеличения прочности, а также обогащения суперфосфатных гранул дополнительными питательными элементами- азотом, калием и магнием с последующим капсулированием гранул биоразлагаемым полимерным материалом.

С целью увеличения прочности гранул в качестве добавки и увлажняющей жидкости использовали смесь цеолита и раствора  $\text{NH}_4\text{OH}$ , а в качестве биоразлагаемого полимерного материала использовали натрий карбоксиметилцеллюлоза ( $\text{Na-KMЦ}$ ), полученный в лабораторных условиях [2]. Увлажнение порошкообразного суперфосфата вышеуказанным раствором, обеспечивало увеличение пластичности материала и агломерирование частиц при гранулировании. Установлено, что при малом количестве жидкости она образует отдельные «мостики», т.е. перемычки между твердыми частицами в местах их контакта. Но при оптимальной влажности раствор может полностью заполнить поры. В обоих этих случаях действуют капиллярные силы сцепления и силы поверхностного натяжения, обеспечивающие агломерирование т.е. образование и увеличение прочности гранул. Они определяются поверхностным натяжением и капиллярным давлением, возникающим в жидких перемычках. Прочность образовавшейся гранулы обеспечивается силами адгезии и коогезии. Увлажняющий раствор имеет значительную подвижность, но силы адгезии и коогезии препятствуют разрушению гранулы, т.е. жидкие мостики лишь перемещаются при деформации гранул, но не разрываются. С увеличением вязкости увлажняющей жидкости влияние этих сил возрастает [3].

В процессе грануляции порошкообразного суперфосфата с увлажнением вышеуказанной жидкостью кроме жидких перемычек, также образуются и твердые перемычки. Образование твердых перемычек между частицами гранулируемого материала происходит в результате кристаллизации  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{Mg}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ,  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  из жидкой фазы гранул при их высушивании и в результате химической реакции между свободной фосфорной кислотой, содержащейся в порошкообразном суперфосфате и аммиачной водой, содержащейся в увлажняющей жидкости. Все эти явления придают гранулам необходимую прочность.

Известно, что цеолит содержит в определенном количестве  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ , которые в процессе гранулообразования заполняют поры гранул и придают им более высокую механическую прочность. А свободная фосфорная кислота, содержащаяся в порошкообразном суперфосфате, частично реагирует с минералами кальцита, содержащегося в цеолите и аммиачной водой, содержащейся в увлажняющей жидкости. При этом происходят реакции по следующим уравнениям:



Таким образом, полученный гранулированный суперфосфат обогащается дополнительными питательными элементами, такими как азот, калий и магний. Влияние добавок на физико-химические и механические показатели гранулированного суперфосфата изучали экспериментальными исследованиями, проведенными в лабораторном грануляторе. В барабанный аппарат для увлажнения порошкообразного суперфосфата с помощью форсунок, расположенных в нескольких точках по длине, подавалось связующее вещество состава (масс. %): цеолит-25-38;  $\text{NH}_4\text{OH}$ -14-15;  $\text{H}_2\text{O}$ -47-51. Результаты экспериментальных исследований приведены в табл.1.

Таблица 1. Зависимость физико-химических и механических показателей и состава готового продукта (масс. %) от количества добавки (цеолит-35-38; NH<sub>4</sub>OH-14-15; H<sub>2</sub>O-47-51)

Соотношение суперфосфата и связующей жидкости	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (усв.)	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (своб.)	N	K <sub>2</sub> O	MgO	H <sub>2</sub> O	Δ, МПа	Выход Q, %
1:0,10	18,21	3,52	0,25	0,12	0,14	0,87	0,8	57,6
1:0,15	18,53	2,95	0,44	0,15	0,18	0,93	0,9	58,8
1:0,20	18,85	2,58	0,63	0,18	0,26	1,01	1,0	60,2
1:0,25	19,02	1,75	0,86	0,24	0,30	1,09	1,1	63,7
1:0,30	20,03	0,28	1,56	0,34	0,40	1,12	2,6	84,6
1:0,35	20,26	0,24	1,62	0,37	0,43	1,25	2,7	85,1
1:0,40	20,45	0,18	1,70	0,42	0,45	1,36	2,8	86,2
1:0,45	19,31	0,12	1,73	0,46	0,48	1,39	1,2	65,4
1:0,50	18,75	0,10	1,75	0,50	0,52	1,45	1,0	58,5

Как следует из таблицы, наиболее высокая прочность гранул достигается при соотношении порошкообразного суперфосфата и связующего вещества 1 : (0,30-0,40). При этом расход известняка полностью исключается, а кислый суперфосфат нейтрализуется аммиачной водой, входящей в состав увлажняющей жидкости, а также частично нейтрализуется минералами кальцита, входящего в состав цеолита, капсулирование же гранул, пленкообразующим полимерным материалом придает минеральным удобрениям пролонгированное действие.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Келбалиев Г.И. Механизм уплотнения упругосвязанных частиц в процессе гранулирования порошкообразных материалов // Теоретич. осн. хим. техн., 1992, т 26, с. 750-754.
2. Rüstəmov Y.İ., Səmədov M.M. Karboksimetilsellülozanın alınması üsulu. Azərbaycan respublikasının patenti. AZ 960010, C08B11/12. 2004.
3. Келбалиев Г.И., Самедли А.М., Самедов М.М., Касимова Р.К. Исследования процесса гранулирования порошкообразных материалов и влияния интенсифицирующих добавок на прочность суперфосфатных гранул // Азерб. хим. журнал, 2012, №1, с. 21-27.

### TSİKLİK ASETAL ƏVƏZLİ TSİKLOPROPİL VİNİL EFİRLƏRİNİN SİNTEZİ VƏ POLİMERLƏŞMƏSİ

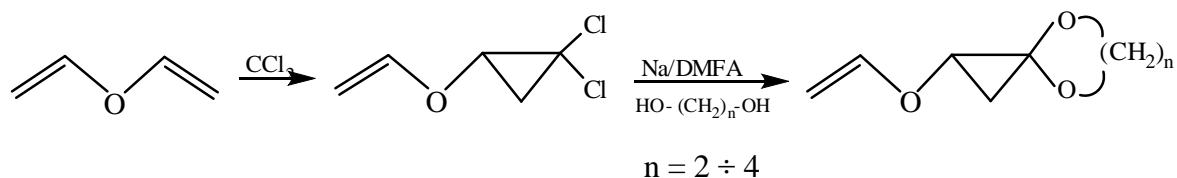
**Qarayeva Ş.H.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
musa.mustafayev.1962@mail.ru*

Vinil monomerlərindən fərqli olaraq vinil efirləri radikal polimerləşmə reaksiyalarında aktiv iştirak etmirlər. Polimerləşmə nəticəsində alınan polimerlərin molekul kütlələri (MK) aşağı, polimerləşmə prosesi isə uzun müddətli olur. Homopolimerləşmədən fərqli olaraq vinil efirləri birgəpolimerləşmə reaksiyalarında fəal iştirak edirlər və nəticədə çox əhəmiyyətli birgəpolimerlər alınır. Vinil efirləri bir qayda olaraq kation polimerləşmə reaksiyalarında çox fəaldırlar. Bu

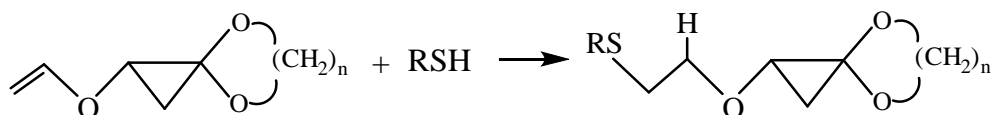
bilavasitə vinil efirlərinin quruluşundan asılı olur. Vinil efirlərində ikiqat rabitənin yanına müxtəlif təbiətli funksional qruplar saxlayan alkoksi- və ya tsikloalkoksi- qruplar daxil etməklə onların radikal polimerləşmə reaksiyalarında reaksiyaya girmə qabiliyyətlərini dəyişdirmək mümkün olur. Bu məqsədlə təqdim olunan işdə tsiklopropan həlqəsində tsiklik asetal qrupları saxlayan vinil efirləri sintez edilmiş və onların radikal reaksiyalarında iştirakı və alınan məhsulların quruluş və xassələri, həmçinin polimerləşməsi tədqiq olunmuşdur.

İlkin monomerlərin sintezi aşağıdakı reaksiya sxemi üzrə aparılmışdır:



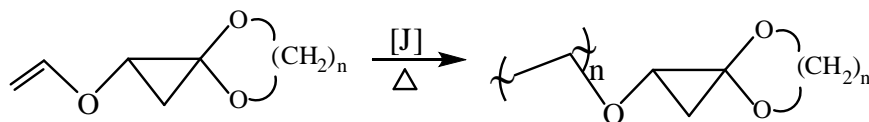
Reaksiya sxemindən görüldüyü kimi vinikoksi əvəzli tsiklopropil asetallar müvafiq hem-dixlor tsiklopropil törəmələrindən NaH iştirakında müvafiq diolların təsirindən alınır, reaksiya DMF məhlulunda aparılır.

Alınan birləşmələrə radikal inisiyatorlar iştirakında tiollarla təsir etdikdə (polimerləşmə prosesinin model reaksiyası kimi) reaksiya yalnız vinil qrupundan gedir və nəticədə monoaddukt alınır:



Tədqiqatların nəticələri göstərdi ki, asetal qrupundakı metilen qruplarının miqdarından asılı olmayaraq, birləşmə reaksiyası yalnız ikiqat rabitədən gedir və reaksiya məhsullarının çıxımı demək olar ki, miqdarı olur.

Model reaksiyaların nəticələrinə əsasən guman etmək olardı ki, radikal polimerləşmə zamanı proses yalnız vinil qrupunun açılması ilə getməlidir. Həqiqətən də radikal inisiyatorlar iştirakında sintez olunmuş monomerlərin polimerləşməsi zamanı ancaq ikiqat rabitənin qırılması müşahidə olunur.



Müəyyən edilmişdir ki, alınan polimerlərin MK-ri polimerləşmə müddətindən və temperaturdan asılıdır. Bu dəyişən parametrlərin artması alınan polimerlərin MK-nin artmasına səbəb olur. Sintez edilmiş monomerlərin, model reaksiyaları nəticəsində alınmış adduktların və polimerlərin quruluşları spektroskopiya və kimyəvi analiz üsulları ilə öyrənilmişdir.

## ПОЛИ-N-(ФЕНИЛЭТИЛ)-АЛКИЛАМИДЫ В КАЧЕСТВЕ КЛЕЕВ И ПОКРЫТИЙ

**Мамедалиев Г.А., Мамедова Э.С., Гусейнова А.Э., Зейналов Н.А., Салаева З.Ч.**

*Акционерное общество «Научно-исследовательский и производственный центр Олефин», AZ 1025, ул. Н.Рафиева 29, г. Баку, Азербайджан  
e-mail: olefin-merkez@mail.ru*

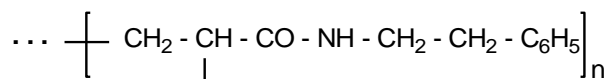
Известны полимеры и сополимеры, которые обладают ценными свойствами и могут быть использованы в нефтедобыче, в качестве присадок для различных нефтепродуктов, при очистке сточных вод, при производстве бумаги, косметических препаратов, в текстильной промышленности и т.д. Применение N-замещенных полиамидов в качестве клеев представляется перспективным, в первую очередь благодаря наличию N-замещения,

придающего полимерам гидрофобность, в отличие от индивидуальных полиамидных полимеров с незамещенной амидной группой, большинство из которых неустойчиво к действию влаги.

Полимеризация N-замещенных (мет)акриламидов проводилась при различных температурах в присутствии инициаторов радикальной полимеризации – пероксида бензоила (ПБ) или азобисизобутиронитрила (АБН) ~ 0,5 – 2,5% мас. Установлено, что процесс полимеризации имеет ярко выраженный автокаталитический характер с возрастанием скорости реакции, начиная с самой ранней стадии превращения. Предельные глубины превращения возрастают с увеличением температуры. Так, если при 50<sup>0</sup>С глубина превращения составляет – 40%, то при 60<sup>0</sup>С и 70<sup>0</sup>С соответственно составляет 65 и 95%.

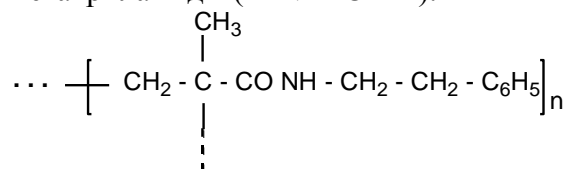
Полимеризацией N-(фенилэтил)-акрил- и метакриламидов получены:

- поли- N-(фенилэтил)-акриламиды (n- N -ФЭАА)



где n = 73-86

- поли- N-(фенилэтил)-метакриламиды (n- N -ФЭМА):



где n = 62-73

Полимеры, полученные на основе N-замещенных (мет)акриламидов являются полупродуктами при получении на их основе коагулянтов, покрытий, клеев, текстильных веществ, ионообменных смол, покрытий, водорастворимых пленок, фотографических эмульсий и т.д.

Некоторые свойства полученных полимеров представлены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые характеристики поли- N-ФЭАА, поли- N-ФЭМА, поли-N-ДДАА

Полимеры*	Мол. масса по $[\eta] \times 10^4$	n	$[\eta]$	Температура плавления T <sup>0</sup> С	Потеря массы при 200 <sup>0</sup> С (%) ДТА
-поли-N-ФЭАА	1,5-1,6	73-86	0,32	70-75	4-5
-поли-N-ФЭМА	1,3-1,4	62-73	0,30	65-70	4-5
-поли-N-ДДАА	1,9-2,1	63-68	0,37	80-84	3-4

\* поли- N-(фенилэтил)-акриламиды – n-N-ФЭАА  
 поли- N-(фенилэтил)-метакриламиды (n- N -ФЭМА)  
 поли-N-(додецил)акриламид (n- N -ДДАА)

В последние годы широко используются водорастворимые (СО) полимеры на основе азотсодержащих метакриловых мономеров (АММ) и применяются в качестве клеев, покрытий, флокулянтов при очистке сточных вод, в нефтедобыче, при производстве бумаги, косметических препаратов, в текстильной и других отраслях промышленности.

Водные дисперсии полимеров применяют в качестве клеев, покрытий и пропитывающих составов, а получают эмульсионной сополимеризацией функциональных



мономеров акрилового и метакрилового ряда. Покрытия из этой дисперсии не изменяются после 30-дневного пребывания в 5-%-ном водном растворе серной кислоты или щелочи.

На рис. 1-2 представлены ДТА и ТГА кривые мономеров: N-(фенилэтил)-акриламид и N-(фенилэтил)-метакриламид. Полученные полимеры относятся к термостойким соединениям. По данным ДТА потеря массы при 200<sup>0</sup>С составляет 4,0 и 2,0 для полимеров N-(фенилэтил)-акриламида и N-(фенилэтил)-метакриламида соответственно.

Сополимеры, содержащие N-алкоксиметиламида α, β-ненасыщенной монокарбоновой кислоты, используют для производства липких, декоративных пленок и изоляционных лент. Продукты сополимеризации N-(алкил)-метакриламидов, N<sub>1</sub>N-(диалкил)акриламидов применяются в качестве кровезаменителей для связывания биологически активных веществ мембран и наполнителей хроматографических колонок.

Синтезированные N-(фенилэтил)-амиды (N-ФЭА) акриловой и метакриловой кислот также применялись в качестве антистарителей вулканизаторов синтетических каучуков, в частности протекторных резин. Известно, что в качестве антистарителей – антиозонантов применяются N<sub>1</sub>N-замещенные фенилендиамиды. Поэтому, по аналогии с известными, полученные N-замещенные амиды можно отнести к антистарителям именно такого типа действия. Механизм действия антиозонантов во многом все еще не ясен, однако существует мнение, что они, являясь более реакционно-способными, чем каучуки и резины, образуют плотный защитный слой. Однако, как показали результаты испытаний в некоторых случаях при применении N-замещенных амидов увеличивалась термостойкость резин, т.е. можно считать, что N-(фенилэтил)-амиды карбоновых кислот обладают в какой-то степени и антиоксидантными свойствами.

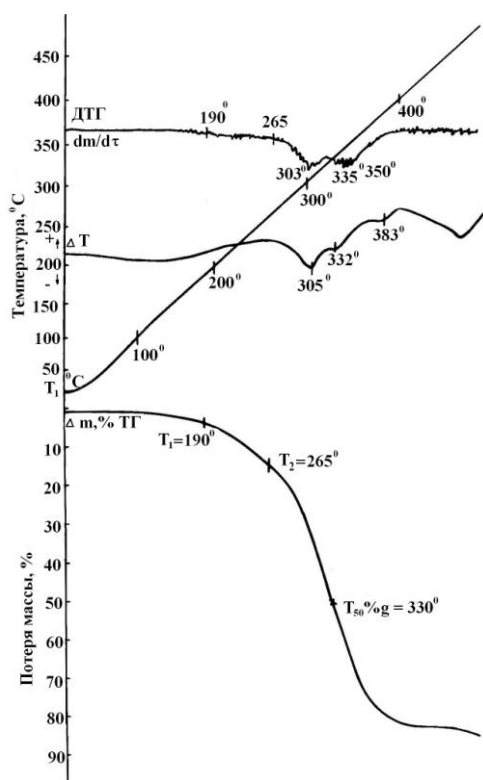


Рис.1. ДТА-N-(фенилэтил)-акриламида

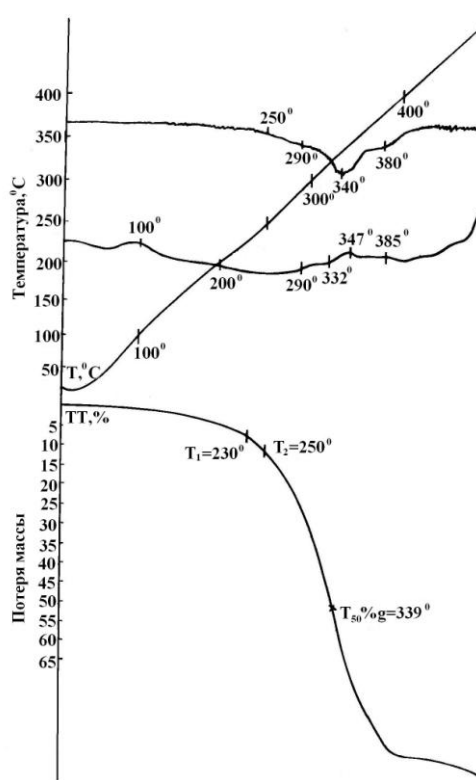


Рис.2 ДТА - N-(фенилэтил)-метакриламида

Далее была сделана попытка использовать полученные N-(фенилэтил)-амиды в качестве ингибиторов коррозии. Известно, что в качестве ингибиторов часто применяются N-замещенные соединения аминного типа, которые образуют с перекисным радикалом, являющимся основным источником протекания коррозии, малоактивный радикал, не способный энергично продолжить цепь.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ПРИМЕНЕНИЕ ОТВЕРЖДЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ НА ОСНОВЕ ОКИСИ ПРОПИЛЕНА СО СТИРОЛОМ

Мамедова Э.С., Салаева З.Ч., Зейналов Н.А., Гусейнова А.Э., Мамедалиев Г.А.

Акционерное общество «Научно-исследовательский и производственный центр  
Олефин», AZ 1025, ул. Н.Рафиева 29, г. Баку, Азербайджан  
e-mail: olefin-merkez@mail.ru

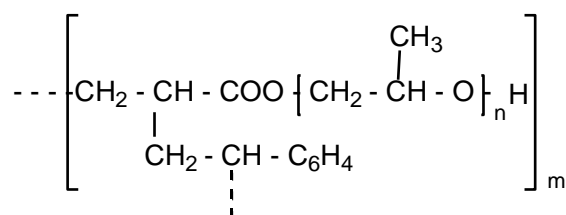
Весьма перспективным процессом является новый процесс, основанный на катионной полимеризации окиси алкиленов в присутствии агентов передачи цепи (непредельных кислот, ангидридов этих кислот, спиртов, эфиров и др.), протекающий при более низких температурах без выделения побочных продуктов.

Целью настоящей работы было исследовать возможность применения отвержденных насыщенных полиэфиров в качестве основы клеев или для модификации известных промышленных клеев. Полученные соединения были испытаны на адгезионную и когезионную прочность к различным материалам.

Объектами исследования являлись сополимеры стирола с ненасыщенными олигоэфирами, полученные катионной полимеризацией окиси пропилена (ОП), в присутствии агента передачи цепи (АПП) (акриловой или метакриловой кислоты).

Для сополимеризации использовали моноаллилатолигооксипропиленгликоли (ОПА) с молекулярными массами 600, 1500 и 3000 при соотношении компонентов ОПА: СТ=100:70 и 100:50. Они представляют собой в зависимости от молекулярной массы ОПА прозрачные вязкие или сильновязкие липкие жидкости светло-желтого цвета, хорошо растворимые в органических растворителях.

Условно структуру полиэфира ОПА-СТ можно представить следующей схемой:



где  $n=9-85$ ,  $m=5-20$

Благодаря наличию ОН-группы насыщенные полиэфиры отверждаются полиизоцианатом (ПИЦ) марки Б (содержание NCO-групп 29,1%; ТУ-111-03-29 или 20% раствора «Лейконата»). Для получения пленок сополимеры предварительно растворяются в кислоте (1:1) и после этого смешивают с отвердителем (на 100 мас. частей полиэфира ~20-25 мас.ч. ПИЦа). Полученный раствор наносят на испытываемую поверхность – фторопласт или стекло и выдерживают 24 часа при комнатной температуре или же при температуре 90 °С в течение 90 минут для полного отверждения.

Адгезионные свойства стекложгута при разном составе покрытия изучали на модельных образцах (цилиндрические пробки и Н-методом по ГОСТ 14863-69). Статическим методом испытания образцов производилось на динамометре типа РМИ-250. Образец помещали между плитами, которые сближались и производили сжатие испытываемого образца (пробки).

Целью исследования была возможность замены дефицитного связующего поливинилацетатной дисперсии на синтетические полимеры с сохранением всех требуемых свойств нетканого материала. Интерес представляло исследование прочности связи стекложгута с резиной определенной марки, т.е. на основе СКБ, СКИ-3.

Клеевая композиция представляла собой 25%-ный раствор насыщенного полиэфира в толуоле; где ОПА-25 (мол.масса ~ 1200), соотношения ОПА: СТ = 100:70.

Таблица 1. Влияние состава покрытия на адгезию стекложгута к резине

Состав покрытий	Марка стекложгута	Прочность связи методом отслаивания: МПА (кг/см <sup>2</sup> )		Адгезия к резине из СКИ-3 (Н-метод), Н/см		
		120 <sup>0</sup> С	145 <sup>0</sup> С	205 <sup>0</sup> С	100 <sup>0</sup> С	120 <sup>0</sup> С
СКД -СФ-280	БС634х1х3х10	—	—	3,8	3,1	1,2
СКД+СФ-280+ +полипропилен	—	12,9/129	5,6/56	4,8	4,1	2,4
ОПА+СТ+ПИЦ* клеевая композиция	—	16,6/166	10,0/100	8,5	8,0	6,5

\*композиция: ОПН-25 (100 мас) + 70,0 мас.ч.ст + 9,8 м.ч. 20% р-ра «Лейконата»

Наилучшие адгезионные свойства стекложгута с резиной наблюдаются у образцов с клеем на основе (ОПА + СТ + отв.).

Оптимальной концентрацией отвердителя «Лейконата» является 9,8% на 100 г полимера (ОПА-25+СТ, 100:70). При этой концентрации адгезия достигает максимального значения (8,5 н/см). Стекложгут, промазанный клеевой композицией (ОПА-25+СТ)+отв., имеет хорошие адгезионные свойства с резиной на основе СК 5, СКИ-3, что дает возможность применять его для армирования различных резинотехнических изделий.

Таблица 2. Влияние концентрации отвердителя на прочность стекложгута с резиной

	Марка стекложгута	Количество 20%-го раствора «Лейконата» г(%)	Адгезия к резине из СКИ-3 (Н-метод) Н/см
1	БС364х1х3х10	14/3,5	7,0
2	—	9,8/2,5	8,5
3	—	7,0/1,75	6,5
4	—	4,2/1,05	4,2

Клеевая композиция: 100 м.ч. (ОПА-25+СТ) + отвердитель – «Лейконат»

## V BÖLMƏ

### POLİMER KOMPOZİSİYA MATERİALLARI, NANOKOMPOZİTLƏR

#### FENOLFORMALDEHİD QATRANININ ÜZVİ VƏ SİLİSİUMÜZVİ EPOKSİBİRLƏŞMƏLƏRLƏ MODİFİKASİYASI

<sup>1</sup>Mustafazadə C.M., <sup>2</sup>Əliyeva S.Y., <sup>3</sup>Seyidova Ə.N., <sup>3</sup>Mustafayev M.M.

<sup>1</sup> Gəncə Dövlət Universiteti, Gəncə ş., Azərbaycan

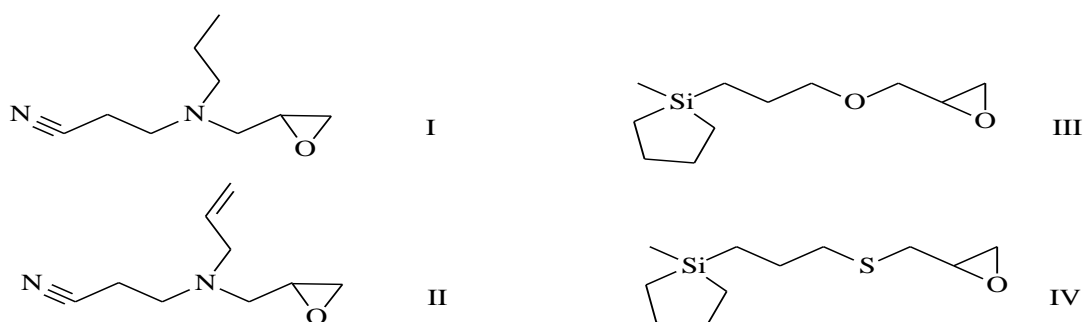
<sup>2</sup> Sumqayıt Dövlət Texniki Kolleci, Sumqayıt ş., Azərbaycan

<sup>3</sup> Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan

*musa.mustafayev.1962@mail.ru*

Məlumdur ki, fenolformaldehid qatranı (FFQ) sənaye və texnikanın müxtəlif sahələrində qiymətli texniki-istismar xassələrinə malik olan örtüklərin alınmasında geniş tətbiq olunur. Lakin bu qatranın inkaredilməz keyfiyyətləri ilə yanaşı bir sıra qüsurları da vardır ki, bu da son nəticədə qatranın istifadə sahəsini qismən də olsa məhdudlaşdırır. FFQ-nin çatışmazlıqlarına adgeziya möhkəmliyinin və dielektrik nüfuzetməsinin aşağı olması, kövrəkliyi və s. aid edilə bilər.

Qeyd edilən nöqsanların aradan qaldırılması məqsədi ilə FFQ-nin sintez etdiyimiz aşağıdakı üzvi və silisiumüzvi epoksibirləşmələrlə laboratoriya şəraitində modifikasiyası prosesi tədqiq edilmişdir:

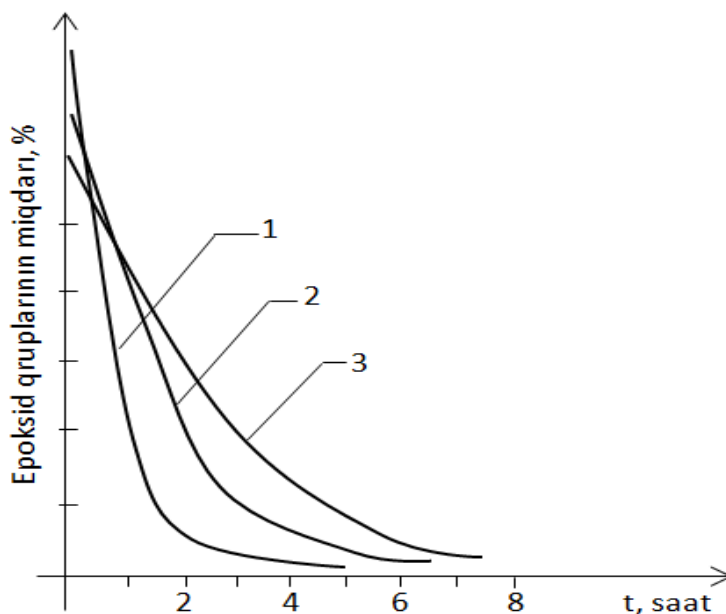


İlk növbədə göstərilən üzvi və silisiumüzvi epoksibirləşmələrin tərkib və quruluşunun modifikasiya olunmuş qatranın bəzi fiziki-mexaniki xassələrinə təsiri öyrənilmişdir.

Modifikasiya olunmuş qatranın xassələrinin əsas etibarlı ilə qatranın modifikatora olan kütlə nisbətindən və bərkimə rejimindən asılı olduğu nəzərə alınaraq, ilk növbədə FFQ-nin yuxarıda göstərilən epoksibirləşmələrə-modifikatorlara olan optimal kütlə nisbəti təyin edilmişdir. Təcrübələr 70 °C temperaturda və zəif qələvi mühitdə (pH = 9.0-9.5) aparılmışdır. Alınan nəticələr şəkil 1-də öz əksini tapmışdır:

Şəkildən görüldüyü kimi, prosesin ilk iki saatında epoksid qrupunun miqdarı sürətlə azalır. Epoksid qrupunun miqdarının ümumi dəyişmə sürəti isə epoksibirləşmənin növündən və tərkibindəki heteroatomun təbiətindən asılıdır. Belə ki, məsələn, FFQ-nin I və II epoksibirləşmələrlə modifikasiyası (3-cü əyri) üçün müvafiq olaraq 7.5 saat zaman tələb olunduğu halda, 3-qlisidiloksipropilmetil-tetrametilensilanla (III) tam modifikasiyası (1-ci əyri) 5 saat müddətində başa çatır. Bu faktı I və II epoksibirləşmələrin molekulunda olan 2-sianetil qrupunun qüvvətli J-effektinin təsiri ilə izah etmək olar. Belə ki, 2-sianetil qrupunun qüvvətli induksiya effektinin təsiri nəticəsində oksiran həlqəsinin açılmasının sürəti kifayət qədər azalır və modifikasiya prosesinin tam başa çatmasına daha çox zaman tələb olunur. Elektromənfililiyi oksigenə nisbətən aşağı olan

kükürdtərkibli epoksibirləşmə ilə modifikasiya prosesinin müddəti isə (2-ci əyri) 6.5 saat təşkil edir.



Şəkil 1. FFQ-nin molekulunda oksigen və kükürd saxlayan epoksisilanlarla 70 °C temperaturda modifikasiya prosesində epoksid qrupunun miqdarının dəyişməsi.

FFQ-nin modifikasiya prosesinin təyin edilmiş optimal şəraiti cədvəl 1-də verilmişdir.

Cədvəl 1. FFQ-nin üzvi və silisiumüzvi epoksibirləşmələrlə modifikasiya prosesinin optimal şəraiti

Birləşmənin №-si	FFQ-nin modifikatora mol nisbəti	Modifikasiya müddəti, saat	Temperatur, °C	Modifikasiya olunmuş qatranın nisbi molekulyar kütləsi
I	2.5 : 0.85	7.5	70	980
II	2.5 : 0.85	7.5	70	960
III	3.0 : 1.0	5.0	70	1080
IV	4.0 : 1.0	6.5	70	1120

Modifikasiya olunmuş qatranın nisbi molekulyar kütləsi naftalində krioskopik üsulla təyin edilmişdir.

Cədvəldən göründüyü kimi III birləşmə daha yüksək modifikasiya xassəsi göstərir. Belə ki, III birləşmə ilə modifikasiya olunan qatranın orta molekulyar kütləsi  $M=1080$ ; bərkimə temperaturu  $t=180$  °C; bərkimə müddəti  $\tau = 3.5$  saat; həll olmayan hissənin miqdarı 99.1 %; adgeziya möhkəmliyi 78.6 kq/sm<sup>2</sup>; elektrik davamlılığı 42.3 kv/mm-dir.

Modifikasiya olunmuş qatranın quruluşunun təyin edilməsi məqsəsilə onların rəqsi spektrləri tədqiq edilmişdir. Belə ki, məsələn, II epoksibirləşmə ilə modifikasiya olunan qatranın İQ-spektrində allil radikalının  $\text{CH}_2=\text{CH}-$  rabitəsinin və sian qrupunun valentlik rəqslərinə məxsus dalğa ədədləri müvafiq olaraq 1645 və 2250  $\text{sm}^{-1}$  olan udma zolaqları müşahidə edilir. Araşdırılan spektrdə həmçinin dalğa ədədi 3350  $\text{sm}^{-1}$  olan udma zolağı vardır ki, bu zolaq da oksiran həlqəsinin açılması nəticəsində əmələ gələn assosiasiya olunmuş hidrosil qrupunu səciyyələndirir. Tədqiq edilən spektrdə oksiran həlqəsi üçün səciyyəvi sayılan dalğa ədədləri 925 və 3025  $\text{sm}^{-1}$  olan udma zolaqları müşahidə edilmir. Modifikasiya olunmuş qatranın tetraxlormetanda durulaşdırılmış məhlulunun (0.001 mol/l) İQ-spektrində dalğa ədədi 3350  $\text{sm}^{-1}$  olan udma zolağı itir, əvəzində ikili hidrosil qrupuna məxsus dalğa ədədi 3625  $\text{sm}^{-1}$  olan ensiz udma zolağı əmələ gəlir.

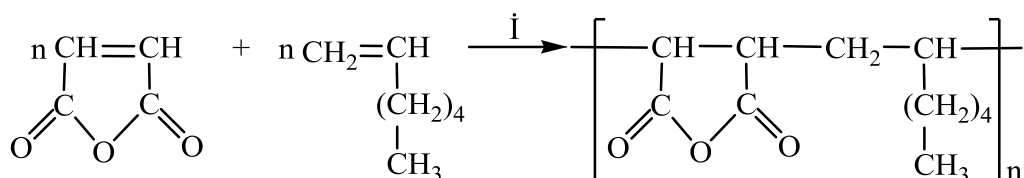
## ANHİDRİD MANQALI MAKROMOLEKULLARIN DOLDURULMUŞ POLİETİLEN ƏSASLI KOMPOZİSİYALARDA APPRET KİMİ İSTİFADƏSİ

**Cəfərov V.C., Musayeva G.H., Mənəfov M.Ə., Allahverdiyeva X.V., Quliyeva G.N.,  
Bektaş S.Ə., Babayeva G.R.**

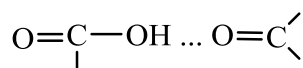
*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş, Azərbaycan  
valeh\_ani@mail.ru*

Yüksək keyfiyyətli doldurulmuş sistemlər sənaye və texnikanın əksər sahələrində geniş tətbiq imkanlarına malikdir. Lakin polietilen qeyri-üzvi doldurucularla çox aşağı dərəcədə uyuşma imkanına malikdir. Matris-doldurucu arasında uyuşmanı artırmaq məqsədi ilə anhidrid manqalı, sopolimerlərin sistemdə appret kimi istifadəsi məqsədəuyğun hesab edilir. Bu məqsədlə MA hepten-1 ilə binar birgə polimer sintez olunmuş və kompozisiyada appret kimi istifadə edilmişdir.

Appretin sintezi: MA-nın hepten-1 ilə sopolimeri inert həlledicidə inisiator iştirakında radikal polimerləşmə yolu ilə, müvafiq həlledicilərə uyğun (benzol və toluol) 78-110<sup>0</sup> C temperatur şəraitdə aparılmışdır. Alınan məqsədli məhsul, təcrübə üçün hazırlanmış və appret kimi istifadə edilmişdir. Çıxım 52-67% təşkil edir.



Sintez olunmuş sopolimerin İQ cizgilərindən aşağıdakı səciyyəvi udulma zolaqları müşahidə edilmişdir. ( $\nu_{\text{C=O}}$ -1770-1850  $\text{sm}^{-1}$ ),  $\nu_{\text{C-O-C}}$ -1190-1224  $\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu_{\text{C-H}}$ -2840-2930  $\text{sm}^{-1}$ ,  $\sigma_{\text{C-H}}$ -1430-1460  $\text{sm}^{-1}$  C=C rabitəsinin donor akseptor qarşılıqlı qrupları arasında yaranan əlaqəni nəzərə alaraq, alınan birgə polimerin stereo müntəzəm quruluşa malik olması ehtimal edilir:



İstifadə olmuş polietilen və mineral doldurucular arasında uyuşmanı təmin etmək məqsədlə, sintez olunmuş birgə polimerdən istifadə edilmiş və bu zaman bəsit və doldurulmuş polietilenin bir sıra fiziki-mexaniki göstəricilərində yaxşılaşma müşahidə edilir.

Doldurucu kimi bentonit gilindən istifadə edilmişdir.

Alınan nəticələrin fiziki-mexaniki xassələri tədqiq olunmuşdur .

Müqayisə məqsədi ilə ilkin xammal aşağı sıxlıqlı polietilen götürülmüş və onun möhkəmlik həddi və nisbi uzanması aşağıda verilmişdir. Bununla yanaşı, matris doldurucu nisbətləri üç tərkibdə götürülmüşdür. İstifadədə olunmuş aşağı sıxlıqlı polietilen (İASPE) və doldurucu arasında nisbətlər aşağıdakı kimidir. İASPE: dol= 60:40; 50:50 və 40:60 çəki% nisbətində (doldurucunun dispersliyi 160 mkm) götürülmüşdür. Götürülmüş kompozisiyalarda appretin miqdarı eyni 3 qr kompozisiyaya əlavə edilmişdir. Vərdənə üsulu ilə kompozisiya hazırlandıqdan və presləndikdən sonra xüsusi standart formalara salınaraq möhkəmlik həddi və nisbi uzanma və s. xassələri təyin edilmişdir. ASPE  $\sigma=12,4$  MPa,  $\epsilon=110\%$  təyin edilmişdir. Doldurucunun 40% miqdarında  $\sigma=12,9$  MPa,  $\epsilon=42\%$  ; doldurucunun miqdarı 60% olduqda  $\sigma=13,2$  MPa,  $\epsilon=27\%$ ; lakin doldurucunun kompozisiyada miqdarı 60 çəki %-dək qaldırıldıqda  $\sigma=14,6$  MPa,  $\epsilon=20\%$  qiymətlərini alır. Götürülmüş sistemdə doldurucunun miqdarı 60 çəki %-dən artıq götürüldükdə nümunədə tədricən kövrəklik xassəsi baş verir. Buna görə doldurucunun kompozisiyada maksimal həddi 60 çəki % miqdarında saxlanılmışdır.

Beləliklə, ASPE və bentonit gili əsasında doldurulmuş sistemdə anhidrid manqalı polimerinin appret kimi istifadəsi zamanı daha yüksək möhkəmliyə malik kompozisiyalar alınmışdır.

