

FƏXRİYYƏ MƏHƏMMƏD QIZI ABDULLAYEVA

**METAKRİL TURŞUSU VƏ ALİFATİK AMİNLƏR ƏSASINDA
İON-MAYE MONOMERLƏRİN VƏ POLİMERLƏRİN
SİNTEZİ VƏ TƏDQIQI**

İxtisas: 2304.01 – «Makromolekullar kimyası»

Kimya üzrə fəlsəfə doktoru elmi dərəcəsi
almaq üçün təqdim edilmiş dissertasiyanın

A V T O R E F E R A T I

Sumqayıt – 2017

Dissertasiya işi Azərbaycan Milli Elmlər Akademiyası akademik Y.H.Məmmədliyev adına Neft-Kimya Prosesləri İnstitutunda yerinə yetirilmişdir.

Elmi rəhbər:

Kimya üzrə elmlər doktoru, prof.

M.C.İbrahimova

**Elmi məsləhətçi:
akademik**

A.H.Əzizov

Rəsmi opponetlər:

Kimya üzrə elmlər doktoru, prof.

N.Ş.Rəsulzadə

Kimya üzrə elmlər doktoru

N.A.Zeynalov

Aparıcı təşkilat:

Bakı Dövlət Universiteti
«Yüksək molekullu birləşmələr kimyası» kafedrası

Dissertasiya işinin müdafiəsi “9” iyun 2017-ci il tarixində saat 10⁰⁰-da AMEA Polimer Materialları İnstitutunun nəzdində fəaliyyət göstərən D.01.251 Dissertasiya Şurasının iclasında keçiriləcək.

Ünvan: AZ5004, Sumqayıt şəhəri, S. Vurğun prospekti, 124

E-mail: ipoma@science.az

Dissertasiya işi ilə AMEA-nın Polimer Materialları İnstitutunun kitabxanasında tanış olmaq olar.

Avtoreferat “5” may 2017-ci il tarixdə paylanmışdır.

**D.01.251 Dissertasiya Şurasının
elmi katibi, k.ü.f.d., dosent**

A.Z. Çələbiyeva

İŞİN ÜMUMİ XARAKTERİSTİKASI

Mövzunun aktuallığı. Müasir dövrdə sənayenin, texnikanın müxtəlif sahələrinin sürətli inkişafı yararlı spesifik istismar xassələrinə malik polimer materiallara olan tələbatı durmadan artırır. Bununla əlaqədar geniş xammal bazası olan və yarımənaye miqyasında istehsal olunan polimerlərin məqsədyönlü modifikasiyası və ya yeni tərkib və keyfiyyət göstəriciləri ilə fərqlənən monomerlərin sintezi, onların əsasında yeni xassələr kompleksi ilə xarakterizə olunan polimer materialların ekoloji zərərsiz, sadə istehsal texnologiyalarının yaradılması kimya sənayesinin, həllini tələb edən aktual problemlərindən biridir.

XXI əsrdə bəşəriyyətin qarşılaşdığı ən qlobal problemlərdən biri ətraf mühitin qorunması problemidir və ekoloji zərərsiz «yaşıl kimya» istehsal və emal texnologiyalarının yaradılması bu problemin aradan qaldırılmasının perspektiv, hazırda tədqiqatçıların diqqət mərkəzində olan elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edən istiqamətlərdən biridir. Bu baxımdan kimyəvi və termiki sabilliklə fərqlənən, ətraf mühit üçün təhlükə yaratmayan və ekoloji zərərsiz ion-maye tərkib duzların tətbiqinə əsaslanan istehsal texnologiyalarının yaradılması və bununla yanaşı spesifik istismar xassələri ilə fərqlənən ion-maye monomerlərin və onlar əsasında polimer məhsulların sintez üsullarının işlənilməsi böyük maraq kəsb edir.

İon-maye monomerlərə və onlar əsasında alınan polimerlərə olan bu maraq onlar əsasında spesifik xassələrlə fərqlənən materialların- sürtgü materialı, xüsusi təyinatlı qatqılar, antimikrob xassəli preparatlar, istilik ötürücü mayelər və o cümlədən yüksək ion keçiriciliyinə malik polimer gellərin alınma imkanları ilə bağlıdır.

İM monomerlər əsasında alınan polimer məhsullar ion-maye monomerlərə xas spesifik xassələrlə (ekoloji zərərsizlik, termiki və kimyəvi davamlılıq, yüksək elektrik keçiriciliyi və s.) yanaşı yüksək molekullu birləşmələrə xas xüsusiyyətlərlə (örtük, membran, gel əmələ gətirmə) xarakterizə olunduqları üçün geniş spektrdə tətbiqlərinə imkan yaranmış olur.

Bunu nəzərə alaraq apardığımız tədqiqatlar yeni tərkib ion-maye monomerlərin sintezi və onlar əsasında polimer məhsulların alınma şəraitinin, xassələrinin tədqiqi və tətbiq sahələrinin araşdırılması kimi yüksək molekullu birləşmələr kimyasının elmi və praktiki əhəmiyyət kəsb edən perspektiv istiqamətlərindən birinə həsr olunmuşdur.

Dissertasiya işi ilə əlaqədar tədqiqatlar AMEA NKPI-nin elmi

tədqiqat işlərinin planına uyğun olaraq (Qeyd. № 0106Az00017) yerinə yetirilmişdir.

İşin məqsədi. Metakril turşusu əsasında müxtəlif quruluşlu, molekulun tərkibində speyserin uzunluğu və anionun təbiəti ilə fərqlənən kation tipli ion-maye monomerlərin sintez şəraitinin işlənilib hazırlanması, alınan yeni tərkib ion-maye monomerlərin quruluşu, termiki stabilliyi, ion keçiriciliyinin tədqiq olunması, radikal mexanizmi ilə homopolimerləşməsi və stiro, metakril turşusu kimi sənaye miqyaslı monomerlərlə birgə polimerləşməsi reaksiyalarının tədqiqi, alınmış polimer məhsulların tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsindən ibarətdir. Bu məqsədə çatmaq üçün aşağıdakı tədqiqatlar aparılmışdır:

-metakrilat əsaslı kation tipli yeni tərkib ion-maye monomerlərin sintezi, quruluşlarının spektral və element analizi üsulları ilə tədqiqi;

-sintez edilmiş ion-maye monomerlərin müxtəlif qatılıqlarda və temperaturalarda elektrik keçiriciliklərinin tədqiqi;

-derivotoqrafik analiz üsulu ilə sintez edilmiş ion-maye monomerlərin termiki stabilliklərinin araşdırılması;

-bu ion-maye monomerlərin radikal polimerləşməsi prosesinin tədqiqi, prosesə müxtəlif amillərin təsirinin araşdırılması və optimal sintez şəraitinin müəyyənləşdirilməsi;

-metakril turşusunun xloranhidridi və dietilaminoetanol əsasında sintez olunmuş ion-maye monomerin stiro və metakril turşusu ilə birgə polimerləşmə reaksiyasının və alınan birgə polimerlərin monomer tərkibinin tədqiqi;

-bu ion-maye monomer, onun əsasında alınan homo və birgə polimerlərin karbon qazını udmaq üçün sorbent və antimikrob xassəli preparat kimi tədqiqi.

Elmi yeniliyi. Metakril turşusu əsasında yeni tərkib İM monomerlərin sintezi, polimerləşməsi və birgə polimerləşməsinin tədqiqi və alınan İM monomer və polimerlərin tətbiq sahələrinin müəyyənləşdirilməsindən ibarətdir:

-metakril turşusu əsasında kation tipli, tərkibində müxtəlif uzunluqlu alkilen təbiətli speyserə malik, anion fraqmentləri ilə fərqlənən 9 yeni ion-maye monomerin müxtəlif üsullarla sintezi həyata keçirilmişdir;

-sintez edilmiş ion-maye monomerlərin quruluşu müasir İQ-, NMR-spektral və element analizi ilə təsdiqlənmişdir;

-ion-maye monomerlərin müxtəlif qatılıqlarda və temperaturalarda elektrik keçiricilikləri tədqiq olunmuşdur və onların yüksək ion keçiriciliyi

ilə (25°C temperaturda $1,69 \cdot 10^{-3}$ – $3,57 \cdot 10^{-3} \text{Sm}\cdot\text{sm}^{-1}$) xarakterizə olunduqları müəyyən edilmişdir;

-ion-maye monomerlərin istilik-fiziki göstəricilərinin tədqiqi əsasında onların 200°C temperatura kimi praktiki olaraq termiki stabil olduqları müəyyən edilmişdir;

-ion-maye monomerlərin homopolimerləşmə prosesləri tədqiq olunmuş, prosesə müxtəlif amillərin (inisiatorun təbiəti, miqdarı, polimerləşmə müddəti, polimerləşmə temperaturu, həlledici mühit və s.) təsiri tədqiq olunmuş və gelvari polimerlərin sintezi həyata keçirilmişdir.

-ion-maye monomer N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xloridin stiroil ilə birgə radikal polimerləşmə prosesi monomerlərin geniş intervalda dəyişən nisbətində tədqiq olunmuş və ^1H NMR-spektral analiz əsasında müəyyən edilmişdir ki, ion-maye monomerin stirola nisbəti reaksiya qarışığında 1:3 mol və 1:9 mol olduqda, alınan birgə polimerin tərkibində stirol manqalarının miqdarı ion-maye monomerə görə müvafiq olaraq 1:4 mol və 1:5 mol təşkil edir;

-bu ion-maye monomerin metakril turşusu ilə birgə radikal polimerləşmə prosesi tədqiq olunmuş və ^1H NMR-spektral analiz əsasında müəyyən edilmişdir ki, alınan birgə polimerin tərkibində metakril turşusu manqalarının ion-maye monomerə görə nisbəti komponentlərin reaksiya qarışığında nisbətində müvafiq olaraq 1:3 mol və 1:9 mol təşkil edir;

-qeyd edilmiş ion-maye monomerin, onun homopolimerinin, stirol və metakril turşusu ilə birgə polimerlərinin CO_2 qazını udma qabiliyyəti tədqiq olunmuş və ion-maye monomerin, onun əsasında alınmış homopolimerin birgə polimerlərə nisbətən yüksək sorbsiya effekti ilə xarakterizə olunduğu müəyyən edilmişdir;

-bu ion-maye monomer, onun stirol və metakril turşusu ilə birgə polimerlərinin antimikrob aktivliyi müxtəlif durulaşdırmalarda tədqiq olunmuş və etalon kimi istifadə olunan reagentlərlə müqayisədə daha yüksək bakterisid (1:200 durulaşdırmada) və fungisid (1:400 durulaşdırmada) xassəyə malik olduqları müəyyən edilmiş və antimikrob effektə malik preparat kimi tətbiqə tövsiyə edilmişdir (Sınaq akta əlavə olunub).

İşin praktiki əhəmiyyəti. Aparılan tədqiqatlar əsasında müxtəlif quruluşlu, reaksiyaya qabil ikiqat rabitəsi metakril fraqmentində yerləşən, molekulun tərkibində speyserin uzunluğu və anionun təbiəti ilə fərqlənən kation tipli ion-maye monomerlərin, bu ion-maye monomerlər əsasında homopolimerlərin və birgə polimerlərin sintez şəraiti işlənilib hazırlanmışdır.

Metakril turşusunun xloranhidridi və dietilaminoetanol əsasında sintez olunmuş ion-maye monomer, onun homopolimeri, stiroil və metakril turşusu ilə birgə polimerləri karbon qazını udmaq üçün absorbent, bakteriya və göbələklərə qarşı antimikrob preparatı kimi tövsiyə olunmuşdur.

Dərc olunmuş əsərlər. Dissertasiya mövzusunə dair 22 elmi əsər dərc olunmuşdur. Onlardan 8-i AMEA-nın «Neft Kimyası və Neft Emalı Prosesləri», «International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology», «Химия в интересах устойчивого развития», «Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук» «Kimya problemləri» kimi tanınmış yerli və beynəlxalq səviyyəli jurnallarda məqalə, 14-ü beynəlxalq və yerli konfranslarda məruzə və tezis materialları kimi dərc olunmuşdur.

Aprobasiya. Dissertasiya işi üzrə materiallar aşağıdakı konfrans və simpoziumlarda dinlənilmiş və müzakirə olunmuşdur: Neft kimyası üzrə 8-ci Bakı Beynəlxalq Y.H.Məmmədəliyev konfransı materialları, Bakı 2012; akademik A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları, Sumqayıt 2013; Ümummillilider H.Əliyevin 91-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların kimyanın aktual problemləri VIII Respublika Elmi Konfransının materialları-Bakı-2014; 1-st International scientific conference of young scientists and specialists “The role of multidisciplinary approach in solution of actual problems of fundamental and applied sciences”, Bakı 2014; Bakı World Form of Young Scientists, Bakı 2014; akad.S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransı, Bakı 2014; prof. A.Ə.Verdizadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər” analitik kimyada Respublika konfransı, Bakı 2014; Gənc tədqiqatçıların ümumimillilider H.Əliyevin 92 illik yubileyinə həsr olunmuş III Beynəlxalq Elmi Konfransı, Qafqaz Universiteti, Bakı-Azərbaycan 2015; akad. Ə.Quliyev adına AKİ yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayelər, aşqar və reagentlər” mövzusunda respublika elmi konfransı, Bakı 2015; Azerbaijan national academy of sciences council of young scientists and specialists Academic Science Week International Multidisciplinary Forum, Bakı 2015; ARTN Sumqayıt Dövlət Universiteti və AMEA PMİ-nun birgə keçirdiyi «Monomerlər və Polimerlər kimyasının müasir problemləri» III Respublika konfransı, Sumqayıt 2015; PMİ-nun yaradılmasının 50 illik yubileyinə həsr olunmuş “Makromolekullar

kimyası”, Üzvi Sintez və Kompozit Materiallar mövzusunda Respublika elmi konfransının materialları», Sumqayıt-2016; IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, Баки 2016; II Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии», Дзержинск -2016.

Dissertasiya işinin həcmi və quruluşu. Dissertasiya işi kompüterdə yığılmış 172 səhifədə şərh olunmuş giriş, beş fəsil, nəticələr, 234 adda istinad edilmiş ədəbiyyat siyahısı, 19 cədvəl və 63 şəkildən ibarətdir.

Dissertasiyanın I fəslində ion-mayeləri, o cümlədən ion-maye monomerlər onların spesifik xüsusiyyətləri, ion-maye monomerlər əsasında polimerlərin, birgə polimerlərin sintezinin həyata keçirilmə üsulları, xassələri, adi polimerlərdən fərqli cəhətləri o cümlədən ion keçiricilikləri və təbii sahələrinə dair son ədəbiyyat materiallarının təhlili əsasında tərtib olunmuş icmal verilmişdir.

Dissertasiyanın II fəslində ion-maye monomerlərin sintezində istifadə olunan reagentlərin fiziki-kimyəvi göstəriciləri, aralıq məhsulların sintez üsulları və göstəriciləri, ion-maye monomerlərin polimerləşmə və birgə polimerləşməsinin həyata keçirilmə metodikası, alınan monomer və polimer məhsulların quruluşunun tədqiq üsulları şərh olunmuşdur.

Dissertasiyanın III fəslində ion-maye monomerlərin sintezi üsulları, alınan məhsulların quruluşunun İQ-, NMR spektroskopiyaya və element analizi üsulları ilə tədqiqi, ion keçiriciliklərinin, termiki stabilliklərinin tədqiqindən alınan nəticələrin təhlili əks olunmuşdur.