Aparılan tədqiqat iqtisadi və ekoloji cəhətdən əlverişli hesab edilir. Alınan kompozitlərin sənayenin müvafiq sahələrində təyinatı üzrə polimer materiallarının hazırlanmasında istifadə edilməsi tövsiyə edilir.

## AŞAĞI SIXLIQLI POLIETİLEN VƏ VEZUVİAN YERLİ TƏBİİ SÜXURU ƏSASINDA DOLDURULMUŞ SİSTEMLƏR

**Cəfərov V.C., Babayeva G.R., Mənəfov M.Ə., İsmayılov İ.Ə.,  
Salahova S.Ə., Kərimova N.N.**

*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş, Azərbaycan  
valeh\_ani@mail.ru*

Elmi-texniki tərəqqinin müasir dövründə mühüm problemlərin başlıcası ekoloji balansın saxlanılması və təbii sərvətlərin qorunmasıdır. Belə problemlərdən biri ekoloji balansın sənaye və məişət tullantıları ilə çirklənməsidir. Sivilizasiyanın yaratdığı ekoloji təhlükə kimya sənayesi müəssisələrinin daim çoxalması ilə bağlıdır. Bu baxımdan ətrafa atılan yan məhsullar və tullantıların bir çoxu ekoloji gərginlik yaratdığından, onların utilləşdirilməsi dövrün aktual problemlərindəndir. Sənayenin, o cümlədən neft-kimya istehsalat tullantılarının utilləşdirilməsi, eləcə də zərərsizləşdirilməsi, yaxud təkrar emala qaytarılması yollarının müəyyənləşdirilməsi sahəsində aparılan tədqiqat işləri məqsədyönlüdür.

Təqdim olunan tədqiqat işində aşağı sıxlıqlı polietilen və onun tullantıları matris kimi, doldurucu kimi isə təbii mineral süxur vezuviandan istifadə olunmuş, müxtəlif nisbətlərdə kompozisiyalar hazırlanmış və onların bir sıra fiziki-mexaniki göstəriciləri təyin olunmuşdur. Polimer kompozisiyalarının optimal emal şəraiti və komponentlərin çəki (%) miqdarını dəyişməklə nümunələr alınmış və göstəriciləri tapılmışdır. Alınmış nəticələr aşağıdakı kimi qiymətlərə malikdir.

İlkin xammal işlənmiş aşağı sıxlıqlı polietilen (İASPE)-yə 30, 40, 60, 70, 75, 80%-dək vezuvian süxurunu doldurucu kimi əlavə etdikdə;

PE	100	$\sigma=11.3\text{MPa}$ ,	$\varepsilon=126\%$ ;
PE:Vezuvian=	70:30	$\sigma=10.6\text{MPa}$	$\varepsilon=57\%$
PE:Vezuvian=	60:40	$\sigma=11.9\text{MPa}$	$\varepsilon=50\%$
PE:Vezuvian=	40:60	$\sigma=13.9\text{MPa}$	$\varepsilon=36\%$
PE:Vezuvian=	30:70	$\sigma=14.3\text{MPa}$	$\varepsilon=32\%$
PE:Vezuvian=	25:75	$\sigma=15.0\text{MPa}$	$\varepsilon=24\%$
PE:Vezuvian=	20:80	$\sigma=15.8\text{MPa}$	$\varepsilon=21\%$

qiymətlərini alır.

Göründüyü, kimi ilkin xammalın qırılma gərginliyi 11.3 MPa-dan doldurucunun hətta 80% miqdarında da qanunauyğun olaraq ( $\sigma=15.8\text{MPa}$ )-dək artır, nisbi uzanma isə  $\varepsilon=126\%$ -dən 24%-dək azalır.

Alınan kompozisiyaların xassələrinin fiziki-mexaniki analizindən göründüyü kimi, dartılma zamanı qırılma qüvvəsi ASPE üçün nəzərdə tutulduğu kimi doldurucu iştirakında yüksək qiymət alır.

Beləliklə, alınmış kompozisiyaların texniki məqsədlər üçün sənayenin müxtəlif sahələrində təyinatı üzrə istifadəsi tövsiyə olunur.

# HƏLL OLAN VƏ ƏRİYƏ BİLƏN ELEKTRİKKEÇİRİCİ OLİQOMETİLANİLİNİN NANOKOMPOZİSİYALARININ ALINMASI

Məmmədov B.Ə. , Rzayev R.S., İsmayılova Ç.H., Əliyeva D.N.  
AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
ipoma@science.az

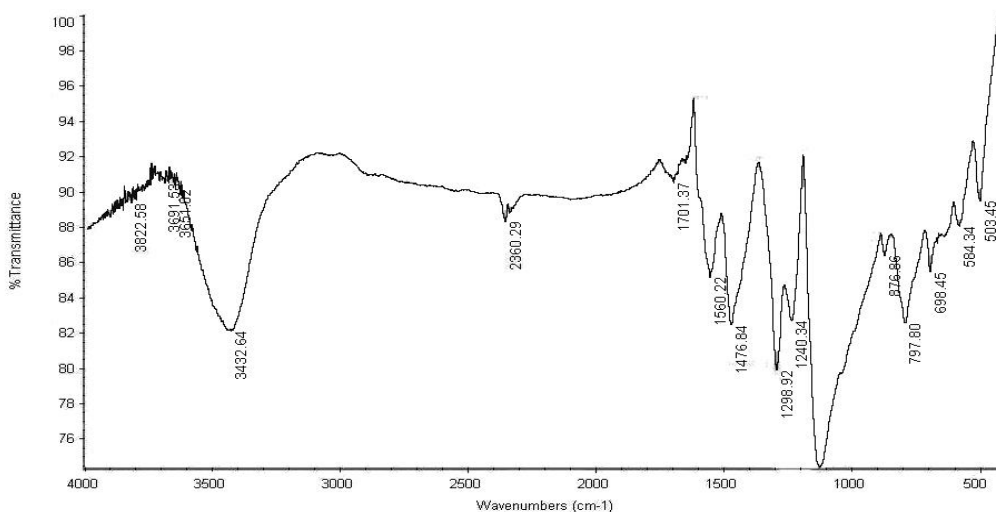
Nanokompozisiyalar nano ölçülərdə olan yeni komponentlərdən istifadə edilməsi imkanlarına görə geniş tətbiq sahələrinə malikdir.

Təbiətən elektrikkeçirici polimerlər maraqlı elektrik, oksidləşmə - reduksiya və digər istismar xassələrinə görə tədqiqatçıların diqqətini özünə cəlb edir. Anilin və onun törəmələri əsasında alınan oliqomer və polimerlər, həmçinin onların kompozisiyaları elektrikkeçirici polimerlər sırasına aid edilir. Bu polimerlər yaxşı stabilliyə, sintezinin asan olmasına, arzuolunan keçiricilik qabiliyyətinə və elektronika üçün fəvqəladə göstəricilərə malik olduğuna görə diqqəti cəlb edən materiallardır. Bu səbəbdən onlar elektromaqnitlər, akkumulyator və batareyalar hazırlanmasında, fazalar arasında mühafizəedici, katalizator, kimyəvi sensor kimi, biokimyəvi qurğular, korroziyadan mühafizəedici örtüklər və mikrodalğalı uducular yaradılmasında istifadə oluna bilər [1,2].

Oliqmetilanilin nanokompozisiyalarının alınması üçün matris polimeri stiroil və malein anhidridinin radikal polimerləşməsi yolu ilə (St: MA =1.0 : 1.0 mol, inisiator benzoil peroksidi) alternativ quruluşlu polistiroil–alt–maleinanhidridi (PSMA) birgəpolimeri və onun hidrolizi ilə polistiroil malein turşusu ( PSMT) alınmışdır [3-5].

OMA-nın nanokolloidal sintezi, oksidləşdirici– APS, legirləşdirici– HCl (37% li) və faza stabilləşdiricisi – hidrolizdən alınmış PSMT iştirakı ilə azot qazının və ultrasəs dalğalarının təsiri altında həyata keçirilir. 0.5q PSMT destillə suyunda həll edildikdən sonra 0.2 ml iki dəfə vakuum şəraitində distillə olunmuş metilanilin əlavə edilir, sonra damcı-damcı HCl (1.5 M) verməklə, məhlulun pH-ı 3 intervalına endirilir və 0.6 q APS, 50 ml distillə suyunda həll edilərək, hər iki məhlul buz hamamının köməyi ilə 273÷277K–y kimi soyuduldu. Hər iki məhlul uçboğazlı şüşə kolbaya (azot qazı, ultrasəs qarışdırıcı və damcı qıfı ilə təchiz olunmuş) yerləşdirilir və oksigen qazını mühitdən çıxartmaq üçün 20 dəq. müddətində intensiv şəkildə azot qazı üfürülür. APS damcı-damcı 1 saat müddətində ultrasəs dalğalarının altında (40 Hs və100 vat) anilin olan məhlula verilir. Məhlul həmin şəraitdə 6 saat qarışdırılır. Bu müddətdən sonra alınan tutqun yaşıl rəngli çöküntü filtrasiyadan sonra bir neçə dəfə distillə suyu və metanol ilə yuyulur. Reaksiya məhsulu 24 saat müddətində 313K– də vakuum şkafinda qurudulur.

Şəkil 1- də OMA–PSMT nanokompozisiyasının İQ spektri verilmişdir:

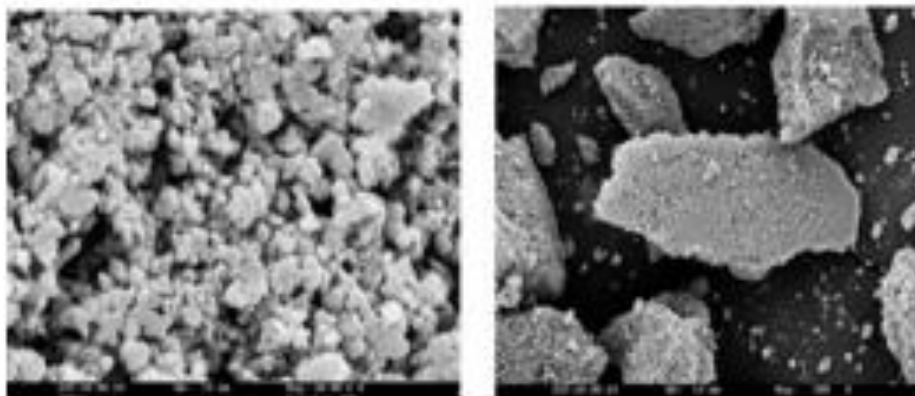


Şəkil 1. OMA–PSMT nanokompozisiyalarının İQ spektri.



Spektrdə 3432  $\text{sm}^{-1}$  –də olan zolaq N–H rabitəsinin valent rəqsinə, 3000  $\text{sm}^{-1}$  –də olan zolaq benzol halqasında C–H rabitəsinin valent rəqsinə, 1701  $\text{sm}^{-1}$  –də olan zolaq turşu qrupunda C=O rabitəsinə, 1550–1600  $\text{sm}^{-1}$  –də qeydə alınan udma zolaqları N–H rabitəsinin deformasiya rəqsinə, 1476 və 1560  $\text{sm}^{-1}$  –də olan zolaqlar C=C rabitəsinin ardıcılıqla benzol və xinoid quruluşlarının valent rəqslərinə, 1120 –1298  $\text{sm}^{-1}$  intervallarında meydana çıxan zolaqlar N=Q=N rabitələrinin rəqslərinə aiddir (Q xinoid halqası). 503 – 870  $\text{sm}^{-1}$  tezlik intervallarında meydana çıxan zolaqlar C–H rabitəsinin qeyri –müstəvi deformasiya rəqslərinə aiddir.

Sintez olunmuş OMA-nın SEM görüntüləri şəkil 2-də verilmişdir.



Şəkil 2. Sintez olunmuş OMA-nın SEM görüntüləri (1000 KX və 50000- KX)

Cədvəl 1–də kompozisiyanı təşkil edən komponentlərin kütləsi və nanokompozisiyanın elektrik keçiriciliyi göstərilmişdir. OMA-nın və matris polimer qarışığında PSMT-nin miqdarının artırılması ilə, plyonkada nanokompozisiyanın elektrik keçiriciliyi yüksəlir. PS–nin miqdarının artırılması nəticəsində isə alınmış plyonkanın həm elekterik keçiriciliyi, həm də yumşaqlığı azalır.

Cədvəl 1. OMA-PSMT-PS kompozisiyalarının elektrik keçiriciliyi

№	HCl ilə legirlənmiş OMA(qr.)	PSMT (qr.)	PS, (qr.)	Elektrik keçiriciliyi, S/sm
1	0.5	0.5	0.75	0.15
2	0.5	0.5	0.5	0.30
3	0.75	0.5	0.5	0.62
4	1.0	0.5	0.5	0.95
5	1.0	0.75	0.25	2.25
6	0.9	0.75	0	2.38
7	1.0	0	0.75	1.15

OMA-nın miqdarının artması ilə kompozisiyanın elektrik keçiriciliyinin yüksəlməsinin səbəbi daha aydındır; OMA keçiriciliyi yaradan əsas komponentdir. PSMT-nin miqdarının yüksəlməsi ilə plyonkanın elekterik keçiriciliyinin artması isə belə izah edilə bilər ki, birgə polimer xarici legirləşdirici rolunu da oynayır, yəni PSMT birgə polimeri turşu qrupu saxladığı üçün legirləşdiricisi təsir göstərə bilər. Həmçinin, sintez olunmuş OMA–PSMT kompozisiyalarının elektrik keçiriciliyinin OMA–PSMT–PS kompozisiyalarının müvafiq parametri ilə müqayisəsi göstərir ki, PSMT birgə polimerinin quruluşunda karboksil qruplarının iştirak etməsi, xarici legirləşdirici kimi OMA–nın elekterik keçiriciliyini yüksəldir.

Alınan PSMT–OMA nanokompozisiyalarının elektrik keçiriciliyi 0.15÷2.38 S/cm səviyyəsindədir. Müəyyən edilmişdir ki, PSMT-OMA ərimə və həllolma xassələrinə malikdir. Həmçinin alınan polimerlərin və kompozisiyaların quruluş xarakteristikaları  $H^1$  NMR və FTİR spektroskopiyaların köməyi ilə müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, nanokompozisiyalarda oliqometianilin quruluşunun və nanoölçülərdə hissəciklərinin formalaşmasına, həmçinin onun elektrik keçiriciliyinin qiymətlərinə matris polimerlərinin quruluşu və funksional qrupların təbiəti kəskin şəkildə təsir edir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Pud A., Ogurtsov N., Korzhenko A., Shapoval Q. / Prog. Polym. Sci. 2003, V. 28, p. 1701-1758.
2. Valipour A.Ya., Modhaddam P.N., Mamedov B.A. Life Sci. J. 2012, V. 9, N 4, p. 409-421.
3. Detsri E. and Dubas S.T./Journal of Metals, Materials and Minerals 2009, V.19, №1, p.39–44.
4. Kulkarni M., Ameen M./Chemistry and chemical technology 2011, V. 5, №1, p.55-58.
5. Mo Z.L., Zhao Z.L., Chen H. et. all. /Carbohydr. Polym., 2009, V.75, p. 660-664.

## PVX-NİN BENTONİT (SEOLİT) ƏSASINDA HAZIRLANMIŞ POLİMER KOMPOZİSİYASI

<sup>1</sup>İsmayilov İ.Ə., <sup>1</sup>Fəttayeva C.İ., <sup>2</sup>Ramazanov Q.Ə., <sup>1</sup>Quliyev A.M.

<sup>1</sup>AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan

<sup>2</sup>Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan

E-mail: abasgulu@yandex.ru

Müasir texnikanın inkişafı ilə əlaqədar olaraq, polimer və polimer kompozit materiallara tələbat getdikcə artır. Polimer materiallar, demək olar ki, texnikanın bütün sahələrində və məişətdə geniş miqyasda istifadə olunur və onların texniki göstəricilərinin və keyfiyyətinin yaxşılaşdırılması daim tədqiqatçıların diqqət mərkəzində olmaqla aktualdır.

Polimer və polimer kompozit materiallar bilavasitə istifadə sahəsindən asılı olaraq, ilkin polimer matrisin tərkibinə müxtəlif əlavələr, stabilizator və mineral doldurucular daxil etməklə fiziki-mexaniki göstəriciləri yaxşılaşır. Bu sahədə prosesin həllinə bilavasitə iki istiqamətdə yanaşılması mühüm əhəmiyyət daşıyır. Birincisi, əsasən, yerli mineral ehtiyatlardan səmərəli istifadə etməklə, iqtisadi cəhətdən əlverişli olan materialların hazırlanması, ikincisi, daha yüksək möhkəmliyə malik polimer kompozit materialların hazırlanması.

Təqdim olunan məruzə PVX əsasında kompozit materialların hazırlanması və onun möhkəmliyinin artırılması üçün yüksək dərəcədə dispersliyə malik doldurucunun seçilməsinə və sınaqdan keçirilməsinə həsr edilmişdir. Bu məqsədlə respublika ərazisində olan mineral ehtiyatlardan bentonit və seoliddən 30-50 mkm ölçüdə fraksiya hazırlanaraq istifadə edilmişdir. Kompozisiyanın hazırlanmasında doldurucunun hissəciklərinin ölçüsü 30-50 mkm olmaqla, 10-25% miqdarında götürülmüş və əldə edilmiş nəticələr müqayisə edilmişdir. Aparılmış tədqiqatların nəticəsindən məlum olmuşdur ki, doldurucunun miqdarı 20%-dən yuxarı olduqda alınmış kompozisiyada qismən kövrəklik başlayır.

Kompozisiyada bentonitin kütlə payı 10-15% arasında olduqda möhkəmlik həddi 14, 10 MPa, nisbi uzanma 162%, seolit götürüldükdə isə möhkəmlik həddi 9,50 MPa, nisbi uzanma isə 398% arasında dəyişir. Nəzərə almaq lazımdır ki, PVX doldurucusuz emal etdikdə möhkəmlik

həddi 8,80 MPa, nisbi uzanma isə 400% çox olur.

Möhkəmlik həddinin artması onunla izah olunur ki, hissəciklərin ölçüsü doldurucunun PVX paylanıb uyuşması asanlıqla baş verir və doldurucu ilə PVX arasında möhkəm rabitə yaranır. Hissəciklərin ölçüləri artdıqca doldurucu PVX-da “lokal” formada paylanır və dartma maşınında sınaqdan keçirilən zaman doldurucu tam paylanmadığından tez qırılma baş verir, möhkəmlik həddi azalır. Beləliklə, aşağı disperslik dərəcəsinə malik doldurucudan (30-50 mkm) istifadə etməklə, təcrübi yolla tapılmışdır ki, PVX ilə hazırlanan kompozisiya materialları əlverişli üsül hesab oluna bilər.

## СВОЙСТВА МОДИФИЦИРОВАННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ СМЕСЕЙ

**Гусейнова З.Н., Кахраманов Н.Т., Мамедов Б.А.**

*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан  
e-mail:najaf1946@rambler.ru*

Главной проблемой при получении смесей из конструкционных термопластов является достижение достаточной «совместимости», поскольку большинство из полимерных смесей являются термодинамически несовместимыми полимерами. Поэтому, необходимым условием является регулирование межмолекулярного взаимодействия на границе раздела фаз за счет использования компатибилизаторов. Как правило, смеси полимеров многофазны и поэтому с точки зрения термодинамики не являются равновесными системами. Следовательно, в процессе эксплуатации изделий на основе смесей может происходить переход системы к равновесию, т.е. к разделению фаз. Но, как показывает опыт, многофазные смеси полимеров существуют долгое время благодаря кинетической, а не термодинамической устойчивости. Согласно современным представлениям, кинетическая устойчивость смесей полимеров обусловлена высокой вязкостью компонентов, большим размером макромолекул и надмолекулярных образований, низким поверхностным натяжением на границе раздела фаз, а также наличием переходных слоев [1, 2].

Для улучшения совместимости полимеров используются специальные совместители, представляющие собой графт- или блок-сополимеры, полученные из тех же мономеров. Не исключается возможность использования и других мономеров, но при условии, что эти сополимеры связываются с функциональными группами смешиваемых полимеров.

В данной работе в качестве объекта исследования использовали полимерные смеси на основе полиэтилена низкой плотности (ПЭНП), полипропилена (ПП) и нитрильного каучука (СКН-40) при следующем соотношении компонентов: 100м.ч. ПЭНП, 15 м.ч. ПП и 5 м.ч. СКН-40. Совершенно очевидно, что смешение полярного эластомера с нейтральными по полярности полиолефинами не может обеспечивать необходимую совместимость. Под совместимостью полимеров мы рассматриваем в основном способность композиционного материала сохранять свои физико-механические свойства на удовлетворительном уровне. Так, например, в процессе исследования было установлено, что смешение компонентов смеси приводит к снижению разрушающего напряжения и относительного удлинения полимерной смеси.

С целью улучшения вышеотмеченных свойств полимерных смесей в их состав были введены компатибилизаторы на основе привитых цепей ПЭНП с метакриловой или с акриловой кислотами. Как показали результаты исследования, введение вышеотмеченных компатибилизаторов способствует существенному повышению разрушающего напряжения от 10.6 МПа до 13.0 -16.0 МПа, относительного удлинения от 80% до 140-160%. Характерно, что теплостойкость полимерных смесей изменяется в пределах 97 – 101 °С.

Приводится схематическое изображение процессов, происходящих на границе раздела полимерных смесей в присутствии компатибилизатора. Согласно приведенной схеме,

повышение разрушающего напряжения модифицированных полимерных смесей становится возможным благодаря распределению макромолекулы компатибилизатора в межфазной области полиолефина и нитрильного каучука.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ермаков С.Н., Кравченко Т.П. //Пластические массы. 2003, №12, с. 21-25.
2. Азизов А.Г., Кахраманов Н.Т., Алиева Р.В. и др. Композиционные материалы на основе стирольных пластиков. //Процессы нефтехимии и нефтепереработки, 2010, 11, 2 (42), с. 178-189.

### **ЭКСТРУЗИОННЫЙ МЕТОД ПЕРЕРАБОТКИ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ И МИНЕРАЛЬНОГО НАПОЛНИТЕЛЯ**

**Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т., Лалаева Р.Н.**

*Институт полимерных материалов НАНА, Сумгаит, Азербайджан  
arzumanova-nushaba@rambler.ru*

Одним из наиболее эффективных и доступных приемов смешения и получения композитных материалов, безусловно, является экструзионный метод. Этот метод переработки позволяет получить композитные материалы путем смешения, при котором достигается удовлетворительное диспергирование частиц наполнителя в расплаве полимерной матрицы. Преимуществом экструзионного метода приготовления полимерной композиции являются, прежде всего, простота и доступность оборудования, а также, возможность в едином монотрем-технологическом цикле осуществить равномерное смешение и взаимное диспергирование компонентов смеси, обеспечивающая возможность получения на их основе набора различных типов конструкционных изделий.

Экструзионным смешением были получены нанокompозиты на основе статистического сополимера этилена с пропиленом и природного минерального наполнителя везувиана. Механическое смешение компонентов осуществлялось по «монотрем» технологии. В качестве смесителя использовали одношнековый экструдер. В одношнековом экструдере смесительный эффект достигается тем, что часть расплава создает противоток в его рабочем цилиндре. Противоток возрастает по мере увеличения сопротивления на входе в головку.

При решении проблем, связанных с выбором оптимального технологического режима экструзии полимерных композиций, основную роль приобретают исследования, направленные на изучение влияния температурного режима процесса и скорости вращения шнека на производительность установки.

Одним из основных факторов, влияющих на производительность экструдера, является скорость вращения шнека. Однако увеличение скорости вращения шнека чревато получением композиционного материала с неравномерным взаимным диспергированием компонентов смеси. Поэтому, в процессе экструзии необходимо правильно подбирать скорость вращения шнека и температурный режим в материальном цилиндре, при котором удовлетворительное качество получаемого материала хорошо сочеталось бы с достаточно высокой производительностью экструдера.

Было установлено, что с увеличением концентрации везувиана в составе композита от 0 до 40%масс. возрастает оптимальная температурная область ее переработки методом

экструзии. Для обеспечения достаточно хорошей производительности экструдера, только в головке экструдера температура повышается от 180 до 230 °С. Слишком низкая температура экструзии способствует повышению эффективной вязкости расплава композита и, как следствие, приводит к снижению производительности экструдера. Высокая температура экструзии приводит к резкому снижению вязкости расплава, что, несомненно, сказывается на увеличении противотока расплава композита в материальном цилиндре и снижении производительности оборудования. Таким образом, температурный фактор является важным технологическим рычагом регулирования процесса экструзии полимерных нанокомпозитов.

Число оборотов шнека подбиралось с учетом вязкости расплава композита и времени перемешивания для обеспечения равномерного диспергирования частиц наполнителя в полимерной массе. При этом, наибольшая производительность экструдера (22.6 и 22.3 кг/час) достигается при концентрации везувиана в пределах 10% масс. в составе статистического сополимера этилена с пропиленом.

В процессе подбора оптимального технологического режима переработки принималась во внимание не только высокая производительность экструдера, но и достижение эффективной дисперсии наполнителя в полимерной матрице.

## **ВЛИЯНИЕ ТЕХНОЛОГИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ПРОЦЕССА ЛИТЬЯ ПОД ДАВЛЕНИЕМ НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СТАТИСТИЧЕСКОГО СОПОЛИМЕРА ЭТИЛЕНА С ПРОПИЛЕНОМ**

**Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т., Лалаева Р.Н.**

*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан*

*arzumanova-nushaba@rambler.ru*

Метод литья под давлением является одним из наиболее распространенных методов переработки полиолефинов и его наполненных композитов. Основные технологические факторы, определяющие процесс литья:

1. Подготовка материала или сухое перемешивание компонентов смеси;
2. Реологические особенности композитов в процессе литья;
3. Температура расплава термопласта в обогреваемом цилиндре;
4. Температурный режим формы;
5. Давление в материальном цилиндре и прессформе;
6. Время выдержки расплава в прессформе.

В совокупности все эти факторы предопределяют продолжительность цикла литья под давлением, влияющим на производительность оборудования. Нами было установлено, что использование одношнекового литьевого оборудования позволяет проводить смешение и отливку образцов в едином цикле по однопроводной схеме - монотрем-технологии. Поэтому, при оценке технологических параметров литья под давлением нанокомпозитов основными факторами, оказывающими существенное влияние на их перерабатываемость, являются – температурный режим материального цилиндра, давление литья, температура прессформы, время впрыска, время выдержки под давлением и т.д.

В связи с этим, представлялось интересным вначале исследовать влияние температурного режима и давления литья на разрушающее напряжение, модуль упругости - на изгиб и усадку образцов. При этом в качестве объекта исследования использовали нанокомпозиты статистического сополимера этилена с пропиленом, при которых были достигнуты наилучшие результаты по свойствам «статистический сополимер этилена с пропиленом +15% масс клиноптиллолит».

Из полученных данных было установлено, что образцы, наполненные

клиноптиллолитом характеризуются более высокими значениями прочностных свойств. При этом увеличение температурного фактора и давления литья сопровождается закономерным повышением прочностных характеристик и снижением усадки. И в данном случае наиболее чувствительным к изменению технологических факторов оказался показатель модуля упругости при изгибе.

Что касается усадки образцов, то и в данном случае наблюдается заметное снижение усадки нанокompозита, в особенности при давлении литья 150 МПа. Согласно полученным данным у композитов «статистический сополимер этилена с пропиленом +15%масс. клиноптиллолит» сравнительно высокие значения по разрушающему напряжению (36.0 МПа) и модулю упругости на изгиб (1587 МПа) формируются при давлении литья 150 МПа и в температурной области 140-170-190-210 °С.

При изучении влияния температуры прессформы и времени выдержки под давлением на прочностные свойства нано-композитов на основе статистического сополимера этилена с пропиленом+15%масс. клиноптиллолит оптимальными параметрами являются температура прессформы 50 °С и время выдержки под давлением - 20 секунд. Дальнейшее увеличение времени выдержки не приводило уже к каким-либо ощутимым изменениям. При подборе оптимального технологического режима надо принимать во внимание не только улучшение свойств, но и учитывать необходимость сохранения производительности установки на относительно высоком уровне.

Таким образом, можно прийти к заключению о том, что технологические особенности процесса литья под давлением оказывают определенное влияние на основные свойства нанокompозитов. Представляется возможным, изменяя технологические параметры переработки, регулировать процесс формирования изделия с определенными эксплуатационными характеристиками. Благодаря этому, экспериментальным путем были выявлены оптимальные технологические условия, позволяющие существенным образом не только повлиять на качество полимерного материала, но и определить факторы, влияющие на повышение литьевого оборудования.

## **ОСНОВНЫЕ ТИПЫ МИНЕРАЛЬНЫХ НАПОЛНИТЕЛЕЙ, ПРЕДНАЗНАЧЕННЫЕ ДЛЯ УЛУЧШЕНИЯ СПЕЦИФИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

**Касумова Г.Ш., Кахраманов Н.Т., Абдалова С.А., Алиева С.С.**  
*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан*  
*najaf1946@rambler.ru*

Наиболее распространенными дисперсными наполнителями, используемыми для придания материалу специальных специфических свойств, относятся сажа, графит, порошки металлов, рубленые волокна и т.д. Экспериментально установлено, что для получения электропроводящих композитных материалов (КМ), наиболее приемлемыми считаются порошки металлов и ферриты для магнитных свойств, порошки сегнетоэлектриков (например, титанат бария) для сегнетоэлектрических КМ. Ещё одной группой дисперсных наполнителей, которые всё чаще используются в настоящее время, являются полимеры в форме дисперсных частиц.

Нами установлено, что высокая электропроводность композитов становится возможной при введении в полимер больших концентраций порошков металлов (Cu, Al, Ni, Zn, Au, Ag). Объясняется это тем, что на поверхности частиц многих из доступных металлов в большинстве случаев присутствует окисная плёнка, препятствующая переносу носителей между частицами наполнителя.

Всё это привело к тому, что данный тип наполнителей используют лишь в специфических областях, например, для придания КМ магнитных свойств, а также в электропроводящих клеях, применяемых в электронной промышленности во избежание пайки деталей. В последнем случае для достижения необходимых величин проводимости приходится использовать коллоидное серебро, причём в достаточно высоких концентрациях (до 70% мас.), что ограничивает область применения таких клеев. Использование специальных способов смешения или применение частиц металла необычной формы (в виде чешуек, лепестков, дендритов и т.д.) позволяет снизить их концентрацию, необходимую для достижения определённых уровней проводимости.

Показано, что кристаллическая решётка графита состоит из набора плоскостей, в каждой из которых углеродные атомы образуют сетку правильных шестиугольников со стороной 1,418 Å. Расстояние между плоскостями сопряженных  $\pi$ -связей гораздо больше (3,35 Å), поэтому плоскости сравнительно слабо связаны друг с другом и графит легко расслаивается. Электропроводность графита в плоскости слоёв носит металлический характер и достигает величины  $10^4 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ . Электропроводность в направлении, перпендикулярном слоям, в сильной степени зависит от совершенства структуры монокристалла, наличия примесей и ряда других факторов. Величина анизотропии электропроводности колеблется в довольно широких пределах: от 250 до  $10^4 \text{ Ом}^{-1} \times \text{см}^{-1}$ . Используемый в качестве электропроводящего наполнителя природный графит имеет поликристаллическую структуру с большим содержанием аморфного углерода, поэтому электропроводность таких графитов бывает небольшой. Кроме того, частицы графита не обладают способностью образовывать цепочечные структуры, поэтому увеличение электропроводности композита достигается при введении больших концентраций наполнителя, что одновременно сопровождается ухудшением их физико-механических свойств.

Наиболее целесообразным считается использование графита для получения на его основе износостойких полимерных композитов. В этом случае, слоистая структура графита позволяет существенным образом изменить поведение полимерного материала в эксплуатационных условиях. Таким образом, становится очевидным, что введение графита способствует улучшению не только электропроводности композитного материала, но и повышению их износостойкости.

За последние годы особую популярность приобрели разработки, направленные на использование смеси различных типов наполнителей. В таких случаях, видимо, будет уместно упомянуть о синергическом эффекте, способствующем улучшению конкретных характеристик композитного материала. Поэтому, проводимые нами исследования в этой области показали преимущественные особенности многокомпонентных наполненных систем.

## **НАНОКОМПОЗИТЫ И ПОЛИМЕРНОЕ МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ**

**Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Мамедли У.М.**

*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан*

*e-mail: najaf1946@rambler.ru*

Процесс формирования такого научного направления, как получение и исследование полимерных нанокompозитов был довольно сложным и не всегда поддавался вполне научно обоснованной интерпретации при оценке их структурных особенностей и свойств. Связано это было с тем, что ученые и специалисты различных стран в процессе анализа полимерных нанокompозитов имели отличающиеся друг от друга научные подходы к исследованию и анализу нанокompозитов. Сложилась ситуация, когда обычные научные трактовки,

применяемые для наполненных композитов, без каких-либо изменений применялись для анализа структуры и свойств нанокompозитов. В связи с чем, используемые терминологии не всегда точно характеризовали рассматриваемые объекты исследования, что вносило дополнительное затруднение для интерпретации самого процесса формирования надмолекулярной структуры нанокompозитов и, как следствие, свойств. Весьма ограничены исследования по изучению влияния технологических параметров переработки нанокompозитов на их конечные свойства. Эти проблемы весьма остро ощущаются тогда, когда речь идет о полимерном материаловедении и получении на их основе конструкционных изделий специального назначения. В развитых странах разработке и производству нанокompозитов придают огромную роль. Например, в США приоритетными направлениями развития наноматериалов в рамках Национальной программы «Нанотехнологическая инициатива» являются нанокатализаторы, тонкая конструкционная керамика, высокопрочные сплавы, магнитные наносистемы, материалы с особыми электрофизическими свойствами и наноструктурированные покрытия. В странах ЕС (Германия, Великобритания, Италия, Швеция, Швейцария) это – нанокатализаторы, полимерные и металлополимерные нанокompозиты, жаропрочные сплавы, сплавы сверхбыстрого затвердевания. В Японии – конструкционная тонкая керамика и нанокompозиты. Нанокompозиты – это материалы, полученные в процессе введения наноразмерных частиц (наполнителей) в полимерную матрицу. Они отличаются от обычных наполненных композитов, тем, что наночастица характеризуется размером в нанометрическом диапазоне (1-100нм) и значительно более развитой площадью поверхности. В связи с этим, свойства нанокompозитов в значительно большей степени зависят от морфологии частиц наполнителя и характера взаимодействия компонентов на поверхности раздела фаз. При этом, нанокompозиционные материалы подразделяются на нанокompозиты и наноструктурированные композиты. Наноструктурированные композиты представляют собой материалы, в которых содержание наноразмерных частиц наполнителя не превышает 5 %масс. В этом случае процесс охлаждения расплава сопровождается формированием надмолекулярной структуры, отличной от структуры чистого материала матрицы. Наиболее распространенным эффектом является значительное увеличение механической прочности полученного нанокompозита. Чаще всего наибольший эффект наноструктурирования возникает при использовании наночастиц, имеющих протяженную и сложную по геометрии форму, а следовательно – более развитую поверхность [1-3].

Технология получения полимерных нанокompозитов не стоит на месте, ее развитие направлено на упрощение и удешевление способов получения композиционных материалов, содержащих в своем составе наночастицы [4]. Углеродные нанотрубки представляют собой полые цилиндрические структуры диаметром от десятых до нескольких десятков нм и длиной от одного до нескольких сотен микрометров, образованные атомами углерода и представляющие собой свернутую в цилиндр графеновую плоскость. Несмотря на то, что углеродные нанотрубки являются идеальным армирующим материалом для полимеров, их практическое использование на уровне промышленного производства еще не реализовано в достаточной мере. Одной из главных причин является отсутствие совершенной технологии равномерного диспергирования нанотрубок в термопластичной матрице. Безусловно, совершенство технологии смешения нанокompозитов может быть достигнуто путем использования различных модифицирующих добавок, которые предотвращали бы возможность образования агломератов нанотрубок [4,5]. Потенциал использования углеродных нанотрубок в качестве составного армирующего наполнителя в основном зависит от двух факторов: эффективного распределения нанотрубок в полимерной матрице и уровня взаимодействия наполнитель-полимер. В ходе проводимых исследований было установлено, что зависимость прочностных показателей от содержания нанотрубок в ПП носит экстремальный характер. При введении 0.1%масс. углеродных нанотрубок (УНТ) в ПП наблюдается значительное увеличение прочности при изгибе и возрастание ударной прочности на 40%. При этом авторы связывали падение прочности образцов, содержащих



свыше 0.1%масс. УНТ, с ограничением подвижности макроцепей полимера на высокоразвитой поверхности наполнителя. При введении микроталька в ПП, наоборот, наблюдается повышение прочности при разрыве и уменьшение прочности при изгибе и ударной прочности по сравнению с исходным ПП, что отличает его от УНТ и углеродных нанотрубок (УНВ). Оптимальное содержание микроталька в композиции с ПП составляет 5%масс. Характерно, что в процессе исследования реологических характеристик нанокомпозитов, содержащих 1%масс. УНВ и 0,1%масс. УНТ, было установлено увеличение скорости течения этих образцов. Авторы объясняют это обстоятельство тем, что УНВ и УНТ в расплаве выполняют своеобразную функцию структурообразователей [5].

Таким образом, подытоживая научные достижения, полученные различными авторами в области получения и исследования нанополимерных композитов, можно полагать, что индустрия пластмасс будет испытывать постоянную потребность в совершенствовании технологии их производства и потребления. Многочисленные исследования, проводимые учеными и специалистами в этой области, еще раз подтверждают не до конца раскрытые потенциальные возможности целенаправленного улучшения качества полимерных нанокомпозитных материалов. Объясняется это тем, что для регулирования структуры, а соответственно, свойств полимерных материалов мы должны, прежде всего, с учетом ожидаемого улучшения их эксплуатационных характеристик правильно сформулировать цели и задачи проводимых исследований. Уместно отметить, что наночастицы не следует рассматривать, как «панацею от всех бед» и поэтому к их практическому применению в составе полимерной матрицы следует подходить продуманно и с учетом конечной цели исследования. Если мы будем наблюдать улучшение в изменении одного или двух характеристик нанокомпозитов, то это в некоторых случаях может сопровождаться и некоторым ухудшением других свойств. И это вовсе не недостаток, а закономерный ожидаемый процесс. Поэтому, при разработке стратегии исследования мы должны определиться, прежде всего, с выбором приоритетных свойств нанокомпозитов и осуществлением системного селективного подхода для улучшения их качества. Следует принять к сведению и то обстоятельство, что научная база по разработке и исследованию новых полимер-матричных композитов сравнительно хорошо развита, а вот принципы планирования экспериментальных исследований и разработок при переходе от микро-размерных к наноразмерным частицам наполнителя еще не претерпели каких-либо фундаментальных изменений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Иванчев С.С., Озерин А.Н. Наноструктуры в полимерных системах. //Высокомолекул. соед., 2006, т. 48, № 8, с. 1541-1544.
2. Раков Э.Г. Методы получения углеродных нанотрубок. //Успехи химии, 2000, т. 69, №1, с. 41.
3. Помогайло А.Д. Гибридные полимер-неорганические нанокомпозиты. //Успехи химии, 2000, т. 69, № 1, с. 60.
4. Smalley R.E., Cole R. Initiatives in Nanotechnology. 1995: [http //pcheml. rice. Edu /nanoinit. html](http://pcheml.rice.Edu/nanoinit.html).
5. Шитов Д.Ю., Кравченко Т.П., Осипчик В.С., Раков Э.Г. Композиционные материалы на основе полипропилена с углеродными нанонаполнителями. //Пластические массы. 2013, №3, с. 29-32.