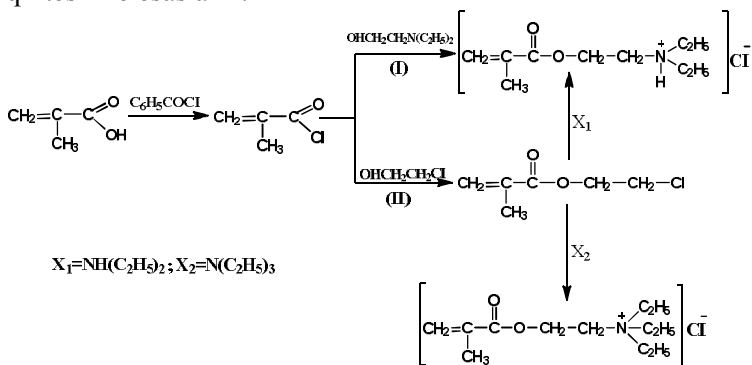
Dissertasiyanın IV fəslində sintez edilmiş ion-maye monomerlərin radikal mexanizmi ilə homopolimerləşməsi, prosesə müxtəlif amillərin təsiri, ion-maye monomer N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xloridin stiroil və metakril turşusu ilə birgə polimerləşməsi prosesindən alınan nəticələr əks olunmuşdur. Alınmış birgə polimerlərin makrozəncir tərkiblərinin ^1H NMR spektral analiz üsulu ilə identifikasiyasının nəticələri verilmişdir.

Dissertasiyanın V fəslində N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid ion-maye monomeri və onun əsasında sintez olunmuş homo və birgə polimerlərin karbon qazı üçün absorbent, bakterisid və fungisid kimi xassələrinin tədqiqindən alınan nəticələr verilmişdir.

Dissertasiya işin mahiyyətini əks etdirən nəticələr və istifadə edilmiş ədəbiyyat siyahısı ilə tamamlanır.

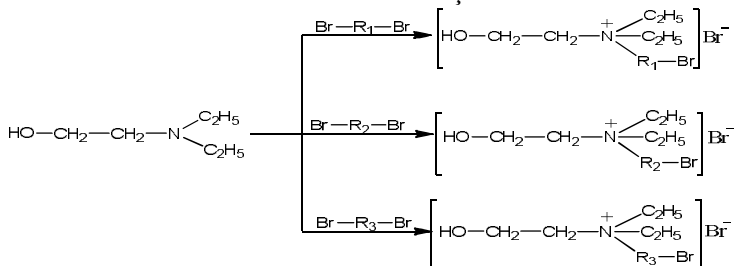
İŞİN QISA İCMALI

N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid və **N,N,N-trietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium xlorid ion-maye monomerlərinin sintezi**. Kation tipli, metakrilat fraqmenti, tərkibində anion fraqmenti kimi Cl saxlayan N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid ion-maye monomerin sintezi iki istiqamətdə həyata keçirilmişdir. 1-ci istiqamət üzrə sintez dietilaminoetanolin metakril turşusu ilə birbaşa qarşılıqlı təsirinə, 2-ci istiqamət üzrə sintez isə metakril turşusunun xloranhidridi ilə etilxlorhidrinin qarşılıqlı təsirdən alınan aralıq birləşmənin dietilaminlə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır.

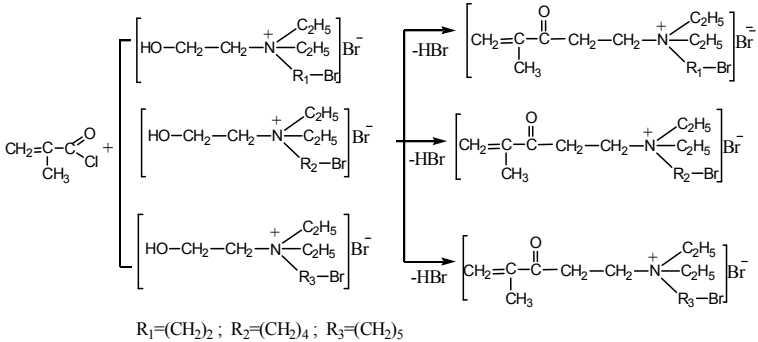


Sintez olunmuş aralıq birləşmənin amin komponenti kimi götürülmüş trietilaminlə qarşılıqlı təsirdən digər ion-maye monomer- N,N,N-trietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid sintez olunmuşdur.

N-alkil brom əvəzli ion-maye monomerlərin sintezi. Tərkibində polimerləşməyə qabil metakrilat fraqmenti, anion fraqmenti kimi Br saxlayan kation tipli N-alkil brom əvəzli ion-maye monomerlərin sintezi prosesində dihalogenalkil komponenti kimi-1,2-dibrometan, 1,4-dibrombutan və 1,5-dibrompentandan istifadə olunmuşdur. Bu məqsədlə ilk növbədə dietilaminoetanolin müvafiq dihalogenidlərlə qarşılıqlı təsirdən N-alkiletoksibromid törəmələri sintez olunmuşdur

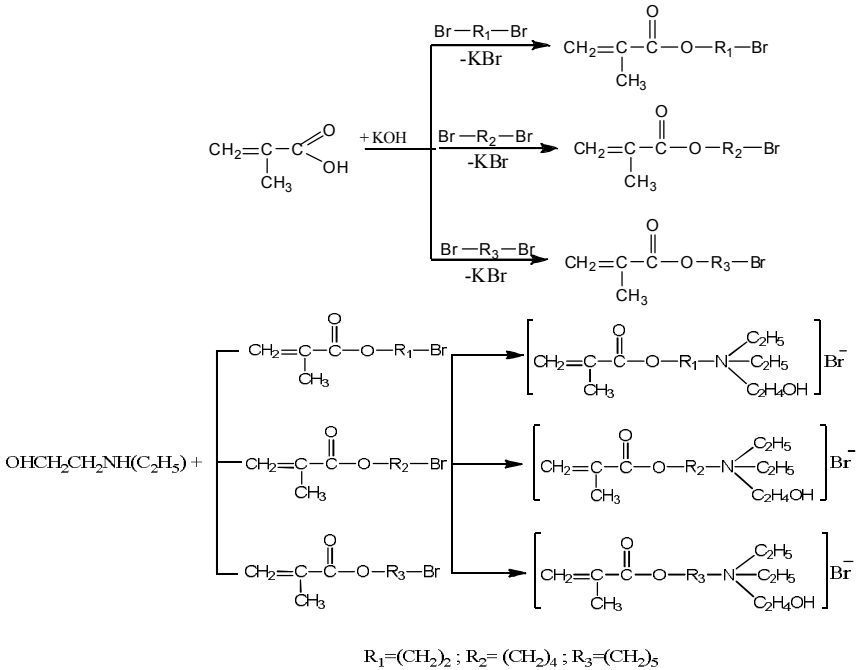


Metakril turşusunun xloranhidridinin alınmış bu birləşmələrlə qarşılıqlı təsirdən müvafiq ion-maye monomerlərin sintezi həyata keçirilmişdir:

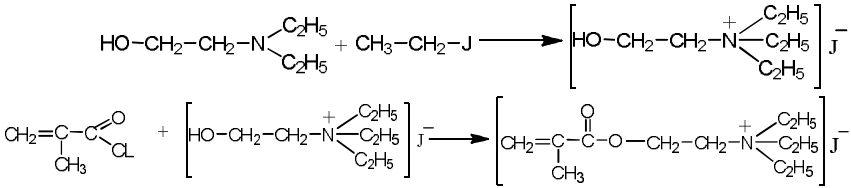


N-hidroksi-alkil əvəzli ion-maye monomerlərin sintezi.