## СИНТЕЗ КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ДЛЯ АППРЕТИРОВАНИЯ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА ВЫСОКОЙ ПЛОТНОСТИ

<sup>1</sup>Кахраманов Н.Т., <sup>2</sup>Курбанова Р.В., <sup>1</sup>Шатирова М.И., <sup>1</sup>Мамедли У.М.

<sup>1</sup> *Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан*

<sup>2</sup> *Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,*

*г. Баку, Азербайджан*

*najaf1946@rambler.ru*

Разработан метод синтеза кремнийсодержащих эпоксидных соединений на основе реакции гидросилилирования глицидиловых эфиров аллилового ряда с метилдиэтилсиланом в присутствии платинохлористоводородной кислоты. Установлено, что последние вступают в реакцию по оксирановому кольцу с различными реагентами и образуют соответствующие кремнийсодержащие производные. Синтезированные 12 кремнийорганических соединений были использованы в качестве аппретов наночастиц минерального наполнителя. Показано, что синтезированные кремнийорганические соединения обладают хорошими аппретирующими свойствами, способствующими улучшению совместимости минерального наполнителя с полимерной матрицей.

В качестве минерального наполнителя используется кварц наноразмерного уровня (до 100нм). Наночастицы кварца получали на аналитической мельнице А-11 при максимальной скорости вращения ротора - 28000 об/мин. Размер наночастиц определяли на приборе модели STA RT1600 Linseiz (Германия) и он составлял 20-95нм. Массовая доля окиси кремния (SiO<sub>2</sub>) составляла - 99.5%. Кварц является одним из самых твердых минеральных наполнителей. Твердость кварца объясняется строением его кристаллической решетки. Ленточное строение тетраэдров SiO<sub>2</sub> в структуре кварца способствует образованию при дроблении и помолу вытянутых, остроугольных частиц.

Приготовление полимерного композита: 0.5-2.0 % водный раствор аппрета, подкисленный уксусной кислотой до pH = 3.5, интенсивно перемешивали с дисперсными частицами кварца при температуре 25 °С в течении 60 минут. Варьируя концентрацией частиц наполнителя и аппрета в водном растворе, представлялось возможным в довольно широких пределах изменять его концентрацию на поверхности частиц наполнителя от 0.5 до 3.0% масс. от массы взятого кварца. После чего раствор отфильтровывали и наполнитель, пропитанный аппретом, подвергали вакуумной сушке при температуре 75-80 °С. Аппретированные наночастицы в течение 3-5 минут вводили в расплав ПП на вальцах при температуре 190 °С.

Приводятся результаты исследования влияния типа и концентрации аппретов и наполнителя на основные физико-механические свойства нанокompозитов. Установлены оптимальные концентрации аппретов и наполнителя, обеспечивающие максимальные значения физико-механических характеристик композитов. Выявлены основные причины, способствующие улучшению прочностных характеристик аппретированных нанокompозитов. Приводятся результаты аналитического исследования свойств нанокompозитов в зависимости от концентрации аппрета и наночастиц. Из сопоставительного анализа данных, представленных в этой таблице, можно установить, что аппрет оказывает существенное влияние на улучшение свойств нанокompозитов. В качестве примера использовали – 4,4-диметил-1-метилдиэтилсиллил-5-окса-7,8-эпксиоктан (ДИМЭТОЭП). По мере увеличения концентрации этого аппрета в составе ненаполненного ПЭВП от 0.2 до 0.7% от массы полимера можно установить, что наиболее оптимальными свойствами обладают образцы с 0.3% содержанием аппрета. Более высокая концентрация аппрета в составе ПЭВП нежелательна, так как он в этом случае ведет себя, как пластификатор, способствующий ослаблению надмолекулярной структуры, а соответственно, прочностных характеристик нанокompозитов. Раздельное исследование влияния концентрации нанокompозита (без аппрета) на свойства показало, что при ее

концентрации свыше 5.0 %масс. наблюдается ухудшение всех характеристик нанокомпозитов за исключением модуля упругости на изгиб. Есть основание полагать, что при использовании наноразмерных наполнителей максимальное значение разрушающего напряжения наступает, как правило, при их относительно низких концентрациях. По-видимому, наночастицы способствуют формированию в расплаве полимеров гетерогенных центров зародышеобразования, которые, в конечном счете, способствуют формированию в кристаллических полимерах мелкосферолитной надмолекулярной структуры. При более высокой концентрации наночастиц часть их расходуется на создание гетерогенных центров зародышеобразования, а остальная часть, в процессе роста сферолитов, выталкивается в межсферолитное пространство – аморфную область. Аморфная область преимущественно состоит из «проходных макроцепей», которые играют существенную роль в формировании прочности образца в процессе одноосного удлинения. По мере накопления наночастиц в межсферолитном пространстве последние снижают конформационную подвижность проходных цепей, способствуя тем самым ухудшению относительного удлинения композитов.

## НАНОКОМПОЗИТЫ НА ОСНОВЕ БЛОК-СОПОЛИМЕРА ПРОПИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ И СУЛЬФИДОМ МОЛИБДЕНА

**Кахраманов Н.Т., Касумова Г.Ш., Мамедли У.М., Гейдарова Г.Д.**  
*Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан*  
*najaf1946@rambler.ru*

По мере развития современной техники и технологии всегда возникает потребность в разработке новых типов материалов, которые по своим эксплуатационным характеристикам отличались бы высокими прочностными свойствами, износостойкостью, термо- и теплостойкостью, устойчивостью к воздействию жестких климатических условий, маслобензостойкостью и т.д. Естественно, что, несмотря на удовлетворительные качественные характеристики выпускаемых в промышленности полимеров, их использование в чистом виде не всегда представляется возможным, особенно в таких областях, как машиностроение, судостроение, авиационная и радиоэлектронная промышленности, военная, космическая и военно-космическая техника и т.д.

В данной работе основное внимание уделяется модификации промышленных полимеров с целью получения износостойких полимерных композитов. Объясняется это, прежде всего, постоянным ростом потребности в износостойких материалах. Следует особо выделить, что при создании износостойких полимерных материалов необходимо осуществить правильный подбор полимерной матрицы и наполненных систем. В принципе результаты проводимых в мире исследований показывают, что введение специальных наполнителей в состав практически любого полимера, можно в той или иной степени приблизиться к созданию износостойких композитов. Зачастую выбор полимерной основы определяется доступностью сырья, технико-экономическими факторами, что также следует иметь в виду при разработке композитных износостойких материалов.

В качестве объекта исследования использовали блок-сополимер пропилена с этиленом (**БЭП**) марки **НВ240Р** со следующими свойствами: разрушающее напряжение – 25.6 МПа, относительное удлинение – 200%, показатель текучести расплава- 0.61 г/10мин, теплостойкость по Вика - 148°C, температура плавления – 155°C. С целью улучшения износостойкости **БЭП** в его состав вводили наночастицы дисульфид молибдена (**MoS<sub>2</sub>**) в количестве от 0.5 до 15.0%масс. Размер наночастиц был не более 110 нм. В процессе проводимых исследований физико-механических и физико-химических характеристик разработанных полимерных нанокомпозитов было установлено, что введение **MoS<sub>2</sub>** в состав **БЭП** приводит к возрастанию их разрушающего напряжения с максимумом при 10%масс.

При этом относительное удлинение изменяется неоднозначно. В частности, показано что при 0.5-1.0% масс содержания  $\text{MoS}_2$  наблюдается общая тенденция не только к росту относительного удлинения, но и разрушающего напряжения рассматриваемых композитов. Так, например, разрушающее напряжение композитов при 1.0% масс. содержания  $\text{MoS}_2$  увеличивается от 25.6 до 28.3 МПа, а относительное удлинение повышается от 200 до 250%. Обнаруженные закономерности изменения свойств нанокompозитов позволяют утверждать, что возможности формирования в расплаве полимерных композитов одновременно гомогенных и гетерогенных центров структурообразования, в совокупности способствуют формированию мелкосферолитной надмолекулярной структуры. Последнее обстоятельство всегда способствует улучшению комплекса свойств композитных материалов.

Таким образом, на основе полученных результатов исследования можно констатировать, что при условии наполнителей наноразмерного уровня наибольший эффект достигается при сравнительно низкой их концентрации. Интерпретируется это тем, что при одной и той же массе наполнителя наибольшее число частиц содержится в тех образцах, в которых размер частиц значительно меньше. Поэтому, при использовании наночастиц наибольший эффект следует определять при их относительно низких концентрациях.

## **РОЛЬ АППРЕТОВ В УЛУЧШЕНИИ СВОЙСТВ НАПОЛНЕННЫХ ПОЛИМЕРНЫХ КОМПОЗИТОВ**

**<sup>1</sup>Курбанова Р.В., <sup>2</sup>Кахраманов Н.Т.**

*<sup>1</sup>Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
г. Баку, Азербайджан*

*<sup>2</sup>Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан  
najaf1946@rambler.ru*

В работе в хронологической последовательности проанализированы этапы развития технологии получения композитных материалов на основе полимеров и минеральных наполнителей. Можно установить довольно большое разнообразие методических подходов, которые были направлены в основном на улучшение эксплуатационных характеристик и перерабатываемости композитов. Камнем преткновения, конечно же, всегда была проблема, связанная с совместимостью органического и минерального компонентов. Именно это обстоятельство всегда давало толчок к разработке эффективных методов, обеспечивающих сравнительно хорошую смачиваемость и смешиваемость полимерной матрицы и минерального наполнителя. Особенно проблематичными были исследования, связанные с использованием в качестве полимерной матрицы полиолефинов. Химическая инертность полиолефиновой матрицы и полярность неорганического минерального компонента были главным препятствием в создании высококачественных полимерных композитов.

Показано, что в ранние периоды исследований решение этой проблемы ограничивалось в основном только подбором оптимального технологического режима переработки композитов методами литья под давлением, экструзии или использованием различного рода жидких, олигомерных или полимерных пластификаторов, модификаторов, легирующих добавок, которые в той или иной мере способствовали улучшению их конечных свойств. Но такие подходы не позволяли добиться получения полимерных композитов с достаточно высокими физико-механическими свойствами. Решение этой проблемы усугублялось еще и тем, что в процессе эксплуатации армированных композитных полимерных материалов наблюдалось отслаивание волокон от полимерной матрицы, в результате чего создавались серьезные препятствия к их практическому использованию.

Приводятся данные, согласно которым для улучшения совместимости органо-минеральных полимерных композитов применяются различные методы физической и механо-химической модификации поверхности наполнителя и полимерной матрицы,

которые из-за сложности технологического процесса не получили должного развития.

Синтез *in-situ* полимеризационно-наполненных композитов на основе полиолефинов, и сегодня считается одним из перспективных направлений модификации, который позволил несколько иначе взглянуть на эту проблему. Синтез полимера в присутствии наполнителя в растворном режиме безусловным образом сказывалось, прежде всего, на равномерном диспергировании частиц наполнителя в полимерном объеме, образовании на поверхности минеральных частиц полимерной «шубы», при котором сводилось до минимума возможность их агломерации и слипания. Это особенно было важно при использовании в качестве наполнителя наночастиц. В конечном итоге, это обстоятельство также способствовало некоторому относительному улучшению физико-механических свойств высоконаполненных (до 80%масс.) композитов. Обычным механическим наполнением на оборудовании по переработке пластмасс не представлялось возможным ввести свыше 40%масс. неорганического компонента.

Вместе с тем, развитие таких отраслей промышленности, как военная, космическая, военно-космическая, машиностроение, авиационная, судостроение и т.д. выдвигало все более жесткие эксплуатационные требования к качеству полимерных композитов, которые не представлялось возможным реализовать, опираясь только на стандартные промышленные полимеры и методы их модификации. Нужны были качественно новые типы полимерных композитов и до конца осмысленные научные подходы для всесторонней интерпретации обнаруженных закономерностей и механизма микропроцессов, протекающих на границе раздела полимер-наполнитель.

В определенной мере авторам работы удалось подойти к решению проблемы совместимости системы «полимер-наполнитель» путем разработки нового класса полимеров – прививочно-наполненных полиолефиновых композитов, которые нашли свое практическое воплощение в специальных областях техники и технологии. В этом случае химическая модификация полиолефинов полярными мономерами осуществлялась в растворном режиме в присутствии наполнителя. Этот метод химической модификации полимеров полностью исключал возможность протекания побочной реакции с образованием гомополимера прививаемого мономера. Впервые этот метод модификации позволил оценить селективное влияние длины и частоты распределения привитых цепей на основные физико-механические свойства синтезированных наполненных композитов. Такой метод синтеза позволял существенным образом улучшить эксплуатационные свойства композитных материалов. В данном случае, в процессе одновременного протекания реакции привитой сополимеризации и хемосорбционных процессов на поверхности наполнителя обеспечивалась достаточно высокая адгезия между компонентами смеси, благоприятно сказывающаяся на теплофизических и прочностных свойствах композитных материалов. Однако, и этот метод модификации не получил более широкого развития из-за сравнительно высокой себестоимости синтезированных композитов.

# ИССЛЕДОВАНИЕ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНА НИЗКОЙ ПЛОТНОСТИ И ПЕРЕРАБОТАННЫХ В ТЕРМИЧЕСКИХ ПЕЧАХ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ

<sup>1</sup>Мамедли У.М., <sup>1</sup>Кахраманов Н.Т., <sup>2</sup>Кахраманлы Ю.Н., <sup>1</sup>Абдалова С.Р.,  
<sup>1</sup>Исмаилов И.А.

<sup>1</sup> Институт полимерных материалов НАНА, г. Сумгаит, Азербайджан

<sup>2</sup> Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,  
г. Баку, Азербайджан  
najaf1946@rambler.ru

Создание экологически чистых технологий переработки бытовых отходов сегодня является одним из важных технологических проблем по сохранению окружающей среды от загрязнения. На современных термических установках по переработке бытового мусора образуются в большом количестве отвалы в виде кусков диаметром до 1.0 см. Основная задача исследования заключалась в том, чтобы рассмотреть возможность использования этих отходов в качестве дешевых наполнителей для пластмасс. В этом случае представляется возможным решить 2 основные задачи: 1) получить полимерные композиты с улучшенными свойствами и 2) снизить их себестоимость за счет использования дешевых наполнителей. После измельчения отходов до мелкодисперсного состояния на уровне наночастиц (до 110 нм) последние были использованы в качестве наполнителя полиэтилена низкой плотности (ПЭНП).

Измельчение отходов до наноразмерного уровня проводилось на аналитической мельнице А-11, в течение 30 секунд и максимальной скорости 28000 об/мин.

Размер наночастиц определяли на приборе модели STA PT1600 Linseiz (Германия). Он составлял 20-95 нм.

ИК-спектральный анализ проводился на приборе ИК-Фурье спектрометре ALPHA фирмы Bленкер- (Германия), кристалл **ZnSe** и диапазоне 600 – 4000 см<sup>-1</sup>.

В последние годы были достигнуты определенные успехи в области разработки теории и технологии получения композиционных материалов, дисперсных и армирующих средств, теории неоднородных сред – оптимального армирования, физики и механики деформационного упрочнения и прочности композиционных материалов с широким спектром строения, свойств и областей применения. Ниже в таблице приводятся результаты исследований влияния концентрации наполнителя на разрушающее напряжение и относительное удлинение нанокompозитов.

**Таблица.** Физико-механические показатели полиэтилена низкой плотности с мелкодисперсным порошком, представляющим собой отходы бытового мусора, обработанного в процессе термического воздействия при температуре 1000-1200 °С.

№	Состав композиции	Разрушающее напряжение, МПа	Относительное удлинение, %
1	ПЭНП	13.0	370
2	ПЭНП + 5% наполнителя	13.4	360
3	ПЭНП + 10% наполнителя	13.8	140
4	ПЭНП + 15% наполнителя	14.2	90
5	ПЭНП + 20% наполнителя	14.7	70
6	ПЭНП + 30% наполнителя	15.0	50
7	ПЭНП + 40% наполнителя	15.2	40

Как видно из этой таблицы, с увеличением концентрации наполнителя наблюдается заметное улучшение разрушающего напряжения и закономерное снижение относительного удлинения. Рост прочности образцов однозначно свидетельствует о том, что рассматриваемый наполнитель является усилителем прочности полимерных материалов.

Другим важным обстоятельством является то, что даже при введении 40% наполнителя хрупкость образцов не проявляется. Все это свидетельствует о том, что на поверхности частиц наполнителя формируется монослой полимерной матрицы, обеспечивающий достаточную пластичность композита.

Состав и структура полученных композиционных материалов изучены ИК-спектроскопией и рентгено-структурным анализом. Показаны незначительные изменения при различных процентных составах мелкодисперсного наполнителя.

На основании вышеизложенного, можно констатировать, что рассматриваемые отходы существенно влияют на улучшение качественных характеристик промышленных полимеров. Разработка и исследование полимерных композитных материалов позволяет получить материалы конструкционного назначения с заданными эксплуатационными свойствами.

## İFRAT DƏRİN NÜFUZETMƏ METODU İLƏ POLİMER NANOKOMPOZİTLƏRİN ALINMASI

**Zahidli A.M., Əliyeva Ş.Z., Əfəndiyeva A.K., Çələbi S.P., Həsənova S.B, Həsənova R.R.**

*Müdafə Sənayesi Nazirliyi, Bakı ş., Azərbaycan  
elmitexnikisobe@mail.ru*

Polimerlərə və laylı silikatlara əsaslanan nanokompozitlər onların təşkil olunduğu tərkib hissələrinin xüsusiyyətlərini özündə birləşdirir: elastiklik, möhkəmlik, polimerlərin emalı və keramikaya məxsus xüsusiyyətlər (möhkəmlik, aşınmaya dayanıqlılıq, yüksək sınma göstəricisi).

Polimerik nanokompozitlərin hazırlanmasına dair müxtəlif üsullar mövcuddur:

- bir karbon nanomaterial üzərinə çəkilməmiş katalizatorlar üzərində matrislərin polimerləşməsi zamanı nanokompozitlərin in-situ sintezi (bu halda karbon nanostrukturuları həm polimerləşmə katalizatoru daşıyıcısı, həm də nanodoldurucu rolunu oynayır);

- bir ərimə və ya polimer həlledicidə modifikasiya edilmiş və ya dəyişdirilməmiş nanokarbon hissəciklərinin intensiv qarışığı ilə nanokompozitlərin sintezi;

- Kreyzinq [1];

- gel-sol texnologiyası [2];

Polimer kompozitdə karbon nanomateriallarının ən yaxşı xassələrini əldə etmək üçün polimer matrisində plitənin maksimal dispersiya dərəcəsinə və onun polimer matrisində optimal istiqamətinə nail olmaq zəruridir. Bu aspektdə eksperimental olaraq kəşf edilmişdir ki, 1-1000 mkm diametrli nazikdispersiyalı bərk mikrozərrəciklərin bərk metallik maneələrə ifratdərindən nüfuzu zamanı yaranan effekt 1 km/s sürətinə malik olan zərrəciyin maneəyə zərbəsi zamanı kinetik enerjisindən  $10^2$ - $10^4$  dəfə böyükdür [3]. Beləliklə, İDN hadisəsi yeni təkmilləşdirilmiş xüsusiyyətləri olan polimer nanokompozitlərin alınmasında effektiv fiziki vasitə ola bilər.

Əvvəllər bu metod, əsasən, metal matris əsasında nanokompozitlər istehsal etmək üçün uğurla istifadə edilmişdir [4]. İmpulsli sürətləndiricilərin köməyi ilə, 1000 m / s sürətli hissəciklər axını əldə edilmişdir. İDN rejiminin istifadəsi  $10^{-3}$ - $10^{-7}$  s arasında bərk cisim həcmində onlarla və yüzlərlə millimetrlük dərinliyə malik lehilməyə əlavələrinin artırılmasına imkan verir [3]. Nəticədə, metalın həcmində nanostruktura malik lifli elementlər yaranır. Dinamik fiziki keçidin realizasiyası üçün kifayət edən səviyyəvi yüksək təzyiqin dinamik sabit lokal zonalarının yaradılması hesabına kompozisiya materiallarının fiziki və kimyəvi xassələrinin anizotropiyası baş verir [4].

İDN metodundan istifadə edilərkən tətbiq olunan nanoəlavələrin konsentrasiyası, bir qayda olaraq, kütlənin 0,01-0,1% -dən çox olmamalıdır, bu zaman maddənin mexaniki xassələri materialın strukturunun spesifik yenidən qurulması nəticəsində onlarla və yüzlərlə faiz artır. Bu zaman İDN nəticəsində yaranan yeni struktur elementlər termik təsirə dayanıqlı olur. Beləliklə, İDN rejimində bərk metallik matrisdə sonrakı emallarda dayanıqlığa səbəb olan nanoelement materialının effektiv modifikasiyası təmin olunur.

Bu kompozit materialların xassələrinə istiqamətlənmiş nəzarəti təmin etməyə imkan verir. Nanokompozitlərin təsvir olunan üsulu, bizim fikrimizcə, polimer materialları üçün maraqlıdır. Bu materiallar poliolefin və kauçuklarla qarışmış laylı silikatların erintisindən qarışdırılmasından daha təsirli olmalıdır, çünki polimer matrisində nanodoldurucuların daha böyük dispersiya dərəcəsinə təmin edə bilər. Bu, əlbəttə ki, polimer və laylı silikatın və ya digər nanoölçülü doldurucuların fazalararası qarşılıqlı təsirinin sərhədini və effektivliyinin artırılmasına səbəb olur.

## ƏDƏBİYYAT

1. Bakeev N.F. Solvent Crazing of Polymers. /N.F.Bakeev, A.L.Volynskii. - Amsterdam: Elsevier, 1995, 120, p. 902.
2. Brinker C.J. Solgel science: the physics and chemistry of solgel process. /C.J.Brinker, G.W. Scherer. - Boston: Academic Press, 1990. – 150 p.
3. Ушеренко С.М. Сверхглубокое проникание частиц в преграды и создание композиционных материалов. /С.М.Ушеренко. - Минск: НИИ импульсных процессов, 1998. – 210 с.
4. Фиговский О.Л. Композиционные наноматериалы, подготовленные методом СГП. Физика явления СГП. /О.Л.Фиговский, С.М.Ушеренко // Нанотехника, 2009, т. 19, № 3, с. 27-37.

## ELASTOMER QARIŞIQLARI ƏSASINDA İSTİYƏDAVAMLI KOMPOZİSİYALAR

**Abdullayeva İ.Q., Şixəliyev K.S.**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan*  
e-mail: kerem\_shixaliyev@mail.ru

Neftçixarma və neft emalı avadanlıqlarında istifadə olunan və aqressiv mühitdə işləyən kipləşdiricilərin və araqatlarının alınması üçün kompozisiya işlənilib hazırlanmışdır.

SKN-40, PVX və biopolimer əsasında kompozisiya hazırlanmış və onun vulkanizasiyasının optimal rejimi müəyyənləşdirilmişdir. Vulkanizasiya rejimi-nin 155 °C və getmə müddəti 25 dəqiqə olduğu təsdiq olunmuşdur.

İKS analizi üsulu ilə istifadə etdiyimiz biopolimerdə funksional qrupların (COOH,OH,O) olduğu müəyyən olunmuşdur. Vulkanizasiya vaxtı tikilmə reaksiyalarının getməsi nəticəsində polimerin makromolekulunda fəza quruluşunun əmələ gəlməsi alınan rezinlərin aqressiv mühitə dayanıqlı olmasını təmin edir.

Elastomerlərin qarışdırıcıda emalı zamanı onların makromolekullarının qırılması nəticəsində yüksək aktivliyə malik mərkəzlər sərbəst makroradikallar əmələ gəlir [1].

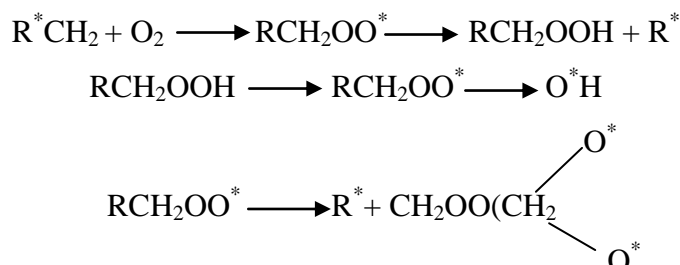
Mexaniki-kimyəvi proseslər polimerlərin vərdənlərdə, ekstruderlərdə, qarışdırıcılarda emalı zamanı baş verir. Mexaniki-kimyəvi çevrilmələrə müxtəlif amillər: mexaniki təsirin intensivliyi, temperatur, oksigen və s. təsir edir [2, 3].

Mexaniki-kimyəvi proseslər polimerlərin vərdənlərdə ekstruderlərdə qarışdırıcıda emalı zamanı baş verir: 1- mexaniki parçalanma, 2-mexaniki-kimyəvi sintez, 3-sopolimlərin əmələ gəlməsi və s.



Mexaniki-kimyəvi təsir nəticəsində aktiv mərkəzlərin, yəni makroradikalların əmələ gəlməsi [4]. Mexaniki-kimyəvi proses aşağıdakı elementar reaksiyaların cəmi kimi göstərilə bilər: mexaniki həyəcanlanma; reaksiya zəncirinin əmələ gəlməsi; şəraitdən asılı olaraq zəncirvari prosesin müxtəlif istiqamətlərdə inkişafı, son sabit məhsulların əmələ gəlməsi [5].

Əmələ gəlmiş makroradikalların oksigenlə qarşılıqlı əlaqəsi nəticəsində peroksid radikalları əmələ gəlir və elastomerin quruluşundan asılı olaraq, aşağı molekullu oksidləşmə məhsulları əmələ gəlir:



İQ-spektroskopiya üsulu ilə mexaniki destruksiya nəticəsində polimerdə ciddi quruluş dəyişikliklərinin əmələ gəldiyi müəyyən edilmişdir.

Qeyri-polyar polimerlərdə polyar qrupların, doymuş quruluşa malik polimerlərdə ikiqat əlaqələrin əmələ gəlməsi göstərilmişdir. Belə çevrilmələr mexaniki destruksiya zamanı polimerdə mürəkkəb çevrilmələrin getdiyini göstərir [6].

Hava oksigeninin destruksiyasını sürətləndirməsi çoxlu miqdarda təcrübələrlə təsdiq edilmişdir [7,8].

Müxtəlif polimerlərin birgə emalı zamanı peyvənd sopolimerlərin alınması və bu qarışıqlar əsasında alınmış kompozisiyaların xassələrinin yaxşılaşdığı göstərilmişdir [9].

İki bir-biri ilə qarışmayan polimerlərin mexaniki emalı zamanı makromolekuların əlaqələnməsi nəticəsində sopolimerlərin və qlobulyar hissəciklərə malik polimer-polimer bərk dispersiyasının yaranması mülahizə edilir [10].

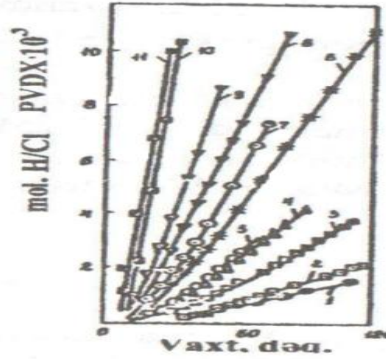
Son illərdə mexaniki-kimyəvi yollarla, yəni bərk fazada, peyvənd sopolimerlərin alınması göstərilmişdir. Müxtəlif polimerlərin fiziki-mexaniki xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün onların funksional monomerlər və polimerlərlə modifikasiyası aparılır. Polimer qarışıqlarının mexaniki destruksiyasının müəyyən mərhələlərində, idarə edilə bilən xassələrə malik, peyvənd sopolimerlərin alınması mümkündür. Yüksək təzyiq və sürüşmə deformasiyasının birgə təsiri PP-PE və PP-SKEP (40:10) polimer sistemlərinin fiziki-mexaniki xassələrinin xeyli yaxşılaşmasına səbəb olur, bu PP - nin əsas fazada PE və SKEP fazalarının ölçülərinin azalması ilə izah edilir. Polimerlərin emalı şəraitində qarışdırıcı avadanlıqda qarışdırıldıqda müxtəlif proseslərin getdiyini göstərmişdir: temperaturun artması, deformasiya, oriyentasiya və kimyəvi-destruksiya, oksidləşmə, strukturlaşma və s. Bu təsirlər nəticəsində valların arasından keçən polimerlərinin həyəcanlanma reaksiyalarının enerji həddi azalır və polimerlərin istilik oksidləşmə və istilik destruksiya asanlaşır. Adi və aşağı temperaturlarda da göstərilən proseslər baş verə bilər. Qarışdırma proseslərində destruksiya və ya strukturlaşma proseslərinin üstünlüyü polimerin kimyəvi quruluşu, onun molekullu kütləsi, temperatur və emal müddətindən asılıdır. Ekstruderdə birgə emal zamanı polistirolun izobutilen-izopren sopolimeri ilə modifikasiyası aparılmışdır. 180-190 və 220 °C-də polistirol ekstruderdən 2-3 dəfə buraxılmaqla, 0.5-5% BK-la qarışdırılır. Nəticədə, polistirolun ərintisinin effektiv özlülüyü azalır və zərbə özlülüyü, qırılmada möhkəmlik həddi və s. Göstəriciləri yaxşılaşır. Optimal variant kimi ekstruderdə 180-190 °C-də emal qəbul edilmişdir. İkirotorlu qarışdırıcıda 180-190 °C-də 10 dəqiqə ərzində aşağı sıxlıqlı polietilen və polistirol qarışığı, 5% BSK ilə birlikdə qarışdırılmışdır. BSK-un iştirakı ilə ASPE-nin PS ilə birgə qarışmasının yaxınlaşması müşahidə edilir, bu kauçukun mikroquruluşunun ASPE və PS quruluşuna yaxınlığı və BSK-nın fazalararası sərhəddə, adsorbsiya və diffuziyaya malik mikroqatın əmələ gəlməsi ilə izah edilir. Polimerlərin bərk fazada modifikasiyasının üstünlüyü ondadır ki, bu zaman kimyəvi modifikasiyada olan polimerlərin həll edilməsi, çökdürülməsi və s. proseslər aradan qaldırılır. Bununla yanaşı, çatışmayan cəhətlər də

vardır. Bərk fazada modifikasiya zamanı tikilmiş, həll olmayan fraksiyalar əmələ gəlir və sistemin xassələri əmələ gəlmiş heterogen fazanın dispersiyasından asılı olur.

Emal parametrlər düzgün seçildiyi halda mexaniki-kimyəvi modifikasiya yolu ilə verilmiş xassələrə malik blok və pöyvənd sopolimerlərinin alınması üçün istifadə edilə bilər.

Poliolefinlərin, o cümlədən funksionallaşdırılmış poliolerfinlərin (XPE, SXPE, XAPP, SAXPP və s.) elastomerlərlə mexaniki-kimyəvi təsir nəticəsində alınmış qarışıqları əsasında kompozisiyalar xüsusi xassələrə malik kompozisiyaların alınmasına imkan verir. Bu kompozisiyalar istehsal əhəmiyyətliyədir. Butil kauçukun funksional qruplar saxlayan poliolefinlərlə mexaniki-kimyəvi modifikasiyası sahəsində çox elmi işlər aparılmışdır.

Mexaniki-kimyəvi proseslər polimerlərin emalı və istismarı zamanı baş verir. Bu proseslərin polimerlərin istiqamətlənmiş modifikasiyası üçün istifadə edilməsi böyük əhəmiyyətə malikdir. Bunun üçün mexaniki-kimyəvi təsir zamanı polimerlərin destruksiyası proseslərinin mexanizmi və təbiəti dərinlən öyrənilmişdir.



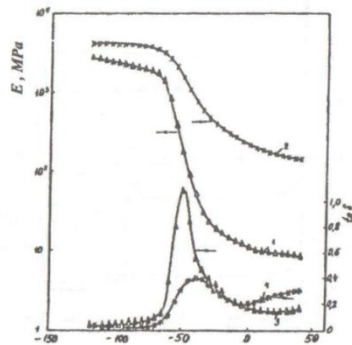
Şəkil 1. PVDX ilə modifikasiya edilmiş SKEP-in vaxtdan asılı olaraq, müxtəlif temperatur və PVDX miqdarında termiki destruksiyası

SKEP-PVDX sopolimerinin dinamik şəraitdə,  $-80 \div +50$  °C temperatur intervalında, yumşaq modulu (E) və mexaniki itkilərin tangens bucağının  $-t_g b(E''/E')$  dəyişməsi şüşəvari polimerlərə xas olan relaksasiya göstərir. Modifikasiya edilməmiş SKEP (13,6% kütlə PVDX) üçün isə mənfi 60 °C-yə müvafiqdir.  $t_g b$  maksimumu E keçid nöqtəsinə müvafiq deyildir. Maksimumların-sopolimerlərin relaksasiya sahələrinin genişlənməsi, əlaqələnməmiş fazaların bir-birinin daxili quruluşları ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində aralıq quruluşunu əmələ gətirir.

Modifikasiya edilmiş sopolimerin dartılmada nisbi uzanmasının ( $\epsilon_g$ ) qiymətləri daha yüksəkdir. Mexaniki-psevdomogen qarışıqın  $\epsilon_g$ -qiyməti-36%-dir.

Polimerlərin mexaniki özlüyumşaq xassələri relaksasiya xassələri ilə tam ifadə edilir. Gərginliyin verilmiş sabit deformasiyada ( $\epsilon=0,15$ ) izotermiki (25 °C) relaksasiya prosesi öyrənilmişdir.  $f(t)$  ölçülməsinin nəticələri relaksasiya modulunun vaxtdan asılılığı şəklində  $\epsilon_2(t)=f(E)$ , Maksvell-Vixertin ləngidilmiş özlüyumşaq modelinə üzrə verilmişdir:

$$E_r(t)=E_\infty+\sum E_i e^{-t/\tau_i}$$



Şəkil 2. Dinamik modulun və mexaniki itkilərin bucağının tangensinin temperaturdan asılılığı.

Modifikasiya edilməmiş SKEP çox kiçik  $-0,5\text{MPa}$  başlanğıc  $E_r$  (0) modulu ilə xarakterizə edilir. Polimerin yüksək elastikliyi nəticəsində gərginlik çox tez relaksasiya olunur və 10 dəqiqədən sonra  $E_r$  qiyməti  $-0,03\text{MPa}$  bərabər olur və sonra sıfıra qədər azalır. Modifikasiya edilmiş SKEP-in relaksasiya əyriləri, modifikasiya edilməmiş polimerin relaksasiya əyrilərindən ciddi fərqlənir. Modifikasiyaedici polimerin (PVDX) miqdarı artdıqca  $E_r(O)$  qiyməti  $8,0\text{MPa}$  qədər artır.

## ƏDƏBİYYAT

1. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. Изд. 3-е перераб. и доп. - М.: Химия, 1978. - 384 с.
2. Торнер Р.В. Основные процессы переработки полимеров. - М.: Химия, 1972. - 456 с.
3. Барамбойм Н.К. Механохимия высокомолекулярных соединений. - М.: Химия, 1971. - 364 с.
4. Бутягин П.Ю. Кинетика и природа механохимических реакций. //Успехи химии, 1971, т. 11, с. 1935-1959.
5. Достижения науки и технологии в области резины. Под ред. Зуева Ю.М. - М.: Химия, 1969. - 404 с.
6. Портянский А.Е., Абрахам Й., Ализаде Г.Л., Билалов Я.М. Исследование процесса механоиницированной модификации СКЕП с ПВХ. //Азерб. хим. журн., 1975, № 4, с. 80-85.
7. Билалов Я.М., Иванов А.В., Абрахам Й., Ализаде Г.Л. Исследование термической деструкции СКЕП с ПВХ. //Азерб. хим. журн., 1976, № 1, с. 74-77.
8. Регель В. Р., Поздняков О. Ф., Амелин Н. В. Исследование термо- и механодеструкции полимеров с применением масс - спектрометров. //Мех. полим., 1975, № 1, с. 16-32.
9. Алигулиев Р.М., Мартынова Г.С., Гасанов Х.А. Краткие очерки по теплофизическим исследованиям полимеров. Баку, Элм, 1994. - 136 с.
10. Bilalov Y.M., Hüseynov F.İ., Abbasova L.M. Modifikasiya edilmiş polimer kompozisiyaları, Bakı, APMM mətbəəsi, 2002. - 199 s.

## MODİFİKASIYA OLUNMUŞ POLİSTİROL ƏSASINDA İONDƏYİŞDİRİCİ QATRANIN ALINMASI

**Abdullayeva İ.Q., Əliyeva G.A.**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan  
abdullayeva.irada1959@gmail.com*

İondəyişdirici qatranlar hidrometallurgiya sənayesində durulaşdırılmış məhlullardan metal ionlarının xaric edilməsində geniş tətbiq edilir. Bu sənayedə qızıl, platin, gümüş, palladium və s. kimi qiymətli metalların itkisini minimuma qədər azaldır. Qənd şirələrinin, antibiotiklərin, vitaminlərin iondəyişdirici qatranlar vasitəsilə təmizlənməsinin yeyinti və əczaçılıq sənayesində böyük əhəmiyyəti vardır. İonitlər əczaçılıq sənayesində müxtəlif dərmanların hazırlanmasında, xüsusən, yüksək bioloji aktivliyi olan dərmanların (penisillin, streptomisin, biomitsin və s.) hazırlanmasında geniş tətbiq edilməkdədir. Kimya sənayesində iondəyişdirici qatranlar qliserinin və formaldehidin, eləcə də çirkab suların sink, mis, civə duzlarından, fenol, kaprolaktam, kükürlü və sian birləşmələrdən, radioaktiv elementlərdən təmizlənməsində geniş tətbiq olunur.

Bu məqsədlə də tədqiqat işində funksional qruplu polimerlə modifikasiya olunmuş polistirol əsasında iondəyişdirici qatranların alınmışdır.

Polistirol xlor tərtibli polimerlə (polivinilxloridlə) kapillyarın uzunluğu 8 mm, diametri 2,095 m olan laboratoriya eksdruderində (İİRT-1 qurğusunda) mexaniki-kimyəvi modifikasiyaya

məruz qalmışdır. Modifikasiya zamanı PS:PVX nisbəti 95:5 nisbətində götürülmüşdür. Proses 140-145 °C temperaturda 3-5 dəqiqə müddətində aparılmışdır. Ekstrudat ölçüləri  $l=2-3$  mm,  $d=1-3$  mm olan dənəvər şəkildə xırdalanır və eksikatora otaq temperaturda 24 saat müddətində nəmliyi  $\leq 0,05\%$  olana qədər saxlanılır, sonra isə  $T=75$  °C temperaturda 2-4 saat müddətində qurudulur.

Alınmış sopolimer qatı sulfat turşusu ilə sulfolaşdırılaraq iondəyişdirici qatran – sulfokationit alınmışdır. Sulfolaşma prosesi 50-60°C temperaturda 4-5 saat müddətində aparılmışdır.

Mexaniki-kimyəvi modifikasiya prosesi blok sopolimerin əmələ gəlməsi ilə nəticələnir.

Modifikasiya olunmuş sistemin və alınan sopolimer əsasında sintez edilmiş sulfokationitin İQS və NMR analizləri aparılıb. Analizlər sopolimerin və onun əsasında sulfokationitin alınması mexanizmini təklif edilən sxeminin düzgünlüyünü göstərir.

Polivinilxloridlə modifikasiya olunmuş polistirolun İQ-spektr analizi göstərir ki, spektrlərdə həm polistirolun, həm də polivinilxloridin udulma zolaqları mövcuddur.  $\text{CH}_3$  qrupunda hidrogenin valent titrəyişinə malik  $\nu=1430-1470\text{sm}^{-1}$ ,  $\nu=2880\text{sm}^{-1}$ ;  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  qruplaşmasına uyğun gələn  $\nu=1380-1385\text{sm}^{-1}$  yeni əmələ gəlmiş udulma zolaqları blok sopolimerin əmələ gəlməsini sübut edir.

Sulfokationitin əmələ gəlməsini sulfoqrupların titrəyişinə uyğun gələn xarakterik spektrdə 1160-1180  $\text{sm}^{-1}$ , 1350-1400  $\text{sm}^{-1}$  udulma zolaqlarının olması təsdiq edir.

Polivinilxloridlə modifikasiya olunmuş polistirol əsasında alınmış sulfokationitlərin bir neçə əsas göstəriciləri – mexaniki davamlılığı, suda şişmə dərəcəsi, statik dəyişmə tutumu öyrənilmişdir. Göstərilmişdir ki, ionitlərin bu göstəriciləri sənayedə geniş istifadə olunan KU-2 markalı sulfokationitin göstəricilərinə nisbətən yaxşılaşdırılmış göstəricilərə malikdirlər.

## ƏDƏBİYYAT

1. Барамбойм Н.К. Механо-химия высокомолекулярных соединений. - М.: Химия, 1971. - 364 с.
2. Bilalov Y.M., Əliyeva G.A., İbrahimova S.M., Dadaşova G.İ. İondəyişdirici qatranın alınma üsulu. AR patenti. İxtiraya dair iddia sənədi barəsində məlumatın dərci haqqında qərar. a2007 0055, 12.11.2008

## EPOKSİDİAN OLİQOMERİNİN BENZOQUANAMİNLƏ MODİFİKASIYASI

**Əmirov F.Ə., Naibova T.M., Rəhimova N.Ə., Əliyeva L.H.**  
*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan*  
*e-mail: t.naibova@mail.ru*

Məlumdur ki, epoksi-dian oliqomeri ilk dəfə XIX əsrdə (1930-cu ildə) Paul Kastan tərəfindən sintez olunmuşdur və bu zaman rezorsindən, difenilpropandan (bisfenol-A) və epixlorhidrindən ilkin xammal kimi istifadə olunmuşdur. Lakin dian iştirakı ilə alınan oliqomerlər, rezorsin iştirakı ilə alınan oliqomerlərə nisbətən ekoloji təmiz və ucuz olduğundan sənaye miqyasında difenilpropandan istifadə olunur [1].

Sənaye miqyasında istifadə olunan epoksi-dian oliqomeri bəzi göstəricilərinin (kövrək olması, yapışqanlıq göstəricisinin və istiyədavamlılığının nisbətən az olması) yaxşılaşdırılması üçün və ondan müxtəlif məqsədli kompozisiyaların alınmasında əlaqələndirici kimi istifadə olunması məqsədi ilə müxtəlif üzvi birləşmələrlə modifikasiya olunur. Modifikasiya prosesi də müxtəlif üsullarla aparılır. Birinci növbədə, modifikasiya prosesini sopolikondensləşmə üsulu, yəni epoksi-dian oliqomerinin sintezi zamanı reaksiyaqabiliyyətli üçüncü monomerin reaksiya mühitinə az miqdarda əlavə edilməsi daha əlverişli hesab olunur. Bu üsulla alınan sopolimerin yumşalma temperaturunun və molekul kütləsinin daha yüksək olmasına komponentlərin nisbətinin dəyişməsi

ilə nail olmaq olur [2,3].

Tədqiqat işində modifikator kimi benzoqvanamindən istifadə olunmuşdur. Proses əks soyuducu, termometr və qarışdırıcı ilə təchiz olunmuş laboratoriya qurğusunda aparılmışdır. Modifikasiya olunmuş sooliqomerin əsas fiziki-kimyəvi və fiziki-mexaniki göstəriciləri təyin olunmuşdur [4-6]. Müqayisə üçün modifikasiya olunmamış epoksi-dian oliqomerin də əsas göstəriciləri tədqiq olunmuş və nəticələr cədvəl 1-də göstərilmişdir.

Cədvəl 1. Modifikasiya olunmuş sooliqomerin əsas fiziki-kimyəvi və fiziki-mexaniki göstəriciləri

Sıra №si	Göstəricilər	Epoksi-dian oliqomeri	Benzoqvanaminlə modifikasiya olunmuş epoksi-dian oliqomeri
1	Xarici görünüşü	açıq-sarı rəngli	ag rəngli
2	Epoksi qruplarının miqdarı, %	22	17,8
3	Sıxlığı, kq/m <sup>3</sup>	1250	1320
4	Molekul kütləsi	390	483
5	Yumşalma temperaturu, °C	70-75	80-85
6	VZ-4 cihazında 50%-li məhlulun özlülüyü, san.	50-55	60-65

İQ və NMR spektrlərinin analizindən də məlum olmuşdur ki, epoksi-dian oliqomerinin benzoqvanaminlə modifikasiyası kimyəvi modifikasiyadır və onun əsasında məqsədli kompozisiyaların (məsələn, örtük və yarışqan kompozisiyalarının) hazırlanmasında əlaqələndirici kimi istifadə olunması üçün özündə reaksiyaqabiliyyətli funksional qruplar saxlayır.

#### ƏDƏBİYYAT

1. Пакен А.М. Эпоксидные соединения и эпоксидные смолы. - М.: Химия, 1962. - 963 с.
2. Мустафаев А.И., Мустафаев И.А. Исследование в области синтеза эпоксидных смол. Сборник научных статей "Модификация полимеров и композиционные материалы на их основе для нефтяного и нефтехимического отраслей". Б.: АГНА, 2002, с. 21-37.
3. Куцевич Л.А., Лукина К.Е., Рубцова Е.В. Свойства эпоксидных конструкционных пленочных клеев, модифицированных полисульфонами. //Журнал клеи, герметики, технологии. Москва, 2016, № 11, с. 13-18.
4. Торопцева А.И., Белгородская К.В., Бондаренко В.М. Лабораторный практикум по химии и технологии высокомолекулярных соединений. - М.: Химия, 1972. 414 с.
5. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. - М.: Госхимиздат, 1963. 284 с.
6. Тарутин Л.И., Позднякова Ф.О. Спектральный анализ полимеров. Л.: Химия, 1986. -247 с.

#### МОДИФИКАЦИЯ АМИН-АЛЬДЕГИДНЫХ ОЛИГОМЕРОВ

**Амиров Ф.А., Мамедова А.А.**

*Азербайджанский государственный университет нефти и промышленности,*

*г. Баку, Азербайджан*

*e-mail: aytenmamedova@yahoo.com*

В последнее время большое внимание уделяется вопросам химической модификации амин-альдегидных олигомеров (ААО). Особенно это нашло свое отражение в работах,

имеющих прикладное значение, так как, при всех своих положительных характеристиках и сравнительно низкой стоимости ААО в процессе переработки и эксплуатации выделяют свободный формальдегид, а материалы на их основе отличаются невысокой водо- и теплостойкостью [1]. В качестве модификатора для ААО взяты эпихлоргидрин. В этом направлении нами было предпринято исследование химической модификации ААО эпихлоргидрином, введенными в реакционную массу в процессе сополиконденсации бензогуанамина, формальдегида и эпихлоргидрина [2,3]. Показано, что формирование эпоксибензогуанаминоформальдегидного олигомера осуществляется в результате взаимодействия аминотетраольных групп с эпокси группами эпихлоргидрина. Изучение этого процесса представляет не только теоретический, но и большой практический интерес, так как в зависимости от условий синтеза возможно получить олигомеры с заранее заданными характеристиками. В зависимости от мольного соотношения бензогуанамина получен эпоксибензогуанаминоформальдегидный олигомер с различными характеристиками. Увеличение бензогуанамина в реакционной зоне от 0,1 до 0,3 моля позволяет снизить содержание свободного формальдегида в олигомере от 0,85 до 0,35%. Вязкость 50%-ного раствора полученных олигомеров колеблется в пределах 45-50 сек. (по ВЗ-4 при 20 °С).

Установлено, что на процесс взаимодействия бензогуанаминоформальдегида и эпихлоргидрина большое влияние оказывает рН реакционной среды. Найденные оптимальные значения рН в пределах 7-8 позволяют получить в мягких условиях конденсационные продукты.

В результате исследований также показано, что введение модификатора (эпихлоргидрина) в БГАФО повышает термическую устойчивость и влагостойкость и обеспечивает стабильность их свойств при длительном хранении.

#### ЛИТЕРАТУРА

11. Романов Н.М. Современное состояние исследований меламино-формальдегидных смол. //Журнал Пластические массы., Москва, 2004, № 3, с. 3-10.
2. Amirov F.A., Hashimov F.A., Mammadova A.A., Naibova T.M. Adhesive composition on the base of modified benzoquanamine formaldehyde oligomer. 3<sup>rd</sup> International Turkish World Conference on Chemical Sciences and Technologies. Baku, 10-13 September. 2017. p. 42.
3. Билалов Я.М., Наибова Т.М., Мамедова А.А. Исследование синтеза амино-эпоксисодержащих олигомеров. //Тез. докл. III Бакинская Международная Мамедалиевская нефтехимическая конференция, 5-8 октября, 1998, с. 353.

### XİTOZAN MÜHİTİNDƏ GÜMÜŞ NANOKOMPOZİTİN ALINMASI VƏ QURULUŞUNUN MÜXTƏLİF ÜSULLARLA ÖYRƏNİLMƏSİ

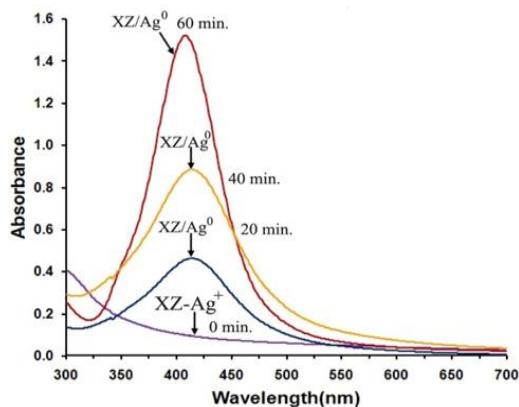
**Hümbətova S.F., Məmmədova S.M., Tapdıqov Ş.Z., Sultanov Ç.Ə.,  
Cavadzadə A.A., Zeynalov N.A.**

*AMEA akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan  
e-poçt seadet.humbatova@inbox.ru*

Gümüş nanohissəciklərinin antimikrob xassələri dəfələrlə tədqiqatçılar tərəfindən öyrənilmişdir. Ag<sup>0</sup> nanohissəciklərindən hətta xərçəng xəstəliklərinin müalicəsində istifadə olunmasına dair də bəzi işlərə rast gəlmək olur.

Təqdim olunan işdə təbii polimer olan xitozan (XZ) mühitində gümüş nanohissəciklərin alınması və quruluşlarınınin tədqiqi verilmişdir. Tədqiqat işi xitozanın 1%-li sirkə turşusu məhlulunda, zəif qələvi mühitdə aparılmış və reduksiyaedici kimi NaBH<sub>4</sub>dan istifadə olunmuşdur.

$Ag^0$  nanozərrəciklərinin əmələ gəlməsini göstərən fiziki-tədqiqat üsullarından biri UB spektroskopiyadır. Reduksiya prosesi zamanı nanohissəciklər formalaşdıqca götürülən nümunələrin UB spektrləri çəkilmişdir. Müəyyən olunmuşdur ki, həcmində  $Ag^0$  nanohissəcikləri saxlayan kolloid suspenziya 405-410 nm-də gümüş atomlarına xarakterik plazma rezonansı effekti əmələ gətirir. Bu effekt spektrdə intensiv piklə müşahidə olunur (Şəkil 1).

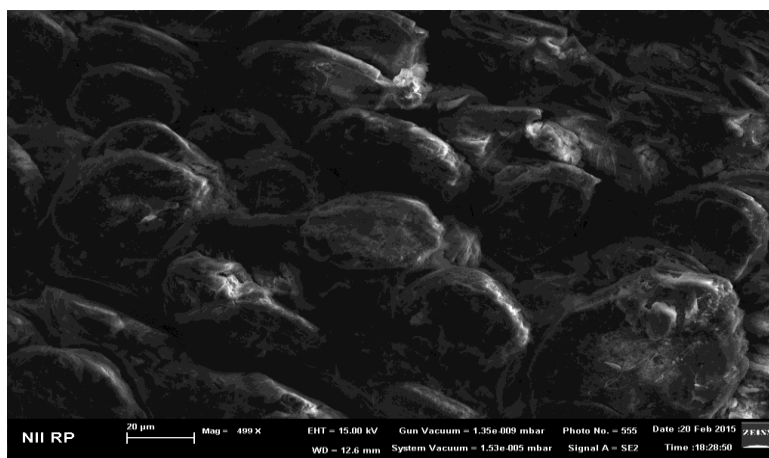


Şəkil 1. XZ-nin iştirakı ilə  $Ag^0$  nanohissəciklərinin əmələ gəlməsinin zamandan asılı olaraq UB spektri

Şəkil 1-dən göründüyü kimi, reduksiya müddəti artdıqca pikin intensivliyi artır və 1 saat ərzində  $Ag^+$  ionlarının tamamilə  $Ag^0$  atomlarına çevrilməsi nəticəsində udulma zolağı maksimum adsorbsiya yaradır. Reaksiya prosesinin bir saatdan çox davam etdirilməsi pikin intensivliyinin dəyişməsinə səbəb olmur. Həmçinin  $Ag^0$  nanohissəciklərinə aid olan plazma rezonansının 350-450 nm aralığını əhatə etməsi alınan suspenziyada gümüş nanohissəciklərinin ölçülərinin dar fraksiyada paylandığını göstərir.

Reduksiya prosesinin 353-363 K temperaturlarda aparılması zamanı götürülən nümunələrin UB spektrinə əsasən temperaturu artdıqca  $Ag^0$  nanohissəciklərinin əmələ gəlməsi sürətlənir. Buna baxmayaraq, 363 K-də XZ makromolekulunun çəvikliyinə və sistemin enerjisinin artması hesabına aparılmış təcrübə tədqiqatlarına əsasən  $Ag^0$  nanohissəciklərini XZ mühitində nisbətən kiçik ölçüdə stabilləşdirmək üçün prosesi 1 saat müddətində 323-343 K-də aparmaq lazımdır.

Bununla yanaşı, sintez olunmuş Xz- $Ag^0$  kompozitinin SEM üsulu ilə morfoloji quruluşu tədqiq edilmişdir. (Şəkil 2).



Şəkil 2. XZ- $Ag^0$  nanokompozitinin SEM görüntüləri

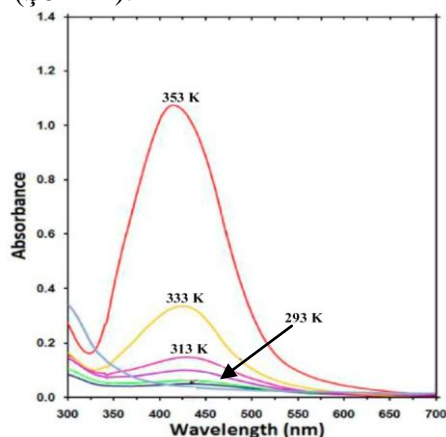
Şəkildən görüldüyü kimi, XZ-Ag<sup>0</sup> nanokompozitində nanohissəciklər daha çox oval formasında olan qranulalar daxilində stabilləşmişdir. Çox güman ki, nanohissəcikləri əhatəyə alan XZ makromolekulları və ya onun tərkibindəki –NH<sub>2</sub> və –OH funksional qrupları polimer zənciri ilə birlikdə Ag<sup>0</sup> nanohissəciklərini dairə formasında əhatəyə alır.

## QUMMIARABİK VƏ POLİETİLENQLİKOL MÜHİTİNDƏ ALINMIŞ GÜMÜŞ NANOHISSƏCİKLƏRİNİN UB SPEKTROSKOPIYA ÜSULU İLƏ TƏDQIQI

**Hümbətova S.F., Tapdıqov Ş.Z., Məmmədova S.M., Garayeva Z.S., Zeynalov N.A.**  
*AMEA akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu, Bakı ş., Azərbaycan*  
*e-poçt seadet.humbatova@inbox.ru*

Son dövrlər tərkibində metal nanohissəciklər saxlayan polimer kompozitlərin sintezinə, quruluş və xassələrinin öyrənilməsinə maraq kəskin artmışdır. Hazırlanmış nanokompozitlərdə metal nanozərrəciklərin ölçüləri onların birbaşa tətbiq sahəsini təyin edir. Məlumdur ki, metal nanozərrəciklərin UB spektroskopiyaya üsulu ilə tədqiqi onların formalaşmasını sübut edən metodlardan biridir. Belə ki, metal atomlarına xarakterik olan səth plazma rezonansı spektrdə intensiv piklə müşahidə olunur.

Təqdim olunan işdə təbii və sintetik polimerlərdən istifadə etməklə, gümüş nanohissəciklərinin alınması prosesinin temperaturdan asılılığı öyrənilmişdir. Bu məqsədlə təbii polimer olan qummiarabik (QA), sintetik polimer polietilenlikol (PEQ), reduksiyaedici kimi işə qarışqa turşusundan istifadə olunmuşdur. Tədqiqat işi qələvi mühitdə aparılmış, alınan nanokompozitlər etil spirtində çökdürülmüş və qurudulduqdan sonra deionlaşmış suda UB spektrləri çəkilmişdir (Şəkil 1).



Şəkil 1. QA-PEQ-Ag<sup>0</sup> kolloid sisteminin müxtəlif temperaturalarda UB görünən spektri

Şəkildə bütün spektrlər Ag<sup>0</sup> nanohissəcikləri üçün xarakterik olan tipik plazma rezonansı 410-425 nm ətrafında adsorbsiya zolağı göstərilir. 335 və 560 nm ətrafında adsorbsiya pikinin olmaması Ag<sup>0</sup> nanohissəciklərinin aqreqasiya olunmadığını sübut edir. Ədəbiyyat məlumatlarına əsasən Ag<sup>0</sup> nanohissəcikləri üçün maksimum adsorbsiya 405 və 503 nm arasında dəyişərsə onda hissəciklərin ölçüsü 2-100 nm aralığında formalaşır. Nəticələrə əsasən güclü adsorbsiyanın 380 nm ilə 500 nm arasında olması hissəciklərin paylanması aşağı ölçülü nanozərrəciklərin nisbətən azlıq təşkil etməsinə gətirib çıxarır. Temperaturun 353-363 K-ə və reduksiya müddətini 2 saata qədər artırıqda Ag<sup>0</sup> nanohissəciklərin formalaşması daha çox sürətlənir. Nəticədə, atomar gümüş üçün xarakterik olan adsorbsiya piki 410 nm oblasta tərəf kimyəvi sürüşməyə məruz qalır. Müxtəlif şəraitlərdə aparılmış təcrübələrə əsasən Ag<sup>0</sup> nanohissəciklərinin PEQ/QA sistemində 20 nm-dən



kiçik ölçülü formada almaq üçün prosesi 2 saat müddətində 353 K-də aparmaq lazımdır.

Göstərilmişdir QA və PEQ kütlə nisbətini dəyişdikdə alınan gümüş nanohissəciklərinin ölçülərində və stabilliyində fərqlər meydana çıxır. Belə ki, qarışıqda QA-in kütlə nisbəti artdıqca alınan  $Ag^0$  nanohissəcikləri daha kiçik ölçüdə (12-17 nm), PEQ-un miqdarı artdıqca isə ölçülərdə 34 nm-ə qədər böyümə baş verir. Bu QA-in tərkibində daha çox stabilləşdirici xassələrə malik funksional qrupların miqdarının çox olması ilə əlaqədardır.

## **POLİ-N-VİNİLPIRROLİDON MÜHİTİNDƏ GÜMÜŞ NANOHISSƏCİKLƏRİNİN, ELƏCƏ DƏ ONUN DOKSORUBİSİNLƏ KOMPOZİTİNİN ALINMASI VƏ BİR SIRA ÜSULLARLA TƏDQIQI**

**Məmmədova S.M., Zeynalov N.A., Tağıyev D.B., Tapdıqov Ş.Z., Hübətova S.F.**

*AMEA akad.M.Nağıyev adına Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu,*

*Bakı ş. Azərbaycan*

*e-poçt samira\_m@mail.ru*

Hazırda polimer nanokompozitlərin sintezi və tədqiqi yüksəkmolekullu birləşmələrin inkişaf edən sahələrindən biridir. Onların əsasında müxtəlif yeni funksional materiallar, biotexnologiya, farmosevtika sənayesi və kənd təsərrüfatı üçün preparatlar hazırlanır. Nanokompozit materialları arasında tərkibində qızıl və gümüş saxlayan polimerlər xüsusi yer tutur. Qızıl və gümüş nanohissəcikləri nanobiotexnologiyada, nanotibdə - immunosensorlar, lipidlərlə, enzimlərlə biokonyuqatların, eləcə də bioloji aktiv molekulların orqanlara ünvanlı daşınması üçün preparatların yaradılmasında müxtəlif tətbiq sahələri tapmışdır. Bu nanohissəciklər antibiotiklərin, zülalların və s. immobilizasiyasında istifadə etdikdə uzunmüddətli təsirə malik olur. Bu baxımdan təqdim olunan işdə poli-N-vinilpirrolidon (PVPr) mühitində gümüş nanohissəcikləri alınmış və onlara doksorubisin (DOK) antibiotiki immobilizə olunaraq bir sıra üsullarla tədqiqi aparılmışdır.

PVPr mühitində alınmış PVPr/ $Ag^0$  nümunəsinin tipik rentgen faza difraksiyası nəticələrinə əsasən müəyyən olunmuşdur ki, PVPr/ $Ag^0$  nümunəsi 2 $\theta$  (38.1°, 44.2° və 64.4°)-də uyğun olaraq, kristalında səthə mərkəzləşmiş 111, 200 və 220 zolaqlarında güclü əks olunma müşahidə olunur. Bu onu göstərir ki, nanohissəciklərin əsas tərkibi gümüş atomlarından ibarətdir. Bununla yanaşı, tərkibində  $Ag^0$  nanohissəcikləri saxlayan kompozitin DOK ilə kompleksinin tədqiq edilmiş UB spektrində müəyyən dəyişikliklər müşahidə olunur. PVPr/DOK və PVPr/ $Ag^0$ /DOK kompozitlərində molyar nisbətləri dəyişdikdə PVPr-un (>C=O, >C<sup>+</sup>, -OH) funksional qruplarına xarakterik udulma zolaqları 13-28 nm tərtibində kimyəvi sürüşməyə məruz qalır. Bu piklər  $Ag^0$  nanohissəciklərinin səthindəki elektronların tipik səthi plazma rezonansını ifadə edir. Müəyyən olunmuşdur ki, pH=5-8-də PVPr/ $Ag^0$ /DOK sistemi stabil qalır.

PVPr/ $Ag^0$  və PVPr/ $Ag^0$ /DOK-in quruluşları İQ-Furye üsulu ilə öyrənilmiş və göstərilmişdir ki, bu nümunələr 1629  $cm^{-1}$  və 1637  $cm^{-1}$  intervallarda güclü udma zolağı verir. Təmiz PVPr/ $Ag^0$ /DOK nümunəsi üçün İQ-Furye spektrinə əsasən müşahidə olunan udma zolağı PVPr-a xarakterik kimyəvi rabitələrə uyğun gəlir. Təmiz PVPr-da >C=O rabitələri olduğundan, digər iki 1629 və 1637  $cm^{-1}$  udma zolaqları daha ensiz olur və  $Ag^0$ /DOK kompoziti PVPr matrisində formalaşdıqdan sonra udma zolağında 1645  $cm^{-1}$  -ə qədər sürüşmə baş verir. Eyni zamanda PVPr- $Ag^0$  nanohissəcikləri skanedici elektron mikroskopiyaya üsulu ilə öyrənilmiş və  $Ag^0$  ölçülərinin 14-20 nm olması müəyyən olunmuşdur.

## ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ СИЛИКАТОВ

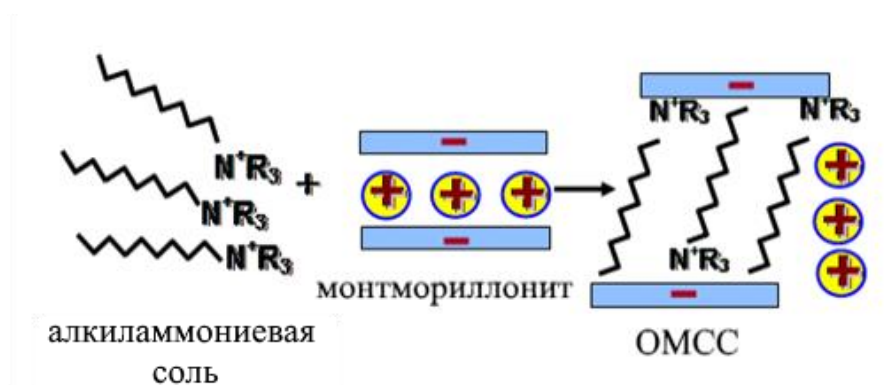
Мамедова С.А., Мамедова У.А., Зейналов Н.А., Гейдарзаде Г.М.,  
Ягубов А.И., Агаева З.Р.

*Институт катализа и неорганической химии им.акад.М.Нагиева НАНА,  
г. Баку, Азербайджан*

*E-mail: saadat.mammadova1954@mail.ru*

В последнее десятилетие все больший интерес среди исследователей вызывает проблема синтеза, изучения структуры и свойства полимерных нанокомпозиатов полученных на основе слоистых силикатов. Отметим, что основная проблема, создания слоистых нанокомпозиатов на основе глин, это обеспечение равномерного раскрытия слоистой структуры и распределения мономера по матрице. Проведенный анализ научной литературы показывает, что совершенно новые перспективы открываются в области разработок полимерных композиционных материалов при использовании в качестве наполнителей слоистых силикатов со структурой монтмориллонита. Но внешняя и внутренняя поверхность монтмориллонита является гидрофильной и полярной, поэтому гидрофильность алюмосиликатов является причиной их несовместимости с органической полимерной матрицей. Это проблема может быть решена путем модификации глины органическим веществом. При взаимодействии бентонитов (монтмориллонита) с органическими веществами получают органобентониты. Значительное гидрофобизирующее действие оказывают высшие амины, в частности, в виде четвертичных аммониевых солей.

Применение поверхностно-активных веществ должно сформировать между частицами глины органофильные слои, которые снижают поверхностную энергию на границе раздела фаз, увеличивают расстояние между силикатными слоями, и тем самым, облегчают проникновение полимерных цепей в межплоскостные пространства глин.



В связи с этим нами был получен гидрофобный нанокомпозиционный наполнитель на основе монтмориллонита (бентонит Даш-Салахлинского месторождения Азербайджанской Республики, в составе которого содержится 80-85% монтмориллонита) за счет модифицирования поверхности активным веществом (октадециламинацетатом). Органоглины лучше совмещаются с полимерами и образуют слоисто-полимерные нанокомпозиаты. Модифицированная глина (органоглина) имеет преимущество над простой глиной это:

1. Органоглины хорошо диспергирующиеся в полимерной матрице;
2. Органоглины взаимодействующие с цепочкой полимера.

Было обнаружено, что введение небольшой добавки органобентонитов (5-8%) в полимерную матрицу приводит к улучшению термической стабильности и механических

свойств полимеров. Достигается это благодаря объединению комплекса органических (легкость, гибкость, пластичность) и неорганических (прочность, теплостойкость, химическая устойчивость) свойств. Один из основных методов изучения структуры нанокompозитов на основе слоистого силиката основан на определении межслоевого пространства с помощью ИК-спектроскопического анализа исходного, модифицированного монтмориллонита, полимера, а также полимерного нанокompозита. Инфракрасные спектры исследованных нанокompозитов были сняты на спектрофотометре (Nicolet™ iS™ 10 FT-IR Spectrometer).

Установлено, что полученный нами нанокompозитный полимерный материал на основе органобентонита гидротермическим методом, может быть использован как катализатор во многих каталитических процессах и адсорбент для эффективного извлечения катионов тяжелых металлов из модельных растворов и сточных вод.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ломакин С.М., Заиков Г.Е. Полимерные нанокompозиты пониженной горючести на основе слоистых силикатов. //Высокомолекуляр. Соединения, 2005, т. 47, №1, с. 104-120.
2. Герасин В.А., Зубова Т.А., Бахов Ф.Н. и др. Структура нанокompозитов полимер/Na+-монтмориллонит, полученных смешением в расплаве. //Российские нанотехнологии, 2007, т. 2, № 1-2, с. 90-105.
3. Маламатов А.Х., Козлов Г.В., Антипов Е.М., Микитаев М.А. Механизм формирования межфазных слоев в полимерных нанокompозитах. //Перспектив. Материалы, 2006, № 5, с. 54–58.

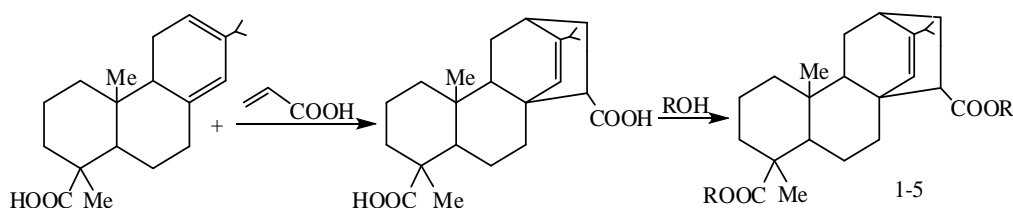
## KANİFOL ƏSASINDA PLASTİFİKATORLARIN SİNTEZİ VƏ ONLARIN PVX-KOMPOZİSİYALARINDA PLASTİFİKASİYAƏDİCİ AKTİVLİKLƏRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

**Pirquliyeva M.S.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
sdtk-1959@mail.ru*

Təbiətin bəşəriyyətə bəxş etdiyi mineral ehtiyatlar tədricən tükənmək üzrədir. Ona görə də insanlar bərpa olunan alternativ xammal mənbələrinə müraciət etməli olurlar. Bu nöqtəyi-nəzərdən respublikamız zəngin meşə sahələrinə malikdir. Alternativ xammal mənbəyi kimi şam ağacı şirəsindən alınan fərdi birləşmələrdən ən əhəmiyyətli kanifoldur.

Kanifol əsasında akril turşusundan istifadə etməklə, diyen reaksiyası üzrə tərkibində iki karboksil qrupları saxlayan addukt alınmış və sonradan efiqləşmə reaksiyası üzrə yeni plastifikatorlar sintez edilmişdir:



R= C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> (1); C<sub>6</sub>H<sub>13</sub> (2); C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>(3); 2-C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-C<sub>4</sub>H<sub>8</sub> (4); C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>(5)

Qeyd etmək lazımdır ki, plastifikatorların plastifikasiya etmə xassəsi onların polimerləri özlərində həlletmə qabiliyyətləri ilə müəyyən edilir. Bu isə bir sıra faktorlardan, o cümlədən polimerin və həlledicinin təbiətindən, polimer zəncirinin çevikliyindən, onun molekul kütləsindən, polimer zəncirinin bircinsli, xətti və ya torvari quruluşlu olmasından, həlletmə temperaturundan və s. asılıdır. Təqdim olunan işdə sintez edimiş plastifikatorların effektivini ( $\alpha$ ) müəyyən etmək məqsədilə Flori-Xaqqins parametrinin qiymətlərindən istifadə edilmişdir. Bu kəmiyyətin müəyyən edilməsi PVX-əsasında hazırlanmış kompozisiyanın qocalması zamanı onun tərkibində baş verən dəyişiklikləri aydınlaşdırmağa imkan verir. PVX-əsasında kompozisiyaların hazırlanması zamanı polimer : plastifikator nisbəti 60 : 40 olmuşdur.

Plastifikatorların aktivlik parametri  $\alpha$  aşağıdakı tənliklərdən istifadə etməklə hesablanmışdır:

$$\alpha = (1-x) \cdot 10^3 / MM$$

x – Flori-Xaqqins-ə görə, qarşılıqlı təsir parametrləri;

MM – plastifikatorun molekul kütləsi;

x-in qiyməti PVX dənələrinin plastifikatora ərimə temperaturlarının qiymətləri, əsasən, aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$1/T_0 = 0.002226 + 0.1351(1-x)/V$$

V – ərimə temperaturunda plastifikatorun molyar həcmi

Sintez edilmiş plastifikatorlar üçün müəyyən edilmiş  $\alpha$ -nın qiymətləri 0,6-3,2 intervalında dəyişir.  $\alpha$ -nın böyük qiymətində (3,2) plastifikatorun PVX-i həlletmə qabiliyyətinin yüksək olmasını göstərir.

Tədqiqatların nəticələri PVX-əsasında daha stabil kompozisiyaların hazırlaması üçün plastifikatorun və ya plastifikatorlar qarışığının seçilməsinə imkan verir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Bigg D.C.H., Hill R.J. The effect of plasticizer solvent power on the aging of poly(vinyl chloride) pastes. //J. Appl. Polym. Sci., 1976, V. 20, № 2, p. 565–568.

2. Козлов П.В., Папков С.П. Физико-химические основы пластификации полимеров. - М.: Химия, 1982. - 223 с.

## YÜKSƏK İSTİSMAR XASSƏLƏRİNƏ MALİK OLAN ŞİN REZİNLƏRİNİN ALINMASI VƏ TƏDQIQI

**Mustafayeva R.E.**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan*

*e-mail: aytenmammedova@yahoo.com*

Yüksək fiziki-mexaniki və istismar xassələrinə malik olan, oliqoepixlorhidrinlə kimyəvi və mexaniki-kimyəvi modifikasiya olunmuş BSK-nin (BSKK, BSKM) əsasında şin rezinlərinin alınması məqsədilə rezin qarışıqları hazırlanmışdır və onların vulkanizasiyası həyata keçirilmişdir. Xlorun miqdarının BSKK və BSKM vulkanizatları fiziki-mexaniki göstəricilərinə təsirinin öyrənilməsi, həm də müxtəlif modifikasiya üsullarının alınmış vulkanizatların fiziki-mexaniki xassələrinə təsirinin tədqiq edilməsi maraq təqdim etmişdir. BSKK və BSKM-in xassələrinin qiymətləndirilməsi üçün Cədvəl 1-də verilmiş standart resepturaya görə rezin qarışıqları BSK üçün hazırlanmışdır. Resin qarışıqları laboratoriya 313-333K temperaturunda 25-30 dəqiqə müddətində hazırlanmışdır. Kifayət qədər yüksək fiziki-mexaniki xassələrilə vulkanizatların alınması üçün

vulkanizasiyanın vaxtı 10-40 dəqiqəyədək dəyişmişdir. Qeyd etmək lazımdır ki, modifikasiya olunmuş BSK-nın vulkanizatlarının kompleks xassələrinin formalaşması ilkin BSK-nın vulkanizatlarından fərqli olaraq (vulkanizasiya vaxtı 40-50 dəq), 30 dəq ərzində baş verir (Cədvəl 3).

Cədvəl 1. Rezin qarışıqlarının tərkibləri, küt.h.

Komponentlərin adları	Komponentlərin miqdarı küt.h						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
BSK (CKC-30 ARK)	100						
BSKM (C $\ell$ -un miqdarı – 2,5%)	-	100					
BSKM (C $\ell$ -un miqdarı – 3,5%)	-	-	100				
BCKM (C $\ell$ -un miqdarı - 5,2%)	-	-	-	100			
BCKK (C $\ell$ -un miqdarı – 3,5%)	-	-	-	-	100		
BCKK (C $\ell$ -un miqdarı – 4,5%)	-	-	-	-	-	100	
BCKK (C $\ell$ -un miqdarı – 6,0%)	-	-	-	-	-	-	100
Texniki stearin	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Dibenzotiazolidisulfid (Altaks)	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Sink oksidi	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Texniki karbon N-539	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0	40,0
Kükürd	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

Kauçukların sıxlığı və xam qarışıqların plastikliyi onların əsasında cədvəl 2-da təqdim edilmişdirlər.

Cədvəl 2. Kauçukların sıxlığı və xam qarışıqlarının plastikliyi

Qarışıqların şifri	Kauçuk	Xlorun miqdarı, % (kütə)	Sıxlıq, kq/m <sup>3</sup>	Qarışıqların plastikliyi şərti vah.
I	BSK	-	9310	0,40
II	BSKM	2,5	9350	0,44
III		3,5	9400	0,42
IV		5,2	9490	0,36
V		BSKX	3,5	9510
VI	4,5		9770	0,40
VII	6,0		9930	0,38

Modifikasiya olunmuş BSK əsaslı rezinlərin fiziki-mexaniki göstəriciləri nəticələrinin təhlili göstərir ki, xlorun miqdarının artması ilə 300% uzanması zamanı gərginlik, cırılmaya müqavimət artır, nisbi uzanma qırılmada isə düşür, kimyəvi və mexaniki-kimyəvi oliqoepixlorhidrinlə modifikasiya olunmuş BSK-nın vulkanizatlarının adgeziya möhkəmliyi modifikasiya olunmamış BSK-ya nisbətən 2-3 dəfə (cədvəl 3) artır.

Modifikasiya olunmuş BSK (BSKX, BSKM) əsaslı şin rezinlərinin vulkanizasiya vaxtının 10-20 dəq. qədər azaldılması şinlərin və PTM-in istehsalı zamanı enerjinin və digər resurslarını xeyli qənaət etməyə imkan verəcəkdir.

Məlumdur ki, BSK əsaslı rezinlər aşağı yağ-, benzin-, davamlılıq göstəricilərə malikdirlər. Şişmə üzrə alınmış nəticələr göstərmişdirlər ki, oliqoepixlorhidrinlə modifikasiya olunmuş BSK əsasında vulkanizatların yağ-, benzinə və kimya davamlılıqına görə modifikasiya olunmamış BSK vulkanizatlarından xeyli yüksəkdir.