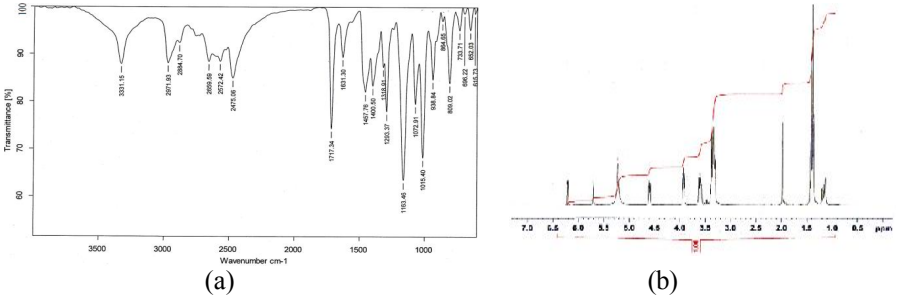
Tərkibində anion fraqmenti kimi Br saxlayan kation tipli N-hidroksialkil əvəzli metakrilat əsaslı ion-maye monomerlərin sintezi metakril turşusunun dihalogenalkillərlə qarşılıqlı təsirdən alınmış bromalkilmetakrilatların dietilaminoetanolla qarşılıqlı təsiri reaksiyasına əsaslanır.



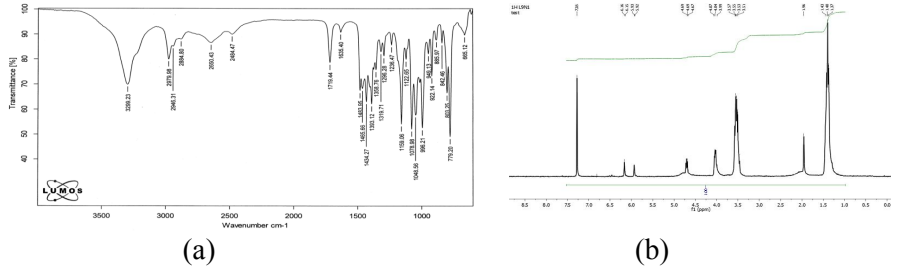
N,N,N-trietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-yodid İM mono-merinin sintezi -dietilaminoetanolun etilyodidlə qarşılıqlı təsirindən alınan N,N,N-trietil-N-(2-hidroksietil)ammonium-yodidin metakril turşusunun xloranhidridi ilə qarşılıqlı təsir reaksiyasına əsaslanır.



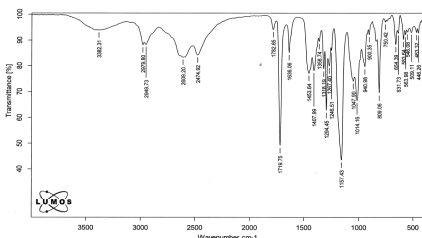
Sintez olunmuş ion-maye monomerlərin quruluşu İQ- və NMR-spektral analiz üsulları, tərkibi element analizi ilə təsdiqlənmişdir. İQ-spektral analiz Almaniyanın BRUKER firmasının ALPHA markalı Furye spektrometri, NMR-spektral analiz AFR-nın istehsalı olan BRUKER firmasının 400 MHS tezlikli Furye spektrometrində çəkilmişdir. Sintez olunmuş, anion komponenti kimi xlor, yod və brom saxlayan İM monomerlərin İQ- və ¹H NMR- spektrləri (şəkil 1, 2, 3, 4) verilmişdir.



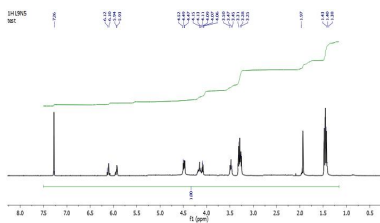
Şəkil 1. N,N,N-diethyl-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xloridin İQ (a) və ¹H NMR (b) spektri



Şəkil 2. N,N,N-triethyl-N-(2-metakriloksietil)ammonium-yodidin İQ- (a) və ¹H NMR (b) spektri

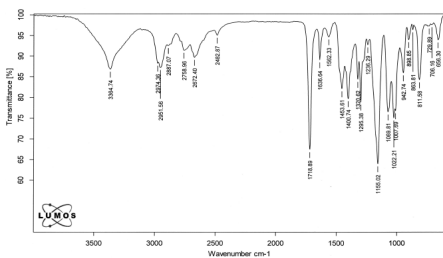


(a)

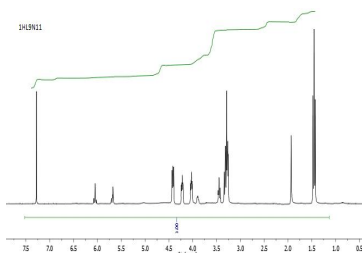


(b)

Şəkil 3. N,N-diethyl-N-(2-brometil)-N-(2-metakriloksietil)ammonium-bromidin İQ- (a) və ^1H NMR (b) spektri



(a)



(b)

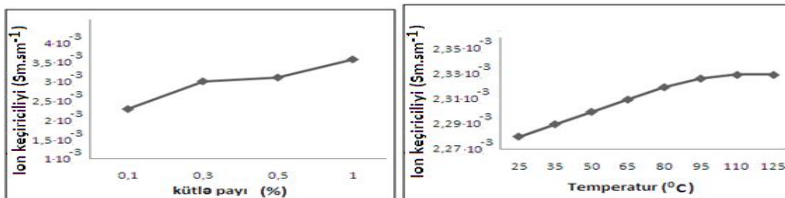
Şəkil 4. N,N-diethyl-N-(2-hidroksietil)-N-(2-metakriloksietil)ammonium-bromidin İQ- (a) və ^1H NMR (b) spektri

Sintez edilmiş ion-maye monomerlərin tərkibi element analizi üsulu ilə PERKİN ELMER-2400 markalı aparatda tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, C,H,N elementləri üçün alınmış nəticələr aparılmış nəzəri hesablamalarla praktiki olaraq üst-üstə düşür.

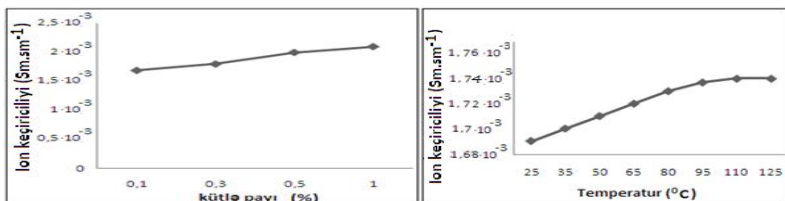
Məlum olduğu kimi ion-mayelərini xarakterizə edən əsas göstəricilərindən biri onların otaq temperaturunda maye və ya 100°C -dən aşağı ərimə temperaturuna malik olmasıdır. Sintez olunmuş ion-maye monomerlərin ərimə temperaturlarının Böyük Britaniya istehsalı olan SMP-30 markalı aparatda tədqiqi əsasında onların ion-mayeləri üçün qəbul edilmiş interval daxilində dəyişən ərimə temperaturu ($51\text{-}91^\circ\text{C}$) ilə xarakterizə olunduğu müəyyən edilmişdir.

İon mayelərinin yüksək elektrik keçiricilik kimi spesifik xüsusiyyətə malik olduğunu nəzərə alaraq, sintez edilmiş ion-maye monomerlərin müxtəlif qatılıqlarda (0.1;0.3;0.5;1.0%) və temperaturda E6-13A markalı teraometr cihazında elektrik keçiricilikləri tədqiq olunmuş və otaq temperaturunda yüksək ion keçiriciliyi ilə ($1,69 \cdot 10^{-3}\text{-}3,57 \cdot 10^{-3}\text{Sm}\cdot\text{sm}^{-1}$)

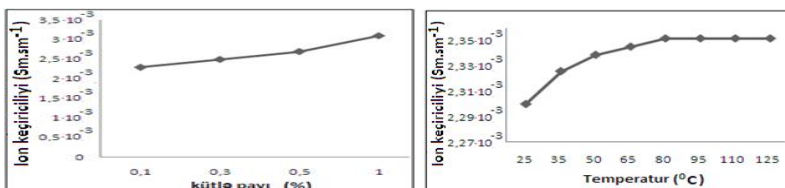
xarakterizə olunduqları, temperaturun 25-125°C dəyişməsi ilə bu göstəricinin praktiki olaraq dəyişmədiyi müəyyən edilmişdir (şəkil 5).