Vulkanizatların əsas fiziki-mexaniki xassələrinin yüksəlməsi modifikasiya olunmuş kauçukun makromolekulunda xlorun həm də efir qruplarının olması, yeni molekul düzüm quruluşunun əmələ gəlməsi ilə izah edilir.

Cədvəl 3. Doldurulmuş BSK, BSKM və BSKX vulkanizatlarının fiziki-mexaniki xassələri (vulkanizasiya temperaturu=416 K, vulkanizasiya vaxtı 30 dəq.)

Göstəricilərin adları	Göstəricilər						
	I	II	III	IV	V	VI	VII
Uzandırmada şərti gərginlik, MPa: 300%, 500%,	13,8 18,2	14,0 18,6	14,2 18,2	14,2 18,2	14,2 18,8	14,3 19,0	14,6 19,2
Darılmada şərti möhkəmlik, MPa	24,4	24,8	25,0	25,0	25,0	25,2	25,4
Deformasiyada nisbi uzanma, %	520	500	480	490	480	430	420
Qırılmadan sonra nisbi qalıq deformasiyası, %	20	18	17	17	18	14	13
Qırılmaya müqavimət, kN/m	57	63	68	66	70	73	73
Elastiklik, %	36	36	35	36	37	37	37
TM-2 üzrə bərklik, şərti vah.	69	70	70	69	70	72	73
Struktur əmələgəlmə dərəcəsi	0,93	0,94	0,95	0,94	0,95	0,97	0,98
393 K-da 36 s ərzində istilik qocalması əmsalları: müqavimət üzrə nisbi uzanma	0,78 0,71	0,78 0,71	0,79 0,70	0,79 0,70	0,71 0,70	0,71 0,69	0,72 0,68
Temperatur dözümlülük əmsalı, 373 K-müqaviməti üzrə nisbi uzanma	0,84 0,75	0,86 0,74	0,88 0,72	0,84 0,73	0,84 0,70	0,86 0,69	0,87 0,69
Metalla adgeziya möhkəmliyi, MPa	2,5	5,1	6,0	8,1	10,0	9,0	9,0

## BUTİLKAUÇUKUN HALOGENTƏRKİBLİ MADDƏLƏRLƏ MODİFİKASIYASI

**Quliyev T.D., Quliyeva G.N., Abuşova Z.B., Ramazanov Q.Ə**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan*

*E-mail: adilovalaman@mail.ru*

Butilkauçukun (BK) bir çox mühüm xassələri ilə bərabər, müəyyən çatışmayan cəhətləri də vardır. Belə ki, vulkanlaşma və yapışqanlıq qabiliyyətinin aşağı olması və eləcə də təbii və sintetik kauçuklarla yaxşı qarışmaması onun tətbiq sahələrini xeyli məhdudlaşdırır. Qeyd olunan çatışmayan cəhətləri aradan qaldırmaq və eləcə də butilkauçukun fiziki-mexaniki xassələrini yaxınlaşdırmaq məqsədi ilə onu tərkibində müxtəlif funksional qruplar saxlayan birləşmələrlə modifikasiya edirlər. BK-un aşağımolekullu birləşmələrlə modifikasiyasına çoxsaylı tədqiqat işləri həsr olunmuşdur. Bu tədqiqat işlərinin içərisində BK-un xassələrini kompleks şəkildə yaxşılaşdırın polifunksional birləşmələrlə modifikasiya prosesləri azlıq təşkil edir. Bu istiqamətdə aparılan modifikasiya prosesləri nəticəsində xüsusi təyinatlı kauçuklar alınır. Müəyyən olunmuşdur ki, hətta BK-un tərkibinə 0,5-1%-ə qədər funksional qrup əlavə edildikdə onun texnoloji xassələri dəyişmədən fiziki-mexaniki xassələri xeyli yaxşılaşır.

Təqdim olunan işin məqsədi radikal inisiatorların və həlledicilərin iştirakı ilə butilkauçukun trixlorosirkə turşusunun xlor anhidridi ilə modifikasiya edilməsi və alınan modifikatların xassələrinin tətqiqindən ibarətdir. Reaksiya müxtəlif temperaturlarda benzolda və xlorbenzolda aparılmışdır. İnisiator kimi benzoilperoksiddən və diazoizoyağ turşusunun dinitrilindən istifadə edilmişdir. Trixlorosirkə turşusunun xloranhidridinin reaksiyaya girməyən miqdarı polyarografi və potensiomtrik titrləmə üsullarının köməyi ilə təyin olunmuşdur. Reaksiya qarışığından hər 10 dəqiqədən bir analiz götürərək reaksiyaya girməyən trixlorosirkə turşusunun xloranhidridinin miqdarı

təyin edilmişdir.

Alınan nəticələrə əsasən prosesin kinetik əyriləri qurulmuş, reaksiyanın aktivləşmə enerjisi və müxtəlif temperaturlarda sürətləri hesablanmışdır. Məlum fiziki-kimyəvi anlaiz üsullarının köməyi ilə trixlorosirkə turşusunun xloranhidridi ilə modifikasiya olunmuş BK nümunələrinin analizi göstərmişdir ki, modifikasiya zamanı butilkauçukda ikiqat rəbitənin miqdarı azalır və polimerin tərkibində xlorun miqdarı 1,5-2,3% təşkil edir.

Müəyyən edilmişdir ki, modifikasiya prosesi zamanı trixlorosirkə turşusunun xloranhidridi yalnız BK-nın izopren manqasına birləşir. Proses nəticəsində aşkar olunmuşdur ki, reaksiyanın aparılma müddətindən asılı olaraq, nümunələrdə xlorun miqdarı 2,0-2,3%-ə qədər artır və müəyyən müddətdən sonra BK-nın tərkibində xlorun miqdarı sabit qalır.

Modifikasiya olunmuş BK nümunələri əsasında kompozisiyalar hazırlanmış və onların fiziki-mexaniki xassələri öyrənilmişdir. Aparılan araşdırmalar göstərmişdir ki, modifikasiya olunmuş butilkauçuk nümunələrinin metal oksidi ilə vulkanlaşması asanlaşır, onun müxtəlif materiallara yapışqanlıq qabiliyyəti artır və eləcə də müxtəlif polimerlərlə qarışması, birgə vulkanlaşması sürətlənir.

Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, BK-nın tərkibinə xlor atomun daxil edilməsi onun istiliyə və yanmaya davamlılığını artırır. Belə kompozisiya materialları daha yüksək temperaturda istismar oluna bilər.

## ФУНКЦИОНАЛЬНЫЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫЕ ПОЛИЭФИРЫ КАК ХЕМОМОДИФИКАТОРЫ СОРБЕНТЫ

Шигапов М.Я., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р., Улахович Н.А.

Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия

E-mail: marsel172@yandex.ru

В настоящее время активно развиваются методы анализа объектов экологического контроля, в основе которых лежит сорбционное извлечение и концентрирование определяемых компонентов из растворов. Использование функционализированных хелатирующими группами гиперразветвленных полимеров может являться основой для создания перспективных модификаторов, позволяющих повысить коэффициенты концентрирования и избирательность промышленных сорбентов [1, 2].

В качестве модификатора поверхности сорбентов в исследовании применялся гиперразветвленный полиэфирополикарбамат (ПЭПК) второй генерации [3], который обладает упорядоченной структурой. Объединение возможностей платформы гиперразветвленного полиэфирополиола и карбаматных фрагментов в терминальных положениях позволяет получить новый гибридный модифицирующий реагент для разработки сорбционных систем.

По данным метода атомно-силовой микроскопии (рис. 1) установлено, что в тонких пленках полиэфирополикарбамата на поверхности пиролитического графита формируются наночастицы размером 500-800 нм.

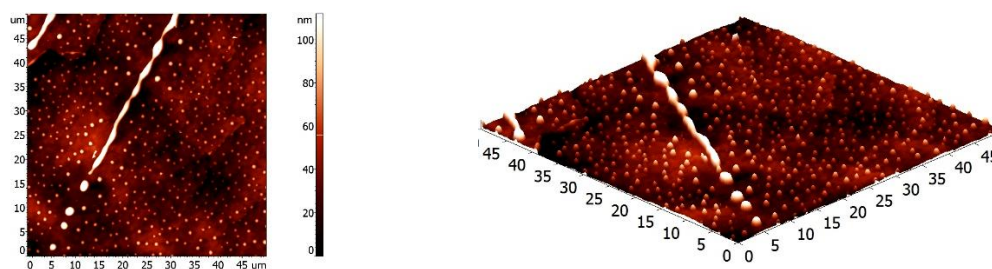


Рис. 1. АСМ-изображение(а) и 3D АСМ-изображение ПЭПК 50×50 мкм

Для изучения свойств хемомодифицированных сорбентов в качестве носителей использованы сорбенты различной природы: цеолит NaX (**Z**), прошедший предварительную обработку поверхности щелочным раствором (**OHZ**) [4], а также пленочный сорбент нитрат целлюлозы (**NC**). Включение модификатора на матрицы осуществлялось механической сшивкой в органических растворителях.

Полученные результаты (табл. 1) свидетельствуют о том, что нековалентная модификация гиперразветвленным полимером, содержащим концевые хелатирующие группировки, позволяет повысить показатели сорбции во всех типах сорбентов.

Таблица 1. Значения параметров сорбции катионов Cu(II) из водных растворов цеолитом Z, нитратом целлюлозы NC и модифицированными вариантами Z-m, OHZ-m и NC-m.

Сорбент	C <sub>Cu(II)</sub> , моль/л	t <sub>извлеч.</sub> , час	R, %	CE, мг/см <sup>2</sup>	D	K <sub>D</sub>	S <sub>K</sub>
<i><b>цеолит</b></i>							
<b>Z</b>	1×10 <sup>-1</sup>	42	64.34	1.3812	0.694	2.264	0.31
<b>Z-m</b>	1×10 <sup>-1</sup>	42	<b>70.71</b>	1.4280	0.756	3.105	0.24
<b>OHZ-m</b>	1×10 <sup>-1</sup>	42	<b>68.93</b>	1.4073	0.741	2.886	0.26
<i><b>нитрат целлюлозы</b></i>							
<b>NC</b>	1×10 <sup>-3</sup>	1	-	-	-	-	-
<b>NC-m</b>	1×10 <sup>-3</sup>	1	19,35	0,3389	0,24	0,316	0,76

#### ЛИТЕРАТУРА

1. E. Vunain. Dendrimers, mesoporous silicas and chitosan-based nanosorbents for the removal of heavy-metal ions: A review / Vunain, E., Mishra, A., Mamba, B. // International Journal of Biological Macromolecules. 2016. V. 86. p. 580-586
2. S. Inagaki. Novel mesoporous materials with a uniform distribution of organic groups and inorganic oxide in their frameworks / Inagaki S., Guan S., Fukushima Y., Ohsuna T., Terasaki, O. // Journal of the American Chemical Society. 1999. Vol. 121. p. 9611-9614
3. Гатаулина А.Р. Синтез и спектральные характеристики гиперразветвленного полиэфиополи(Н-фенилкарбамата) / А.Р. Гатаулина, М.П. Кутырева, Н.А. Улахович, М.Я. Шигапов, Э.М. Хасанова, Г.А.Кутырев // Журнал орг. химии. 2015, т. 51 (10), с. 1529-1531.
4. Шигапов М.Я. Гиперразветвленные функционализированные полиэфиры для создания перспективных хемомодифицированных сорбентов / М.Я. Шигапов, А. Р. Гатаулина, А. В. Герасимов, Н. А. Улахович, М. П. Кутырева // Перспективные материалы. 2017, т. 9, с. 30-39.



## ГИБРИДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ НА ОСНОВЕ МАГНИТНЫХ НАНОЧАСТИЦ КОБАЛЬТА И ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИМЕРОВ

**Медведева О.И., Камбулова С.С., Россова А.А., Кутырева М.П., Улахович Н.А.**

*Казанский (Приволжский) федеральный университет, г. Казань, Россия*

*Химический институт им. А.М. Бутлерова, г. Казань, Россия*

*E-mail: olga-medvedeva28@yandex.ru*

Магнитные наночастицы кобальта проявляют специфические физические свойства и представляют большой интерес в связи с их перспективами их применения в медицине для создания новых контрастах агентов МРТ-диагностики и систем адресной доставки лекарственных препаратов. Реализация обозначенных возможностей требует особого внимания к методам и веществам, используемым для стабилизации магнитных наночастиц.

В данной работе методом химического восстановления хлорида кобальта в среде стабилизатора раствором  $\text{NaBH}_4$  синтезированы магнитные наночастицы кобальта CoNPs. В качестве стабилизаторов использовали нетоксичный биodeградируемый гиперразветвленный полиэфирополиол второй генерации (ядро-пентаэритрит, мономер- 2,2-дигидроксиметилпропановая кислота), содержащий на поверхности 16 гидроксильных функциональных групп (BH2O). На стадии предорганизации ионов кобальта в среде BH2O методом спектрофотометрического титрования установлено, что в системе Co(II): BH2O образуются пять основных «комплексных форм» при мольных соотношениях Co(II): BH2O 4:1, 8:1, 10:1, 12:1 и 16:1. В электронных спектрах поглощения с увеличением доли полимера в смеси, наблюдается смещение максимума полосы поглощения от 510 нм до 518 нм. Методом анализа траекторий наночастиц (NTA) установлено, что комплексные формы существуют в водном растворе в виде ассоциатов, гидродинамический диаметр которых увеличивается с увеличением мольного соотношения Co(II): BH2O от  $96 \pm 17$  нм до  $140 \pm 18$  нм. При дальнейшем восстановлении систем Co(II):BH2O при установленных мольных соотношениях соль:полимер получены наночастицы CoNPs. Из раствора были выделены формы, синтезированные при мольных соотношениях Co(II):BH2O 12:1 и 16:1. В электронных спектрах поглощения наблюдалось появление полосы плазмонного резонанса в области 268 нм и 385 нм, характерной для металлической и оксидной фазы наночастиц кобальта, что было подтверждено методом рентгенофазового анализа. Наночастицы кобальта в образце CoNPs (12:1) наиболее устойчивы, обладают сферической формой и диаметром  $8.2 \pm 3.4$  нм. Было установлено, образец CoNPs (12:1) проявляет суперпарамагнитные свойства, петля гистерезиса наблюдается при температуре ниже 100 К, температура блокировки составляет 140 К. Полученные результаты будут использованы для создания новых МРТ-диагностических реагентов на основе магнитных наночастиц кобальта, стабилизированных гиперразветвленными полиэфирополиолами.

# НОВЫЕ САМООРГАНИЗУЮЩИЕСЯ СИСТЕМЫ НА ОСНОВЕ ГИПЕРРАЗВЕТВЛЕННЫХ ПОЛИЭФИРОВ С N-(3-МОРФОЛИНОПРОПИЛ)3-АМИНОПРОПИОНАТНЫМИ ФРАГМЕНТАМИ В ТЕРМИНАЛЬНЫХ ПОЛОЖЕНИЯХ

<sup>1</sup>Ханнанов А.А., <sup>1</sup>Гатаулина А.Р., <sup>1</sup>Кутырева М.П., <sup>1</sup>Хасанова Э.М.,  
<sup>1</sup>Басалаев А.С., <sup>2</sup>Кутырев Г.А., <sup>1</sup>Улахович Н.А.

<sup>1</sup>Казанский (Приволжский) федеральный университет, Химический институт им.  
А.М.Бутлерова, г. Казань, Россия

<sup>2</sup>Казанский национальный исследовательский технологический университет  
г. Казань, Россия

E-mail: mkutyreva@mail.ru

Создание и исследование структур сложных гиперразветвлённых синтетических полимеров обусловлено особыми перспективами их применения в медицине, фармации, биотехнологии и создании наноматериалов. Большое значение имеет разработка новых полимерных модификатов самоорганизующихся в нано- и микро-размерные структуры, обладающих проницаемостью по отношению к клеточным мембранам с высоким уровнем селективности специфических и неспецифических взаимодействий. Хорошо удовлетворяют подобным целям гиперразветвленные полимеры. Модификация полимерной матрицы аминными группами повышает растворимость, координационную и биологическую активность.

Синтезированы новый полидентатный лиганд на основе гиперразветвленного полиэфира второй генерации, содержащего в терминальных положениях N-(3-морфолинопропил)3-аминопропионатные группы (**H20-APM**) и его полядерный комплекс меди(II) (**H20-APM-Cu**). По данным ИК и электронной спектроскопии, каждый координационный узел в комплексе представляет собой изолированный парамагнитный центр  $CuN_2O_2Solv_2$  ( $Solv = H_2O, DMCO$ ). На основании данных методов тензиометрии (рис. 1) и анализа траекторий частиц (Nanoparticle tracking analysis - NTA) (рис.2) исследованы процессы самоорганизации **H20-APM** и **H20-APM-Cu** на границе раздела фаз и в объемной фазе раствора. Определен ряд термодинамических параметров образования молекулярных агрегатов в водных растворах, в том числе критическая концентрация агрегации (ККА), свободная энергия мицеллообразования ( $\Delta G_m$ ), стандартная поверхностная энергия Гиббса ( $G_s$ ), предельная адсорбция ( $\Gamma_{max}$ ), площадь посадочной площадки структурных единиц на поверхности раздела фаз ( $A_{min}$ ).

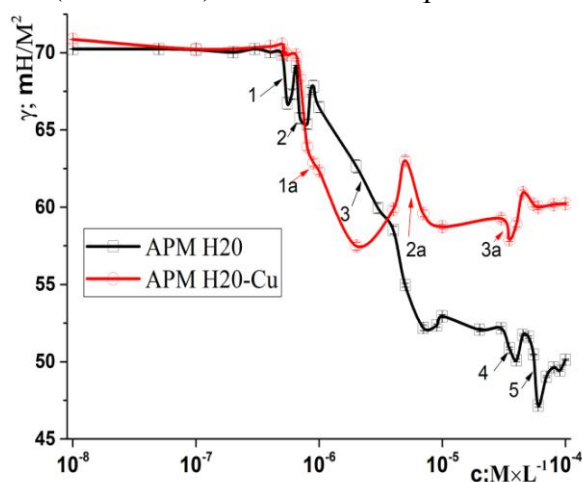


Рис.1. Изотермы поверхностного натяжения **H20-APM** и **H20-APM-Cu**. Участки линейного снижения значений поверхностного натяжения (1-3, 1a-3a).

Установлено, что в растворах **H2O-APM** и **H2O-APM-Cu** происходит образование микроразмерных ассоциатов (рис.2), которые перестраиваются при изменении концентрации исследуемого образца, а так же наблюдается дифференциально-динамическая перестройка ассоциатов вне поверхностного. На это указывает дискретное изменение величин толщины и свободной энергии поверхности. Сравнивая значения поверхностного натяжения и ряда рассчитанных физико-химических параметров чистого лиганда и его медного комплекса, можем установить, что поверхностная активность комплекса **H2O-APM-Cu** проявляется в меньшей степени, что обуславливается супрамолекулярными взаимодействиями и наличием координационных узлов, которые могут препятствовать процессам мицеллообразования.

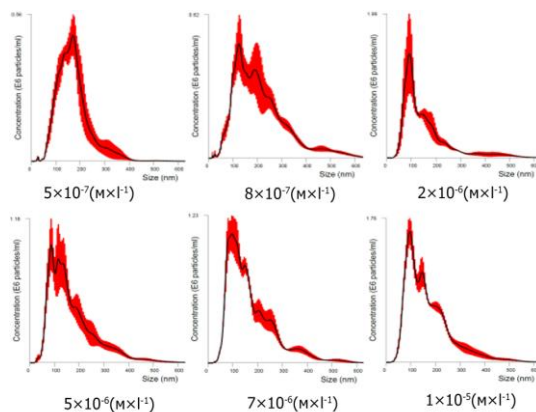


Рис.2. Распределение по размерам ассоциатов **H2O-APM** в воде по данным NTA анализа на участке линейного снижения значений поверхностного натяжения в диапазоне концентраций  $5 \times 10^{-7} - 1 \times 10^{-5}$  моль/л

## VI BÖLMƏ

# POLİMER VƏ POLİMER KOMPOZİSIYA MATERİALLARININ İSTEHSALI VƏ EMALI ZAMANI YARANAN EKOLOJİ PROBLEMLƏR

## İSTİFADƏDƏ OLMUŞ POLİMER MATERİALLARININ UTİLLƏŞDİRİLMƏSİ

**Cəfərov V.C., Alxanov P.Ş., Allahverdiyeva X.V., Xəlilova S.M.,  
Rəcəbova M.C., İsmayılova G.C.**

*AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
valeh\_ani@mail.ru*

İlkin polimerlər kompleks xassələrə malik ola bilmədiyi üçün onların tətbiq imkanları da məhduddur. Bu baxımdan ilkin polimerlərin tərkibinə müxtəlif əlavələr: doldurucular, plastifikatorlar, stabilizatorlar, antipirrenlər, appretlər, boyalar və b. daxil etməklə yüksək istismar göstərişlərinə malik Polimer Kompozisiya Materiallarının (PKM)-nin yaradılması nəzəri və təcrübi elmi maraq doğurmaqla ekoloji və iqtisadi cəhətdən əhəmiyyət kəsb edir.

PKM-lərin yaradılmasında əsas komponent olan təbii mineral süxurlardan doldurucu kimi istifadə olunması ilə onların ehtiyat mənbələrinin kifayət qədər çox olması və asan əldə edilməsi, ucuz başa gəlməsi ilə əlaqədardır. Bunlar da ilkin qiymətli xammala, xüsusi ilə neft məhsullarına qənaət olunmasına imkan yaradır.

Polimerlər və onların tullantıları ətraf mühitdə tezliklə çürümədiyindən həll olmadığından və çirkləndirici mənbə olduğundan onların ekoloji balansı mənfi təsir göstərməsi ilə ciddi ekoloji problem yaranır. Məlumdur ki, polimer materiallarının zərərsizləşdirilməsi sahəsində bir sıra üsullar mövcuddur; Depolimerləşmə, destruksiya, təkrar emal, basdırma, yandırma və b.

Təqdim olunan işdə polimer tullantılarının təkrar emal yolu ilə utilləşdirilməsi daha əlverişli hesab edildiyindən həmin üsuldən istifadə etməklə mətris kimi ASPE nin tullantılarından (İASPE) təkrar emal yolu ilə yüksək fiziki-mexaniki göstəricilərə malik kompozisiyaların alınması həyata keçirilmişdir. Mətris: doldurucu-müxtəlif nisbətlərinin alınması və onların möhkəmlilik həddi, nisbi uzanması, ƏAG və s xassələri öyrənilmişdir. Sistemdə doldurucu kimi kaolin süxurlardan istifadə edilmişdir. Məlum olmuşdur ki, ilkin xammalın möhkəmlilik həddi ( $\sigma$ ) 11,4MPa, nisbi uzanma ( $\epsilon$ -624%), ƏAG (E-2,4qr/10dəq) olduğu halda, kaolinin 50% iştirakında kompozisiyanın möhkəmlilik həddi  $\sigma=12,6$  MPa nisbi uzanması  $\epsilon=22\%$  olmuşdur. Həmin nisbətdə kompozisiyada appret kimi Stiro-lun-MA ilə sopolimerindən istifadə etdikdə isə  $\sigma=13,7$  MPa,  $\epsilon=30\%$ , E=0,4qr/10dəq olur. Lakin eyni nisbətdə sistemə məqsədyönlü olaraq ED-20 qatranı əlavə etdikdə alınan nümunənin dartılma zamanı möhkəmlilik həddi 12,6 MPa (appretsiz), 13,4 MPa (appret iştirakında) qiymətlər aldığı halda eyni nisbətdə sistemə ED-20 əlavə etdikdə nümunənin möhkəmlilik həddi 14,6 MPa-dək yüksəlir, nisbi uzanma isə daha da kiçik qiymət (23%) alır. Bu da ED-20-nin təsiri ilə əlaqədardır. Belə ki, istifadə olunmuş məqsədyönlü birgə polimer appret kimi istifadə edildikdə onun tərkibində funksional -COOH qrupun hesabına ED-qatranı üçün bərkidici xaccəyə malik olduğundan kompozisiyanın ED-20 iştirakında  $\sigma=14,6$  MPa-dək artığı müşahidə edilmişdir.

Təcrübələrə əsasən ilkin xammal kimi istifadə də olmuş polietilenin göstəricilərini doldurucunun iştirakı sistemində müqayisə etdikdə  $\sigma$ -nın əvvəlcə azalması baş verir. ƏAG-in qiyməti doldurucunun miqdarından asılı olar mütənasib səviyyədə (2,4±0,4) qr/10dəq həddində dəyişir. Doldurucunun miqdarı artıqda ƏAG azalması müşahidə edilir.

Beləliklə, ASPE tullantıları (İASPE) ilə kaolindən doldurucu kimi istifadə etməklə müvafiq fiziki-mexaniki göstəricilərə malik kompozisiyalar alınmışdır.

Hazırlanmış kompozisiyaların texnikanın və sənayenin müxtəlif sahələrində konstruksiya hissələrinin, nəqliyyat sahələrində maşınların, avtokarların oturacaqlarının hazırlanmasında, eləcə də taralar, dıbcəklər və s. müvafiq sahələrdə istifadəsinin mümkünlüyü tövsiyə edilir.

## ОЧИСТКА ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ ОТ ОРГАНИЧЕСКИХ ЗАГРЯЗНИТЕЛЕЙ В РАЙОНАХ ПРОИЗВОДСТВА ПОЛИМЕРОВ

Фатихова Н.И., Яхина А.Э., Леонтьева С.В., Ягафарова Г.Г.

ФГБОУ ВО Уфимский государственный нефтяной технический университет,  
г. Уфа, Россия  
fatihovanuria@mail.ru

При производстве полимеров в качестве исходных материалов часто используются различные органические соединения, в том числе псевдокумол (ПСК) и соединения фенола - трет-бутилфенол (ТБФ) и пара-хлорфенол (п-ХФ). Данные соединения являются весьма токсичными. Относятся к 2 и 3 классу опасности соответственно.

В процессе производства данные вещества попадают в гидросферу не только с организованными сбросами сточных вод производственных объектов, являясь недостаточно очищенными, но и с поверхностным склоновым (в период половодья и ливневых дождей) и подземными стоками [1].

Анализ литературных данных свидетельствует о недостаточной изученности процесса очистки воды от соединений ПСК, ТБФ, п-ХФ. При очистке малых рек наиболее перспективным являются биологические методы.

Целью данной работы является очистка малых рек от органических загрязнителей в районе производств полимеров при помощи макроскопических зеленых водорослей рода "Cladophora aegagropila".

Кладофора шаровидная (Cladophora aegagropila) представляет собой колонию зеленых нитчатых водорослей. Их нити располагаются радиально, образуя пушистый шарик. В природе может достигать 20 сантиметров в диаметре. Растет достаточно медленно – около 5 – 10 мм в год. Внутри шара водоросли отмирают, образуя полость. Свободно перемещается по дну. Освещенные дневным светом водоросли начинают вырабатывать кислород, пузырьки которого придают кладофоре шаровидной положительную плавучесть [2].

С этой целью были поставлены 3 серии модельных опытов. В качестве исследуемого вещества были взяты псевдокумол и соединения фенола - трет-бутилфенол и пара-хлорфенол. Концентрации исследуемых веществ в модельном растворе составляла 10 ПДК (0,5, 0,3, 0,0001 мг/л). Биомасса водорослей в опытах составляла –20 г/л. Опыт проводили при комнатной температуре 25 °С в течение 24 ч. Контролем являлась загрязненная ПСК, ТБФ, п-ХФ вода без внесения водорослей. Об эффективности очистки судили путем отбора проб после 3 ч, 7 ч, 24 ч. Остаточное содержание поллютантов в воде осуществлялось хроматографическим методом. При подготовке проб к газохроматографическому анализу использовался метод жидкостной экстракции. Основные параметры прибора: хроматограф (PERICHRON); колонка - кварцевая капиллярная длиной 60 м диаметром 0,25 мм толщина пленки 0,10 мкм; Фаза DB-5; температура термостата: начальная изотерма 50 °С, в течение 1 мин., подъем температуры до 50-300 °С со скоростью 4 °С/мин, конец изотермы 300 °С в течение 20 минут; режим ввода пробы- split/splitless; газ носитель-азот, деление потока 1:60; объем вводимой пробы- 1 - 5мкл.

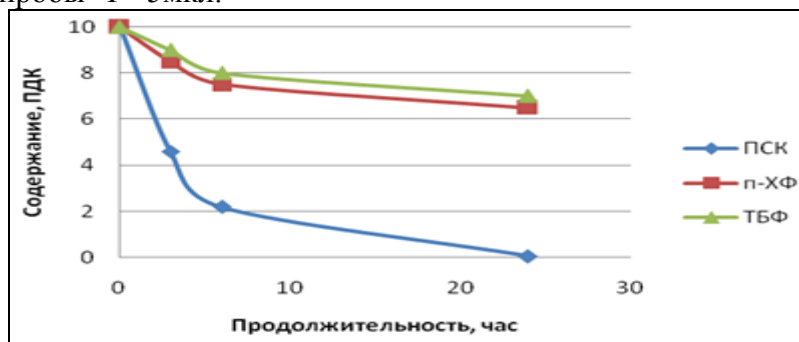


Рисунок 1. Содержание поллютанта в воде

Из результатов приведенных на рисунке 1, видно что наиболее эффективно водорослью поглощается ПСК. Причем до 7 часов происходит наиболее интенсивное поглощение ПСК исследуемым растением - *Cladophora aegagropila*.

Таким образом в *Cladophora aegagropila*, может найти широкое применение для доочистки водных объектов, от экологически небезопасных органических загрязнителей, таких как ПСК, ТБФ, п-ХФ.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Сафаров А.М. Влияние нефтехимических и нефтеперерабатывающих предприятий на качество поверхностных вод. /А.М.Сафаров, Г.Г.Ягафарова, С.В.Леонтьева, Р.В.Сафарова. //Водоочистка, 2015, № 7, с. 19-22.

2. Зайнутдинова Э.М., Ягафарова Г.Г. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов с использованием водных растений. //Башкирский химический журнал. г. Уфа, 2013, № 3, с. 150-152.

## KATALİTİK KREKİŇQDƏN ALINAN C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> FRAKSIYALARINI PİROLİZ QAZI İLƏ BİRGƏ İSTİFADƏ ETMƏKLƏ TURBOKOMPRESSORUN QAZ-DİNAMİK XASSƏLƏRİNİN TƏDQİQİ

**Məmmədov Z.A., Hacıyeva S.R., Aliyev N.Ə., İsmayılov N.R., Cəfərov A.A., Nəcəfov F.İ.**  
*SOCAR "Azərikimya" İB, Sumqayıt ş., Azərbaycan*  
*zakirA.mammadov@socar.az*

"Azərikimya" İB "Etilen-Polietilen" zavodunun "EP-300" qurğusu üçün əsas xammal kimi 1040000 ton/il neftin birbaşa qovulmuş benzinindən istifadə etməklə 300000 ton/il etilen və 135000 ton/il propilen alınması üçün layihə olunmuşdur. Son zamanlar benzinə tələbatın kəskin artması ilə əlaqədar olaraq alternativ xammallardan istifadə olunması zərurəti yaranmışdır. Məhz bu səbəbdən ilkin emal benzini ilə yanaşı H.Əliyev adına «Bakı neft emalı» zavodunun katalitik krekinq qurğusunda alınan  $\sum C_1-C_2$  fraksiyası, propan-propilen, və butan-butilen fraksiyalarından səmərəli şəkildə istifadə olunur. Nəticə etibarlı ilə "EP-300" qurğusunda texnoloji prosesin istehsal gücünün və xammalların fiziki-kimyəvi xassələrinin dəyişməsi kimi faktorlara səbəb olur. Eyni zamanda etilen-propilen istehsalının texnoloji effektivliyi xeyli dərəcədə mürəkkəbliyə doğru dəyişir. Xammal tərkibinin geniş çeşiddə dəyişməsi çox pilləli turbokompressor avadanlığının və buxar turbinləri ötürücülərinin xassələrindən və piroqaz turbokompressorunun sorma xətlərindən keçən piroliz və katalitik krekinq qurğusundan birbaşa verilən  $\sum C_1-C_2$  (quru qaz) qazlarının kimyəvi tərkibindən, termodinamik parametrlərindən və istehsalın texnoloji sxemindən asılıdır. Yaxın gələcəkdə neft-kimyə sənayesinin inkişaf proqramına uyğun olaraq 110 min ton/il gücə malik aşağı təzyiqli polietilen istehsalatı işə buraxılma ərəfəsindədir. Qeyd etmək lazımdır ki, 120 min ton/il gücə malik yüksək təzyiqli polietilen qurğusu işləyir və yeni texnologiyanın tətbiqi sayəsində məhsuldarlığı 160 min ton/il həddinə çatdırılmaq imkanı vardır. Buna görə də hazırki tələbatı nəzərə alaraq piroqaz turbokompressorunun qaz-dinamik xassələrinin hesabı 230 min ton/il etilenə görə məhsuldarlıq üçün aparılmışdır.

Piroliz sobalarından alınan piroqaz H.Əliyev adına Bakı neft emalı zavodunun katalitik krekinq qurğusundan boru xətti vasitəsi ilə nəql olunan  $\sum C_1-C_2$  (quru qaz) və propan-propilen fraksiyaları "EP-300" qurğusundakı E-10 seperatorunda qarışdıraraq 30÷42 °C temperaturla və 0,12÷0,14 MPa təzyiqlə qaz qarışıqları M-1 turbokompressorunun birinci pilləsinin sorma xəttinə daxil olur. Ardıcıl olaraq piroqaz turbokompressorunun beş pilləsində sıxılaraq, hər pillədən sonra boru köynəkli səthə malik istidəyişdiricilərdə su ilə soyudulur və mərkəzdənqaçma tipli seperatorlarda maye karbohidrogen kondensatı ayrılır. Turbokompressorun qaz dinamik

sınaqlarını ГОСТ -26-12-520-72-yə uyğun aparılmışdır [1]. Bunun üçün bütün pillələrin əsas texnoloji parametrləri (hər pillənin sormasında və sıxılıb çıxarılmasında qazın təzyiqi və temperaturu, qazın kütlə sərfi) ölçülmüşdür [2]. Piroqaz turbokompressorunun hər bir pilləsi müxtəlif tərkibli qazla işləyirlər, bu halda da qarışığın tərkibi və bütün komponentlərin qatılıqlarının təyini tələb olunur və burada A<sub>q</sub>-sərfin şərti əmsalının parametrləri hesablanmışdır. Hesabatda əsasən M-1 turbokompressorunda rotorun dövrlər sayı 5885 dövr/dəqiqə olduqda pillələr üzrə sərfin şərti əmsalının qiyməti 0,350898-dən 0.033706-dək azalır. Pillələr üzrə adiabatik əmsal 1,195-dən 1,221-ə, qazın sorma xətlərindəki xüsusi çəkisi 1,374 kq/m<sup>3</sup> -dən 14,72 kq/m<sup>3</sup>-ə, qazın təzyiqi 143,0 kPa-dan 1628,8 kPa-dək, qazın çevrilmə tutumu isə 344,4 Coul/(kq.K)-dən 380,2 Coul/(kq.K)-dək artır. Qazın pillələr üzrə temperaturu isə 40,5 °C-dən 29 °C-dək azalır. Sınaq işi üçün M-1 turbokompressorun konstruktiv separatorlarından götürülmüş piroqaz nümunələrinin analiz nəticələri cədvəl 1-də verilmiş və onlardan turbokompressorun ayrı-ayrı pillələrin xassələrinin hesabatında istifadə olunmuşdur.

Cədvəl 1. M-1 turbokompressorunun pillələrində piroliz qazı və  $\sum C_1-C_4$  qaz qarışıqlarının analizi

Komponentlər	I pillə	II pillə	III pillə	IV pillə	V pillə
H <sub>2</sub>	2,01	2,19	2,27	2,31	2,44
CO	0,53	0,67	0,70	0,68	0,69
CO <sub>2</sub>	0,05	0,05	0,06	0,05	0,04
CH <sub>4</sub>	13,56	15,96	16,14	16,69	18,30
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	6,48	7,12	7,34	7,22	7,30
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	26,39	27,74	30,92	30,87	32,10
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	1,08	1,10	1,10	1,36	1,25
C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	21,61	21,28	22,62	24,45	24,14
C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	0,19	0,18	0,19	0,16	0,16
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	0,73	0,50	0,62	0,69	0,52
$\sum C_4$	6,37	5,74	5,68	5,31	4,82
C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>	4,66	4,18	4,86	4,78	3,62
$\sum C_5$	3,03	2,86	2,89	2,56	1,87
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	10,09	8,07	3,78	2,52	2,62
C <sub>7</sub> H <sub>8</sub>	3,22	2,36	0,83	0,35	0,13

Demetanizator kalonunun yuxarıdakı təzyiqin qiymətləri P=2,90÷3,15 MPa intervalda saxlanılır. Piroqaz və  $\sum C_1-C_4$  katalitik krekinq qaz qarışıqları turbokompressorun hər pilləsindən keçərkən istidəyişdiricilərdə soyudularaq maye məhsullardan azad olur, nəticədə tərkibi və xassələri dəyişir. Turbokompressorun V pilləsindən çıxan qaz qarışıqları 3 MPa təzyiqlə demetanizator kalonuna verilir. Piroqaz turbokompressorunun istismarı zamanı rotorun dövrlər sayına görə iki rejimdə sınaq işləri aparılmışdır [1].

Katalitik krekinq qurğusunda alınan  $\sum C_1-C_4$  fraksiyalarından istifadə olunması ilə əlaqədar olaraq, yeni növ xammala keçməklə uyğunlaşdırılan istehsalat texnologiyasının modelləşdirilməsi nəzərə alınır. M-1 turbokompressorun ayrı-ayrı pillələrinin sorma xəttində piroqazın layihə tərkibinin uyğun dəyişməsi və hesabatı aparılmışdır. Hesabatda həm piroqazın xassələrinə, həm də kompressor rotorunun dövrlər sayının hesablanmış tezliyinə (n=5885 dövr/dəq) görə, yeni xammaldan istifadə etməyin daha çox II rejimə uyğun gəldiyi göstərilmişdir [2]. Turbokompressorun pillələr üzrə hesabat parametrləri Cədvəl 2-də verilmişdir.