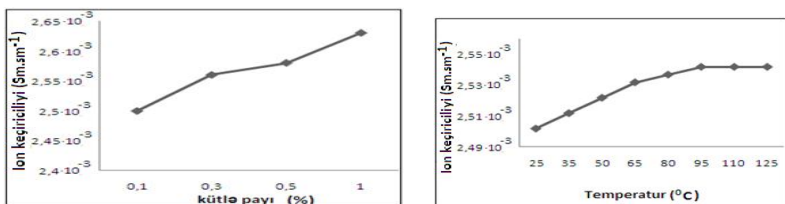
N,N-diethyl-N-(2-methacryloxyethyl) ammonium chloride



N,N,N-triethyl-N-(2-methacryloxyethyl) ammonium iodide



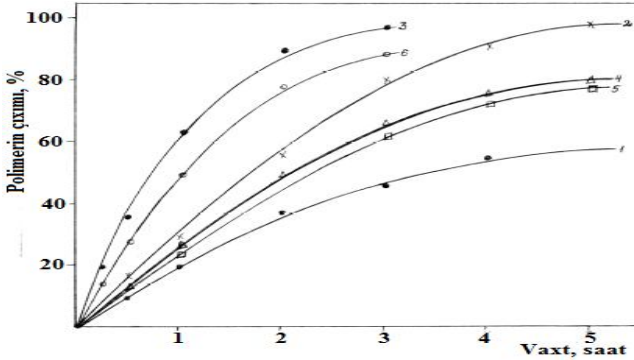
N,N-diethyl-N-(2-methacryloxyethyl)-N-(4-bromobutyl) ammonium bromide



N,N-diethyl-N-(2-hydroxyethyl)-N-(4-methacryloxybutyl) ammonium bromide

Şəkil 5. İM monomerlərin suda məhlulunun elektrik keçiriciliyinin qatılıqdan və temperaturdan asılılıq qrafikləri

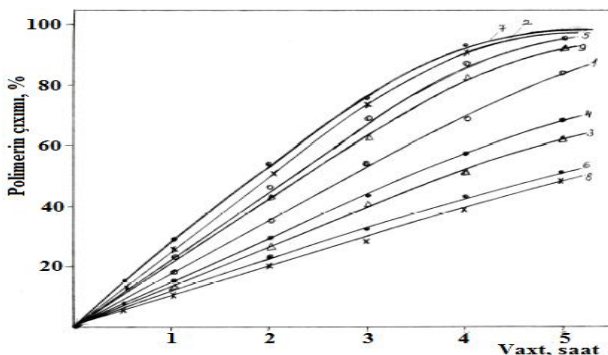
N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid ion-maye monomerin polimerləşməsi və birgəpolimerləşməsinin tədqiqi. Sintez edilmiş N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid (İM-1) ion-maye monomerinin kütlədə və məhlulda radikal polimerləşməsi mexanizmi ilə homopolimerləşməsi həyata keçirilmiş, prosesə müxtəlif amillərin-reaksiya mühitinin, inisiyatorun təbiəti və miqdarının, temperatur və reaksiya müddətinin, monomerin həlledicidə qatılığının və s. təsiri araşdırılmışdır.



Şəkil 6. İM monomer N,N-dietil -N-(2-metakriloksietil)ammonium-xloridin kütlədə polimerləşmə prosesinə temperaturun- 60°C (1,5), 80°C (1-4,6) inisiyatorun təbiətinin-BP (5,6), APS (1-4) və miqdarının təsiri, %-0,2 (3), 1,0 (1,3); 2,0 (2,4)

Müəyyən edilmişdir ki, polimerləşmə prosesini kütlədə apardıqda inisiyatorun miqdarı və temperatur yüksəldikcə polimerləşmə prosesi sürətlənir və polimerin çıxımı artır (şəkil 6). Belə ki, prosesi inisiyator kimi 1,0% kütlə ammonium-persulfat iştirakında 60°C temperaturda, 5 saat reaksiya müddətində apardıqda poli-N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xloridin çıxımı 80% təşkil edir. 80°C temperaturda identik şəraitdə proses praktiki olaraq başa çatır. İnisiyatorun miqdarının 2%-ə kimi artması ilə 80°C-də cəmi 2 saat müddətində polimerin çıxımı 98,8% təşkil edir.

İon maye monomerin həlledici mühit kimi su və dimetilformamidə polimerləşməsi tədqiq olunmuş və müəyyən edilmişdir ki, kütlədə polimerləşməyə analogi olaraq inisiyatorun miqdarı, temperatur yüksəldikcə və həmçinin monomerin məhlulda qatılığı artdıqca polimerin çıxımı artır (şəkil 7). Belə ki, monomerin suda 25% qatılığında, inisiyator kimi 1,0% kütlə APS iştirakında 80°C temperaturda 5 saat polimerləşmə müddətində poli ion-mayesinin çıxımı 68,2% təşkil edir.

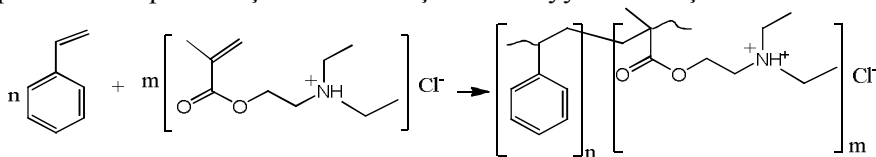


Şəkil 7. İM monomer N,N-dietil -N-(2-metakriloksietil) ammonium-xloridin polimerləşməsinə həlledici mühitin təbiətinin və qatılığının təsiri: həlledici-su (1-5), DMF (6-9), monomerin məhlulda qatılığı 25% (1-3,6,7), 50% (4,5,8,9); inisiatorun qatılığı, %, 0,5 (1); 1,0 (2,4,6,8), 2,0 (3,5,7,9)

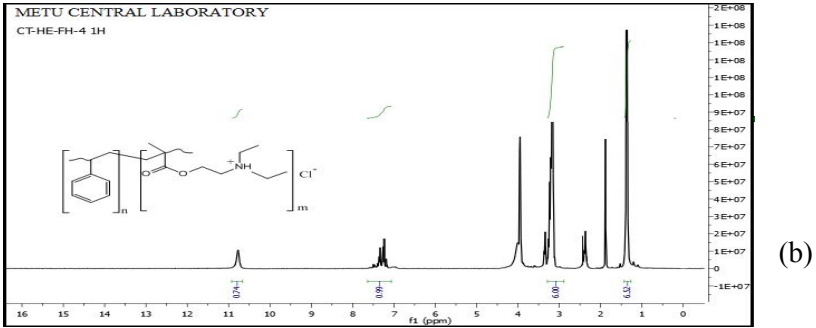
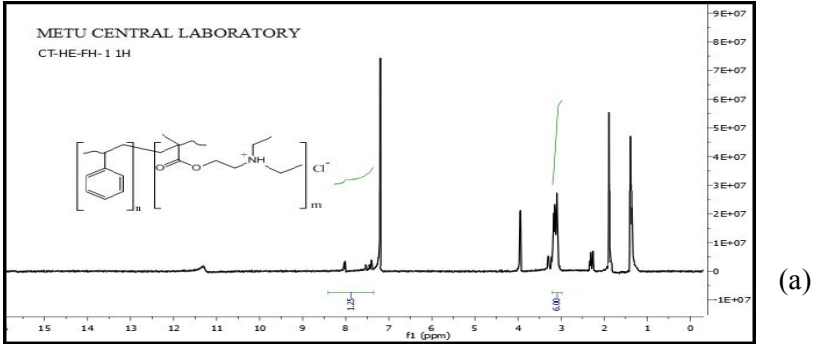
Qeyd edilmiş şəraitdə monomerin tam konversiyası inisiatorun 2,0% kütlə miqdarında əldə edilir. İon maye monomerin məhlulda qatılığı 50% kütlə təşkil etdiyi təqdirdə polimerləşmə prosesinin sürəti nəzərə çarpacaq dərəcədə artmış olur və inisiatorun 1,0% kütlə qatılığında 80°C temperaturda, 5 saat polimerləşmə müddətində çıxım 84,2% təşkil edir. İnisiatorun miqdarının 2% kütləyə kimi artması ilə polimerləşmə prosesi 2 saat müddətində başa çatır (çıxım-98,9%).