Cədvəl 2. Piroqaz turbokompressorun pillələri üzrə piroqazın hesabat parametrləri

Parametrlər	İşarə	Ölçü vahidi	I pillə	II pillə	III pillə	IV pillə	V pillə
Rejim I n=5885 dövr/dəqiqə							
Qaz sabiti	R	Coul/(kqK)	320,1	337,3	348,5	360,3	370,6
Başlanğıc təzyiqi	P <sub>B</sub>	kPa	127,5	230,4	470,7	886,6	1863,3
Başlanğıc xüsusi çəki	$\rho$	kq/sm <sup>2</sup>	1,239	2,233	4,388	8,151	17,448
Həcmi məhsuldarlıq	V <sub>B</sub>	m <sup>3</sup> /san.	30,74	15,77	7,81	3,96	1,80
Molekul kütləsi	$\mu$		26,0	24,7	23,9	231	22,4
Rejim II n = 5600 dövr/dəqiqə							
Qaz sabiti	R	Coul/(kqK)	288,0	299,7	308,6	319,6	330,3
Başlanğıc təzyiqi	P <sub>B</sub>	kPa	127,5	230,4	470,7	886,6	1863,3
Başlanğıc xüsusi çəki	$\rho$	kq/sm <sup>2</sup>	1,397	2,520	4,497	9,275	19,973
Həcmi məhsuldarlıq	V <sub>B</sub>	m <sup>3</sup> /san	30,25	15,56	8,27	3,96	1,78
Məhsuldarlıq, n= 5885 dövr/dəqiqə	V	m <sup>3</sup> /san	31,79	16,35	8,69	4,16	1,87
Molekul kütləsi	$\mu$		28,8	27,7	27,0	26,0	25,2

Cədvəl 2-də M-1 turbokompressor pillələrinin bütün kəsişmə nöqtələrində piroqazın hesablanmış termodinamik və sərf parametrlərinin etilenə görə 230 min ton/il məhsuldarlığa hesablanmış qiyməti I rejim üzrə qaz sabiti 370 Coul/(kqK), II rejimdə isə 330,3 Coul/(kqK) olmuşdur. Beləliklə, turbokompressorun dövrlər sayı azaldıqca eyni yükə qaz sabiti aşağı düşür, qazın molekul çəkisi isə artır.

#### ƏDƏBİYYAT

1. OCT-26-12-520-72. Машины центробежные компрессорные. Методы газодинамических испытаний.
2. Бутов Б.И., Бескарев Б.А., Егоров Б.Б., Меркушев А.Е., Родин С.И. Методы проведения испытаний турбокомпрессоров. RF patenti 2030726 10.03.1995.

### MODİFİKASIYA OLUNMUŞ MELAMİN-FORMALDEHİD OLİQOMERİ ƏSASINDA EKOLOJİ TƏMİZ KOMPOZİSIYA

**Əmirov F.Ə., Naibova T.M., Əzizova G.H., Məmmədova A.Ə.**

*Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan  
t.naibova@mail.ru*

Sənayenin müxtəlif sahələrini- neft, maşınqayırma, kənd təsərrüfatı və s. sahələrinin inkişafı əvvəlcədən verilmiş göstəricilərə malik oliqomer əsaslı kompozisiyaların yaradılması ilə əlaqədardır. Bu cür kompozisiyaların yaradılmasında əsas istiqamətlərdən biri oliqomerlərin modifikasiyası və onlar əsasında kompleks istismar göstəricilərə malik kompozisiyaların alınmasıdır.

Modifikasiya olunmuş oliqomer əsaslı kompozisiya materiallarının sənayenin müxtəlif sahələrində tətbiqi göstərir ki, onlardan əlaqələndirici kimi istifadə etməklə lak-boya örtük



kompozisiyası, yapışqan kompozisiyası və s. məqsədli kompozitlər hazırlamaq mümkündür.

Tədqiqat işində əvvəlcə melamin-formaldehid oliqomeri məlum üsulla sintez olunmuş və onun əsas göstəriciləri tədqiq olunmuşdur [1-3]. Sonra isə melamin-formaldehid oliqomeri tərkibində azot və xlor olan üzvi birləşmələrlə modifikasiya olunmuşdur. Melamin-formaldehid oliqomerinin modifikasiyasında məqsəd onun çatışmayan cəhəti olan sərbəst formaldehidin miqdarının çox olmasını aradan qaldırmaq və melaminin nisbətən baha olduğu üçün onun bir hissəsini başqa monomerlə əvəz etməkdir. Melamin-formaldehid oliqomerinin tərkibində sərbəst formaldehidin çox qalması (3,8-4,5%) onun emalı və istismarı zamanı müəyyən çətinliklərin yaranmasına səbəb olur.

Modifikasiya prosesi zəif qələvi mühitində aparılmış və alınan sooliqomer ağ rəngli, toz halında olan birləşmədir. Sooliqomerin termiki yolla bərkidilməsində tikilmə reaksiyası, makromolekulun əmələ gəlməsində yaranan dimetilen efir əlaqəsi hesabına baş verir. Bərkidilmiş sooliqomerdə sərbəst hidrosimetil qrupunun qalması ondan əlaqələndirici kimi istifadə edib müxtəlif məqsədli kompozisiyaların alınmasına şərait yaradır.

Bərkidilmiş, modifikasiya olunmuş melamin-formaldehid oliqomerinin əsas fiziki-kimyəvi və fiziki-mexaniki göstəriciləri tədqiq olunmuşdur [3-4]. Bərkidilmiş modifikasiya olunmuş melamin-formaldehid oliqomerinin sıxlığı 1380-1450 kq/m<sup>3</sup>. Martensə görə istiyədavamlılığı 140-160 °C, dielektrik keçiriciliyi 1mhs-dən 4,8-5,2, dielektrik itkisi 1 mhs-də 0,08-0,11 olmuşdur.

Bərkidilməmiş, modifikasiya olunmuş melamin-formaldehid oliqomerində sərbəst formaldehidin miqdarı isə 0,86-1,02% intervalında olmuşdur. Həmçinin məlum olmuşdur ki, istifadə olunan modifikatorun təbiəti və miqdarı sərbəst formaldehidin azalmasına müxtəlif təsir edir. Tədqiqat işində əsas məqsəd modifikasiya olunmuş melamin-formaldehid oliqomeri əsasında ekoloji təmiz örtük kompozisiyası almaq olduğundan doldurucu kimi biopolimerlərdən istifadə olunmuşdur. İlk tədqiqatları müsbət qiymətləndirmək olar və bu istiqamətdə geniş tədqiqat işləri davam etdirilir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Романов Н.М. Современное состояние исследований меламина-формальдегидных смол (обзор). //Ж. Пластические массы, 2004, №3, с. 3-10.
2. Технология пластических масс. Под. ред. В.В. Коршака. - М.: Химия, 1972. - 373 с.
3. Naibova T.M. Yüksəkmolekullu birləşmələrin kimyəvi texnologiyası. – Bakı, Çəşioğlu, 2014. – 366 s.
4. Кастерина Т.Н., Калинина Л.С. Химические методы исследования синтетических смол и пластических масс. - М.: Госхимиздат, 1963. - 284 с.

## ПОЛУЧЕНИЕ НЕЛЕТУЧИХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ СООЛИГОМЕРНЫХ СТАБИЛИЗАТОРОВ

**Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Джавадова О.Н.,  
Гасанова Г.М., Алиева С.Г., Гусейнова Р.А.**

*Бакинский государственный университет, г. Баку, Азербайджан  
ofelya.cavadova@mail.ru*

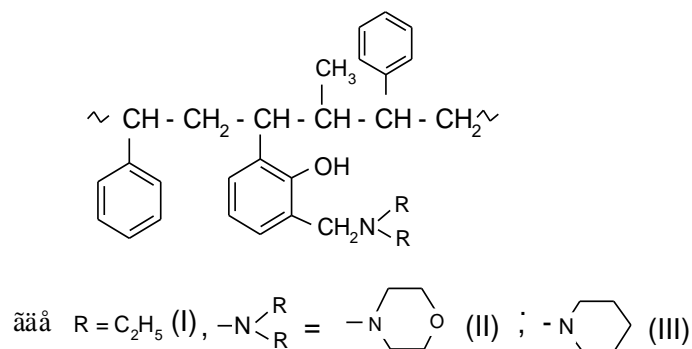
Как известно, полимеры и сополимеры относятся к важнейшим конструкционным материалам, широко используемым в различных областях техники.

Радикальная полимеризация в настоящее время является основным способом синтеза высокомолекулярных соединений, что объясняется его воспроизводимостью и технологичностью, широкими возможностями синтеза полимеров с высокой молекулярной массой и др., от которых в значительной степени зависят их физико-механические и эксплуатаци-

онные свойства. При этом важное значение придается синтезу полимеров, обладающих свето- и термостойкостью, устойчивостью к радиационным и др. воздействиям.

Для придания им этих свойств обычно используются стабилизаторы из числа различных классов органических веществ и, в первую очередь, фенольные и аминные соединения, которые в большинстве являются низкомолекулярными, способными со временем улетучиваться из защищаемого материала, что приводит к его быстрому старению, вследствие ухудшения первоначальных свойств а также создает экологические проблемы. Другим недостатком таких стабилизаторов является трудность их равномерного распределения в массе полимера. И неслучайно, что в последние годы стали уделять особое внимание разработке гибридных макромолекулярных антиоксидантов, например, на основе гидрофильных полимеров с химически привитыми к ним фрагментами пространственно-затрудненных фенолов, которые по антирадикальной активности в водных растворах значительно превосходят низкомолекулярные фенольные аналоги.

Нами разработаны нелетучие стабилизаторы путем осуществления радикальной соолигомеризации стирола с 2-гидрокси- $\beta$ -метилстиролом при их соотношении (90-95): (5-10) % мас с последующим аминотетилированием формальдегидом и вторичными аминами полученных соолигомеров.



Сополимеризация указанных мономеров проводилась в блоке при 60-70<sup>0</sup>С в присутствии инициатора ДАК в течение 30 час (выход соолигомеров 85-90%). Реакция аминотетилирования синтезированных двойных соолигомеров, содержащих в связанном виде фенольные звенья, проводилась (по Манниху) при эквимолярном соотношении соолигомер : СН<sub>2</sub>О : амин при 80<sup>0</sup>С в течение 4 час.

Структуры их было установлены данными ЯМР-спектроскопии. Конечные продукты – аминотетилированные двойные соолигомеры стирола с 2-гидрокси- $\beta$ -метилстиролам были далее исследованы в качестве нелетучих высокомолекулярных стабилизаторов в составе промышленных полимеров – полистирола и полиэтилена с положительными результатами. Предварительно были исследованы их антиокислительные свойства (определяли индукционный период окисления по общепринятой методике – по поглощению кислорода при 200<sup>0</sup>С). Сравнение проводили с полистиролом, не содержащим каких-либо стабилизаторов. Данные этих исследований приводятся в табл.1.

Как видно из данных табл.1, наличие в структуре соолигомера небольших количеств фенольных звеньев, содержащих аминотетильную группу, придает ему достаточно высокие антиокислительные свойства. Даже при 0,5%-ном их содержании существенно замедляется процесс окисления. Наилучшими ингибирующими свойствами обладают соолигомеры содержащие диэтиламинотетильную группу, по сравнению с содержащими морфолинометильную или пиперидинотетильную группы (1100-1200 мин против 840-915 и 860-940 мин).

Нестабилизированный полистирол не обладает требуемыми антиокислительными свойствами (индукционный период его окисления в идентичных условиях составляет всего 30 мин).

Таблица 1.

Исследованный образец	Содержание аминотетильных звеньев в соолигомере, % мас	Индукционный период окисления, мин
Полистирол (без кокого-либо стабилизатора)	-	30
Сополимеры I	0,5	1100
	1,0	1140
	2,0	1156
	3,0	1174
	4,0	1130
	5,0	1200
Сополимеры II	0,5	840
	1,0	856
	2,0	870
	3,0	900
	4,0	910
	5,0	915
Сополимеры III	0,5	860
	1,0	884
	2,0	900
	3,0	920
	4,0	932
	5,0	940

## SELLÜLOZANIN AKTİVLƏŞDİRİLMƏSİ PROSESİNDƏ TEMPERATURUN VƏ QURUDULMA VAXTININ FRAKSİYA TƏRKİBİNƏ TƏSİRİNİN ÖYRƏNİLMƏSİ

<sup>1</sup>Şahgəldiyev F.X., <sup>1</sup>Adilova L.İ., <sup>1</sup>Səfərova G.M., <sup>2</sup>Mustafazadə C.M.

<sup>1</sup> Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan

<sup>2</sup> Gəncə Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan

E-mail: adilovalaman@mail.ru

Müasir dövrdə “yaşıl kimyanın” əsas vəzifələrindən biri ekoloji problemlərin həlli istiqamətində istehsal tullantılarının azaldılmasına, zərərsizləşdirilməsinə və təkrar emalla yenidən istehsalata qaytarılmasına əsaslanır və vacib yerlərdən birini tutur. Digər tərəfdən tullantıların təkrar emal prosesi ilə istifadə olunması ilkin xammala qənaət edilməsinə və qoyulan xərclərin azaldılmasına xidmət edir. Başqa bir tərəf isə tullantıların, xüsusən, kağız-karton tullantılarının ətraf mühitə atılmasının, yandırılmasının, bütövlükdə ətraf mühitə və insalara böyük zərər və ziyan vurmasının qarşısını alır.

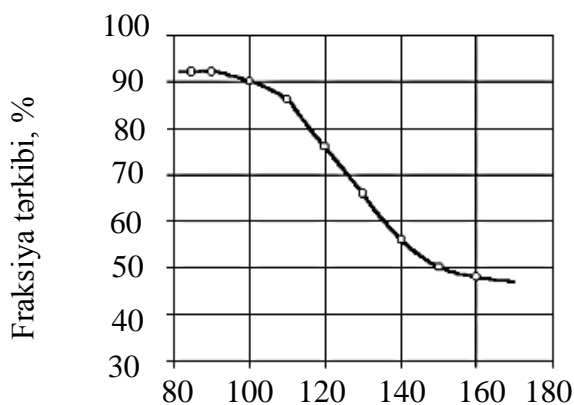
Ənənəvi texnologiyadan fərqli olaraq ekoloji təmiz metodla sellülozətərkibli tullantıların emal olunması ilə sellülozanın aktivləşdirilməsi prosesinin aparılması və uyğun sopolimerlərinin alınması tədqiqat obyekti kimi seçilmişdir. Məhz bu məqsədlə sellüloza-tərkibli MC-1A (ГОСТ 10700-97) markalı kağız tullantısından istifadə edilmişdir.

Aktivləşdirmə prosesinin mahiyyəti makromolekulda olan hidrogen rabitələrinin qırılması, reaksiyayagirmə qabiliyyətli sellüloza monomerinin alınması və alınan aktivləşdirilmiş sellülozadan digər sahələrdə də fəal reagent kimi istifadə olunmasına əsaslanır. Kağız tullantılarının emalı zamanı sellülozanın makromolekulları kristallik haldan elastik hala keçir, kövrəkliyi artır və makromolekulları dağılır.

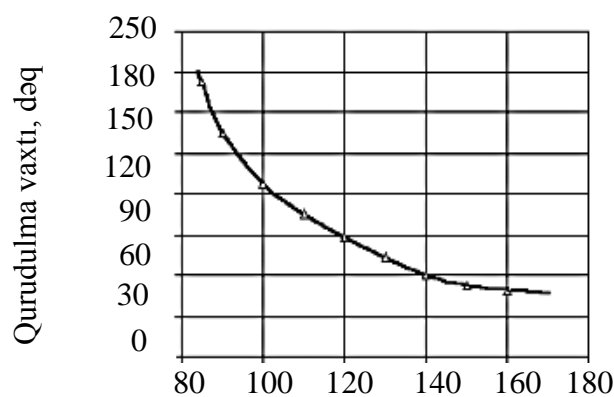
Məlumdur ki, MC-1A markalı tullantıda sellülozanın miqdarı ~82%-dir. Odur ki, xırdalanmış və quru emal olunmuş tullantı 30-40 °C-də NaOH qələvisinin 1-5% məhlulunda emal

olunur. Sonda emal olunmuş, süzölmüş və 90 dəq. müddətində qurudulmuş (102-105<sup>0</sup>C-də) sellüloza üyüdülrək aktivləşdirilmiş toz halına salınır. Alınan aktiv sellüloza tozu səpələnmə xassəsinə və yüksək reaksiyayagirmə qabiliyyətinə malikdir.

Prosesin aparılmasında istifadə edilən komponentlərin mol nisbətləri, emalı, qurudulma və üyüdülmə vaxtları öyrənilmiş və prosesə təsir göstərən amillər araşdırılmışdır. Yerinə yetirilən tədqiqat işində aktivləşdirilmiş sellülozanın qurudulma vaxtının və qurudulma temperaturunun alınan aktiv sellülozun fraksiya tərkibinə təsiri tədqiq edilmişdir. Aparılan çoxsaylı təcrübələrin nəticəsində fraksiya tərkibinin qurudulma temperaturundan və qurudulma vaxtından asılılıq diaqramları tərtib olunmuşdur. Məlum olmuşdur ki, qurudulma temperaturunun aşağı salınması qurutma vaxtının yüksəlməsinə səbəb olur və (Şək. 1) bu zaman məqsədli məhsulun fraksiya tərkibi cüzi dərəcədə artır.



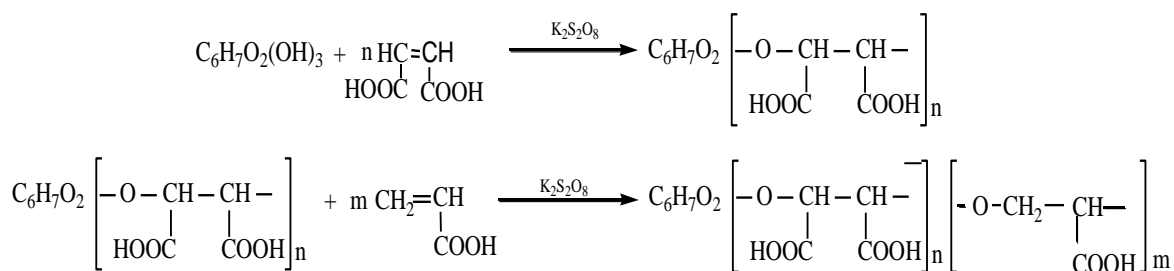
Şəkil 1. Hazır məhsulun fraksiya tərkibinin (10-320 mkm) qurudulma temperaturundan asılılığı



Şəkil 2. Qurudulma vaxtının qurudulma temperaturundan asılılığı

Qurudulma temperaturunun artırılması isə istilik rütubət dəyişməsinin intensivliyini artırır, qurudulma vaxtını azaldır və fraksiya tərkibinin çıxımına mənfi təsir göstərir, çıxım azalır (şək. 2).

Təcrübələrdən alınan nəticələrə və qrafiklərə əsasən qurudulma vaxtı və qurudulma temperaturunun optimal şəraitində fraksiya tərkibinin çıxımı 87,5-92% təşkil edir. Hal-hazırda laboratoriya şəraitində aldığımız aktivləşdirilmiş sellüloza tozunun (monomer) malein və akril turşuları ilə birgə sopolimerləşməsi aparılmışdır:



Sopolimerləşmə prosesinin getmə vaxtı əhəməvi üsulla müqayisədə bir neçə dəfə azdır, reaksiya yüngül şəraitdə gedir, prosesin temperaturu 75-80<sup>0</sup>C təşkil edir. Elmi-tədqiqat işinin istər sellülozanın aktivləşdirilməsi mərhələsində, istərsə də sopolimerləşmə mərhələsində ətraf mühitə çirəkb sular və zərərli maddələr atılır, proses ekoloji baxımdan təhlükəsizdir.

# POLİMER MATERIALLARI ÜÇÜN MONOMERLƏR İSTEHSALINDA XAMMAL RESURLARININ KOMPLEKS İSTİFADƏSİ

Ayralova T.İ.

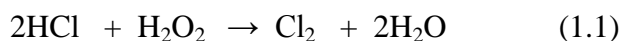
Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti, Bakı ş., Azərbaycan  
e-mail: tamara.ayralova@gmail.com

Elmi texniki tərəqqinin əsas şərtlərindən biri xammal resurlarının kompleks istifadəsidir. Bununla əlaqədar olaraq, bir çox istehsalatların yan məhsulu olan hidrogen xloridin utilizasiyası problemi çox mühüm əhəmiyyət daşıyır. Dünyada müxtəlif istehsalatlardan yüz min tonlarla istifadə olunmayan hidrogen xlorid alınır ki, bunu da qələvi ilə neytrallaşdıraraq su hövzələrinə atırlar. Bununla da ətraf mühitin ekoloji durumu əhəmiyyətli dərəcədə mürəkkəbləşir. Bununla yanaşı, çox böyük miqdarda xlor sintetik hidrogen xloridin, texniki və reaktiv xlorid turşusunun alınmasında istifadə olunur. Buna görə də yan məhsul kimi əmələ gələn hidrogen xloridin səmərəli alınması və sonrakı emalı yalnız iqtisadi əhəmiyyət daşımır, həmçinin ətraf mühitin çirklənməsinin qarşısını alır [1].

Neft kimya sintezi sənaye sahələrində alkilaromatik karbohidrogenlərin xlorlu törəmələri mühüm əhəmiyyət daşıyır, belə ki, onlar polimer materialların, boyaqların, dərman, preparatlarının, səthi aktiv və ətirleyici maddələrin, plastifi-katorların, sürtkü yağlarının, herbisidlərin, pestisidlərin istehsalında qiymətli yarım məhsul hesab edilir [2].

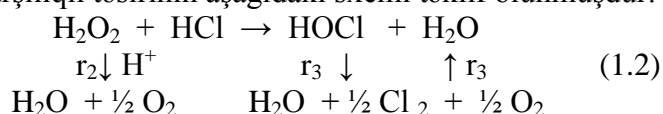
Karbohidrogenlərin və onların xlorlu törəmələrinin alçaq temperaturlu oksidləşdirici xlorlaşdırılması proseslərinə maraq xlorüzvi sintez proseslərinin yan məhsulu olan hidrogen xloridin emal edilməsi probleminin kəskinliyi ilə izah edilir. Yüksək temperaturda hidrogen xloridin emalı əhəmiyyətli çatışmazlıqlara malikdir. Belə ki, bu proses zamanı yüksək enerli sərfi tələb olunur. Bununla əlaqədar olaraq, hidrogen xloridin alçaq temperaturlu emal proseslərinə maraq artmağa başladı. Aparılmış tədqiqatlar nəticəsində məlum oldu ki, oksidləşdirici xlorlaşma prosesini maye fazada 0-80 °C temperatur intervalında HCl – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sistemində həyata keçirmək olar.

Texnoloji nöqtəyi-nəzərdən sadə olan və elmi nöqtəyi-nəzərdən maraq doğuran işlər hidrogen xloridin hidrogen peroksidlə oksidləşdirilməsi ilə xlorun alınmasıdır. Bu proses, 0–100 °C temperaturda aşağıdakı sxem üzrə həyata keçirilir:



HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O sistemi hidrogen-xloridin xlorə qədər oksidləşməsi zamanı müəyyən qarşılıqlı təsir qatılıq həddinə malikdir.

HCl və H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> – nin qarşılıqlı təsirinin aşağıdakı sxemi təklif olunmuşdur:



Hipoxlorid turşusu H<sup>+</sup> və Cl<sup>-</sup> ionlarının iştirakında aşağıdakı reaksiya üzrə çevrilməyə məruz qalır:

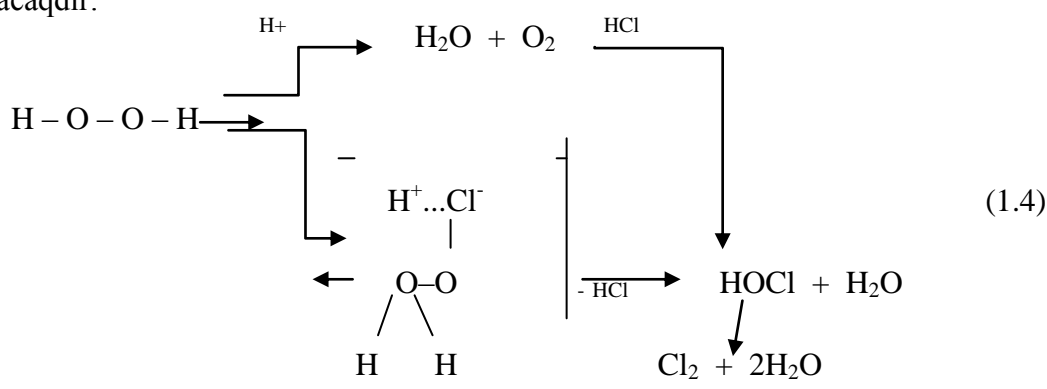


(1.2) Sxemindən görüldüyü kimi, sürətlərin nisbəti (r<sub>1</sub>/r<sub>2</sub>) əhəmiyyətli dərəcədə hidrogen peroksidin qatılığından asılıdır. Reaksiya sistemində hidrogen peroksidin qatılığı nə qədər aşağı olarsa r<sub>2</sub>-nin qiyməti r<sub>1</sub>-nin qiymətindən böyük olur və əksinə. Reaksiya mühitində suyun miqdarı əhəmiyyətli dərəcədə H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> və HCl-un qarşılıqlı təsirinə maneçilik törədir.

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-HCl sistemində hidrogen xloridin oksidləşdirilməsi prosesinin xüsusiyyətləri, doymamış və ya aromatik karbohidrogenlərin xlorlaşma məhsullarının xarakteri, birinci növbədə, reagentlərin verilmə qaydasından asılı olacaqdır [3-5].

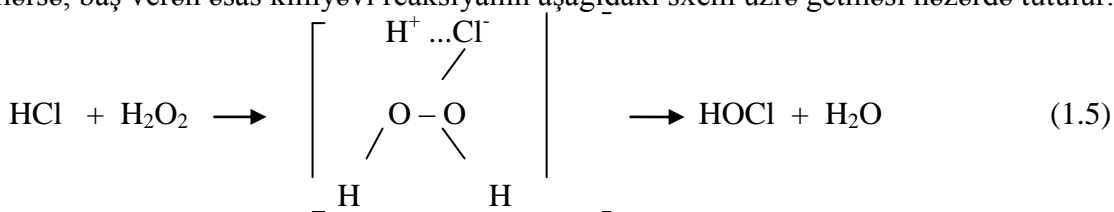
Tədqiqat işində 2 prinsipə müxtəlif hallarda baxılır.

Belə ki,  $\text{HCl} \gg \text{H}_2\text{O}_2$  şəraitinə əməl olunmaqla baş verən əsas kimyəvi reaksiya aşağıdakı olacaqdır:



Bu halda HOCl – in qatılığı  $\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$  sistemində  $\text{HCl} \gg \text{H}_2\text{O}_2$  şəraitinə əməl olunduqda az olacaqdır.

Reagentlərin əks qaydada verilməsi, yəni hidrogen xloridin və hidrogen peroksid mühitinə verildə, baş verən əsas kimyəvi reaksiyanın aşağıdakı sxem üzrə getməsi nəzərdə tutulur.



Verilən sistemdə HOCl – un miqdarı çox az olacaqdır. Belə ki, sistemdə hidrogen peroksidin qatılığı hidrogen xloridin qatılığından qat-qat çoxdur.

Stirolun alçaq temperaturlu oksidləşdirici xlorlaşdırılması prosesinin  $C_{\text{HCl}} \gg C_{\text{H}_2\text{O}_2}$  şəraitində aparılması, əsasən, 1-fenil-1,2-dixlorretanın və fenil xlorretanların alınmasına gətirib çıxarır. Stirolun molekulunda olan doymamış rabitəyə xlorun və hidroksil qrupunun birləşməsi məhsulları olan 1-fenil 1,2- dixlorretan və fenilxlorretanollar stirol oksidi istehsalında yarım məhsul kimi praktiki maraq doğurur, həmçinin bu birləşmələr çox effektiv funqisid və herbisid xassələrinə malikdir.

Stirolun alçaq temperaturlu oksidləşdirici xlorlaşdırılması üzrə həyata keçirilmiş tədqiqatlarda, HCl və  $\text{H}_2\text{O}_2$  –dən ibarət olan sistemə reagentlərin verilmə qaydasından asılı olaraq, dixloridlərin və xlorhidrinlərin çıxımının üstünlük təşkil etməsi müşahidə olunur.

Müəyyən edilmişdir ki, xlorlaşma şəraitində stirolun alçaq temperaturlu oksidləşdirici xlorlaşdırılmasının aşağıdakı xüsusiyyətləri mövcuddur.

a) stirolun oksidləşdirici xlorlaşdırılması reaksiyasının əsas məhsulu dixloridlərdir ki, bunların da çıxımı  $20^\circ\text{C}$ –dən  $60^\circ\text{C}$  temperatura qədər maksimumdan keçir.

b) bu prosesdə dixloridlərin maksimal çıxımı reaksiyaya girən komponentlərin ( $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2$ ) : ( $\text{HCl} : \text{H}_2\text{O}_2 : \text{stirol}$ ) mol nisbətinin, həmçinin bu komponentlərin verilmə sürətinin dəyişilməsi zamanı müşahidə olunur.

## ƏDƏBİYYAT

1. Səlimova N.Ə., Şahpələngova B.Ş. Əsas üzvi və neft-kimya sintezinin texnologiyası. Bakı, Elm və təhsil nəşriyyatı, 2016. - 360 s.
2. Rüstəmov M.İ. Əsas üzvi və neft kimya sintezi. Bakı, 2003. - 256 c.
3. Səlimova N.Ə., Şahpələngova B.Ş. Yeni ekoloji təhlükəsiz proseslər. Bakı, ADNA, 2009. – 162 c.

4. Лебедев Н.Н. Химия и технология основного органического и нефтехимического синтеза. Л. Химия, 1988. - 592 с.
5. Черный И.Р. Производство мономеров и сырья для нефтехимического синтеза. М.: Химия, 1973. - 264 с.

## POLIETİLEN İSTEHSALINDA YARANAN TULLANTILARIN UTILİZASİYASI

**Əhmədova R.R., İdrisova S.Ş., Seyidova G.M.**  
*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan*  
*ahmedova.rahila@mail.ru*

Məlumdur ki, müasir dövrdə xalq təsərrüfatını plastik kütləsiz təsəvvür etmək çox çətindir. Sənayenin və texnikanın sürətlə inkişafı polimer materiallarına olan tələbatı daha da artırır.

Texnikanın və texnologiyanın inkişaf səviyyəsinin yüksəldiyi bir zamanda üzvi sintez sənayesinin müxtəlif üzvi maddələrsiz təsəvvür etmək mümkün deyildir. Bu sənaye sahəsindən müxtəlif çeşidli monomerlər, sintetik qətranlar, lak boyacı maddələr, həlledicilər, səthi aktiv maddələr və s. istehsal edilir. Odur ki, sənaye sahələrində yüksək keyfiyyətli məhsullar istehsal etmək üçün xammalların təmizlik dərəcəsi yüksək olmalıdır. Ona görə də həmin məhsulların təmizliyinə qoyulan tələbat ilə artır. İstehsal olunan məhsulların keyfiyyətinin yüksəldilməsinə imkan yaradır. Sənayenin inkişaf etməsi orada istifadə edilən suyun miqdarı artdıqca tullantı sənaye suyun miqdarı da artır. Deməli sənayedə istifadə edilən tullantı suların miqdarı artır, onların ətrafa etdiyi ekoloji mənfi təsirlər çoxalır. Deyilənləri nəzərə alaraq etilen-propilen istehsalında ətrafa atılan tullantı qazların utilizasiya olunması məsləhət görülür. Əsasən zərərli qazların zərərsizləşdirilməsi metodlarını araşdırmaq və ekoloji tarazlığı pozan tullantıların azaldılması və istifadə edilməsi yolları tədqiq edilmişdir [1,3].

Respublikamızda istehsal edilən polimer materialları içərisində etilenpropilen istehsalı xüsusi yer tutur. Başqa polimer materiallarla müqayisədə polietilen bir sıra qiymətli xüsusiyyətlərə malikdir. Bu xüsusiyyətlər içərisində polietilenin yüksək davamlılığı, mexaniki möhkəm olması, aşağı sıxlığa malik olması, aşağı temperaturalarda elastikliyinə itirməməsi, zərbəyə davamlı olması, yüksək dielektrik göstəricilərinə malik olması, bir sıra aqressiv maddələrin təsirinə qarşı böyük davamlılıq göstərməsi, nəmliyə davamlılığı və emal texnologiyasının asan olması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Polietilenə müxtəlif aşqarların və doldurucuların əlavə edilməsi ilə onun istismar keyfiyyətini dəyişmək və geniş çeşidli kompozisiyalar hazırlamaq mümkündür.

Məlumdur ki, istənilən istehsal sahələrində olduğu kimi etilen-propilen istehsalından da əlavə məhsullar alınır ki, bunlar ətrafa atılıraq atmosferin çirklənməsinə səbəb olur. Ekoloji tarazlığın pozulması üçün istehsalatdan alınan əsas və əlavə məhsulların fiziki-kimyəvi xassələri öyrənilməklə yanaşı onların ətrafa atılan miqdarları və tərkibləri də aydınlaşdırılmalıdır [1].

Bunların həlli yolu isə günün ən vacib məsələlərindən biri hesab edilir.

Ədəbiyyat araşdırmalarından analizindən aydın olur ki, bu haqda ətraflı məlumat verilmişdir, daha doğrusu alınan zərərli qaz qarışıqların tərkibi verilmiş olsada onların utilizasiyası və zərərsizləşdirilməsi məsələsinə baxılmamışdır. Həmin istehsal sahəsindən ətraf mühitə atılan tullantılar birbaşa canlı orqanizmə və biosferaya öz mənfi təsiri tədqiq edilmişdir .

Etilen-propilen istehsalından alınan aralıq məhsulların və onların miqdarlarını araşdırmaqla bərabər zərərli qaz qarışıqların utilizasiyası probleminin həlli yolları araşdırılmışdır.

Abqazların udulmasında absorberin səmərəliliyinin yüksəldilməsi onun texnoloji rejimindən, onun konstruktiv quruluşundan asılıdır. Ətrafa atılan tullantı qazların miqdarının azalmasında istifadə edilən katalizatorun tərkibinin də böyük rolu vardır. Təmizləmə qurğularında səmərəliliyin artırılması nəticəsində ətrafa atılan tullantıların miqdarı azalır. Qazların zərərsizləşdirilməsində onların təmiz fraksiyalara ayrılması, alınan qazların təkrar istifadə edilməsi, ətrafa atılan tullantıların miqdarının azalmasına səbəb olur [2 ].

Digər tərəfdən bəzi qazları absorbsiya etməklə onları utilizasiya edirik. Tərkibində olan CO və kükürd qazlarının havaya buraxılmasının qarşısını almaq üçün NaOH qələvisinin 15÷20%-li sulu məhlulundan istifadə edərək zərərli qazların utilizasiya prosesi aparılır.

Etilen-propilen istehsalından ətrafa atılan tullantıları absorbsiya və rektifikasiya kalonlarına verilərək təmizləndikdən sonra onların təmizlik dərəcəsi xromatoqrafik üsulla müəyyən edilir.

Etilen istehsalında ətrafa atılan tullantı qazların tərkibindəki CO vəs. Qazların udulması üçün NaOH qələvisinin sulu məhlulundan istifadə edərək, ətrafa atılan qatılıqların xeyli dərəcədə azaltmış olur. Qələvi məhlulu ilə pirolizdən sonra aparatda alınan tullantı qazların tərkibindəki, zərərli qazları utilizasiya edərək zərərsizləşdirmək mümkündür.

Absorbsiyadan sonra zərərli qazların miqdarı, tullantı qazların tərkibində olan etilen və propilenin miqdarı xeyli azalmış bu da alınan əsas məhsulun miqdarının artmasına səbəb olur. Bu da ekoloji tarazlığın pozulmasının qarşısını alaraq xeyli dərəcədə mühitin sağlamlığına müsbət təsir edir. Beləliklə həm iqtisadi həm də ekoloji baxımdan müsbət nəticə əldə olunur [3].

## ƏDƏBİYYAT

1. Nadirov Z.Ə. İstehsalat tullantılarının tərkibində qalan zərərli maddələrin atmosferdə yayılması. Metodik göstəriş. Sumqayıt, "Votum" müəssisəsi, 2001. – 146 s.
2. Şərifov Q.S., İsmailov Y.M. Üzvi maddələr istehsalının ekologiyası. Sumqayıt, SDU, 2002. – 235 s
3. Novruzov S.Ə. Ümumi kimya texnologiyası və sənaye ekologiyası. Bakı, Maarif, 2001. - 322 s.

## POLİMER EMALI ZAMANI YARANAN TULLANTILAR

**Əhmədova R.R., Babayeva T.M., Quliyeva A.A.**  
*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan*  
*ahmedova.rahila@mail.ru*

Məlumdur ki, polimer materiallarının emalı dedikdə kimyəvi mexaniki tullantıların utulizasiyası nəzərdə tutulur. Polimer materialları istehsalı tullantıları əsasən monoimerlərdən ibarət olub, onları maksimum dərəcədə rekuperasiya edirlər. Üzvi sintez sənayesinin istehsalı tullantılarından biri də xlorlaşdırılmış karbohidrogenlərdir.

Polimerləşmə prosesində xlorüzvü sintez sənayesi üzrə istehsal olunan xlorun böyük hissəsi (təxminən 80%) bu istehsalatın payına düşür. Belə ki, üzvü birləşmələrin xlorlaşma reaksiyalarının xüsusiyyətinə görə xlorlardan istifadə 50%-i aşmır, qalanları isə abqaz xlorid turşusu şəklində tullantı olur. Bu cür tullantıların tutulması ümumi istehsalın 10%-dən az olmur. Plastik kütlə istehsalında bərk tullantılarda yaranır. Belə ki, plastik kütləri dünyada istehsalı hər 5 ildə iki dəfə artır. Plastik kütlələrin tullantıları bütövlükdə dörd növə ayrılır:

1. İstehsalat tullantıları
2. Emal tullantıları
3. Sənaye istehlak tullantıları
4. Məişət istehlak tullantıları

Hər bir növ tullantının ümumi həcmdə payı birdən dördə qədər artır. Məsələn Yaponiyada birinci növdə tullantı 5, ikinci növdə 20, üçüncü növdə 20, dördüncü növdə 65% təşkil edir.

Ədəbiyyat araşdırmalarından məlum olur ki, hal-hazırda tullantı probleminin həllini iki texnoloji istiqaməti inkişaf etdirilir.

- istehsal texnologiyasının və tullantıların azalmasını təmin edən plastik kütlələrin emalının təkmilləşdirilməsi;

- polimer materialları tullantılarının emalının texnologiyasının sadələşdirilməsi.

Bu hər iki istiqamət əsasən plastik kütlələrin istehsalı zamanı tətbiq edilir. Plastik məişət



tullantılarının səpələnmə dərəcəsi verilmiş yaşayış yeri üçün insanların sayı ilə düz mütənasıbdır. Onların keyfiyyət göstəriciləri də müəssisələrə görə bir birindən kəskin fərqlənir. Belə ki, bu plastik materialların tərkibinə çətin utililizasiya olunan əlavələrə qatılır. Ona görə də hal hazırda məişətdə istifadə olunan foto, xemo, bio və radio təsirlərdən dağılan plastik kütlələrin istehsal üsulları daha geniş inkişaf etdirilir. Onların xidmət müddəti istifadə müddəti ilə ilə məhdudlanır. Plastik kütlə tullantılarının utilizasiya texnologiyalarından mürəkkəb aspektlərdən biri emal prosesində onların xırdalanmasıdır. Xırdalanma prosesi zamanı mürəkkəblik onula bağlıdır ki, plastiklərin əksəriyyəti özüllü, elastikliyi, yumşaq, lifli və ya plyonkalı materiallardan ibarət olmasıdır. Onların xırdalanması üçün çox vaxt bıçaqlı doğrayıcılaradan istifadə edilir. Doğrayıcı aparatların detallarını soyutmaq üçün minimal ölçüdə - 2 mm yaxın xüsusi materiallarla təhciz olunmuş qurğulardan istifadə olunur. Xırdalanma qabiliyyətinə görə polimerlər aşağıdakı sıra ilə yerləşdirilir:

- Polistirol (PS) > aşağıtəzyiqli polietilen (PE<sub>at</sub>) > polietilentereftalat (PETF) > polipropilen (PP) > poliamid (PA) > yüksəktəzyiqli polietilen (PE<sub>yt</sub>) > poliuretan (PU) > politetraflüoretillen (PTFE).

Plastiklərin xırdalanma üsulları içərisində xüsusi yeri kriogen texnologiyaları tutur. Bu texnologiyada çətin xırdalanan plastiklərin poliuretan (PU) və politetraflüoretillen (PTFE) maye azot mühitində ( $T_{qay.}=77k$ ) xırdalanması tətbiq edilir. Bəzi hallarda isə xırdalanma aparılmır. Bəzi hallarda isə məsələn, termoplastik polimerlərin bircinsli tullantıları xüsusi qurğularda hidroekstruziya (dar dəşiklərdən təziqlə çıxarılması) emal edilir. Bəzən iki kanallı hidroekstruziyadan istifadə olunur ki, bu zaman polimerin daxili təbəqəsi tullantıdan səthi isə ilkin yüksək keyfiyyətli plastik kütlədən hazırlanır. Plastmas tullantılarının çox hissəsindən penoməmulatlar hazırlanır ki, bu zaman köpüyün alınması üçün limon turşusu ilə karbonatlar qarışığından istifadə olunur. Ümumilikdə nəzərə almaq lazımdır ki, tullantılardan alınan məmulatların fiziki-mexaniki xassələrin ilkin məhsuldan geri qalır. Lakin mühitin ekoloji göstəricilər yaxşılaşdığından, xammalın ucuzluğundan, texnologiyanın sadəliyindən və enerjiyə qənaət olduğundan ikinci emalın iqtisadi səmərəliliyi daha yüksək olur. Həmçinin başqa təkrar emal materialları ucuz olduğundan onlardan arxetiktura və inşaat formaları zəhərli maddələri saxlamaq üçün konteynerlər hazırlamaq olar. Plastmasların bərk tullantıları inşaatda bitium əvəzləyicisi kimi həmçinin üslüklərin və digər polimer oduncaq məmulatların istehsalında tətbiq edilir. Onların utilizasiyasının digər istiqaməti - kiçik molekullu polimerlərin, pirolizin qaz və maye məhsullarının alınmasına imkan verən polimerlərin destruksiya prosesidir. Beləliklə yuxarıda qeyd olunanları nəzərə alaraq belə qənaətə gəlmək olar ki, yaşadığımız dövrdə tullantıların yaratdığı ekoloji problemlər və bu problemlərin həlli yollarının axtarılması, icra edilməsi günün ən aktual məsələlərindən biridir.

## ƏDƏBİYYAT

1. Ələkbərov A.N. Sənaye istehsalında təkrar xammal ehtiyatlarından səmərəli istifadə edilməsi və ətraf mühitin mühafizəsi. Bakı, 2001. – 296 s.
2. Sadiqov A.S., Xəlilov Y.B. Ekologiya və ətraf mühitin mühafizəsi. Bakı, 2004. – 303 s.
3. Məmmədov Q.Ş., Xəlilov M.Y. Ekologiya, ətraf mühit və insan. Bakı, 2006. – 607 s.

## ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЫ ПРИ ПРОИЗВОДСТВЕ И ПРИМЕНЕНИИ ПОЛИМЕРОВ

Ахмедова Р.Р., Ашурова Н.Д., Бабаева Т.М.

*Сумгаитский государственный университет, г. Сумгаит, Азербайджан  
ahmedova.rahila@mail.ru*

Объемы производства полимеров во всем мире огромны, а отходы изделий из полимеров попросту выбрасываются и представляют собой угрозу для окружающей среды. Сегодня синтезируют полимеры, которые практически незаменимы как исключительно эффективные средства для решения разнообразных проблем, связанных с экологией.

Масштабы этих проблем, связанных с опасностью полимеров для окружающей среды, можно представить, если принять во внимание, что мировое производство одного из наиболее распространенных и доступных полимеров - полиэтилена достигает сегодня десятков миллионов тонн в год. Гигантские молекулы этого полимера, называемые макромолекулами, построены из метиленовых  $-CH_2-$  групп: ...  $-CH_2-CH_2-CH_2-$  ...  $-CH_2-$  ..., объединенных в линейные цепи. Значительное количество полиэтилена перерабатывается в пленочные материалы, с которыми мы встречаемся в быту на каждом шагу. В первую очередь это упаковочные материалы - пакеты и сумки для продуктов. Это также различные контейнеры для хранения разнообразных жидкостей - от воды до минеральных масел, например для моторных масел, или смесей воды и этиленгликоля, используемых в качестве охлаждающих и незамерзающих жидкостей в современных автомобилях. Отслужившие свой срок, выполнившие свои функции загрязненные пакеты и контейнеры выбрасываются. Каждый из нас практически ежедневно видит эти выброшенные и ставшие бесполезными вещи в своем доме, на улице, за городом, например в лесу [1,2]. Они не только создают неудобства в обыденной жизни, но и наносят вред окружающей природе. Проблема усугубляется тем, что промышленные синтетические полимеры, получаемые полимеризацией реакционно-способных соединений - мономеров, от названий которых происходят названия большинства полимеров, являются весьма устойчивыми химическими соединениями. Многие из них, такие, как полиэтилен, способны выдерживать воздействие солнечного излучения и кислорода воздуха в совокупности с воздействием тепла и влаги в природных условиях в течение десятков лет без заметного химического разрушения. Другие, например полипропилен, подвергаются разрушению. Его легко заметить по ухудшению механической прочности пленки, которая после пребывания на воздухе в течение лета растрескивается. Тем не менее, фрагменты изделий из этого полимера также сохраняются в окружающей среде и загрязняют ее в течение многих лет. Какие же подходы используют для борьбы с загрязнением природы, связанным с производством полимеров? Во-первых, это уничтожение отработавших и выброшенных полимеров. Казалось бы, что самым естественным могло бы быть окисление этих органических веществ при высоких температурах или попросту их сжигание. Однако при этом уничтожаются в принципе ценные вещества и материалы. Продуктами сжигания в лучшем случае являются вода и углекислый газ, а это значит, что не удастся вернуть даже исходных мономеров, полимеризацией которых получали уничтожаемые полимеры. Кроме того, как уже говорилось выше, выделение в атмосферу больших количеств углекислого газа  $CO_2$  приводит к глобальным нежелательным эффектам, в частности к парниковому эффекту. Но еще хуже, что при сжигании образуются вредные летучие вещества, которые загрязняют воздух и, соответственно, воду и землю. В случае поливинилхлорида - это разнообразные низкомолекулярные хлорированные органические вещества, отличающиеся высокой токсичностью, в том числе канцерогенностью, то есть способностью вызывать онкологические заболевания. Образуется и газообразный хлористый водород, который, растворяясь в воде, дает соляную кислоту [4]. В этом любой убеждается на собственном опыте, когда в костер попадает кусок пленки из этого полимера или пустая пластиковая бутылка, например из-под растительного масла, при этом у окружающих першит в горле, а во рту ощущается кислый привкус. Даже сжигание полиэтилена, макромолекулы которого состоят из атомов углерода и водорода, продуктами сжигания которого являются вода и углекислый газ, совсем небезопасно. Не говоря уже о многочисленных добавках, в том числе красителей и пигментов, в окружающую среду выделяются

разнообразные соединения, включающие тяжелые металлы, используемые в качестве катализаторов при синтезе полиэтилена, крайне вредные для здоровья людей. Конечно, отходы полимеров, несмотря на это, отчасти уничтожают сжиганием, улавливая образующиеся летучие вредные вещества. Однако это сильно удорожает их уничтожение. Именно это обстоятельство приводит к удорожанию и самих полимеров, в стоимость которых включают и затраты на их уничтожение. Значительно более перспективным и разумным способом снижения загрязнения окружающей среды полимерами является вторичная переработка отслуживших свой срок полимеров и изделий из них. Проблема эта, однако, не столь проста, как может показаться на первый взгляд, хотя бы уже потому, что мы имеем дело, как правило, с грязными отходами, которые включают, например, частицы песка. Это исключает возможность применения высокопроизводительного и высокотехнологичного оборудования, используемого при первичной переработке исходных полимеров. Это оборудование просто быстро вышло бы из строя из-за абразивного воздействия твердых частиц минерального происхождения. Но даже при переработке, если она возможна в принципе, получаются "грязные" изделия, товарный вид и потребительские свойства которых не могут конкурировать с первичными изделиями. Здесь, правда, есть возможность использовать продукты вторичной переработки по другому назначению, предполагающему существенно пониженные требования. В частности, загрязненные изделия из полиэтилена могут быть переработаны в пластины толщиной в несколько миллиметров для применения в качестве кровельного материала, имеющего ряд неоспоримых преимуществ перед традиционными, таких, как низкая плотность, а значит, малый вес, гибкость и коррозионная стойкость, а также низкая теплопроводность, а значит, хорошие теплоизолирующие свойства [1].

Наибольшие успехи в этом достигнуты при вторичной переработке крупнотоннажных изделий из каучуков, например шин, в том числе автомобильных. Их приготавливают из вулканизированных каучуков, наполненных сажей, содержание которой в шинах, имеющих из-за этого черный цвет, достигает 40% по весу. По истечении срока эксплуатации такие шины не выбрасывают, а дробят, получая крошку. Дробление при помощи недорогого оборудования позволяет получить крупные частицы, размеры которых достигают одного миллиметра и более. Эти крупные частицы добавляют в материалы для покрытия дорог, что значительно улучшает их механические характеристики и долговечность. Специальные машины позволяют получать тонкие дисперсии, частицы которых имеют размер около 0,01 миллиметра. Эту крошку добавляют в каучуки при производстве новых шин, значительно экономя сырье. При этом качество полученных таким образом шин практически не уступает исходным. Такой подход позволяет одновременно заметно снизить вред для окружающей среды из-за ее замусоривания бесполезными изделиями и в то же время значительно экономить расход каучуков, получаемых либо полимеризацией продуктов переработки нефти, либо из латексного сока деревьев гевеи. В последние годы начали реализовываться новые идеи синтеза "экологически чистых" полимеров и изделий из них. Речь идет о полимерах и материалах из них, способных более или менее быстро разлагаться в природных условиях. Таким образом, все биологические полимеры, то есть полимеры, синтезируемые растениями и живыми организмами, к числу которых относятся в первую очередь белки и полисахариды, в той или иной степени подвержены разрушению, катализаторами которого являются ферменты. Здесь соблюдается принцип: что создает природа, то она способна разрушить. Если бы этот принцип не срабатывал, то те же полимеры, в огромных количествах производимые микроорганизмами, растениями и животными, после их гибели оставались бы на земле. К счастью, этого не происходит, и высокоэффективные биологические катализаторы - ферменты - делают свое дело и успешно справляются с этой задачей [2].

## ЛИТЕРАТУРА

1. Монидков Н.И., Кружин В.А., Микитаев А.К. Пластические массы, 2003, № 11.
2. Кирш И.А., Ананьев В.В., Аксенова Г.И., Трубина С.Г. К проблеме вторичной переработке полимеров. // Пластические массы, 2003, № 5.

## PLASTİK KÜTLƏ ATQILARININ EKOLOJİ BALANSA TƏSİRİ

<sup>1</sup>Cəfərov V.C., <sup>2</sup>Seyidova G.M., <sup>1</sup>Babayeva G.R., <sup>1</sup>Mənəfov M.Ə.,  
<sup>1</sup>Allahverdiyeva X.V., <sup>1</sup>Əmiraslanova K.G.

<sup>1</sup>AMEA Polimer Materialları İnstitutu, Sumqayıt ş., Azərbaycan

<sup>2</sup>Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan

valeh\_ani@mail.ru

Plastik kütlə tullantılarının ekoloji balans təsiri və onların zərərsizləşdirilməsi üçün təkrar emal üsulunun iqtisadi və ekoloji cəhətdən daha əlverişli olması müəyyən olunmuşdur.

Müasir dövrün qlobal problemlərindən biri də ekoloji gərginlik probleminin artmasıdır. Belə ki, ekoloji gərginliyin gündən-günə artmasının əsas səbəblərindən başlıcası insanların fəaliyyəti dövründə ətraf mühitin qeyri-normal hala meyil etməsidir. Belə təhlükəli hadisənin baş verə bilməsinin səbəbləri meşə yanğınları, torpaq sürüşmələri, səhralarda qumun sovrulması, vulkanların fəallaşması, iqlim dəyişiklikləri və digər antropogen təsirlərin artmasıdır.

Sənaye, neft-kimya və kimya kompleksində istehsal olunan məhsullar son mərhələdə yararsız hala düşməklə, ətraf mühitə, o cümlədən atmosfərə, biosferə və hidrosferə zərərli kimyəvi birləşmələr atılır. Ətraf mühitin çirklənməsinə qaz və maye aqreqat halında olan tullantılarla yanaşı, bərk halda olan tullantılar da ciddi təsir göstərir. Son dövrdə plastik kütlələrin kortəbii istifadəsi insan sağlamlığına da təsirsiz keçmir. Xüsusilə, külli miqdarda plastik kütlə məmulatlarının istehsalı ilə yanaşı, idxal edilməsi də insan sağlamlığına təsir göstərir.

Müasir dövrdə plastik kütlə materiallarına ehtiyacın artması ilə plastik kütlələr istehsalı da sürətlə artır. Plastik kütlələrdən hazırlanan məmulatlar işləndikdən sonra təbiətdə uzun müddət parçalanmadığından, çürümədiyindən, həll olmadığından ətraf mühitə ciddi təsir göstərməklə, ekoloji balans pozur. Bu qeyd edilən problemlərin–bərk tullantıların zərərsizləşdirilməsinin həlli üçün bir sıra üsullar məlumdur. Bunlardan termiki parçalanma, termiki üsulla zərərsizləşdirmə, basdırılma, təkrar emal kimi üsullar mövcuddur.

Bu üsulların müvafiq olaraq müsbət və mənfi cəhətləri məlumdur.

Ekoloji və iqtisadi cəhətdən əlverişli sayılan üsullardan bərk plastik kütlə (polimer) tullantıların təkrar emal üsulu daha əlverişli sayılır.

Beləliklə, plastik kütlə tullantılarından və yerli təbii süxurların atqılarından istifadə edərək müxtəlif çeşiddə məmulatları texniki məqsədlər üçün istifadəsi tövsiyə olunur. Doldurucu kimi təbii süxurlardan istifadə edilən, mətris-doldurucudan müxtəlif nisbətlərdə kompozisiyalar alınmış və onların fiziki-mexaniki göstəriciləri təyin edilmişdir. Təcrübələrə əsasən alınan nəticələr konstruksiya materiallarının alınmasında yararlı hesab edilir.

Məişət və istehsalatda istifadə edilən plastik kütlələrdən əmələ gələn milyon tonlarla tullantılar hazırda ekoloji baxımdan ciddi təhlükə mənbələrinə çevrilmişdir. Bu baxımdan qeyd olunan müvafiq proseslərdən istifadə edilməsi vacib və təxirəsalınmazdır.

Təqdim olunan obyektin aktuallığını nəzərə alaraq, uzun illərdir ki, AMEA Polimer Materialları İnstitutunda plastik kütlə (polietilen) tullantıları və doldurucu kimi istifadə edilmiş təbii yerli süxurların atqıları əsasında kompozisiya materiallarının alınması istiqamətində tədqiqatlar davam etdirilir. Plastik kütlələrin və doldurucuların kompozisiyada nisbətlərini dəyişməklə (10-70%) alınan nümunələrin fiziki-mexaniki göstəricilərini, rəngini, mühitin təsirinə davamlılığını və s. tənzimləmək mümkündür.

## TƏHLÜKƏLİ KİMYƏVİ MADDƏLƏRİN BUXARLARININ ƏRAZİDƏ VƏ ŞƏHƏRDƏ YAYILMA XÜSUSİYYƏTLƏRİ

**Xəlilov T.A., Şammədova İ.H.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
ahmedova.rahila@mail.ru*

Təhlükəli kimyəvi maddələrin (TKM) yayılma xüsusiyyətləri küləyin sürəti, havanın şaquli dayanıqlıq dərəcəsi və ərazinin topoqrafik xüsusiyyətindən asılıdır. Təhlükəli kimyəvi maddələrin yayılma dərinliyi onun ilkin konsentrasiyası (qatılığından) və küləyin sürəti ilə düz mütənəsbdir. Konveksiya zamanı ilkin buludun yayılma dərinliyi 3 dəfə azalır, inversiya zamanı izotermiyada olduğundan 3 dəfə çox olur. Əgər buxar buludunun yolunda meşə massivi və ya hündürlüklərə rast gəlinərsə, onda onun yayılma dərinliyi kəskin azalır.

Şəhər havanın temperaturunu nəzərəcarpacaq dərəcədə artırır ki, bu da şəhər daxilində istilik adalarının yaranmasına səbəb olur. İstilik adaları hava kütləsinin qalxmasına səbəb olmaqla havanın şaquli dayanıqlıq dərəcəsinə əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir ki, nəticədə bunların yerinə ətraf hissələrdən soyuq hava kütləsi, o cümlədən TKM-lə zəhərlənmiş hava daxil olur. Tikililər, xüsusilə hündürmərtəbəli binalar da hava axınının aerodinamikasına və zəhərlənmiş hava buludlarının hərəkətinə təsir edir.

TKM-in, xüsusilə sıxlığı havanın sıxlığından yüksək olanların, buxarları (akrilonitrilin  $\text{CH}_2=\text{CHCN}$ , akrolein  $\text{CH}_2=\text{CHCHO}$ , asetosianhidridin  $(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{CN}$ , asetonitril  $\text{CH}_3\text{CN}$ , dimetilamin  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}$ , metilamin  $\text{CH}_3\text{NH}_2$ , metilakrilat  $\text{CH}_2=\text{CHCO}-\text{OCH}_3$ , formaldehid  $\text{CH}_2\text{O}$ , xlor  $\text{CL}_2$  və s.) həyətlərə, dalanlara, zirzəmilərə daxil olur və buralarda açıq ərazilərə nisbətən uzun müddət qalır.

Onu da qeyd etmək lazımdır ki, göstərilən kimyəvi təhlükəli maddələr və bir çox digərləri hava ilə birləşərək partlayış təhlükəli qarışıqlar əmələ gətirir. Ona görə kimyəvi təhlükəli maddələrin toplandığı ərazilərdə odla ehtiyatlı davranmaq lazımdır.

Havadan ağır olan kimyəvi təhlükəli maddələrin sıxlığı havanın sıxlığından az olan ammoniyak  $\text{NH}_3$ , sinil turşusu  $\text{HCN}$  və s. atmosferin daha yuxarı qatlarına, həmçinin hündürmərtəbəli binaların yuxarı mərtəbələrinə daxil ola bilər.

Kimyəvi təhlükəli maddələrin yaratdığı fəvqəladə halların məlum təsirləri partlayış və yanğınlarla mürəkkəbləşə bilər ki, bu da zərbə dalğası, binaların və qurğuların dağıntıları, alovun birbaşa təsiri, istilik şüalanması, toksiki məhsulların yaranması və s. kimi əlavə zədələyici amillərin yaranmasına səbəb olar.

Kimyəvi təhlükəli maddələrin çox hissəsi tezalışan və partlayış təhlükəli olur. Alışma xüsusiyyətinə görə bütün kimyəvi təhlükəli maddələr yanğın təhlükəli maddələrin təsnifatına əsasən yanmayan, çətin yanan və yanan maddələrə bölünür.

Texnogen qəzalar nəticəsində kimyəvi təhlükəli maddələrin ərazi və şəhərlərdə yayılması zamanı onların yuxarıda qeyd olunan xassələrinə xüsusi diqqət yetirilməlidir.

## MÜXTƏLİF TULLANTI MƏNŞƏLİ ÜZVİ POLİMERLƏRİN KATALİTİK BİOTEXNOLOGİYASI

**Həsənov X.Ə.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
E-mail: hesenov.58@mail.ru*

Əsas hissəsi bitki mənşəli olan üzvi maddələrin, -biopolimerlərin parçalanması prosesi biosferdə baş verən ən fundamental proseslərdən biri sayılır. Hər il bərpa olunan bitki substratlarının tərkibinin 90%-ə qədərini sellüloza, liqnin, hemisellüloza və s. kimi biopolimerlər

təşkil edir və təbii şəraitdə onların deqradasiyasında mikroorqanizmlər, yəni bakteriyalar, aktinomisetlər və göbələklər müstəsna rol oynayır.

Belə ki, üzvi maddələrin rast gəlinəndi hər bir yerdə yayılan mikroorqanizmlər prosesi sintez etdiyi müvafiq ferment sisteminin köməyi (birbaşa və ya dolayısı yolla) ilə həyata keçirir.

Müxtəlif mənşəli substratların tərkibində olan biopolimerlərin katalitik konversiyası sahəsində aparılan fundamental tədqiqatların inkişaf dinamikası praktiki baxımdan maraq kəsb edən bir sıra məsələlərlə bağlıdır. Məsələn, bitki mənşəli polisaxaridlərin fermentativ çevrilməsi sahəsində aparılan fundamental tədqiqatların inkişaf və yeni texnologiyaların yaradılması perspektivləri, ilk növbədə mühəndislik enzimologiyasının üç əsas istiqaməti ilə bağlıdır ki, onların da məqsədi qlükozanın alınması (təmiz və ya qarışıq şəkildə) ilə yekunlaşmalıdır. Qlükoza isə ya nişastadan, ya da sellülozadan alın bilər. Yem mayalarının bitki mənşəli xammal hidrolizatlarında istehsalı artıq neçə illərdir ki, istifadə olunur.

Bu məqsədlə oduncağın, günəbaxanın və çəltiyin toxum qabığından, pambıq və qarğıdalı bitkilərinin gövdələrinin və digər sellülozalı maddələrin hidrolizatlarından istifadə olunur.

Nəzərə alaq ki, XX əsrin ikinci yarısından başlayaraq enerji, qida və sənaye üçün xammal çatışmazlıqları ilə əlaqədar problemlər nəzərə çarpmağa başlamışdır. Dünya əhalisinin artımı həndəsi, enerji mənbələrinin artımı isə ədədi silsilə ilə ifadə olunur ki, bu da bir tərəfdən qida və yem qıtlığının aradan qaldırılması üçün əlavə xammal mənbələrinin axtarılmasını, digər tərəfdən isə bütün mövcud olan mənbələrdən istifadənin səmərəliliyini artırmağı və biokütlələrdən, ilk növbədə daim bərpa olunanlardan tullantısız və ya az tullantılı texnologiya prinsipinə uyğun istifadəsini zəruri edir.

Yuxarıda göstərilənləri ümumiləşdirməklə, belə hesab etmək olar ki, tullantıların canlılar aləminin klassik (bitkilər və heyvanlar aləmi) və ya müasir (viruslar, bakteriyalar, göbələklər, bitkilər və heyvanlar aləmi) təsnifatına müvafiq qruplaşdırılması məsələnin həllinə daha doğru yanaşmadır. Bu fikrə, xüsusən, klassik təsnifata əsaslanaraq tullantıları qruplaşdırsaq, onda onlar ən azı üç qrupa bölünəcəkdir:

1. Bitki mənşəli tullantılar. Bu qrupa pambıqçılıq, şərabçılıq, çayçılıq, taxılçılıq, meyvə-tərəvəzçilik və s. kimi kənd təsərrüfatı sahələrində becərilmə, tədarük, emal və eləcə də onların istifadəsi proseslərində, ağac emalı və bitki yağları (günəbaxan, pambıq, soya və s.) istehsalı ilə məşğul olan müəssisələrdə və s. yerlərdə əmələ gələnləri aid etmək olar;

2. Heyvan mənşəli tullantılar. Bura heyvandarlıq komplekslərində, yağ-piy kombinatlarında, pendir istehsalında və s. sahələrdə əmələ gələn tullantıları aid etmək olar;

3. Qarışıq tullantılar. Bura müxtəlif taksonomik qrupa aid canlılara məxsus tullantı qarışıqları aid edilir.

Kimyəvi tərkibinə görə tullantıların müxtəlif olmalarına baxmayaraq (cədvəl 1), onların tərkibindəki bir çox komponentləri sabit hesab etmək olar. Belə ki, alınma mənbəyindən asılı olmayaraq, bitki mənşəli əksər tullantıların, ilk növbədə, oduncaqlı bitkilərdən alınanların tərkibinə sellüloza, hemisellüloza, pektin, zülal, nişasta, liqnin kimi üzvi polimer maddələr daxildir.

Cədvəl 1. Bəzi tullantıların kimyəvi tərkibi

Tullantılar	Sellüloza%	Liqnin%	Hemisellüloza%
Buğda samanı	39	17	29
Arpa samanı	35	14	28
Qarğıdalı samanı	38	11	26
Üzümün budama çöpləri	32-35	21-28	24-28
Üzümün cecəsi	12-20	13-16	30-35
İşlənmiş çay	29	27	23
Enliyarpaqlı ağaclar	45	25	29
İynəyarpaqlı ağaclar	42	28	25

Göründüyü kimi, oduncaq məmulatının kompleks şəkildə işlənməsi iqtisadi cəhətdən daha səmərəlidir

Qeyd etmək yerinə düşər ki, qlükoza və başqa şəkərlərin polisaxaridlərdən alınması problemi hələ XIX əsrdən yəni qlükozanın qatı sulfat turşusunun hesabına polisaxaridlərin hidrolizi nəticəsində alınmasının mümkünlüyündən sonra diqqəti cəlb etməyə başlamışdır.

Kimyəvi və fermentativ hidrolizlərin qarşılıqlı müqayisəsi ikincinin bir sıra üstünlüklərə malik olduğunu nəzərə çəpdirir ki, bunlar da öz əksini aşağıdakılarda tapır:

- fermentativ hidroliz daha yüngül şəraitdə, yəni aşağı temperaturda (40-50 °C) və normal təzyiqdə baş verir;

- turşuya davamlı (pH 3,5-5,5) bahalı materialdan hazırlanmış avadanlıqlar tələb olunmur;

- alınmış məqsədli məhsulun tərkibində kənar qarışıqlar nisbətən az olur və s..

Şəkərlərin fermentativ yolla alınması istər iqtisadi, istərsə texnoloji, istərsə də ekoloji cəhətdən üstünlüklərə malik olmasına baxmayaraq, hazırda dünyanın heç bir ölkəsində bu üsulun praktiki tətbiqinə rast gəlinmir. Bu isə, ilk növbədə, prosesin başvermə mexanizminin aydınlaşdırılmasının və bu prosesin baş verməsi üçün optimal şəraitin tapılmasının həddindən artıq mürəkkəb bir məsələ olması ilə izah olunur. Digər tərəfdən şəkərlərin fermentativ hidroliz yolu ilə alınmasının praktikada öz həllini tapmamasını mürəkkəbləşdirən səbəblərdən biri prosesi həyata keçirən ferment sisteminin və, qeyd edildiyi kimi, sellüloza tərkibli təbii materialların mürəkkəb quruluşa malik olmaları ilə sıx əlaqədardır.

Qeyd etmək lazımdır ki, qlükozanın təmiz şəkildə və ya fruktoza ilə qarışıq (sirop) şəkildə nişastadan alınmasına həsr olunmuş fundamental tədqiqatlar artıq dünyanın bir çox ölkələrində öz praktik həllini tapıb və bu yolla hər il milyon tonlarla məhsul da alınır.

Karbohidrogenli mühitlərdə müxtəlif taksonomik qruplara mənsub olan mikroorqanizmlərin becərilməsi geniş şəkildə tədqiq olunmuşdur. Karbohidrogenlərin toplanması xüsusiyyəti, əsasən, *Candida* cinsli mayaların nümayəndələrində müşahidə edilir. Bu xassə həm də bəzi mitselyar göbələklərdə (*Aspergillus*, *Fuzarium* və s.) və müxtəlif bakteriyalarda nəzərə çarpır.

Neft komponentlərinin utilizasiyası daha çox karbohidrogen substratlarında kultivasiya olunan mikroorqanizmlərdə müşahidə olunur. Müxtəlif mikroorqanizmlərin karbohidrogenlərdə kultivasiyasının öyrənilməsi nəticəsində müəyyən qruplar üçün xarakterik olan müxtəlif xüsusiyyətlər aşkar edilmişdir.

Qeyd edilən məhsulların istifadəsinin praktiki tələbat baxımından yararlı hala salınmasının reallaşdırılması nöqtəyi-nəzərdən bioloji yanaşmalar daha perspektivli hesab edilir ki, hal-hazırda da tullantıların səmərəli hala salınmasında onun iki üsulundan istifadə olunur.

Tullantılarda mikroorqanizmləri birbaşa becərməklə, onların müxtəlif məqsədli məhsullara transformasiya edilməsindən ibarət olan mikrobioloji konversiya artıq öz müsbət bəhrəsini verməkdədir və təkcə yeməli göbələklərin intensiv üsulla tullantılarda becərilməsi zaman alınan məhsulun miqdarı milyon tonlarla ölçülür.

Tullantıların istifadəsində bioloji yanaşmanın ikinci üsulu aktiv produsentlərdən alınmış fermentlərin vasitəsilə tərkibinin sadələşdirilməsini özündə əks etdirən enzimoloji (və ya fermentativ) konversiyadır. Bu üsul nişasta və nişasta tərkibli maddələrin qlükoza alınması prosesində öz praktiki həllini tapsa da, liqnosellüloza tərkibli tullantılardan həll olan şəkərlərin, ilk növbədə, qlükozanın bu üsulla alınması məsələsi hələ ki, iqtisadi və texnoloji səbəblərə görə problematik bir məsələ kimi ortada durur. Bu problemin həlli tullantıların utilizasiyası yönündə bir effektiv texnologiyanın işlənilməsini nəzərdə tutur.

Tullantıların bioloji metodun hər iki üsulu ilə qida və yem təyinatlı məhsullara çevrilməsi prosesində istifadə olunan orqanizmlər arasında mitselili göbələklərdən istifadə olunması daha məqsədəuyğundur.

Bu səbəblər içərisində iqtisadi və texnoloji xarakterli həllini gözləyən məsələlər daha önəmlidir ki, bu sahədə yaxın gələcəkdə aparılan tədqiqatların əsas istiqamətləri məhz bu aspektdə köklənməlidir.

## ANILIN TƏRKİBLİ POLİMERLƏR İSTEHSALINDA BAŞ VERƏ BİLƏN ZƏHƏRLƏNMƏLƏR, ONLARIN ƏLAMƏTLƏRİ VƏ PROFİLAKTİKASI

**Xəlilov T. A., Piriyeva D.Y.**

*Sumqayıt Dövlət Universiteti, Sumqayıt ş., Azərbaycan  
ahmedova.rahila@mail.ru*

Anilin rəngsiz, ətirli iyli, buxarlanan yağlı mayedir. Hava ilə təmasda olduqda qəhvəyirəngə boyanır. Anilin spirtdə, asetonda, kükürlü-karbonda yaxşı, suda isə pis həll olur. Anilin buxarı havadan 2 dəfə ağırdır.

Anilindən üzvi boyaların, partlayıcı maddələrin, sintetik qatranların, rəngli karandaşların istehsalında, toxuculuq və rezin sənayesində, eləcə də əczaçılıqda geniş istifadə edilir.

Anilin orqanizmə nəfəs yollarından və dəridən daxil olur. Orqanizmdə paraamidofenola qədər oksidləşərək qoşa birləşmələr şəklində sidiklə, onun çox az hissəsi isə dəyişməmiş halda nəfəslə xaric edilir.

Anilinnə zəhərlənməyə kəskin və xroniki formada təsadüf edilir.

**Kəskin zəhərlənmənin klinikası.** Zəhərlənmə yüngül olduqda xəstə başağrısından, başgicəllənmədən, ümumi zəiflikdən, iştahsızlıqdan, yuxuya meylikdən şikayətlənir. Xəstənin dodaqları, dili, burnunun ucu, qulaq seyvanı və əl barmaqları sianotik olur. Xəstənin tənəffüsü və nəbzi tezləşir, qan təzyiqi dəyişmir. Qanda methemoqlobinin miqdarı 20-25%-ə qədər artır. Buna müvafiq qanda oksigenin həcmi 13-14%-ə enir. Zəhərlənmənin 2-ci günü qanda methemoqlobin olmur, xəstənin vəziyyəti yaxşılaşır. Belə xəstələr zəhərlənmənin 3-4-cü günü tamamilə sağalır, işlərinə qayıda bilirlər.

Ağırılığı orta dərəcədə olan zəhərlənmə formasında xəstəni kəskin başağrısı, ümumi zəiflik, ürəkbulanma, qusma və ürək nahiyəsində törənən ağrılar narahat edir. Xəstənin şüuru qaranlıqlaşır, əzələləri kəskin surətdə zəifləyir. Dərisi və selikli qişaları göy-bozumtul rəng alır. Qara ciyər böyüyür, ağırlı olur, əllənir. Ürək-damar sisteminin fəaliyyəti pozulur (ürəyin həddləri genişlənir, tonlar karlaşır, zirvədə zəif sistolik küy eşidilir, nəbz tezləşir və qan təzyiqi azalır). ətraflarda sinir şaxələri boyunca ağrılar hiss edilir, vətər refleksləri güclənir. Vegetativ pozğunluqla əlaqədar xəstə artıq dərəcədə tərləyir, bəbəklərinin işığa reaksiyası zəifləyir, ətraflar qıc olur.

Qan şokolad rəngində görünür, methemoqlobinin miqdarı 30-40%-ə qədər yüksəlir. Heyn-Erlix cisimcikləri olan eritrositlərin miqdarı 10-15%-ə çatır. Qanın yapışqanlığı artır, eritrositlərin çökmə sürəti artır, retikulositoz, anizositoz, polixromaziya və neytrofilli leykositoz olur. Qanda düz bilirubin miqdarı artır. Methemoqlobinin miqdarının artması ilə əlaqədar qanda oksigenin həcmi 8-10%-ə enir. Arterial və venoz qanın tərkibindəki oksigenin miqdarı arasındakı fərq azalır, oksigen çatmamazlığı hiss edilir. Sidikdə zülal, formalı elementlər, paraamidofenol, urobilin tapılır.

Zəhərlənmənin bu formasında xəstəyə vaxtında göstərilən yardım onun 5-7 gün ərzində sağalması ilə nəticələnir.

Zəhərlənmənin ağır forması mərkəzi sinir sistemi fəaliyyətinin pozğunluğunu göstərən əlamətlərlə davam edir. Bu zaman xəstə huşunu itirir və koma vəziyyətinə düşür. Koma vəziyyətində bəbəklərin işığa reaksiyası zəifləyir, vətər refleksləri itir. Xəstənin dodağı, dili, ağızının selikli qişası, burnunun ucu, qulaq seyvanı və barmaqları göy-bozumtul rəngdə olur. Xəstə zəifləyir, yuxuya meyli olur. Dalaq və qara ciyər böyüyür, ağırlı əllənir. Ürəyin həddləri genişlənir, tonları karlaşır, nəbz tezləşir, qan təzyiqi azalır. Qan şokolad rəngində olub qatılaşıq, onun yapışqanlığı artır. Methemoqlobinin miqdarı 60-70%, tərkibində Heyns-Erlix cisimcikləri olan eritrositlərin miqdarı isə 60-80% və daha çox olur. Qanda oksigenin miqdarı kəskin surətdə azalır, onun həcmi 4-6%-ə düşür. Arterial-venoz qanda oksigenin fərqi tamamilə azalır. Bu dövrdə hipoksemiyanın ağır forması inkişaf edir ki, bu da toxumalarda oksigen aclığına – hipoksiyaya səbəb olur. Zəhərlənmənin ilk günlərində neytrofillərin hesabına leykositoz törənir.

Zəhərlənmənin ağır formasında böyrəklərdə ocaqlı nefrit inkişaf edir. Sidikdə zülal, qanın formalı elementləri və eləcə də paraamidofenol tapılır.

Ağır hallarda, xüsusilə anilin daxilə qəbul edildikdə zəhərlənmənin 3-4-cü günü hemolitik



prosesin başlanması dəri və selikli qişalarda sarılıq, bilirubinemiya, qanda dolayı bilirubin artması, eritrositlərin, hemoqlobinin azalması, retikulositoz və urobilinemiya aydın nəzərə çarpır.

Anilinlə zəhərlənmə zamanı göz dibi göy rəngə çalır, onun damarları bənövşəyi, ağır zəhərlənmələrdə isə tünd-qəhvəyi rəngdə görünür. Torlu qişaya qan sızır, görmə sahəsi daralır.

Gözə anilin tozu və ya kristalı düşdükdə konyunktiv buynuz qişa zədələnir. Bu zaman göz qapaqları şişir, hiperemiləşir, buynuz qişanın rəngi dəyişir, üzərində yara əmələ gəlir və nəhayət, o bulanır.

**İlk yardım.** Zərərçəkmiş adamı zəhərli sahədən çıxarmaq və anilinlə çirklənmiş geyimlərini soyundurmaq lazımdır. Xəstə sakit və isti yerdə saxlanmalıdır. Bədənin anilinlə çirklənmiş nahiyələrini əvvəlcə 2%-li soda məhlulu və ya 1-2%-li sirkə turşusu məhlulu ilə, sonra ilıq su ilə (isti su ilə olmaz) yumaq lazımdır. Anilini dəridən etil spirti və polietilenqlikolla da təmizləmək olar. Anilin gözə düşdükdə adi su ilə gözü yuyurlar. Xəstənin isti duş və vanna qəbul etməsi əks göstərişdir.

**Profilaktika.** Anilinlə əlaqədar işlərdə texniki təhlükəsizlik və sanitariya-gigiyena qaydalarına ciddi əməl edilməlidir. İş prosesi hermetik olmalıdır. Bununla bərabər iş yerlərində ventilyasiya qurğuları təşkil etmək lazımdır. Fəhlələr fərdi geyim və qoruyucu vəsaitlə təmin edilməlidir. Müəssisədə vaxtaşırı tibbi müayinə keçirilməlidir.