Polimerləşmə prosesinə müxtəlif faktorların-temperaturun, inisiatorun miqdarı, temperatur və monomerin həlledici mühitdə qatılığının təsiri riyazi modelləşdirmə üsulu tədqiq olunmuş və təcrübi nəticələrin hesablanmış göstəricilərə uyğun olduğu, yəni reaksiyaların yaradılmış kinetik modelinin təcrübi göstəricilərlə üst-üstə düşdüyü müəyyən edilmişdir.

İM-1-in stiroil ilə birgə polimerləşmə prosesi komponentlərin geniş intervalda dəyişən-(1:3-9) mol nisbətində 80°C temperaturda, radikal inisiatoru kimi BP və APS iştirakında həyata keçirilmiş, prosesa müxtəlif amillərin-monomerlərin kütlə nisbətinin, inisiatorun miqdarının, təbiətinin polimerləşmə müddətinin təsiri tədqiq olunaraq ion-maye tərkib birgə polimerlərin praktiki çıxımla sintez şəraiti müəyyən edilmişdir.



Sintez edilmiş ion-maye polimerin və birgəpolimerin quruluşu İQ-
və ^1H NMR spektral analiz üsulları ilə təsdiq olunmuşdur.



Şəkil 8. İM-1-in stirola 1:3 mol (a) və 1:9 mol (b) nisbətində alınmış
birgə polimerlərin ^1H NMR spektrləri

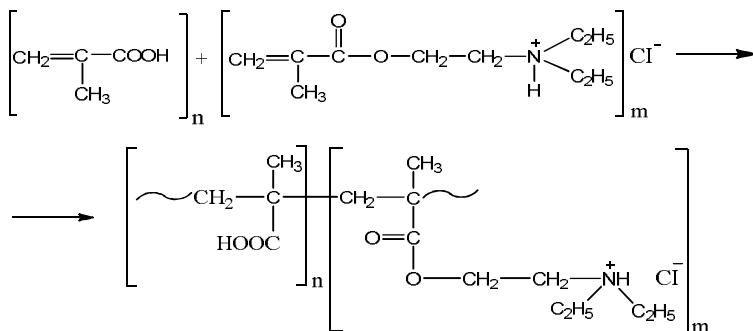
Monomerlərin müxtəlif kütlə nisbətində sintez edilmiş birgə polimer nümunələrinin ^1H NMR-spektrlərinə (şəkil 8) əsaslanaraq, yəni ion-maye monomerdə azot atomu ətrafında olan protonların aromatik nüvənin protonlarına olan nisbəti əsasında ($n\text{əzəri-}6:5=1.2$) polimer məhsulun tərkibində stirol manqalarının (n) ion-maye monomer manqalarına (m) nisbəti tədqiq olunmuş (spektral nəticə $6:1.25=4.8$) və müəyyən edilmişdir ki, stirolun ion-maye monomerə 3:1 mol nisbətində polimerləşməsindən alınan birgə polimerin tərkibində hər 4 ion-maye fraqmentinə 1 stirol fraqmenti düşür. Stirolun ion-maye monomerə 9:1 mol nisbətində alınmış birgə polimerdə isə eyni qaydaya əsaslanan

hesablamaya görə hər 5-ion-maye fraqmentinə 1 stirof fraqmenti düşür.

Beləliklə, aparılmış tədqiqatlar çərçivəsində başlanğıc reaksiya qarışığında monomerlərin nisbətindən asılı olaraq birgə polimerin tərkibinin dəyişdiyi müəyyən edilmişdir.

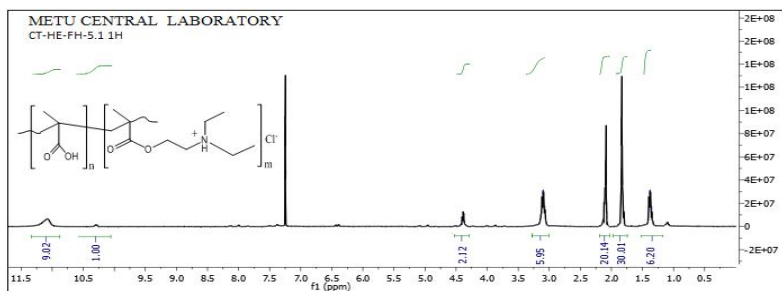
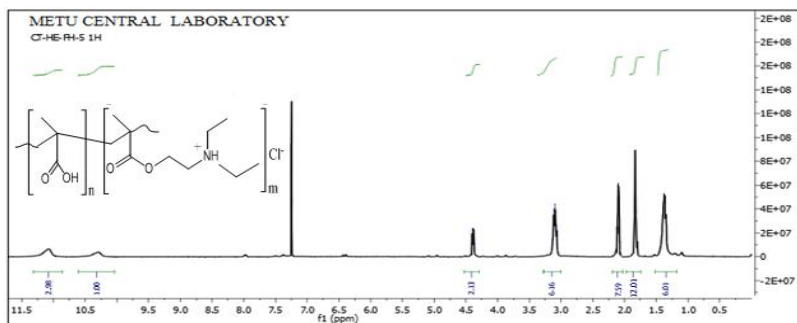
İM-1-in metakril turşusu ilə birgəpolimerləşmə prosesi komponentlərin 1:0,5-9 mol nisbətində, distillə suyu mühitində, 25; 50 və 75% qatılıqlarda, 0,5% ammonium persulfat inisiatoru iştirakında, 80°C temperaturda həyata keçirilmişdir.

Aparılan tədqiqatlar əsasında kütlədə birgə polimerləşmə prosesində komponentlərin, İM monomerin metakril turşusuna 0,5-1:3 mol nisbətində, 0,5% APS iştirakında 60 dəq polimerləşmə müddətində monomerlərin praktiki olaraq tam konversiyaya uğradıqları və 90-95% çıxımla birgə polimer alındığı müəyyən edilmişdir. Monomerlərin konversiyası reaksiya qarışığının yod ədədinin təyin edilməsi ilə izlənilmiş və praktiki olaraq ikiqat rəbitənin qalmadığı müəyyən edilmişdir.



İM-1-in metakril turşusuna 1:3 mol nisbətində birgə polimerləşmə prosesi analogi şəraitdə, inisiator APS-in 1,0% miqdarında 30 dəq. polimerləşmə müddətində 94,6% çıxımla başa çatır.

Sintez edilmiş birgəpolimer nümunələrinin ^1H NMR-spektrlərinə əsaslanaraq metakril turşusunun (n) hidroksil qrupuna xas protonu əks etdirən zolağın intensivliyinin ion-maye monomerdə ammonium fraqmentinə birləşmiş metilen qruplarına xas protonları əks etdirən zolaqların intensivliyinə nisbətində əsasən makrozəncirin tərkibində makromonomer manqalarının miqdarı təyin edilmişdir (şəkil 9). Belə ki, monomerlərin İM-1-in metakril turşusuna 1:3 və 1:9 mol nisbətində alınmış polimerlərinin ^1H NMR spektrləri əsasında birgə polimerin tərkibinin ilkin reaksiya qarışığının tərkibinə uyğun olduğu müəyyən edilmişdir.