# MÜNDƏRİCAT

<b>Plenar məruzələr</b> .....	11
1. Просочкина Т.Р., Прочухан К.Ю., Прочухан Ю.А. Новые ПАВ-полимерные композиции для нефтепромысловой химии.....	12
2. Mukbaniani O.V., Aneli J., Markarashvili E., Tatrishvili T. Comb-type polymers with electro donor host groups and solid polymer electrolyte membranes.....	16
3. Quliyev K.Q. FunkSIONallaşdırılmış tsiklopropilstirol monomerlərinin sintezi, polimerləşməsi və tətbiq imkanları.....	17
4. Muradov M.M. Nanoölçülü rutenium-titan tərkibli katalizator iştirakı ilə fenol və anilinin müqayisəli metilləşməsi.....	18
<b>I Bölmə. Monomerlərin sintezi və tədqiqi</b> .....	22
5. Ağamaliyev Z.Z., Bağırzadə R.Z., Nağıyeva M.V., Salmanova Ç.Q., Rəsulov Ç.Q. 2-Hidroksi-3(5)-metilsikloalkilasetofenonların sintezi və xassələrinin tədqiqi.....	22
6. Şahmuradov S.T., Xamiyev M.C., Xanmətov Ə.Ə., Əliyeva R.V., Rəsulov Ç.Q. 2-Morfolin(piperidin)metil-4-xlor-6-[1(3)-metilsikloalkil]fenolların sintezi və xassələri.....	23
7. Əsədov Z.H., Zərbəliyeva İ.A. Tall yağı qatranlı turşu fraksiyası və propilen oksidi (PO) əsasında yeni səthi-aktiv oliqomerlərin sintezi və tədqiqi.....	25
8. Мамедов М.К., Расулова Р.А., Махмудова Э.Г., Кадырлы В.С., Керимова Ф.С. Синтез новых мономеров-бициклогептенилметил и бициклогептилоксиэтил-акрилатов.....	27
9. Rəsulzadə N.Ş., Dostuyeva V.M., Kəsəmənli E.Y. Antibakterial akril monomerlərinin alınması reaksiyalarının tədqiqi.....	28
10. Алиев А.Г., Нагиева Ш.Ф., Сафарова Г.М., Алиева Ш.К. Синтез новых гетероциклических соединений на основе 3,4-дигалогенпропенилкетонів.....	29
11. Mashayeva S.S., Hasanova S.S., Nagiyeva A.A., Madadova T.B. Ionic liquids as solvents for the dissolution of cellulose.....	31
12. Оруджева А.Т., Керимов А.Х., Алекперов Н.А., Исмайылов И.А. Полифункциональные диэтилдитиокарбаматы-класс пластификаторов для поливинилхлорида.....	32
13. Мустафаева Ф.А. Потенциальные антипирены-продукты оксигбромирования диаминов.....	34
14. Шатинова М.И., Мовсумзаде М.М., Джафарова У.Ш. Синтез и исследование функциональнозамещенных норборненов ацетиленового ряда.....	34
15. Асланова Э.Т., Асланов Т.А., Мамедов Б.А. Синтез сульфоимидов сахарин дикарбоновых кислот и их хлорпроизводных.....	36
16. Асланова Э.Т., Асланов Т.А., Мамедов Б.А., Рашидова М.Н., Мамедова А.А. Синтез триэфиротрисульфоимидов сахарин-6-карбоновой кислоты.....	38
17. Nağıyeva E.Ə., Məmmədyarova X.N., Kazımzadə Ə.K., Qədirov Ə.Ə., İbadova S.Y., Məmmədova R.Ə. Karboksilat qrupu saxlayan alkilfenol əsasında alınan çoxfunksiyalı aşqar.....	39
18. Кулалиев И.Д., Велиева С.М., Нагиева Э.А., Зейналова Н.Н. Гидроксиалкил-бензилсульфонаты на основе олигомеров пропилена и этилена в качестве многофункциональных присадок к смазочным маслам.....	40
19. Həsənova E.İ., Həmidova C.Ş., İsakov E.İ. Birgə polimerlər buxarlanmanın qarşısını alan reagent kimi.....	41
20. Qədirov Ə.Ə., Kazımzadə Ə.K., Nağıyeva E.Ə. Bəzi diariltiazolidonların sintezi və antioksidləşdirici xassələrinin tədqiqi.....	42
21. Həmidova C.Ş., İsakov E.İ., Abdullayeva L.Ə., Həsənova E.İ., Musayeva M.Ə. Maye piroliz məhsullarından alınan alkilstirolar əsasında özlülük aşqarlarının alınması.....	43

22. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Аскарова Г.М., Гасанова Г.М., Исмаилова П.И., Гулиева Ш.Дж. Синтезы четвертичных солей пиридиния и его производных и исследование их в качестве ингибиторов коррозии.....	43
23. Məmmədova S.İ., Hüseynova Q.Z., Əsədova P.H. Merkaptosirkə turşusu efiirləri və akrilnitril əsasında aşqarların sintezi və tədqiqi.....	44
24. Mikayilova M.R. Synthesis of ruthenium complexes.....	45
25. Maharramov A.M., Verdizadeh N.A., Aliyev S.G., Zalov A.Z., Ibrahimova Sh.A., Suleymanova G.S., Mamedova R.A. Spectrophotometric characterization of some new ternary ion-association complexes of cobalt (II).....	46
26. Магеррамов А.М., Вердизаде Н.А., Гасанова Н.С., Залов А.З., Новрузова Н.А. Экстракционное и сорбционное концентрирование разнолигандного комплекса хрома (VI) 2-гидрокси-5-бромтиофенолом и ароматическими аминами.....	48
27. Şahgəldiyev F.X., Mustafayev M.M., Mustafayev A.M. Polibrom tərkibli bitsiklik yanma zəiflədicilərinin sintezi və xassələrinin öyrənilməsi.....	50
28. Дахнави Э.М. Современное состояние производства капролактама: проблемы, перспективы и практические взгляды.....	52
29. Гатаулина А.Р., Кутырева М.П., Хасанова Э.М., Кутырев Г.А., Максимов А.Ф., Улахович Н.А. Новые типы полидентатных лигандов на основе гиперразветвленных полиэфиров, содержащих фенилкарбаматные и амидофосфатные группировки.....	54
30. Рамазанов Г.А., Гулиев Т.Д., Абушова З.Б., Ахмедов Э.Н. Аддукты гемдихлорвинилциклопропанов с тиолами в качестве активных добавок к бутадиен–стирольному каучуку.....	55
<b>II Bölmə. Monomerlərin və polimerlərin sintezində katalitik proseslər.....</b>	<b>57</b>
31. Nasirli E.F., Ibrahimova M.J., Rafiyeva S.R., Taghiyeva A.M., Mamedov M.Kh., Nasirov F.A. Carbon dioxide utilization by the reaction of alkylene oxide to alkylene carbonates in the presence of the new zink phenolate catalysts.....	57
32. Mamontov G.V., Grabchenko M.V., Litvyakova N.N., Gorbunova A.S., Dutov V.V., Zaikovskii V.I., Vodyankina O.V. Selective oxidation of CO in the presence of olefins over Ag/SiO <sub>2</sub> catalysts.....	59
33. Əliyeva R.V., Məmmədova Y.M., Bektaş N.R., Bağırova Ş.R., Qarayeva E.M. İon maye tipli polimer-kompozit katalitik sistemlərin iştirakı ilə alınan (oliqo)alkilatların molekulyar göstəriciləri.....	60
34. Ханмəтов Ə.Ə., Наси́ева К.Ş., Хамиев М.С., Əliyeva R.V. Sirkonil naftenatlar əsasında kompleks katalitik sistemlərin iştirakında etilenin xətti $\alpha$ -olefinlərə oliqomerləşməsi.....	61
35. <b>Əzizov A.H.</b> , Ханмəтов Ə.Ə., Хамиев М.С., Əliyeva R.V., İbrahimova M.C., Əliyev B.M., Əhmədbəyova S.F. Yeni “calanmış” ion maye liqandlı n,o-atomları saxlayan heterogenləşdirilmiş sirkonium kompleksləri iştirakında etilenin oliqomerləşməsi.....	62
36. Тагизаде З.Я., Салманов С.С., Гасанова Г.Н., Тагиева А.М., Рафиева С.Р., Насиров Ф.А. Гетерогенизированные кобальт-, никель- и неодимсодержащие каталитические системы для газофазной полимеризации бутадиена.....	64
37. Əhmədova R.Ə., Məmmədova S.S., Əliyeva D.N., Məmmədov B.Ə. Aminohidroksi-benzolların NaOCl iştirakı ilə oksidləşmə polikondensləşməsinin tədqiqi.....	65
38. Гараманов А.М., Гусиев Н.Х., Абдуллаев Д.Г., Аллахвердиева С.Н., Балаева Х.М., Рзаева С.А. Гидросилилирование метилэтилкарбинола и его функционально-замещенных производных.....	68
39. Амиров С.Г., Исмаилова С.С. Катализатор совместного превращения ацетилен и 1,2-дихлорэтана в хлористый винил.....	69
40. Məmmədov Z.A., Nаси́ева S.R., Aliyev N.Ə., İsmayılov N.R., Cəfərov A.A.,	

Nəcəfov F.İ. Benzin və kerosin fraksiyalarındakı aromatik karbohidrogenlərin desen-1 ilə alkülləşməsi prosesinin kinetik modeli.....	70
41. Fərzəliyev V.M., Sucayev Ə.R., Əliyeva M.N., Məhərrəmov G.M. Di-, tetrahidropirimidin- dintionların sintezində müxtəlif katalizatorların iştirakı ilə alınmış nəticələrin müqayisəli təhlili.....	73
42. Автандил А. Коридзе. Дегидрирование алканов молекулярными комплексами металлов.....	75
43. Сулейманова Р.Г., Зейналов Н.А., Бадалова О.Т., Кулибекова Л.Н., Кулиева А.Р., Исазаде А.Ф. Окисление циклогексанона в присутствии металлополимерных комплексов полиэтиленimina.....	76
44. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Ибрагимов И.Г., Гасанова Г.М., Алиева С.Г., Аскарлова Г.М., Гусейнова Р.А. Получение полифункциональных мономеров на основе алкенилфенолов и симметричных дибромалканов.....	77
45. Пузин Ю.И., Пузин П.Ю. Комплексно-радикальная сополимеризация стирола и малеинового ангидрида в присутствии металлоценов.....	79
46. Мамедова С.Г., Герайбейли С.А. Превращение этанола на цинк медных оксидных катализаторах.....	81
47. Həsənova F.Ç., Bağıyev V.Q. Binar nikel- maqnezium oksid katalizatorları üzərində buten-1-in buten-2-yə izomerləşməsi reaksiyasının öyrənilməsi.....	82
48. Əliyeva M.İ., Bağıyev V.L. İnteqral reaktorda propilenin sirkə turşusuna katalitik oksidləşməsinin tədqiqi.....	84
49. Əhmədova D.V., Bağıyev V.L. Etanolun buxar fazada çevrilmə reaksiyalarının termodinamiki tədqiqi.....	85
50. Агаева К.Х., Багиев В.Л. Активность Ti-W-O катализаторов в реакции превращения этанола.....	87
51. Mustafayev A.M., Kərimova S.S. Bromtərkibli spirobitsikloheptənəvəzli oksazolidonun sintezi və tədqiqi.....	88
52. Абиль-заде А.Э., Мамонтов Г.В., Князев А.С., Водянкина О.В., Дахнави Э.М. Кинетические особенности синтеза глиоксаля на серебряном катализаторе золь-гель типа.....	90
53. Muradxanlı V.Q., Nadirov P.A., Bağıyev V.L. Sn-V-O katalizatorları üzərində etanolun sirkə turşusuna oksidləşməsi.....	92
54. Şirinova X.N., Qarayeva İ.E., Murşüdü N.A., Ağayev Ə.Ə. Modifikasiya olunmuş ferrit katalizatoru və 2,6-dimetilfenolun metil efiri iştirakı ilə 2,6-ksilenolun metanolla alkülləşməsi.....	93
55. Mustafayeva N.A., Nəzərova M.K., Muradov M.M., Ağayev Ə.Ə. Vanadium- xrom- alüminium oksid katalizatorunun iştirakı ilə 2-metilanelinin metanolla alkülləşməsi.....	94
56. Şirinova X.N., Ağayeva N.Ə., Şahtaxinskaya P.T., Mütəllimova K.M. 2,4,6-Trimetilfenolun katalitik çevrilməsi.....	95
57. Bayramov Q.K., Məmmədova S.B., Süleymanova Ə.A., Osmanova D.H. Doymamış əlaqəli β-sianetil efirlərindən xlorhidrinləşmə üsulu ilə epoksinitrillərin sintezi.....	96
58. Hüseynova İ.H. 2,3- və 2,5-Dimetilfenollar qarışığının sintezi.....	97
59. Süleymanova P.V. 2-Naftolun etanolla alkülləşməsi.....	98
60. Агаев А.А., Рустамов К.М., Ахмедова А.М., Юсифова З.Ф. Кремнийорганические нитрилы с реакционноспособной связью Si-H.....	100
61. Ağayev Ə.Ə., Tarverdiyev Ş.Ə., Nəsirova İ.M. Epoksi və sian qruplar saxlayan silisiumüzvi monomerlər.....	101
62. Агаев А.А., Рустамов К.М., Насирова И.М., Рзаханова С.И. Исследование модифицирующих свойств силоксансодержащих эпоксинитриловых мономеров.....	102
63. Alagözöglü M., Tarverdiyev Ş.Ə., Ağayev Ə.Ə. Müxtəlif funksional qruplar saxlayan silisiumüzvi monomerlər.....	104
64. Ибрагимова М.Д., Мамедов М.К., Ибрагимова Т.А., Алиева Н.М.,	

Ахмедбекова С.Ф., Исмайлова Дж.Н. Исследование процесса полимеризации бицикло-2,2,1-гепт-2-ен-6-ил метилакрилата.....	105
<b>III Bölmə. Xüsusi təyinatlı polimerlər və polimer materiallar.....</b>	<b>106</b>
65. Məmmədov M.K., Mahmudova E.Q., Qədirli V.S., Rəsulova R.A., Abdullayeva A.C. 8-Asetoksitetratsiklododes-3-ilakrilat monomerinin polimerləşməsi.....	106
66. Əmiraslanova M.N. Azotlu birləşmələrlə funksionallaşdırılmış fenolformaldehid oliqomerləri.....	107
67. Əliyeva A.P., Əmiraslanova M.N., İbrahimova M.C., Rüstəmov R.Ə., Əliyeva Ş.R., Məmmədzadə F.A. Benzilaminlə funksionallaşdırılmış fenolformaldehid oliqomerlərinin sintezi.....	108
68. Asadov Z.H., Rahimov R.A., Allahverdiyeva L.A., Poladova T.A., Zarbaliyeva I.A. Modified polyimine as a new reagent for removing emulsified petroleum from industrial waste-waters.....	109
69. Nəsibova Ş.M., Əsədov Z.H. Polietilenpoliamin və heptilyodid əsasında yeni suda həll olan səthi-aktiv polielektrolitlərin sintezi və tədqiqi.....	110
70. Абдуллаева Н.Р., Аббасов В.М., Амирасланова М.Н., Алиева Л.И., Рустамов Р.А., Алиева Ш.Р., Мамедзаде Ф.А., Алиева А.П. Физико-химические параметры азотсодержащих моноалкил(C <sub>8</sub> -C <sub>12</sub> )фенолформальдегидных олигомеров.....	111
71. Шахназарли Р.З., Гулиев А.М. Фоточувствительные полимеры на основе модифицированного поливинилового спирта.....	113
72. Шахназарли Р.З., Гулвердашвили Ц.Д., Гулиев А.М. Этерификация сополимеров винилоксициклопропанов с малеиновым ангидридом и синтез биологически активных соединений.....	114
73. Səfərova G.M., Rəsulzadə N.Ş. Asetilsalisil turşusunun oliqoolefinlərlə efirləşmə reaksiyalarının xüsusiyyətləri.....	115
74. Quliyev K.Q., Məmmədli S.B., Rzayeva A.E., Xamədova Ü.A., Əliyeva A.M., Quliyev A.M. Fotohəssas tsiklopropan tərkibli polimerlərin sintezi.....	116
75. Həsənova A.M., Məmmədli S.B., Əliyev F.Y., Məmmədov B.Ə. Heksen-1, ditsiklopentadien və desilmetakrilat üçlü birgə polimerlərinin alınması, xassələri və istifadə imkanları.....	117
76. İbadov E.Ə., Rəsulzadə N.Ş. Metakriloilsalisilatın radikal polimerləşməsi reaksiyalarının xüsusiyyətləri.....	119
77. Rəsulzadə N.Ş., Abbasova L.Ş., Səfərova G.M. Salisil turşusunun oliqoolefinlərlə efirləşmə reaksiyalarının xüsusiyyətləri.....	120
78. Rüstəmov Y.İ., Qurbanov M.Ş., Məmmədova Ş.H., Mirzəyeva V.N., Səlimova A.A. Suda çətin və asan həll olan gübrə dənələrinin kapsullaşdırılması üçün xüsusi polimerin sintezi və proseslərin texnologiyasının təhlili.....	121
79. Гулиев К.Г., Хамедова У.А., Рзаева А.Е., Алиева А.М., Гулиев А.М. Радиальная сополимеризация хлорметилциклопропилстирола со стиролом и их фоточувствительность.....	123
80. Quliyev K.Q., Məmmədli S.B., Xamədova Ü.A., Qulverdaşvili Ss.D., Tağıyev D.B., Sadıqova A.İ. Tsiklopropan tərkibli birgəpolimerlər əsasında foto- və optiki şəffaf polimerlərin sintezi.....	125
81. Гулиев К.Г., Пономарева Г.З., Рзаева А.Е., Искандерова Р.М., Гусейнова Т.Н., Гусейнова Ф.И. Соплимеризация п-(винилфенил)-2-хлорметилциклопропил-стирола с метилметакрилатом и свойства полученного сополимера.....	126
82. Курбанова Н.И., Алимйрзоева Н.А., Алыев А.Т., Кулиев А.М. Термическая деструкция металлсодержащих полипропиленовых нанокмозитов.....	127
83. Курбанова Н.И., Алимйрзоева Н.А., Гусейнова З.Н., Кулиев А.М., Ищенко Н.Я. Термоокислительные свойства металлсодержащих полиэтиленовых нанокмозитов.....	128

84. Rəsulov N.Ş., Qasimov İ.Q., Ələsgərov İ.Ə. Karbonil funksional qruplu polimerlər və birgəpolimerlər xüsusi təyinatlı birləşmələrdir.....	129
85. Бадалова О.Т., Зейналов Н.А., Сулейманова Р.Г., Кулибекова Л.Н., Кулиева А.Р. Синтез бифункциональных углеводородных олигомеров в полярной среде.....	130
86. Məmmədova S.M., Hübətova S.F., Tapdıqov Ş.Z., Məmmədova A.İ., Zeynalov N.A. Poli-n-vinilpirrolidon əsaslı hidrogelin müxtəlif qatılıqlı doksorubisinə görə sorbsiya tutumu və sorbsiya dərəcəsinin öyrənilməsi.....	131
87. Məmmədova S.M., Tapdıqov Ş.Z., Hübətova S.F., Səfərəliyeva S.F., Zeynalov N.A. Poli-n-vinilpirrolidon əsaslı hidrogelə doksorubisinin immobilizə olunması və bioloji aktivliyinin tədqiqi.....	132
88. Ахмедов Р.К., Курбанбаева А.Э., Ахмедов У.К., Смирнова Л.Д. Водорастворимые сополимеры ПАА для бурения.....	132
89. Пузин Ю.И., Кузнецов С.И. Оптические свойства органического стекла с включениями фталидсодержащих соединений.....	135
90. Лакеев С.Н., Кочкина Е.С. Получение ненасыщенных полиэфиров поликонденсацией 2,4-диэтил-1,3-октандиола и малеинового ангидрида.....	137
91. Mustafayev A.M., İsmayılova R.İ., Hüseynov İ.Ə., Məmmədov B.Ə. Propantriol əsaslı epoksi(met)akrilat oliqoefirlərinin sintezi və bərkimə prosesinin tədqiqi.....	138
92. Оруджев К.Д., Гахраманов Р.Ф., Адыгезалова Х.А. Получение самозатухающий полимерный материал с высокой теплостойкостью и твердостью модификацией эпоксидной смолы при отверждении.....	139
93. Анис ур-Рахман, Абиль-заде А.Э., Водянкина О.В., Дахнави Э.М. Кинетика образования ацетоно-формальдегидных смол.....	141
94. Şirinova Ş.R., Şirinov P.M., Mustafayev M.M., Ağayev Ə.Ə. Polifenilenoksidin alınması və tətbiq sahələri.....	143
95. Ramazanov Q.Ə., Əliyeva L.İ., Mustafayeva N.A., Quliyev T.D., Quliyev A.M. Tsiklopropilmetil əvəzli akrilatlar əsasında fotohəssas polimerlərin alınması.....	144
96. Рустамов Я.И., Самедов М.М., Мурадов М.М., Ахмедов В.Н. Исследование растворимости капсулообразующего полимера в воде.....	145
<b>IV Bölmə. Tənzimlənən quruluşlu və xassəli funksional polimerlər və onların tətbiq imkanları.....</b>	<b>147</b>
97. Əsədov Z.H., Poladova T.Ə., Hüseynova S.M., Musayeva G.M. Dodesiletillolammonium pelarqonat duzu və qismən neytrallaşdırılmış poliakril turşusu əsasında yeni neftuyıqıcı reagentin alınması və tədqiqi.....	147
98. İbrahimova M.C., Yusifzadə F.Y., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N. Müxtəlif kation fraqmentli, metakril turşusu əsaslı ion maye monomerlərin sintezi və polimerləşməsinin tədqiqi.....	148
99. Alosmanov R.M. Polymer brushes- a versatile tool for surface modification.....	149
100. Ибрагимова М.Д. Ионные жидкости в процессах синтеза высокомолекулярных соединений.....	150
101. Пашаева З.Н., Ибрагимова М.Д., Абдуллаева Ф.М., Юсифзаде Ф.Ю., Дадашева С.Д., Нагиев В.А. Пленкообразующие свойства полиметил- и полибутилакрилатов, синтезированных в ионно-жидкостной среде.....	151
102. Мамедов М.К., Кадырлы В.С., Расулова Р.А., Махмудова Э.Г., Исмаилова Дж.Г. Полимеризация различных функциональнозамещенных норборнил(мет)акрилатов.....	152
103. Qaramanov Ə.M., Abdullayev D.Q., Hüsiyev N.X., Qurbanov M.Ş., Abdiyev O.B., Allahverdiyeva S.N., Balayeva X.M. N-allil-N-(β-xlor)allil-N-metilammonium dihidrofosfatın N,N-(diallil)-N,N-(dimetil)ammonium xloridlə birgə polimerləşməsi..	153
104. Ахмедова Г.С., Мирмехтиева М.К., Рагимова М.Р., Мамедов Б.А.	

Закономерности синтеза и окисления полифункциональных соолигомеров 1,4-бензохинона с фенилацетиленом.....	154
105. Qaramanov Ə.M., Abdiyev O.B., Qurbanov M.Ş., Abdullayev D.Q., Hüsiyev N.X., Allahverdiyeva S.N., Balayeva X.M. N-allil-N-(β-xlor)allil-N-metilammonium dihidrofosfatın polimerləşməsinin tədqiqi.....	157
106. İsakov E.U., Həmidova C.Ş., Həsənova E.İ., Həsənova M.A., İsmayılova R.M., Niftəliyeva Q.R. Polialkil(met)akrilatların molekulların kütlə tənzimləyiciləri iştirakında birgə polimerləşmə reaksiyaları.....	158
107. Мусаева Б.И., Новоторжина Н.Н., Исмаилова Г.Г., Мустафаева Е.С. Синтез и исследование ксантогенсодержащей низкомолекулярной полимерной присадки к трансмиссионным маслам.....	159
108. Пузин П.Ю., Мастобаев Б.Н., Пузин Ю.И. Модифицированный дибутиламино полиметилметакрилат как ингибитор образования асфальтосмолистых и парафиновых отложений.....	160
109. Пузин Ю.И., Егоров А.Е., Крайкин В.А. О введении фталидсодержащих групп в молекулу полиметилметакрилата.....	162
110. Ахмедов О.Р., Шомуротов Ш.А., Изотова Л.Ю., Тураев А.С. Синтез и физико- химические методы исследования гуанидин пектина.....	165
111. Mikayilova M.R. Ru (II) fenantrolin kompleksləri əsasında polimerlərdə yük keçidini sürətləndirən amillərin təsirinin tədqiqi.....	166
112. Hətəmov M.M., Şahgəldiyev F.X., Abdullayeva M.B. Elektrokimyəvi sistemdə butilkauçukun polimeranoloji çevrilməsi.....	167
113. Yusifli F.X., Quliyev T.D., Ramazanov Q.Ə., Quliyev A.M. Tsikloalkil əvəzli dioksolanilakrilatların sintezi və homopolimerləşməsi.....	170
114. Mustafayev M.M., Səriyev H.Ə., Cavadova S.H., Şirinova G.S. 1,3-Dipropargiloksi- 2-asetoksipropanın tetraalkil(aril)disiloksanlarla additiv polimerləşdirilməsi.....	171
115. Hətəmov M.M., Muradov M.M., Abdullayeva M.B., Adilova L.İ. Polistirolun elektrokimyəvi sistemdə xlorlaşması.....	172
116. Aşurov D.Ə., Rüstəmov Y.H., Həsənova T.Ş. Elektrokimyəvi üsulla butilkauçukun xlorlaşdırılması.....	174
117. Mövlayev İ.H., Əliyeva G.A. Üçlü-etilen-propilen sopolimerinin xlorlaşdırılmış poliizoprenlə binar qarışığının axma göstəricilərinin tədqiqi.....	175
118. Рустамов Я.И., Самедов М.М., Мамедова Г.М. Капсулирование суперфосфатных гранул пленкообразующим полимерным материалом.....	178
119. Самедов М.М., Аскеров А.Б., Мамедова А.А., Ниязова А.А., Алиева С.Г. Экспериментальное исследование процесса гранулирования порошкообразного суперфосфата и капсулирование гранул биоразлагаемым полимерным материалом.....	179
120. Qarayeva Ş.H. Tsiklik asetal əvəzli tsiklopropil vinil efirlərinin sintezi və polimerləşməsi.....	181
121. Мамедалиев Г.А., Мамедова Э.С., Гусейнова А.Э., Зейналов Н.А., Салаева З.Ч. Поли-п-(фенилэтил)-алкиламиды в качестве клеев и покрытий.....	182
122. Мамедова Э.С., Салаева З.Ч., Зейналов Н.А., Гусейнова А.Э., Мамедалиев Г.А. Получение и применение отвержденных полиэфиров на основе окиси пропилена со стиролом.....	185
<b>V Bölmə. Polimer kompozisiya materialları, nanokompozitlər.....</b>	<b>187</b>
123. Mustafazadə C.M., Əliyeva S.Y., Seyidova Ə.N., Mustafayev M.M. Fenolformaldehid qatranının üzvi və silisiumüzvi epoksibirləşmələrlə modifikasiyası.....	187
124. Cəfərov V.C., Musayeva G.H., Mənəfov M.Ə., Allahverdiyeva X.V., Quliyeva G.N., Bektaş S.Ə., Babayeva G.R. Anhidrid manqalı makromolekulların doldurulmuş polietilen əsaslı kompozisiyalarda appret kimi istifadəsi.....	189

125. Cəfərov V.C., Babayeva G.R., Mənəfov M.Ə., İsmayılov İ.Ə., Salahova S.Ə., Kərimova N.N. Aşağı sıxlıqlı polietilen və vezuvian yerli təbii süxuru əsasında doldurulmuş sistemlər.....	190
126. Məmmədov B.Ə., Rzayev R.S., İsmayılova Ç.H., Əliyeva D.N. Həll olan və əriyə bilən elektrikkeçirici oliqometilanilin nanokompozisiyalarının alınması.....	191
127. İsmayılov İ.Ə., Fəttayeva C.İ., Ramazanov Q.Ə., Quliyev A.M. PVX-nin bentonit (seolit) əsasında hazırlanmış polimer kompozisiyası.....	193
128. Гусейнова З.Н., Кахраманов Н.Т., Мамедов Б.А. Свойства модифицированных полимерных смесей.....	194
129. Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т., Лалаева Р.Н. Экструзионный метод переработки нанокomпозитов на основе статистического сополимера этилена с пропиленом и минерального наполнителя.....	195
130. Арзуманова Н.Б., Кахраманов Н.Т., Лалаева Р.Н. Влияние технологических параметров процесса литья под давлением на свойства нанокomпозитов на основе статистического сополимера этилена с пропиленом.....	196
131. Касумова Г.Ш., Кахраманов Н.Т., Абдалова С.А., Алиева С.С. Основные типы минеральных наполнителей, предназначенные для улучшения специфических свойств полимерных композитов.....	197
132. Кахраманов Н.Т., Байрамова И.В., Мамедли У.М. Нанокomпозиты и полимерное материаловедение.....	198
133. Кахраманов Н.Т., Курбанова Р.В., Шатинова М.И., Мамедли У.М. Синтез кремнийорганических соединений для аппретирования нанокomпозитов на основе полиэтилена высокой плотности.....	201
134. Кахраманов Н.Т., Касумова Г.Ш., Мамедли У.М., Гейдарова Г.Д. Нанокomпозиты на основе блок-сополимера пропилен с этиленом и сульфидом молибдена.....	202
135. Курбанова Р.В., Кахраманов Н.Т. Роль аппретов в улучшении свойств наполненных полимерных композитов.....	203
136. Мамедли У.М., Кахраманов Н.Т., Кахраманлы Ю.Н., Абдалова С.Р., Исмайлывлов И.А. Исследование нанокomпозитов на основе полиэтилена низкой плотности и переработанных в термических печах бытовых отходов.....	205
137. Zahidli A.M., Əliyeva Ş.Z., Əfəndiyeva A.K., Çələbi S.P., Həsənova S.B., Həsənova R.R. İfrat dərin nüfuzetmə metodu ilə polimer nanokompozitlərin alınması.....	206
138. Abdullayeva İ.Q., Şıxəliyev K.S. Elastomer qarışıqları əsasında istiyədavamlı kompozisiyalar.....	207
139. Abdullayeva İ.Q., Əliyeva G.A. Modifikasiya olunmuş polistirol əsasında iondəyişdirici qatranın alınması.....	210
140. Əmirov F.Ə., Naibova T.M., Rəhimova N.Ə., Əliyeva L.H. Epoksidian oliqomerinin benzoquanaminlə modifikasiyası.....	211
141. Амиров Ф.А., Мамедова А.А. Модификация амин-альдегидных олигомеров.....	212
142. Hübətova S.F., Məmmədova S.M., Tapdıqov Ş.Z., Sultanov Ç.Ə., Cavadzadə A.A., Zeynalov N.A. Xitozan mühitində gümüş nanokompozitin alınması və quruluşunun müxtəlif üsullarla öyrənilməsi.....	213
143. Hübətova S.F., Tapdıqov Ş.Z., Məmmədova S.M., Qarayeva Z.S., Zeynalov N.A. Qummiarabik və polietilenqlikol mühitində alınmış gümüş nanohissəciklərinin UV spektroskopiya üsulu ilə tədqiqi.....	215
144. Məmmədova S.M., Zeynalov N.A., Tağıyev D.B., Tapdıqov Ş.Z., Hübətova S.F. Poli-n-vinilpirrolidon mühitində gümüş nanohissəciklərinin, eləcə də onun doksorubisinlə kompozitinin alınması və bir sıra üsullarla tədqiqi.....	216
145. Мамедова С.А., Мамедова У.А., Зейналов Н.А., Гейдарзаде Г.М., Ягубов А.И., Агаева З.Р. Получение полимерных нанокomпозитов на основе слоистых силикатов.....	217



146. Pirquliyeva M.S. Kanifol əsasında plastifikatorların sintezi və onların PVX-kompozisiyalarında plastifikasiyaedici aktivliklərinin öyrənilməsi.....	218
147. Mustafayeva R.E. Yüksək istismar xassələrinə malik olan şin rezinlərinin alınması və tədqiqi.....	219
148. Quliyev T.D., Quliyeva G.N., Abuşova Z.B., Ramazanov Q.Ə. Butilkauçukun halogentərkibli maddələrlə modifikasiyası.....	221
149. Шигапов М.Я., Кутырева М.П., Гатаулина А.Р., Улахович Н.А. Функциональные гиперразветвленные полиэферы как хемомодификаторы сорбенты.....	222
150. Медведева О.И., Камбулова С.С., Россова А.А., Кутырева М.П., Улахович Н.А. Гибридные материалы на основе магнитных наночастиц кобальта и гиперразветвленных полимеров.....	224
151. Ханнанов А.А., Гатаулина А.Р., Кутырева М.П., Хасанова Э.М., Басалаев А.С., Кутырев Г.А., Улахович Н.А. Новые самоорганизующиеся системы на основе гиперразветвленных полиэфиров с n-(3-морфолинопропил)3-аминопропионатными фрагментами в терминальных положениях.....	225
<b>VI Bölmə. Polimer və polimer kompozisiya materiallarının istehsalı və emalı zamanı yaranan ekoloji problemlər.....</b>	<b>227</b>
152. Cəfərov V.C., Alxanov P.Ş., Allahverdiyeva X.V., Xəlilova S.M., Rəcəbova M.C., İsmayılova G.C. İstifadədə olunmuş polimer materiallarının utilləşdirilməsi.....	227
153. Фатихова Н.И., Яхина А.Э., Леонтьева С.В., Ягафарова Г.Г. Очистка водных объектов от органических загрязнителей в районах производства полимеров.....	228
154. Məmmədov Z.A., Nəsiyeva S.R., Alıyev N.Ə., İsmayılov N.R., Cəfərov A.A., Nəcəfov F.İ. Katalitik krekinqdən alınan C <sub>1</sub> -C <sub>4</sub> fraksiyalarını piroliz qazı ilə birgə istifadə etməklə turbokompressorun qaz-dinamik xassələrinin tədqiqi.....	229
155. Əmirov F.Ə., Nəibova T.M., Əzizova G.H., Məmmədova A.Ə. Modifikasiya olunmuş melamin-formaldehid oliqomeri əsasında ekoloji təmiz kompozisiya.....	231
156. Магеррамов А.М., Байрамов М.Р., Агаева М.А., Джавадова О.Н., Гасанова Г.М., Алиева С.Г., Гусейнова Р.А. Получение нелетучих экологически чистых соолигомерных стабилизаторов.....	232
157. Şahgəldiyev F.X., Adilova L.İ., Səfərova G.M., Mustafazadə C.M. Sellülozanın aktivləşdirilməsi prosesində temperaturun və qurudulma vaxtının fraksiya tərkibinə təsirinin öyrənilməsi.....	234
158. Ayrarova T.İ. Polimer materiallar üçün monomerlər istehsalında xammal resuslarının kompleks istifadəsi.....	236
159. Əhmədova R.R., İdrisova S.Ş., Seyidova G.M. Polietilen istehsalında yaranan tullantıların utilizasiyası.....	238
160. Əhmədova R.R., Babayeva T.M., Quliyeva A.A. Polimer emalı zamanı yaranan tullantılar.....	239
161. Ахмедова Р.Р., Ашурова Н.Д., Бабаева Т.М. Экологические проблемы окружающей среды при производстве и применении полимеров.....	241
162. Cəfərov V.C., Seyidova G.M., Babayeva G.R., Mənəfov M.Ə., Allahverdiyeva X.V., Əmiraslanova K.G. Plastik kütlə atqılarının ekoloji balansə təsiri.....	243
163. Xəlilov T.A., Şammədova İ.H. Təhlükəli kimyəvi maddələrin buxarlarının ərazidə və şəhərdə yayılma xüsusiyyətləri.....	244
164. Həsənov X.Ə. Müxtəlif tullantı mənşəli üzvi polimerlərin katalitik biotexnologiyası...	244
165. Xəlilov T. A., Piriyyeva D.Y. Anilin tərkibli polimerlər istehsalında baş verə bilən zəhərlənmələr, onların əlamətləri və profilaktikası.....	247

## İXTİSARLAR

AMEA	Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası
ADNSU	Azərbaycan Dövlət Neft və Sənaye Universiteti
ADPU	Azərbaycan Dövlət Pedaqoji Universiteti
AKİ	Aşqarlar Kimyası İnstitutu
BDU	Bakı Dövlət Universiteti
SDU	Sumqayıt Dövlət Universiteti
GDU	Gəncə Dövlət Universiteti
UDNTU	Ufa Dövlət Neft Texniki Universiteti
KFU	Kazan (Privoljjiye) Federal Universiteti
KMTTU	Kazan Milli Tədqiqat Texnologiya Universiteti
NKPI	Neft Kimya Prosesləri İnstitutu
KQKI	Kataliz və Qeyri-üzvi Kimya İnstitutu
PMİ	Polimer Materialları İnstitutu
TDU	Tbilisi Dövlət Universiteti
TDU	Tomsk Dövlət Universiteti

## АББРЕВИАТУРЫ

НАНА	Национальная Академия Наук Азербайджана
АГНИУ	Азербайджанский государственный нефтяной и индустриальный университет
АГПУ	Азербайджанский государственный педагогический университет
БГУ	Бакинский государственный университет
СГУ	Сумгаитский государственный университет
ГГУ	Гянджинский государственный университет
ТГУ	Тбилисский государственный университет
ТГУ	Томский государственный университет
УГНТУ	Уфимский государственный нефтяной технический университет
К(П)ФУ	Казанский (Приволжский) федеральный университет
ИНХП	Институт нефтехимических процессов
ИKNX	Институт катализа и неорганической химии
ИХП	Институт химии присадок
ИПМ	Институт полимерных материалов
КНИТУ	Казанский национальный исследовательский технологический университет

## ABBREVIATIONS

ANAS	Azerbaijan National Academy of Sciences
ASUOI	Azerbaijan State University of Oil and Industry
ASPU	Azerbaijan State Pedagogical University
BSU	Baku State University
SSU	Sumgayit State University
GSU	Ganja State University
USPTU	Ufa State Petroleum Technological University
KFU	Kazan Federal University
KNRTU	Kazan National Research Technological University
IPP	Institute of Petrochemical Processes
ICA	Institute of Chemical Admixture
ICIC	Institute of Catalysis and Inorganic Chemistry
IPM	Institute of Polymer Materials
TSU	Tbilisi State University
TSU	Tomsk State University

Korrektorlar - *S.G.Əliyeva*  
- *S.Z.Əlirzayeva*  
Dil dəstəyi - *Linqsvitik mərkəz*  
Texniki redaktor - *E.F.Həsəratova*  
Məsul katib - dos.M.M.Mustafayev

Çapa imzalanmışdır: 10.11.2017-cı il.  
Mətbəə kağızı. Format: 70\*108 ¼.  
Yüksək çap üsulu. Həcmi: 16,18 ş.ç.v.  
Sifariş 75. Tiraj 250 nüsxə.

---

Sumqayıt Dövlət Universiteti  
Redaksiya və nəşr işləri şöbəsi

**Müxbir ünvan:**

Azərbaycan, 5008, Sumqayıt,  
43-cü məhəllə  
Tel: (0-12) 448-12-74  
(0-18) 644-88-10  
Faks: (0-18) 642-02-70  
**Web: [www.sdu.edu.az](http://www.sdu.edu.az)**  
**E-mail: [sdu.elmihisse@mail.ru](mailto:sdu.elmihisse@mail.ru)**