Şəkil 9. Metakril turşusunun N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid ilə 3:1 mol (a) və 9:1 mol (b) nisbətində alınmış birgə-polimerlərinin ^1H NMR spektri

İM-1 və onun əsasında sintez olunmuş homo və birgə polimerlərin CO_2 qazının aborbenti və antimikrob xassələrinin tədqiqi. Aparılmış tədqiqatların nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, İM-1 ion-maye monomer və onun əsasında alınmış homopolimer, həmçinin göstərilən monomerin stiroil və metakril turşusu ilə və birgə polimerləri CO_2 qazını udma qabiliyyətləri ilə xarakterizə olunurlar.

İM-1 və onun əsasında sintez olunmuş homo və birgə polimerlərin antimikrob xassələrinin tədqiqi Azərbaycan Dövlət Tibb Universitetinin “Mikrobiologiya və İmmunologiya” şöbəsində həyata keçirilmişdir.

Aparılan tədqiqatlar əsasında etalon kimi istifadə olunan reagentlərlə: etil spirti, furasilin və nitrofunginə (1:100 nisbətində durulaşdırmada) müqayisədə tədqiq olunan İM monomerin bakteriyalara (1:200 durulaşdırma) və göbələklərə qarşı (1:400 durulaşdırmada) nisbətən yüksək məhvedici effektdə malik olduğu müəyyən edilmişdir. Alınmış bu nəticə İM monomerin antimikrob effektdə malik preparat kimi tövsiyə etməyə imkan vermişdir.

NƏTİCƏLƏR

1. Kation fraqmentində reaksiyaya qabil ikiqat rabitə saxlayan, müxtəlif uzunluqlu alkilen təbiətli speysər və anionun təbiəti ilə fərqlənən yeni tərkib metakrilat əsaslı ion-maye monomerlərin yüksək çıxımla sintez üsulları işlənib hazırlanmışdır.
2. Sintez edilmiş İM monomerlərin quruluşu İQ-, NMR- və element analiz üsulları vasitəsilə tədqiq olunaraq təsdiq olunmuş, derivotografik və differensial skanedici kalorimetriya üsulu ilə fiziki-termiki göstəriciləri təyin edilmişdir. Müəyyən edilmişdir ki, İM monomerlərdə termiki parçalanma 200°C-dən etibarən müşahidə edilməyə başlayır və tam parçalanma 400-500°C temperatura təsadüf edir.
3. İM monomerlərin ion keçiricilikləri tədqiq olunmuş və kifayət qədər yüksək ion keçiriciliyi ilə ($1,69 \cdot 10^{-3}$ - $3,57 \cdot 10^{-3} \text{Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$) xarakterizə olunduqları, qatılığın 0,1-1,0% intervalında və temperaturun 25-125°C dəyişməsi ilə ion keçiriciliyi göstəricisinin qismən yüksəldiyi müəyyən edilmişdir. Göstərilmişdir ki, ən yüksək ion keçiriciliyi ilə N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid (25°C temperaturda $3,57 \cdot 10^{-3} \text{Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$) və N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)-N-(4-brombutil) ammo-nium-bromid ($2,63 \cdot 10^{-3} \text{Sm} \cdot \text{sm}^{-1}$) İM monomerləri xarakterizə olunurlar.
4. N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid İM monomerin radikal polimerləşməsi və sənaye miqyaslı monomerlər-stirol və metakril turşusu ilə birgə polimerləşməsi tədqiq olunmuş, prosesə müxtəlif amillərin təsiri tədqiq olunaraq optimal polimerləşmə şəraiti müəyyən edilmişdir. ^1H NMR-spektral analiz əsasında müəyyən edilmişdir ki, reaksiya qarışığında İM monomerin stirola və ya metakril turşusuna nisbəti 1:1-9 mol intervalında dəyişdikdə alınan birgə polimerin tərkibində stirol məqəllərinin miqdarı nisbətəndən asılı olaraq 1:3-5 mol həddində, metakril məqəllərinin miqdarı 1:3-9 mol həddində dəyişir.
5. Sintez edilmiş N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil)ammonium-xlorid İM monomerin, onun homopolimerinin, stirol və metakril turşusu ilə birgə polimerlərinin CO₂ qazını udma qabiliyyəti tədqiq olunmuş və bu monomerin və onun əsasında alınmış homopolimerin qeyd edilmiş birgə polimerlərə nisbətən daha yüksək sorbsiya effekti aşkarlanmış və CO₂ qazı üçün absorbent kimi tövsiyə edilmişdir.
6. Sintez edilmiş N,N-dietil-N-(2-metakriloksietil) ammonium-xlorid tərkib İM monomer, onun stirol və metakril turşusu ilə birgə polimerlərinin

antimikrob aktivliyi etalon kimi istifadə olunan reagentlərlə-etil spirti, furasilin və nitrofunginə müqayisədə (1:100 durulaşdırmada) tədqiq olunmuş və İM monomerin 1:200 nisbətdə durulaşdırmada bakteriyalara, 1:400 durulaşdırmada göbələklərə qarşı məhvəddici effektə malik olduğu müəyyən edilmişdir. Alınmış bu nəticə İM monomerin antimikrob effektə malik preparat kimi tövsiyə etməyə imkan verilmişdir.

Dissertasiyaya dair dərc olunmuş ədəbiyyat siyahısı

1. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Эйвазов Э.З., Абдуллаева Ф.М., Юсифов Г.Ф. Ионные жидкостные мономеры и полимеры на основе акриловой кислоты / Neft kimyası üzrə 8-ci Bakı Beynəlxalq Y.N.Məmmədliyəv konfransı, Bakı-2012, s.286-287
2. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М., Ахмедова С.А., Пашаева З.Н. Синтез и свойства полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров // Процессы Нефтехимии и Нефтепереработки 2013. 14(3)55. с.220-259
3. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М., Эйвазов Э.З., Пашаева З.Н. Синтез новых ионно-жидкостных мономеров на основе производных акриловой кислоты / Akademik A.A.Əfəndiyevin 75 illik yubileyinə həsr olunmuş Respublika elmi konfransının materialları, 2013, s. 48
4. Ibragimova M.D., Azizov A.H., Abdullaeva F.M., Pahasayeva Z.N. Investigation of copolymerization of styrene with the ionic-liquid monomer methacryloxyethyl-diethyl-ammoniumchloride / 1st International Scientific Conference of Young scientists and specialists. 2014, p. 393-394
5. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N. İon maye monomerlər və onların sintez üsulları // Kimya Problemləri Jurnalı, 2014, №4, s.355-364
6. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N., Bağırova B.F. 2-metakriloksietildietil-ammoniumxlorid ion-maye monomerinin sintezi / Ümummilli Lider H.Eliyevin 91-ci il dönümünə həsr olunmuş doktorant, magistr və gənc tədqiqatçıların kimyanın aktual problemləri VIII Respublika Elmi Konfransının materialları, BDU, Bakı, 2014, s.147-148
7. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N.

- (Met) akril turşusu əsasında ion-maye monomerlər və onların polimerləşməsi / Akad.S.C.Mehdiyevin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş respublika elmi-praktiki konfransı, 2014, s.92-94
8. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N., Metakril turşusu əsasında ion-maye monomerlərin sintezi / Prof. A.Ə.Verdzadənin 100 illik yubileyinə həsr olunmuş “Üzvi reagentlər” analitik kimyada Respublika konfransı. 2014, s.189
 9. İbrahimova M.C., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N. The investigation of 2-methacryloxyethyl-diethylammoniumchloride on the basis of ionic liquid / *Baku World Form of Young Scientists*, Baku 2014, p.125-125
 10. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N., Bağırova B.F., Əhmədbəyova S.F. İon-maye monomer-2-metakriloksietildietil-ammoniumxloridinin stirolla birgə polimerinin termiki-fiziki xassələrinin tədqiqi / akad.Ə.Quliyev adına AKİ yaradılmasının 50 illiyinə həsr olunmuş “Sürtkü materialları, yanacaqlar, xüsusi mayələr, aşqar və reagentlər” mövzusunda respublika elmi konfransı, Bakı 2015, s.95
 11. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N., Bağırova B.F., Əhmədbəyova S.F. Akrilat tipli ion-mayələrinin polimer analoqlarının sintezi // *Gənc tədqiqatçı*, 2015, I cild, №1, s. 80-86
 12. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullaeva F.M., Paşayeva Z.N. Metakril əsaslı ion-maye monomerin stiroil ilə birgə polimerinin tədqiqi / III International scientific conference of young researchers, Qafqaz University, Baku, Azerbaijan, p.153-155
 13. İbrahimova M.C., Əzizov A.H., Abdullayeva F.M., Paşayeva Z.N., Bağırova B.F. İon-maye monomer-2-metakriloksietildietil ammoniumxlorid əsasında sintez olunmuş polimer və birgə polimerlərin termiki stabilliklərinin tədqiqi / ARTN Sumqayıt Dövlət Universiteti AMEA PMİ., Monomerlər və Polimerlər kimyasının müasir problemləri III Respublika konfransı. Sumqayıt 2015. s.93
 14. Ибрагимова. М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М., Пашаева З.Н., Багирова Б.Ф. Области применения полимеров на основе ионно-жидкостных мономеров // *Химия в интересах устойчивого развития* Т.23, 2015, № 1, с.1-10
 15. Abdullayeva F.M. İon maye monomer-2-metakriloksietildietil ammoniumxloridinin sintezi və tətbiq sahələrinin araşdırılması / *Makromolekullar kimyası, üzvi sintez və kompozit materiallar mövzusunda respublika elmi konfransının materialları*, Sumqayıt, 2016,

s.169

16. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М., Пашаева З.Н. Ионная жидкость -2-метакрилоксиэтил-диэтиламмонийхлорид и полимерные продукты на его основе- новые реагенты для захвата углекислого газа / IX Бакинская международная Мамедалиевская конференция по нефтехимии, 2016, с.133
17. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М., Пашаева З.Н., Багирова Б.Ф. Синтез и исследование процесса полимеризации и сополимеризации ионно-жидкостного мономера 2-метакрилоксиэтилдиламмоний хлорида / II Международная научно-техническая конференция «Современные достижения в области клеев и герметиков: материалы, сырье, технологии» г.Дзержинск , 2016, с.148
18. İbragimova M.D., Azizov A.G., Abdullaeva F.M., Pashaeva Z.N., Bagirova B.F. Antimicrobial properties of ionic liquid monomer-2methacryloxyethyl-diethyl-ammonium-chloride // Journal of Qafqaz University-Chemistry and Biology, 2016, №1, p. 27-32
19. Ибрагимова М.Д., Абдуллаева Ф.М., Пашаева З.Н. Исследование полимеризации и сополимеризации ионно-жидкостного мономера на основе 2-метакрилоксиэтилдиетиламмониумхлорида // Актуальные проблемы гуманитарных и естественных наук, 2017, №3 (98), с.16-19
20. İbragimova M.D., Abdullaeva F.M., Pashaeva Z.N., İbragimova T.A., Huseyinov E.Z. Synthesis of New Bromine Ion-Containing Monomers Based on Methacrylic acid // International Journal of Research Studies in Science, Engineering and Technology, 2017, v. 4, № 2, p. 1-5
21. Ибрагимова М.Д., Азизов А.Г., Абдуллаева Ф.М., Пашаева З.Н., Ибрагимова Т.А., Багирова Б.Ф. Сорбция диоксида углерода ионно-жидкостным мономером-2-метакрилоксиэтилдиетиламмоний хлоридом и полимерами на его основе // Химия в интересах устойчивого развития, №25, 2017, с.179-184

Синтез и исследование ионно-жидкостных мономеров и полимеров на основе метакриловой кислоты и алифатических аминов

РЕЗЮМЕ

Разработка способов синтеза полимерных продуктов характеризующихся новым комплексом эксплуатационных свойств является перспективным направлением химии высокомолекулярных соединений. В этом аспекте синтез ионно-жидкостных мономеров и (со)полимеров на их основе является весьма актуальным. ИЖ-мономеры, полимерные продукты на их основе обладают превосходной ионной проводимостью и представляют интерес для получения полимерных гелей нашедших применение в качестве сорбентов различного назначения, твердых или квазитвердых ионпроводимых электролитных матриц.

С учетом вышеизложенного разработаны условия синтеза ионно-жидкостных мономеров метакрилатного типа различного состава отличающихся длиной спейсера и анионного фрагмента.

Структура синтезированных мономеров исследованы ИК- и ЯМР-спектроскопией, составы определены методом элементного анализа на аппарате PERKIN ELMER 2400.

Установлено, что все синтезированные ионно-жидкостные мономеры характеризуются температурой плавления ниже 100°C и высокой ионной проводимостью, с увеличением температуры до 125°C наблюдается значительный рост указанного показателя.

Исследована полимеризация ионно-жидкостного мономера-N,N-диэтил-N-(2-метакрилоксиэтил)аммониум хлорида (ИЖМ), а также сополимеризация указанного мономера со стиролом и метакриловой кислотой. На основе ЯМР-спектрального анализа установлено, что состав сополимеров определяется природой сомономера и соотношением мономеров в составе исходный реакционной смеси.

Выявлено, что указанный ИЖМ, а также сополимеры на его основе характеризуются CO₂ поглощающей способностью и ИЖМ имеет более высокую сорбционную способность по отношению к CO₂ по сравнению с сополимерами на его основе. ИЖМ и сополимеры на его основе обладают также антимикробной активностью и характеризуются как антибактериальной так и фунгицидным свойствами.

The synthesis and investigation ionic-liquid monomers and polymers based on methacrylic acid and aliphatic amines.

SUMMARY

The development of methods for the synthesis of polymer products characterized by a new set of performance properties is a promising direction in the chemistry of high-molecular compounds. In this aspect, the synthesis of ion-liquid monomers and (co)polymers based on them is highly relevant. IL monomers, polymeric products based on them have excellent ionic conductivity and are of interest for the preparation of polymer gels that have found application as sorbents for various purposes, solid or quasi-hard ionically conductive ellycrolite matrices.

Taking into account the foregoing, designed the conditions for the synthesis of ionic-liquid monomers of methacrylate type of different composition differed in the length of the spacer and the anion fragment.

The structure of the synthesized monomers was studied by IR and ^1H NMR spectroscopy, the compositions were determined by the elemental analysis method using the PERKIN ELMER 2400 apparatus.

It is established that all synthesized ion-liquid monomers are characterized by a melting point below 100°C and high ionic conductivity, with an increase in temperature to 125°C observed an indicative increase in this index.

Has been investigated the polymerization of the ion-liquid monomer-N, N-diethyl-N-(2-methacryloxyethyl)ammonium chloride (ILM) as well as the copolymerization of this monomer with styrene and methacrylic acid. Based on NMR spectral analysis, it was found that the composition of the copolymers is determined by the nature of the comonomer and the ratio of the monomers in the initial reaction mixture.

It was found that this ILM, as well as copolymers based on it, are characterized by CO_2 absorbing capacity and ILM has a higher sorption ability with respect to CO_2 compared with copolymers based on it. ILM and copolymers based on it also have antimicrobial activity and are characterized by both antibacterial and fungicidal properties.

**НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК АЗЕРБАЙДЖАНА
ИНСТИТУТ ПОЛИМЕРНЫХ МАТЕРИАЛОВ**

На правах рукописи

ФАХРИЯ МАГАММЕД КЫЗЫ АБДУЛЛАЕВА

**СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ ИОННО-ЖИДКОСТНЫХ
МОНОМЕРОВ И ПОЛИМЕРОВ НА ОСНОВЕ
МЕТАКРИЛОВОЙ КИСЛОТЫ И АЛИФАТИЧЕСКИХ АМИНОВ**

Специальность: 2304.01 – “Химия макромолекул”

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Диссертации на соискание ученой степени
доктора философии по химии

Сумгайыт – 2017